

На правах рукописи



ПОЛУЯНОВ Виталий Александрович

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

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара – 2021

Работа выполнена в НИО-2 «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» Научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» (ФГБОУ ВО ТГУ).

Научный руководитель: **Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук профессор, директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти

Официальные
оппоненты:

Маркушев Михаил Вячеславович, доктор технических наук, заведующий лабораторией «Материаловедение и технологии легких сплавов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук», г. Уфа

Чистопольцева Елена Александровна, кандидат технических наук, начальник отдела материаловедения ООО «ИТ-Сервис», г. Самара

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва

Защита состоится 18 февраля 2022 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета 99.2.039.02 (Д 999.122.02) на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»:

http://d99912202.samgtu.ru/sites/d99912202.samgtu.ru/files/dis_poluyanov.pdf

Автореферат разослан «___» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



А.Р. Луц

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Магний и его сплавы в последнее время становятся все более востребованными материалами для конструкционного и медицинского применения. 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 перспективны для применения в транспортных отраслях промышленности, например, автомобиле- и авиационной, 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 затрудняет прогнозирование таких разрушений. Поэтому коррозионное растрескивание элементов ответственных конструкций может привести к необратимым или 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. Несмотря на то, что тематике КРН магниевых сплавов посвящено множество публикаций различных исследователей, среди которых S.P. Lynch, A. Atrens, N. Winzer, G.L. Song, W. Dietzel и другие, понимание природы этого явления в отношении магния в настоящее время находится на крайне низком уровне. В частности, на данный момент нет четкого понимания механизма воздействия водорода на коррозионное растрескивание магниевых сплавов, неизвестна минимальная опасная концентрация водорода в магнии, необходимая для начала проявления КРН. Более того, 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 металл, в процессе коррозионного растрескивания магниевых сплавов.

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.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Диссертационное исследование соответствует пунктам паспорта специальности 2.6.17 «Материаловедение» (05.16.09 Материаловедение (машиностроение)), отрасль науки – технические науки: 1) Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий; 3) Разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций; 5) Установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды; 6) Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях; 9) Разработка способов повышения коррозионной стойкости материалов в различных условиях эксплуатации.

Объекты исследования. Объектами исследования в данной работе являются три различных материала: технически чистый магний в качестве модельного материала, а также промышленные сплавы на основе магния МА14 (ZK60) в состоянии после экструзии и МА2-1 (AZ31) после горячей прокатки, физико-механические свойства которых существенно отличаются.

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 предэкспозиционной хрупкости (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 в основном 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 «Тольяттинский государственный университет» и используются для подготовки магистров по направлению 22.04.01 «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 РНФ «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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных, касающихся коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) магния, а также сплавов на его основе. Подробно рассмотрена степень влияния химического состава, микроструктуры и термообработки материала, а также состава коррозионной среды и скорости деформации на восприимчивость магниевых сплавов к КРН. Кроме того, были описаны различные методики механических испытаний, проводимых для оценки склонности металлов к КРН. Также приведен литературный обзор закономерностей и гипотез, касающихся механизмов разрушения магния и его сплавов в условиях КРН с

описанием особенностей морфологии изломов. Отмечено, что на сегодняшний день, наиболее популярной является точка зрения, заключающаяся в том, что КРН, фактически, является частным случаем водородной хрупкости (ВХ). Предполагается, что зарождение и рост трещин происходит под действием диффузионно-подвижного водорода, который проникает в магний в результате протекания коррозионных процессов на поверхности материала. Однако на данный момент в литературе отсутствуют надежные экспериментальные доказательства того, что взаимодействие магния с коррозионной средой действительно приводит к насыщению его водородом. Кроме того, нет понимания того, какая концентрация водорода является опасной, как на нее влияет состав коррозионной среды и микроструктура сплава, в частности, размер зерна и деформационные дефекты, в каком состоянии водород находится в магниевых сплавах и какую он играет роль в механизме КРН данных материалов.

Во второй главе представлено описание материалов, экспериментальных методик и исследовательского оборудования, используемых при выполнении данной работы. В качестве исследуемых материалов в работе использовались литой технически чистый магний в качестве модельного материала, а также, широко применяемые, промышленные сплавы на основе магния МА14 и МА2-1 в виде экструдированного прутка диаметром 25 мм и листа толщиной 12 мм соответственно. 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. 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. Для увеличения плотности дислокаций все исследованные материалы в исходном состоянии подвергали пластической деформации путем одноосного растяжения до нагрузок, соответствующих $0,8 \div 0,9$ 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. 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, в точности, соответствующие размерам рабочей части образцов на растяжение. Для оценки влияния продуктов коррозии и возможного образования 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 ГОСТ Р 9.907-2007 (ИСО 8407:1991), которая заключалась в выдержке образцов в стандартном водном растворе состава С.5.4 (20% CrO_3 + 1% 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. Механические испытания в настоящей работе проводили по схеме одноосного растяжения с использованием универсальных испытательных машин 1231У-10 и AG-X Plus, Shimadzu. 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 методике SSRT (slow strain rate tensile testing). При испытаниях такого типа образцы подвергались одноосному растяжению в коррозионной среде состава 0,5% NaCl + 0,5% K₂Cr₂O₇ при низкой скорости деформации 5·10⁻⁶ с⁻¹. На образец крепилась коррозионная ячейка из акрилового полимера, в которую заливалась коррозионная среда, а сам образец крепился к траверсам испытательной машины через оснастку. Для оценки роли диффузионно-подвижного водорода в механизме охрупчивания магния и его сплавов проводилась серия механических испытаний на одноосное растяжение, предварительно выдержанных в коррозионной среде в течение разного времени, а также испытанных при разных скоростях деформации. При этом после выдержки в течение заданного времени образцы извлекали из коррозионной среды состава 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, сушили и сразу после этого испытывали на воздухе. 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 оценки влияния хрупкого гидридного слоя, а также продуктов коррозии на поверхности образцов на механические свойства, все указанные эксперименты дублировали на образцах, с которых после выдержки в коррозионной среде были удалены продукты коррозии. Для определения влияния скорости деформации на механические свойства исследуемых материалов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, дополнительно проводились испытания на предэкспозиционную хрупкость при скоростях деформации 5·10⁻⁵ с⁻¹ и 5·10⁻⁴ 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. Для исследования влияния коррозионной среды, на коррозионное растрескивание под напряжением и предэкспозиционную хрупкость сплава МА14 проводились испытания на одноосное растяжение при низкой скорости деформации 5·10⁻⁶ 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 на водной основе различного состава, заимствованных из других источников: (1) 0,6% NaCl, (2) 4% NaCl + 4% K₂CrO₄, (3) 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, (4) 0,5% NaCl + 0,5% K₂Cr₂O₇.

Анализ концентрации водорода в исследуемых материалах проводился методом экстракционного нагрева в потоке азота с использованием газоанализатора Galileo G8 (Bruker). Процедура анализа концентрации водорода включала: 1) нагрев до 450°C с постоянной скоростью 38°C/мин; 2) выдержку при 450°C в течение 600 сек.; 3) свободное охлаждение в потоке газа носителя в течение 600 сек.

Исследование состояния поверхности образцов проводили при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Lext OLS4000, Olympus. Анализ микроструктуры и изломов образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SIGMA фирмы Karl Zeiss.

В третьей главе приведены результаты механических испытаний исследуемых материалов как на воздухе, так и в коррозионной среде (рисунок 1). Поскольку известно, что дислокации и границы зерен являются, так называемыми, «ловушками»

водорода, были проведены механические испытания на КРН, а также анализ концентрации водорода образцов с увеличенной плотностью дислокаций и измененной протяженностью границ зерен. В результате данных экспериментов было установлено, что ни изменение дисперсности микроструктуры, ни предварительная пластическая деформация не оказывают существенного влияния на механические свойства исследованных материалов при механических испытаниях в коррозионной среде.

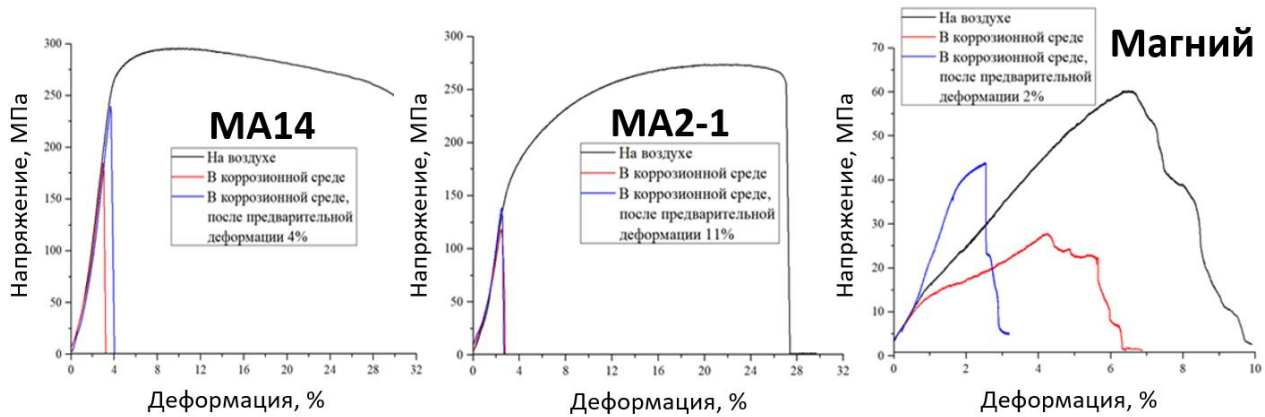


Рисунок 1 – Диаграммы растяжения для образцов исследуемых материалов в различных состояниях

При анализе боковой поверхности рабочей части образцов, испытанных на КРН до и после предварительной пластической деформации, было установлено, что при взаимодействии с коррозионной средой на поверхности магния и его сплавов образуется пленка продуктов коррозии, причем степень укрупненности (площадь поверхности материала, покрытая продуктами коррозии, отнесенная ко всей площади поверхности) и количество продуктов коррозии зависит от типа материала и существенно образом не зависит от предварительной пластической деформации. Показано, что наиболее плотная корка продуктов коррозии образуется на поверхности образцов сплава МА14 после механических испытаний в коррозионной среде, при этом наименьшие коррозионные повреждения наблюдались на поверхности сплава МА2-1. 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, испытанных на воздухе, которые имеют вязкий ямочный рельеф. Вместе с тем, характер рельефа излома образцов чистого магния, полученного при испытании на КРН принципиально не отличается от излома после испытаний на воздухе. Также в данном разделе приведены результаты экстракционного анализа концентрации водорода в исследуемых материалах в различных состояниях (рисунок 2). 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. Самое высокое содержание водорода наблюдается в образцах сплава МА14, причем на поверхности именно этих образцов было обнаружено наибольшее количество продуктов коррозии. Данные результаты показали, что количество продуктов коррозии на поверхности

исследованных материалов качественно коррелирует с концентрацией выделяющегося из них водорода.

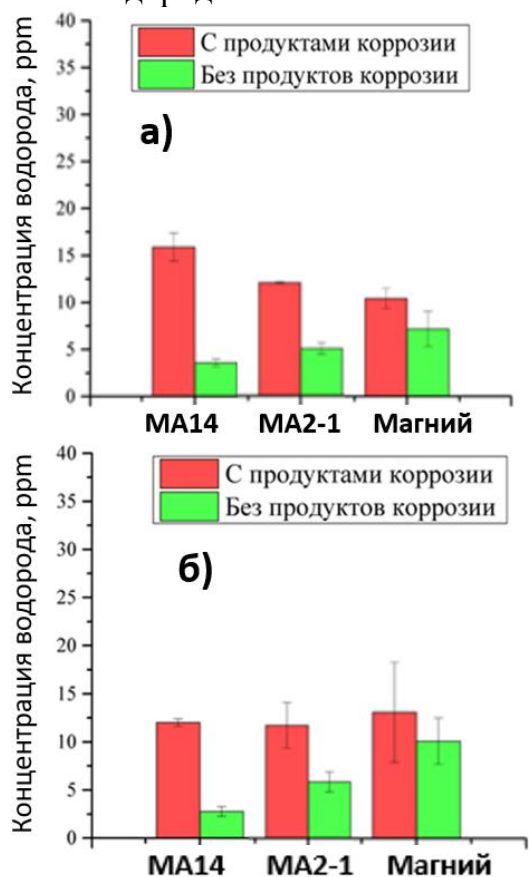


Рисунок 2 – Концентрация водорода в образцах исследуемых материалов в различных состояниях: а) – после выдержки в коррозионной среде; б) – после предварительной деформации и выдержки в коррозионной среде

Кроме того, показано, что внешние растягивающие напряжения в процессе выдержки в агрессивном растворе, а также предварительная пластическая деформация и степень дисперсности микроструктуры образцов, испытанных в условиях КРН однозначного закономерного влияния на концентрацию водорода в магнии и его сплавах, не оказывают. Наиболее важной и интересной особенностью является то, что удаление продуктов коррозии с поверхности материала 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.

При оценке влияния водорода на механические свойства материалов, наибольший интерес вызывает влияние именно диффузионно-подвижного водорода, т.к. согласно литературным данным, он способен скапливаться в области вершины трещины и способствовать ее ускоренному распространению. В связи с тем, что 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, составляет 300°C. Из анализа кривых экстракции водорода следует, что десорбция водорода из образцов, взаимодействовавших с коррозионной средой, происходит во всем температурном интервале анализа от 25 до 450°C, причем окончательный вид экстракционных кривых, очевидно, является результатом наложения нескольких десорбционных пиков (рисунок 3). На основе анализа всех образцов было установлено, что большая часть водорода десорбируется при температурах, превышающих 300°C, и, что важно, после удаления слоя продуктов коррозии с поверхности образцов, предварительно взаимодействовавших с коррозионной средой, экстракция водорода в температурном интервале до 300°C не наблюдается. Это говорит о том, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в матрице исследованных материалов ничтожно мала, а основная часть водорода, выделяющегося из образцов при термодесорбции, находится в слое продуктов коррозии.

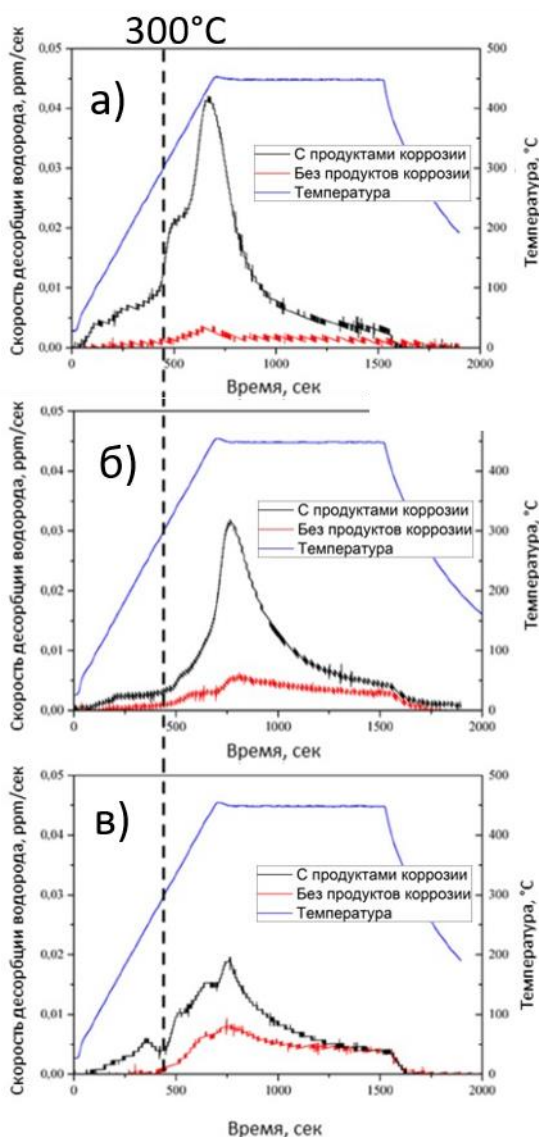


Рисунок 3 – Экстракционные кривые, показывающие скорость выхода водорода из образцов исследуемых материалов в различных состояниях. а) – сплав МА14; б) – сплав МА2-1; в) – чистый магний

Из литературных данных известно: когда ключевую роль в механизме КРН играет диффузионно-подвижный водород, то этот эффект усиливается с увеличением концентрации водорода и с уменьшением скорости деформации. Считается, что водород проникает в металл в результате электрохимических реакций, происходящих на его поверхности, поэтому можно предположить, что концентрация диффузионно-подвижного водорода должна увеличиваться при увеличении длительности взаимодействия металла с агрессивным раствором. В соответствии с этим предположением в четвертой главе рассмотрены результаты испытаний на предэкспозиционную хрупкость (ПХ), т.е. механических испытаний на одноосное растяжение образцов всех исследуемых материалов на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде состава 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇ без приложения нагрузки. Для установления скоростной зависимости данные испытания проводились при трех различных скоростях деформации. Кроме того, для оценки влияния продуктов коррозии на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов, все испытания дублировались с использованием аналогичных образцов, с поверхности которых были удалены продукты коррозии. В результате данных исследований установлено, что увеличение времени выдержки в коррозионной среде приводит к усилению охрупчивания сплавов МА14 и МА2-1, причем у образцов сплава МА14 охрупчивание проявлялось значительно сильнее, чем у других исследуемых материалов (рисунок 4). Отмечено, что только у образцов сплава МА14 наблюдалось снижение предела прочности с увеличением длительности предварительной выдержки в среде. Испытания показали, что удаление продуктов коррозии с поверхности образцов приводит к полному или частичному восстановлению пластичности сплавов МА2-1 и МА14, соответственно, причем степень необратимой потери свойств сплава МА14 увеличивалась с увеличением длительности предварительной выдержки в агрессивной среде. В результате испытания на ПХ образцов чистого магния, было установлено, что время предварительной выдержки в коррозионной среде не оказывает существенного влияния ни на прочность, ни на пластичность этого материала.

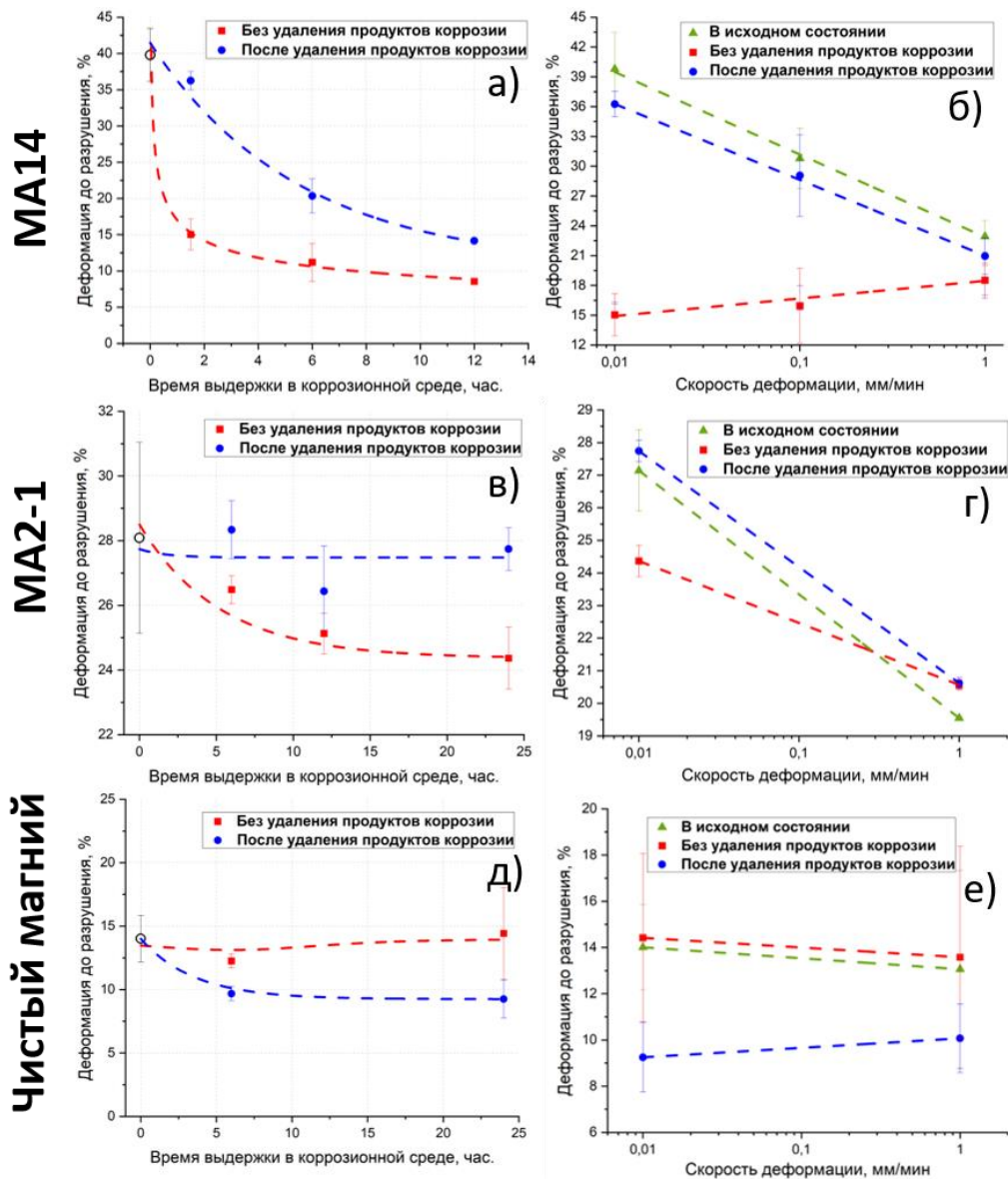


Рисунок 4 – а), в), д) - Зависимость деформации до разрушения образцов исследуемых материалов, испытанных на ПХ при скорости деформации $5 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ от времени предварительной выдержки в коррозионной среде; б), г), е) – зависимость деформации до разрушения образцов исследуемых материалов, испытанных на ПХ от скорости деформации

Результаты механических испытаний на ПХ при разных скоростях деформации показали, что пластичность образцов всех исследованных материалов в исходном состоянии (без предварительной выдержки в коррозионной среде) увеличивается с уменьшением скорости деформации, однако у образцов сплава МА14, предварительно выдержанных в агрессивной среде, наблюдается снижение пластичности с уменьшением скорости деформации, т.е. аналогично проявлению водородной хрупкости в сталях. Согласно экспериментальным данным пластичность образцов сплава МА2-1, предварительно выдержанных в коррозионной среде, уменьшалась с увеличением скорости деформации, при этом пластичность чистого магния как в исходном состоянии, так и после предварительной выдержки в коррозионной среде, независимо от скорости деформации при испытании была одинаковой. Наиболее интересным результатом являлось то, что после удаления продуктов коррозии с поверхности образцов сплава МА14 наблюдалось восстановление пластичности этого

материала, при этом зависимость этой характеристики от скорости деформации стала такой же, как и у исходных образцов, не взаимодействовавших с коррозионной средой. Аналогично, для образцов сплава МА2-1 после выдержки в агрессивной среде и удаления продуктов коррозии наблюдалось полное восстановление пластичности, независимо от скорости деформации.

Поверхность разрушения исходных образцов сплава МА14 в результате механических испытаний на воздухе имела вязкую морфологию, аналогичную наблюдаемой у образцов, испытанных после предварительной выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии. Согласно исследованию изломов предварительно выдержанных в коррозионной среде образцов, испытанных на воздухе, по всей периферийной области их поверхности разрушения наблюдается кольцевая зона с хрупкой морфологией, причем площадь этой области увеличивается с увеличением длительности предварительной выдержки в агрессивном растворе (рисунок 5). К одному из наиболее важных результатов фрактографического анализа следует отнести то, что, по результатам механических испытаний на воздухе образцов сплава МА14, предварительно выдержанных в коррозионной среде, в периферийной области изломов были обнаружены продукты коррозии. Это позволяет утверждать, что коррозионная среда взаимодействовала с внутренней поверхностью трещины в процессе ее зарождения и распространения. 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.

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. Наиболее плотная корка продуктов коррозии после выдержки в коррозионной среде образуется на поверхности сплава МА14 (рисунок 6). Вероятно, такая более плотная корка продуктов коррозии способна удерживать большее количество агрессивной среды, что приводит к усилению охрупчивающего эффекта. Данная гипотеза позволяет логично 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.

Также необходимо отметить, что на поверхности образцов сплава МА14 после предварительной выдержки в агрессивной среде и удаления продуктов коррозии наблюдалось наличие многочисленных коррозионных повреждений в виде язв. Их количество и глубина, равно, как и степень остаточного необратимого охрупчивания, увеличивались с увеличением длительности выдержки в среде. То есть наиболее вероятно, что снижение предела прочности этих образцов обусловлено уменьшением «живого» сечения их рабочей части и концентрацией напряжений вблизи язв. При аналогичном исследовании на образцах сплава МА2-1 остаточного необратимого охрупчивания не наблюдалось, но и коррозионных повреждений на их поверхности обнаружено не было, то есть корреляция между степенью коррозионных повреждений на поверхности материала и величиной остаточного необратимого снижения механических свойств однозначно существует.

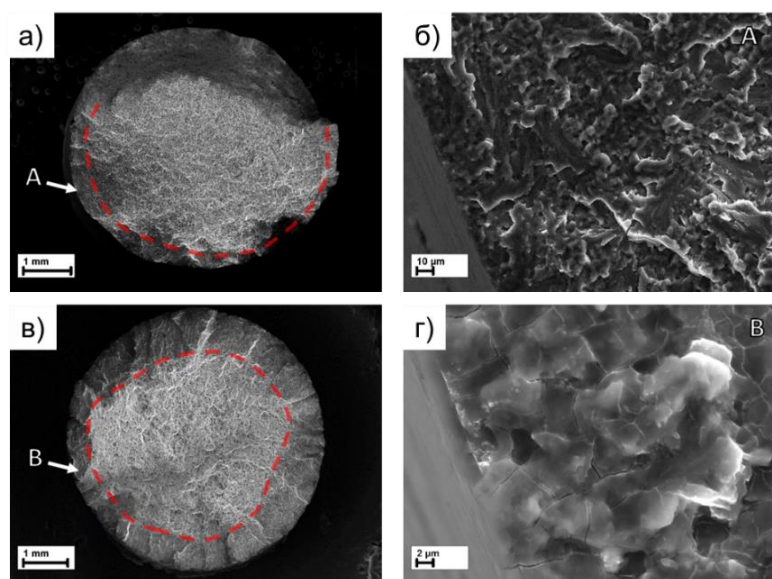


Рисунок 5 – Внешний вид изломов образцов сплава MA14 испытанных на воздухе после выдержки в коррозионной среде

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.; г) – область, отмеченная буквой «В» при большем увеличении

Таким образом, ПХ 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. Кроме того, все эффекты, описанные в данной главе, могут реализоваться без участия диффузионно-подвижного водорода, что исключает его ключевую роль в механизме КРН и ПХ магния и его сплавов. Поскольку в предыдущих разделах было установлено, что слой продуктов коррозии, образующийся на поверхности образцов исследуемых материалов в процессе взаимодействия с коррозионной средой, играет ключевую роль в механизме ПХ и, вероятно, КРН магниевых сплавов, в пятой главе были проведены исследования влияния различных особенностей продуктов коррозии на механические свойства образцов сплава MA14, испытанных в условиях КРН и ПХ, а также на концентрацию водорода, выделившегося в различных температурных интервалах. В результате проведения механических испытаний установлено, что образцы, испытанные непосредственно в коррозионной среде любого состава, претерпевали сильное охрупчивание, причем степень охрупчивания существенно зависела от состава коррозионной среды. Так, наибольшая потеря свойств наблюдалась в среде состава 4%

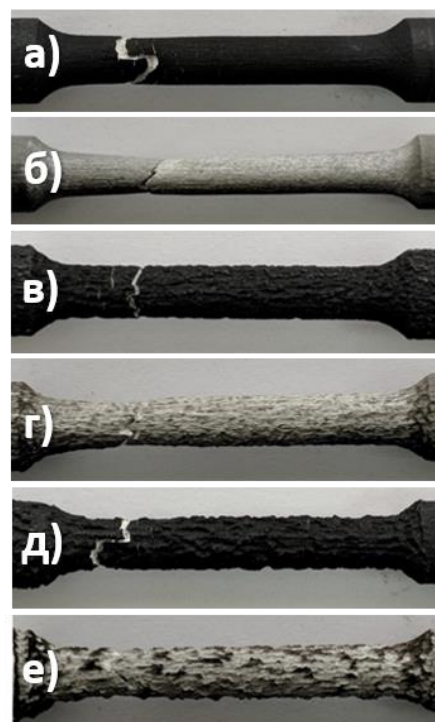


Рисунок 6 – Внешний вид поверхности образцов сплава MA14 после выдержки в коррозионной среде 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇ различной длительности до и после удаления продуктов коррозии а) – 1,5 ч.; б) – 1,5 ч. (после удаления продуктов коррозии); в) – 6 ч.; г) – 6 ч. (после удаления продуктов коррозии); д) – 12 ч.; е) – 12 ч. (после удаления продуктов коррозии)

NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, причем в этой среде, а также в растворах 4% NaCl + 4% K₂CrO₄ и 0,5% NaCl + 0,5% K₂Cr₂O₇ разрушение всегда происходит в области квазиупругой деформации на диаграмме напряжение-деформация (рисунок 7).

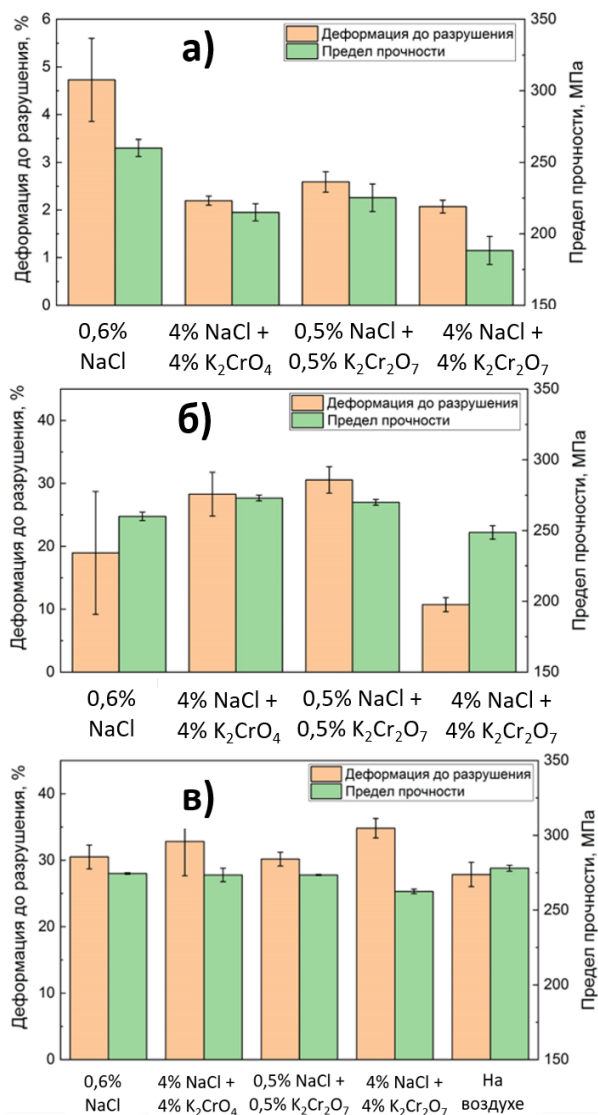


Рисунок 7 – Средние значения предела прочности и деформации до разрушения для образцов сплава МА14, испытанных в различных состояниях

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

тех образцов, которые показали наибольшее снижение пластичности при испытании на воздухе без удаления продуктов коррозии с поверхности материала. Боковые поверхности образцов, испытанных в агрессивных средах или на воздухе после предварительного воздействия коррозионных растворов, покрываются продуктами коррозии, при этом морфологические особенности слоя продуктов коррозии зависят от химического состава коррозионного раствора.

Среди всех используемых коррозионных растворов раствор 0,6% NaCl оказывает наименьшее влияние на механические свойства исследуемого материала. Результаты испытаний на ПХ 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. Однако не все образцы проявляют существенное охрупчивание после предварительной выдержки в коррозионном растворе. Фактически, резкая потеря пластичности наблюдается только после воздействия на образцы раствора 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, а после выдержки в растворах 4% NaCl + 4% K₂CrO₄ и 0,5% NaCl + 0,5% K₂Cr₂O₇ существенного снижения механических свойств при испытаниях на ПХ не наблюдалось. Установлено, что потеря пластичности, вызванная предварительной выдержкой в коррозионной среде, может быть полностью восстановлена путем удаления продуктов коррозии независимо от состава используемых коррозионных сред, при этом предел прочности этих образцов обычно немного ниже, чем у исходных образцов. Интересно, что среди образцов с удаленными продуктами коррозии самое большое снижение предела прочности и самые высокие значения удлинения наблюдались у образцов, которые подвергались воздействию раствора 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, то есть

Образцы, испытанные в коррозионной среде, а также на воздухе после предварительной выдержки в растворе 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, полностью покрыты сплошным слоем темных продуктов коррозии, при этом данные образцы показали наибольшую восприимчивость к КРН и ПХ. Продукты коррозии на поверхности образцов после взаимодействия с растворами 0,5% NaCl + 0,5% K₂Cr₂O₇ и 4% NaCl + 4% K₂CrO₄, также являются темными, но имеют меньшую степень укрывистости, а также показывают наименьшую повреждаемость в условиях КРН.

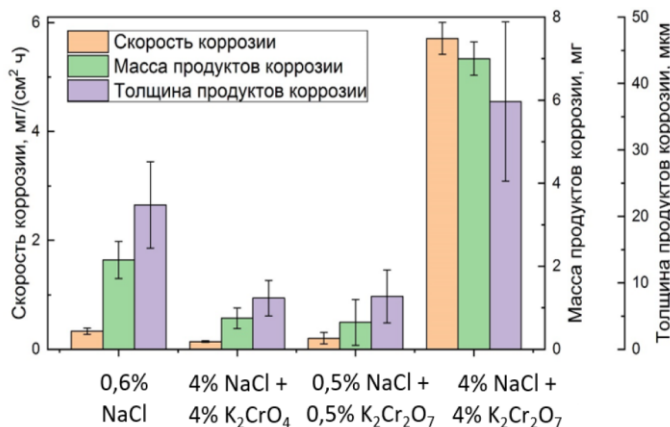


Рисунок 8 - Скорость коррозии, масса и толщина продуктов коррозии образцов сплава МА14 после выдержки в различных коррозионных средах

В результате исследования скорости коррозии образцов гравиметрическим методом после выдержки в различных коррозионных растворах в течение 1,5 ч. установлено, что скорость коррозии сплава МА14 в растворе 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇, который является единственным раствором, вызывающим значительное снижение свойств при испытании на ПХ, чрезвычайно высока и на порядок выше, чем в других растворах (рисунок 8). Наименьшие и близкие по величине значения

скорости коррозии и массы продуктов коррозии соответствуют образцам, подвергнутым воздействию растворов 4% NaCl + 4% K₂CrO₄ и 0,5% NaCl + 0,5% K₂Cr₂O₇, в которых, при испытании на ПХ охрупчивания не наблюдалось. Таким образом, можно утверждать, что степень предэкспозиционного охрупчивания сплава МА14 увеличивается с увеличением массы, толщины и степени укрывистости продуктов коррозии на поверхности материала при этом, эти характеристики слоя продуктов коррозии зависят от химического состава коррозионного раствора и увеличиваются с увеличением скорости коррозии сплава.

Металлографический анализ поперечных сечений образцов после выдержки во всех коррозионных растворах показал, что толщина слоя продуктов коррозии, а также степень коррозионного повреждения 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% K₂Cr₂O₇, при этом образцы, предварительно выдержанные в трех других коррозионных растворах, вызвали гораздо более слабые коррозионные повреждения.

Результаты газоаналитического исследования показывают значительное выделение водорода из образцов, предварительно выдержанных во всех исследованных агрессивных средах, во всем температурном интервале анализа. На кривых экстракции можно выделить несколько пиков, при этом один из них систематически появляется в температурном интервале десорбции диффузионно-подвижного водорода (25-300°C). Кроме того, концентрация водорода, вышедшего из образцов, предварительно выдержанных в коррозионном растворе 4% NaCl + 4% K₂Cr₂O₇ (как ниже, так и выше 300°C), примерно на порядок превышает концентрацию водорода в образцах, предварительно выдержанных в других коррозионных средах,

однако после удаления продуктов коррозии десорбция водорода из всех образцов резко снижается и происходит в основном при температуре выше 300°C. 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, что исключает его главенствующую роль в механизме предэкспозиционной хрупкости.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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 NaCl, так и $K_2Cr_2O_7$ 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 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.

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.

б) 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus:

1. Merson E., **Poluyanov V.**, Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. / Effect of strain rate and corrosion products on pre-exposure stress corrosion cracking in the ZK60 magnesium alloy // *Materials Science and Engineering: A*. - 2022. - Т. 830. - 142304. DOI: 10.1016/j.msea.2021.142304
2. Merson E., **Poluyanov V.**, Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. / Inhibiting stress corrosion cracking by removing corrosion products from the Mg-Zn-Zr alloy pre-exposed to corrosion solutions // *Acta Materialia*. - 2021. Т. 205. - 116570. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.116570
3. Merson E., **Poluyanov V.**, Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. / On the role of pre-exposure time and corrosion products in stress-corrosion cracking of ZK60 and AZ31 magnesium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. - 2021. - Т. 806. - 140876. DOI: 10.1016/j.msea.2021.140876
4. Merson E.D., **Poluyanov V.A.**, Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. / Fractographic features of technically pure magnesium, AZ31 and ZK60 alloys subjected to stress corrosion cracking // *Materials Science and Engineering: A*. - 2020. - Т. 772. - 138744. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138744
5. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., **Полуянов В.А.**, Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / О состоянии водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2020. - № 1 (51). - С. 49-56. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-49-56
6. Merson E., Myagkikh P., **Poluyanov V.**, Merson D., Vinogradov A. / On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study // *Materials Science and Engineering: A*. - 2019. - Т. 748. - Р. 337-346. DOI: 10.1016/j.msea.2019.01.107
7. Мерсон Е.Д., **Полуянов В.А.**, Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Влияние размера зерна на механические свойства и способность чистого магния и сплава МА14 поглощать водород при коррозионном растрескивании под напряжением // *Письма о материалах*. - 2020. - Т. 10. - № 1 (37). - С. 94-99. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-1-94-99

Публикации в других научных изданиях:

8. **Полуянов В.А.**, Мерсон Е.Д., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на

- механические свойства и механизм разрушения сплава МА14 при испытаниях на воздухе // Сборник Перспективные материалы и технологии. Сборник материалов международного симпозиума. – Минск, Белоруссия. - 2021. - С. 317-319.
9. Мерсон Е.Д., **Полуянов В.А.**, Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Влияние предварительной пластической деформации на механические свойства и поверхность разрушения сплавов МА14 и МА2-1 при коррозионном растрескивании под напряжением // Сборник материалов X Международной школы и LXIII Международной конференции. – Тольятти. - 2021. - С. 136-137.
 10. Merson E.D., **Poluyanov V.A.**, Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. / Effect of pre-straining on hydrogen concentration, fracture surface and mechanical properties of ZK60 alloy subjected to stress corrosion cracking // International conference on processing & manufacturing of advanced materials. THERMEC'2021. - Вена, Австрия. – 2021.
 11. Myagkikh P.N., Merson E.D., **Poluyanov V.A.**, Merson D.L., Vinogradov A. / Corrosion properties of biodegradable AZ31 and ZK60 magnesium alloys: in situ study // 1st Corrosion and materials degradation Web conference. Section: corrosion and Degradation of biomaterials Платформа издательства MDPI. – 2021.
 12. **Полуянов В.А.**, Мерсон Е.Д., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на механические свойства сплава МА14 при испытаниях на растяжение // Сборник LXI Международная конференция "Актуальные проблемы прочности (АПП - 2019)". – 2019.
 13. Merson E.D., **Poluyanov V.A.**, Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. / Features of stress corrosion cracking of ZK60 alloy tensile tested in air after exposure corrosive media // Сборник конференции «Advanced Material Week». - Санкт - Петербург, Россия. – 2019.
 14. Мерсон Е.Д., **Полуянов В.А.**, Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Влияние размера зерна на стойкость магниевых сплавов к коррозионному растрескиванию под напряжением // Сборник LXI Международной конференции "Актуальные проблемы прочности (АПП - 2019)"
 15. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., **Полуянов В.А.**, Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Состояние водорода и его роль в механизме коррозионного растрескивания под напряжением магниевых сплавов МА2-1 и МА14 // Сборник Перспективные материалы и технологии. Сборник материалов международного симпозиума. – Брест, Белоруссия. - 2019. - С. 230-323.
 16. **Полуянов В.А.**, Мерсон Е.Д., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. / Влияние продуктов коррозии, времени предварительной выдержки в коррозионной среде и скорости деформации на механические свойства и механизм разрушения сплава МА14 при испытаниях на воздухе // Сборник Перспективные материалы и технологии. Сборник материалов международного симпозиума. – Брест, Белоруссия. - 2019. - С. 402-404.

Научное издание

Полуянов Виталий Александрович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук на тему:

«Закономерности коррозионного растрескивания под напряжением
в магниевых сплавах»

Автореферат отпечатан с разрешения объединенного диссертационного совета
99.2.039.02 (Д 999.122.02) на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет» и ФГАОУ ВО «Самарский национальный
исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
(протокол №23 от «06» декабря 2021 г.)

Подписано в печать __.__.____ г. Объем – 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №____.
Гарнитура «TimeNewRoman». Отпечатано в типографии «Бизнес Принт»
445020, Самарская обл., Тольятти, ул. Белорусская, 21