

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

на правах рукописи

Данилов Владимир Алексеевич

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

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор

Мерсон Дмитрий Львович

Содержание

Введение.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Исследование повреждённой поверхности.....	13
1.2 Фрактография.....	16
1.2.1 Световая микроскопия и визуальный анализ	16
1.2.2 Сканирующая электронная микроскопия	18
1.2.2.1 Стереометрия	21
1.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия	22
1.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия.....	24
1.2.5 Профилометрия	27
1.2.6 Количественная фрактография	29
1.3 Коррозия	35
1.3.1 Визуальный осмотр	36
1.3.2 Индикаторный метод	37
1.3.3 Изменение механических свойств при растяжении	38
1.3.4 Гравиметрический метод.....	38
1.3.5 Объёмный метод.....	41
1.3.6 Электрохимические методы.....	45
1.3.6.1 Электрохимические методы постоянного тока.....	45
1.3.6.2 Электрохимические методы переменного тока	51
1.3.6.3 Локализованные электрохимические методы исследования	54
1.3.7 Применение микроскопии для исследования морфологии коррозии ..	56
1.3.7.1 . Оптические методы исследования	56
1.3.7.2 Атомно-силовая микроскопия	57

1.3.7.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	58
1.3.7.4 Просвечивающая электронная микроскопия	59
1.4 Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия	60
1.5 Выводы	63
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	65
3 КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНИКИ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ	77
3.1 Разработка методики съёмки и обработки изображений.....	77
3.1.1 Выбор объектива и увеличения.....	77
3.1.2. Выбор фильтра для обработки изображений.....	81
3.1.3. Шаг сканирования вдоль оси Z	83
3.1.4. Сравнение рельефов вязкого и хрупкого изломов с помощью КЛСМ	84
3.2 Оценка вязкой составляющей поверхности разрушения низкоуглеродистой стали с помощью метода КЛСМ	86
3.3 Определение температуры вязко-хрупкого перехода с помощью метода КЛСМ	91
3.4 Разработка методики расчёта углов разориентировки фасеток скола	93
3.5 Оценка характеристик элементов поверхности излома с использованием данных КЛСМ	95
3.5.1 Микроструктура и механические свойства.....	95
3.5.2. 2D качественный анализ поверхности разрушения	96
3.5.3. Трёхмерный качественный анализ поверхности разрушения	99
3.5.4. Трёхмерный количественный анализ поверхности разрушения	101
3.5.5. Количественный анализ граней.....	102

3.6 Влияние предварительной пластической деформации на кривизну и угол разориентировок скола	104
3.7. Выводы к главе 3	108
4 ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ	110
4.1 Разработка процедур проведения коррозионных испытаний и съемки поврежденной поверхности для магниевых сплавов	111
4.1.1 Вычисления объёма потерянного металла	111
4.1.2 Количественная оценка коррозионного повреждения	112
4.1.3 Подбор реактива для удаления продуктов коррозии	113
4.1.4. Выбор заливки образца	114
4.1.5. Влияние геометрии образцов	118
4.1.6. Влияние размера образца	119
4.1.7 Сходимость результатов измерения скорости коррозии методом КЛСМ с весовым методом	120
4.2. Применение метода КЛСМ для количественной оценки коррозионных повреждений алюминия на ранних стадиях	122
4.2.1. Средняя скорость коррозии	122
4.2.2. Локальная скорость коррозии	124
4.2.3. Кинетика развития общей и локальной скоростей коррозии	127
4.3. Сравнение результатов оценки скорости коррозии методом КЛСМ со стандартизированными методиками	128
4.4 Выводы к главе 4	131
Заключение	134
Основные выводы	135

Список литературы	138
Приложение А	163

Введение

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, поврежденная 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 V. 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.

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 и 2021 г.); 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 целей 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, РНФ 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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Исследование повреждённой поверхности

Повреждённая поверхность различных материалов, без сомнения, изучалась на протяжении всей истории человечества, вероятно, начиная с наблюдений за инструментами каменного века [1]. В 16-18 вв макроскопический вид поверхностей разрушения использовали для оценки качества металлических материалов. Наиболее заметными из которых являются исследования Реомюра в 1722 году [2], который описал семь классов железа, в соответствии с их поверхностью излома, где например, первый тип демонстрировал «...очень блестящие белые пластинки, которые кажутся множеством маленьких зеркал неправильной формы».

Почему важен анализ поверхности?

Физические свойства твердого тела включают механические, термические, электрические и оптические свойства, и, как правило, объемные свойства определяют использование этого материала для конкретного применения. Однако именно от поверхности или самого внешнего слоя атомов твердого тела во многом зависит, как этот материал взаимодействует с окружающей средой и как он ведет себя по назначению. На самом деле поверхность твёрдого тела, пожалуй, самая важная область материала. Поверхность — это самый внешний слой любого физического объекта, это часть объекта, которую наблюдатель может воспринимать с помощью зрения и осязания, и это часть, с которой в первую очередь взаимодействуют окружающие материалы. Самая внешняя часть материала является чрезвычайно важным компонентом, отвечающим за межфазные характеристики, такие как химическая активность, адгезия, смачиваемость, электрические свойства, оптические свойства, коррозионная стойкость, трение, биосовместимость материала и т.д.

О важности анализа поверхности говорит тот факт, что он применяется почти во всех областях науки и техники, и практически ни одно исследование и экспертиза не обходится без исследования особенностей поверхности.

В медицине и биологии. Различными методами анализа поверхности изучались поверхности микробных клеток [3], определялись размеры размеров ДНК [4], а также оценивались тонкие структуры поверхности контакта кость-имплантат у человека [5].

В археологии и геологии. В работе [6] проведено исследование износа каменных орудий для лучшего понимания, как они использовались в древности. В работе Сейедолали [7] был исследован кварц различных магматических пород.

В криминалистике. Определение характерных следов на гильзах является распространённой операцией в криминалистике [8].

Электроника и микроэлектроника. В работах [9, 10] метод анализа поверхности применён для выявления различных повреждений в ультразвуковых датчиках при их производстве.

При исследовании покрытий и плёнок. В работе [12] исследовался процесс затвердевания тонкоплёночных покрытий и фиксировалось изменение их свойств, а также взаимодействие частиц в процессе затвердевания.

Наноматериалы. При рассмотрении нанообъектов по мере уменьшения их размера процент поверхности по отношению к объёму увеличивается и будет оказывать большее влияние на свойства материала. В работе [13] показано применение просвечивающей электронной микроскопии для характеристики наночастиц и нанопроволоки.

В области материаловедения распространённой и важной задачей является анализ поверхности разрушения (изломов) различных материалов и исследование морфологии металлов и сплавов после коррозионных испытаний.

Фрактографический анализ (или анализ изломов) – это первый и обязательный этап исследований, который должен выполнить эксперт лаборатории при установлении причин разрушения материала. Визуальное изучение поверхности разрушения позволяет установить место начала разрушения, предположить характер его дальнейшего протекания, сделать суждение о степени пластичности материала и о возможных структурных дефектах, приведших к зарождению и развитию трещин [14, 15].

Применение анализа поверхности при исследовании коррозии является ещё одной важной задачей в материаловедении. Например, особое внимание ряда научных групп было направлено на исследование прокорродировавшей поверхности, что позволило выявить тип и характер коррозии в работах [16–18], изучить морфологию коррозионных повреждений [19], поверхностное распределение [20], а также изучить продукты коррозии [21, 22]. Всестороннее изучение механизмов коррозии, в том числе на основе исследования поверхности коррозионных повреждений, позволит создать более эффективные средства защиты и на этой основе уменьшить негативное влияние коррозии.

Кроме того, поверхность оказывает влияние на такие факторы как скорость коррозии, каталитическая активность, адгезионные свойства, смачиваемость, контактный потенциал и механизмы разрушения. Модификация поверхности может быть использована для изменения или улучшения этих характеристик. Поэтому для понимания химического состава поверхности материала, исследования эффективности обработки поверхности, разрушения материалов или разработки новых устройств методы анализа поверхности особо актуальны.

По мере того как растет спрос на высокоэффективные материалы, возрастает и важность различного рода обработок поверхности с целью улучшения ее служебных свойств. Поверхность материала является точкой взаимодействия с внешней средой и другими материалами, поэтому многие проблемы, связанные с современными материалами, могут быть решены только на основе глубокого понимания физических и химических взаимодействий, происходящих на поверхности или границах слоев материала. Анализ поверхности материалов и изделий на их основе, безусловно, является областью, в которой технологические потребности стимулируют научный прогресс.

Таким образом, поверхность для современных материалов играет основополагающую роль в их работоспособности, и поэтому чрезвычайно важно иметь методы, позволяющие качественно и количественно оценивать различные характеристики поверхностей.

1.2 Фрактография

1.2.1 Световая микроскопия и визуальный анализ

При визуальном осмотре устанавливают макроориентированность поверхности разрушения, т.е. связь ее с действием нормальных (отрыв) или касательных (срез) напряжений. Визуальный осмотр излома иногда позволяет при достаточно крупнозернистом строении материала (с величиной зерна 50 мкм и более) выявить, как распространяется разрушение: по телу или по границам зёрен. При исследовании эксплуатационного разрушения с помощью визуального осмотра излома и прилежащих участков детали получают основные сведения о характере и причинах разрушения, а также устанавливают место начала разрушения.

Авторами работы [23] описана методика фрактографического исследования без применения каких-либо методов микроскопии. Для этого создавалась особая микроструктура из технически чистого алюминия с размером зерен от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров путем сочетания двух термообработок с промежуточной холодной деформацией. Процедура позволила наблюдать взаимодействие крупных «коротких» трещин с микроструктурой, колебания скорости роста трещины, углы закручивания и наклона плоскости трещины на границах зерен, остановку трещин и разветвление.

Оптическая фрактография предполагает использование оптических микроскопов с увеличением от 100 до 1500х. Рассматриваемый излом не подвергается какой-либо предварительной обработке (полированию или травлению), необходима лишь промывка для удаления постороннего налета. Наибольшие трудности вызывает фокусирование микроплощадок излома, располагающихся, как правило, на разных уровнях и под разными углами. В связи с этим исследования с помощью оптического микроскопа пластичных изломов, имеющих волокнистое шероховатое строение, не эффективны, в отличие от хрупких кристаллических изломов и усталостных изломов.

Авторами [24] удалось установить с применением метода световой микроскопии место зарождения трещины и причину окончательного разрушения детали конструкции аэрокосмической отрасли. В статье отмечено, что применение метода сканирующей электронной микроскопии не всегда возможно из-за связанных с размерами исследуемой детали. Однако задача по поиску места зарождения трещины была успешно решена методом световой микроскопии.

Метод световой микроскопии оказался эффективным и достаточным при анализе поверхности, имеющей трещины после механической обработки керамических материалов [25]. Авторами продемонстрировано, что освещение образца сбоку подчеркнуло много важных особенностей механических повреждений.

В работе [26] с помощью световой микроскопии и с использованием специализированного программного обеспечения исследовались изображения изломов поверхностей чугунов. Качественный анализ выявил, что именно неметаллические включения способствовали разрушению чугуна.

В результате можно отметить, что световой метод оценки поверхности разрушения имеет ряд преимуществ, таких как: простота в использовании, относительная дешевизна, лёгкая пробоподготовка, отсутствие необходимости электропроводности и вакуума. Всё это позволяет приборам данного метода проводить качественный первоначальный анализ изломов и выявлять характерные особенности на поверхности разрушения, которые в дальнейшем возможно более углубленно изучить, например, при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Однако в методе присутствует ряд недостатков, таких как: сравнительно низкое увеличение (до 2000х), небольшая глубина резкости, необходимость в подборе оптимального освещения и невозможность воспроизвести 3D рельеф поверхности.

1.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Электронный микроскоп со значительно большей глубиной резкости изображения, чем оптический, а также высокой разрешающей способностью и возможностью широкого диапазона увеличений представляет собой более совершенный инструмент для изучения поверхностей разрушения [27]. Электронный микроскоп – прибор, позволяющий получать изображения объектов, используя для их освещения электроны. Эти преимущества электронных микроскопов привели к достаточно широкому распространению электронной микроскопии во фрактографии в последние годы [31–33]. Для электронно-фрактографических исследований наиболее широко используется интервал увеличений от 2000 до 15000х. Увеличения от 200 до 500х обычно применяют при обзорном анализе поверхности излома, большие увеличения – при более тонком исследовании. Предел разрешения в электронном микроскопе составляет на практике около 0,5 нм, тогда как для светового микроскопа он равен 250 нм. Несмотря на это, световой микроскоп по-прежнему незаменим как прибор, позволяющий составить общее представление о структуре разрушенного металла, а электронный микроскоп благодаря высокой разрешающей способности позволяет получить более ясное представление о механике процессов разрушения.

Так, авторами [31] отмечается ценность растровой электронной микроскопии (РЭМ) в анализе усталостных разрушений, где применение данного метода позволило выявить специфические фрактографические характеристики, которые дали дополнительную информацию о материале и условиях нагрузки, а также позволили выявить причину разрушения.

Возможности светового и электронного микроскопов хорошо показаны на примере вязкого разрушения на рисунке 1.1 с изображениями, полученными авторами в работе [32]. Можно увидеть, что изображение, полученное со светового микроскопа (рисунок 1.1 а), имеет расфокусировку, поэтому большая часть излома не в фокусе, тогда как изображение, полученное при помощи СЭМ (рисунок 1.1 б) полностью в фокусе.

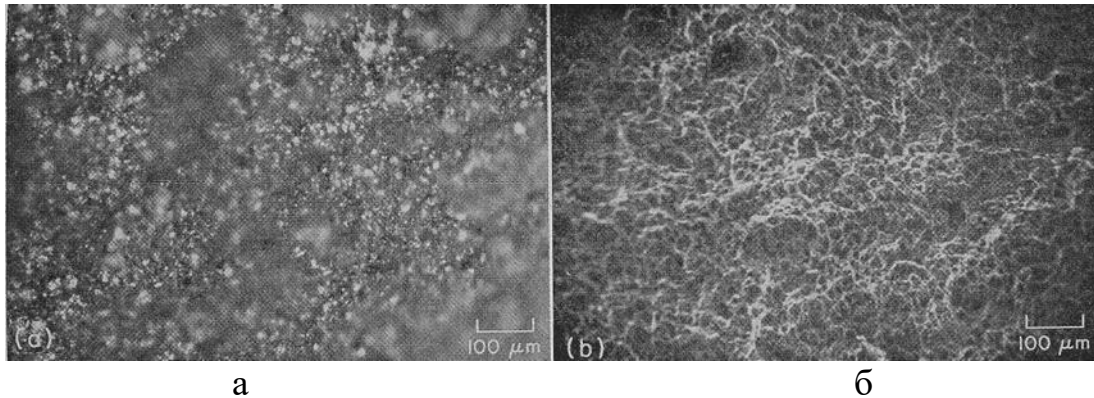


Рисунок 1.1 – Ямки в изломе вязкоразрушенного стального образца:

а – фрактограмма, полученная в световом микроскопе (100х); б – фрактограмма того же излома, что и (а), полученная РЭМ (100х) [32]

Характерными элементами вязкого разрушения, которые четко видны только при больших увеличениях, являются ямки. Поскольку ямки очень малы и требуют для своего обнаружения большого увеличения, их трудно выявить методами световой фрактографии. Большая часть фрактограмм, получаемых с помощью светового микроскопа, при повышении увеличения оказывается не в фокусе. На рисунке 1.2, 1.3 рядом с каждой фрактограммой, полученной с помощью светового микроскопа, находится фрактограмма, полученная с помощью РЭМ, который обеспечивает более четкую картину ямок на поверхности излома и больше получаемой информации с поверхности излома.

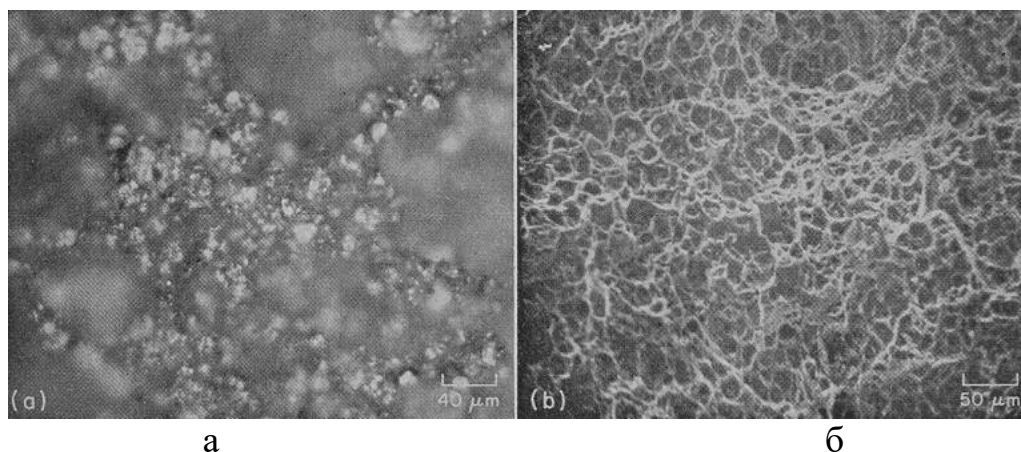


Рисунок 1.2 – Та же сталь и тот же рельеф, что и на рисунке 1.1, но при большем увеличении. Фрактограмма (а), полученная в световом микроскопе (250х), и (б), полученная РЭМ (200х) [32]

На рисунке 1.3 видно, что ещё большее увеличение приводит к полному отсутствию полезной информации на снимке (рисунок 1.3 а).

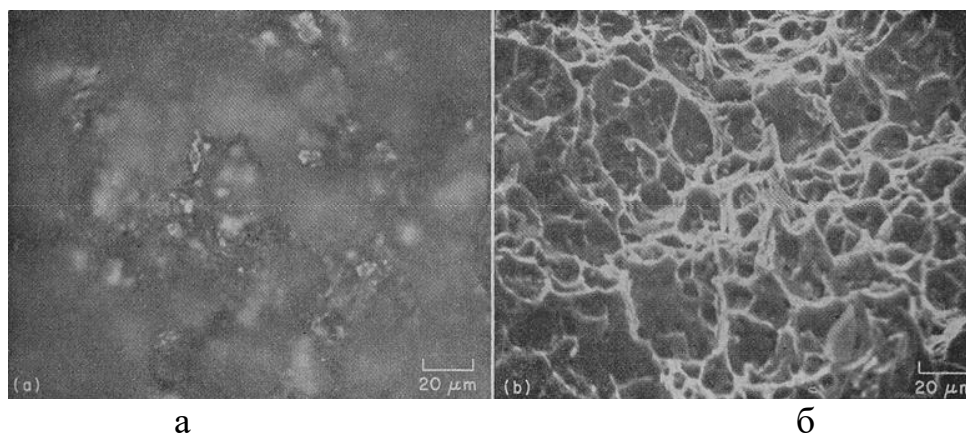


Рисунок 1.3 – Та же сталь и тот же рельеф, что и на рисунке 1.1 и 1.2, но при увеличении 500х: а – световая микроскопия; б – электронная микроскопия [32]

Вместе с тем, сканирующий электронный микроскоп позволяет применять ряд методов тонких исследований, самыми распространенными из которых является рентгеновский микроанализ, дающий возможность определения химического состава микроучастков и частиц. Ещё одним методом является метод дифракции обратного рассеяния электронов. В работе [33] сканирующую

электронную микроскопию и приставку с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) применили для фрактографического анализа области излома сплава $AlSi7Mg0.3$ с модифицированным стронцием. С помощью метода дифракции обратного рассеяния электронов авторами работ [34–36] в сочетании со сканирующей электронной микроскопией была получена дополнительная информация о поверхности разрушения, микроструктуре и ориентации зёрен под поверхностью разрушения, а также информация о текстуре после нагружения.

Сканирующий электронный микроскоп благодаря своим достоинствам, а именно: простота подготовки образцов для исследования, сравнительно большая площадь изучаемой поверхности, большая глубина резкости, возможность наклонять образец в колонне микроскопа и наличие различных приставок, дающих дополнительную информацию, сделало данный прибор хорошим инструментом для решения исследовательских задач, в том числе, для более глубокого и детального выяснения причин разрушения деталей и конструкций. Но помимо достоинств, сканирующая микроскопия имеет и определенные недостатки: необходимость в вакууме и предварительной серьёзной очистке образцов, необходимость покрытия (металлизации) непроводящих образцов, что неизбежно искажает их исходную природу, получаемое псевдотрёхмерное изображение поверхности образца не даёт информацию о характеристиках в направлении оси Z, дороговизна приборов и необходимость в специальных условиях для работы прибора (температура, влажность, отсутствие вибрации и пыли и т.д.).

1.2.2.1 Стереометрия

Как отмечалось выше, СЭМ широко используется для качественного исследования поверхности образцов с использованием вторичных электронов или режимов топографии. СЭМ-изображения характеризуются высоким разрешением (до 10 нм) и большой глубиной резкости. Некоторые сведения об относительной высоте текстуры поверхности можно получить из изображений, полученных с помощью СЭМ, но некоторые данные также могут ввести в заблуждение [60].

Количественные оценки текстуры поверхности с помощью одного сканирования по яркости изображения СЭМ могут оказаться неточными. Главная причина в том, что точную корреляцию между яркостью изображения и высотой поверхности не всегда удаётся точно определить. Амплитуда и частота сигнала изображения могут меняться в зависимости от увеличения и некоторых особенностей исследуемой поверхности. В настоящее время признано, что методы анализа стереоизображений необходимы для количественная оценки текстуры поверхности по СЭМ-изображениям высокого разрешения [60]. Этот метод называется СЭМ-фотограмметрией [60] или СЭМ-стереоскопией [38]. В СЭМ стереоскопические трехмерные изображения текстуры поверхности получаются из двух последовательных СЭМ-изображений. Изображения поверхности, используемые в анализе, получают либо путем наклона образца в колонне микроскопа под известным углом (изображения с большим увеличением) или перемещением образца на известное расстояние (изображения с малым увеличением). Точность СЭМ-стереоскопии в основном ограничивается ошибками при получении стереопарных микрофотографий [60]. Более подробно об этой методике можно найти в [38, 60]. Метод стереоскопии СЭМ, хотя и хорошо известен, не получил широкого распространения из-за ошибок в программах сопоставления изображений и длительных вычислений, необходимых для получения трехмерного изображения поверхности [26, 38, 61].

1.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Применение просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) для изучения поверхностей изломов и связанных с ними явлений позволяет получить увеличение и глубину резкости намного больше, чем это возможно при использовании света (оптического) микроскопа. В результате была получена новая информация о микромеханизмах процессов разрушения в 1960-х годах, когда трансмиссионный электронный микроскоп был основным инструментом для изучения изломов. Однако из-за проблем, вызванных необходимостью подготовки копий (реплик) поверхности излома и тем, что произошли усовершенствования в

сканирующем электронном микроскопе, исследования разрушения с помощью ПЭМ и связанные реплики в настоящее время ограничиваются случаями, когда увеличения и разрешающей способности СЭМ недостаточно, например, при исследовании очень тонких усталостных бороздок [37].

В работе [38] наблюдали за репликами с помощью ПЭМ высокого разрешения. Было показано, что каждая полоса образуется в результате одного цикла нагрузки, при этом расстояние между полосами увеличивается с увеличением ΔK (рисунок 1.4 а). При более высоких увеличениях одна сторона пилообразного профиля была довольно гладкой, тогда как другая сторона имела «смятый вид», и, кроме того, часто присутствовали наноразмерные ямки (наложенные на бороздки) (рисунок 1.4 б) [38].

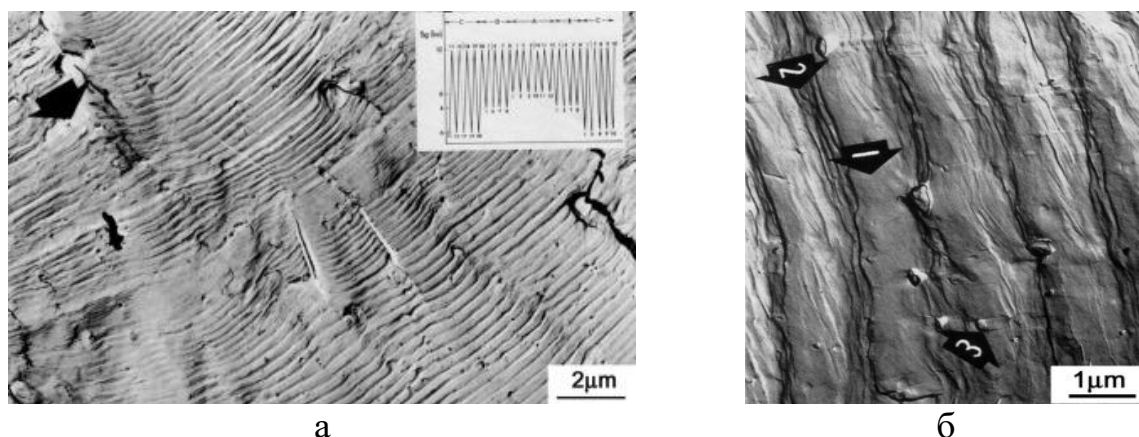


Рисунок 1.4 – ПЭМ снимок поверхности усталостного излома алюминиевого сплава, испытанного на воздухе (а) и ПЭМ снимок вязких бороздок на поверхности при усталостном изломе алюминиевого сплава при большем увеличении (б) [37]

Просвечивающий электронный микроскоп — это рабочий инструмент для фрактографического анализа поверхности разрушения благодаря большим увеличениям (более миллиона раз) и высокому разрешению. С помощью данного метода возможно предоставление кристаллографических и атомных данных об образце. Однако недостатки метода ПЭМ существенно ограничивают использование данного метода во фрактографическом анализе. Приборы данного

метода дороги, требуют специального помещения и обслуживания, чувствительны к внешнему воздействию, вибрации и наличию электромагнитных полей. Пробоподготовка достаточно трудоёмка и требует дополнительного оборудования. Некачественная пробоподготовка приводит к артефактам в репликах, затрудняя их интерпретацию. Исследуемые образцы должны быть электронно-прозрачны, способны выдержать вакуумную камеру и достаточно малы, чтобы поместиться в неё. Эксплуатация и анализ требуют от оператора специальной подготовки.

1.2.4 Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) — метод для получения изображения поверхности и её локальных характеристик. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом, что позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. [39].

Отличительной особенностью СЗМ является наличие зонда, системы перемещения зонда относительно образца по 2-м (X-Y) или 3-м (X-Y-Z) координатам и регистрирующей системы. Регистрирующая система фиксирует значение функции, зависящей от расстояния зонд-образец. В качестве системы обратной связи чаще всего используется пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор [40].

Основными типами сканирующих зондовых микроскопов являются (рисунок 1.5): атомно-силовая микроскопия; сканирующая туннельная микроскопия; ближнепольная оптическая микроскопия [41].

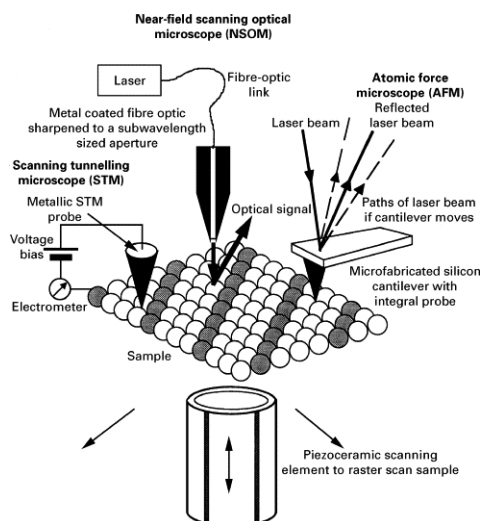


Рисунок 1.5 – Принцип получения данных с поверхности с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии (атомно силовой, сканирующей туннельной и ближнепольной оптической микроскопии) [42]

Работа сканирующего зондового микроскопа основана на взаимодействии поверхности образца с зондом (кантилевер, игла или оптический зонд). При малом расстоянии между поверхностью и зондом действие сил взаимодействия (отталкивания, притяжения и других сил) и проявление различных эффектов (например, туннелирование электронов) можно зафиксировать с помощью современных средств регистрации. Для регистрации используют различные типы сенсоров, чувствительность которых позволяет зафиксировать малые по величине возмущения [43].

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) — для получения изображения используется туннельный ток между зондом и образцом, что позволяет получить информацию о топографии и электрических свойствах образца. Атомно-силовой микроскоп (АСМ) — регистрирует различные силы между зондом и образцом. Позволяет получить топографию поверхности и её механические свойства. Сканирующий ближнепольный микроскоп (СБОМ) — для получения изображения используется эффект ближнего поля [44].

В настоящий момент в большинстве исследовательских лабораториях сканирующая зондовая и электронная микроскопия используются как

дополняющие друг друга методы исследования в силу ряда физических и технических особенностей [45].

Различные методы СЗМ применяются для характеристики поверхности изломов. В работе [46] проведён фрактографический анализ с использованием АСМ для оценки вязкости разрушения керамики Si–C–N.

СТМ применен в работе [47]. Поверхности хрупкого излома при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) и температуре жидкого азота (-196°C) для монокристалла молибдена наблюдали с помощью СТМ и СЭМ. Полученные СТМ-изображения показали, что на поверхности излома образовались мелкие ступени скола.

Реже используется метод СБОМ. В работе [48] авторы в результате картирования топографии, локального отражения от поверхности и локального измерения преобразования света обнаружили дефекты с разрешением 250 нм в монокристаллическом кремнии.

В сравнении с РЭМ сканирующий зондовый микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который даёт псевдо трёхмерное изображение поверхности образца, СЗМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, в общем случае СЗМ позволяет получать изображение как проводящей, так и непроводящей поверхности, тогда как для изучения непроводящих объектов с помощью РЭМ необходимо металлизировать поверхность порой при помощи дополнительных устройств. Для работы с РЭМ необходим вакуум, в то время как большая часть режимов СЗМ предназначена для исследований на воздухе. Благодаря этому с помощью СЗМ возможно изучать материалы и биологические объекты в нормальных для этих объектов условиях.. СЗМ способен дать более высокое разрешение, чем РЭМ. Так, было показано, что СЗМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума при отсутствии вибраций. Сверхвысоковакуумный СЗМ по разрешению сравним с просвечивающим электронным микроскопом, что отмечено в работе [49].

К недостатку СЗМ при его сравнении с РЭМ следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности

размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У СЗМ максимальный перепад высот составляет несколько микрометров, как правило не более 25 мкм, а максимальное поле сканирования, в лучшем случае, порядка 150×150 мкм. Другая проблема заключается в том, что качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда или его повреждении приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Нелинейность, гистерезис и ползучесть пьезокерамики сканера также являются причинами сильных искажения СЗМ-изображений. Кроме того, часть искажений возникает из-за взаимных паразитных связей, действующих между X, Y, Z-манипуляторами сканера. Некоторые СЗМ вместо сканера в виде пьезотрубки используют XY и Z-элементы, механически несвязанные друг с другом, что позволяет исключить часть паразитных связей [42].

Ещё одним недостатком является то, что снятое на сканирующем зондовом микроскопе изображение трудно поддается расшифровке из-за присущих данному методу искажений. Практически всегда результаты первоначального сканирования нуждаются в математической обработке.

1.2.5 Профилометрия

Метод профилометрии и первый прибор профилометр для его реализации были изобретены в США в 1933 году (Аббот и Ф. Файерсон) [50, 51]). В СССР производство профилографов-профилометров началось в 50-х годах 20-го века [52]. Профилометрия подразделяется на две категории: оптическая и контактная [53].

Контактная профилометрия – это стандартный метод, применяемый для образцов с гальваническим покрытием или отполированной поверхностью. Его применяют, например, в гальваническом цехе, чтобы определить, улучшилась ли текстура поверхности, стала ли она более гладкой после обработки или нанесения покрытия. В контактных приборах для исследования поверхности используется

игла. По мере перемещения иглы по рельефу поверхности ее отклонения вверх и вниз измеряются и записываются.

Авторами [54] применена методика контактной профилометрии для исследования изломов крупнозернистых спеченных карбидов. Было установлено, что изломы характеризовались большим профильным развитием, в то время как изломы мелкозернистых марок образовали изломы менее развитые по высоте.

К положительным свойствам контактной профилометрии можно отнести: легкость в использовании прибором, высокую скорость считывания участка поверхности и определения параметров шероховатости, относительно недорогую стоимость устройства и возможность проведения замеров за рамками специализированной лаборатории.

К отрицательным моментам контактной профилометрии можно отнести то, что при считывании поверхности алмазная игла может повреждать (царапать) исследуемую поверхность, получение результатов в виде двухмерных параметров шероховатости, невозможность измерения сильно развитых участков поверхности по оси Z. Метод контактной профилометрии имеет также ограничения, связанные с разрешением метода из-за геометрических размеров иглы профилографа (радиус закругления 10 мкм), так как в случае близко расположенных микронеровностей зонд профилометра, скользя по их вершинам, будет передавать только общий контур рельефа.

Оптические средства измерения – это интерференционные приборы, предоставляющие трехмерное изображение поверхности и данные о ее шероховатости. Важное преимущество интерференционных приборов заключается в том, что для формирования изображения в них используется отражение белого света от поверхности. Это обеспечивает неразрушающий метод исследования поверхности. Такой метод важен при исследовании мягких материалов, таких как латунь, которые может повредить игла [55].

Из-за возможности бесконтактного воссоздания 3D рельефа поверхности, многими авторами использовался оптический профилометр как инструмент для исследования поверхности разрушения. В работах [56, 57] с помощью оптической

профилометрии усталостное разрушение охарактеризовано посредством средней шероховатости и фрактальной размерности и влияния данных параметров на усталостную долговечность.

Достоинствами метода является возможность получения 3D рельефа поверхности, высокая чувствительность метода, хорошее разрешение: разрешение по вертикали обычно находится в диапазоне от 0,01 до 0,10 нм [58]. Недостатком этого метода является достаточно высокое требование к качеству рассматриваемой поверхности, в частности её ограниченность при анализе затемненных поверхностей из-за тяжести распознавания объектов, находящихся на поверхности, т.е. образец должен иметь достаточную отражательную способность, чтобы получить сигнал [59, 60].

1.2.6 Количественная фрактография

Поверхность разрушения создается процессами деформации и разрушения, действующими в различных масштабах длины от нанометров до миллиметров. Морфология и топография поверхности излома обычно определяются микроструктурой материала и механизмами разрушения. Поэтому количественная характеристика поверхности излома может предоставить полезную информацию о микроструктурных особенностях и механизмах разрушения, определяющих разрушение материала. Цель количественной фрактографии состоит в том, чтобы описать геометрические признаки топографических и микроструктурных особенностей, присутствующих на поверхности разрушения в количественном выражении, таких как размер, длина, площадь, интервал, ориентация и т.д. [61]. В 1940-х годах поверхности изломов изучались с помощью световой микроскопии [62]. Такие наблюдения были полезны для качественного описания топографии поверхности разрушения. Однако малое увеличение и глубина резкости ограничивали возможности при определении количественных характеристик поверхности разрушения.

Самые ранние попытки количественного подхода к фрактографии были связаны с описанием индивидуальных признаков поверхности разрушения. Простые измерения высоты, глубины или разделения могут быть выполнены с помощью затенения, стереоскопии или интерферометрии [63–65]. Ясно, что эти методы были применимы только к простейшим геометрическим фигурам, таким как пики и впадины над плоским фоном. Ранние оптические исследования поверхностей изломов, проведенные Карлом Цапффе, внесли значительный вклад в качественное знание геометрии трещин [62]. Однако низкие увеличения и неудовлетворительная глубина резкости ограничивает полезность этой техники. С появлением реплик изломов и просвечивающего электронного микроскопа большие успехи были достигнуты в разрешении мелких деталей и при более высоких увеличениях [66–68]. Количественная оценка все еще ограничивалась более примитивными измерениями и применялась в основном к проецируемому изображению (или фотографиям) реплики [69]. Широкая доступность СЭМ открыла новые возможности к пониманию структуры трещин. Исследователи все чаще использовали количественные измерения на микрофотографиях СЭМ. Так, в работе [70] горячекатаные феррито-перлитные конструкционные стали были подвергнуты количественному исследованию с применением СЭМ для понимания микрохарактеристик разрушения. В ходе анализа определялись длины трещин, оценивалась зона пластичности и углы наклона боковой поверхности, что привело к лучшему пониманию процессов, происходящих на поверхности разрушения. Хотя прямые измерения этих проецируемых изображений не дают правильных результатов пространственной информации, был сделан большой шаг вперед в направлении количественной оценки. Подробный обзор вклада Карла Цапффе в современную фрактографию и развитие просвечивающих и сканирующих электронных микроскопов и их применение к изучению разрушения представлено в статье «История фрактографии» [62].

Основная проблема количественной оценки поверхности разрушения является очень общей. Площадь поверхности излома должна быть известна, чтобы применять числа к компонентам, которые составляют неплоскую поверхность. Как

только площадь определена, предпочтительно с помощью довольно простой и прямой процедуры, можно определить другие интересующие величины на поверхности трещины.

Как указывалось выше, современные, более известные методы исследования поверхности трещины основаны на проецировании изображений (изображение СЭМ), стереоскопических методах (включая фотограмметрию) и построении профилей (полученных с поверхности трещины). Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Исследователю поверхности разрушения нужна процедура, которая будет учитывать сложные и неровные поверхности излома, встречающиеся в металлах и сплавах. Это важнейшее требование сразу же сужает выбор подходящих экспериментальных методов [62].

Часть исследователей использовала характеристики, полученные с профилей поверхности [71–74], включая параметры шероховатости R_l (параметр линейной шероховатости), R_p (максимальная высота пика профиля), и фрактальную размерность D [75]. Был получен ряд уравнений, которые связывают параметры шероховатости профиля R_l и R_p с параметром шероховатости поверхности R_s и, следовательно, с изломом.

Авторами работ [76–78] применяется подход, основанный на математических отношениях, которые преобразуют угловое распределение линейных элементов в профиле в угловое распределение граней в трехмерном пространстве образца.

Как отмечается в работах [79, 80], где предложены соотношения, включающие параметры шероховатости и фрактографические измерения или модели, могут быть некорректны. Более того, следует с осторожностью использовать другие уравнения, в которых используются случайно ориентированные элементы поверхности, если только предположение о случайности не может быть оправдано [83, 84]. Предложенные отношения представляют собой лишь тривиальное решение нереального условия. Следует также отметить, что измерения с помощью СЭМ, которые не были скорректированы в направлении Z , могут иметь ошибки более $\pm 50\%$, в зависимости

от измеряемой величины [81, 82]. Авторы [81] отмечают, что предстоит проделать значительную работу, прежде чем можно будет эффективно оценить области фасеток и ямок, расстояния между штрихами, расстояния между частицами, длину пути трещины и другие особенности поверхности разрушения.

Количественное описание поверхности излома с помощью фрактальной размерности и поверхностной шероховатости было предложено в работе [83]. Трёхмерный геометрический анализ был применен для количественной оценки поверхностей по высоте с учетом данных, полученных методом стереосъёмки ударного излома стали SS400. Обнаружены характерные картины поверхности разрушения с помощью карты фрактальной размерности (FDM) и поверхностной карты шероховатости (SRM). Обнаруженные ступени разного размера были связаны с ручьистым изломом или трещинами на границах зерен феррита на поверхности квазискола, а также со стенками ямок или ступенями сдвига на вязкой поверхности разрушения

В теоретической работе [84, 85] авторы применили основные уравнения стереологии, а также привели количественные параметры описания морфологии поверхности разрушения для различных поверхностей (плоская, сложная, ступенчатая поверхность и т.д.). В качестве параметра предложена величина объёмной доли пустот на пути распространения трещины (V_v), поверхностная доля пустот (S_s) и максимальная высота профиля. Авторами приводятся ряд уравнений отношения V_v и S_s , однако, часть уравнений применима только для медленного роста трещины и небольшой объёмной доли пустот, другие уравнения для промежуточных скоростей роста трещины, высоких скоростей и большой доли пустот. Таким образом отсутствует единый и универсальный параметр.

Профессор Кудря А.В. с соавторами провели исследования поверхности вязкого разрушения с помощью количественной фрактографии [86–88]. В качестве меры описания вязкого излома были выделены такие информативные элементы как глубина, диаметр ямки (части слившихся пор) и толщина перемычки между смежными ямками. Авторами отмечается, что полученные результаты позволили достаточно надежно выделить в рельефе вязких изломов особенности их строения,

необходимые для уточнения механизма протекания вязкого разрушения и определения наблюдаемых различий в энергоёмкости вязкого разрушения (с привязкой к структуре). Было показано, что доля, занимаемая перемычками в вязких изломах, связана с уровнем ударной вязкости исследуемых в работе сталей. В работах отмечено, точность преобразования стереопары в карту рельефа методами классической стереофотограмметрии в значительной мере зависит от степени надёжности предварительного визуального опознавания и выделения на обеих снимках достаточного числа достоверно совпадающих точек. При «невыразительном пейзаже», например, транскристаллитное разрушение (скол и квазискол) это может быть недостаточно надёжно. Возможны другие источники погрешностей: неравномерность контраста исходных изображений объекта, различное положение объекта и приемника (при съёмке стереопары), дефокусировка изображений.

Благодаря новым достижениям в области анализа изображений и, в частности, инструментам машинного обучения, которые становятся более доступными и надёжными, теперь возможно автоматизировать процесс извлечения значимой информации из изображений поверхности трещины. В работе [89] предлагается метод выявления и количественной оценки относительного появления межкристаллитных и трансгранулярных событий разрушения по изображениям СЭМ. В работе количественно описываются относительные доли площадей транскристаллитных и межкристаллитных режимов распространения трещин, полученные в результате экспериментов и численного моделирования. На рисунке 1.6 представлены результаты работы данного метода, где области зелёного цвета соответствуют транскристаллитному разрушению, синие – интеркристаллитному разрушению, серому цвету соответствуют необработанные зоны излома. Авторами отмечается хорошая точность определения зон различного разрушения и перспективность данного метода при исследовании вязкого и усталостного разрушения. В то же время предварительное обучение, фильтрация, необходимость в качественных сканах с помощью РЭМ и наличие неопределённых зон на изломе затрудняет применение данного метода.

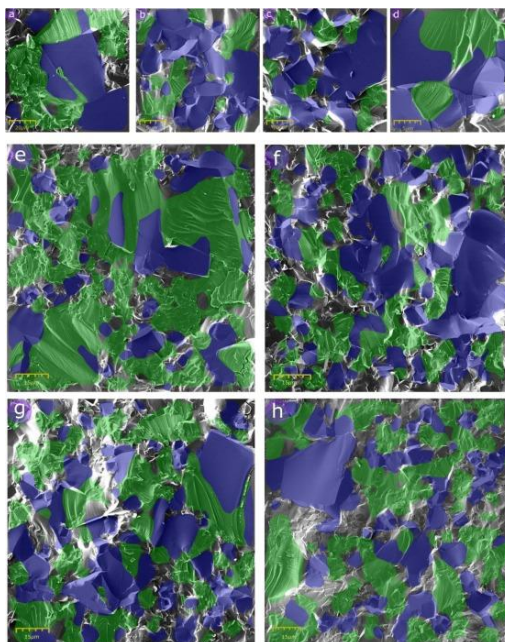


Рисунок 1.6 – Результаты классификации алгоритма для 8 изображений, выбранных из тестового набора данных. Области синего цвета были идентифицированы как межгранулярные, тогда как области зеленого цвета соответствуют трансгранулярным [89]

Некоторые из первоначальных подходов к автоматизации извлечения фрактографических признаков использовали компьютерное зрение и методы обработки изображений для классификации и описания изображений трещин, полученных с помощью оптической микроскопии или СЭМ. Статья авторов Ху и др. [90] посвящена использованию алгоритмов обнаружения краев и обнаружению пиков для определения роста усталостной трещины по изображениям разрушения с помощью оптического микроскопа, в то время как в работе Косаревица [91] гистограмма информации о яркости позволила выполнить сегментацию признаков изображений трещин СЭМ. Точно так же различные методы анализа текстуры (матрица совпадения уровней серого, статистический анализ длин серий, подсчет ящиков, спектр мощности Фурье и т. д.) использовались для идентификации различных морфологий поверхности излома и получения характеристик на микрофотографиях или фрактограммах нескольких сталей в работах [92, 93].

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что количественная фрактография, являясь мощным инструментом в анализе поверхности разрушения,

не имеет стандартизированного и регламентированного параметра поверхности разрушения, который мог бы быть легко найден. По-видимому, данная проблема напрямую связана с ограничением применяемых методов во фрактографии на сегодняшний день.

1.3 Коррозия

Необходимость испытаний материалов тесно переплетается с их назначением. В течение длительного времени развития человечества знание свойств материалов приобреталось лишь через практическое применение. В дальнейшем, в связи с развитием науки и техники, появилась необходимость в предварительном испытании с целью получения знаний о свойствах материалов с учётом перспективы их конкретного применения [94]. Так, Бернал [95] цитировал архитектора Витрувия, который рекомендовал римским инженерам подвергать в течение двух лет климатическим испытаниям строительный камень, чтобы определить его пригодность.

Современное развитие промышленности, разработка новых технологических процессов, протекающих в агрессивных средах, предъявляют к конструкционным материалам высокие требования. В процессе эксплуатации изделий, вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой происходит коррозия.

Процессы коррозии необратимы и часто приводят к отказам различных машин и аппаратов, металлоконструкций, поэтому их необходимо обнаруживать на ранних стадиях, давать количественную оценку коррозионного повреждения, прогнозировать опасность развития в случае непринятия мер по усилению коррозионной защиты. Установление причин коррозионного разрушения позволяет правильно выбрать метод защиты.

По общему характеру исследований данные методы подразделяются на три группы [96]:

- 1) лабораторные исследования — коррозионные исследования металлических образцов в лабораторных, искусственно создаваемых условиях;
- 2) внелабораторные исследования — коррозионные исследования металлических образцов в естественных, эксплуатационных условиях (в том числе исследования в природных условиях: в атмосфере, в море, в грунте и др.);
- 3) эксплуатационные исследования — испытания машин, аппаратов, сооружений и средств защиты в эксплуатационных условиях.

По продолжительности исследований методы подразделяются на длительные — соответствующие по продолжительности эксплуатационным условиям, и ускоренные — проводимые в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы.

Все существующие методы исследования коррозионной стойкости материалов можно разделить на качественные и количественные. К качественным можно отнести визуальный и индикаторный методы.

1.3.1 Визуальный осмотр

Определение коррозии по изменению внешнего вида образца (или какого-либо другого объекта исследования) является самым простым и, вместе с тем, самым грубым методом. Однако при правильно поставленных наблюдениях и этот метод может дать ценные качественные и грубо количественные данные.

При любых испытаниях необходимо тщательно зарегистрировать состояние образца до опыта. Всевозможные изъяны поверхности, тоже должны быть отмечены в протоколе опыта. Наблюдения производятся через промежутки времени, продолжительность которых зависит от скорости процесса коррозии. Они должны быть выбраны с таким расчетом, чтобы зарегистрировать начало появления видимых продуктов коррозии и изменения между двумя наблюдениями были бы достаточно резкими.

Результатом наблюдения должны явиться [97]: регистрация изменений внешнего вида поверхности металла и регистрация появления продуктов коррозии, их характер и распределение.

Визуальное наблюдение за изменениями в растворе – способ качественной оценки и применим, естественно, только в лабораторных условиях, т. е. при ограниченном количестве раствора для испытаний. Если металл переходит в раствор целиком или частично в виде цветного иона, то изменение окраски раствора может служить грубой качественной мерой коррозии [98]. Так, например, в случае коррозии меди в различных электролитах посинение раствора указывает на переход меди в раствор. Если в результате коррозии образуются нерастворимые продукты коррозии, которые плохо удерживаются на поверхности образца и в большей своей части оседают на дно сосуда в виде хлопьевидного осадка, тогда количество осадка служит грубой мерой коррозионного процесса.

Применение визуального метода позволяет провести первоначальный контроль различных деталей и конструкций на производстве, когда другими методами это сделать затруднительно [99]. В работе [100] авторы предложили использовать визуальный метод для осмотра обшивки самолёта. Предложенный метод включает в себя осмотр самолёта с помощью робота.

1.3.2 Индикаторный метод

Метод основан на том, что с помощью определённых реактивов можно выяснить расположение анодных и катодных участков на поверхности корродирующего металла по образованию окрашенных соединений при взаимодействии определённых реактивов с продуктами коррозии. Этот метод может быть использован при явно гетерогенной коррозии, т.е. при четком разграничении анодных и катодных участков, что может иметь место, например, при грубой неоднородности металла, при наличии неравномерной деформации, при контакте металла с другими металлами и неметаллами. Данный метод,

разработанный одновременно Кэшменом и Вокером, известен под названием ферроксил-индикатора и применяется при исследовании коррозии стали [101]. С помощью данного метода можно с успехом исследовать качественно влияние грубой неоднородности металла, влияние деформаций и влияние контактов с другими металлами и неметаллами. При исследовании алюминиевых сплавов в качестве индикатора используется ализарин, который даёт красное окрашивание с гидратом алюминия [102]. Авторы Про и Гальдовская [103] разработали метод сложного цветного индикатора. Сущность метода состоит в том, что применяемый реактив представляет смесь органических индикаторов, причём каждый индикатор даёт окраску в определённой узкой зоне pH.

1.3.3 Изменение механических свойств при растяжении

При определении изменения механических свойств чаще всего пользуются измерениями до и после коррозии предела прочности δ_b и остаточного удлинения ϵ при испытании на растяжение. Так как δ_b в этих условиях теряет окончательно всякое физическое значение, лучше говорить о R_{max} , отнесённом к единице площади. В данном методе мы имеем место с косвенным определением уменьшения сечения образца после коррозии [104]. Изменение предела прочности за счёт коррозии важно для конструкционных материалов. В работе [105] исследовалось механическое поведение прокорродировавших высокопрочных арматурных стальных стержней при статической и динамической нагрузке и фиксировалось изменение механических свойств до и после коррозии. Недостатком данного метода является неприменимость при присутствии интеркристаллитной коррозии

1.3.4 Гравиметрический метод

Весовой метод определения скорости коррозии является наиболее простым и распространённым методом измерения скорости коррозии [106–110]. Этот метод

является прямым, так как выражает непосредственно количество разрушенного материала и основан на оценке изменения массы образцов после воздействия коррозионной среды. Процедура эксперимента по потере массы приведена в стандартах: ГОСТ Р 9.905-2007 [111], ГОСТ 9.908-85 [112], ASTM G31 [113].

Точность метода определения потери в весе, в первую очередь, зависит от полноты удаления продуктов коррозии, при условии, что материал образца не был затронут в процессе очистки. Весовой метод неприменим для измерения интеркристаллитной коррозии, так как в этом случае большая часть продуктов коррозии располагается по границам зёрен и удалить их оттуда не представляется возможным [114].

Удаление продуктов коррозии после проведения испытаний проводится путём механической и химической очистки. Механический метод применяют как вспомогательный для удаления верхних слоев продуктов, а с помощью химического метода удаляют остальные продукты в специальных растворах для каждого металла. Основные растворы указаны в ГОСТе 9.907-2007 [88].

При образовании нерастворимых продуктов коррозии применяют метод увеличения в весе испытуемого материала [104]. При данном методе отпадает необходимость в удалении продуктов коррозии, поэтому данный метод пригоден в тех случаях, где очень трудно удалить продукты коррозии. Это относится ко многим случаям медленной коррозии и к начальным стадиям более быстрых процессов (коррозия меди [116, 117], серебра [118], а также коррозионностойких сплавов [119, 120]). Применение метода в увеличении массы нашло применение при исследовании межкристаллитной коррозии

Скорость коррозии по весовому методу характеризуется массовым показателем K , представляющий собой отношение между массой образца в исходном состоянии (m_0) и после коррозионных испытаний (m_1) к исследуемой поверхности S за время t согласно выражению 1.1:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (1.1)$$

Чаще всего весовой показатель измеряется в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ или $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Если изменение массы образца прямо пропорционально глубине проникновения коррозии в условиях общей равномерной коррозии, то массовый показатель коррозии K часто пересчитывают в глубинный Π , который характеризует утонение образцов в единицу времени. Проникновение коррозии (глубинный показатель) Π ($\text{мм}/\text{год}$) определяется из выражения 1.2:

$$\Pi = \frac{K \cdot 8,76}{\rho} \quad (1.2)$$

где, ρ – плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$; K – массовый показатель коррозии $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Скорость проникновения неравномерной коррозии также может определяться по максимальной глубине проникновения коррозии Π в единицу времени t согласно выражению 1.3:

$$K_{\Pi} = \frac{\Pi}{t} \quad (1.3)$$

Глубинный показатель коррозии пригоден как для равномерной, так и для неравномерной и местной коррозии, и весьма удобен при сравнении скорости коррозии различных металлов с разными плотностями [97].

Весовые показатели коррозии наиболее объективно отражают процесс коррозии в случае ее равномерного протекания, т. е. при общей или сплошной коррозии. Прямые методы расчета скорости коррозии, основанные на измерении массы металла (как потерь, так и прибыли), не могут быть использованы для оценки скорости локальной коррозии в связи с невозможностью характеристики локальных видов коррозии, которые встречаются чаще всего [121–124]. Ещё одним недостатком весового метода является малая чувствительность. Гравиметрическим методом с достаточной точностью можно измерять скорость коррозии в тех случаях, когда она превышает $10 \text{ мм}/\text{год}$ [125]. Потеря массы по величине должна быть по крайней мере на один порядок выше разрешающей способности весов. Как правило, точность гравиметрического метода определяется чувствительностью весов и точностью взвешивания, а также случайными погрешностями, которые вносят вспомогательные операции (промывка, сушка, удаление продуктов коррозии). Этот факт определяет длительные испытания коррозионностойких

сплавов, например, таких как сплавы алюминия, где коррозионные испытания могут проходить от 90 до 180 суток, а иногда и вплоть до года [126], что является весьма трудозатратным.

1.3.5 Объёмный метод

Объёмный метод изучения скорости коррозии основан на определении количества выделившегося водорода (при коррозии в кислой среде с водной деполяризацией) или поглощённого кислорода (при коррозии в нейтральных средах с кислородной деполяризацией). В первом случае, при протекании водородной деполяризации, количество ионов металла, перешедшего в раствор, эквивалентно количеству выделенного из раствора водорода, и поэтому измерение количества перешедшего в раствор металла можно заменить измерением количества выделенного водорода. Во втором случае, при кислородной деполяризации, по количеству поглощённого кислорода можно судить о ходе коррозионного процесса [104]. Оценивается скорость коррозии с помощью объёмного показателя $K_{об}$ согласно выражению 1.4, равного отношению объёма выделившегося или поглощённого газа (V) к поверхности корродирующего металла (S) в единицу времени (t) и измеряется в $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ [94].

$$K_{об} = \frac{V}{S \cdot t} \quad (1.4)$$

Схемы установок по определению скорости коррозии при водородной и кислородно-водородной деполяризации приведены на рисунке 1.7.

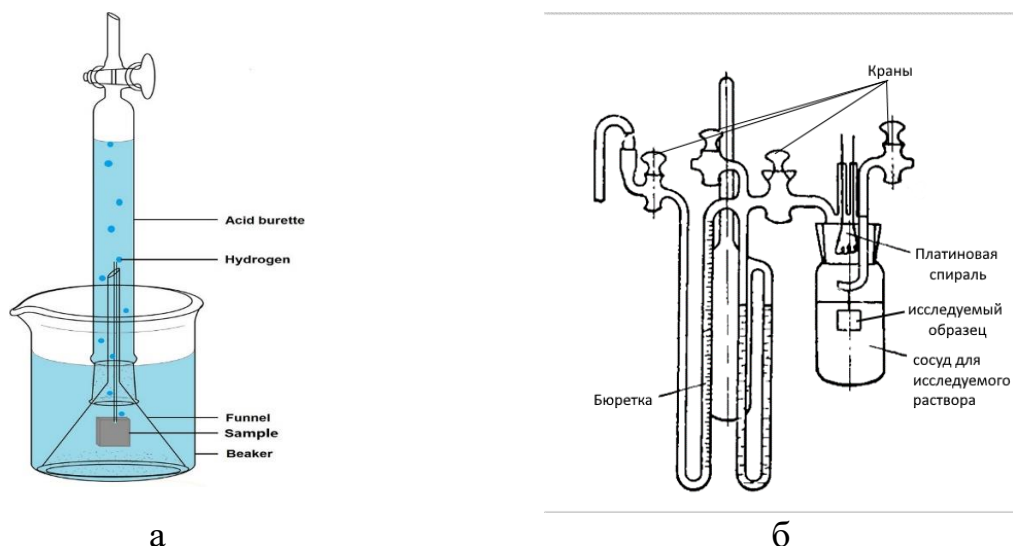


Рисунок 1.7 – Установка для объёмного метода по выходу водородной (а) и водородно-кислородной деполяризации [104]

Использование объёмного метода для оценки скорости коррозии позволяет получить кинетику коррозионного процесса с одного образца, не извлекая его и не нарушая ход процесса, в отличие от весового метода, дающего интегральную скорость коррозии [127]. Авторами работ [128–131] использование объёмного метода позволило оценить не только мгновенную скорость коррозии, но и проследить кинетику коррозионного процесса и выделить несколько стадий на кривой с течением времени при исследовании сплавов магния и цинка.

Отсутствие необходимости удаления продуктов коррозии с образца также является существенным преимуществом данного метода. Исключая ошибки, связанные с недостаточным удалением продуктов коррозии, либо с растворением основного металла [132].

Авторами работ [132–134] отмечается простота и надёжность коррозионной установка для объёмного метода измерения скорости коррозии. Однако несмотря на то, что эта установка была распространена в течение длительного времени, она имеет важные ограничения [133]. Недавно Фахардо и Франкель разработали более чувствительную установку, первоначально предложенную Куриони [135], в которой выделение водорода контролируется путем прикрепления образца к

полностью погруженному контейнеру, соединенному с высокоточными весами (рисунок 1.8).

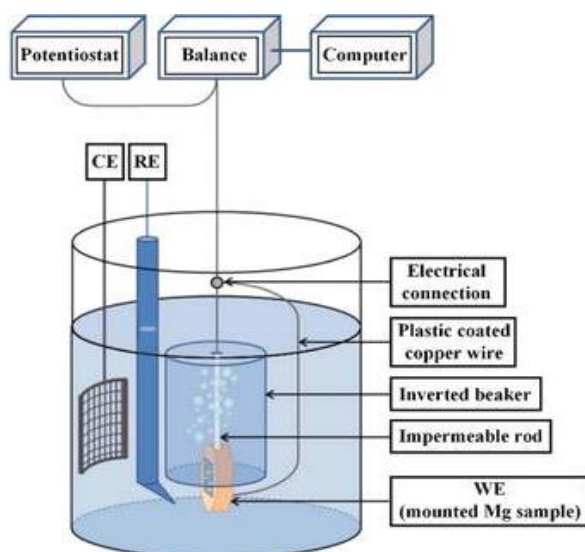


Рисунок 1.8 – Установка для объёмная метода совмещённая с весами [136]

В работе [136] отмечается, что при использовании бюреток малого объёма можно добиться высокой чувствительности метода, эквивалентной определению 0,05 мг металла, переходящего в раствор.

В качестве ограничения метода можно выделить невозможность определения характера коррозионного повреждения, метод не дает никакой информации о механизмах коррозии, происходящих на поверхности образца. Кроме того, на ранних стадиях коррозии имеется недостаточный объем выделяющегося газа, что сводит на нет точные и воспроизводимые измерения выделяющегося водорода. В совокупности именно поэтому объёмный метод не подходит для исследования коррозии на ранних стадиях (<1 часа) погружения или сильно коррозионно-стойких сплавов, которые выделяют низкие уровни H_2 [133].

Растворимость водорода в жидкости, как проблема отмечается авторами в работе [137]. Поэтому растворенный водород может являться источником потенциальной ошибки при измерении выделившегося водорода.

Было обнаружено, что H_2 быстро вытекает, когда хранится в пластиковых бутылках и может полностью раствориться спустя 2 недели [90]. Поэтому

рекомендуется, чтобы все оборудование, используемые для улавливания выделяющегося газа, было изготовлено из стекла во избежание любых утечек.

В работе [133] указывается на ещё один аспект, который может вызвать ошибки в проведении экспериментов объёмным методом. Данный аспект относится к размещённой в установке перевернутой воронки непосредственно над образцом Mg, где устье воронки соприкасается с основанием стакана (рисунок 1.7а). Такая «закрытая» система ограничивает количество агрессивной среды, контактирующей с образцом, до объема, содержащегося в воронке.

Также отмечается [133], что поверхность образца, не включённая в измерения, должна быть надёжно загерметизирована. Ещё один важный фактор – это место расположения образца при проведении испытаний. Ошибки в измерениях могут вызвать скопившиеся под образцом пузырьки газа, из-за чего в ходе подсчёта некоторое количество выделившегося водорода будет не учтено.

Достаточно серьёзное ограничение метода может вызвать несоответствие данных по потере массы и количества выделившегося водорода. Большое количество работ, в которых сравнивался объёмный метод с фактической потерей массы (гравиметрический метод) не нашло идеализированного соотношения 1:1, как это принято в литературе. Некоторые исследования обнаружили, что это соотношение колеблется от 0,22 до 0,32 [11,13,20], в то время как другие от 0,89 до 1,31 [18,24,60,72]. Это кажущееся несоответствие между теоретическими и фактическими результатами также было установлено для магния, где соотношение находилось в диапазоне $0,60 \pm 0,08$ [133]. Причина такой вариации остается неясной, хотя она предполагает, что сбор H_2 не эффективен на 100%. Неучтенный H_2 может образовываться в виде пузырьков на стенках воронки или, возможно, застревать под образцом. Авторы указанных выше работ подчёркивают необходимость подтверждения результатов объёмного метода, например, проводя дополнительно коррозионные испытания по массовому методу.

Полученные в результате экспериментов значения являются косвенной мерой коррозии, так как перерасчёт на количество прокорродировавшего металла возможен лишь при знании состава продуктов коррозии. Если продукты коррозии

относительно просты и, главное, постоянны на протяжении всего времени проведения испытаний, метод даёт удовлетворительную сходимость с весовым методом [133].

1.3.6 Электрохимические методы

Коррозия в водных растворах по своей природе является электрохимическим процессом, и поэтому электрохимические методы являются рабочим инструментом для оценки скорости коррозии различных сплавов. Электрохимические методы, используемые при изучении коррозии, можно разделить на: с применением постоянного тока (DC) и переменного тока (AC) [132].

1.3.6.1 Электрохимические методы постоянного тока

К таким методам относятся измерения потенциодинамической поляризации (PDP) и потенциостатической поляризации (PSP), где происходит «управление» напряжением, при котором рабочий электрод поляризуется с фиксированной скоростью в диапазоне потенциалов (PDP) или остается на постоянном уровне в течение всего времени эксперимента (PSP). При этом регистрируют ток, протекающий через ячейку, в ответ на генерируемое электрическое поле. PDP позволяет определить кинетику суммарных анодных и катодных процессов при сканировании электродного потенциала при потенциалах выше и ниже потенциала коррозии (E_{corr}) соответственно. На рисунке 1.9 представлены графики измерения PDP образца Mg двумя различными частотами [138]. Кроме того, измерения PDP позволяют обнаруживать любое пассивное поведение. Это определяется областью потенциала на графике зависимости E от $\log(i)$ (E — потенциал, а i — плотность тока), где ток остается постоянным с увеличением приложенного анодного потенциала.

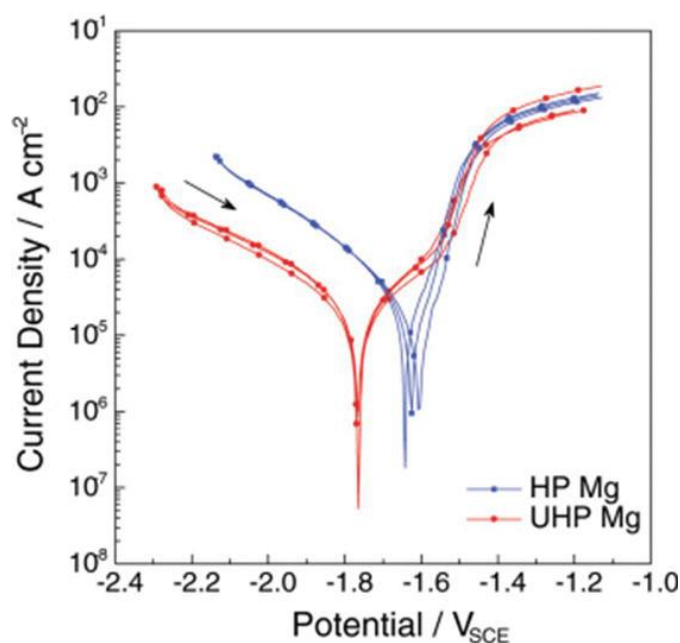


Рисунок 1.9 – Кривые PDP образцов высокой и сверхвысокой чистоты (HP и UHP соответственно) Mg в растворе NaCl [138]

Если электрохимическая система управляется активацией (т. е. лимитирующей стадией является реакция переноса заряда), можно определить плотность тока коррозии (а затем рассчитать скорость коррозии металла или сплава) путем экстраполяции прямых линий, показанных на катодной и анодной ветвях графика PDP. Эти линии называются кривыми Тафеля и обычно проходят через область в диапазоне примерно от ± 50 до ± 250 мВ от $E_{\text{корр}}$ [139]. Пример показан на рисунке 1.10. В этом случае экстраполяция Тафеля проводилась на чистом Mg в фосфатно-солевом буфере (PBS) с использованием вращающегося дискового электрода (RDE) [140].

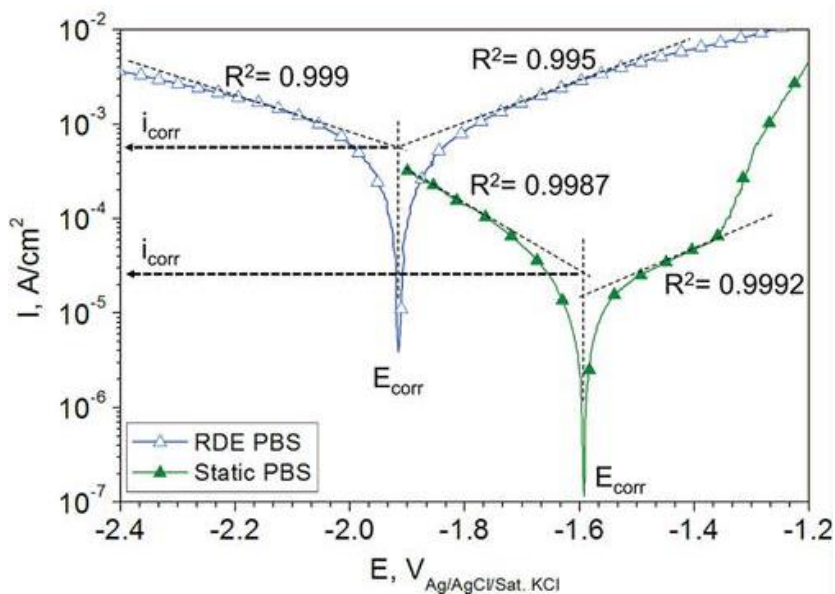


Рисунок 1.10 – Экстраполяция Тафеля на кривых PDP чистого Mg в статических и вращающихся условиях в PBS [140]

Мгновенная скорость коррозии также может быть определена методом **сопротивления линейной поляризации (LPR)** [141]. В этом случае потенциал электрода определяется в гораздо меньшем диапазоне (обычно ± 10 мВ или ± 30 мВ по сравнению с E_{corr}) [139]. На рисунке 1.11 представлены графики сопротивления линейной поляризации сплава Mg-Y-RE Mg, где размер зерна варьировался в диапазоне от 70 до 0,7 мкм [142]. Четко показаны линейные области, ожидаемые вблизи E_{corr} . Наклон линейной области определяется как поляризационное сопротивление (R_p) и обратно пропорциональна скорости коррозии, которую затем можно рассчитать с помощью уравнения Штерна-Гири [139]. Основное преимущество метода LPR заключается в том, что его можно рассматривать как неразрушающий метод, учитывая малую поляризацию, применяемую к электроду, по сравнению с расширенным измерением PDP, когда необходимо определить области Тафеля.

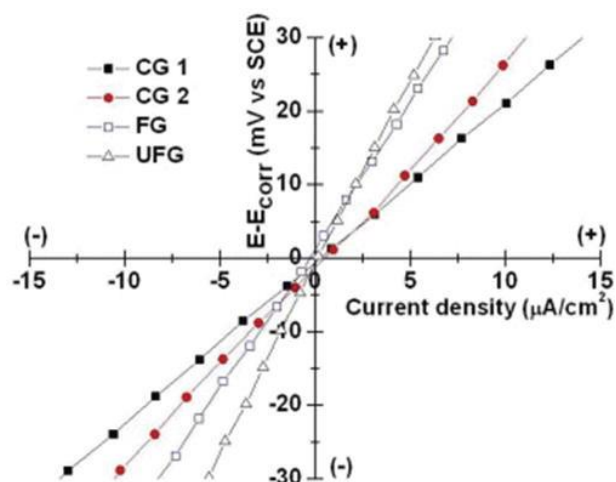


Рисунок 1.11 – Графики сопротивления линейной поляризации для различных состояний сплава Mg–Y–RE в 3,5 мас.% NaCl [142]

При измерениях PSP к рабочему электроду прикладывается постоянный потенциал. Этот метод обычно менее распространен, чем PDP. Однако в некоторых случаях он полезен, например, при изучении катодной активации при анодной поляризации [143]. На рисунке 1.12 показано изменение во времени измеренной плотности тока для Mg высокой чистоты в условиях PSP при анодном потенциале (т.е. более положительном, чем его E_{corr}). Как видно, электрод меняет полярность, демонстрируя чистое катодное поведение примерно через 20 минут поляризации, даже если приложенный потенциал является анодным.

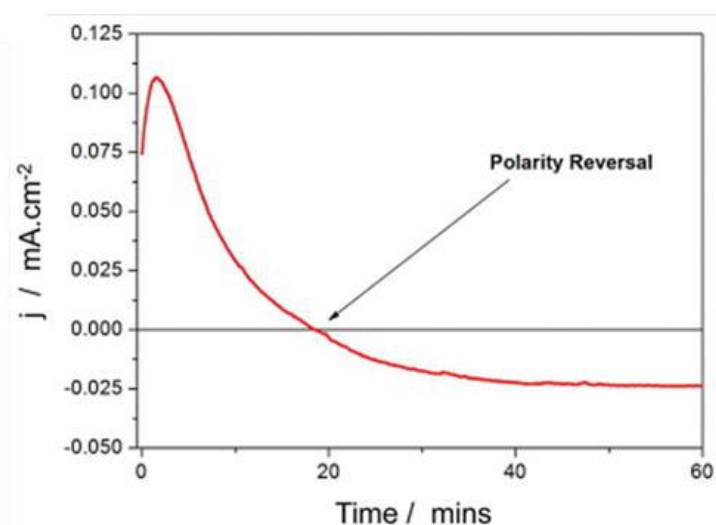


Рисунок 1.12 – Плотность тока, измеренная во время PSP Mg высокой чистоты при SCE -1,6 В в растворе NaCl [142]

Другими важными аспектами PDP являются параметры, используемые для выполнения анализа кривых Тафеля. Небольшие изменения в определенных тафелевских наклонах могут привести к большим вариациям сообщаемых значений плотности тока коррозии (i_{corr}). Зачастую отличия в значениях могут быть до порядка величины в зависимости от индивидуальной практики исследователей из-за логарифмического характера шкалы плотности тока. Следовательно, различия в анализе одних и тех же данных между исследователями могут привести к различным выводам (рисунок 1.13). Общеизвестно, что анализ кривых не должен выполняться в пределах 50 мВ от E_{corr} , поскольку допущения, лежащие в основе экстраполяции кривых Тафеля, неприменимы вблизи E_{corr} [142]. Однако трудно установить абсолютные параметры для анализа из-за различий между различными сплавами и растворами. Например, некоторые сплавы могут так быстро подвергаться коррозии во время реакции принудительного окисления, что можно эффективно анализировать только катодный наклон.

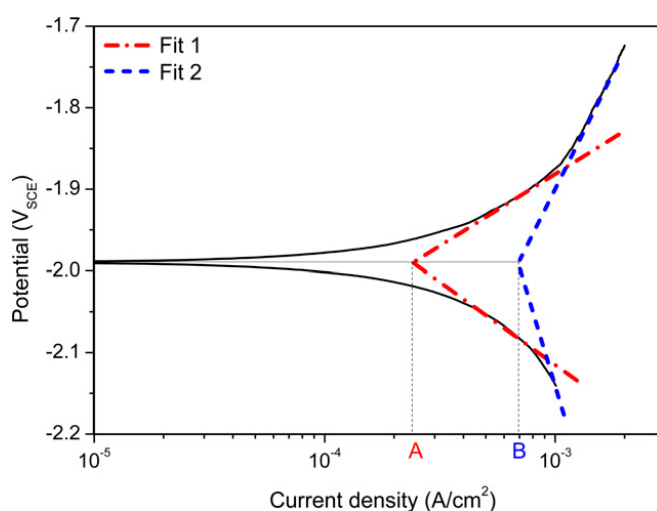


Рисунок 1.13 – Пример тафелевского анализа набора данных, где уклоны, определенные разными исследователями, приводят к разным плотностям тока (A и B) [133]

Измерения гальванодинамической поляризации (GDP) и гальваностатической поляризации (GSP) в отличие от потенциально-контролируемых методов ток либо сканируется в определенном диапазоне, либо

прикладывается к постоянному значению (т.е. GDP и GSP соответственно) и измеряется потенциал [139].

Несмотря на то, что гальванодинамическая поляризация не является подходящим методом, когда необходимо оценить пассивное поведение металлической поверхности, измерения GDP и GSP особенно полезны для изучения некоторых аспектов коррозии, например Mg. Одним из примеров является исследование аномального поведения выделения водорода, проявляемого анодно поляризованным Mg. Контроль тока позволяет легко сравнивать ток, связанный с выделением H_2 , и приложенной плотностью тока [138, 144, 145]. Причина предпочтительного использования GSP вместо GDP заключается в том, что до недавнего времени не существовало метода сбора водорода с подходящим временным разрешением [146]. С момента разработки установки по совместному использованию гравиметрического метода и метода по выходу водорода [147], измерения GDP показали, что они надежно отслеживают эволюцию H_2 в реальном времени с поверхности Mg. Использование GDP вместо GSP позволяет легко определить плотность тока выхода водорода в одном измерении GDP путем интерполяции на графике зависимости плотности тока выхода водорода от приложенной плотности тока [144]. Авторы отмечают это особенно полезным, когда необходимы короткие временные рамки или когда доступно ограниченное количество материала и необходимо применять большой диапазон плотностей тока.

Еще одно преимущество использования методов контроля, таких как GDP и GSP, вместо методов потенциального контроля заключается в том, что исследуемый образец может быть более надежно поляризован до того, как омические эффекты будут преобладать в электрохимическом отклике системы. При управлении потенциалом большое падение омического потенциала, связанное с интенсивным выделением водорода, проявляющееся как при катодной, так и при анодной поляризации, затрудняет точную поляризацию до определенного значения потенциала. Кроме того, высокая реакционная способность Mg в водных растворах приводит к тому, что он ведет себя как идеально неполяризуемый электрод (т. е.

показывает увеличение на несколько порядков в небольшом диапазоне приложенных потенциалов выше E_{corr}), ограничивая область, в которой электрод может быть эффективно поляризован [132].

Таким образом, электрохимические методы постоянного тока являются мощным методом для оценки электрохимического поведения Mg и его сплавов. Они необходимы, когда требуется определить кинетику реакции и скорость коррозии, а также оценить пассивность. Кроме того, они полезны при исследовании выделения водорода. Однако необходимо быть особенно осторожным с проведением экстраполяции кривой Тафеля, так как в этом случае результат сильно зависит от компетенции исследователя и выбранных условий проведения измерений. Кроме того, результат сильно связан с омическим падением потенциала, которое трудно компенсировать, поскольку оно может исказить форму поляризационной кривой, что приведет к неточным результатам и следовательно не точным данным по скорости коррозии.

1.3.6.2 Электрохимические методы переменного тока

Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) – это метод, который можно использовать для характеристики поверхности образца с использованием частотной характеристики поляризации переменного тока [147, 148]. EIS использует диапазон поляризующих напряжений низкой величины, которые циклически переходят от пикового анодного к пиковому катодному напряжению с использованием спектра частот напряжения. Значения сопротивления и емкости получаются для каждой частоты. Затем эти значения можно использовать для освещения ряда явлений и свойств поверхности металла. В последние годы этот метод приобрел популярность в области коррозии Mg. EIS позволяет предоставить мгновенные данные об импедансе поверхности, подверженной поляризации [149], которые можно использовать для определения скорости, с которой происходит растворение [148]. В отличие от PDP, EIS является неразрушающим методом. Неразрушающий характер теста позволяет делать несколько записей на одном и

том же образце без необходимости повторной полировки поверхности образца после каждого сканирования и осуществлять онлайн-мониторинг в режиме реального времени.

Спектроскопия электрохимического импеданса представляет собой аналитический метод, широко используемый для изучения электрохимических систем путем применения небольшого сигнала переменного напряжения в зависимости от частоты амплитудного сигнала. В потенциостатическом режиме, как и в методах постоянного тока (DC), таких как линейное поляризационное сопротивление или потенциодинамический поляризационный, основным параметром измерения является поляризационное сопротивление R_p , равное импедансу (Z) в режиме переменного тока (AC) [150,151].

После сбора экспериментальных данных получаются зависимость потенциал-время и ток-время, которые соответствуют импедансу на каждой изучаемой частоте. Представление данных EIS осуществляется с помощью спектров импеданса, известных как графики Найквиста ($-Z_{imag}$ vs. Z_{real}), которые представляют реальный импеданс в сравнении с его мнимой частью, а также часто используются графики Боде ($\log|Z|$ vs. логарифмическая частота и ϕ сдвиг фазы в зависимости от логарифмической частоты), что является графическим представлением модуля импеданса и его фазового угла в зависимости от частотной области [152, 153].

В работе [154] при использовании метода импедансной спектроскопии было показано образование коррозионного или пассивирующегося слоя, на поверхности Mg и показано насколько каждый слой способствует защите лежащей под ним поверхности Mg. Что также отражено в работе [155] для чистого Mg при исследовании в различных средах

EIS также можно использовать для определения защиты, обеспечиваемой любыми покрытиями, нанесенными на металлы и их сплавы до коррозии, а также для определения того, когда эти слои начинают разрушаться [148]. Эти знания имеют большое значение для изучения Mg в коррозионном растворе SBF, потому

что образующиеся слои продуктов коррозии, как отмечают авторы, «защищают» его, и, следовательно, необходимо понимание их поведения.

В работе авторы [151] успешно применили метод EIS для ранжирования сплавов по коррозионной стойкости. Отмечается более быстрое время коррозионных тестов, особенно важное при большом количестве образцов (серии).

Если известны наклоны отдельных реакций по данным PDP, можно применить уравнение Штерна–Гири для получения приблизительного значения i_{corr} по данным EIS [161]. Однако этот метод основан на точном определении (или, альтернативно, точном предположении) наклонов Тафеля, что, в свою очередь, требует правильного анализа данных поляризации. Для Mg в SBF это может быть затруднительно, поскольку измерения анодного и катодного наклонов могут несколько измениться, если произойдет значительная коррозия.

Следует учитывать, что EIS дает лишь частичную информацию о кинетике коррозии. Он не может определить сдвиги E_{corr} , вызванные различными легирующими элементами или растворами. Это затрудняет изучение отдельных вкладов из-за особенностей микроструктуры (например, вторичных фаз). EIS также не дает прямого определения скорости коррозии и подвержен деградации, происходящей во время сканирования. Эта деградация может затруднить низкочастотные измерения, так как активные реакции происходят непрерывно, в то время как импеданс/сопротивление регистрируется по мере продолжения неускоренной коррозии. Низкочастотный «дрейф» особенно заметен для Mg в коррозионном растворе из-за его относительно высокой скорости растворения. Необходимо анализировать электрохимические реакции на поверхности с точки зрения эквивалентной схемы, чтобы преобразовать данные частотной характеристики в коррозионные свойства (например, сопротивление и импеданс). Однако это создает проблему, поскольку часто несколько эквивалентных схем могут соответствовать одним и тем же данным, что приводит к значительному различию расчетных значений сопротивления, что отмечают авторы работы [133] (рисунок. 1.14).

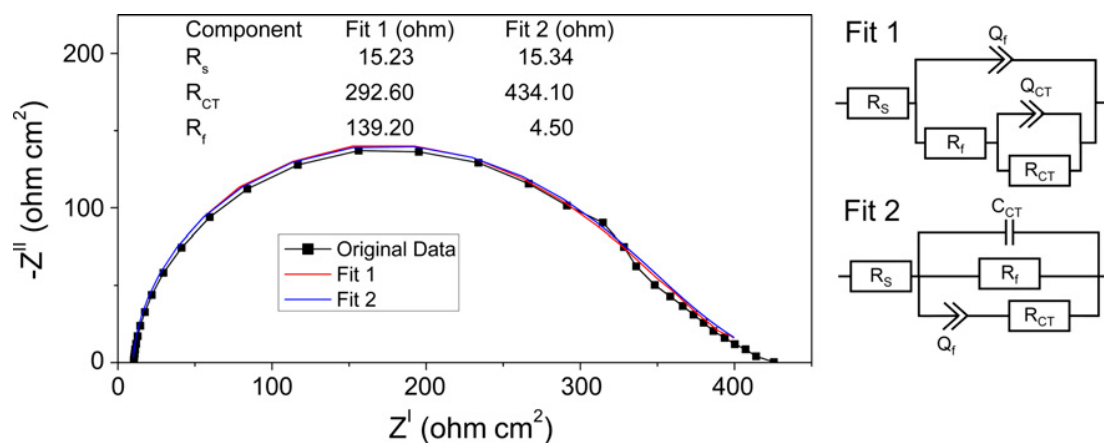


Рисунок 1.14 – Анализ одних и тех же данных EIS для чистого Mg с использованием двух разных эквивалентных схем [133]

Только эквивалентная схема, которая точно аппроксимирует реальные реакции и слои, присутствующие на поверхности, дает интерпретацию данных. Однако необходимы высокая квалификация и четкое понимание механизмов коррозии и потенциальных слоев, которые могут образовываться, чтобы точно выбрать верную схему. Кроме того, из-за различной природы коррозионных слоев, которые сильно зависят от переменных *in vitro* (например, среда, буфер), правильный выбор схемы сильно затруднен. Таким образом, получаемые результаты с помощью метода EIS существенно зависят от опыта и навыков исследователя [156].

1.3.6.3 Локализованные электрохимические методы исследования

Корродирующие металлические поверхности представляют собой неоднородные поверхности, которые влияют на их электрохимическую активность, включая высокореактивные участки и/или пассивные области. Одним из таких металлов является магний. Таким образом, чтобы иметь возможность изучать различные процессы, происходящие на корродирующей поверхности Mg в микрометровом масштабе (т. е. инициирование коррозии, распространение коррозии, ингибирование коррозии с помощью интеллектуальных покрытий и т.д.), использование локальных электрохимических методов может обеспечить

получение дополнительной информации, которая недоступна при использовании локальных электрохимических методов, что обсуждают авторы в работе [132].

В настоящее время для локальных электрохимических исследований применяются две различные методики:

1. Методы сканирования, при которых вся металлическая поверхность либо погружается в водный электролит (сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM) [157], метод сканирующего вибрационного электрода (SVET) [158], спектроскопия локализованного электрохимического импеданса (LEIS) [159], либо экспонируется в атмосфере с высокой влажностью (сканирующий зонд Кельвина (SKP)) [160].

2. Методики, при которых только небольшие участки подвергаются воздействию электролита с использованием мини- или микрокапиллярных электрохимических ячеек (сканирующая капельная ячейка (SDC) [161], SDC с проточным электролитом (FT-SDC) [162], система мини-ячеек (MCS) [163]).

Методы сканирования могут выполнять относительно быстрое картирование изучаемых областей, но, как правило, для достижения хорошего локального разрешения требуются сильно разбавленные электролиты с низкой электропроводностью. Кроме того, сканируемая область не может быть локально поляризована. Основным недостатком этих методов является, как правило, медленный процесс картирования. Кроме того, поверхностная проводимость исследуемого металлического материала играет важную роль в достижении локального разрешения [132].

Стоит отметить о существенном различии в получаемых данных разными авторами с помощью электрохимических методов при одних и тех же условиях. Так при коррозионных испытаниях чистого магния в течение 14 суток в солевом растворе Эрла разные авторы получали значения от 0,22 до 2,70 мм/год [164–167]. Другими авторами [168] при оценке скорости коррозии сплава Mg1Ca электрохимическими методами в течение 10 суток в растворе SBF получили скорости коррозии от 1,74 до 12,56 мм/год. Исследуемый сплав AZ91D в течение 10 суток в растворе 1M NaCl авторами работ [165; 167; 169; 170] показал значения

скорости коррозии в диапазоне от 0,61 до 5,72 мм/год. Таким образом, можно заметить, что скорости коррозии, полученные при одинаковых условиях и на одном материале у разных авторов существенно разнятся.

1.3.7 Применение микроскопии для исследования морфологии коррозии

Исследование морфологии коррозионных повреждений является важным этапом исследования наряду с оценкой скорости коррозии. Поверхность прокорродировавших образцов может дать ценную информацию о ходе коррозионного процесса.

1.3.7.1 . Оптические методы исследования

Оптические методы исследования коррозии, наряду с визуальным анализом, являются первоначальными и самыми простыми методами исследования коррозии. Благодаря простоте метода можно легко выполнить качественный, предварительный анализ прокорродировавшей поверхности. Применение метода световой микроскопии позволило авторам [171] идентифицировать коррозионные повреждения низкоуглеродистой стали после выдержки в растворе бетона с разной концентрацией белого алюминиевого шлака (Al-D) в массовой концентрации 0, 5, 10, 15, 20 и 25 %. Качественное сравнение морфологии образцов после испытания показало, что увеличение концентрации алюминиевого шлака в бетоне приводит к уменьшению локальных повреждений.

Использование средств видеофиксации (камер) позволяет исследователям фиксировать качественные изменения, происходящие на поверхности образца в процессе коррозии в режиме реального времени. В работе [172] с помощью оптического микроскопа и видеокамеры фиксировалось изменение распространения коррозии низкоуглеродистой стали при различной концентрации ионов Cl в различные временные интервалы.

Авторы работы [173] исследовали процесс выделения водорода на магнии путем визуализации корродирующей поверхности в режиме реального времени

при свободном коррозионном потенциале и во время потенциодинамической поляризации в щелочных и нейтральных средах в присутствии и в отсутствие ионов хлора. Изображение процесса коррозии с большим увеличением показало, что во время коррозии образовалось три различных типа пузырьков водорода.

1.3.7.2 Атомно-силовая микроскопия

В работе [174] исследовалась локальная коррозия высокоэнтропийных сплавов $Al_xCoCrFeNi$ в растворе хлоридов с помощью АСМ *in situ*. Изменения топографии поверхности в микро- и субмикромасштабе образцов после коррозионных испытаний показывают, что при увеличении содержания Al микроструктура изменяется от единого твердого раствора к многофазному, что приводит к сегрегации элементов, и это четко наблюдается с помощью морфологического результата АСМ.

Давуди и др. [175] с другой стороны, использовали интегрированную АСМ и СЭМ для изучения локализованной коррозии алюминиевых сплавов *in-situ*. Их исследование было направлено на изучение различий коррозионных свойств между сплавом EN AW3003 и недавно разработанным сплавом Al-Mn-Si-Zr.

Поверхностный потенциал частиц на поверхности металлов можно измерить методом сканирования потенциала АСМ, что дает информацию о коррозионной стойкости данного металла в конкретной коррозионной среде [176, 177].

Кампестрини и др. изучали связь между микроструктурными аспектами сплава AA2024 и его коррозионным поведением с использованием метода сканирования потенциала АСМ. Результаты показали, что образование частиц в форме раковины делает алюминиевый сплав более восприимчивым к точечной коррозии [178].

В целом, метод АСМ имеет как достоинства, так и недостатки при исследовании коррозии. К достоинствам можно отнести: возможность проводить АСМ в различных средах, включая воздух, жидкость и вакуум; с помощью данного метода также возможно создавать трехмерное изображение поверхности образца с

количественным определением шероховатости поверхности; отсутствие электропроводимости образца. К недостаткам АСМ можно отнести: малый диапазон сканирования как по Z, так и по XY; скорость сканирования АСМ; существует вероятность появления артефактов изображения, которые могут быть вызваны неподходящим кантилевером, плохой рабочей средой или даже самим образцом.

1.3.7.3 Сканирующая электронная микроскопия

СЭМ является одним из основных методов, используемых для исследования анализа элементов поверхности коррозионно-активных образцов. Исследование СЭМ обеспечивает информацию о поверхности сплавов, особенно в отношении морфологии и типа коррозии, в то время как ЭДС используется для элементного анализа.

В работе [141] с помощью СЭМ исследовали морфологию коррозии сплава GW93. Результаты показали, что питтинговая коррозия сплава GW93 включает три стадии: сначала растворение вторичных фаз, затем непосредственно коррозия самой матрицы Mg, прилегающей к растворенным вторичным фазам, и, наконец, распространение коррозионных ямок вдоль направления глубины растворенных вторых фаз.

В работе [142] исследуется механизм коррозии и взаимодействие между зернограницными и интерметаллическими фазами, областями с Zr внутри зерен и объемной матрицей с Mg с помощью оптической, СЭМ и АСМ.

СЭМ часто используется в сочетании с другими аналитическими методами, такими как энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), которая анализирует характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое во время измерений СЭМ, для выполнения элементного анализа. Авторами работы [181] применён метод СЭМ совместно с EDX при исследовании образцов алюминиевых сплавов 6061-T6 и 2219-T42, которые подвергались воздействию морской воды.

Ещё одним методом, применяемым совместно с СЭМ, может быть дифракция обратного рассеяния электронов (EBSD), в котором ориентация кристаллов и распределение фаз идентифицируются по картинам дифракции электронного пучка. Авторами работы [182] с помощью метода СЭМ/EBSD исследовано влияние кристаллографической ориентации на коррозионное поведение алюминия чистотой 99,999% в четырех концентрациях растворов соляной кислоты.

Исследование с помощью СЭМ можно проводить только с образцами, которые являются проводящими. В результате непроводящий образец должен быть покрыт металлом, чтобы можно было получить изображение. Однако это необратимо изменит или повредит образец. За один проход РЭМ может отобразить площадь порядка нескольких квадратных миллиметров с глубиной резкости порядка миллиметров.

Традиционно АСМ не может сканировать изображения так же быстро, как РЭМ, для типичного сканирования требуется несколько минут, в то время как РЭМ способен сканировать почти в реальном времени, хотя и с относительно низким качеством.

1.3.7.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод ПЭМ для исследования морфологии применяется сравнительно редко. Однако, быстрое развитие метода ПЭМ *in situ* с применением новых жидкостных и электрохимических ячеек позволяет использовать его при исследовании коррозии и лучше понять механизм коррозии и физико-химические процессы на границе раздела между образцами и газами (при газовой коррозии) или электролитами путем динамического захвата микроструктурных и химических изменений с высоким разрешением в режиме реального времени [183].

С применением жидкостных и электрохимических ячеек метод ПЭМ позволяет получить данные, которые нельзя получить с помощью других подходов [184, 185]. Он позволяет визуализировать процессы коррозии/растворения

металлов и сплавов с течением времени в режиме реального времени [186–188]. Совсем недавно электрохимическая ПЭМ *in situ* была предложена в качестве рабочего инструмента для изучения динамических химических или электрохимических реакций, особенно на ранней стадии деградации материалов в атомном и нанометровом масштабе в реальном времени при заданных условиях [189, 190].

1.4 Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

Объективность анализа сформированной поверхности может быть достигнута только за счет количественного описания поверхности разрушения, что до сих пор является сложной задачей. Поверхность разрушения, естественно, является трехмерным объектом. Поэтому для ее всестороннего описания необходимы точные значения всех трех координат для каждой точки со всей поверхности. Достижения в области конфокальной лазерной сканирующей микроскопии за последние два десятилетия позволили получать 3D-реконструкции топологии поверхности с высоким разрешением даже для больших площадей и определять существенные различия между пиками и впадинами.

Изобретение конфокального микроскопа приписывается Марвину Мински, который построил рабочий сканирующий оптический микроскоп в середине 1950 годов (запатентован в 1957 г.) с целью визуализации нейронных сетей в неокрашенных препаратах живого мозга [191]. Конфокальный микроскоп отличается от "классического" оптического микроскопа тем, что в каждый момент времени регистрируется изображение одной точки объекта, а полноценное изображение строится путем сканирования (движения образца или перестройки оптической системы). Для того, чтобы регистрировать свет только от одной точки после объективной линзы, располагается диафрагма малого размера таким образом, что свет, испускаемый анализируемой точкой проходит через диафрагму и будет зарегистрирован, а свет от остальных точек, находящихся вне фокуса, задерживается диафрагмой. Вторая особенность состоит в том, что осветитель

создает не равномерную освещенность поля зрения, а фокусирует свет в анализируемую точку [192]. Благодаря этим особенностям увеличивается разрешение вдоль оси XU по сравнению со световым микроскопом. А наличие пьезопривода существенно увеличивает разрешение вдоль оси Z .

Основными преимуществами конфокальной микроскопии по сравнению с обычной световой микроскопией являются: высокая контрастность изображения; улучшенная разрешающая способность (латеральная в 1,4 раза, аксиальная – в зависимости от размера конфокальной диафрагмы); получение «оптических срезов», позволяющих проводить трехмерную реконструкцию поверхности; мультиспектральные исследования с высокой степенью разделения сигналов; возможности применения методов цифровой обработки изображений [193].

Длительное время основными областями, где применялся КЛСМ, были биология и медицина. Так с помощью метода КЛСМ в биологии были проведены исследования растений [194] и грибов [195], клеток насекомых [196] и различных млекопитающих [197]. В медицине метод конфокальной микроскопии успешно применён при исследовании эмали зубов человека [198] и при исследовании дермы кожи человека [199]. Также метод КЛСМ нашёл применение в самых различных областях: геологии [200], археологии [201], криминалистике [202], в метрологии [203] и т.д.

В материаловедении метод КЛСМ начал применяться недавно. В связи с чем, на сегодняшний день он используется сравнительно редко и только в последнее время набирает популярность при исследовании материалов. Недавние достижения как в приборостроении, так и в вычислительной мощности делают конфокальную микроскопию привлекательным визуализирующим и аналитическим инструментом для решения задач физического материаловедения [204]. Так, одной распространённой задачей физического материаловедения является исследование повреждённой поверхности, в частности фактографические и коррозионные исследования морфологии поверхности. Были сделаны некоторые попытки использования метода КЛСМ для исследования изломов и поверхности коррозии как отечественными, так и зарубежными исследователями.

В работе [205] с помощью КЛСМ определялся характер разрушения и потенциальный механизм упрочнения, приводящий к значительной вязкости разрушения высокопрочной аустенитной стали.

Авторам работы [206] применение конфокальной микроскопии позволило выполнить качественный анализ разрушенной поверхности керамики. В результате чего были определены важные составляющие на поверхности излома и идентифицировано место начала разрушения.

В большом количестве работ [194, 207–213], направленных на фрактографический анализ, метод КЛСМ использовался для реконструкции поверхности разрушения различных материалов. Получаемые 3D сканы морфологии изломов и полученные по ним соответствующие профилограммы использовались при качественном анализе, позволяющем выявить характерные детали на поверхности разрушения (бороздки, ямки, фасетки, дефекты типа «рыбий глаз», следы усталостного разрушения, вторичные трещины и т.д.), а также определить место зарождения трещины [214].

Ещё одной важной областью анализа повреждённой поверхности является исследование коррозии. Применение метода КЛСМ для исследования морфологии коррозии в литературе встречается крайне мало и ограничивается в основном, как и во фрактографии, качественным, описательным характером исследования. Например, в работах с помощью конфокальной микроскопии обнаружены места зарождения и роста коррозионных повреждений вокруг различных частиц в дуплексной стали [215, 216], титане [217], меди [218] и магнии [219].

Авторами работы [220] исследована коррозия ряда крупно- и мелкозернистых медных материалов в аэрированном водном растворе азотной кислоты. Оценена топография коррозии различных сплавов меди. Степень коррозионных повреждений оценивалась с помощью параметров шероховатости S_a и S_z .

В ряде работ [221–223] сделана попытка количественно охарактеризовать морфологию коррозионных повреждений. Путём измерения глубины и диаметра

коррозионных повреждений по профилограммам после коррозионных испытаний оценена степень воздействия коррозионной среды на образцы.

В работах [223–227] был успешно применён метод КЛСМ для измерения глубины коррозионных повреждений. Однако получаемые данные не совсем точны. Точкой отсчёта при измерении была принята поверхность, которая уже была подвергнута коррозии, что не совсем корректно и привело к неточным данным.

Таким образом, можно отметить, что применение метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для исследования поверхности металлов и сплавов выглядит весьма перспективно. Обусловлено это, в первую очередь, его преимуществами. Отсутствие необходимости в электропроводности, необходимости в вакууме и специальной пробоподготовке образцов существенно упрощает процесс подготовки исследуемых материалов. Использование лазера в качестве источника света, позволяет достичь разрешающей способности по XY 100-100 нм, а высокоточный пьезопривод в сочетании с прецизионной системой контроля перемещения обеспечивают высокое разрешение вдоль оси Z (10нм). Главным же достоинством метода является возможность реконструкции исследуемой поверхности с высокой точностью во всех трёх координатах, что позволяет получить 3D скан поверхности и произвести количественный подсчёт топографии поверхности.

1.5 Выводы

1. Исследование поверхности является первоначальным и весьма важным этапом при исследовании новых материалов или выяснении причин разрушения различных деталей и конструкций.

2. На сегодняшний день во фрактографии отсутствует регламентированный количественный параметр, который бы достоверно описывал степень вязкости (хрупкости) поверхности разрушения и одновременно мог бы быть легко и достаточно быстро измерен с помощью современного оборудования.

3. Стандартные методы, используемые во фрактографии, не позволяют производить трехмерную реконструкцию топографии изломов с необходимой точностью и в то же время обеспечивать высокую скорость и низкую трудоемкость съемки.

4. Существующие методы реконструкции поверхности излома имеют ряд существенных ограничений, не позволяющих эффективно применять их для количественной фрактографии.

5. Данные по скоростям коррозии, полученные разными методами (весовой, объёмный, электрохимические методы) разными авторами на одних и тех материалах и в одинаковых условиях испытаний, демонстрируют существенный разброс.

6. Большинство стандартных методов оценки скорости коррозии дают интегральную скорость (среднюю), не предоставляя информации о наиболее опасной, локальной скорости коррозии.

7. Исследование морфологии коррозионных повреждений современными методами микроскопии позволяет выполнить лишь качественный, описательный анализ, не предоставляя информации о количественных параметрах поверхности.

8. Применение метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии является перспективным количественным методом исследования морфологии поверхности.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения различных задач были выбраны различные материалы. В свою очередь, геометрия образцов, изготовленных из этих материалов, напрямую зависит от особенностей исследовательских методов, а также испытательного оборудования и экспериментальных установок. Поэтому материалы, геометрические параметры и методика подготовки образцов каждого типа будут описаны в соответствующих пунктах данного раздела.

2.1 Материалы и методы исследования поверхности разрушения

2.1.1 Материалы и образцы

В качестве модельного материала для исследования поверхности разрушения была выбрана конструкционная сталь 10 в виде калиброванных прутков по ГОСТ 10702-78 и в виде проката. Химический состав стали определённый при помощи оптико-эмиссионного спектроанализатора Bruker Q4 Tasman, приведён в таблице 2.1. Выбор данной марки стали обусловлен относительной дешевизной и распространённостью применения данной стали при производстве широкого круга деталей машин и различных конструкций.

Таблица 2.1 – Химический состав стали 10

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Ti	Fe
0.117	0.236	0.493	0.013	0.003	0.034	0.006	0.037	0.049	0.025	0.002	основа

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 (рисунок 2.1 а).

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 (рисунок 2.1 б).

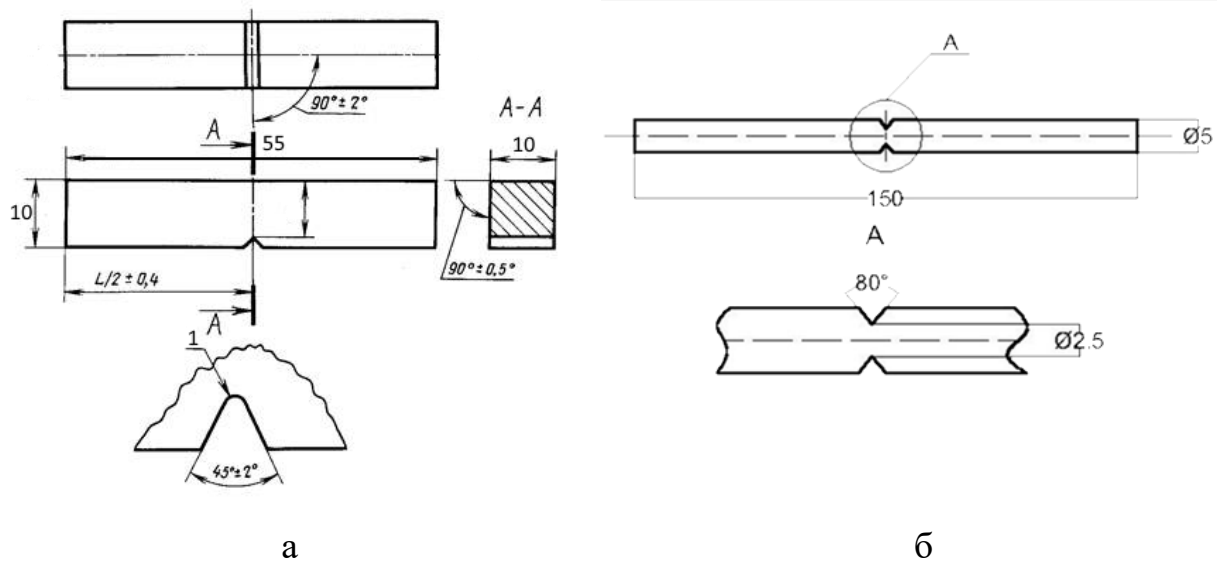


Рисунок 2.1 – Общий вид и схема образцов на ударный изгиб (а) и одноосное растяжение (б)

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 H50КТ (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.

Исследование микроструктуры проводилось на инвертированном металлографическом микроскопе Zeiss Axiovert 40 MAT (Германия). Для выявления структуры стали 10 использовали 3% раствор HNO₃ в спирту. В

результате термической обработки получилась равновесная ферито-перлитная структура (рисунок 2.2).

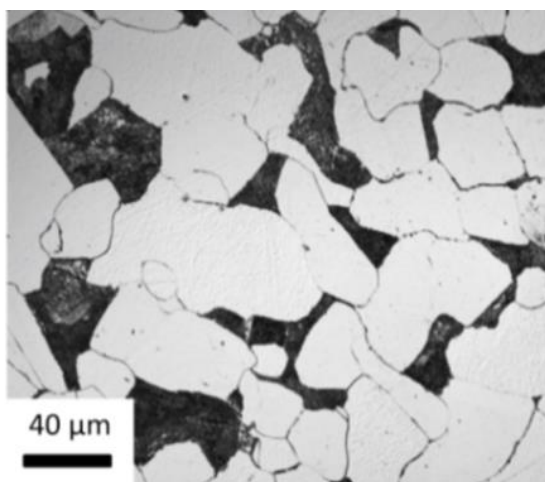


Рисунок 2.2 – Микроструктура стали 10 после вакуумного отжига

2.1.2. Механические испытания

Испытания на ударный изгиб проводили на маятниковом копре Time Group JB-W300 (Китай) при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ в жидком азоте и при температуре $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для получения преимущественно хрупкой и вязкой соответственно поверхности разрушения. Нагрев под испытание до температуры $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводился с помощью муфельной печи СНОЛ-12/12В.

Испытание на одноосное растяжение проводили с помощью динамической испытательной машины Instron 8802 в климатической камере Instron SFT3119, обеспечивающей интервал температура от -100 до $+350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данная машина позволяет проводить статические, мало и многоцикловые динамические испытания на усталость по схеме растяжения, сжатия и изгиба, определять характеристики вязкости разрушения в соответствии с ASTM E8 / E8M, E466, E606 / E606M, E647, E399, E813, ГОСТ 1497, 25.506, 25.502, 14019 и другие в широком диапазоне температур. Испытания на растяжение проводились при постоянной скорости перемещения траверсы 100 мм/мин , в широком диапазоне температур от $+200$ до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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 Р6М5Ф3. С помощью испытательной машины WDW-300E (Time Group) проводили осадку центральной части образцов до 50 и 70% остаточной деформации по схеме, приведенной на рисунке 2.3.

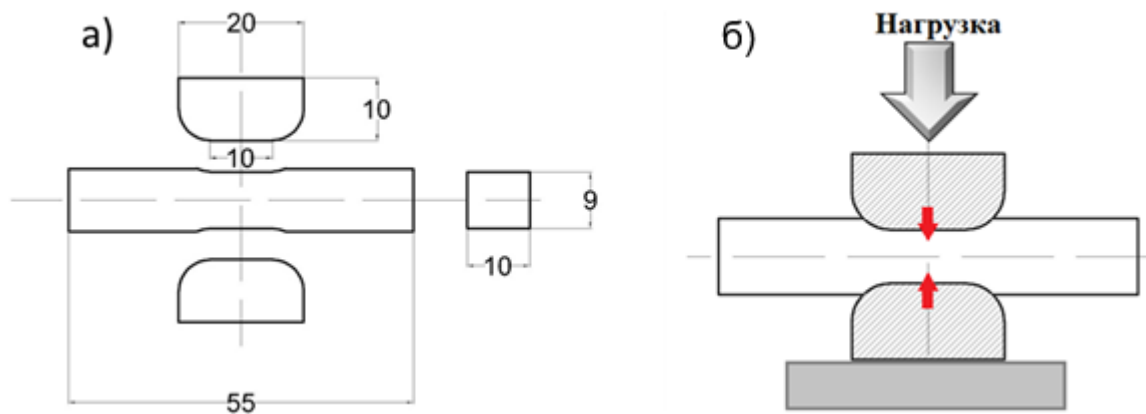


Рисунок 2.3 – Чертеж образцов (а) и схема их осадки (б)

В ходе испытания фиксировалась нагрузка и сечение образцов. С помощью электроэрозионного станка на деформированные образцы наносились надрезы Шарпи (KCV) в центральной части. Далее образцы были подвергнуты ударным испытаниям на маятниковом копре Time Group JB-W300 при температуре жидкого азота (-196 °C). Степень деформации вычислялась по формуле 2.1:

$$\xi = \frac{h_0 - h}{h_0} 100\%, \quad (2.1)$$

где, ξ – Степень деформации; h_0 - высота заготовки до осадки; h – высота заготовки после осадки.

Все образцы (изломы) после проведённых механических испытаний очищались в изопропиловом спирте с применением ультразвуковой ванны, а затем высушивались струёй воздуха.

2.2. Материалы и методы исследования морфологии коррозии

2.2.1. Материалы и образцы

Для проведения экспериментов по отработке методики коррозионных испытаний с применением КЛСМ использовали заготовки из монокристалла (99,8 масс.%) и технически чистого магния (99,8 масс.%). Вырезку монокристалла осуществляли с помощью прецизионного отрезного станка Buehler IsoMet, а технически чистого магния — с помощью электроискрового проволочно-вырезного станка Sodick AG400L LN2W. Средний размер зерна технически чистого магния после прокатки и отжига (300°C, 30 мин.) составлял 27 мкм.

В качестве модельного материала для коррозионных испытаний также использовали алюминий высокой чистоты А95 (99,95 масс. %). Вырезку образцов проводили с помощью электроискрового станка Sodick AG 400L LN2W. В работе использовались два вида образцов: диаметром 3 мм для определения скорости коррозии с помощью КЛСМ и диаметром 5 мм для весового метода. Увеличенный размер образцов для гравиметрического метода связан с недостаточной чувствительностью этого метода

Сравнительные коррозионные испытания различными методами проводились на магниевом сплаве ZK60, химический состав которого определён при помощи энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-8000, приведён в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав сплава ZK60

Zn	Zr	Fe	Cu	Mg
5,3	0,4	0,002	0,018	ост.

2.2.2. Коррозионные испытания

Коррозионные испытания проводились на стенде, разработанном в НИО-2 НИИПТ ТГУ (рисунок 2.4). В установку входили следующие компоненты:

- 1 – образец;
- 2 – подложка;
- 3 – ёмкость с раствором Рингера для испытаний (3 л);
- 4 – мерная бюретка, заполненная раствором Рингера (устанавливается на штатив);
- 5 – электрод рН-метра;
- 6 – электронный рН-метр/ионометр с аналоговым и цифровым выходами;
- 7 – силиконовые трубки для системы циркуляции и термостатирования;
- 8 – камера термостатирования, наполненная дистиллированной водой;
- 9 – электронный термостат;
- 10 – циркуляционный перистальтический насос;
- 11 – программируемый контроллер для коррекции рН;
- 12 – перистальтический насос для подачи корректирующего раствора;
- 13 – корректирующий раствор (500 мл раствор Рингера с 0,5-1,0 мл ортофосфорной кислоты);
- 14 – система подачи корректирующего раствора;
- 15 – широкоформатная камера;
- 16 – Персональный компьютер.

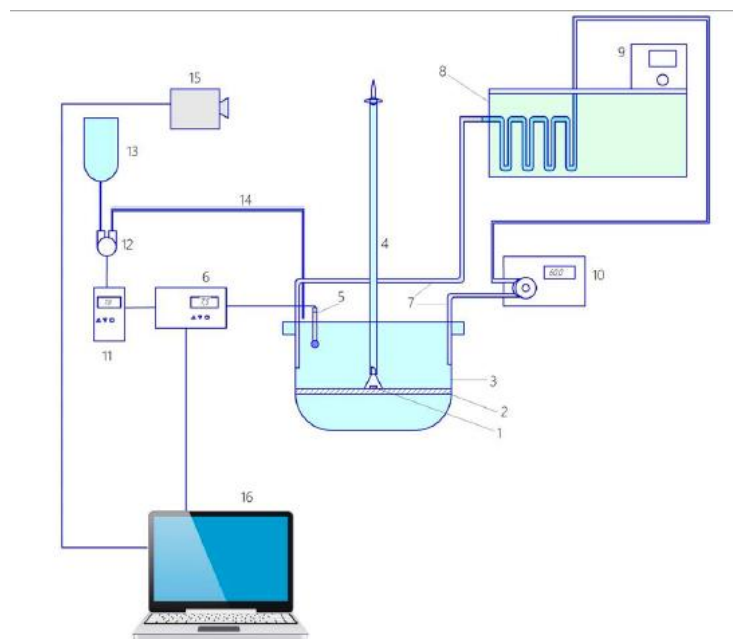


Рисунок 2.4 – Установка для проведения коррозионных испытаний магния и его сплавов

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 $37,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и уровень pH $7,4 \pm 0,5$. 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% хлористого натрия и 0,1% перекиси водорода при температуре 20-25 °C в соответствии с ГОСТ 9.913-90. В раствор раз в 5 дней добавлялся 0,1% H₂O₂. Коррозионный раствор заменялся по мере загрязнения продуктами коррозии (раз в месяц). Продолжительность испытаний составила 160 суток. В ходе эксперимента часть образцов извлекалась (примерно раз в неделю) из коррозионной среды и исследовалась с помощью КЛСМ, другая – с применением весового метода. 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. Установка для определения скорости коррозии по количеству выделившегося водорода изображена на рисунке 2.5. В простейшем виде эта установка представляет собой бюретку с газосборной воронкой в нижней части. Под воронку, погруженную в коррозионный раствор, помещается испытываемый образец. Принцип объёмного метода определения скорости коррозии основан на том, что количество растворенного металла эквивалентно количеству выделившегося водорода.

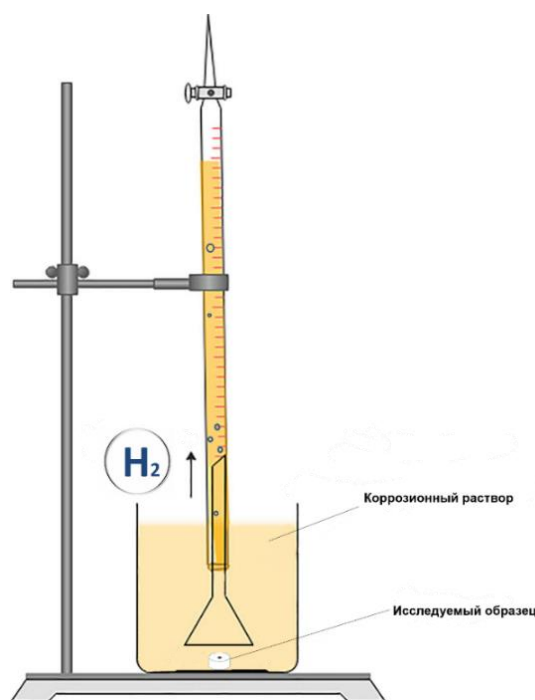


Рисунок 2.5 – Схема установки для определения скорости коррозии по объёму выделившегося газа

2.3. Микроскопия

Качественный анализ сформированной поверхности образцов применялся сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) SIGMA фирмы Carl Zeiss (Германия) (рисунок 2.7), а также (СЭМ) JEOL JCM-6000. Съёмку изломов производили с использованием детекторов вторичных электронов.



Рисунок 2.7 – Сканирующий электронный микроскоп SIGMA фирмы Carl Zeiss

Количественный и качественный анализ повреждённой поверхности образцов проводили при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Lext OLS4000, Olympus (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus
LEXT OLS 4000

Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп фирмы Olympus модели LEXT OLS 4000 является современным прибором, применяемым на сегодняшний день исследователями для решения научных задач. Принцип работы КЛСМ Lext OLS4000 основан на использовании специальной конфокальной оптической схемы (рисунок 2.9). Основная её суть заключается в специальной диафрагме (пинхол), расположенной между объектом, на который падает свет, и детектором. Данная диафрагма представляет собой диск с отверстием небольшого диаметра в центре. Устанавливается диафрагма таким образом, чтобы через нее могли проходить только те лучи света, которые отражаются от точек поверхности, находящихся в фокальной плоскости объектива микроскопа, отсекая при этом внефокусные лучи. Источником света в данном приборе служит полупроводниковый фиолетовый лазер с длиной волны 405 нм. В результате чего прибор позволяет достичь разрешение по осям XY около 120 нм. С помощью XY сканера лазерный луч с высокой частотой «построчно» сканирует в горизонтальной плоскости поверхность объекта, находящуюся в диапазоне зрения объектива. При этом детектор производит регистрацию значений интенсивности через равные промежутки времени и записывает их в память компьютера. Таким образом, изображение оказывается сформировано из некоторого количества точек (пикселей) с известными значениями интенсивности. Количество точек определяет

разрешение получаемого изображения. Увеличение микроскопа регулируется путем выбора одного из семи стандартных объективов.

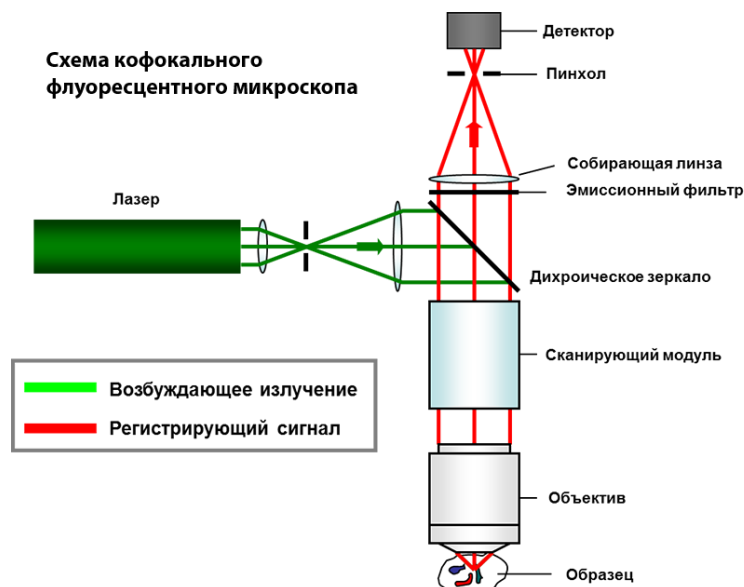


Рисунок 2.9 – Схема кофокального лазерного сканирующего микроскопа

Принцип построения 3D изображения в методе КЛСМ основан на получении оптических срезов вдоль оси Z и дальнейшей сшивки этих изображений в 3D скан (рисунок 2.10). Высокоточный пьезопривод в сочетании с системой контроля перемещения обеспечивают точное положение объектива вдоль оси Z позволяя получать изображения с разрешением по вертикали до 10 нм. В процессе сканирования объектив перемещается перпендикулярно поверхности объекта с определенным шагом заданным пользователем, при этом на каждый такой шаг создается 2D снимок (оптический срез). Разрешение вдоль оси Z в данном случае определяется величиной шага сканирования. В конечном итоге формируются: 1) 2D снимок с высокой глубиной резкости, без размытых областей независимо от перепадов высот различных точек поверхности объекта и 2) 3D модель поверхности объекта с сохранением массива данных, содержащих точные координаты XYZ для каждой точки поверхности. Микроскоп оснащен

моторизованным столиком, что позволяет производить съемку больших панорамных снимков в автоматическом режиме. Получение серии оптических «срезов» является одним из основных достоинств конфокальной микроскопии. Имея серию таких срезов можно детально исследовать объемную структуру исследуемого объекта. Число срезов и расстояние между ними выбираются исходя из толщины объекта, аксиальной разрешающей способности прибора, а также из задач, которые ставятся при исследовании.

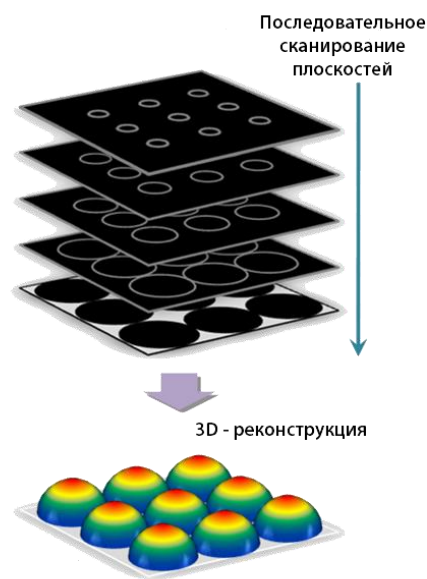


Рисунок 2.10 – Принцип построения 3D изображения в конфокальной лазерной сканирующей микроскопии

3 КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНИКИ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ

Как было показано в аналитическом обзоре, на сегодняшний день отсутствуют эффективные методы количественной оценки морфологии поверхности изломов, позволяющие объективно судить о механизмах разрушения. В качестве такого эффективного метода наиболее перспективным представляется метод КЛСМ.

Прежде, чем перейти непосредственно к измерениям параметров поверхности разрушения, требовалось отработать методику получения качественных изображений, т. к. существует ряд параметров съемки, существенно влияющих на окончательное значение искомым величин: (1) тип объектива и увеличение; (2) шаг сканирования вдоль оси Z; (3) способ цифровой фильтрации для устранения оптических шумов.

3.1 Разработка методики съёмки и обработки изображений

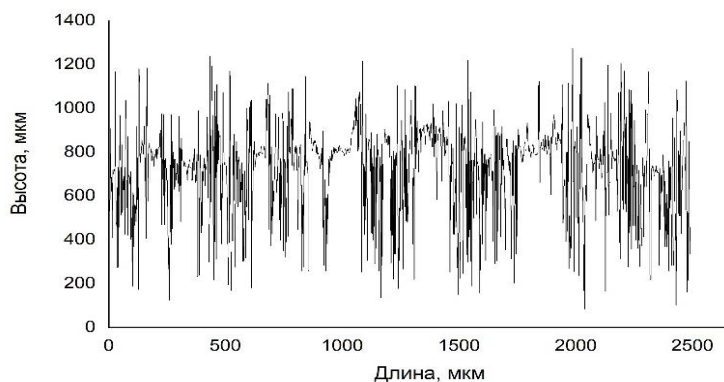
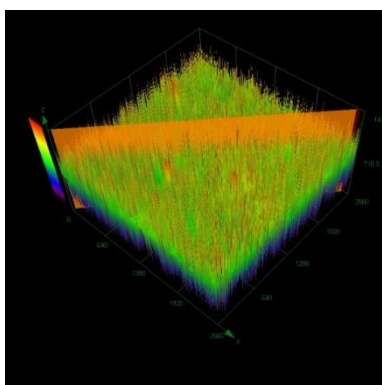
3.1.1 Выбор объектива и увеличения

На первом этапе необходимо было подобрать объектив. Данный прибор способен производить сшивку панорам, поэтому размер области сканирования в принципе не ограничен, соответственно, увеличение объектива должно было быть максимально возможным. Однако есть несколько аспектов, по которым часть объективов оказалась не пригодна для наших задач. В комплектации микроскопа имеется 7 объективов: 5 – короткофокусных и 2 – длиннофокусных объектива. Параметры всех объективов приведены в таблице 3.1.

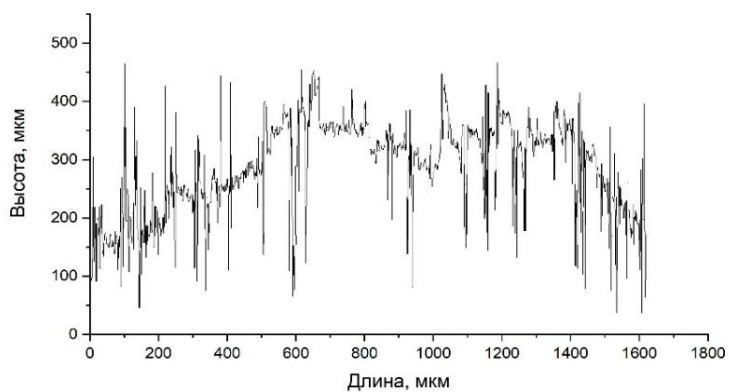
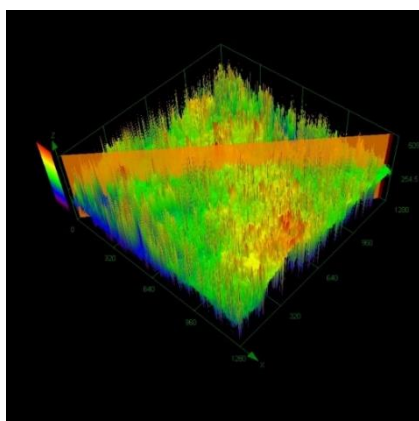
Короткофокусные объективы 100x и 200x имеют недостаточное увеличение и, согласно инструкции, не подходят для измерительных работ. Действительно, снимки и профилограммы, полученные с помощью данных объективов показали сильно искажённую поверхность из-за большого количества шумов. (рисунок 3.1 а и б). Поэтому далее эти объективы не рассматривались.

Таблица 3.1 – Характеристики объективов КЛСМ Olympus LEXT OLS 4000

№ п/п	Название	Увеличение	Поле зрения, мкм	Рабочее расстояние, мм	Числовая апертура
1.	MPLFLN5X	100x	2500x2500	20,00	0,15
2.	MPLFLN10X	200x	1200x1200	11,00	0,30
3.	MPLAPON20XLEXT	400x	640x640	1,00	0,60
4.	MPLAPON50XLEXT	1000x	255x255	0,35	0,95
5.	MPLAPON100XLEXT	2100x	125x125	0,35	0,95
Длиннофокусные объективы					
6.	LMPLFLN20X	400x	650x650	12,00	0,40
7.	LMPLFLN50X	1000x	255x255	10,60	0,50



а



б

Рисунок 3.1 – Снимки и соответствующие профили, полученные с объективов: MPLFLN5X (а); MPLFLN10X (б)

Объективы 50XLEXT и 100XLEXT показали максимальное увеличение и разрешающую способность, однако рабочее расстояние между объективом и образцом было слишком мало чтобы можно было исследовать изломы с сильно развитым рельефом (рисунок 3.2 а и б). Использование объектива с малым рабочим расстоянием на развитом рельефе может привести к повреждению исследуемой поверхности и линзы объектива. Поэтому, применение данных фильтров было возможно только при локальном исследовании, когда этого позволяла поверхность.

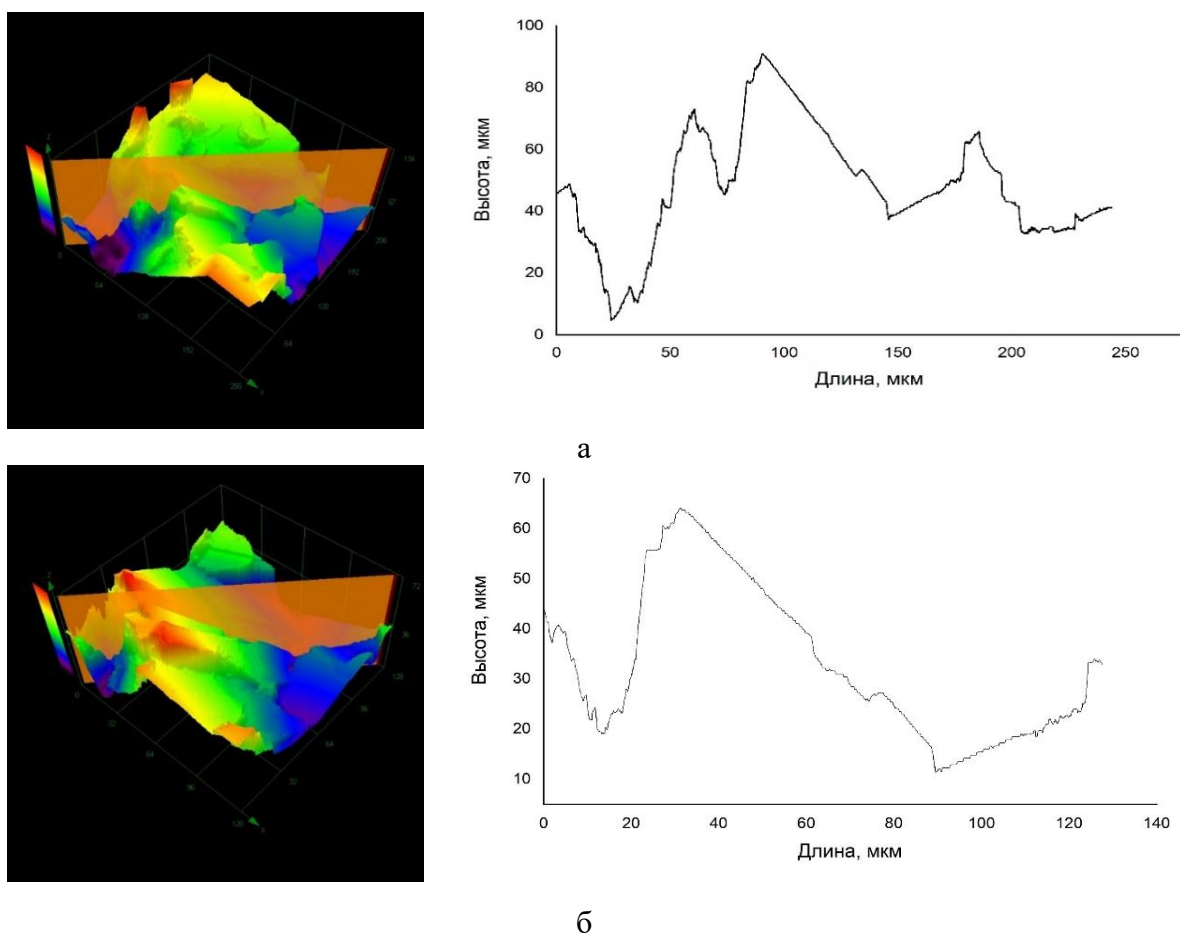


Рисунок 3.2 – Снимки и соответствующие профили, полученные с объективов: MPLAPON50XLEXT (а); MPLAPON100XLEXT (б)

Изображения поверхности разрушения, полученные после сканирования с помощью длиннофокусного объектива LMPLFLN20X, позволяют исследовать изломы с сильно развитым рельефом, однако после сканирования с применением данного объектива, изображение содержит большое количество оптических шумов

(рисунок 3.3), не устранимых цифровыми фильтрами. Таким образом, применение длиннофокусных объективов возможно при качественном исследовании, тогда как в измерительных целях их применение крайне затруднено.

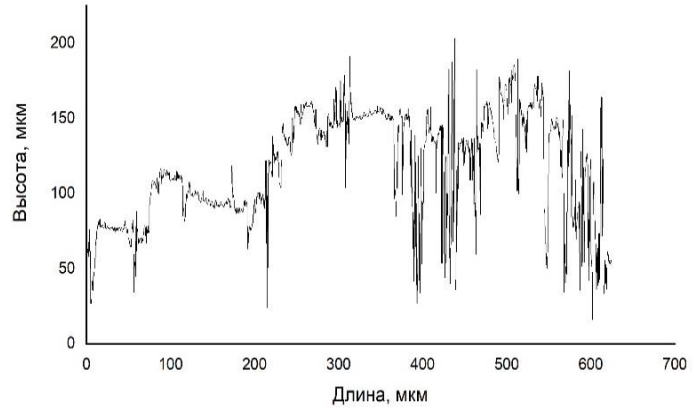
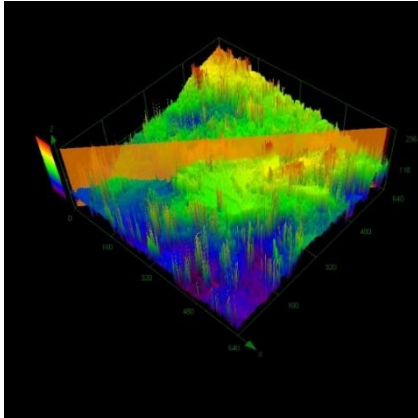


Рисунок 3.3 – Снимок, полученный объективом LMPLFLN20X и соответствующий профиль поверхности по секущей

Таким образом, удовлетворительными характеристиками обладал только один объектив – MPLAPON20XLEXT, который одновременно обеспечивал достаточные значения увеличения разрешающей способности и рабочего расстояния (рисунок. 3.4).

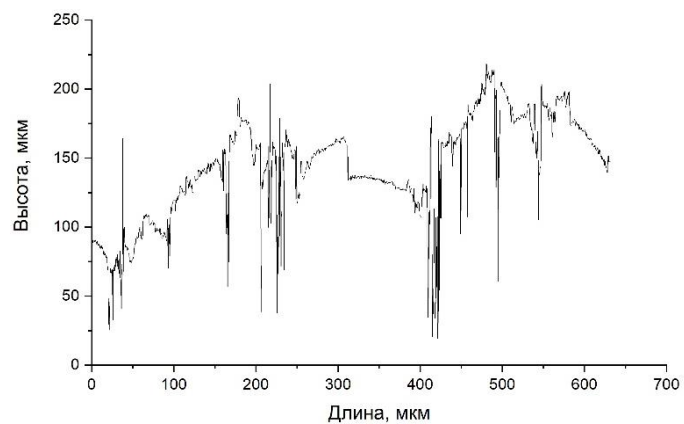
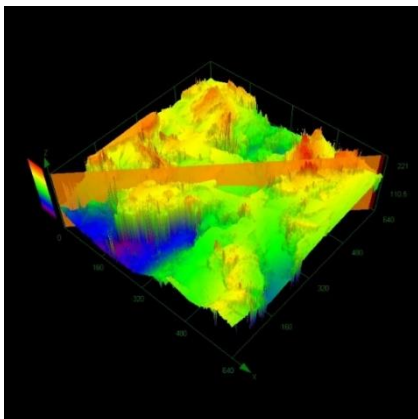


Рисунок 3.4 – Снимок, полученный объективом MPLAPON20XLEXT и соответствующий профиль поверхности по секущей

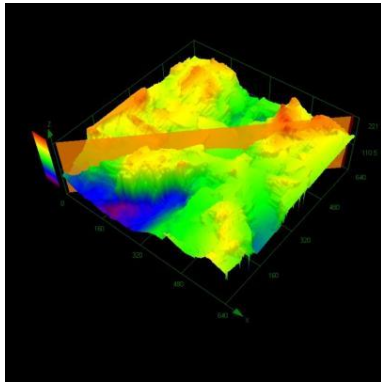
3.1.2. Выбор фильтра для обработки изображений

В ПО Olympus Lext OLS 4000 имеется девять фильтров для обработки полученных снимков различных поверхностей (таблица 3.2). Для определения наиболее оптимального фильтра, одно и то же изображение было обработано при помощи разных цифровых фильтров (рисунок 3.2).

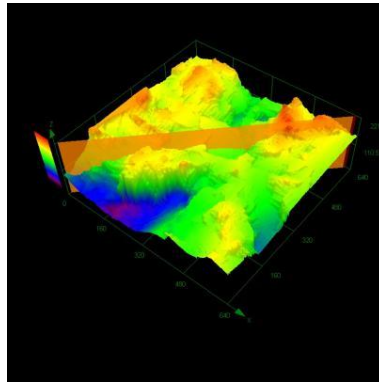
Таблица 3.2 – Цифровые фильтры Olympus Lext OLS 4000

№	Название фильтра	Результат при фильтрации поверхности разрушения
1.	Flat surface (FS)	Шумы полностью устраняются, однако искажается изображение исследуемой поверхности
2.	Step surface (SS)	Шумы устраняются не полностью, изображение поверхности искажается
3.	Jagged surface (JS)	Часть шумов остаётся
4.	Curved surface (CS)	Сильно искажается изображение поверхности
5.	Height noise removal (HNR)	Изображение исследуемой поверхности сильно искажается
6.	Spike removal (SR)	Шумы полностью устраняются, но изображение поверхности искажается
7.	Smoothing (S)	Изображение поверхности искажается, часть шумов остаётся
8.	(Pre-measurement) PM	Полностью устраняются шумы, без искажения изображения поверхности
9.	Automatic surface correction (ASC)	Некоторое количество шумов остаётся

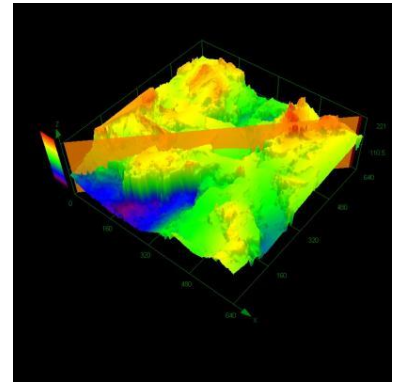
На основе полученных результатов, представленных в таблице 3.2 и на рисунке 3.4, было принято решение всю последующую обработку производить с помощью фильтра «pre-measurement» (PM), поскольку данный фильтр наилучшим образом справляется с удалением шумов и в то же время минимально искажает изображение поверхности.



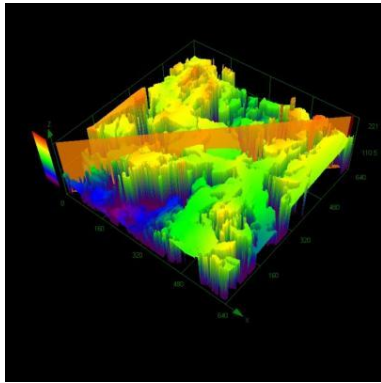
а



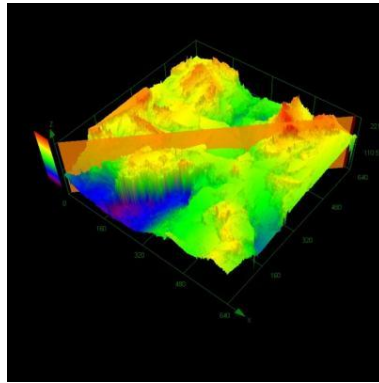
б



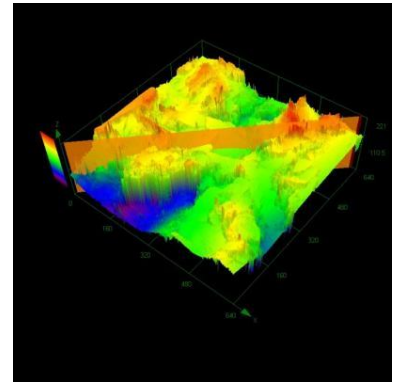
в



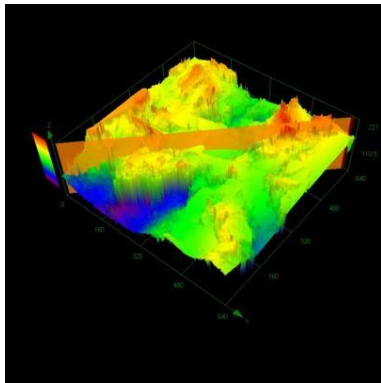
г



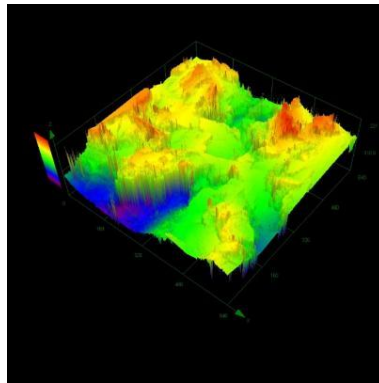
д



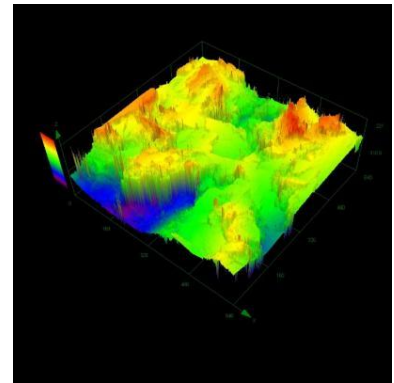
е



ж



з



и

Рисунок 3.4 – Изображение одного и того же участка поверхности после обработки результатов съемки различными цифровыми фильтрами: Flat surface (а), Step surface (б), Jagged surface (в), Curved surface (г), Height noise removal (д), Spike removal (е), Smoothing (ж), pre-measurement (з), Automatic surface correction (и)

3.1.3. Шаг сканирования вдоль оси Z

Для увеличения разрешающей способности вдоль оси Z шаг сканирования (расстояние между двумя ближайшими оптическими срезами) должен быть по возможности минимален. Однако уменьшение шага сканирования при данном диапазоне сканирования влечет за собой увеличение времени съемки. Поэтому для снижения трудоемкости необходимо было подобрать такой шаг сканирования, при котором время съемки было бы минимальным при достаточной точности измеренных величин. Для этого для двух принципиально различных типов изломов (вязкого и хрупкого) в одной и той же области изломов образцов при постоянном диапазоне сканирования вдоль оси Z производили съемку с разным шагом сканирования, фиксировалось время сканирования и вычислялась характеристическая площадь поверхности R_s (площадь рельефа поверхности, отнесенная к площади поля зрения после фильтрации изображения).

Из рисунка 3.5 следует, что при увеличении шага сканирования, как для хрупкого (рисунок. 3.5 а), так и для вязкого (рисунок. 3.5 б) изломов, время сканирования уменьшается, а величина характеристической площади поверхности R_s незначительно возрастает. При этом после увеличения шага сканирования до 0,5 мкм время съемки составляет менее 150 секунд для вязкого и хрупкого образцов и далее снижается незначительно. В то же время величина R_s уменьшается и остается практически неизменной при любой величине шага сканирования, не превышающей 1 мкм. Таким образом, для данного диапазона сканирования съемку целесообразно производить при шагах сканирования в интервале от 0,5 до 1,0 мкм. Поэтому при дальнейших операциях сканирования основным шагом был выбран шаг 0,8 мкм. Тем не менее, следует учитывать, что увеличение диапазона сканирования будет увеличивать время съемки.

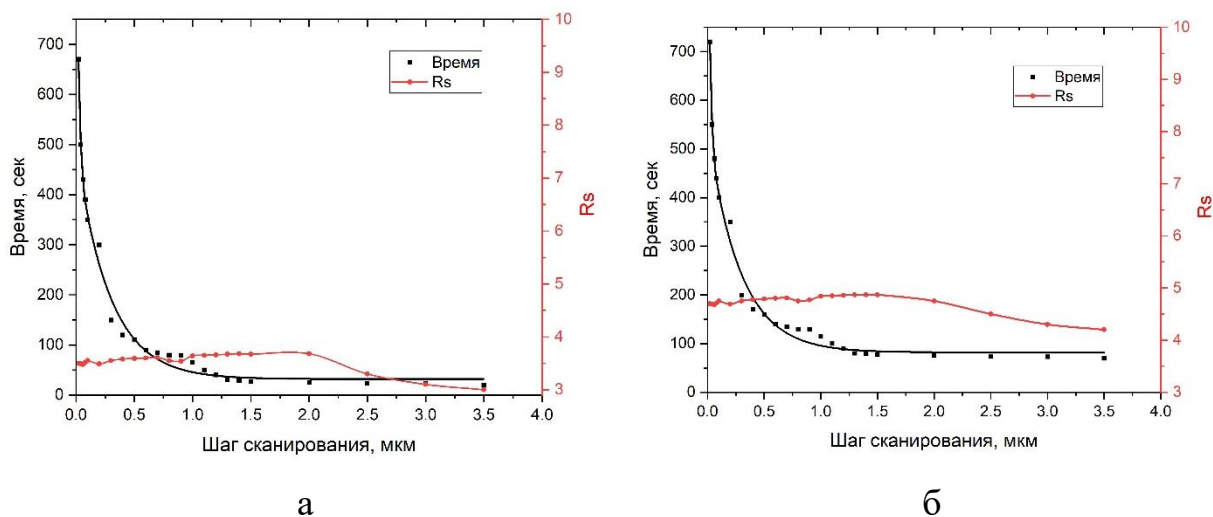


Рисунок 3.5 – Зависимость времени сканирования и характеристической площади поверхности R_s для хрупкого (а) и вязкого (б) изломов

3.1.4. Сравнение рельефов вязкого и хрупкого изломов с помощью КЛСМ

Известно, что энергия, затраченная на образование новой поверхности, прямо пропорциональна площади данной поверхности. Поэтому хрупкое разрушение материала, для которого необходима минимальная энергия, сопровождается образованием практически гладких поверхностей, и наоборот, изломы вязких материалов имеют сильно развитый рельеф. Следовательно, площадь поверхности разрушения может служить мерой вязкости разрушения материала. Тогда задача объективного количественного описания вязкости излома в большинстве случаев сводится к корректному измерению его рельефа и получению массива данных, содержащих трехмерные координаты каждой точки его поверхности (XYZ).

В качестве параметра, описывающего характер поверхности разрушения, была предложена характеристическая площадь поверхности R_s – площадь рельефа поверхности, отнесенная к площади поля зрения.

С целью проверки методики на практике был произведён эксперимент, заключающийся в исследовании поверхности хрупкого и вязкого изломов с помощью разработанной выше методики. Хрупкий и вязкий излом получали путём

испытания стандартных образцов на ударных изгиб (рисунок 2.1 а) с предварительным охлаждением образцов в жидком азоте и нагревом в муфельной печи, соответственно.

По методике, скорректированной в соответствии с описанными в разделах 3.1.1-3.1.3 результатами, была произведена съемка и фильтрация 50 кадров из произвольных областей хрупкого и вязкого изломов. Для них была рассчитана характеристическая площадь поверхности R_s и построены распределения ее значений (рисунок 3.6).

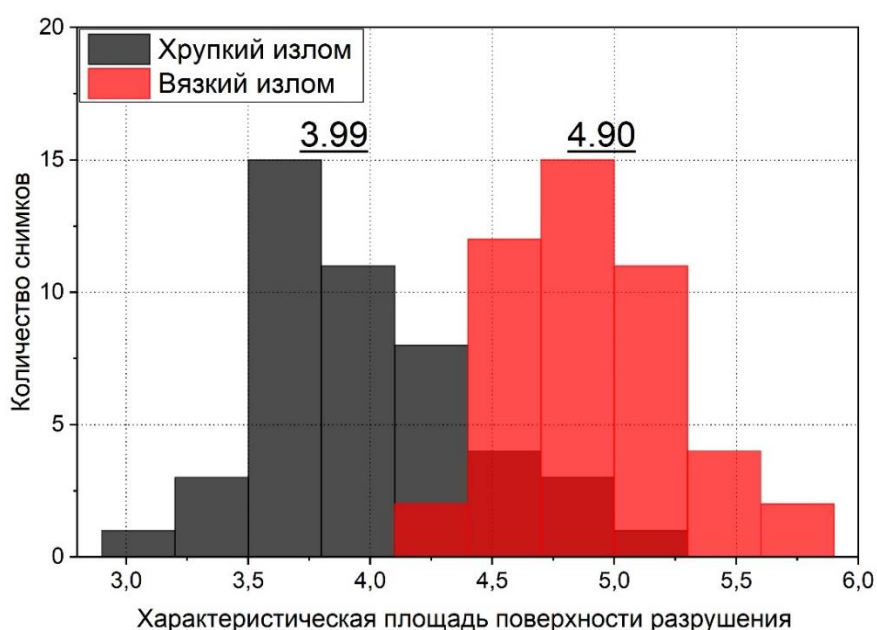


Рисунок 3.6 – Распределение значений характеристической площади поверхности хрупкого и вязкого изломов для выборки из 50 снимков. На гистограмме цифрами указаны средние значения R_s

Из гистограммы, приведенной на рисунке 3.6, следует, что, хотя распределения значений R_s для вязкого и хрупкого изломов имеют небольшую зону перекрытия, пиковые значения распределений четко разделяются. При этом среднее значение R_s для хрупкого излома на 0,9 (19%) меньше, чем для вязкого. Действительно площадь поверхности должна уменьшаться при уменьшении работы разрушения, связанной с затраченной энергией. Следовательно, параметр R_s может быть использован для описания степени вязкости излома. На способ

определения вязкой и хрупкой составляющих деформации в испытаниях на ударный изгиб получен патент [228].

3.2 Оценка вязкой составляющей поверхности разрушения низкоуглеродистой стали с помощью метода КЛСМ

Существующие на сегодняшний день КЛСМ имеют ограничения по площади съемки и перепаду высот при необходимом увеличении, что согласно результатам, проведённой выше работе сильно затрудняет, а иногда делает невозможным съемку всей поверхности излома стандартных ударных образцов, применяемых для определения ударной вязкости. Поэтому для оценки вязкой составляющей в изломе было принято решение применить следующие методические приемы: (1) для получения изломов – использовать испытания на одноосное растяжение цилиндрических образцов с кольцевым надрезом по ГОСТ 25.506-85 с высокой скоростью деформации (рисунок 2.1 б); (2) диаметр образцов и глубину надреза назначать исходя из того, чтобы обеспечить минимально необходимую площадь излома для последующей съёмки с помощью КЛСМ.

Испытания стали 10 в широком диапазоне температур, от -200 до +200 °С позволили получить изломы с разной степенью вязкости (долей вязкой составляющей) поверхности.

Для изломов всех разрушенных образцов были получены панорамные изображения, вмещающие всю поверхность излома (рисунок 3.7 а). Каждая такая панорама была получена из 16-ти отдельных кадров, расположенных в конфигурации 4x4, с перекрытием 10%. Один кадр, полученный с помощью объектива 400х, представляет собой изображение поверхности площадью 640x640 мкм², состоящее из 1024x1024 точек, каждая из которых, помимо значения интенсивности и цвета, имеет точные XYZ координаты. Таким образом, полученные данные позволяют осуществлять построение трехмерной модели поверхности разрушения (рисунок 3.7 б) и количественное описание ее рельефа. Перед проведением измерений все изображения обрабатывались для устранения

шумов, с помощью цифрового фильтра, имеющегося в стандартном программном обеспечении (рисунок 3.7 б). Далее, на каждом изображении выделялась область непосредственно самого излома, и проводились необходимые измерения в выделенной области (рисунок 3.7 в). При помощи стандартного программного обеспечения микроскопа были рассчитаны параметры шероховатости согласно ISO 25178-2014: S_a – среднеарифметическое значение высоты, S_q – среднеквадратичное отклонения высоты, S_z – максимальная высота поверхности, а также параметр R_s – характеристическая площадь поверхности, численно равная отношению площади рельефа поверхности к площади проекции этой поверхности на плоскость снимка.

Полученные в ходе испытания поверхности разрушения исследовались на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Lext OLS4000 (Olympus). Были отсканированы несколько областей размером 256×256 мкм для каждого образца объективом MPlanApoN50xLEXT (увеличение 1000x) с шагом сканирования по оси Z равным 0,6 мкм. Непосредственно перед измерениями снимки были обработаны специальным цифровым фильтром «Pre-measurement» для удаления шумов.

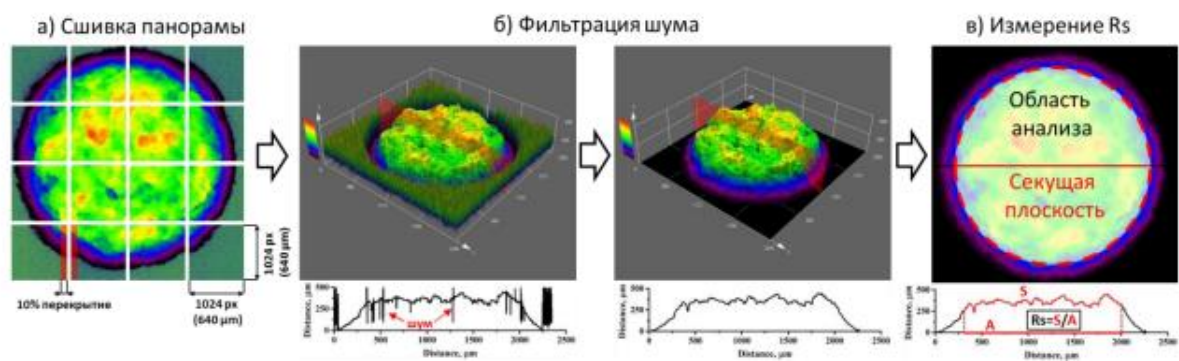


Рисунок 3.7 – Процедура получения панорамных изображений излома при помощи КЛСМ и объектива с увеличением 400x (а); фильтрация оптических шумов (б), измерение и расчет величины характеристической площади поверхности R_s (в)

Как и ожидалось, выявить вязко-хрупкий переход по изменению статических механических характеристик не представляется возможным. Как видно из рисунков 3.8 и 3.9 относительное удлинение имеет максимум при 20 С и монотонно снижается с уменьшением и увеличением температуры испытания от точки максимума. Предел прочности при растяжении увеличивается с понижением температуры по степенной зависимости.

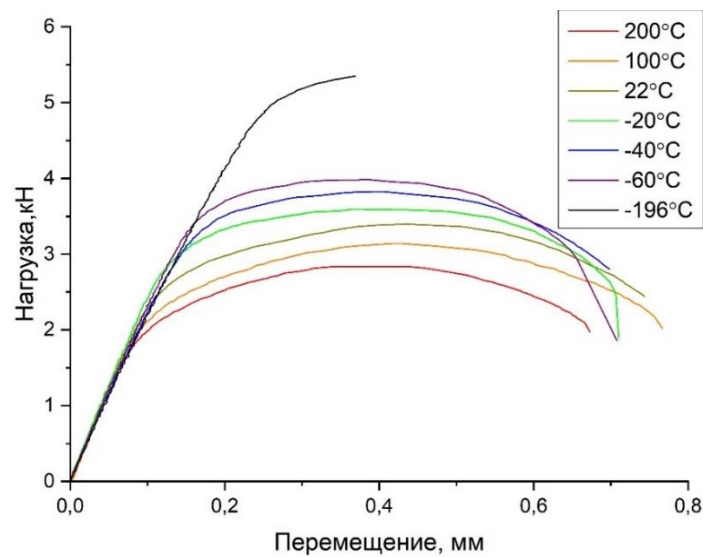


Рисунок 3.8 – Диаграммы нагружения образцов, испытанных на растяжение при различных температурах

Ранее в разделе 3.1.4 при сравнении вязкого и хрупкого изломов было показано, что параметр R_s для полностью хрупкого и вязкого изломов отличается примерно на единицу. Как следует из рисунка 3.9, результаты настоящего исследования подтверждают эти данные, а также свидетельствуют о том, что данный параметр хорошо отражает изменение вязкости излома во всем интервале температур испытания и позволяет определить температуру вязко-хрупкого перехода. Фактически, зависимость R_s от температуры имеет сигмоидальный вид с переломом в области от 100 до -100 °C, характерный для изменения ударной вязкости при ударных испытаниях данной стали в интервале вязко-хрупкого перехода.

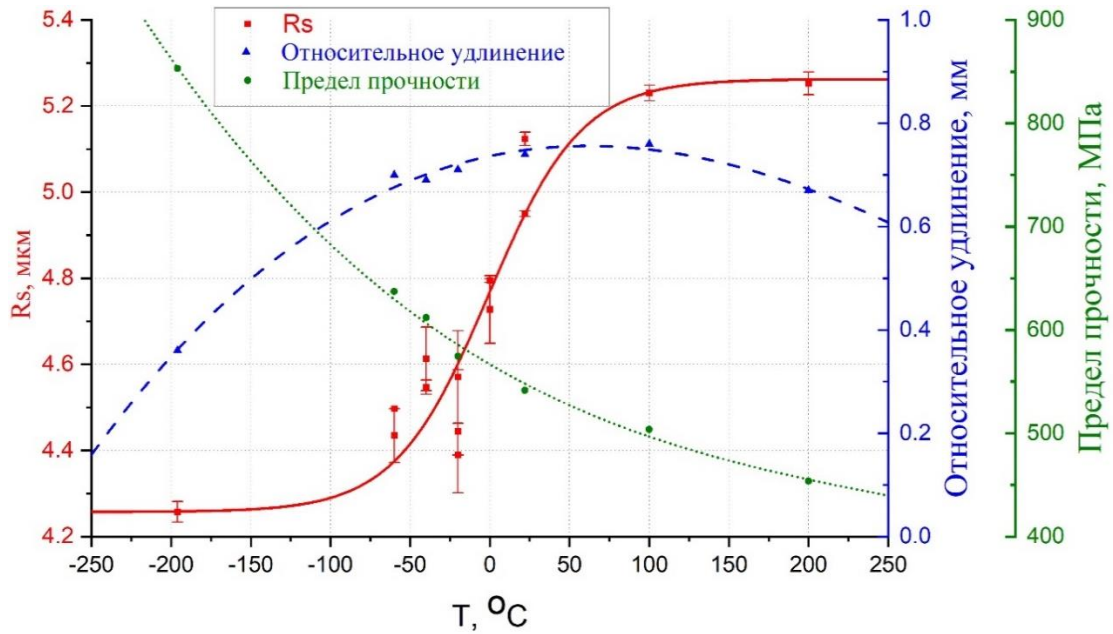


Рисунок 3.9 – Влияние температуры испытания на растяжение на удлинение при разрыве, предел прочности при растяжении и нормированную площадь поверхности разрушения R_s образцов

Стандартный качественный фрактографический анализ при помощи СЭМ показал, что при высоких температурах поверхность излома имеет характерный для вязкого разрушения шероховатый ямочный рельеф, рисунки 3.10 а и б. Снижение температуры испытаний приводит к появлению фасеток скола на поверхности излома, рисунок 3.10 б и в. Площадь ограниченной поверхности увеличивается с понижением температуры, а поверхность излома становится более плоской. Наконец, при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ поверхность излома становится полностью хрупкой и полностью состоит из фасеток скола без признаков ямочной морфологии, рисунок 3.10 г. Полученные результаты хорошо подтверждают высказанное ранее предположение о том, что величина приведенной площади поверхности разрушения R_s может служить количественной мерой вязкой (хрупкой) составляющей поверхности разрушения.

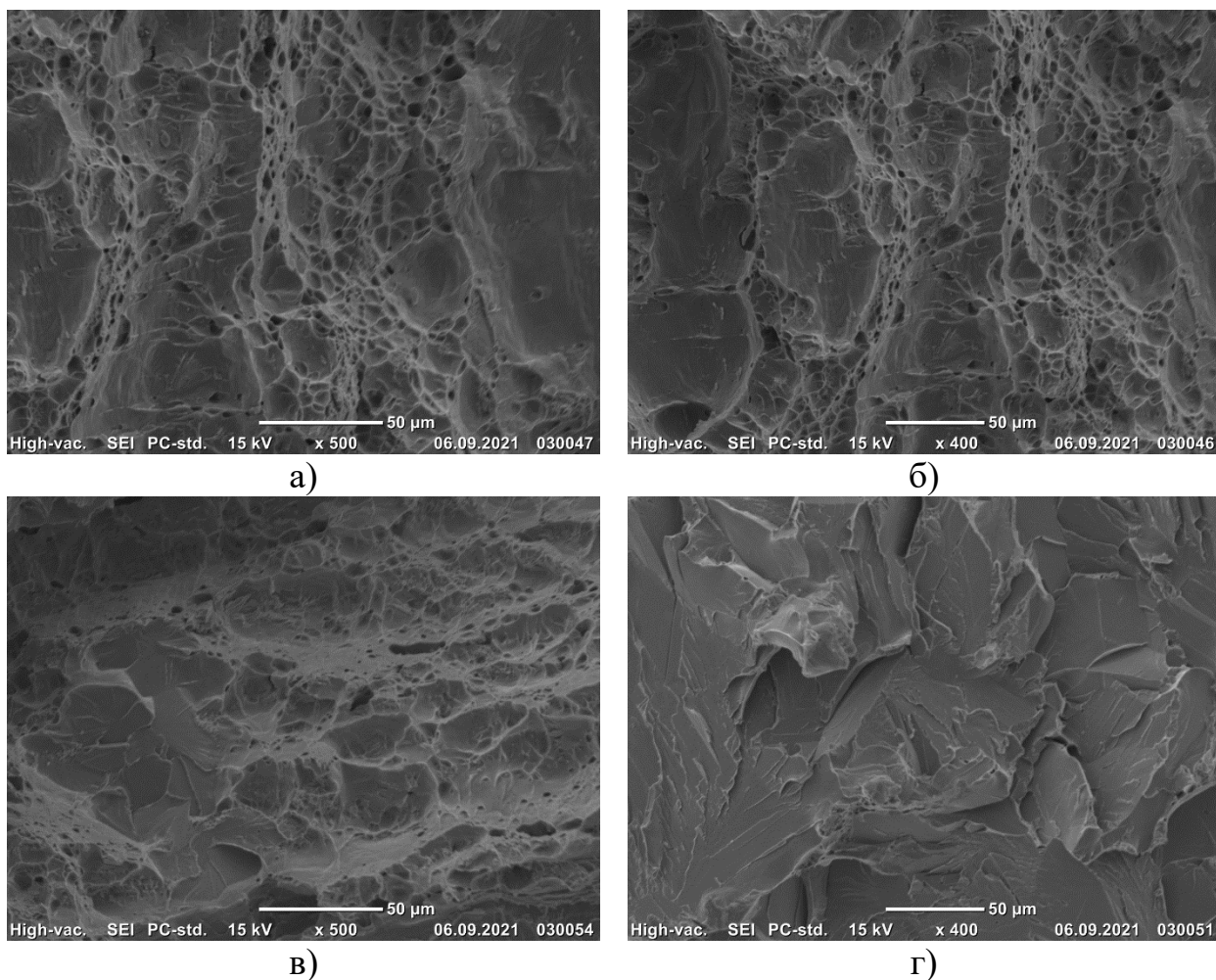


Рисунок 3.10 – СЭМ снимки поверхности разрушения образцов, испытанных при: 200 (а), 22 (б), -20 (в) и -196 °С (г)

В то же время параметры шероховатости (рисунок 3.11 а-в) ведут себя совершенно иначе. Как следует из рисунка 3.11, параметры S_a и S_q практически не зависят от температуры испытания, а S_z монотонно снижается с ее увеличением. По-видимому, это связано с тем, что параметры шероховатости являются величиной микромасштаба, в то время как поверхность разрушения в целом относится к макрообъектам, отсюда и отсутствие корреляции параметров шероховатости с обобщенной морфологией поверхности изломов. Следовательно, использование указанных характеристик шероховатости для оценки вязкости излома не целесообразно.

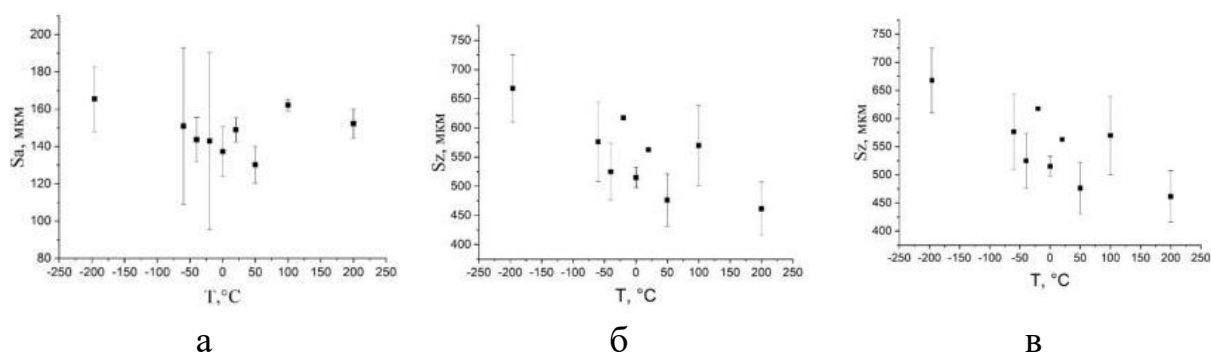


Рисунок 3.11 – Зависимость параметров шероховатости от температуры испытания: S_a (а); S_z (б); S_q (в)

3.3 Определение температуры вязко-хрупкого перехода с помощью метода КЛСМ

В разделе 3.1.4 для оценки степени вязкости поверхности разрушения было введено понятие характеристической площади. Представляло большой практический интерес выяснить можно ли с помощью этого параметра определять температуру вязко-хрупкого перехода (T_{50}) и, если да, то насколько она коррелирует с T_{50} , определяемой традиционной (регламентированной ГОСТом) методикой по зависимости ударной вязкости от температуры по результатам сериальных испытаний.

Для этого из одной марки стали 10 и партии были изготовлены образцы для испытания на ударный изгиб и одноосное растяжение с высокой скоростью. Испытания в широком интервале температур позволило получить поверхности с разной степенью пластичности с фиксацией ударной вязкости и характеристической площади поверхности по методике описанной выше.

В результа испытаний определена температура вязко-хрупкого перехода низкоуглеродистой стали двумя методами: 1) по изменению величины характеристической площади поверхности R_s изломов цилиндрических образцов с кольцевым надрезом в зависимости от температуры их испытания по схеме одноосного растяжения с высокой скоростью деформации, 2) по изменению ударной вязкости ударных образцов в зависимости от температуры испытания, при

испытаниях по стандартной методике при помощи маятникового копра (рисунок 3.12).

Сравнение кривых (рисунок 3.12) показывает хорошую сходимость значений между двумя методами. Оба метода демонстрируют типичный сигмоидальный вид кривой с перегибом (переходной областью) в интервале от -100 до 100 °С с последующим выходом на плато от 100 до 200 °С и -100 до -196 °С.

Таким образом, разработанная методика на основе КЛСМ позволяет получить данные по характеристической площади поверхности, хорошо коррелирующие с ударной вязкостью, полученной при стандартных испытаниях на ударный изгиб.

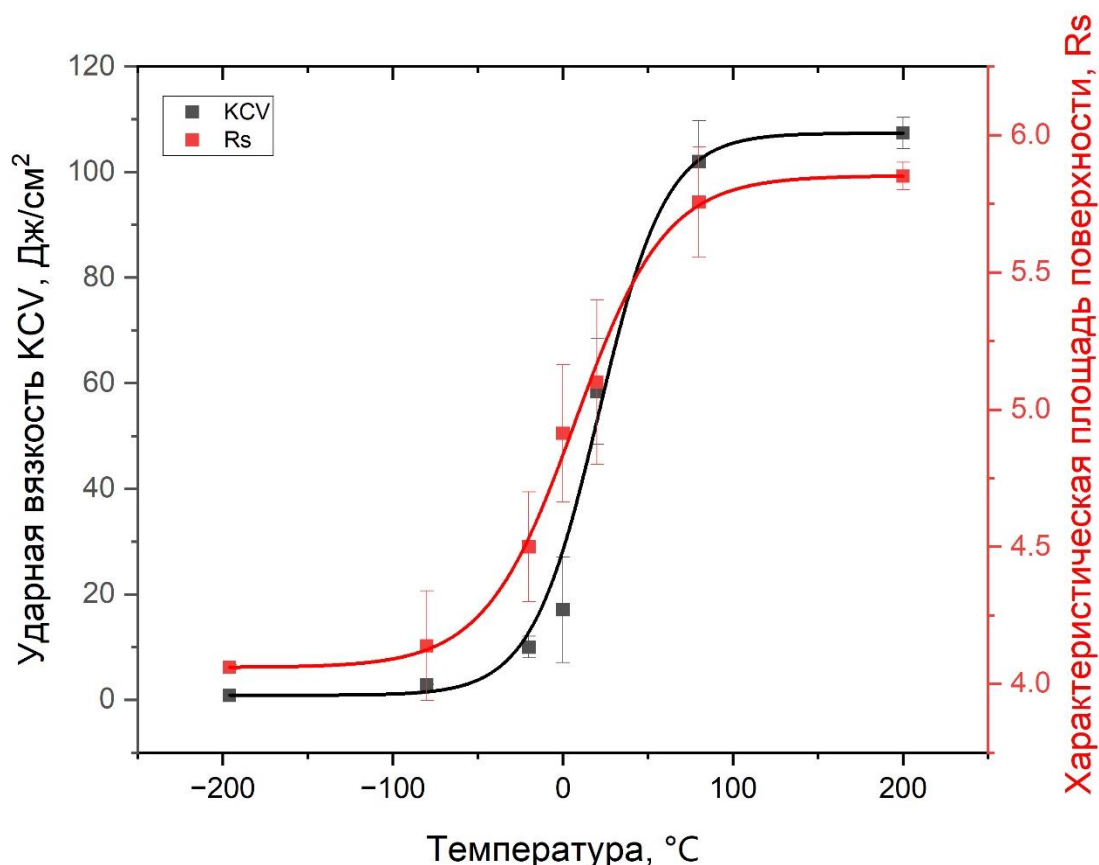


Рисунок 3.12 – Влияние температуры испытаний на характеристическую площадь поверхности (Rs) и ударную вязкость стали 10

В принципе, наличие эталонных кривых для конкретной стали, подобных, приведенным на рисунке 3.12, по данным Rs возможно судить об ударной вязкости,

что может помочь, при проведении экспертиз разрушенных деталей и конструкций, когда имеется только повреждённая поверхность и отсутствует возможность проведения механических испытаний на растяжение или определение ударной вязкости испытанием на ударный изгиб.

3.4 Разработка методики расчёта углов разориентировки фасеток скола

Аналогично тому, как знание гистограммы распределения зерен по углам разориентировки несет важную информацию о механизмах формирования микроструктуры, наличие гистограммы распределения фасеток в изломе по углам разориентировки дает подобную информацию о механизмах разрушения. Как было показано в разделе 1.2.6, в настоящее время это построение выполняется на основе обработки результатов изображений стереопар и является очень трудоемкой процедурой. Есть все основания считать, что существенно облегчить ее и одновременно улучшить качество результатов может метод КЛСМ.

Анализ диаметров фасеток и углов разориентации между фасетками проводили с помощью отечественных компьютеризированных методик, разработанных в НИТУ «МИСиС» (Москва). Эта программа работает с двумерными jpeg-изображениями поверхностей разрушения. рисунок 3.13 а, б, и с соответствующими трехмерными картами, содержащими координаты x , y , z для каждого пикселя этих изображений. Необходимые данные экспортируются из программного обеспечения CLSM Lext OLS 4000. Используя графический пользовательский интерфейс, оператор различает и выделяет грани на изображении в формате jpeg с помощью инструмента ломаной линии (рисунок 3.13 б). Затем программа находит пиксели из очерченной области на соответствующей трехмерной карте высот (рисунок 3.13 в), аппроксимирует эту часть поверхности плоскостью и вычисляет коэффициенты уравнения плоскости. Эта плоскость считается плоскостью фасетки. Когда известны коэффициенты уравнения плоскости для каждой очерченной грани, можно легко рассчитать углы наклона

граней к плоскости изображения, а также углы разориентации между соседними гранями (рисунок. 3.13 в).

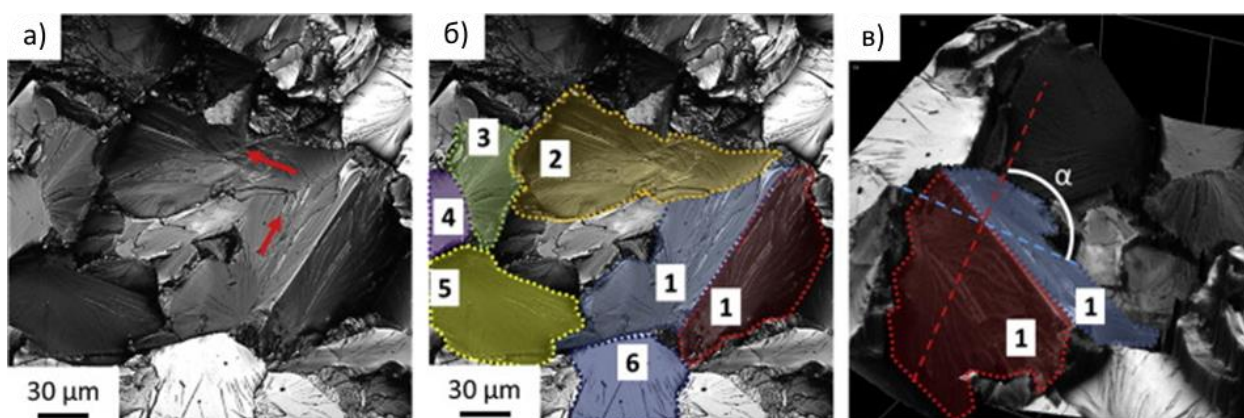


Рисунок 3.13 – Принципы определения границ фасеток (а), (б) и разориентаций (в)

Следует отметить, что термин «фасетка» не имеет общепринятого четкого определения. Поэтому все еще методологически довольно сложно сформулировать неконтролируемую автоматическую процедуру определения границ фасеток. Поэтому в настоящей работе границы фасеток определялись вручную путем визуального осмотра изображений. Как правило, граница между двумя фасетками определяется как хорошо видимая линия, очерчивающая два плоских участка поверхности излома с разным, но равномерным контрастом на микроскопических изображениях; форма граней должна быть сопоставима с формой соответствующих зерен. Линия, где узор реки меняет свое направление (см. стрелки на рисунок 3.13 а), также является границей между двумя гранями. Примеры определенных таким образом фасеток показаны на рисунок 3.13 б. Видно, что грани двух разных зерен разделены криволинейной линией, повторяющей форму границы зерна, а грани внутри одного зерна разделены прямой линией или полилинией, средняя граница между гранями, помеченная как 1 на рисунке 3.13 б. Таким образом, грани, соответствующие данному отдельному зерну, были помечены одинаковыми цифрами. Для сравнения с размером зерна площади этих

граней суммировались. Площади фасеток, пересекаемых границами изображения, такими как 4, 5 и 6 на рисунке 3.13 б, не учитывались.

3.5 Оценка характеристик элементов поверхности излома с использованием данных КЛСМ

Апробация разработанной выше методики происходила на низкоуглеродистой стали марки S235JR (аналог стали 20), испытанной на одноосное растяжение на воздухе при 25°C, а также в жидком азоте при -196°C. Для анализа поверхности излома методом КЛСМ несколько участков поверхности излома размером 128×128 мкм были отсканированы с помощью объектива MPlanApoN100xLEXT (увеличение 2100x) с шагом 0,1 мкм.

3.5.1 Микроструктура и механические свойства

Все образцы имели ферритно-перлитную микроструктуру, рисунок 3.14 а–в. Как следует из рисунка 3.14 и таблицы 3.3, отжиг ожидаемо приводит к увеличению размера зерна и относительного удлинения, а также к снижению предела прочности. Хотя в образцах, отожженных при 950 °С, зерна заметно крупнее, чем в образцах, отожженных при 850 °С, разница в механических свойствах между этими образцами незначительна. Средний диаметр зерна составляет 4,5, 14,1 и 29,4 мкм, соответственно, для образцов в исходном и отожженных при 850 и 950 °С состояниях, таблица 3.3.

Таблица 3.3 – Механические свойства и количественные особенности микроструктуры и поверхностей излома образцов стали S235JR

Образец	Средний размер зерна, мкм	Средний угол разориентации, град	Темп. испытаний °С	Rs	Sa, мкм	Sq, мкм	Средний диаметр фасеток, мкм	Средний угол разориентировки фасеток, град.
Исходное состояние	4,5±2.6	39,6±12.9	25	3,4±0,2	7,1±0,9	9,4±1,3	-	-
			-196	2,6±0,2	5,3±1,1	6,9±1,3	5,6±3,0	40,8±21,3
Отжиг, при 850°С	14,1±6.7	40,1±12.6	25	4,2±0,4	11,2±1,1	14,4±1,1	-	-
			-196	2,1±0,1	5,7±0,7	7,1±0,9	13,7±4,7	37,6±20,1
Отжиг, при 950°С	29,4±21.9	39,4±14.1	25	4,7±0,7	13,8±3,5	17,9±4,6	-	-
			-196	2,2±0,1	9,7±0,9	12,1±1,5	29,2±14,5	39,5±21,6

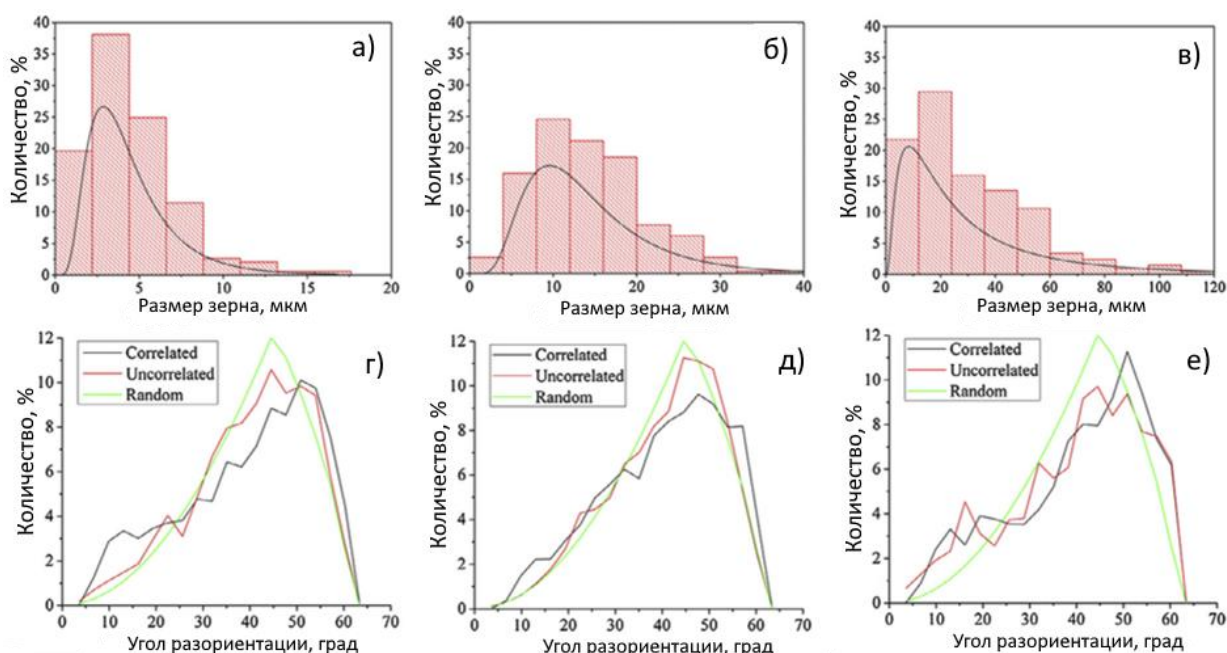


Рисунок 3.14 – Распределения диаметров зерен (а–в) и углов разориентации (г–е) для образцов в состоянии поставки (а, г) и образцов, отожженных при 850 °С (б, д) и при 950 °С (в, е)

3.5.2. 2D качественный анализ поверхности разрушения

Поверхность излома всех образцов, испытанных на воздухе при комнатной температуре, полностью пластична, с наличием ямок, размер которых увеличивается после отжига, что видно на РЭМ-изображениях на рисунке 3.15 а, в. При испытании в жидком азоте образцы разрушаются хрупко, рисунок 3.16. На

поверхностях излома отожженных образцов наблюдаются характерные крупные фasetки скола с ярко выраженным речным рисунком, рисунок 3.16 б, в. Образец в состоянии поставки имеет более сложную морфологию поверхности излома, состоящую из мелких фasetок, разделенных множеством вторичных трещин и островков вязкого ямочного разрушения, рисунок 3.16 а и 3.17. Приписать эту морфологию любому известному типу разрушения, такому как скалывание или квазискола, по-видимому, сложнее, чем в случае отожженных образцов.

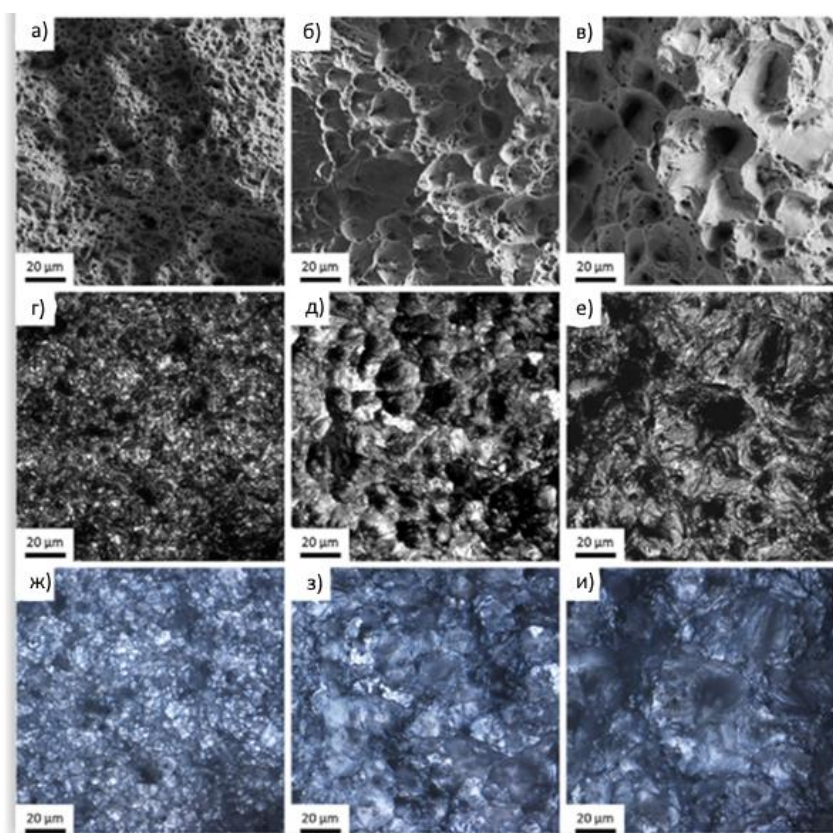


Рисунок 3.15 – СЭМ (а–в) и КЛСМ (г–и) изображения поверхностей излома образцов в исходном состоянии (а, г, ж) и образцов, отожженных при 850 °С (б, д, з) и при 950 °С (в, е, и), испытанных на воздухе при комнатной температуре. СЭМ и соответствующие КЛСМ изображения получены из одних и тех же областей

Те же фрагменты поверхности излома, которые наблюдались на РЭМ-изображениях, были также исследованы с помощью КЛСМ. Можно заметить, что

по сравнению с РЭМ-изображениями, рисунок 3.15 а–в, поверхность излома с углублениями менее различима на 2D-изображениях КЛСМ, рисунок 3.15 г–е. Немного лучший контраст с большим количеством деталей в полутонах получается при получении КЛСМ в режиме истинного цвета, рисунок 3.15 ж–и, что особенно заметно на образце в состоянии получения, рисунок 3.15 ж. Фрактографические КЛСМ-изображения хрупкого разрушения существенно лучше, рисунок 3.16 г–е. Типичные фасетки скола с хорошо выраженным речечным рисунком могут быть одинаково хорошо видны как на РЭМ, так и на КЛСМ-изображениях, несмотря на несколько разный контраст, рисунок 3.16 б–в и рисунок 3.16 г–е соответственно.

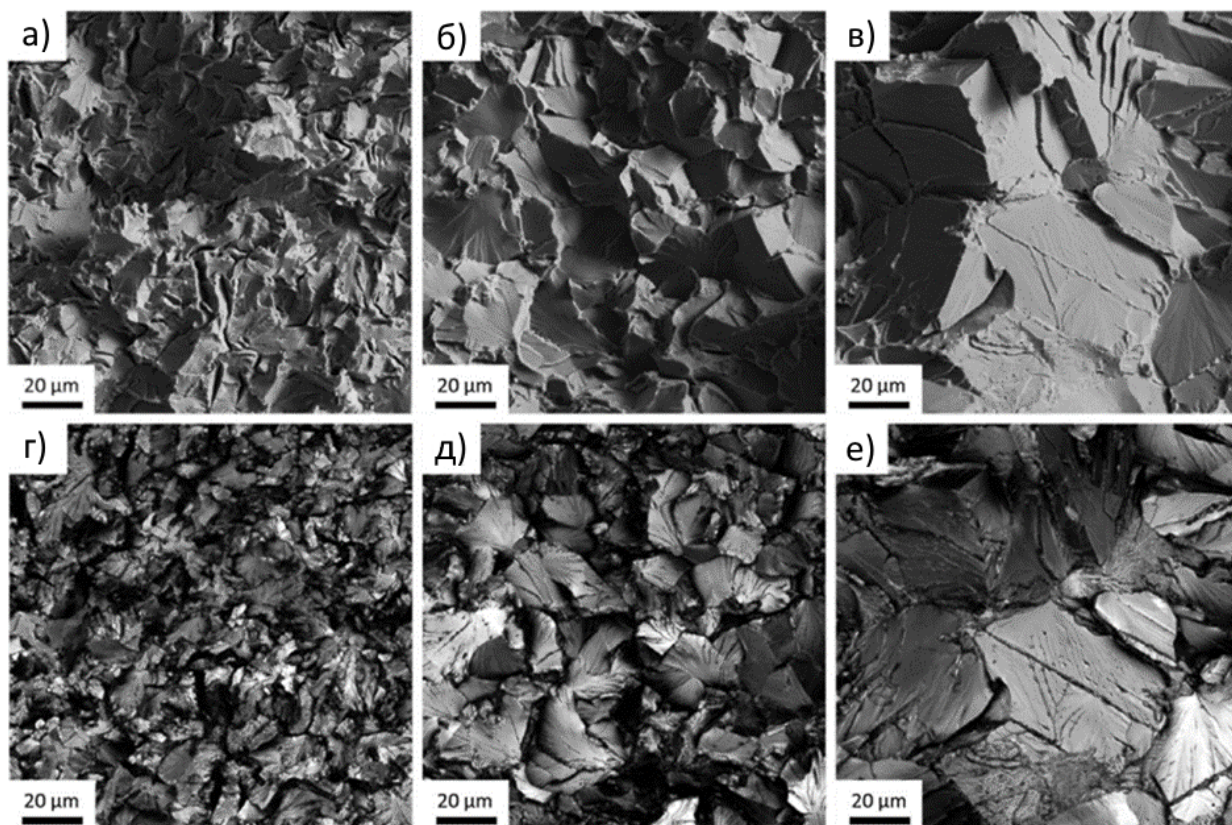


Рисунок 3.16 – СЭМ (а–в) и КЛСМ (г–е) изображения поверхностей излома образцов в исходном состоянии (а, г) и образцов, отожженных при 850 °С (б, д) и при 950 °С (в, е) испытаны в жидком азоте. СЭМ и соответствующие изображения КЛСМ получены из одной и той же области

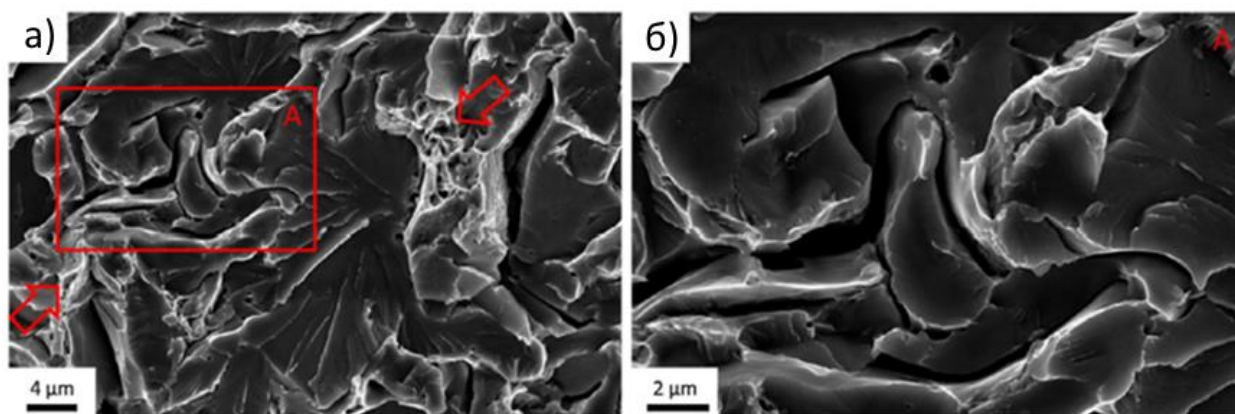


Рисунок 3.17 – Грани (а), разделенные вторичными трещинами, показанными на увеличенном фрагменте (б); островки ямочного разрыва указаны красными стрелками на СЭМ-изображениях (а) поверхностей излома исходных образцов, испытанных в жидком азоте

3.5.3. Трехмерный качественный анализ поверхности разрушения

Четкое различие между пластичными и хрупкими поверхностями разрушения выявляется на топографических 3D-изображениях КЛСМ с соответствующими профилями, представленными на рисунке 3.18 и 3.19. Видно, что профили ямочных поверхностей излома очень неровные и шероховатые, рисунок 3.18 а, поверхности скола имеют полилинейный профиль, рисунок 3.18 б, в. Прямые отрезки этих полилиний представляют собой профили отдельных фасеток, ориентированных под разными углами друг к другу. Часто углы между такими гранями близки к 90° , см. стрелки на рисунке 3.19 б, в. Чашеобразные профили лунок на поверхности вязкого излома также можно узнать по стрелкам на рисунке 3.18. СЭМ-изображения, рисунок 3.15 а–в, показывают, что увеличение размера зерна сопровождается увеличением глубины ямок. Это поведение подтверждается наблюдениями с помощью КЛСМ, представленными на рисунке 3.18. Действительно, профиль поверхности, полученный на полученном образце, содержит более мелкие ямки, чем наблюдаемые на поверхности излома отожженных образцов в том же масштабе. Как следует из рисунка 3.19 а, профиль поверхности излома исходного образца, испытанного в жидком азоте, имеет особенности, соответствующие как режиму коалесценции микропор, так и режиму

разрушения откола. Видны чашеобразные каверны, а также довольно плоские фасетки, рисунок 3.19 а.

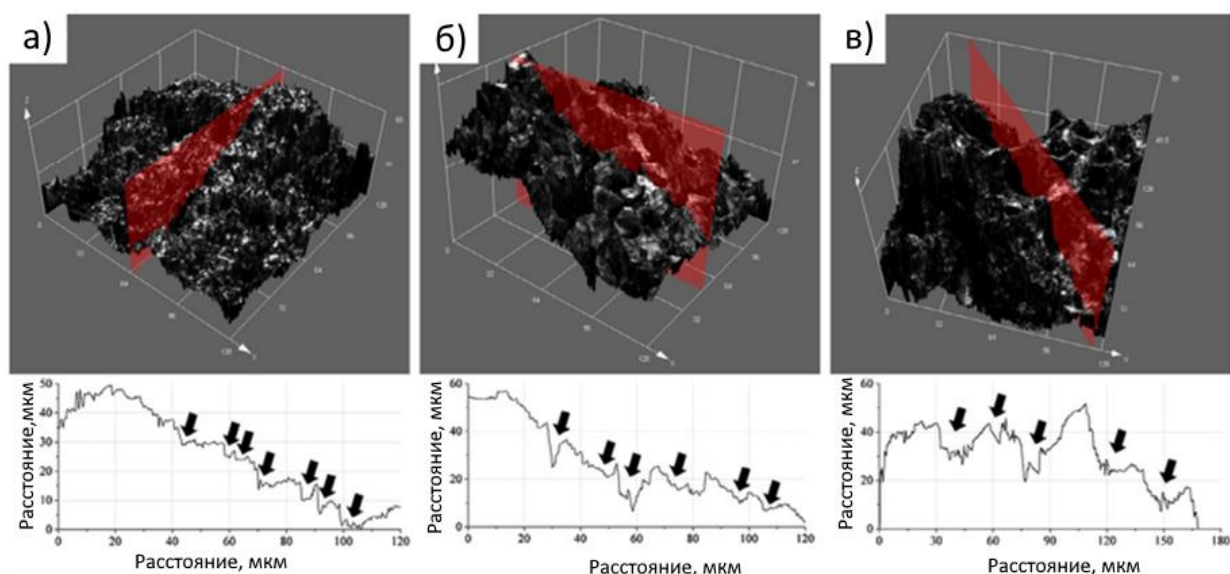


Рисунок 3.18 – 3D-реконструкции КЛСМ-изображений с соответствующими профилями поверхностей изломов исходных (а) и отожженных при 850 °С (б) и 950 °С (в) образцов, испытанных на воздухе при комнатной температуре

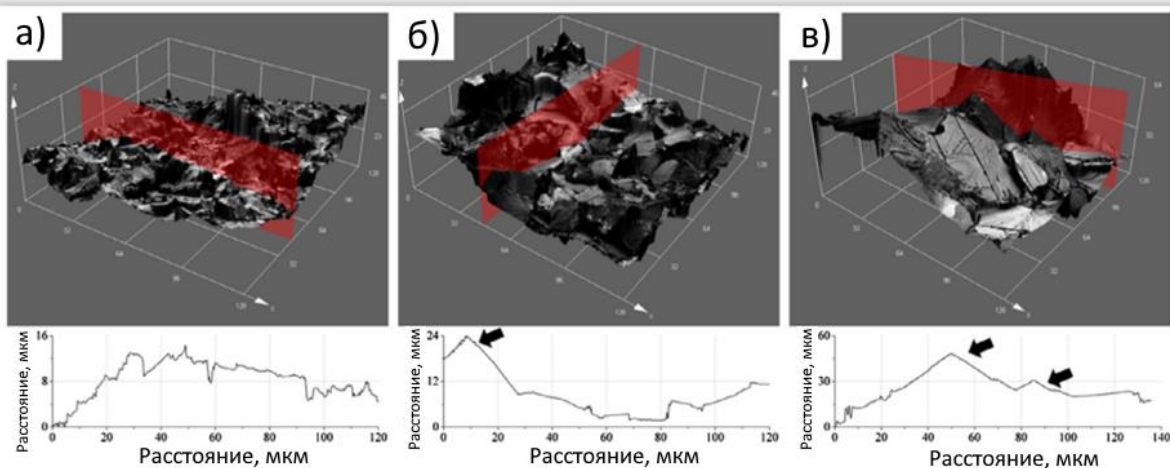


Рисунок 3.19 – 3D-реконструированные КЛСМ изображения с соответствующими профилями поверхностей изломов исходных (а) и отожженных при 850 °С (б) и 950 °С (в) образцов, испытанных в жидком азоте

Для проверки результатов качественного фрактографического анализа 3D КЛСМ поперечные сечения образцов, испытанных в жидком азоте, исследовали

методом EBSD. Можно заметить большое сходство профилей поверхности излома, обнаруженных наблюдениями поперечного сечения и наблюдениями методом КЛСМ. Как следует из карты IPF + IQ (качество изображения) на рисунок 3.20 а, поверхность излома отожженного образца состоит из плоских наклонных фасеток, в том числе разориентированных под углом 90 друг к другу. В свою очередь, исходный образец демонстрирует большую изменчивость топографических особенностей. В профиле его поверхности излома обнаруживаются как плоские, так и искривленные шероховатые области с высокой плотностью малоугловых дислокационных границ в подстилающей микроструктуре, рисунок 3.20 б. По-видимому, эти шероховатые участки соответствуют островкам вязкого ямочного излома, которые также были обнаружены с помощью РЭМ (рисунок 3.17) и КЛСМ (рисунок 3.19 а). Микроструктура непосредственно под поверхностью излома полученного и отожженного образца содержит множество трещин, проходящих через зерна, как показано стрелками на рисунок 3.20. Когда эти трещины проходят через границы зерен, направление их распространения меняется.

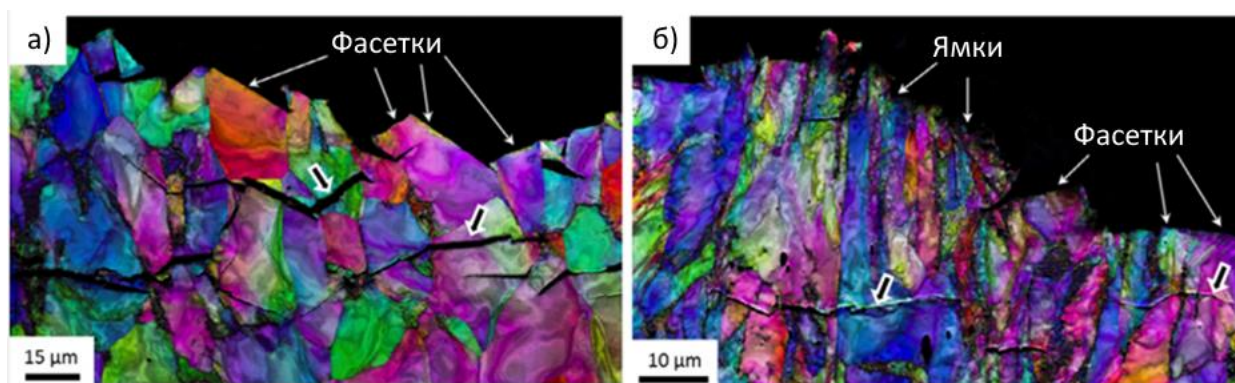


Рисунок 3.20 – Карта EBSD IPF + IQ площади поперечного сечения непосредственно под поверхностями излома образцов, отожженных при 850 °С (а), и образцов в состоянии поставки (б), испытанных в жидком азоте

3.5.4. Трехмерный количественный анализ поверхности разрушения

Топологию поверхностей излома можно описать с помощью множества различных количественных параметров. Наиболее распространенным способом

количественной характеристики поверхности является измерение шероховатости. Поскольку КЛСМ предоставляет трехмерную топографическую карту высот поверхности, можно рассчитать шероховатость поверхности. Однако использование параметров шероховатости в пункте 3.2 настоящего исследования, показало отсутствие корреляции между параметрами шероховатости и поверхностью хрупкого и вязкого излома. Можно предположить, что более надежным параметром в данном случае является характеристическая площадь поверхности R_s . Действительно, значение R_s , соответствующее поверхностям хрупкого излома отожженных образцов, в два раза меньше чем для пластичных (таблица 3.3). Значения R_s для этих образцов не зависят от размера зерна стали. Таким образом, R_s можно использовать в качестве меры пластичности вдоль траектории трещины. С точки зрения R_s поверхность излома исходного образца, испытанного в жидком азоте, оказалась более пластичной по сравнению с отожженными образцами. Этот результат хорошо согласуется с вышеупомянутым качественным фрактографическим анализом, показывающим элементы вязкого разрушения на поверхности квазихрупкого разрушения исходного образца. Интересно, что значение R_s для образцов, испытанных при комнатной температуре, уменьшается с уменьшением размера зерна и относительного удлинения образца.

3.5.5. Количественный анализ граней

Установлено, что средний диаметр граней совпадает в пределах стандартной погрешности с исходным средним диаметром зерен образцов всех типов, таблица 3.3. Как и размеры зерен, размеры граней исходного образца примерно в 3 раза меньше, чем для образца, отожженного при 850 С, и в 6 раз меньше, чем для образца, отожженного при 950 С. Распределения диаметров граней и зерен для всех типов образцов имеют логнормальный вид, рисунок 3.14 а–в и 3.21 а–в.

Средние углы разориентировки граней образцов всех типов очень близки к средним углам разориентировки зерен и их значения не зависят от испытываемого образца. Распределение углов разориентировки между гранями имеет тенденцию

трансформироваться от логарифмически нормального в полученном образце до почти нормального в отожженных образцах, рисунок 3.21 г–е. Однако все эти распределения существенно отличаются от CMAD зерен, рисунок 3.14 г–е. Это несоответствие связано с широким диапазоном возможных углов разориентировки между гранями, которые могут варьироваться от 0 до 90 градусов, рисунок 3.20 г–е, в то время как зерна с кубической решеткой могут быть разориентированы на углы не выше 62,8, как это было показано Маккензи [229]. Ограничения углов разориентировки граней, очевидно, обусловлены характером скальвающего растрескивания, которое в сталях возникает при низких температурах преимущественно по кристаллографическим плоскостям $\{100\}$ [34, 230]. Такой механизм подразумевает 90° между гранями, лежащими в пределах одного зерна, и всевозможные углы до 90° между любой другой парой граней при условии случайной разориентировки зерен в микроструктуре. Эти особенности были наглядно продемонстрированы изображениями EBSD в разделе 3.5.3. Результаты, по-видимому, согласуются с выводами, полученными ранее с использованием количественной фрактографии на основе SEM в сочетании с рентгеновской томографической реконструкцией морфологии поверхности трещины [231], компьютерной стереофотограмметрией [231], трехмерной SEM-визуализацией [230] или с металлографическими исследованиями шлифов, перпендикулярных плоскости примыкающих поверхностей излома [34].

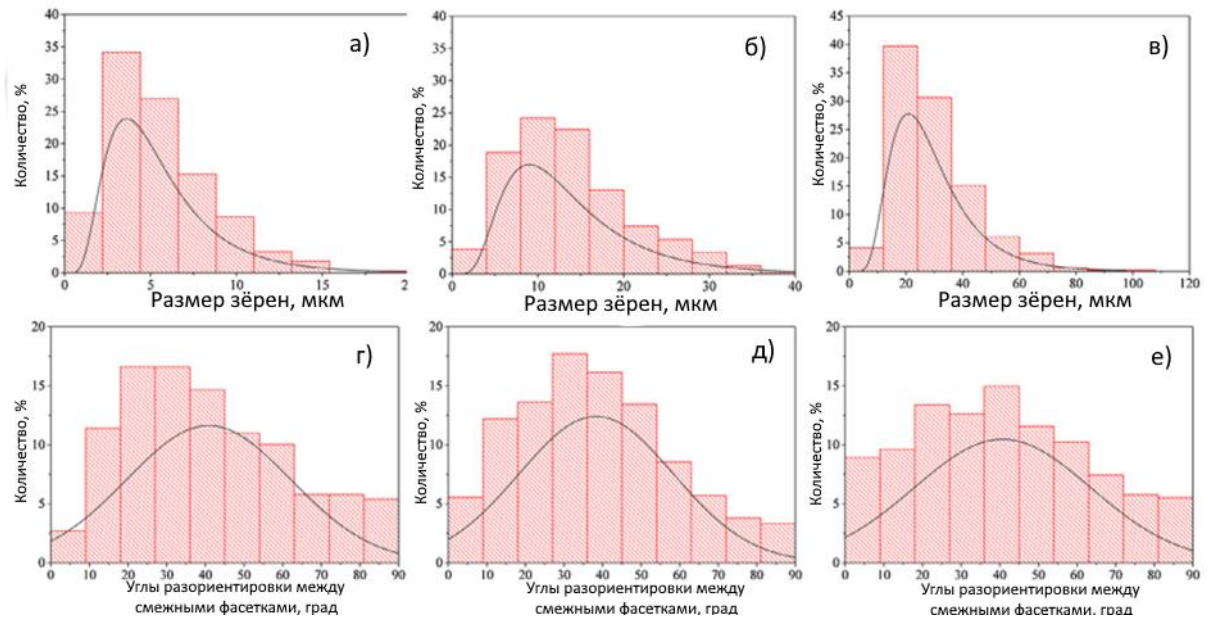


Рисунок 3.21 – Распределения диаметров граней (а–в) и углов разориентации (г–е) образцов в состоянии поставки (а, г) и образцов, отожженных при 850 °С (б, д) и 950 °С (в, е) соответственно

3.6 Влияние предварительной пластической деформации на кривизну и угол разориентировок скола

Согласно М. Штремелю [232] квазискол может являться результатом искажения чистого скола за счет протекания пластической деформации по дислокационному механизму, т.е. фактически являться искривленной фасеткой в результате формирования множества линий скольжения. Для проверки этого утверждения были получены путем ударных испытаний при температуре жидкого азота изломы образцов с различной степенью предварительной деформации (см. п.2.1.2).

Полученные при помощи КЛСМ 2D и 3D изображения для изломов образцов с разной предварительной степенью деформации приведены на рисунке 3.22. Было установлено, что независимо от степени предварительной пластической деформации изломы полностью представлены фасетками скола, по размеру и форме напоминающими зерна феррита в данной стали, а также имеющими характерный речной узор. Рельеф поверхностей разрушения имеет типичный изломанный профиль, образованный плоскими фасетками, ориентированными под большими углами друг к другу. Встречается множество фасеток, расположенных

под углом 90° другу к другу, и разделенных границей в виде прямой линии (рисунок 3.23). Такие фасетки являются характерной особенностью поверхности разрушения, образованной по механизму скола. Из-за того, что трещины скола в ОЦК железе и сталях распространяются преимущественно вдоль кристаллографических плоскостей семейства (001), в случае, когда им необходимо изменить направление их роста внутри одного зерна, они могут повернуть только на 90° , образуя фасетки такого типа.

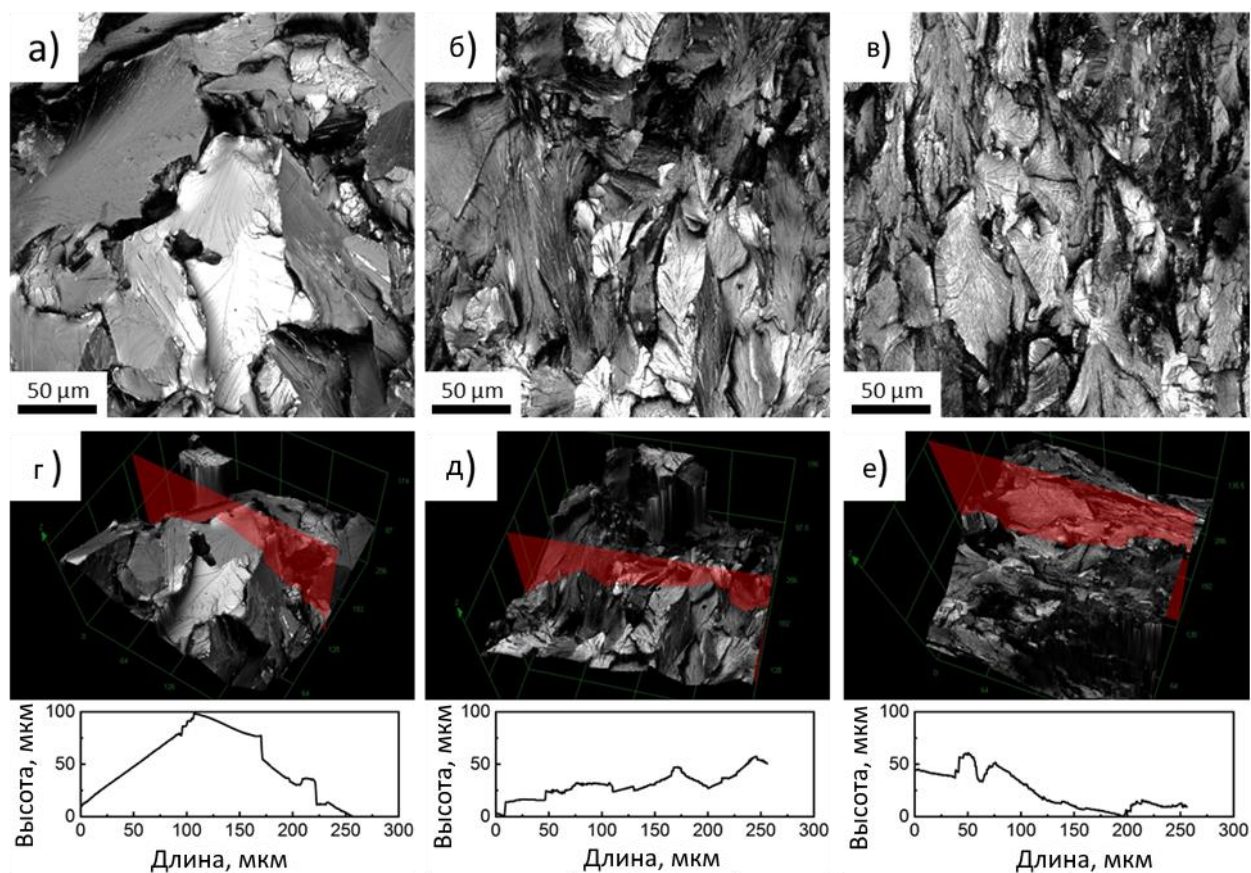


Рисунок 3.22 – 2D – а-в) и 3D – г-е) КЛСМ снимки с соответствующими профилями вдоль секущих плоскостей, показанных на рисунке г-е), для исходных недеформированных образцов – а, г) и образцов деформированных до 50% – б, д) и 70% - в, е) остаточной деформации

В результате предварительной пластической деформации фасетки скола приобретают вытянутую форму (рисунок 3.14 а-г). С увеличением степени предварительной деформации значения шероховатости сначала увеличиваются, а

потом снижаются, тогда как величина характеристической поверхности излома только возрастает (таблица 3.4). Из гистограмм распределения углов разориентировки фасеток, представленных на рисунке 3.24, видно, что с увеличением степени пластической деформации образцов доля фасеток с малыми углами разориентировки (0 - 20 градусов) уменьшается, а доля фасеток с высокими углами разориентировки (60 – 80 градусов) наоборот растет.

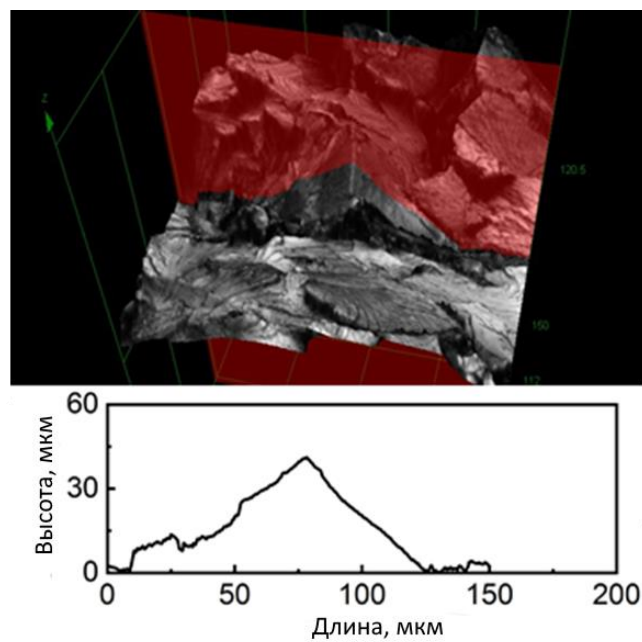


Рисунок 3.23 – Фасетки скола, ориентированные под углом 90°

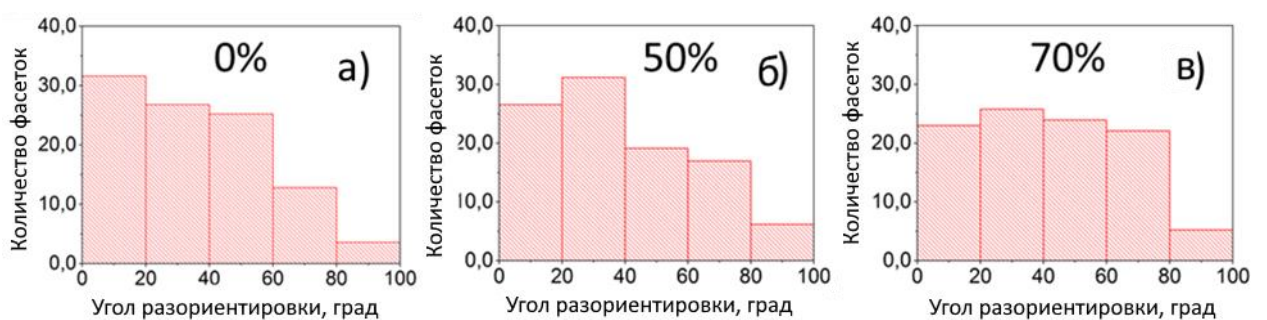


Рисунок. 3.24 – Гистограммы распределения углов разориентировки фасеток скола в изломах образцов стали 10 без предварительной деформации (а) и после предварительной деформации до 50% (б) и 70% (в)

Таблица 3.4 – Влияние предварительной пластической деформации на количественные характеристики хрупкого излома и фасеток скола стали 10

Степень деформации	Sq, мкм	Sa, мкм	Rs, мкм	Средний угол разориентировки фасеток, °	Дисперсия (кривизна фасетки)
0%	6,5	4,3	2,2	35,9	0,39
50%	8,4	5,4	2,6	38,1	0,76
70%	7,9	5,3	2,8	42,3	0,81

Кривизна фасеток скола в результате предварительной пластической деформации, действительно, как и было предсказано в [232] заметно увеличивается. Так, кривизна фасеток в изломе образца с 70% предварительной деформацией в два раза выше, чем для образца в исходном недеформированном состоянии. Тем не менее, абсолютные средние значения дисперсии, величина которой отражает степень кривизны фасеток, для всех исследованных образцов оказались существенно ниже, чем для фасеток квазискола в наводороженной стали S235JR (аналог стали 20) [233], при том, что величина дисперсии для фасеток скола в этой стали была даже немного меньше, чем для недеформированной стали 10 в настоящей работе. Величина пластической деформации перед разрушением наводороженного образца в работе [233] была всего на 10% выше чем, у образца, разрушенного в жидком азоте и составляла 22%. Очевидно, что такая незначительная разница в пластической деформации не могла привести к такому сильному искривлению фасеток скола, поскольку согласно результатам настоящей работы даже 70% пластическая деформация оказывает существенно менее заметное влияние на кривизну фасеток скола. Следовательно, можно утверждать, что кривизна фасеток квазискола в наводороженной стали в работе [233] вероятнее всего связана со спецификой механизма роста трещин под действием водорода, а не с величиной пластической деформации. Тем не менее, результаты настоящей работы экспериментально подтверждают, сделанное в работе [232], предположение, о том, что увеличение плотности дислокаций в микроструктуре стали в результате пластической деформации приводит к искривлению фасеток

скола. В то же время, уменьшение угла разориентировки фасеток не подтвердилось. Вероятно, увеличение среднего угла разориентировки фасеток с ростом степени пластической деформации может быть связано с образованием определенной текстуры в микроструктуре стали, такой, что при данной ориентации трещины относительно зерен, трещина вынуждена отклоняться на большие углы от основного направления роста.

3.7. Выводы к главе 3

Основные результаты раздела 3 опубликованы в работах [233–235].

1. При исследовании поверхности разрушения оптимальным объективом является MPLAPON20XLEXT: увеличение 400×, поле зрения 640×640 мкм, рабочее расстояние 1 мм, апертура 0,6, - который обеспечивает достаточную разрешающую способность при необходимом рабочем расстоянии от объектива до исследуемой поверхности;
2. Шаг сканирования 0,8 мкм обеспечивает минимальное время съёмки при достаточной точности измеряемых величин;
3. Цифровой фильтр «pre-measurement», основанный на устранении шума путем обнаружения и интерполяции выбросов неравномерности данных с поверхности, наилучшим образом справляется с удалением оптических шумов при минимальном искажении изображения поверхности;
4. Величина характеристической площади поверхности разрушения R_s может служить количественной мерой вязкой составляющей поверхности разрушения;
5. Разработанная методика позволяет перейти от субъективного к объективному количественному определению вязкости излома, что существенно повышает эффективность и достоверность данной процедуры, а также позволяет осуществить ее автоматизацию;

6. Обработка данных КЛСМ позволяет получить большую статистику углов разориентировки граней (фасеток). В частности, на примере стали марки S235JR, испытанной на одноосное растяжение на воздухе при 25°C, а также в жидком азоте при -196°C установлено, что средний размер сопрягаемых фасеток соответствует среднему размеру зерна; распределения размеров зерен и фасеток статистически сходны; траектория трещины строго следует кристаллографической ориентации зерен; углы разориентации между соседними фасетками находятся в широком диапазоне от 0 до 90;

7. Предварительная пластическая деформация низкоуглеродистой стали приводит к увеличению кривизны и среднего угла разориентировки фасеток скола и характеристической площади поверхности излома, полученного в результате разрушения образцов данной стали при температуре жидкого азота при ударном нагружении.

4 ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ

Научная новизна настоящего раздела состоит в применении метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для количественной оценки повреждений поверхности металлических материалов при коррозионных испытаниях. Уровень техники метода КЛСМ в настоящее время настолько высок, что позволяет по результатам разового сканирования с высокой точностью вычислять практически любые характеристики поверхности: от определения значений шероховатости до вычисления распределения пор в поверхностном слое. Для оценки скорости коррозии требуется определение объема прокорродированного металла, что с помощью метода КЛСМ в принципе легко сделать, если знать координаты точек поверхности до начала коррозионных испытаний. Отсутствие точки отсчета как раз и составляет наибольшую проблему.

Принципиально эта проблема была решена следующим образом. Испытуемый образец заливается в смолу (обычная технология подготовки металлографических шлифов) и после затвердевания шлифуется до получения общей плоской поверхности металла с застывшей смолой. Далее такой шлиф помещается в коррозионную среду, при этом поверхность смолы остается неповрежденной и служит той самой базовой плоскостью (точкой отсчета) ниже которой и определяется ушедший в результате коррозии металл. На указанный способ получен патент [236].

Однако прежде чем перейти непосредственно к измерениям, требовалось разработать и отработать методику получения изображений и проведения самих коррозионных испытаний, т. к. определенные параметры съемки, подготовка шлифа и поверхности образцов могут существенно влиять на окончательное значение искомых величин (площади повреждений коррозии, объема, глубины и т.п.).

4.1 Разработка процедур проведения коррозионных испытаний и съемки поврежденной поверхности для магниевых сплавов

4.1.1 Вычисления объёма потерянного металла

На рисунке 4.1 изображены панорамные снимки образцов технически чистого магния (MgPure, см. п. 2.2.1): до (а), после коррозионных испытаний (б) и после снятия продуктов коррозии (с). На профилограмме (рисунок 4.1 а) видно, что заливка и образец находятся на одной плоскости (горизонтальная линия), это плоскость была выставлена как «нулевой уровень» (базовая плоскость). У образца с продуктами коррозии (ПК) (рисунок 4.1 б) имеются отклонения от базовой плоскости как вверх, так и вниз. Это значит, что при коррозионных процессах происходит как растворение металла, так и оседание ПК на неповреждённой области металла. После выставления базовой плоскости была выделена область исследуемого образца с целью исключения артефактов, связанных с неровностями на заливке (вертикальные линии на гистограммах рисунок 4.1).

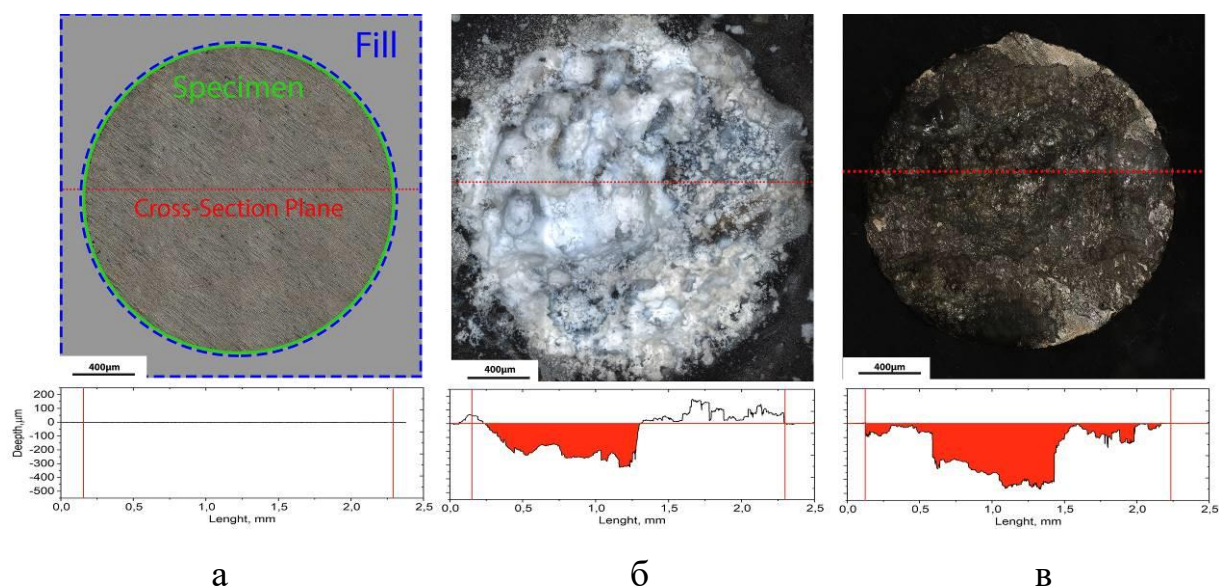


Рисунок 4.1 – Панорамные изображения поверхности образцов, полученные с помощью КЛСМ: а – до коррозионных испытаний, б – после выдержки в растворе Рингера, в – после удаления продуктов коррозии

После этого на гистограмме была залита область, находящаяся под «нулевым уровнем» (гистограмма на рисунке 4.1 в), эта область показана красным цветом. Таким образом, после снятия ПК с поверхности образца мы можем оценить какой объём металла был потерян в результате коррозии и, следовательно, рассчитать скорость коррозии.

4.1.2 Количественная оценка коррозионного повреждения

В ходе настоящих исследований в главе 3 по количественному описанию поверхности изломов была разработана и апробирована методика изучения съёмки и последующей обработки данных. Данная методика была взята за основу в данном исследовании и скорректирована под существующие задачи.

1) Основным объективом, также, как и при анализе изломов, был выбран объектив MPLAPON20XLEXT с увеличением 400х. В то же время при исследовании морфологии на ранних стадиях или коррозионностойких материалов, когда глубина коррозионных повреждений достаточно мала, использовался объектив MPLAPON50XLEXT с увеличением 1000х.

2) Удаление оптических шумов, возникающих в процессе съёмки, производилось с помощью цифрового фильтра «pre-measurement», показавшего себя как эффективный инструмент для удаления шумов с минимальным искажением изображения реальной поверхности образца.

3) В качестве оптимального шага сканирования вдоль оси Z применялось значение 0,8 мкм которое обеспечивало высокое разрешение, при минимальном времени съёмки. При использовании объектива на 1000х шаг сканирования выбирался от 0,1 до 0,6 мкм в зависимости от степени повреждения поверхности коррозией.

4.1.3 Подбор реактива для удаления продуктов коррозии

После коррозионных испытаний, необходимо удалять продукты коррозии, препятствующие анализу морфологии повреждённой поверхности. Поэтому требовалось подобрать такой реактив, который бы полностью удалял продукты коррозии и при этом не повреждал исследуемую поверхность.

В качестве реактива для снятия продуктов коррозии с образца MgPure был использован химический состав: 50гр CrO_3 + 2,5гр AgNO_3 + до 250 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (ГОСТ 9.907-2007).

Образец MgPure был выдержан в растворе 0.9NaCl в течение 24 часов, после чего его поверхность прокорродировала (рисунок 4.2 а). Перед выдержкой в реактиве, образец механически салфеткой протирали для удаления слабо прилегающих продуктов коррозии с поверхности. Затем образец выдерживали в течение 100 сек. в реактиве с контролем каждые 10 сек. После каждого погружения образец промывали в ацетоне и высушивали (рисунок 4.2 а-д).

Как видно на бинокулярном оптическом микроскопе, после 20 сек. выдержки беловатые продукты коррозии на поверхности образца частично растворились и пожелтели (рисунок 4.2 б). Вероятнее всего это хромат натрия. При увеличении времени погружения образца в реактив с каждым разом жёлтая область продуктов коррозии растворялась всё больше, пока на 100 сек. не очистилась на 95%, оголив «выеденную» поверхность образца (рисунок 4.2 г, д). Поверхность образца MgPure после очистки от беловатых скоплений продуктов коррозии не изменилась на протяжении всей выдержки в 100 сек. Таким образом, данный реактив (50гр CrO_3 + 2,5гр AgNO_3 + до 250 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$) здесь и далее применялся для удаления продуктов коррозии с магния и его сплавов. При сильно развитой коррозии, проникающей на большую глубину образца, для очистки продуктов коррозии дополнительно применялась ультразвуковая машина.

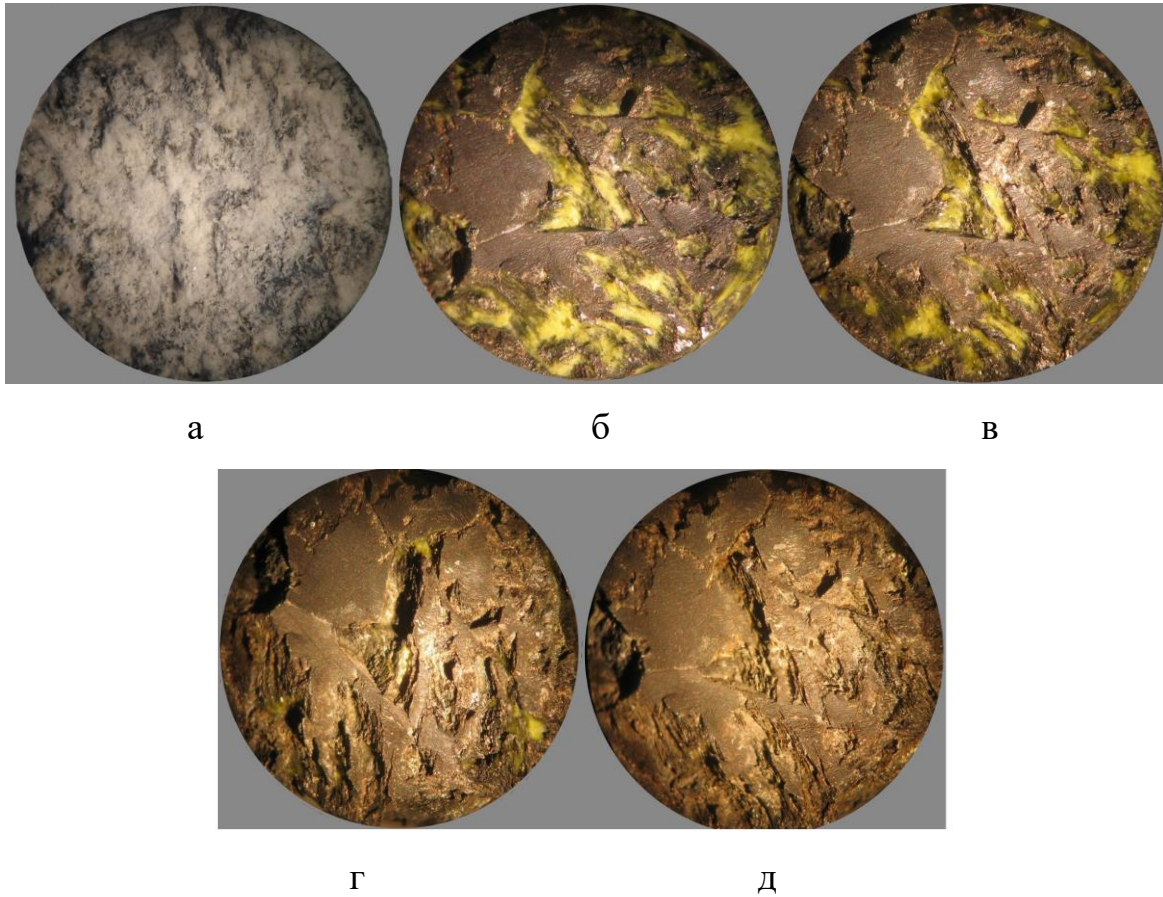


Рисунок 4.2 – Образец чистого магния после коррозионных испытаний (а), после выдержки в реактиве для удаления продуктов коррозии в течение: 20 сек (б), 40 сек (в), 80 сек (г) и 100 сек (д)

4.1.4. Выбор заливки образца

Поскольку методика оценки коррозионных повреждений с помощью метода КЛСМ требует заливку образца, которая теоретически может оказывать влияние на результаты коррозионных испытаний, требовалось оценить это влияние для различных типов заливки. В настоящей работе были исследованы 5 материалов, наиболее часто используемых на практике в качестве заливок, которые были обозначены следующим образом:

- PFD – формальдегидная смола с графитовым наполнителем;
- PF – формальдегидная смола;
- DC – акриловая смола;

- EF – эпоксидная смола;
- LDPE – полиэтилен.

На рисунке 4.3 представлены панорамные изображения и их профили поверхности образцов монокристалла магния, запрессованных в различные виды заливки после коррозионных испытаний в растворе Рингера в течение 2 ч (а) и 96 часов (б, в, г, д). Съёмка производилась при увеличении 400х, для съёмки всей поверхности образцов необходимо было построение панорамного изображения из 16 кадров (4×4). Площадь одного кадра составляла 640х640 мкм. Полученные данные позволили оценить влияние каждой из заливок на коррозию на границе образец-заливка.

Заливка PFD (рисунок 4.3а) показала худший результат, т.к. сразу после погружения образца в коррозионную среду началось активное выделение водорода, свидетельствующее о высокой скорости коррозии. Уже после 2 часов глубина проникновения коррозии составила 260 мкм. Образцы в заливках PF, DC и EF (рисунок. 4.3 б, в и г) имели равномерный тип коррозии, проникающий на глубину около 30 мкм. Однако по краям образцов, граничащих с заливкой, наблюдалась существенно более интенсивная коррозия с глубиной проникновения около 60 мкм (на рисунке. 4.3 отмечены красными кругами), что, вероятно, связано с наличием «вредных» примесей в составе заливок. Кроме того, на рисунке. 4.3б отчётливо видны линии скольжения, образование которых, по-видимому, связано с инициацией источников дислокаций под действием высокой температуры (180 °С) и большого давления (300 bar) при подготовке образца. Элементный анализ показал присутствие в составе шлифа Fe, Si, S, Al и Cr, с некоторыми из которых на границе образец-заливка, по-видимому, образуются гальванические пары, способствующие увеличению скорости коррозии.

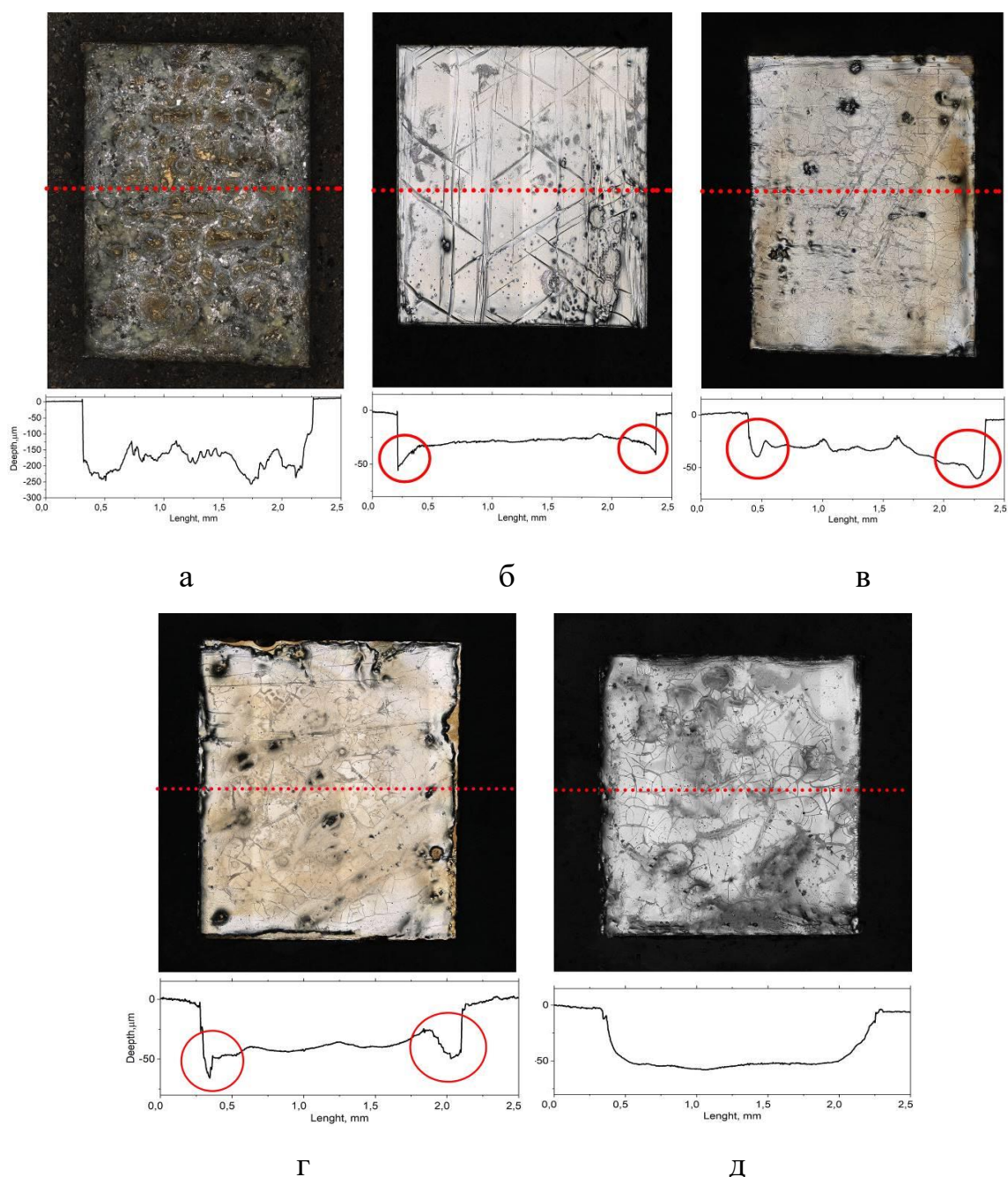


Рисунок 4.3 – Панорамные изображения поверхности образцов монокристалла магния после коррозионных испытаний в разных заливках в течение 2 ч (а) и 96 часов (б, в, г, д); в нижней строке показаны соответствующие профили, полученные по штриховым линиям после удаления продуктов коррозии: а – PFD, б – PF, в – DC, г – E, д – LDPE

Наилучший результат показала заливка LDPE (рисунке 4.3 д), при использовании которой, в отличие от всех других исследованных типов заливок,

наблюдался равномерный тип коррозии по всему образцу с отсутствием «провалов» на границе образца-заливки. Вероятно, в составе LDPE «вредные» примеси отсутствуют. Это подтверждается и литературными данными [237], согласно которым полиэтилен состоит только из углерода и водорода и фактически не имеет примесей. Дополнительным плюсом полиэтилена является отсутствие разбухания и абсолютная водонепроницаемость [238], что позволяет при использовании массового метода минимизировать погрешности, связанные с изменением веса шлифа. Таким образом, использование LDPE в качестве заливки является предпочтительным в методике оценки коррозионной повреждаемости металлических образцов с помощью метода КЛСМ.

Также, были проведены дополнительное исследование заливки на предмет набухания во время коррозионных испытаний. Для этого из полиэтилена, выбранного в качестве основного материала в качестве заливки образцов, были отлиты заготовки диаметром 25 мм и высотой 20 мм с помощью режимов, описанных выше. После чего данный образец взвешивался и погружался в коррозионный раствор на один месяц. Затем образец извлекался из коррозионной среды, сушился и взвешивался на аналитических весах. В результате, масса образца увеличилась всего на 0,1 мг (рисунок 4.4).

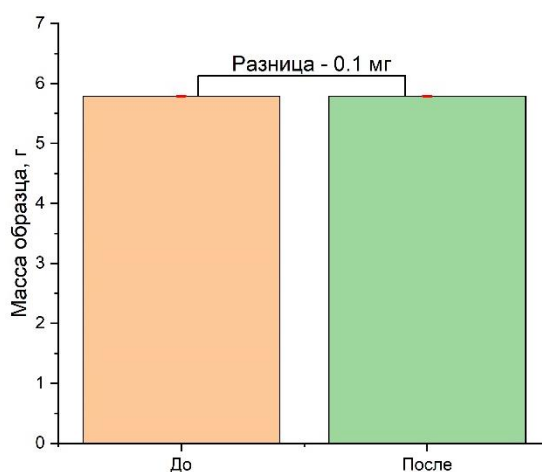


Рисунок 4.4 – Масса образца до и после коррозионных испытаний в течение 30 суток

Таким образом, можно сказать, что заливка LDPE при проведении коррозионных испытаний не оказывает существенного влияния на искомые значения.

4.1.5. Влияние геометрии образцов

С целью проверки влияния геометрии испытываемых образцов на результаты оценки скорости коррозии из монокристаллов магния были изготовлены круглые (диаметр 2 мм) и квадратные (сторона 2 мм) образцы, которые запрессовывали в заливку LDPE (оранжевая область на рисунке 4.5) и выдерживали в растворе Рингера 96 часов. После удаления продуктов коррозии выполняли панорамную съёмку с выше описанными оптимальными параметрами. На рисунке 4.5 приведены изображения карты высот поверхности образцов монокристалла магния, ориентированных плоскостью (0001) к рабочей поверхности образца: в виде круга (пунктирная ограничивающая линия) и квадрата (зелёная область).

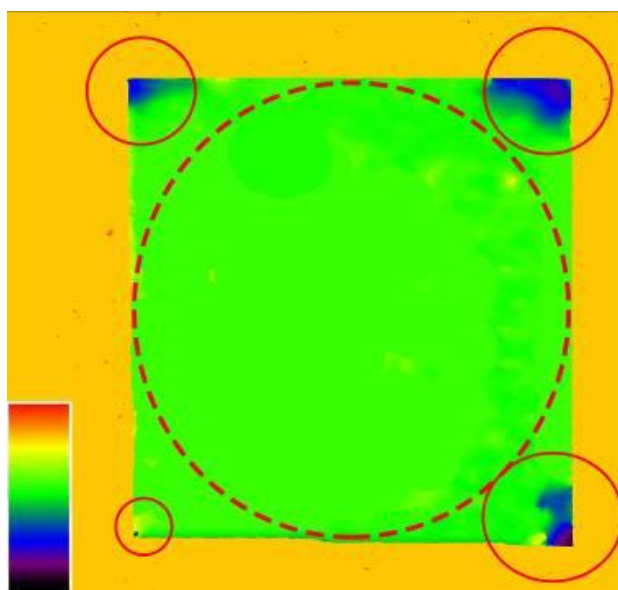


Рисунок 4.5 – Карты высот образцов монокристалла магния разной геометрии после коррозионных испытаний в растворе Рингера в течение 96 часов и снятия продуктов коррозии

На обоих типах образцов наблюдается преимущественно равномерный тип коррозии. Однако в углах образцов квадратного сечения имеются участки с

локальным коррозионным повреждением, которые выделены красными кругами. Глубина коррозионного повреждения в углах достигает 50 мкм, при глубине общей коррозии в 30 мкм. На круглых образцах вся поверхность образца имеет равномерное коррозионное повреждение без участков локальной коррозии. Следовательно, геометрия образца играет немаловажную роль, а использование образцов круглого сечения позволяет повысить точность достоверность получаемых данных коррозионных испытаний.

4.1.6. Влияние размера образца

Поскольку время сканирования напрямую определяется размерами образца, требовалось подобрать его минимально возможные размеры без ущерба точности измеряемых величин. Образцы технически 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. Размер панорамы определяется диаметром образца поэтому в качестве меры сравнения служило отношение объёма потерянного металла к площади образца (V/S).

На рисунке 4.6 изображён график, показывающий зависимости времени, затраченного на съёмку образцов, и параметра V/S от диаметра образца. Видно, что с увеличением диаметра время, затраченное на съёмку, непрерывно увеличивается, а параметр V/S сначала резко снижается, но после достижения 2 мм стабилизируется на одном уровне. 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.

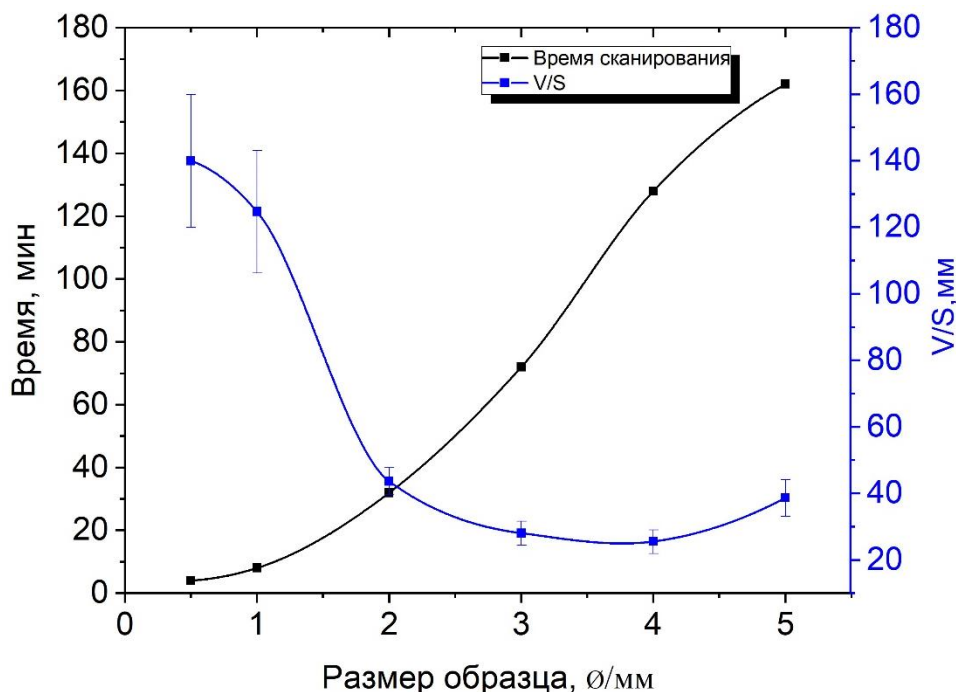


Рисунок 4.6 – Зависимости времени съёмки и отношения объёма потерянного металла к площади образца от диаметра

4.1.7 Сходимость результатов измерения скорости коррозии методом КЛСМ с весовым методом

Для апробации методики был проведён эксперимент по сравнению данных скоростей коррозии, полученных с применением разработанной методики съёмки КЛСМ и стандартным гравиметрическим методом. Образцы в количестве 5 штук из технически чистого магния диаметром 5 мм заливались в полиэтилен (LDPE), подготавливалась поверхность с шероховатостью 0,3 мкм, затем шлифы взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Хотя в предыдущем пункте было выявлено, что для метода КЛСМ 2 мм является оптимальным размером диаметр, пришлось его увеличить до 5 мм для увеличения чувствительности весового метода. После проведения коррозионных испытаний в растворе Рингера в течение 48 часов образцы извлекались, удалялись продукты коррозии, после чего шлифы снова взвешивались и вычислялась скорость коррозии. Для вычисления скорости коррозии по данным КЛСМ производилась

панорамная съёмка образцов, вычисление объёма потерянного металла и высчитывалась скорость коррозии.

На рисунке 4.7 а приведены данные скорости коррозии, определенные при помощи весового и КЛСМ методов. Для весового метода скорость коррозии составила 24 мм/год. По данным КЛСМ скорость коррозии составила 26 мм/год. Качественный и количественный анализ по данным КЛСМ показал, что морфология полученных образцов (рисунок 4.7 б) характеризуется наличием как общей, так и локальной (язвенной) коррозии, с преобладанием последней. Вероятнее всего, коррозия протекает по «благоприятно» ориентированным зернам в образце, в то время как другие остаются практически нетронутыми. Максимальная глубина проникновения коррозии составила 530 мкм, а скорость локальной коррозии, вычисленная по данным КЛСМ – 96 мм/год. Погрешность измерений между образцами по методу КЛСМ составила около 10%, а разница значений между двумя методами 7%. Таким образом, оба метода показывают практически идентичный результат значений скорости коррозии.

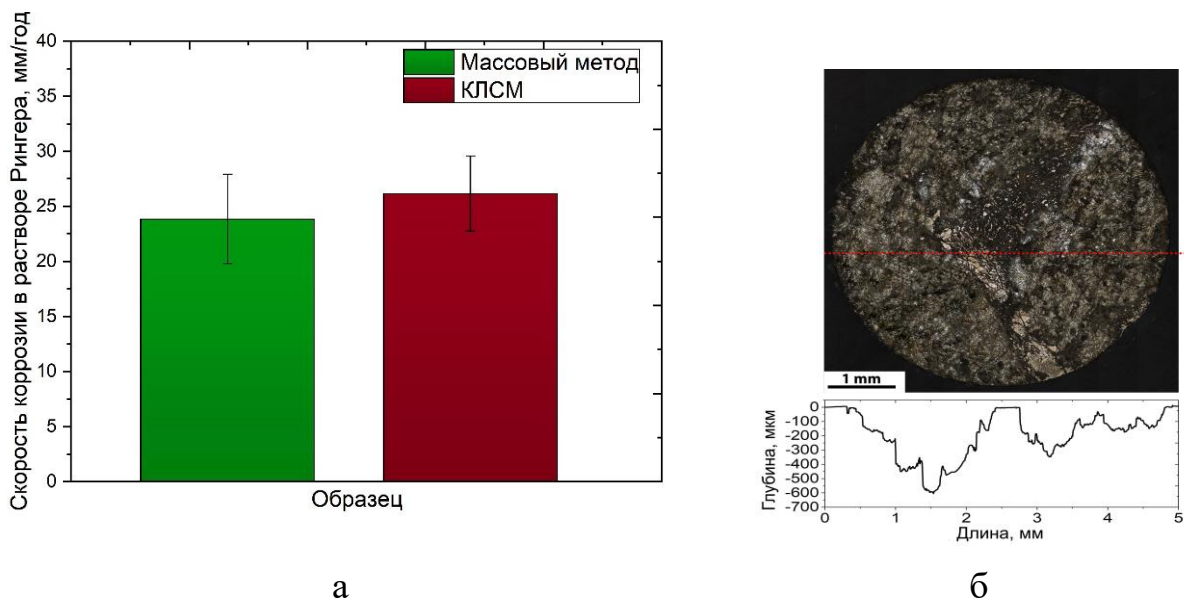


Рисунок 4.7 – Средние значения скорости коррозии, оценённые по потере веса и методом КЛСМ (а) и морфология с профилограммой коррозионного повреждения технически чистого магния после выдержки в растворе Рингера в течение 48ч (б)

4.2. Применение метода КЛСМ для количественной оценки коррозионных повреждений алюминия на ранних стадиях

Основные стандарты применяемые при оценке скорости коррозии алюминия и его сплавов (ГОСТ 9.913-90, ASTM G31, ISO 11130:2017) предполагают проведения оценки скорости коррозии металлов и сплавов посредством погружения образцов в коррозионный раствор с фиксацией массы образцов до и после проведения коррозионных испытаний. Вычисляя потерянную массу образцов и зная время и площадь поверхности образца, вычисляется скорость коррозии. Существенными недостатками данной методики являются то, что вычисляется средняя (общая) скорость коррозии и отсутствует информация о локальных видах коррозии. Другим серьезным недостатком является низкая чувствительность метода. Так, например, согласно ГОСТ 9.913-90 испытания алюминия и его сплавов проводятся от 30 до 180 суток, а более коррозионностойкие вплоть до года и более.

Таким образом, существует острая необходимость в методах оценки скорости коррозии, способных определять коррозионные повреждения на ранних стадиях и вычислять не только скорость равномерной коррозии, но и наиболее распространённую и более опасную – локальную.

С целью проверки возможности решения указанных задач с помощью разработанных в разделе 4.1 процедур, были проведены коррозионные испытания алюминия высокой чистоты А95 (см. п.2.2.1) в 3% растворе хлористого натрия и 0,1% перекиси водорода.

4.2.1. Средняя скорость коррозии

Выявить потерю массы образцов и, следовательно, рассчитать среднюю скорость коррозии после коррозионных испытаний с помощью гравиметрического метода не удалось на всём протяжении испытаний, вплоть до 160 дней, поскольку, несмотря на высокую точность лабораторных аналитических весов и увеличенную

по сравнению с образцами для КЛСМ площадь, потеря металла оказалась ниже чувствительности прибора (0.0001г).

Используя методику оценки скорости коррозии, описанную в разделе 4.1, была вычислена средняя скорость коррозии по объёму потерянного металла с помощью КЛСМ. Ее зависимость от времени экспозиции в коррозионной среде и после удаления продуктов коррозии представлена на рисунке 4.8. Несмотря на малые коррозионные повреждения и невозможность оценки скорости коррозии стандартным весовым методом, определение скорости коррозии методом КЛСМ стало возможным уже спустя 21 день. В это же время была зафиксирована максимальная средняя скорость коррозии образцов, которая составила 0.045 мкм/год. Тенденция показывает начальный крутой подъем скорости коррозии, соответствующий активной области, до достижения пикового значения (0.045 мкм/год.), после чего из-за прилипания образовавшихся оксидов к поверхности металла (продуктов коррозии) скорость коррозии постепенно снижается в результате пассивации. Небольшое увеличение скорости коррозии после снижения произошло из-за транспассивной области (перепассивации).

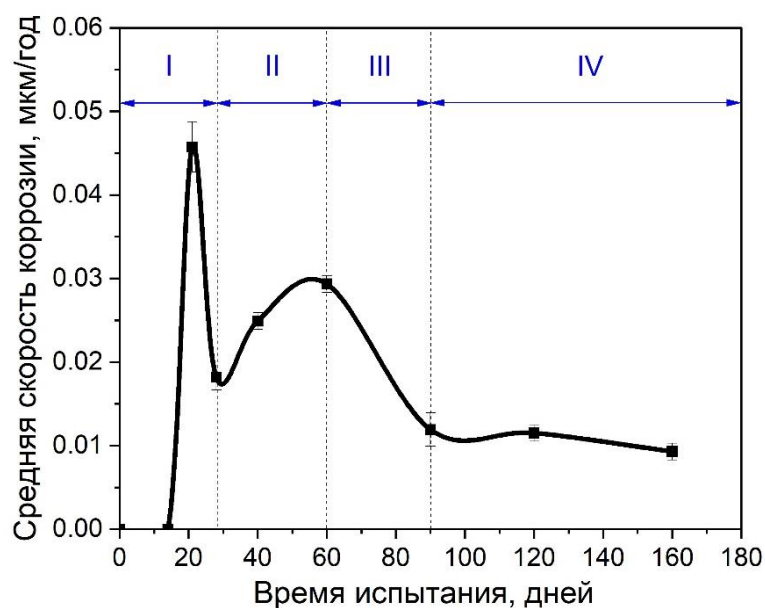


Рисунок 4.8 – Скорость общей коррозии в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде, определенная методом КЛСМ

4.2.2. Локальная скорость коррозии

Морфология поверхности алюминия после погружения в испытуемый раствор на разное время представлена на рисунке 4.9 а, г и ж в виде общих панорам, а на рисунке 4.9 б, д, з – в виде карт высот выделенных областей наибольшего коррозионного повреждения. После извлечения образцов спустя 14 суток на поверхности образцов не выявлено явных признаков коррозии. Первые очаги коррозии удалось идентифицировать спустя 21 сутки (рисунок. 4.9 а и б). Коррозия характеризовалась в виде небольших коррозионных ямок, круглых или почти круглых питтингов. С увеличением времени погружения до 90 суток (рисунок. 4.9 г, ж) часть питтингов прекращает рост, в то время как другие продолжают увеличивать свои размеры в глубину и ширину. С увеличением времени погружения глубина и ширина питтинговых ямок продолжают увеличиваться, а соседние питтинговые язвы начинают соединяться, образуя более крупные коррозионные повреждения, выраженные в виде язв коррозии (рисунок 4.10 з). В случае алюминиевых сплавов общая или равномерная коррозия незначительна, а преобладающим механизмом коррозии является точечная коррозия, поэтому наиболее информативными параметрами питтинга алюминия является максимальная глубина питтинга и скорость локальной коррозии [239].

По данным 3D сканов, полученных с помощью КЛСМ, были сделаны профилограммы по наиболее глубоким коррозионным повреждениям. Первые очаги коррозионных повреждений в виде небольших питтингов были зафиксированы спустя 21 сутки после испытаний (рисунок. 4.9 в). Глубина питтингов составила 1.9 мкм. Спустя 90 суток размер питтингов достиг 11.5 мкм (рисунок. 4.9 е) и 41.0 мкм после 160 суток выдержки в коррозионной среде (рисунок. 4.9 и).

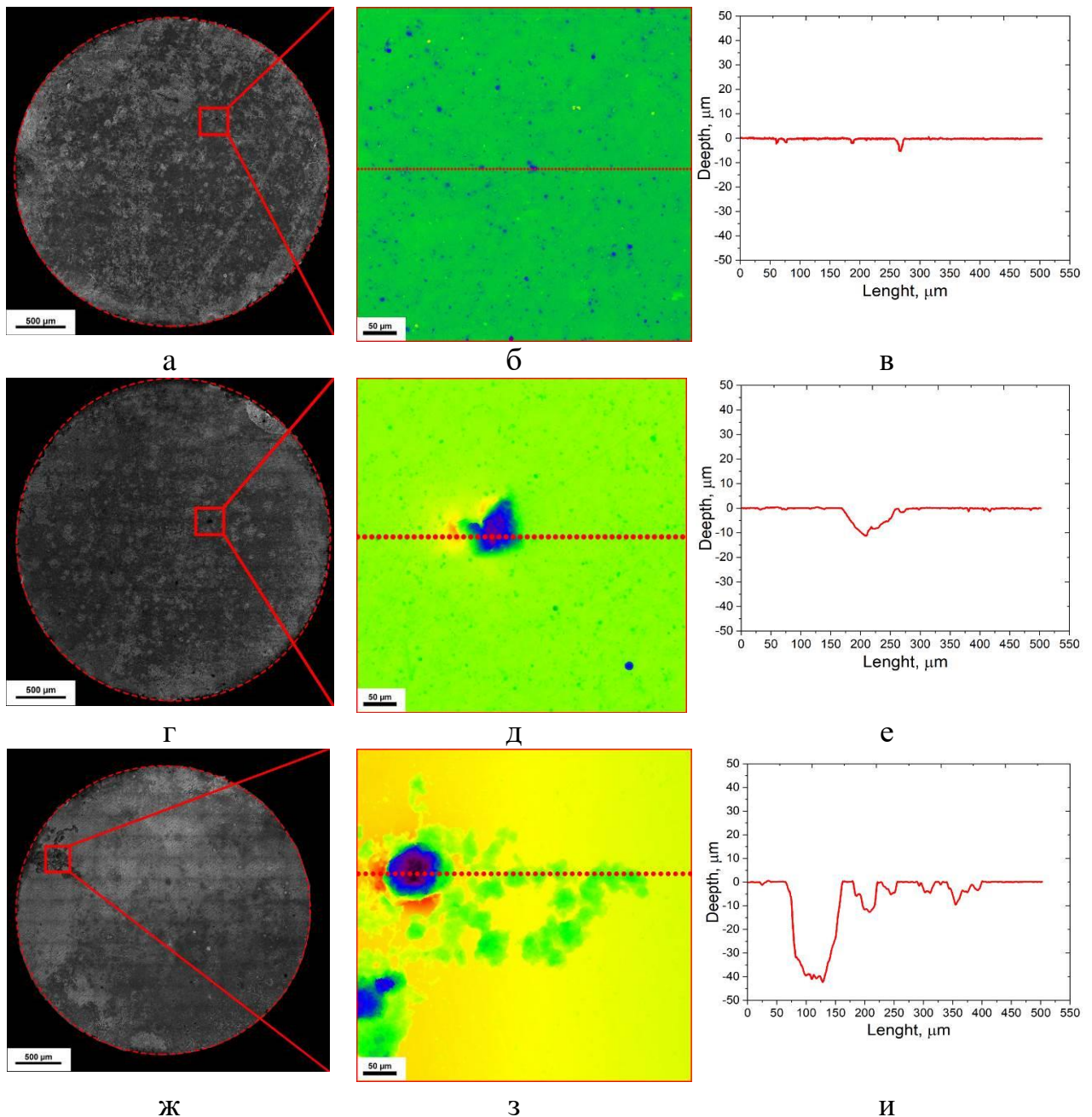


Рисунок 4.9 – Панорамные снимки алюминия высокой чистоты после коррозионных испытаний и удаления продуктов коррозии спустя: а – 21 (а), г – 90 и ж – 160 суток и соответствующие им карты высот выделенных областей наибольших коррозионных повреждений (б), (д), (з) и профилограммы самых глубоких ямок, полученные вдоль штриховых линий

На рисунке 4.10 приведена зависимость глубины питтингов от времени выдержки. Кривая характеризуется бимодальной зависимостью, на которой можно выделить несколько стадий:

- 1). Стадия начала коррозии. На участке от начала испытаний до 14 дней практически отсутствуют повреждения. На данном этапе происходит разрыв естественной оксидной плёнки в «слабых» местах [240], ближе к 21 суткам зарождается большое количество питтингов (рисунок 4.9 б) и начинается их развитие, и, как следствие, происходит резкое увеличение локальной скорости коррозии до 93 мкм/год (рисунок 4.11);
- 2). Стадия роста питтингов. Только малая часть ранее зародившихся коррозионных ямок может продолжать расти в результате электрохимических реакций на аноде и катоде. Анодом является дно коррозионной ямки, а катодом – поверхность алюминия вокруг ямки. В результате электрохимических реакций коррозия на аноде «роет» ямку вглубь алюминия путем образования ионов Al^{3+} . Эти ионы диффундируют к выходу из ямки, где встречаются с щелочной средой в виде ионов OH^- , в результате чего на катоде выделяется гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ [241]. Накопление продуктов коррозии в виде белых, объемных и желеобразных образований $Al(OH)_3$ приводит к закупориванию коррозионной ямы и замедлению роста питтингов. На участке от 20 до 80 суток наблюдается практически стационарный режим протекания реакции. В результате чего, локальная скорость коррозии заметно снижается до уровня 23 мкм/год.
- 3). Наличие продуктов коррозии на поверхности и особенно над ямками способствует протеканию более бескислородных процессов внутри ямок и развитию сценария, предложенного Врангленом [241] для питтинговой коррозии алюминия, а также Shreir [242], который отметил сходство с механизмом питтинговой коррозии стали. Дальнейшая коррозия, вероятно, происходит преимущественно в локальных бескислородных условиях, при этом катодная реакция меняется на диссоциацию воды с выделением водорода. В коррозионных ямах устанавливается низкий рН [243]. В свою очередь, это приводит к выделению газообразного водорода и последующему разрыву продуктов коррозии. Коррозия начинает «съедать» стенки ямки, которые все ещё находятся в пределах потенциала, из-за близкого расположения к

поверхности. В результате коррозия начинает развиваться в горизонтальном направлении, что выражается в увеличении диаметров питтингов и в конечном итоге приводит к слиянию с другими питтингами, образуя более глубокие и широкие коррозионные язвы (рисунок 4.9 и).

В результате описанных выше процессов, глубина питтингов на участке от 90 суток и далее быстро возрастает до 45 мкм (рисунок 4.10), а скорость локальной коррозии вновь повышается до 105 мкм/год (рисунок 4.11).

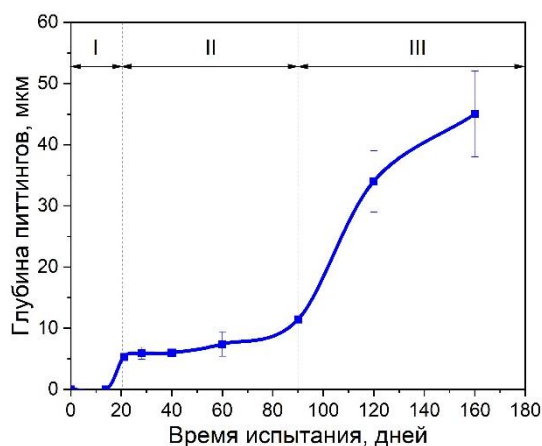


Рисунок 4.10 – Зависимость максимальной глубины питтинга от времени выдержки в коррозионной среде

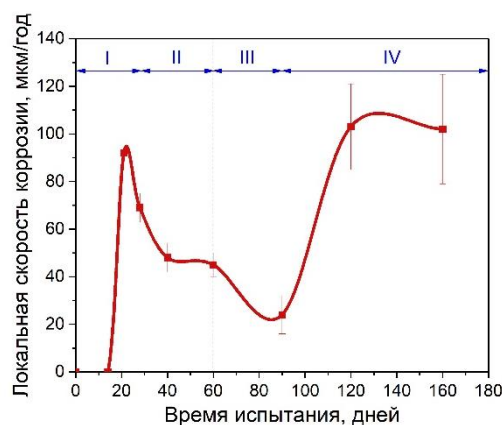


Рисунок 4.11 – Скорость локальной коррозии в зависимости от времени экспозиции

Обсуждаемые механизмы согласуются с хорошо зарекомендовавшей себя теорией точечной коррозии материалов, которая была обнаружена на разных материалах при длительной выдержке в коррозионной среде, включая чугуны [244], низкоуглеродистые стали [245], сплавы меди [246] и при различных условиях испытаний [247–249].

4.2.3. Кинетика развития общей и локальной скоростей коррозии

Представляет интерес сравнение кинетики развития общей (рисунок 4.8) и локальной (рисунок 4.11) скоростей коррозии. На первом этапе испытаний (до 28

суток) изменение двух скоростей 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 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 свежих 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.

4.3. Сравнение результатов оценки скорости коррозии методом КЛСМ со стандартизированными методиками

Как указывалось, в литературном обзоре, существует большой разброс данных по скоростям коррозии, полученных разными авторами на одном и том же сплаве разными методами. Поэтому было важно оценить адекватность результатов по скорости коррозии, получаемых методом КЛСМ, результатам существующих регламентированных методик определения скорости коррозии. Помимо метода КЛСМ, использовались методы: по потере массы (ГОСТ 9.913-90), по объему выделяющегося водорода (ГОСТ 9.913-90), Испытания проводили на магниевом сплаве ZK60 при комнатной температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ в растворе $0,9\text{NaCl}$ по процедурам, разработанным выше, с заливкой образца в полиэтилен.

Для КЛСМ и массового метода использовать образцы диаметром 5 мм, а для объёмного (по выходу водорода) диаметром 20 мм. Скорость коррозии измерялась после выдержки в коррозионной среде в течение 6, 24, 48, 72 и 120 часов. Образцы

после выдержки в коррозионной среде, очищались от продуктов коррозии и взвешивали на аналитических весах, затем эти же образцы сканировались с помощью КЛСМ, по результатам которого определялся объём потерянного металла. Зная потерю веса (объёма), площадь образцов и время, высчитывалась скорость коррозии.

Образцы, предназначенные для объёмного метода помещались в коррозионную среду под установку состоящую из бюретки и собирающей воронки, где фиксировался объём выделившегося водорода и пересчитывался в количество вещества исходя из того, что 1 моль выделившегося газа равен 1 моллю растворённого металла, после чего высчитывалась скорость коррозии. На рисунке 4.16 приведены скорости коррозии сплава ZK60, найденные по данным методов: КЛСМ, весового и объёмного,

На этапе выдержки в коррозионной среде при 6 часах, можно увидеть отсутствие данных по массовому методу. Данный факт связан с тем, что аналитические весы оказались не способны зафиксировать изменение потери веса из-за малых коррозионных повреждений. Метод КЛСМ, напротив, зафиксировал резкое увеличение скорости коррозии, благодаря своей чувствительности. Объёмный метод также, по-видимому, не смог до конца зафиксировать скорость коррозии из-за малого объёма выделившегося газа, либо растворённого в среде водорода.

В целом, если сравнивать методы КЛСМ и массовый, кроме отсечки в 6 часов, показали хорошую сходимость данных между собой. Разность между значениями не превысила 10%.

Объёмный метод демонстрирует схожую картину по изменению скорости коррозии от времени. Данные полученные этим методом хорошо согласуются с методами КЛСМ и весовым. В среднем, отличие скоростей коррозии по данным КЛСМ и выхода водорода не превышают 15-20%, а иногда демонстрируют и более близкие значения между собой, хотя в целом имеют больший разброс, чем между данными методов КЛСМ и весового.

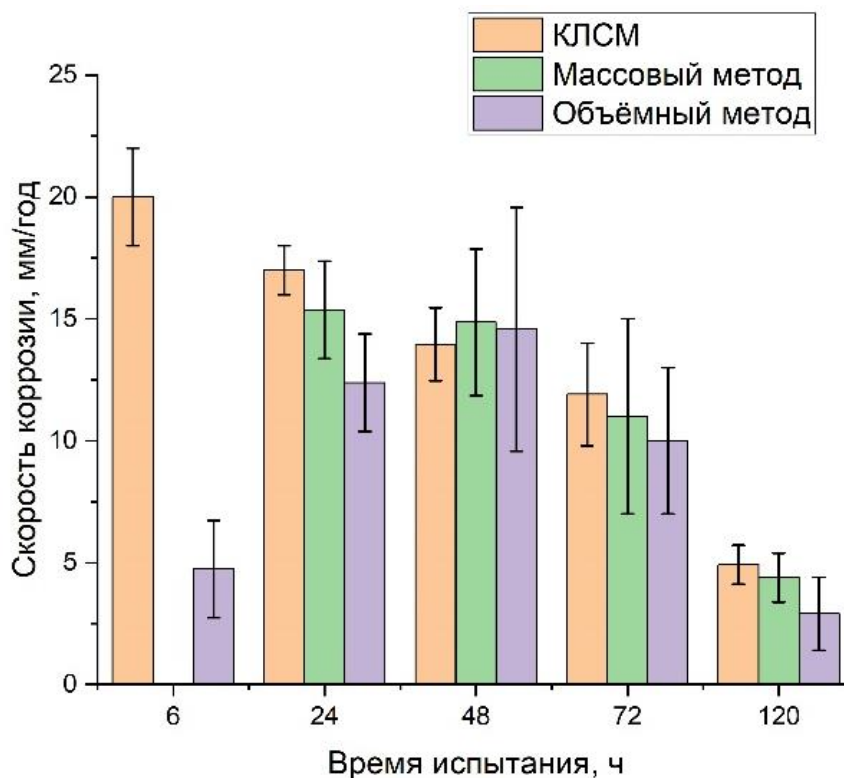


Рисунок 4.17 – Зависимость скорости коррозии от времени испытания сплава ZK60 полученные по методам КЛСМ, весовому и по выходу водорода

Несмотря на различия в получаемых данных, каждый метод обладает теми или иными достоинствами и недостатками.

Весовой метод, благодаря своей простоте и доступности используется практически во всех исследованиях. Отсутствие в необходимости сложной аппаратуры, простота и бюджетность делает данный метод весьма востребованным. Из недостатков массового метода можно выделить прежде всего то, что метод не дает информации о локальной скорости коррозии. Кроме того, для точного измерения изменения массы необходима значительная степень коррозии.

Объёмный метод даёт возможность проводить измерения во времени, что позволяет получить кинетику выделения газообразного водорода и измерить скорость коррозии, происходящие в течение всего срока проведения эксперимента.

Как и в случае с массовым методом, методика по выходу водорода не дает никакой информации о механизмах коррозии, происходящих на поверхности

образца. Кроме того, на ранних стадиях коррозии может оказаться недостаточный объем выделяющегося газа, что сводит на нет точные и воспроизводимые измерения выделяющегося H_2 . В совокупности данный метод не является подходящим методом для изучения коррозии на ранних стадиях погружения и сплавов с высокой коррозионной стойкостью, выделяющих небольшое количество H_2 . Кроме того, рядом авторов высказывалось предположение, что в частности на сплавах магния соотношение выделившегося водорода и растворённого вещества не равно 1:1.

Метод определения скорости коррозии с использованием КЛСМ хоть и не позволяет определить кинетику коррозии, как метод по выходу водорода, а также не предоставляет информации о катодных и анодных скоростях коррозии, как метод PDP, даёт ценную информацию о локальной коррозии, что не доступно предыдущим методам. Кроме этого, как показали эксперименты в ходе настоящего исследования, использование метода КЛСМ позволяет зафиксировать изменение происходящие на поверхности образца в результате коррозии на ранних стадиях и дать им количественную оценку.

4.4 Выводы к главе 4

Основные результаты раздела 4 опубликованы в работах [250, 251]

1. Впервые разработана методика определения коррозионной повреждаемости металлических материалов, основанная на методе КЛСМ. Созданная методика содержит оптимальные параметры съёмки и обработки, а также методические аспекты пробоподготовки и позволяет получать на основе высококачественных трёхмерных изображений прокорродировавшей поверхности объективные количественные данные о характере коррозии, объеме потерянного металла и скоростях равномерной и локальной коррозии.

2. Применение полиэтилена в качестве заливки позволяет исключить влияние «вредных» примесей на скорость коррозии, а круглое сечение – нивелировать влияние на нее геометрического фактора. Диаметр испытуемого образца величиной 2 мм является оптимальным, т.к. позволяет минимизировать трудоемкость процесса сканирования без потери точности получения результатов.

3. Сравнение результатов оценки скорости равномерной коррозии с помощью разработанной методики и стандартного массового метода показало удовлетворительную сходимость значений, но при этом метод КЛСМ дополнительно дает полную информацию о морфологии коррозионных повреждений и позволяет количественно оценивать параметры локальной коррозии.

4. Согласно результатам настоящего исследования установлено, что метод КЛСМ является эффективным средством для оценки морфологии локальных коррозионных повреждений алюминия и позволяет количественно оценить не только среднюю скорость коррозии, но и максимальную глубину питтингов, а также локальную скорость коррозии.

5. Чувствительность метода КЛСМ оказалась существенно выше стандартного гравиметрического метода: КЛСМ позволяет идентифицировать первые коррозионные очаги и дать им количественную оценку уже спустя 21 сутки, тогда как весовой способ и после 160 суток оказался не способен зарегистрировать значимые изменения веса.

6. 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.

7. Наиболее вероятно, что процесс коррозии в чистом алюминии развивается циклическим образом по следующей схеме: зарождение питтингов → их пассивация → стабилизация роста питтингов → зарождение новой порции питтингов и т.д. по кругу.

8. Существующие стандартизированные методики определения скорости коррозии, весовой, объёмный и метод потенциодинамической поляризации не позволяют количественно оценить неравномерную, локальную скорость коррозии.

9. Применение КЛСМ для определения скорости коррозии позволяют количественно оценить локальную скорость коррозии с высокой точностью.

10. Установлено, что метод КЛСМ способен идентифицировать коррозионные повреждения на самых ранних стадиях.

11. Исследование морфологии коррозионных повреждений методом КЛСМ позволяет выполнить количественный анализ поверхности, в отличие от современных методов микроскопии, позволяющих выполнить лишь качественный, описательный анализ, не предоставляя информации о количественных параметрах поверхности.

Заключение

На основе многочисленных экспериментальных результатов, полученных в ходе выполнения настоящей диссертационной работы, разработаны оптимальные параметры съёмки и последующей обработки ее данных для получения качественных 3D сканов поверхности разрушения с помощью техники КЛСМ.

В результате настоящего исследования предложен параметр характеристической площади поверхности, который относительно легко может быть найден с помощью КЛСМ по 3D сканам поверхности изломов, характеризующий степень вязкости (хрупкости) металлических материалов. Показано, что параметр характеристической площади поверхности хорошо коррелирует со значениями ударной вязкости, полученными по стандартной методике при испытаниях на ударный изгиб. Экспериментально установлено, что предварительная деформация приводит к изменению морфологии поверхности разрушения, сформированной в процессе испытания на ударный изгиб при температуре жидкого азота, что можно количественно измерить с помощью параметров характеристической площади поверхности, а также кривизны и среднего угла разориентировки фасеток скола.

Разработанные методические приемы пробоподготовки и режимы сканирования позволили заложить основы методики количественного исследования морфологии коррозионных повреждений. Показано, что использование полиэтилена в качестве заливки и геометрии образцов в форме круга позволяет минимизировать артефакты, а подобранный оптимальный размер образца – минимизировать трудозатраты без ущерба точности определения характеристик коррозионных повреждений. Все это в совокупности с высоким разрешением метода КЛСМ по вертикальной оси дало возможность идентифицировать первые очаги коррозии гораздо раньше стандартного гравиметрического метода, а также количественно оценивать скорости равномерной и локальной коррозии.

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 (400×, поле зрения 640×640 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.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю Дмитрию Львовичу Мерсону за большую помощь и время, посвящённое моей диссертационной работе. Кроме того, хотелось бы выразить признательность всему коллективу НИО-2 НИИПТ и лично Мерсону Евгению за помощь в проведении фрактографических исследований. Отдельные слова благодарности моим родителям и девушке за поддержку.

Список литературы

1. Lynch S. P. A brief history of fractography / S. P. Lynch, S. Moutsos // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. – 2006. – Т. 6. – № 6. – P. 54-69.
2. Réaumur R. A. F. de. L'art de convertir le fer forge en acier et l'art d'adoucir le fer fondu (avec planches.). Т. 4 / R. A. F. de Réaumur. – Brunet, 1722.
3. Pembrey R. S. Cell Surface Analysis Techniques: What Do Cell Preparation Protocols Do to Cell Surface Properties? / R. S. Pembrey, K. C. Marshall, R. P. Schneider // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1999. – Т. 65. – Cell Surface Analysis Techniques. – № 7. – P. 2877-2894.
4. Hansma H. Surface biology of DNA by atomic force microscopy / H. Hansma // *Annual review of physical chemistry*. – 2001. – Т. 52. – P. 71-92.
5. The bone-implant interface – nanoscale analysis of clinically retrieved dental implants / F. A. Shah, B. Nilson, R. Brånemark // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2014. – Vol. 10. – № 8. – P. 1729-1737.
6. Shea J. J. Lithic microwear analysis in archeology / J. J. Shea // *Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews*. – 2005. – Vol. 1. – № 4. – P. 143-150.
7. Seyedolali A. Provenance interpretation of quartz by scanning electron microscope–cathodoluminescence fabric analysis/ D. H. Kirsley, Jr, S. Boggs, P. F. O'Hara, H. Dypvik, G. G. Goles // *Geology*. – 1997. – Т. 25. – №. 9. – P. 787-790.
8. Weller T. J. Confocal microscopy analysis of breech face marks on fired cartridge cases from 10 consecutively manufactured pistol slides/ Weller, T. J., Zheng, A., Thompson, R., & Tulleners, F. // *Journal of forensic sciences*. – 2012. – Т. 57. – №. 4. – P. 912-917.
10. Bertocci F. Scanning Acoustic Microscopy (SAM): A Robust Method for Defect Detection during the Manufacturing Process of Ultrasound Probes for Medical Imaging / F. Bertocci, A. Grandoni, T. Djuric-Rissner // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19. – Scanning Acoustic Microscopy (SAM). – № 22. – P. 4868.

11. Kaewpetch T. Chemical vs. mechanical microstructure evolution in drying colloid and polymer coatings / T. Kaewpetch, J. F. Gilchrist // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 10264.
12. Renzelli M. Characterization of Thin Films Using High Definition Confocal Microscopy / M. Renzelli, E. Bemporad. – 2014
13. Smith D. J. Chapter 1 Characterization of Nanomaterials Using Transmission Electron Microscopy / D. J. Smith. – 2015. – P. 1-29.
14. González-Velázquez J. L. Fatigue Fracture // *Fractography and Failure Analysis*. – Springer, Cham, 2018. – P.71-95.
15. Fractography - Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography // *Practical Metallography*. – 2000. – T. 37. – № 7. – P. 409-409.
16. Hampel M. Efficient detection of localized corrosion processes on stainless steel by means of scanning electrochemical microscopy (SECM) using a multi-electrode approach // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – T. 101. – C.52-55.
17. Payne N. A. The Application of Scanning Electrochemical Microscopy to Corrosion Research / N. A. Payne, L. I. Stephens, J. Mauzeroll // *Corrosion*. – 2017. – T. 73. – № 7. – C.759-780.
18. Enikeev M. Analysis of Corrosion Process Development on Metals by Means of Computer Vision / M. Enikeev, I. Gubaydullin, M. Maleeva // *Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 21. – № 4. – P. 183-192.
19. Morphological analysis and classification of types of surface corrosion damage by digital image processing / C. Barrero Meneses, K. E. García, F. Pérez // *Revista de la Sociedad Colombiana de Física*, ISSN 0120-2650, Vol. 38, N°. 2, 2006, pags. 557-560. – 2006.
20. Vettegren V. I. Distribution of corrosion pits on a metal surface / V. I. Vettegren, A. Ya. Bashkarev, G. I. Morozov // *Technical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 28. – № 7. – P. 533-535.
21. Alhawat M. Study of corrosion products induced under different environmental conditions / M. Alhawat, O. Zinkaah, A. Araba // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – T. 1090. – C. 012050.

22. Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment / X. Wen, P. Bai, B. Luo // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 139. – P. 124-140.
23. Lorenzino P. Naked eye observations of microstructurally short fatigue cracks / P. Lorenzino, A. Navarro, U. Krupp // *International Journal of Fatigue*. – 2013. – T. 56. – C. 8-16.
24. Purslow D. Composites fractography without an SEM — the failure analysis of a CFRP I-beam / D. Purslow // *Composites*. – 1984. – Vol. 15. – № 1. – P. 43-48.
25. Quinn G. D. ON THE NATURE OF MACHINING CRACKS IN GROUND CERAMICS: PART I: SRBSN STRENGTHS AND FRACTOGRAPHIC ANALYSIS / G. D. Quinn, L. K. Ives, S. Jahanmir // *Machining Science and Technology*. – 2005. – Vol. 9. – ON THE NATURE OF MACHINING CRACKS IN GROUND CERAMICS. – № 2. – P. 169-210.
26. Makarenko K. V., Nikitin A. A., Parenko A. S. Fractographic analysis of fractures of graphitized cast iron using optical microscopy. – 2020.
27. Johari O. The Study of Fracture Surfaces With the Scanning Electron Microscope / O. Johari. – Warrendale, PA : SAE International. - 1969.
28. Möser M. Fractography with the SEM (Failure Analysis) *Materials Science. Monographs 40: Electron Microscopy in Solid State Physics*. Eds. H. Bethge and J. Heydenreich. Elsevier: Amsterdam-New York-Tokyo 1987, pp. 366-385 / M. Möser. – 1987. – Fractography with the SEM (Failure Analysis) *Materials Science. Monographs 40*.
29. Brooks C. R. The application of scanning electron microscopy to fractography / C. R. Brooks, B. L. McGill // *Materials Characterization*. – 1994. – Vol. 33. – № 3. – P. 195-243.
30. Lynch S. P. Metallographic and fractographic techniques for characterising and understanding hydrogen-assisted cracking of metals // *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*. – Woodhead Publishing, 2012. – C. 274-346.

31. Wouters R. Scanning electron microscope fractography in failure analysis of steels : International Metallography Conference MC95 / R. Wouters, L. Froyen // *Materials Characterization*. – 1996. – Vol. 36. – № 4. – P. 357-364.
32. Шестопалова Л. П. Методы исследования материалов и деталей машин при проведении автотехнической экспертизы / Л. П. Шестопалова, Т. Е. Лихачева. – 2017.
33. Hren I. Fractographic Analysis of Strontium-Modified Al-Si Alloys / I. Hren, J. Svobodová // *Manufacturing Technology*. – 2018. – Т. 18. – С. 900-905.
34. Application of electron backscatter diffraction (EBSD) to fracture studies of ferritic steels / P. A. Davies, M. Novovic, V. Randle, P. Bowen // *Journal of Microscopy*. – 2002. – Vol. 205. – № 3. – P. 278-284.
35. Texture heterogeneities in α_p / α_s titanium forging analysed by EBSD-Relation to fatigue crack propagation / E. Uta, N. Gey, P. Bocher [et al.] // *Journal of Microscopy*. – 2009. – Vol. 233. – № 3. – P. 451-459.
36. Proposal of fractographic analysis method coupled with EBSD and ECCI : ECF22 - Loading and Environmental effects on Structural Integrity / T. Kaida, M. Koyama, S. Hamada [et al.] // *Procedia Structural Integrity*. – 2018. – Vol. 13. – P. 1076-1081.
37. Handbook A. S. M. volume 12: fractography //ASM International. – 1987. – Т. 517. – С. 654.
38. Lynch S. Some fractographic contributions to understanding fatigue crack growth / S. Lynch // *International Journal of Fatigue*. – 2017. – Vol. 104. – P. 12-26.
39. Mody C. C. Instrumental community: Probe microscopy and the path to nanotechnology. Instrumental community / C. C. Mody. – Mit Press, 2011.
40. Huey B. D., Luria J., Bonnell D. A. Scanning probe microscopy in materials science // *Springer Handbook of Microscopy*. – Springer, Cham, 2019. – С. 1239-1277.
41. Bhushan B. Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes / B. Bhushan, O. Marti. – Text : electronic // *Springer Handbook of Nanotechnology : Springer Handbooks* / B. Bhushan ed. . – Berlin, Heidelberg : Springer, 2004. – P. 325-369.

42. Johnson D. Basic principles of atomic force microscopy / D. Johnson, N. Hilal, W. R. Bowen // Atomic force microscopy in process engineering. – Elsevier Ltd, 2009. – C. 1-30.
43. Engel A. High resolution imaging of native biological sample surfaces using scanning probe microscopy / A. Engel, C.-A. Schoenenberger, D. J. Müller // Current opinion in structural biology. – 1997. – T. 7. – № 2. – C. 279-284.
44. Mironov V. Fundamentals of Scanning Probe Microscopy / V. Mironov. – 2014.
45. Russell P. SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations / P. Russell, D. Batchelor, J. Thornton. – 2001. – SEM and AFM.
46. Janakiraman N. Fracture toughness evaluation of precursor-derived Si–C–N ceramics using the crack opening displacement approach / N. Janakiraman, Z. Burghard, F. Aldinger // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – Vol. 355. – № 43. – P. 2102-2113.
47. Fractal Characteristics of Scanning Tunneling Microscopic Images of Brittle Fracture Surfaces on Molybdenum / H. Sumiyoshi, S. Matsuoka, K. Ishikawa, M. Nihei // JSME international journal. Ser. 1, Solid mechanics, strength of materials. – 1992. – T. 35. – № 4. – C. 449-455.
48. Detection and Localization of Defects in Monocrystalline Silicon Solar Cell / P. Tomanek, Š. P, M. R, L. Grmela // Advances in Optical Technologies. – 2010. – T. 2010.
49. Chin S.-C. The fabrication of carbon nanotube probes utilizing ultra-high vacuum transmission electron microscopy / S.-C. Chin, Y.-C. Chang, C.-S. Chang // Nanotechnology. – 2009. – T. 20. – № 28. – C. 285307.
50. Abbott E. J. The profilometer / E. J. Abbott, S. Bousky, D. E. Williamson // Mech. Eng. – 1938. – T. 60. – № 3. – C. 205-216.
51. Abbot E. J. Specifying surface quality / E. J. Abbot, F. A. Firestone // Mech. Eng. – 1933. – T. 55. – № 9. – C. 569-572.
52. Табенкин А. Н. Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт / А. Н. Табенкин, С. Б. Тарасов, С. Н. Степанов. – 2007.

53. Wang J. Interfacial Mechanics: Theories and Methods for Contact and Lubrication. Interfacial Mechanics / J. Wang, D. Zhu Google-Books-ID: borCDwAAQBAJ. – CRC Press, 2019. – 663 p.
54. Roskosz S. Application of a profilometry method for the quantitative evaluation of fractures, secondary cracks and Palmqvist's cracks in sintered carbides / S. Roskosz, J. Cwajna // Materials Characterization. – 2003. – Vol. 51. – № 1. – P. 69-77.
55. Whitehouse D. J. Surface metrology / D. J. Whitehouse // Measurement science and technology. – 1997. – Т. 8. – № 9. – С. 955.
56. A fractographic study exploring the fracture surface topography of S355J2 steel after pseudo-random bending-torsion fatigue tests / W. Macek, Z. Marciniak, R. Branco [et al.] // Measurement. – 2021. – Vol. 178. – P. 109443.
57. Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM: Effect on the High Cycle Fatigue life : 7th International Conference on Fatigue Design, Fatigue Design 2017, 29-30 November 2017, Senlis, France / B. Vayssette, N. Saintier, C. Brugger [et al.] // Procedia Engineering. – 2018. – Vol. 213. – Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM. – P. 89-97.
58. Pandey A. Development of Long Trace Profiler for the Low varying Surface Measurement / A. Pandey // Master Master), Indian Institute of Technology, New Delhi. – 2018.
59. Киричек Т. Ю. Использование контактной и бесконтактной профилометрии для исследования поверхности оттисков металлографской печати / Т. Ю. Киричек, Е. В. Коротенко // Труды БГТУ. Серия 4: Принт-и медиатехнологии. – 2016. – № 9 (191). – С. 16-21.
60. Профилометрические способы оценки шероховатости поверхности композиционного пломбирочного материала / Л. Ю. Орехова, О. В. Прохорова, С. В. Каменева, Н. В. Кущенко // Евразийский Союз Ученых. – 2016. – № 30-1. – С. 41-44.
61. Becker W. T. ASM Handbook: Volume 11: Failure Analysis and Prevention. ASM Handbook / W. T. Becker, R. J. Shipley. – ASM international, 2002.

62. Zapffe C. A. A micrographic study of the cleavage of hydrogenized ferrite / C. A. Zapffe, G. A. Moore // *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* – 1943. – T. 154. – C. 335-359.
63. Brandis E. K. Comparison of height and depth measurements with the SEM and TEM using a shadow casting technique / E. K. Brandis // *Scanning Electron Microscopy.* – 1972. – C. 241.
64. Dong H. The effect of grain size and plastic strain on slip length in 70-30 brass / H. Dong, A. W. Thompson // *Metallurgical Transactions A.* – 1985. – T. 16. – № 6. – C. 1025-1030.
65. Optical microscopy of metals Optical microscopy of metals, 1970 / A. Bowles, K. Nogita, M. Dargusch [и др.] // *Materials transactions.* – 2004. – T. 45. – № 11. – C. 3114-3119.
66. Kirman I. The relation between microstructure and toughness in 7075 aluminum alloy / I. Kirman // *Metallurgical Transactions.* – 1971. – T. 2. – № 7. – C. 1761-1770.
67. Broek D. Some contributions of electron fractography to the theory of fracture / D. Broek // *International Metallurgical Reviews.* – 1974. – T. 19. – № 1. – C. 135-182.
68. Pelloux R. M. The analysis of fracture surfaces by electron microscopy (Fracture surfaces of metals and alloys examined, using optical and electron microscopy, noting fracture mechanisms during crack initiation and propagation) / R. M. Pelloux // *AMERICAN SOCIETY FOR METALS, METALS/MATERIALS CONGRESS, PHILADELPHIA, PA.* – 1964. – T. 5. – C. 26-37.
69. Broek D. A study on ductile fracture / D. Broek. – 1971.
70. Guest P. J. The Micromechanics of Fracture of Pearlitic Structural Steels / P. J. Guest. – 1969.
71. Banerji K. On estimating the fracture surface area of Al-4% Cu alloys / K. Banerji, E. E. Underwood // *Microstructural Science.* – 1985. – T. 13. – C. 537-551.
72. Banerji K. Fracture profile analysis of heat treated 4340 steel / K. Banerji, E. E. Underwood // *Fracture 84.* – Elsevier, 1984. – C. 1371-1378.
73. Banerji K. Quantitative analysis of fractographic features in a 4340 steel / K. Banerji, E. E. Underwood // *Acta Stereol.* – 1983. – T. 2. – № 1. – C. 65-70.

74. Underwood E. E. Practical Solutions to Stereological / E. E. Underwood // Practical Applications of Quantitative Metallography: A Symposium. – ASTM, 1984. – C. 160.
75. Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature. T. 1 / B. B. Mandelbrot, B. B. Mandelbrot. – WH freeman New York, 1982.
76. Hilliard J. E. Specification and measurement of microstructural anisotropy / J. E. Hilliard // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1962. – T. 224. – № 6. – C. 1201.
77. Scriven R. A. DERIVATION OF ANGULAR DISTRIBUTIONS OF PLANES BY SECTIONING METHODS / R. A. Scriven, H. D. Williams // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1965. – T. 233. – № 8. – C. 1593.
78. Morton V. M. The determination of angular distributions of planes in space / V. M. Morton // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1967. – T.302. – №1468. – C. 51-68.
79. Thompson A. W. Fracture surface micro-roughness / A. W. Thompson, M. F. Ashby // Scr. Metall.:(United States). – 1984. – T. 18. – № 2.
80. Fior G. O. Characterization of cryogenic Fe-6Ni steel fracture modes: A three dimensional quantitative analysis / G. O. Fior, J. W. Morris // Metallurgical Transactions A. – 1986. – T. 17. – Characterization of cryogenic Fe-6Ni steel fracture modes. – № 5. – C. 815-822.
81. Underwood E. E. Estimating feature characteristics by quantitative fractography / E. E. Underwood // JOM. – 1986. – T. 38. – № 4. – C. 30-32.
82. Coster M. Recent developments in quantitative fractography / M. Coster, J. L. Chermant // International Metals Reviews. – 1983. – T. 28. – № 1. – C. 228-250.
83. Quantitative Evaluation of the Impact Fracture Surfaces of SS400 Steel by the Three-dimensional Geometrical Analysis / M. Tanaka, M. Tagami, R. Kato [et al.] // ISIJ International. – 2007. – Vol. 47. – № 1. – P. 178-186.
84. El-Soudani S. M. Theoretical basis for the quantitative analysis of fracture surfaces / S. M. El-Soudani // Metallography. – 1974. – Vol. 7. – № 4. – P. 271-311.
85. Gao X. On ductile fracture initiation toughness: Effects of void volume fraction, void shape and void distribution / X. Gao, T. Wang, J. Kim // International Journal of

Solids and Structures. – 2005. – Vol. 42. – On ductile fracture initiation toughness. – № 18. – P. 5097-5117.

86. Кудря А. В. Оценка строения изломов и структур в конструкционных сталях с использованием компьютеризированных процедур // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2015. – №. 4. – С. 44-52.

87. Соколовская Э. А. Возможности 3D-реконструкции рельефа вязких изломов средствами стереофотограмметрии для углубления представлений // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2013. – №. 3. – С. 267-269.

88. Кудря А.В. Связь морфологии вязких изломов различной природы и свойств конструкционных сталей / А. В. Кудря, Э. А. Соколовская, Нинь Хай Ле, Ха Нгок Нго. – Текст : электронный // Металловедение И Термическая Обработка Металлов. – 2018. – № 4 (754).

89. Tsopanidis S. Toward quantitative fractography using convolutional neural networks / S. Tsopanidis, R. H. Moreno, S. Osovski // Engineering Fracture Mechanics. – 2020. – Т. 231. – С. 106992.

90. Automation of quantitative fractography for determination of fatigue crack growth rates with marker loads / W. Hu, A. Wiliem, B. Lovell [и др.] // 29th ICAF Symposium Nagoya. – 2017.

91. Computer analysis of characteristic elements of fractographic images / R. Y. Kosarevych, O. Z. Student, L. M. Svirs'Ka [и др.] // Materials Science. – 2013. – Т. 48. – № 4. – С. 474-481.

92. Komai K. Recognition of different fracture surface morphologies using computer image processing technique / K. Komai, K. Minoshima, S. Ishii // JSME international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering. – 1993. – Т. 36. – № 2. – С. 220-227.

93. Characterization of micrographs and fractographs of Cu-strengthened HSLA steel using image texture analysis / S. Dutta, K. Barat, A. Das [и др.] // Measurement. – 2014. – Т. 47. – С. 130-144.

94. Давыдов С. Н. Техника и методы коррозионных испытаний: Учеб. пособие. Техника и методы коррозионных испытаний / С. Н. Давыдов, И. Г. Абдуллин. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 1998. – 102 с.
95. Bernal J. D. Science in History / J. D. Bernal. – Main edition. – London : Faber & Faber, 2010. – 398 с.
96. Cragnolino G. A. 2 - Corrosion fundamentals and characterization techniques / G. A. Cragnolino. – Text : electronic // Techniques for Corrosion Monitoring (Second Edition) : Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering / L. Yang ed. . – Woodhead Publishing, 2021. – P. 7-42.
97. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук // М.: Металлургия. – 1976. – Т. 472. – С. 5.
98. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2010.
99. Bardal E. Corrosion Detection and Diagnosis / E. Bardal // MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. – P. 8.
100. Siegel M. Remote enhanced visual inspection of aircraft by a mobile robot / M. Siegel, P. Gunatilake // Proc. of the 1998 IEEE Workshop on Emerging Technologies, Intelligent Measurement and Virtual Systems for Instrumentation and Measurement (ETIMVIS'98). – 1998. – С. 49-58.
101. Cushman A. S. The corrosion and preservation of Iron and steel / A. S. Cushman, H. A. Gardner. – McGraw-Hill book company, 1910.
102. Akimov G. V. Akimov G. V. Oleshko //Study of Structural Corrosion of Aluminum Alloys. Trudy VIAM. – 1934. – №. 18. / G. V. Akimov // Study of Structural Corrosion of Aluminum Alloys. Trudy VIAM. – 1934. – № 18.
103. Grard C. Grard C. La corrosion en métallurgie //Paris, Berger Lerrault. – 1936. – Т. 270. / C. Grard // Paris, Berger Lerrault. – 1936. – Т. 270.
104. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г. В. АКИМОВ. – Изд-во АН СССР, 1945.

105. Experimental Investigation into Corrosion Effect on Mechanical Properties of High Strength Steel Bars under Dynamic Loadings / H. Chen, J. Zhang, J. Yang, F. Ye // *International Journal of Corrosion*. – 2018. – Vol. 2018. – P. e7169681.
106. Obot I. B. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation / I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52.– № 1. – P. 198-204.
107. Zelinka S. L. Exposure testing of fasteners in preservative treated wood: Gravimetric corrosion rates and corrosion product analyses / S. L. Zelinka, R. J. Sichel, D. S. Stone // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52. – Exposure testing of fasteners in preservative treated wood. – № 12. – P. 3943-3948.
108. Features of the Magnesium Alloys Corrosion in the Chloride-Containing Media / A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, D. V. Mashtalyar, S. V. Gnedenkov // *Solid State Phenomena*. – 2014. – Vol. 213. – P. 143-148.
109. Suzuki M. An application of the coulometric method to corrosion rate measurements / M. Suzuki, K. Kanno, Y. Sato // *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*. – 1980. – T. 31. – № 5. – С. 364-370.
110. Benito E. K. Corrosion damage measurement on reinforced concrete by impressed voltage technique and gravimetric method/ E. K. Benito, M. S. Madlangbayan, N. M. S Tabucal, M. B Sundo, P. P.Velasco, P. P. // *GEOMATE Journal*. – 2017. – T. 13. – №. 39. – С. 198-205.
111. ГОСТ Р 9.905-2007 (ИСО 7384:2001, ИСО 11845:1995) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Методы коррозионных испытаний. Общие требования (Переиздание) от 19 сентября 2007
112. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости (с Изменением N 1) от 31 октября 1985
113. Laboratuvar. ASTM G31 Immersion Corrosion Test of Metals.
114. Яхьяев Н. Ш. Лабораторные методы измерения и приборы контроля коррозии / Н. Ш. Яхьяев, А. К. Камолов // *Молодой ученый*. – 2016. – № 12. – С. 455-458.

115. ГОСТ Р 9.907-2007 (ИСО 8407:1991) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний от 19 сентября 2007
116. Szakalos P. Corrosion of Copper by Water / P. Szakalos, G. Hultquist // *Electrochemical and Solid State Letters - ELECTROCHEM SOLID STATE LETT.* – 2007. – Т. 10.
117. Strandberg H. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride / H. Strandberg, L.-G. Johansson // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1998. – Т. 145. – № 4. – С. 1093.
118. Atmospheric corrosion of copper and silver / D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby [и др.] // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1981. – Т. 128. – № 2. – С. 275.
119. Influence of Nb concentration in the α -matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys / Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim [et al.] // *Journal of Nuclear Materials.* – 2003. – Vol. 323. – № 1. – P. 72-80.
120. Khan M. A. Conjoint corrosion and wear in titanium alloys / M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams // *Biomaterials.* – 1999. – Vol. 20. – № 8. – P. 765-772.
121. Yang G. Experimental studies on the local corrosion of low alloy steels in 3.5% NaCl / G. Yang, L. Ying, L. Haichao // *Corrosion Science.* – 2001. – Vol. 43. – № 3. – P. 397-411.
122. Influence of high-temperature pre-precipitation on local corrosion behaviors of Al-Zn-Mg alloy / L. P. Huang, K. H. Chen, S. Li, M. Song // *Scripta Materialia.* – 2007. – Vol. 56. – № 4. – P. 305-308.
123. ICP-MS, SKPFM, XPS, and microcapillary investigation of the local corrosion mechanisms of WC-Co hardmetal / S. Hochstrasser-Kurz, D. Reiss, T. Suter [и др.] // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2008. – Т. 155. – С. C415-C426.
124. Zander D. Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg-Ca-Zn alloys / D. Zander, N. A. Zumdick // *Corrosion Science.* – 2015. – Vol. 93. – P. 222-233.
125. Сухотин А. М. Способы защиты оборудования от коррозии / А. М. Сухотин, Е. И. Чекулаев // *Химия.* – 1987.

126. ГОСТ 9.913-90 Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний / ЕСЗКС / 9 913 90.
127. Song G. An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys / G. Song, A. Atrens, D. StJohn. – Text : electronic // Essential Readings in Magnesium Technology / S. N. Mathaudhu [et al.] eds. . – Cham : Springer International Publishing, 2016. – P. 565-572.
128. Degradation Rates of Pure Zinc, Magnesium, and Magnesium Alloys Measured by Volume Loss, Mass Loss, and Hydrogen Evolution / L. Liu, K. Gebresellasie, B. Collins [et al.] // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 1459.
129. Song G.-L. An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys / G.-L. Song, A. Atrens, D. John // Magnesium Technology 2001. – 2011.
130. Influence of hydrogen bubbles adhering to the exposed surface on the corrosion rate of magnesium alloys AZ31 and AZ61 in sodium chloride solution: Hydrogen bubbles and estimation of corrosion rate by EIS / S. Feliu, F. R. García-Galvan, I. Llorente // Materials and Corrosion. – 2017. – Vol.68. – №6. – P.651-663.
131. Hydrogen evolution rate during the corrosion of stainless steel in supercritical water / K. I. Choudhry, R. A. Carvajal-Ortiz, D. T. Kallikragas, I. M. Svishchev // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 83. – P. 226-233.
132. Fajardo S. et al. A critical review of the application of electrochemical techniques for studying corrosion of mg and mg alloys: Opportunities and challenges //Magnesium Alloys-Selected Issue. – 2018. – C. 16.
133. Kirkland N. T. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations / N. T. Kirkland, N. Birbilis, M. P. Staiger // Acta Biomaterialia. – 2012. – Vol. 8. – Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants. – № 3. – P. 925-936.
134. Feliu S. Electrochemical impedance spectroscopy for the measurement of the corrosion rate of magnesium alloys: Brief review and challenges //Metals. – 2020. – T. 10. – №. 6. – C. 775.

135. Curioni M. The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging / M. Curioni // *Electrochimica Acta*. – 2014. – T. 120. – C. 284-292.
136. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion / M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2017. – Vol. 89. – P. 92-193.
137. Crozier T. E. Solubility of hydrogen in water, sea water, and sodium chloride solutions / T. E. Crozier, S. Yamamoto // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1974. – T. 19. – № 3. – C. 242-244.
138. Fajardo S. Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium / S. Fajardo, G. S. Frankel // *Electrochimica Acta*. – 2015. – T. 165. – C. 255-267.
139. Frankel G. S. Electrochemical techniques in corrosion: status, limitations, and needs / G. S. Frankel // *Journal of Testing and Evaluation*. – 2014. – T. 42. – Electrochemical techniques in corrosion. – № 3. – C. 517-538.
140. Marco I. Polarization measurements from a rotating disc electrode for characterization of magnesium corrosion / I. Marco, O. Van der Biest // *Corrosion Science*. – 2016. – T. 102. – C. 384-393.
141. Stern M. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves / M. Stern, A. L. Geary // *Journal of the electrochemical society*. – 1957. – T. 104. – Electrochemical polarization. – № 1. – C. 56.
142. Argade G. R. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium / G. R. Argade, S. K. Panigrahi, R. S. Mishra // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 58. – P. 145-151.
143. Birbilis Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution / N. Birbilis, A. D. King, S. Thomas [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – T. 132. – C. 277-283.
144. Fajardo S. The source of anodic hydrogen evolution on ultra high purity magnesium / S. Fajardo, C. F. Glover, G. Williams, G. S. Frankel // *Electrochimica Acta*. – 2016. – T. 212. – C. 510-521.

145. Frankel G. S. Introductory lecture on corrosion chemistry: a focus on anodic hydrogen evolution on Al and Mg / G. S. Frankel, S. Fajardo, B. M. Lynch // *faraday discussions*. – 2015. – T. 180. – Introductory lecture on corrosion chemistry. – C. 11-33.
146. Fajardo S. Gravimetric method for hydrogen evolution measurements on dissolving magnesium / S. Fajardo, G. S. Frankel // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – T. 162. – № 14. – C. C693.
147. Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and / E. Barsoukov, J. R. Macdonald // *Applications*, 2nd ed.(Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005). – 2005.
148. Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys / E. Ghali. – John Wiley & Sons, 2010.
149. Macdonald D. D. Impedance measurements in electrochemical systems / D. D. Macdonald, M. C. McKubre // *Modern aspects of electrochemistry*. – Springer, 1982. – C. 61-150.
150. Kelly R. G. Electrochemical thermodynamics and kinetics of relevance to corrosion / R. G. Kelly // *CORROSION TECHNOLOGY-NEW YORK AND BASEL*. – 2003. – T. 18. – C. 9-54.
151. Hernández H. H. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels // *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. – 2020. – C. 137-144.
152. Perez N. *Electrochemistry and corrosion science* / N. Perez. – Springer, 2004.
153. Mendoza-Flores J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión / J. Mendoza-Flores, R. Durán-Romero, J. Genescá-Llongueras // *Notas Técnicas Electroquímicas para el control y estudios de la corrosión*. México: UNAM. – 2002. – C. 55-91.
154. Lasia A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications* / A. Lasia // *Modern aspects of electrochemistry*. – Springer, 2002. – C. 143-248.
155. Ghali E. Testing of General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review / E. Ghali, W. Dietzel, K.-U. Kainer // *Journal of Materials Engineering*

and Performance. – 2004. – Vol. 13. – Testing of General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys. – № 5. – P. 517-529.

156. The Pitfalls and Opportunities of Impedance Spectroscopy of Lithium Sulfur Batteries / S. Drvarič Talian, J. Moškon, R. Dominko, M. Gaberšček // *Advanced Materials Interfaces*. – 2022. – T. 9. – № 8. – C. 2101116.

157. Wei C. Scanning Electrochemical Microscopy. 31. Application of SECM to the Study of Charge Transfer Processes at the Liquid/Liquid Interface / C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – № 43. – P. 16033-16042.

158. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell / A. M. Simões, A. C. Bastos, M. G. Ferreira [et al.] // *Corrosion Science*. – 2007. – Vol. 49. – №2. – P. 726-739.

159. Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings / D. Song, Z. Yin, F. Liu [и др.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – T. 110. – C. 182-186.

160. Kelvin probe force microscopy and its application / W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee // *Surface science reports*. – 2011. – T.66. – № 1. – C.1-27.

161. Scanning droplet cell investigations on single grains of a FeAlCr light weight ferritic steel / K. A. Lill, A. W. Hassel, G. Frommeyer, M. Stratmann // *Electrochimica acta*. – 2005. – T.51. – № 5. – C.978-983.

162. An Automated Test Platform for High-Throughput Micro-Electrochemical Characterization of Metallic Materials and Its Application on a Fe–Cr–Ni Combinatorial Materials Chip / Z. Lai, Y. Zou, Z. Zhao // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2021. – T. 168. – № 9. – P.091501.

163. Nascimento M.L. Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system / M. L. Nascimento, W.-D. Mueller, A. C. Carvalho, H. Tomás // *Dental Materials*. – 2007. – T. 23. – № 3. – P. 369-373.

164. Gu X. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys / X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng [и др.] // *Biomaterials*. – 2009. – T. 30. – № 4. – C. 484-498.

165. Shi Z. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation / Z. Shi, M. Liu, A. Atrens // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52. – № 2. – P. 579-588.
166. Gu X. N. Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg–Ca, AZ31, AZ91 alloys / X. N. Gu, Y. F. Zheng, L. J. Chen // *Biomedical Materials*. – 2009. – T. 4. – № 6. – C. 065011.
167. Song G. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D / G. Song, A. Atrens, M. Dargusch // *Corrosion science*. – 1998. – T. 41. – № 2. – C. 249-273.
168. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone / Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng // *Biomaterials*. – 2008. – T. 29. – № 10. – C. 1329-1344.
169. Zhou W. Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid / W. Zhou, T. Shen, N. N. Aung // *Corrosion Science*. – 2010. – T. 52. – № 3. – C. 1035-1041.
170. The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D / G. Wu, Y. Fan, H. Gao [и др.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – T. 408. – № 1-2. – C. 255-263.
171. Loto R. T. Influence of white aluminum dross on the corrosion resistance of reinforcement carbon steel in simulated concrete pore solution / R. T. Loto, A. Busari // *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. – 2019. – T. 5. – № 1. – C. 1-9.
172. In-situ monitoring and analysis of the pitting corrosion of carbon steel by acoustic emission / J. Tang, J. Li, H. Wang [и др.] // *Applied Sciences*. – 2019. – T. 9. – № 4. – C. 706.
173. Yang Y. A study on magnesium corrosion by real-time imaging and electrochemical methods: relationship between local processes and hydrogen evolution / Y. Yang, F. Scenini, M. Curioni // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 198. – A study on magnesium corrosion by real-time imaging and electrochemical methods. – P. 174-184.
174. In-situ electrochemical-AFM study of localized corrosion of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys in chloride solution / Y. Shi, L. Collins, N. Balke [и др.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – T. 439. – C. 533-544.

175. Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys / A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren // *Electrochimica Acta*. – 2007. – T. 52. – № 27. – C. 7697-7705.
176. Benli B. The influence of silver and copper ions on the antibacterial activity and local electrical properties of single sepiolite fiber: A conductive atomic force microscopy (C-AFM) study / B. Benli, C. Yalın // *Applied Clay Science*. – 2017. – T. 146. – The influence of silver and copper ions on the antibacterial activity and local electrical properties of single sepiolite fiber. – C. 449-456.
177. Schmutz P. Influence of dichromate ions on corrosion of pure aluminum and AA2024-T3 in NaCl solution studied by AFM scratching / P. Schmutz, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – T. 146. – № 12. – C. 4461.
178. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique / P. Campestrini, E. P. M. Van Westing, H. W. Van Rooijen, J. H. W. De Wit // *Corrosion Science*. – 2000. – T. 42. – № 11. – C. 1853-1861.
179. Song Y. Pitting corrosion of a rare earth Mg alloy GW93 / Y. Song, D. Shan, E.-H. Han // *Journal of materials science & technology*. – 2017. – T. 33. – № 9. – C. 954-960.
180. Corrosion of magnesium alloy ZE41–The role of microstructural features / W. C. Neil, M. Forsyth, P. C. Howlett [и др.] // *Corrosion science*. – 2009. – T. 51. – № 2. – C. 387-394.
181. Contrasting initial events of localized corrosion on surfaces of 2219-T42 and 6061-T6 aluminum alloys exposed in Caribbean seawater / G. Acosta, L. Veleva, J. L. LÓPEZ, D. A. López-Sauri // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2019. – T. 29. – № 1. – C. 34-42.
182. Takayama Y. Influence of Crystallographic Orientation on Corrosion Behavior of 5N Purity Aluminum / Y. Takayama, K. Nohara, H. Kato // *Proceeding of the 12th International Conference on Aluminum Alloys*. – 2010.
183. Song Z. A literature review of in situ transmission electron microscopy technique in corrosion studies / Z. Song, Z.-H. Xie // *Micron*. – 2018. – T. 112. – C. 69-83.

184. Liao H.-G. Liquid cell transmission electron microscopy / H.-G. Liao, H. Zheng // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2016. – Т. 67. – № 1. – С. 719-747.
185. In situ environmental TEM in imaging gas and liquid phase chemical reactions for materials research / J. Wu, H. Shan, W. Chen [и др.] // *Advanced Materials.* – 2016. – Т. 28. – № 44. – С. 9686-9712.
186. Bettini E. et al. Influence of grain boundaries on dissolution behavior of a biomedical CoCrMo alloy: in-situ electrochemical-optical, AFM and SEM/TEM studies // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2012. – Т. 159. – №. 9. – С. 422.
187. Jiang Y. et al. Probing the oxidative etching induced dissolution of palladium nanocrystals in solution by liquid cell transmission electron microscopy // *Micron.* – 2017. – Т. 97. – С. 22-28.
188. Anomalous desorption of copper oxide observed by in situ transmission electron microscopy / J. C. Yang, M. Yeadon, D. Olynick, J. M. Gibson // *Microscopy and Microanalysis.* – 1997. – Т. 3. – № 2. – С. 121-125.
189. In situ investigation of bismuth nanoparticles formation by transmission electron microscope / L. Liu, H. Wang, Z. Yi [и др.] // *Micron.* – 2018. – Т. 105. – С. 30-34.
190. In situ observation of phase transformation in iron carbide nanocrystals / N. D. Dung, T. Q. Tuan, N. T. Khoi [и др.] // *Micron.* – 2018. – Т. 104. – С. 61-65.
191. Elliott A. D. Confocal microscopy: principles and modern practices / A. D. Elliott // *Current protocols in cytometry.* – 2020. – Т. 92. – Confocal microscopy. – № 1. – С. e68.
192. Webb R. H. Confocal optical microscopy / R. H. Webb // *Reports on progress in physics.* – 1996. – Т. 59. – № 3. – С. 427.
193. Тимченко Е. В. Лазерная конфокальная микроскопия / Е. В. Тимченко, П. Е. Тимченко. – 2014.
194. Application of confocal laser scanning microscopy in plant biology / W. Knebel, H. Quader, R. Wijnaendts-van-Resandt, H. Engelhardt // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1989. – Т. 93. – № 3. – С. 380-386.
195. Expansion microscopy for cell biology analysis in fungi / R. Götz, S. Panzer, N. Trinks [и др.] // *Frontiers in microbiology.* – 2020. – Т. 11. – С. 574.

196. Klaus A. V. Three-dimensional visualization of insect morphology using confocal laser scanning microscopy / A. V. Klaus, V. L. Kulasekera, V. Schawaroch // *Journal of Microscopy*. – 2003. – Т. 212. – № 2. – С. 107-121.
197. 3-D visualization of mammalian intranuclear chromatin using computer-assisted confocal laser scan microscopy / M. Montag, H. Spring, M. F. Trendelenburg, A. Kriete // *Medtech'89: Medical Imaging*. – SPIE, 1990. – Т. 1357. – С. 14-18.
198. Erosive potential of soft drinks on human enamel: an in vitro study / Y.-L. Wang, C.-C. Chang, C.-W. Chi [и др.] // *Journal of the Formosan Medical Association*. – 2014. – Т. 113. – Erosive potential of soft drinks on human enamel. – № 11. – С. 850-856.
199. Three-dimensional visualization of dermal skin structure using confocal laser scanning microscopy / A. P. M. Antunes, A. D. Covington, N. Petford [и др.] // *Journal of Microscopy*. – 2013. – Т. 251. – № 1. – С. 14-18.
200. Roughness measurement of rock discontinuities using a confocal laser scanning microscope and the Fourier spectral analysis / B. G. Chae, Y. Ichikawa, G. C. Jeong [и др.] // *Engineering Geology*. – 2004. – Т. 72. – № 3-4. – С. 181-199.
201. Confocal laser scanning microscopy: a flexible tool for simultaneous polarization and three-dimensional fluorescence imaging of archaeological compact bone / C. Maggiano, T. Dupras, M. Schultz, J. Biggerstaff // *Journal of archaeological science*. – 2009. – Т. 36. – Confocal laser scanning microscopy. – № 10. – С. 2392-2401.
202. The determination of firing distance applying a microscopic quantitative method and confocal laser scanning microscopy for detection of gunshot residue particles / M. Neri, E. Turillazzi, I. Riezzo, V. Fineschi // *International journal of legal medicine*. – 2007. – Т. 121. – № 4. – С. 287-292.
203. Sun D. Effective metrology and standard of the surface roughness of micro/nanoscale waveguides with confocal laser scanning microscopy / D. Sun, H. Shang, H. Jiang // *Optics Letters*. – 2019. – Т. 44. – № 4. – С. 747-750.
204. Hovis D. B. The use of laser scanning confocal microscopy (LSCM) in materials science / D. B. Hovis, A. H. Heuer // *Journal of microscopy*. – 2010. – Т. 240. – № 3. – С. 173-180.

205. Superior fracture toughness in a high-strength austenitic steel with heterogeneous lamellar microstructure / G. Niu, H. S. Zurob, R. D. K. Misra [и др.] // *Acta Materialia*. – 2022. – Т. 226. – С. 117642.
206. Confocal microscopy for fractographical surface characterization of ceramics / J. Lopez-Cepero, A. de Arellano-Lopez, J. Quispe-Cancapa, J. Martínez-Fernández // *Microscopy and analysis*. – 2005. – Т. 109. – С. 13.
207. Kumar R. K. Quantitative evaluation of 3D surface roughness parameters during cavitation exposure of 16Cr–5Ni hydro turbine steel / R. K. Kumar, S. Seetharamu, M. Kamaraj // *Wear*. – 2014. – Т. 320. – С. 16-24.
208. Yang J. Diverse microstructure of Ti6. 5Al2Zr1Mo1V fabricated via electron beam selective melting // *Materials Letters*. – 2021. – Т. 304. – С. 130597.
209. Fatigue behavior of Ti–6Al–4V alloy in saline solution with the surface modified at a micro-and nanoscale by chemical treatment / C. A. E. Claros, D. P. Oliveira, L. C. Campanelli // *Materials Science and Engineering: C*. – 2016. – Т. 67. – С. 425-432.
210. Ma L. Shape evolution of unstable, flexural cracks in brittle materials / L. Ma, H. Sun, R. Dugnani // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2020. – Т. 29. – № 2. – С. 1311-1320.
211. Very High Cycle Fatigue Investigations on the Fatigue Strength of Additive Manufactured and Conventionally Wrought Inconel 718 at 873 K / A. Schmiedel, C. Burkhardt, S. Henkel // *Metals*. – 2021. – Т. 11. – № 11. – С. 1682.
212. In-situ CLSM characterization of deformation and fracture behavior of (Cu, Cr) metal thin films on flexible substrates / X. Xue, C. Zeng, S. Wang, L. Li // *Surface Topography: Metrology and Properties*. – 2022. – Т. 10. – № 2. – С. 025001.
213. Tata B. V. R. Confocal laser scanning microscopy: Applications in material science and technology / B. V. R. Tata, B. Raj // *Bulletin of Materials Science*. – 1998. – Т. 21. – Confocal laser scanning microscopy. – № 4. – С. 263-278.
214. Knorr A. F. Crack initiation at twin boundaries due to slip system mismatch / A. F. Knorr, M. Marx, F. Schaefer // *Scripta Materialia*. – 2015. – Т. 94. – С. 48-51.
215. In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology: I. Localized corrosion of particles / G. O. Ilevbare, O. Schneider, R. G. Kelly, J. R. Scully

- // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – T. 151. – In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology. – № 8. – C. B453.
216. In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology: II. Trench formation around particles / O. Schneider, G. O. Ilevbare, J. R. Scully, R. G. Kelly // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – T. 151. – In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology. – № 8. – C. B465.
217. Determination of precursor sites for pitting corrosion of polycrystalline titanium by using different techniques / L. F. Garfias-Mesias, M. Alodan, P. I. James, W. H. Smyri // Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – T. 145. – № 6. – C. 2005.
218. Scanning confocal laser microscopy study of biofilm induced corrosion on copper plumbing tubes / J. T. Walker, K. Hanson, D. Caldwell, C. W. Keevil. – 1998.
219. Jönsson M. The initial steps of atmospheric corrosion on magnesium alloy AZ91D / M. Jönsson, D. Persson, R. Gubner // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – T. 154. – № 11. – C. C684.
220. A comparison of the corrosion behaviour of copper materials in dilute nitric acid / A. Dobkowska, M. D. H. Castillo, J. P. Turnbull [и др.] // Corrosion Science. – 2021. – T. 192. – C. 109778.
221. Study on microbiologically influenced corrosion resistance of stainless steels with weld seams / X. Shi, K. Yang, M. Yan [и др.] // Frontiers in Materials. – 2020. – T. 7. – C. 83.
222. Responses of soil microbiome to steel corrosion / Y. Huang, D. Xu, L. Huang [и др.] // npj Biofilms and Microbiomes. – 2021. – T. 7. – № 1. – C. 1-13.
223. Pitting and crevice corrosion evolution characteristics of 2205 duplex stainless steel in hot concentrated seawater / H. Zeng, Y. Yang, L. Liu, M. Li // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2021. – T. 25. – № 5. – C. 1555-1565.
224. Analysis of the use of environmentally friendly corrosion inhibitors for mild steel in a carbon dioxide saturated chloride solution via experimental design / M. Vieira Casanova Monteiro, F. Pessu, R. Barker // Materials and Corrosion. – 2019. – T. 70. – № 2. – C. 377-389.

225. Blond P. A new bacterium intriguing the scientific world by its particularities: Halomomas Titanicae: From its properties to the potential applications to solve some environmental issues / P. Blond. – 2021. – A new bacterium intriguing the scientific world by its particularities.
226. Electron transfer mediator PCN secreted by aerobic marine *Pseudomonas aeruginosa* accelerates microbiologically influenced corrosion of TC4 titanium alloy / D. Liu, H. Yang, J. Li // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Т. 79. – С. 101-108.
227. Xie Q. et al. Effect of $KMnO_4$ on the HCl-based Pickling Process of 430 Stainless Steel // *International Conference on Logistics Engineering, Management and Computer Science (LEMCS 2015)*. – Atlantis Press, 2015. – С. 102-106.
228. 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.
229. Mackenzie J. K. Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes / J. K. Mackenzie // *Biometrika*. – 1958. – Т. 45. – № 1-2. – С. 229-240.
230. Application of combined EBSD and 3D-SEM technique on crystallographic facet analysis of steel at low temperature / P. Mohseni, J. K. Solberg, M. Karlsen [и др.] // *Journal of microscopy*. – 2013. – Т. 251. – № 1. – С. 45-56.
231. Davies P. A. Combined application of electron backscatter diffraction and stereophotogrammetry in fractography studies / P. A. Davies, V. Randle // *Journal of microscopy*. – 2001. – Т. 204. – № 1. – С. 29-38.
232. Штремель М. А. Разрушение Книга 2 / М. А. Штремель. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 976 с.
233. Merson E.D. Quantitative characterization of cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture surfaces with the use of confocal laser scanning microscopy / E.

- Merson, A. V. Kudrya, V. A. Trachenko, D. Merson, V.A. Danilov, A. Vinogradov // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Т. 665. – С. 35-46.
234. Merson E.D. Assessing fracture surface ductility by confocal laser scanning microscopy / E. D. Merson, V. A. Danilov, M. L. Linderov // *Procedia Structural Integrity*. – 2018. – Т. 13. – С. 2152-2157.
235. Merson E.D. Confocal laser scanning microscopy: The technique for quantitative fractographic analysis : *Modern Imaging Techniques in Fracture and Damage Analyses* / E. Merson, V. Danilov, D. Merson, A. Vinogradov // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2017. – Vol. 183. – Confocal laser scanning microscopy. – P. 147-158.
236. 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
237. Okamura T. Polyethylene (PE; Low Density and High Density) / T. Okamura. – Text : electronic // *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* / S. Kobayashi, K. Müllen eds. . – Berlin, Heidelberg : Springer, 2021. – P. 1-5.
238. Zhong X. Polyethylene plastic production process / X. Zhong, X. Zhao, Y. Qian, Y. Zou // *Insight-Material Science*. – 2018. – Т. 1. – № 1. – С. 1-8.
239. John E. H. Aluminum: properties and physical metallurgy / E. H. John // *American Society for Metals, Metals Park, OH*. – 1984. – Т. 320. – Aluminum.
240. Davis J. R. Aluminum and aluminum alloys / J. R. Davis. – ASM international, 1993.
241. Vargel C. Corrosion of aluminium / C. Vargel. – Elsevier, 2020.
242. Shreir L. L. Localised corrosion / L. L. Shreir // *Corrosion*. – 1994. – Т. 1. – С. 1-151.
243. Wranglen G. Pitting and sulphide inclusions in steel / G. Wranglen // *Corrosion science*. – 1974. – Т. 14. – № 5. – С. 331-349.
244. Melchers R. E. The critical involvement of anaerobic bacterial activity in modelling the corrosion behaviour of mild steel in marine environments / R. E. Melchers, R. Jeffrey // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Т. 54. – № 1. – С. 80-85.

245. Jeffrey R. Corrosion of vertical mild steel strips in seawater / R. Jeffrey, R. E. Melchers // *Corrosion Science*. – 2009. – Т. 51. – № 10. – С. 2291-2297.
246. Melchers R. E. Statistical characterization of corroded steel plate surfaces / R. E. Melchers, M. Ahammed // *Advances in Structural Engineering*. – 2006. – Т. 9. – № 1. – С. 83-90.
247. Southwell C. R. Corrosion of metals in tropical environments-aluminum and magnesium / C. R. Southwell, A. L. Alexander, C. W. Hummer // *Materials Protection*. – 1965.
248. Natesan M. Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India / M. Natesan, G. Venkatachari, N. Palaniswamy // *Corrosion Science*. – 2006. – Т. 48. – № 11. – С. 3584-3608.
249. De la Fuente D. Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere / D. De la Fuente, E. Otero-Huerta, M. Morcillo // *Corrosion Science*. – 2007. – Т. 49. – № 7. – С. 3134-3148.
250. Данилов В. А. 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.
251. Danilov V. A. On the quantitative assessment of corrosion damages of aluminum at the early stages using confocal laser scanning microscopy / V. A. Danilov, D. L. Merson // *Письма о материалах*. – 2022. – Т.12. – №3. – С.261-265.

Приложение А



Общество с ограниченной ответственностью
 "Средневолжский сертификационно-диагностический центр "Дельта"
 445009, РФ, Самарская область, город Тольятти, улица Победы, дом 22, офис 1
 Почтовый адрес: 445035, РФ, Самарская область, город Тольятти, а/я 36
 ИНН 6323098033 / КПП 632401001 / ОГРН 1076320007840
 тел.: (8482) 55-64-48, 55-57-42, факс: (8482) 55-57-42
 e-mail: office@ssdc-delta.ru, www.ssdc-delta.ru

ЯВЛЯЕТСЯ ЧЛЕНОМ СРО АССОЦИАЦИЯ «НАКС», СВИДЕТЕЛЬСТВО О ЧЛЕНСТВЕ № 0122



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Настоящий акт подтверждает, что «методика определения параметров коррозионных повреждений с помощью метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии», разработанная Даниловым Владимиром Алексеевичем с соавторами в ходе выполнения диссертационной работы на тему «Применение конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для количественной оценки характеристик коррозии и поверхности разрушения», в 2022 году внедрена в ООО «ССДЦ «Дельта». Указанная методика, основанная на измерении объема прокорродированного металла в процессе лабораторных испытаний запрессованных в шлиф образцов исследуемого металла, дает возможность количественно оценивать скорости общей и локальной коррозии сварных соединений и используется в ООО «ССДЦ «Дельта» в качестве дополнительного критерия при отработке технологий сварки.

Директор



А.И. Ковтунов

Главный инженер

Д.И. Плахотный



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

ОКПО 55914968 Белорусская ул., 14, г. Тольятти,
 ОГРН 1036300997567 Самарской обл., 445020
 ИНН 6320013673 Телефон (8482) 44-94-44, 44-94-24
 КПП 632401001 Факс (8482) 44-95-22
 E-mail: office@ttsu.ru
 <http://www.ttsu.ru>

№ _____
 на № _____ от _____

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования соискателя ученой степени Данилова Владимира Алексеевича «Применение конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для количественной оценки характеристик коррозии и поверхности разрушения», выполненного на базе научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» включены в курс лекций и лабораторных занятий по дисциплине «Методы исследования, контроля и диагностики материалов» направления подготовки магистров 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», направленность (профиль): «Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения материалов в изделиях».

Директор института
 Машиностроения



А.С. Селиванов