

На правах рукописи



Данилов Владимир Алексеевич

**ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ
МИКРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ
ХАРАКТЕРИСТИК КОРРОЗИИ И ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара – 2022

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: **Бецофен Сергей Яковлевич**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», профессор кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» г. Москва

Ведущая организация: **Чистопольцева Елена Александровна**, кандидат технических наук, начальник отдела материаловедения ООО «ИТ-Сервис», г. Самара
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва

Защита состоится 16 декабря 2022 г. в 13:00 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/danilov_diss.pdf

Отзывы на автореферат просим высылать в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: Россия, 443100, г. Самара ул. Молодогвардейская, 244, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета 99.2.039.02 (Д999.122.02).

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



А.Р. Луц

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Исследование повреждённой поверхности материалов является важнейшим научно-исследовательским методом, применяемым при выявлении причин разрушения изделий и контроле их качества в производстве, а также используемым при изучении свойств твердых тел, механизмов их разрушения и коррозионных процессов. Фактически, поверхность разрушения материала можно рассматривать как карту наиболее слабых участков его микроструктуры при данных условиях эксплуатации или испытания. Следовательно, изучение поверхности разрушения может существенно упростить поиск оптимальных путей модификации микроструктуры с целью повышения ее прочности и надёжности. Таким образом, извлечение и интерпретация полезной информации, которую несет в себе повреждённая поверхность является весьма актуальной проблемой в современном мире. Применяемый в настоящее время инструментарий для анализа морфологии поверхности в большинстве случаев носит лишь качественный описательный характер, что негативно сказывается на объективности получаемых результатов. Так, например, распространенной задачей является определение соотношения вязкой и хрупкой составляющих в изломах сталей. При этом корректность определения соответствия рельефа того или иного участка поверхности излома хрупкому или вязкому разрушению полностью зависит от опыта и навыков исследователя. Связано это с тем, что в существующих на сегодняшний день стандартных методиках отсутствует какой-либо регламентированный количественный параметр, который бы описывал степень вязкости (или хрупкости) поверхности разрушения и одновременно мог бы быть легко и достаточно быстро измерен с помощью современного оборудования. То же самое касается и анализа коррозионных повреждений: требуются надежные методики, позволяющие количественно оценивать коррозионные повреждения и использовать эти данные для прогноза сценария дальнейшего развития процессов коррозии. Установление причин коррозионного разрушения металла изделия является важной задачей, т.к. позволяет корректно выбрать метод защиты. Поэтому часто целью коррозионных испытаний является не только определение коррозионной стойкости конкретного металла в определенных условиях, но и изучение протекания самого механизма коррозии. Причем, на сегодняшний день в большинстве случаев корректность такого анализа почти полностью, как и в случае фрактографического анализа, зависит от опыта и навыков исследователя.

Во многом отмеченная проблема связана с ограниченным набором инструментов, применяемых при анализе поверхности. В основном, это различные виды микроскопии: сканирующая и просвечивающая электронная, световая, которые позволяют получать изображение поверхности разрушения. Главным недостатком изображений, полученных такими методами, является двумерное представление поверхности разрушения. В отличие от микроструктуры, которая может быть достаточно полно описана по 2D снимку с плоского металлографического шлифа, повреждённая поверхность – это, изначально, трехмерный объект, и для его описания требуется точная информация о каждой его точке в трех координатах. В отсутствии данных такого рода, например, невозможно измерить глубину ямок вязкого излома, углы разориентировки фасеток и их кривизну, шероховатость рельефа поверхности разрушения, глубину и ширину локальных коррозионных повреждений и т.д. В то же время данные величины являются важными параметрами анализируемой поверхности, характеризующими механизмы повреждения.

До недавнего времени практически отсутствовали методы, которые позволяли бы производить трехмерную реконструкцию топографии поверхности с необходимой точностью и в то же время обеспечивали бы высокую скорость и низкую трудоемкость съемки. Однако существенное развитие прецизионной оптики, механики и компьютерной техники за последние два десятилетия позволили достичь существенных успехов в конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), которая обладает отмеченными выше качествами. Как показали предварительные работы как отечественных, так и зарубежных авторов в этой области (Исходжанова И. В., Яковлев Н.О, Ахатова А.Ф., Tata B.V.R., Swajna J., Wendt U. и др.)

применение КЛСМ для задач анализа поверхности является высоко перспективным и актуальным направлением научных исследований.

В связи с этим является актуальной разработка и развитие методик количественного трехмерного анализа поврежденной поверхности с применением конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

Цель диссертационной работы: повышение достоверности и эффективности количественной оценки морфологии поверхности материалов, поврежденной коррозией или сформированной процессами разрушения, с помощью метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

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

1. Разработать методические приемы для получения качественных 3D изображений изломов с помощью метода КЛСМ.
2. Выявить параметр, позволяющий по сканам изломов достоверно характеризовать степень вязкости (или хрупкости) излома.
3. Провести количественную оценку морфологии поверхности изломов, полученных при разной температуре испытаний.
4. Разработать и апробировать методические приемы для оценки углов разориентировки и кривизны фасеток по данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.
5. Разработать методические приемы для количественной оценки результатов коррозионных испытаний методом КЛСМ.
6. Дать количественную оценку коррозионной поврежденности магниевых и алюминиевых сплавов с помощью разработанной и стандартных методик и сопоставить их результаты между собой.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Диссертационное исследование соответствует пунктам паспорта специальности 2.6.17 «Материаловедение», отрасль науки – технические науки: 5) Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды; 6) Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий; 7) Теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки. Системы управления качеством, сертификация и аккредитация материалов и технологических процессов; 10) Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации.

Объекты исследования. Поверхность разрушения и морфология коррозионных повреждений.

Предмет исследования. Анализ поврежденной поверхности металла с использованием конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

Научная новизна.

1. Введена новая величина – характеристическая площадь поверхности R_s (площадь рельефа поверхности, отнесенная к площади поля зрения), объективно характеризующая степень вязкости металла в изломе.
2. На примере стали 10 экспериментально установлено, что зависимость от температуры характеристической площади поверхности изломов образцов специальной геометрии, испытанных на растяжение, идентична температурной зависимости ударной вязкости.
3. Экспериментально доказано и установлено наличие зависимости среднего угла разориентировки и кривизны фасеток скола в изломе низкоуглеродистой стали от величины предварительной пластической деформации.

4. Высококачественные трёхмерные изображения прокорродировавшей поверхности, полученные с помощью КЛСМ, позволяют объективно и с высокой точностью определять объем потерянного металла и скорости равномерной и локальной коррозии.

5. Благодаря высокой чувствительности метода КЛСМ к изменению морфологии поверхности установлено, что в чистом алюминии скорости равномерной и локальной коррозии активируются поочередно и циклическим образом.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Разработанная в работе совокупность методических приемов позволяет проводить количественный анализ трехмерного рельефа поверхности разрушения и является эффективным инструментом в практике фрактографических исследований.

2. Разработан способ определения вязкой и хрупкой составляющих деформации в испытаниях на ударный изгиб, на который получен патент (RU 2623711).

3. На основе разработанных приемов стало возможным построение распределений фасеток по углам разориентировки и радиусу кривизны, что дает исследованиям важную дополнительную информацию о механизмах разрушения объектов испытаний.

4. Разработан и запатентован способ количественной оценки коррозионных повреждений материалов (RU 2725110), методические аспекты которого могут послужить основой для создания соответствующей методики.

5. Метод КЛСМ, в отличие от других традиционных методов, позволяет проводить количественную оценку коррозии локального типа (язвы, питтинги и др.).

6. Применение метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для определения скорости коррозии позволяет за счет высокой чувствительности метода в разы уменьшить необходимую длительность коррозионных испытаний, что особенно актуально для коррозионностойких материалов.

Методология и методы исследования. Работа включала теоретическое изучение литературных источников и практические экспериментальные исследования различными методами, в том числе: механические испытания по схеме одноосного растяжения, исследование изломов, микроструктуры и поверхности образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), а также метода анализа картин дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD).

Степень достоверности полученных результатов исследования обеспечивается использованием современной исследовательской техники, массовых цифровых измерений структур и разрушения в сочетании с разнообразным программным обеспечением и статистическими методами обработки результатов, согласием с результатами, имеющимися в научно-технической литературе по данной проблеме.

На защиту выносятся:

1. Комплекс процедур по получению и последующей обработке 3D снимков поверхности разрушения образцов после механических испытаний (п.6 Паспорта специальности);

2. Количественный критерий рельефа поверхности, характеризующий вязкость разрушения (пп.5, 7 Паспорта специальности);

3. Результаты количественной оценки углов разориентировки фасеток в хрупком изломе (п.5 Паспорта специальности);

4. Комплекс методических аспектов проведения и оценки результатов коррозионных испытаний с применением метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (пп.6,7,10 Паспорта специальности).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах: XXIX Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов» (г. Москва, 2022); LXII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, г. Витебск, 2020); XX Международная научно-техническая конференция «Уральская школа-семинар металловедов - молодых ученых» (г. Екатеринбург, 2020);

Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, г. Брест, 2019); VIII, IX и X Международная школа «Физическое материаловедение» (г. Тольятти, 2017, 2019, 2021); 60 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, г. Витебск, 2018); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, г. Витебск, 2017); LIX, LXIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Тольятти, 2017, 2021).

Результаты данного исследования были представлены в виде устных докладов, которые неоднократно отмечались Дипломами и Грамотами.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 15 научных работах, в том числе 7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в системы Scopus и Web of Science. Получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников и состояния проблемы, постановке цели и задач исследования, проведении 85% всех экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Автором лично были представлены результаты проведенных испытаний и исследований в форме устных докладов на Всероссийских и Международных конференциях. Обсуждение и интерпретация результатов проводились 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 финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-32-00367, №19-38-90090, РФФИ 18-19-00592-П, Государственного задания № FEMR-2021-0011.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, содержащего 251 наименование. Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, включает 65 рисунков, 6 таблиц 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, касающийся основного инструментария, применяемого при анализе поверхности разрушения и морфологии коррозии. Подробно рассмотрены достоинства и недостатки каждого метода. Отмечено, что в настоящее время во фрактографическом анализе отсутствует регламентированный количественный параметр, который бы описывал степень вязкости (или хрупкости) поверхности разрушения и одновременно мог бы быть легко и достаточно быстро измерен с помощью современного оборудования. Отмеченная проблема связана с ограниченным набором инструментов, применяемых для фрактографического анализа. В основном, это различные виды микроскопии: сканирующая и просвечивающая электронные, световая, которые позволяют получать изображение поверхности излома. Главным недостатком изображений, полученных такими методами, является двумерное представление поверхности разрушения.

Также отмечено, что существующие методы оценки скорости коррозии позволяют определить лишь скорость равномерной, общей коррозии и не пригодны для характеристики локальной, наиболее опасной, скорости коррозии. Кроме того, в анализе морфологии коррозионных повреждений также, как и при фрактографическом анализе, отсутствуют методики количественной оценки поверхности после коррозионных испытаний.

В результате анализа литературы показана перспективность метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) для анализа поверхности излома и морфологии коррозии металлических материалов.

Во второй главе представлено описание материалов, экспериментальных методик и исследовательского оборудования, используемых при выполнении данной работы. В качестве

модельного материала для исследования поверхности разрушения была выбрана конструкционная сталь 10, а также S235JR (аналог стали 20). Для коррозионных исследований были выбраны модельные материалы: технически чистый магний и монокристалл магния. Сравнительные коррозионные испытания различными методами проводились на магниевом сплаве ZK60 в виде экструдированного прутка диаметром 25 мм. В качестве модельного материала для коррозионных испытаний также использовали алюминий высокой чистоты А95.

Для механических испытаний изготавливались два вида образцов. Стандартные образцы на ударный изгиб с V-образным концентратором изготавливали с помощью электроискрового станка AG400L LN2W, Sodick (Япония) согласно ГОСТу 9454-78. Цилиндрические образцы на одноосное растяжение длиной 150 мм и диаметром 5 мм изготавливали из прутков с помощью токарно-винторезного станка 16К16КП. В центральной части образца с целью сосредоточения процесса разрушения в конкретном сечении был выточен кольцевой надрез глубиной 1,25 мм.

Также для испытаний на растяжение использовали промышленную горячекатаную низкоуглеродистую сталь S235JR. Гладкие плоские образцы размером (15x4x1,7) мм вырезали вдоль направления прокатки методом электроискровой эрозии. Затем их механически полировали, а некоторые из них отжигали в вакууме при 850°C и 950°C в течение 30 мин с охлаждением в печи. Испытания на одноосное растяжение проводились на воздухе при 25°C, а также в жидком азоте при -196°C на универсальной испытательной машине H50KT (Tinius Olsen). Образцы на ударный изгиб и одноосное растяжение были подвергнуты вакуумному отжигу в модернизированной печи СШВ-1.2,5/25-И1 при температуре 950 °C в течение 30 минут с последующим охлаждением с печью.

Испытания на ударный изгиб проводили на маятниковом копре Time Group JB-W300. *Испытание на одноосное растяжение цилиндрических образцов* длиной 150 мм и диаметром 5 мм проводили с помощью динамической испытательной машины Instron 8802 в климатической камере Instron SFT3119, обеспечивающей интервал температура от -100 до +350 °C.

Испытания по определению влияния степени деформации на морфологию излома определяли на образцах длиной 55 мм с сечением (10x10) мм. В центре каждого образца был вырезан специальный паз для приведения всех образцов к одинаковой толщине и одновременно служащий как направляющая пуансонов для соосности нагружения. Пуансоны были изготовлены из быстрорежущей стали марки P6M5Ф3. С помощью испытательной машины WDW-300E (Time Group) проводили осадку центральной части образцов до 50 и 70%.

В качестве коррозионной среды для магния использовался раствор Рингера (фирмы Солофарм) следующего состава: 8,6 г/л NaCl, 0,3 г/л KCl, 0,25 г/л CaCl₂. В ходе коррозионных испытаний поддерживались температура жидкости (37,0 ± 0,1)°C и уровень pH 7,4 ± 0,5. Для сравнительных коррозионных испытаний использовался водный раствор 0,9NaCl при комнатной температуры. После испытаний продукты коррозии удаляли промывкой в растворе, содержащем: 200 г/л CrO₃, 10 г/л AgNO₃ и дистиллированную воду (ГОСТ Р 9.907 – 2007). Образцы взвешивали до и после коррозионных испытаний с использованием аналитических весов AND HR-200 с точностью 0,0001 г.

Коррозионные испытания алюминиевых образцов проводились путём полного погружения в раствор 3% NaCl и 0,1% H₂O₂ при температуре 20-25°C в соответствии с ГОСТ 9.913-90. После испытаний продукты коррозии удалялись в растворе азотной кислоты и дистиллированной воды в соотношении 1:1 с использованием ультразвуковой ванны (ГОСТ 9.907-2007). Образцы взвешивались до и после коррозионных испытаний с использованием аналитических весов с точность 0,0001 г.

Помимо метода КЛСМ и массового метода скорость коррозии определялась объёмным (по выходу водорода) методом.

Качественный анализ сформированной поверхности образцов проводили с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) SIGMA фирмы Carl Zeiss и JEOL JCM-6000. Съёмку изломов производили с использованием детекторов вторичных электронов.

Количественный и качественный анализ повреждённой поверхности образцов проводили при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Lext OLS4000, Olympus

Третья глава посвящена применению КЛСМ для оценки морфологии поверхности разрушения. В разделе 3.1 приведены результаты разработки процедур по получению качественных изображений поверхности разрушения (изломов) и их применения для исследования поверхности разрушения образцов стали 10, испытанных в широком диапазоне температур от -196 до +200°C.

Существует ряд параметров съёмки, существенно влияющих на окончательное значение искомых величин: (1) тип объектива и увеличение; (2) шаг сканирования вдоль оси Z; (3) способ цифровой фильтрации для устранения оптических шумов, поэтому прежде чем перейти непосредственно к измерениям были подобраны оптимальные параметры съёмки.

На первом этапе был подобран объектив и увеличение (рис. 1).

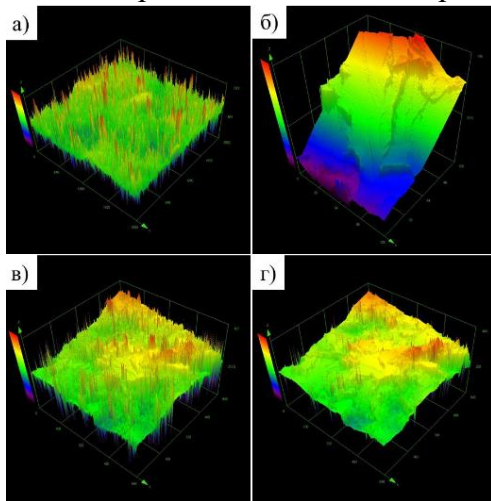


Рисунок 1 – Примеры изображений, полученных с помощью объективов: а) MPLFLN5X (увеличение 100х), б) MPLAPON100XLEXT (увеличение 2100х), в) LMPLFLN20X (увеличение 400х), г) MPLAPON20XLEXT (увеличение 400х)

MPLAPON20XLEXT с увеличением 400х, полем зрения 640х640 мкм, рабочим расстоянием в 1 мм и числовой апертурой 0,60 (рис. 1 г), который одновременно обеспечивал достаточные значения увеличения разрешающей способности и рабочего расстояния.

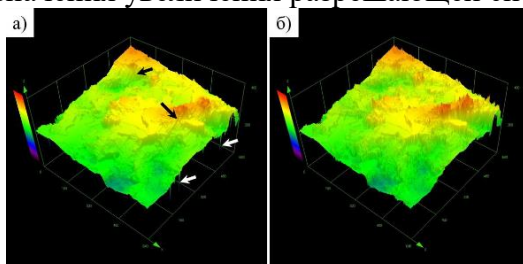


Рисунок 2 – Одно и то же изображение, обработанное с помощью фильтров «Step surface» – а и «Pre-measurement» – б

Короткофокусный объектив MPLFLN5X (100х) показал недостаточное увеличение и сильно искажённую поверхность из-за большого количества оптических шумов (рис. 1а).

Объектив MPLAPON100XLEXT показал максимальное увеличение и разрешающую способность, однако рабочее расстояние между объективом и образцом было слишком мало чтобы можно было исследовать изломы с сильно развитым рельефом (рис. 1 б).

Изображения поверхности разрушения, полученные после сканирования с помощью длиннофокусного объектива LMPLFLN20X, позволяли исследовать изломы с сильно развитым рельефом, однако после сканирования с применением данного объектива, изображение содержало большое количество оптических шумов (рис. 1 в), не устранимых цифровыми фильтрами. Из всех исследуемых объективов удовлетворительными характеристиками обладал только один –

Из числа имеющихся в стандартной комплектации ПО прибора, был подобран фильтр «pre-measurement», основанный на устранении шума путем обнаружения и интерполяции выбросов неравномерности данных с поверхности (рис. 2 а). В отличие от остальных фильтров данный фильтр эффективно удаляет оптические шумы и минимально искажает реальную поверхность (рис. 2 б).

Установлено, что величина шага сканирования равная 0,8 мкм позволяет производить сканирование поверхности разрушения как для хрупкого, так и для

вязкого излома с достаточной разрешающей способностью по оси Z, при минимальном времени съёмки (рис. 3).

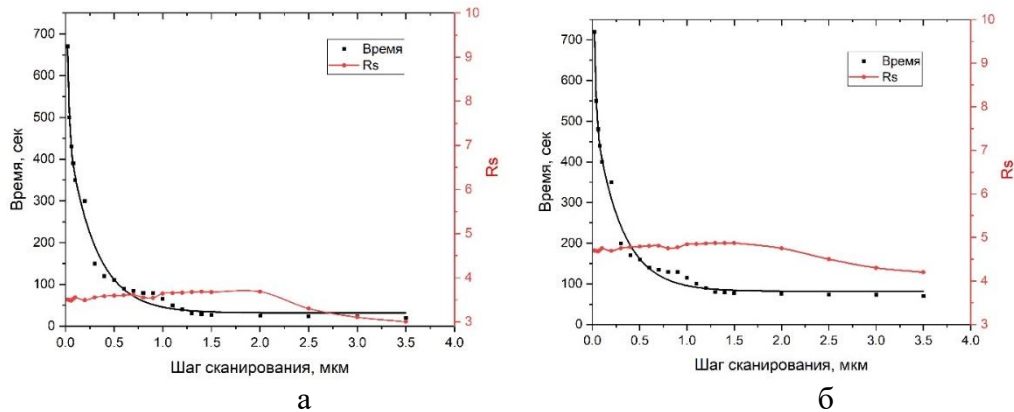


Рисунок 3 – Зависимость времени сканирования и характеристической площади поверхности Rs для хрупкого (а) и вязкого (б) изломов

Известно, что морфология поверхности разрушения, сформированная в результате глубоких пластических деформаций (вязкий излом), в отличие от хрупкого разрушения, состоит из вытянутых элементов (ямки). Поэтому была высказана гипотеза о том, что степень вязкости поверхности разрушения может быть количественно охарактеризована параметром Rs, равным отношению площади рельефа поверхности, отнесенной к площади поля зрения. С целью проверки этой гипотезы по разработанным выше процедурам в разделе 3.2 было выполнено сканирование преимущественно вязкой и хрупкой поверхностях разрушения стали 10, испытанных на ударный изгиб при температуре +200 и -196°C, соответственно. Для каждого состояния поверхности излома была произведена съёмка и фильтрация 50 кадров.

Установлено, что среднее значение Rs для хрупкого излома на 0,9 (19%) меньше, чем для вязкого (рис. 4). Действительно, площадь поверхности должна уменьшаться при уменьшении работы разрушения, и параметр Rs может быть использован для описания степени вязкости излома.

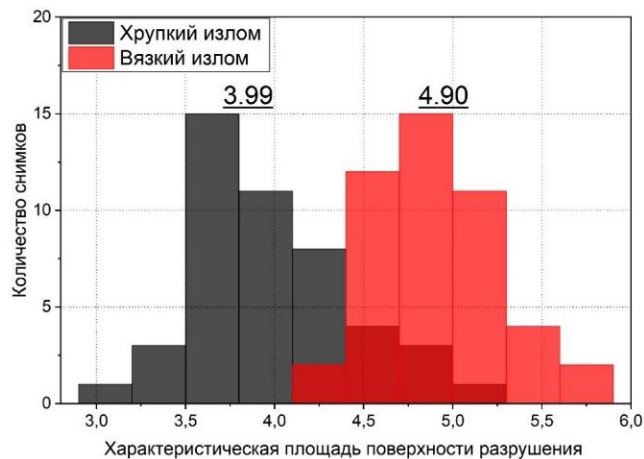


Рисунок 4 – Распределение значений характеристической площади поверхности хрупкого и вязкого изломов для выборки из 50 снимков. На гистограмме цифрами указаны средние значения Rs

Существующие на сегодняшний день КЛСМ имеют ограничения по площади съёмки и перепаду высот при необходимом увеличении, что согласно приведенным выше результатам, сильно затрудняет, а иногда даже делает невозможным съёмку всей поверхности излома стандартных образцов, применяемых для определения ударной вязкости. С целью устранения этого ограничения были разработаны следующие методические приемы: (1) для получения изломов – использовать испытания на одноосное растяжение с высокой скоростью деформации цилиндрических образцов с кольцевым надрезом по ГОСТ 25.506-85 и (2) диаметр образцов и

глубину надреза назначать исходя из того, чтобы обеспечить минимально необходимую площадь излома для последующей съёмки с помощью КЛСМ. Испытанные таким образом образцы стали 10 в широком диапазоне температур, от -200 до $+200^{\circ}\text{C}$ позволили получить изломы с разной степенью вязкости (долей вязкой составляющей) поверхности.

Установлено, что, как и при исследовании выше, параметр R_s для вязкого излома отличается от хрупкого примерно на единицу (рис. 5). Сама же кривая зависимости R_s от температуры испытания имеет сигмоидальный вид с переломом в области от 100 до -100°C , характерный для изменения ударной вязкости данной стали в интервале вязко-хрупкого перехода.

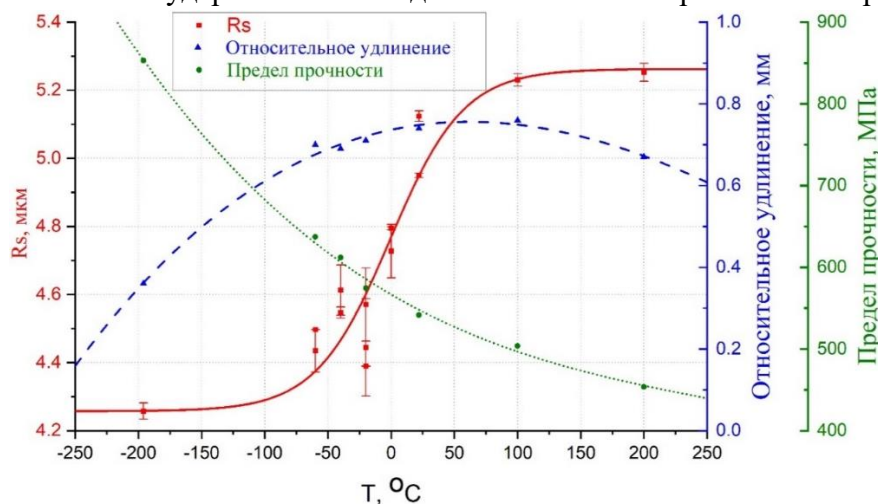


Рисунок 5 – Влияние температуры испытания при растяжении на относительное удлинение, предел прочности и нормированную площадь поверхности разрушения R_s

Проведенное в **разделе 3.3** сравнение результатов построения температурной зависимости ударной вязкости, определенной по стандартной методике серийных испытаний, с результатами определения R_s в соответствии с описанной выше методикой применения метода КЛСМ, на одной и той же марке и партии стали 10, показало очень хорошую их корреляцию друг с другом (рис. 6).

Таким образом, разработанная на основе КЛСМ методика определения характеристической площади поверхности позволяет проводить оценку вязкой (хрупкой) составляющей поверхности разрушения. На способ определения вязкой и хрупкой составляющих деформации в испытаниях на ударный изгиб получен патент (RU 2623711).

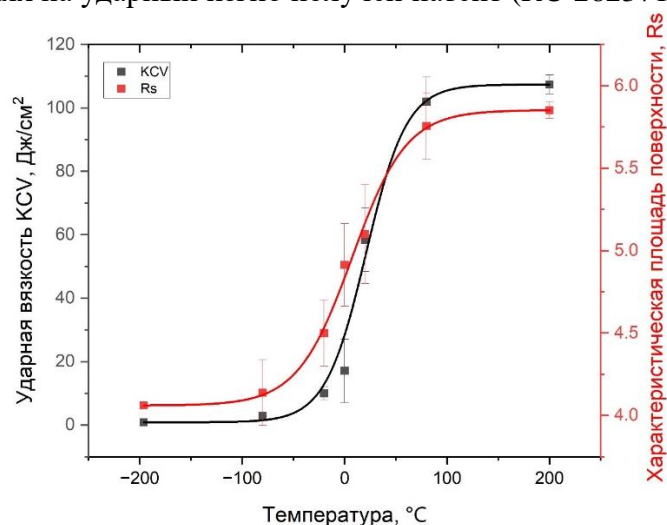


Рисунок 6 – Влияние температуры испытаний на характеристическую площадь поверхности (R_s) и ударную вязкость стали 10

Аналогично тому, как гистограммы распределения зерен по углам разориентировки несут важную информацию о механизмах формирования микроструктуры, гистограммы распределения

фасеток в изломе по углам разориентировки дают информацию о механизмах разрушения. В связи с этим, в **разделе 3.4** были разработаны процедуры по обчёту углов разориентировок фасеток скола в хрупком изломе, на конечном этапе расчёта которых была использована разработанная НИТУ МИСиС программа. На основе разработанных процедур в **разделе 3.5** были получены распределения углов разориентировки между фасетками для стали S235JR в состоянии поставки (рис. 7 а), отожжённых при температуре 850°C (рис. 7 б) и 950°C (рис. 7 в) и испытанных на ударный изгиб при температуре жидкого азота. В результате установлено, что распределение углов разориентировки между гранями имеет тенденцию трансформироваться от логарифмически нормального в исходном образце ($40,8^\circ \pm 21,3$) до почти нормального в отожженных образцах ($37,6^\circ \pm 20,1$ – при 850°C и $39,5^\circ \pm 21,6$ – при 950°C).

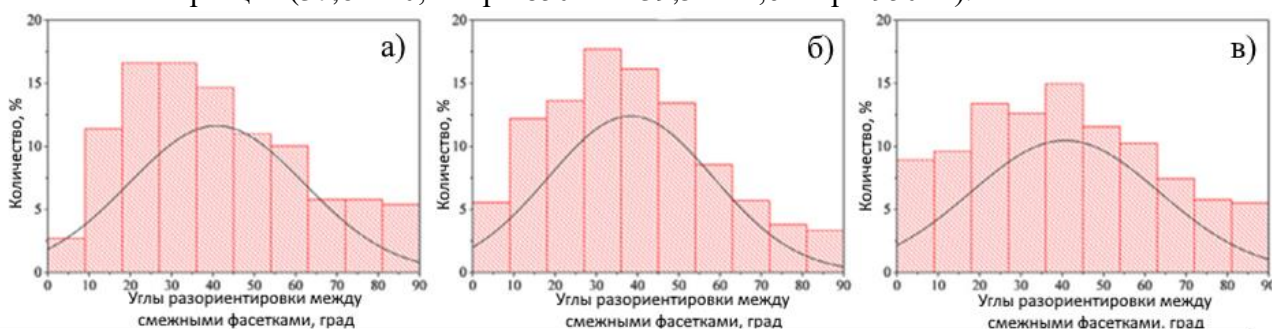


Рисунок 7 – Распределения углов разориентации образцов в состоянии поставки (а) и образцов, отожженных при 850°C (б) и 950°C (в)

Кроме того, в **разделе 3.6** установлено, что предварительная пластическая деформация низкоуглеродистой стали 10 и последующее испытание при температуре жидкого азота приводит к увеличению кривизны и среднего угла разориентировки фасеток скола и характеристической площади поверхности излома (рис. 8), что подтвердило гипотезу М.А. Штремеля о механизме формирования фасетки квазискола путем развития множества линий дислокационного скольжения.

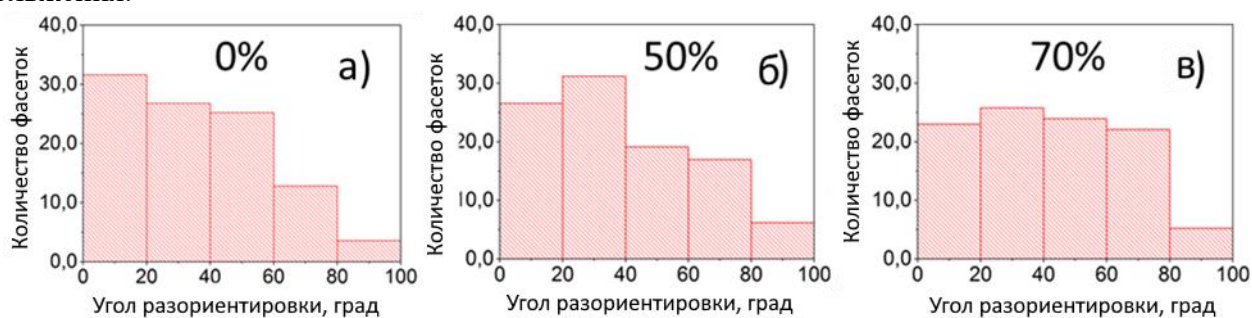


Рисунок 8 – Гистограммы распределения углов разориентировки фасеток скола в изломах образцов стали 10 без предварительной деформации (а) и после предварительной деформации до 50% (б) и 70% (в)

В **четвёртой главе** описан комплекс разработанных процедур по пробоподготовке образцов для коррозионных испытаний и съёмке поврежденной коррозией поверхности с помощью КЛСМ, а также приведены примеры апробации полученных процедур на практике.

В **разделе 4.1** разработан способ оценки скорости коррозии с применением метода КЛСМ, суть которого заключается в следующем. Заливка исследуемого на коррозию образца в смолу (обычная технология подготовки металлографических шлифов) позволяет получить общую плоскую поверхность металла с застывшей смолой, которая после коррозионных испытаний служит базовой (нулевой отметкой), что после удаления продуктов коррозии позволяет по данным сканирования КЛСМ относительно просто определить ушедший в результате коррозии объем металла. На указанный способ получен патент (RU 2725110).

Установлено, что параметры съёмки и обработки, разработанные в третьей главе могут быть применены и для исследования морфологии коррозии с небольшими доработками: 1) при

исследовании морфологии поверхности на ранних стадиях или коррозионностойких материалов, когда глубина коррозионных повреждений достаточно мала, целесообразно использовать вместо объектива MPLAPON20XLEXT с увеличением 400х объектив MPLAPON50XLEXT с увеличением 1000х; 2) при использовании объектива на 1000х шаг сканирования должен быть вместо 0,8 мкм находиться в диапазоне 0,1÷0,6 мкм в зависимости от степени повреждения поверхности коррозией.

Показано, что раствор для удаления продуктов коррозии 50 гр CrO_3 + 2,5 гр AgNO_3 + 250 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (ГОСТ 9.907-2007) эффективно удаляет продукты коррозии с магния, практически не повреждая саму поверхность образца.

Установлено, что состав заливки образца оказывает влияние на конечные результаты. Анализ образцов монокристалла магния после коррозионных испытаний в различных заливках показал, что наличие вредных примесей в большинстве составов заливок ускоряет коррозию на границе образец-заливка, что четко отражается на профилограммах (рис. 9 б-г). И лишь профилограмма, полученная по секущей с образца залитого в полиэтилен, демонстрировала равномерную коррозию по всему образцу (рис. 9 д).

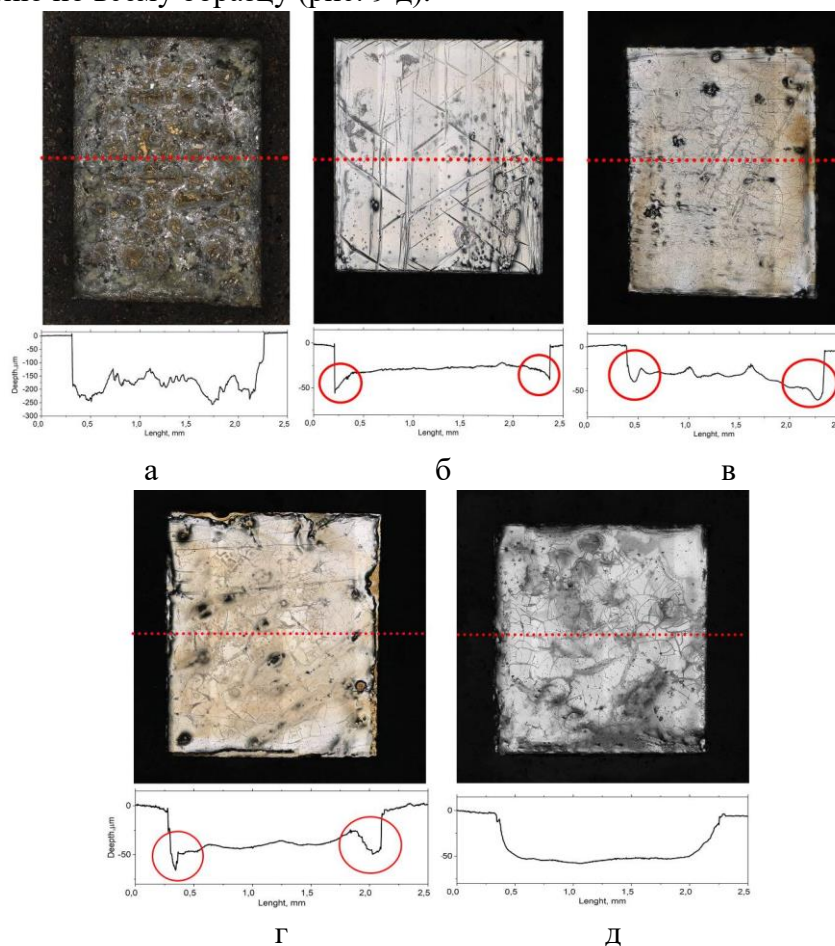


Рисунок 9 – Панорамные изображения поверхности образцов монокристалла магния после коррозионных испытаний в разных заливках в течение 2 часов (а) и 96 часов (б, в, г, д); в нижней строке показаны соответствующие профили, полученные по штриховым линиям после удаления продуктов коррозии: а – формальдегидная смола с графитовым наполнителем, б – формальдегидная смола, в – акриловая смола, г – эпоксидная смола, д – полиэтилен низкой плотности (LDPE)

Кроме того, установлено, что геометрия образца также играет немаловажную роль. Так, на монокристалле магния, установлено, что в углах образцов квадратного сечения имеются участки с локальным коррозионным повреждением (на рис. 10 выделены красными кругами), глубина которых может достигать 50 мкм, при глубине общей коррозии на уровне 30 мкм. На круглых

образцах вся поверхность образца имеет равномерное коррозионное повреждение без участков локальной коррозии. Следовательно, для получения достоверных результатов коррозионных испытаний необходимо использовать образцы круглого сечения.

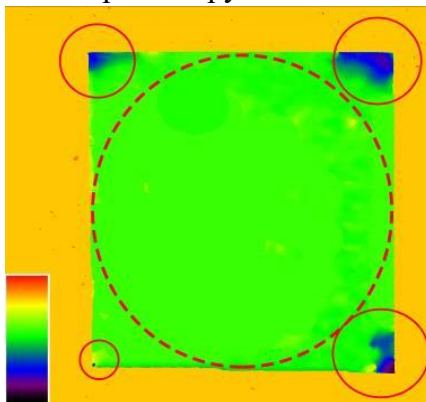


Рисунок 10 – Карты высот образцов монокристалла магния разной геометрии после коррозионных испытаний в растворе Рингера в течение 96 часов и снятия продуктов коррозии

Поскольку время сканирования напрямую определяется размерами образца, была проведена работа по подбору минимально возможного размера образца без ущерба точности измеряемых величин. Образцы технического чистого магния круглого сечения с диаметрами от 0,5 до 5 мм запрессовывали в заливку LDPE, шлифовали, помещали в коррозионную среду на 24 часа, удаляли продукты коррозии и проводили панорамную съёмку с помощью КЛСМ при ранее подобранных параметрах. Так как размер панорамы определяется диаметром образца, то в качестве меры сравнения служило отношение объёма потерянного металла к площади образца (V/S).

Установлено, что с увеличением диаметра образца время, затраченное на съёмку, непрерывно увеличивается, а параметр V/S сначала резко снижается, но после достижения 2 мм стабилизируется на одном уровне (рис. 11). Кроме того, начиная с диаметра 2 мм и разброс данных существенно снижается. Таким образом, для оценки параметров скорости коррозии с помощью метода КЛСМ оптимальным размером круглых образцов является диаметр 2 мм.

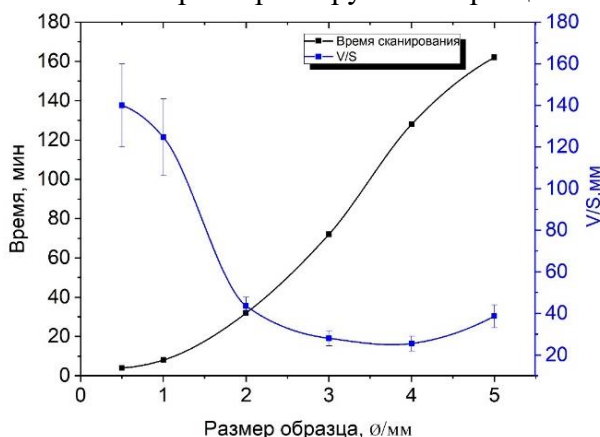


Рисунок 11 – Зависимости времени съёмки и отношения объёма потерянного металла к площади образца от диаметра

Сравнение скоростей коррозии технического чистого магния, определённых по массовому методу и по методу КЛСМ показало, что погрешность измерений между двумя методами составила 7% (рис. 12). Таким образом, оба метода показывают практически идентичный результат значений скорости коррозии. Однако только по данным КЛСМ можно измерить максимальную глубину проникновения коррозии, которая в данном случае составила 530 мкм, что соответствует очень высокой скорости локальной коррозии – 96 мм/год.

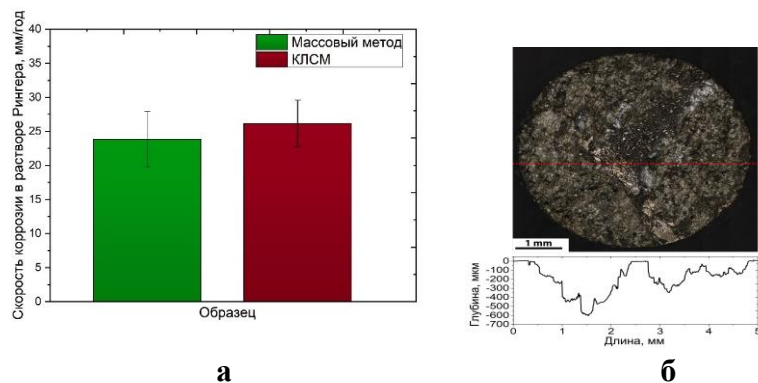


Рисунок 12 – Средние значения скорости коррозии, оценённые по потере веса и методом КЛСМ (а) и морфология с профилограммой коррозионного повреждения технически чистого магния после выдержки в растворе Рингера в течение 48 часов (б)

Раздел 4.2 посвящен апробации разработанных в предыдущем разделе методических процедур для оценки коррозионной повреждаемости высокочистого алюминия, отличающегося высокой коррозионной стойкостью. Показано, что при проведении коррозионных испытаний на базе 160 дней с помощью метода КЛСМ удалось зафиксировать первые очаги коррозии и дать им количественную оценку уже спустя 21 сутки испытания (рис. 13), тогда как с помощью стандартного массового метода рассчитать среднюю скорость не удалось на всём протяжении испытаний, поскольку, несмотря на высокую точность лабораторных аналитических весов и увеличенную по сравнению с образцами для КЛСМ площадь, потеря металла оказалась ниже чувствительности прибора (0,0001 г).

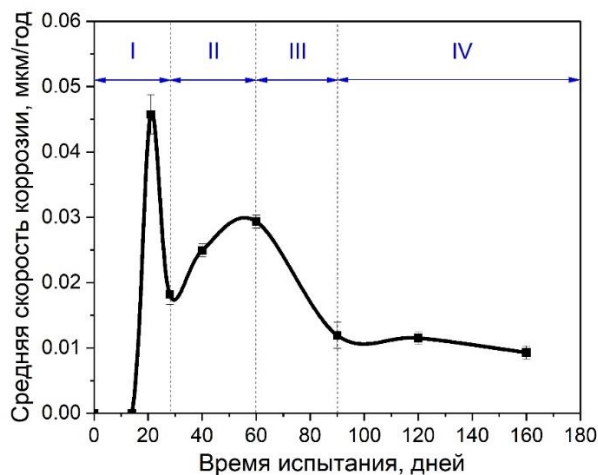


Рисунок 13 – Скорость общей коррозии алюминия в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде, определенная методом КЛСМ

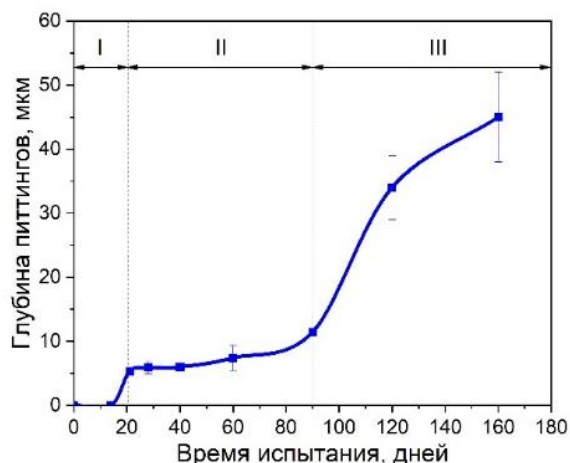


Рисунок 14 – Зависимость максимальной глубины питтинга от времени выдержки в коррозионной среде

Полученные с помощью КЛСМ данные по максимальной глубине питтингов, вызванных коррозией алюминия, свидетельствуют о бимодальной функции изменения скорости локальной коррозии во времени, вопреки классическим представлениям о степенной функции (рис. 14).

Установлено, что кинетика развития общей и локальной скоростей коррозии (рис. 15) на первом этапе испытаний (до 28 суток) происходит практически идентично: сначала наблюдается резкое увеличение скорости, а затем такое же резкое снижение. Рост – связан с появлением большого количества мелких питтингов, а спад – с их пассивацией вследствие образования продуктов коррозии. На следующем этапе (28-60 суток) общая скорость коррозии начинает снова

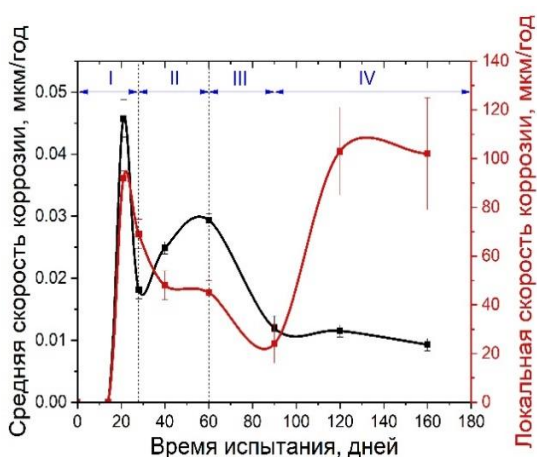


Рисунок 15 – Скорость локальной и общей коррозии в зависимости от времени экспозиции

расти, а локальная – стабилизируется. Данный факт объясняется зарождением большого количества новых питтингов, которые оказывают вклад в общую коррозию, но практически не влияют на локальную из-за своей малой глубины. На третьем этапе (60-90 суток) обе скорости снова достаточно резко снижаются, из-за пассивации новой порции питтингов. После 90 суток скорость общей коррозии стабилизируется (в единицу времени корродирует одинаковый объем металла), но сначала (в период от 90 до 130 суток) происходит это исключительно за счет углубления самых глубоких питтингов, а после 130 суток – за счет равномерного роста вглубь и в ширину всех существующих питтингов.

В разделе 4.3 на примере промышленного сплава ZK60 проведено сравнение оценки скорости коррозии, выполненное по разработанной методике с использованием КЛСМ и со стандартными регламентированными методами (массовым и по выходу водорода), которое показало хорошую сходимость результатов между собой (рис. 16). Разность между значениями не превысила 10%.

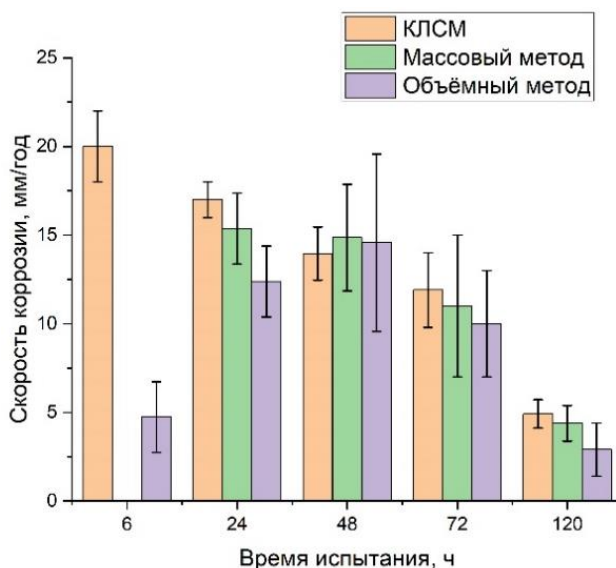


Рисунок 16 – Зависимости скорости коррозии от времени испытания сплава ZK60, полученные по методам КЛСМ, весовому и по выходу водорода

Основные выводы

1. В рамках выполнения диссертационного исследования разработаны методические процедуры, обеспечивающие получение качественных 3D сканов поверхности разрушения с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии при следующих оптимальных режимах: объектив типа MPLAPON20XLEXT (400x, поле зрения 640x640 мкм, рабочее расстояние 1 мм, апертура 0,6), шаг сканирования 0,8 мкм, цифровой фильтр «pre-measurement» (устранение шума путем обнаружения и интерполяции выбросов неравномерности данных с поверхности).

2. Разработан и запатентован количественный параметр – «характеристическая площадь поверхности» R_s , характеризующий степень вязкости (хрупкости) поверхности разрушения. На примере стали 10 экспериментально установлено, что в зависимости от температуры испытаний поведение R_s хорошо коррелирует с ударной вязкостью.

3. Установлено, что предварительная пластическая деформация низкоуглеродистой стали приводит к увеличению кривизны и среднего угла разориентировки фасеток скола, а также характеристической площади поверхности излома, сформированной в процессе разрушения образцов при ударном нагружении при температуре жидкого азота.

4. Разработаны основы методики количественной оценки коррозионной повреждаемости металлических материалов, содержащие оптимальные параметры сканирования и методические аспекты пробоподготовки (материал заливки, форма и размеры образца), позволяющие прецизионно реконструировать морфологию поверхности материалов, пораженной коррозией.

5. Применение метода КЛСМ для оценки коррозионных повреждений позволяет в отличие от большинства стандартных методов получать количественные данные не только по равномерной (общей), но и локальной скорости коррозии.

6. Высокая разрешающая способность по оси Z позволяет методу КЛСМ надежно идентифицировать первые очаги коррозии чистого алюминия значительно раньше гравиметрического метода, благодаря чему установлено, что функция изменения скорости локальной коррозии во времени для чистого алюминия имеет бимодальный характер, вопреки классическим представлениям о степенной функции.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК РФ, Scopus и Web of Science

1. Мерсон Е.Д., Данилов В.А., Мерсон Д.Л. Количественный анализ изломов при помощи конфокальной лазерной сканирующей микроскопии / Мерсон Е.Д., Данилов В.А., Мерсон Д.Л. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2015. – № 4 (34). – С. 68–75. (ВАК)

2. Merson E., Kudrya A.V., Trachenko V.A., Merson D., **Danilov V.**, Vinogradov A. The use of confocal laser scanning microscopy for the 3d quantitative characterization of fracture surfaces and cleavage facets / Merson E., Kudrya A.V., Trachenko V.A., Merson D., Danilov V., Vinogradov A. // Procedia Structural Integrity. – 2016. – Vol. 2. – pp. 533–540. (SCOPUS)

3. Merson E., Kudrya A.V., Trachenko V.A., Merson D., **Danilov V.**, Vinogradov A. Quantitative characterization of cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture surfaces with the use of confocal laser scanning microscopy / Merson E., Kudrya A.V., Trachenko V.A., Merson D., Danilov V., Vinogradov A. // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 665. – pp. 35–46. (SCOPUS, Web of Science)

4. Merson E., **Danilov V.**, Merson D., Vinogradov A. Confocal laser scanning microscopy: the technique for quantitative fractographic analysis / Merson E., Danilov V., Merson D., Vinogradov A. // Engineering Fracture Mechanics. – 2017. – Vol. 183. – pp. 147–158. (SCOPUS, Web of Science)

5. Merson E.D., **Danilov V.A.**, Linderov M.L., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. Assessing fracture surface ductility by confocal laser scanning microscopy / Merson E.D., Danilov V.A., Linderov M.L., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. // Procedia Structural Integrity. – 2018. – Vol. 13. – pp. 2152–2157. (SCOPUS)

6. **Данилов В.А.**, Мерсон Д.Л. Количественная оценка скорости коррозии металлических материалов с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии / В.А. Данилов, Д.Л. Мерсон // Письма о материалах. – 2021. – Т.11. – №3. – С.291-297 (ВАК, SCOPUS)

7. **Danilov V.A.**, Merson D.L. On the quantitative assessment of corrosion damages of aluminum at the early stages using confocal laser scanning microscopy/V.A. Danilov, D.L. Merson // Letters on Materials. – 2022. – Т. 12. – №3., pp. 261-265 (ВАК, Scopus)

Публикации в других изданиях:

1. **Патент № 2623711** Российская Федерация, МПК G01N 3/30 (2006.01). Способ определения вязкой и хрупкой составляющих деформации в испытаниях на ударный изгиб : № 2016112703 : заявл. 04.04.2016: опубл. 28.06.2017 / **Виноградов А.Ю., Данилов В.А.**, Костин В.И., Мерсон Д.Л., Мерсон Е.Д.; заявитель ТГУ. – 8 с.: ил. – Текст: непосредственный.
2. **Патент № 2725110** Российская Федерация, МПК G01N 17/00 (2006.01). Способ количественной оценки коррозионных повреждений материалов: № 2018118684 : заявл. 21.05.2018: опубл. 29.06.2020 / Мерсон Е.Д., Данилов В.А., Костин В.И., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю.; заявитель ТГУ. – 8 с.: ил. – Текст: непосредственный.
3. Мерсон Д.Л., Мерсон Е.Д., **Данилов В.А.** Уникальные возможности конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для решения задач физического материаловедения / Мерсон Д.Л., Мерсон Е.Д., Данилов В.А. // Перспективные материалы и технологии: материалы симпозиума: в 2 ч. / под ред. чл.-корр. НАН Белоруси В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – Ч.2. – С. 240–242.
4. **Данилов В.А.**, Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Использование конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для решения задач количественной фрактографии / Данилов В.А., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. // 60 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности»: материалы конференции / под редакцией В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2018. – С. 433–435.
5. **Данилов В.А.**, Мягих П.Н., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л. Количественная оценка вязкости излома с использованием параметров, полученных при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа / Данилов В.А., Мягих П.Н., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л. // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума, Брест, 27-31 мая 2019 г. / под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2019. – С. 611–613.
6. **Данилов В.А.**, Мерсон Д.Л. Оценка коррозионной повреждаемости металлических материалов с использованием конфокальной лазерной сканирующей микроскопии / Данилов В.А., Мерсон Д.Л. // Уральская школа молодых металловедов Ural school for young metal scientists : сборник материалов XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых (Екатеринбург, 3–7 февраля 2020 г.) ; М-во науки и высш. образования РФ. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2020. – С. 496-499.
7. **Данилов В.А.**, Мерсон Д.Л. Исследование морфологии коррозионного повреждения методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии / Данилов В.А., Мерсон Д.Л. // Актуальные проблемы прочности: материалы международной научной конференции, Витебск, 25-29 мая 2020 года / под ред. В.В. Рубаника. - Молодечно: Типография «Победа», 2020. – С. 345–346.
8. **Данилов В.А.**, Мерсон Д.Л. Совершенствование методики оценки коррозионных повреждений металлических материалов с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии/Данилов В.А., Мерсон Д.Л.// Физическое материаловедение : X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года) ; Актуальные проблемы прочности : LXIII Международная конференция, посвященная 70-летию Тольяттинского государственного университета (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года) : сборник материалов / ответственный редактор Д.Л. Мерсон. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2021. – С. 277 – 278.
9. **Данилов В.А.**, Мерсон Д.Л. О возможности определения коррозионных повреждений алюминия на ранних стадиях коррозии с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии/Данилов В.А., Мерсон Д.Л.// Физическое материаловедение : X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года) ; Актуальные проблемы прочности : LXIII Международная конференция, посвященная 70-летию Тольяттинского государственного университета (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года) : сборник материалов / ответственный редактор Д.Л. Мерсон. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2021. – С. 275-276.

10. Данилов В.А., Мерсон Д.Л. Количественная оценка влияния предварительной пластической деформации на характеристики хрупкого излома с помощью метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии/Данилов В.А., Мерсон Д.Л.//Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов: XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (Москва, 29–31 августа 2022 года): сборник тезисов. – Москва: ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2022. – С. 62-63.

Научное издание

Данилов Владимир Алексеевич

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук на тему:

«Применение конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для количественной оценки характеристик коррозии и поверхности разрушения»

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 № 13 от «27» сентября 2022 г.)

Формат 60 x 84 1/16. Набор компьютерный.

Усл. печ. л. 1,00. Тираж 100 экз. Заказ №xxx.

Отпечатано в типографии «Бизнес Принт» 445020, Самарская обл., Тольятти, ул. Белорусская, 21