

**СОСТОЯНИЕ ВОДОРОДА И ЕГО РОЛЬ В МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МА2-1 И МА14**

**Мягих П.Н.<sup>1</sup>, Мерсон Е.Д.<sup>1</sup>, Полуянов В.А.<sup>1</sup>, Мерсон Д.Л.<sup>1</sup>, Виноградов А.Ю.<sup>2</sup>**

*1 – НИИ прогрессивных технологий, ТГУ, Тольятти, Россия,*

*2 – Норвежский технологический университет, г. Тронхейм, Норвегия*

*[feanorhao@gmail.com](mailto:feanorhao@gmail.com)*

**1. Введение**

Широкому промышленному внедрению магниевых сплавов препятствует несколько факторов, одним из которых является низкая устойчивость этих материалов к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Механизм КРН магниевых сплавов до сих пор остается предметом дискуссий. Существует устойчивое мнение о том, что КРН, фактически, является разновидностью водородной хрупкости (ВХ). Однако, немногочисленные экспериментальные данные о состоянии и распределении водорода в магниевых сплавах при КРН довольно противоречивы и не позволяют однозначно связать КРН с каким-либо известным механизмом ВХ. В связи с этим целью настоящего исследования было экспериментально определить состояние водорода в магниевых сплавах МА14 и МА2-1, подвергнутых КРН, и на основе полученных данных сделать выводы о механизме данного явления.

**2. Материалы и методика исследования**

В качестве материалов исследования были выбраны промышленные магниевые сплавы МА2-1 и МА14, полученные в горячекатаном и экструдированном состояниях, соответственно (средний размер зерна и химический состав материалов приведен в таблице 1).

Таблица 1 – Химический состав и средний размер зерна сплавов МА2-1 и МА14

Материал	Mg	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Si	Размер зерна
МА14	Осн.	0.002	5.417	0.0004	0.471	0.001	0.002	0.005	0.002	0.003	3 мкм
МА2-1		4.473	0.887	0.0015	-	0.002	0.003	0.312	0.017	0.008	10 мкм

Из указанных материалов были изготовлены цилиндрические резьбовые образцы длиной 120 мм и размером рабочей части 30×6 мм. Механические испытания образцов проводили при помощи разрывной машины по схеме одноосного растяжения при низкой скорости деформации ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ) на воздухе и в коррозионной среде – водном растворе 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Часть образцов перед испытаниями в коррозионной среде подвергали предварительной пластической деформации на воздухе до 4% для сплава МА14 и 11% для сплава МА2-1.

Сразу после испытаний рабочую часть образца отрезали и делили на две половины, одну из которых помещали в жидкий азот во избежание возможных потерь диффузионно-подвижного водорода. Вторую половину подвергали газовому анализу методом экстракционного нагрева в потоке газа-носителя (азота) при помощи газоанализатора Galileo G8 (Bruker). Анализ проводили по следующему режиму: 1) нагрев до 450 °С со скоростью 38 °/мин, 2) выдержка при данной температуре в течение 10 минут, 3) свободное охлаждение в потоке газа-носителя в течение 10 минут. После окончания первого анализа, из жидкого азота извлекали вторую половину образца и удаляли с нее продукты коррозии согласно ГОСТ Р 9.907-2007 с применением реактива С.5.4 (200 г CrO<sub>3</sub>, 10 г AgNO<sub>3</sub>, 1000 мл H<sub>2</sub>O). После чего ее подвергали газовому анализу по тому же режиму, что и первую половину.

**3. Результаты и обсуждение**

Механические испытания показали, что в коррозионной среде механические свойства всех исследованных материалов ожидаемо значительно ниже, чем на воздухе (таблица 2). Образцы, подвергнутые предварительной пластической деформации демонстрируют немного более высокие значения предела прочности и

деформации при разрушении в коррозионной среде. Тем не менее, разрушение всех образцов происходит при напряжении ниже предела текучести.

Таблица 2 – Предел прочности  $\sigma_b$  и деформация при разрушении  $\delta_f$  магниевых сплавов, а также концентрация в них водорода до  $C^1_n$  и после  $C^2_n$  удаления продуктов коррозии после испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением

Сплав	Условия испытания	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_f$ , %	$C^1_n$ , ppm	$C^2_n$ , ppm
МА14	На воздухе	296±1	28.3±2.1	-	-
	В коррозионной среде	157±20	2.2±0.3	15.9	3.6
	В коррозионной среде, после предварительной деформации 4%	224±16	2.9±0.2	12.1	2.8
МА2-1	На воздухе	272±2	25.1±1.2	-	-
	В коррозионной среде	129±11	2.6±0.1	10.5	5.2
	В коррозионной среде, после предварительной деформации 11%	145±6	2.7±0.1	12.7	6.5

Согласно, полученным с помощью газового анализа, экстракционным кривым выделение водорода из образцов после испытаний на КРН, с которых продукты коррозии не удалялись, происходит во всем интервале температур от 25 до 450 °С (рис. 1). Установлено, что выделение водорода при температурах <300 °С обусловлено термическим разложением продуктов коррозии в процессе газового анализа. Об этом свидетельствует то, что при анализе образцов с предварительно удаленными продуктами коррозии заметная экстракция водорода происходит только при температурах выше 300 °С. Известно, что, например, для сталей наибольшую опасность с точки зрения развития ВХ представляет т.н. диффузионно-подвижный водород, который выделяется из металла при температурах ниже 300 °С [1]. Следовательно, можно заключить, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в исследуемых сплавах незначительна. На это также указывает, тот факт, что предварительная пластическая деформация образцов не оказывает заметного влияния на низкотемпературную часть экстракционных кривых (рис. 1). Пластическая деформация всегда сопровождается увеличением плотности дислокаций, которые являются обратимыми ловушками водорода. Поэтому образцы, подвергнутые пластической деформации, должны были бы поглощать большее количество водорода, как это обычно происходит в сталях. Поскольку этого не наблюдается, можно заключить, что проникновение диффузионно-подвижного водорода в исследуемые магниевые сплавы из коррозионной среды ограничено. Вероятно, абсорбции водорода препятствует гидридная и/или гидроксидная пленка на поверхности образцов, которая образуется в результате контакта металла с коррозионной средой. Предположительно, термическое разложение данных химических соединений, которое согласно литературным данным должно происходить в интервале температур 280-450 °С [2], приводит к появлению высокотемпературных пиков на экстракционных кривых. Это предположение согласуется с тем, что данные пики наблюдаются при приблизительно одинаковой температуре около 450 °С для обоих сплавов независимо от наличия предварительной деформации. При этом высота этих пиков существенно снижается после удаления продуктов коррозии. Предположительно, образование хрупкого гидридного поверхностного слоя, также может быть и причиной охрупчивания исследованных сплавов.

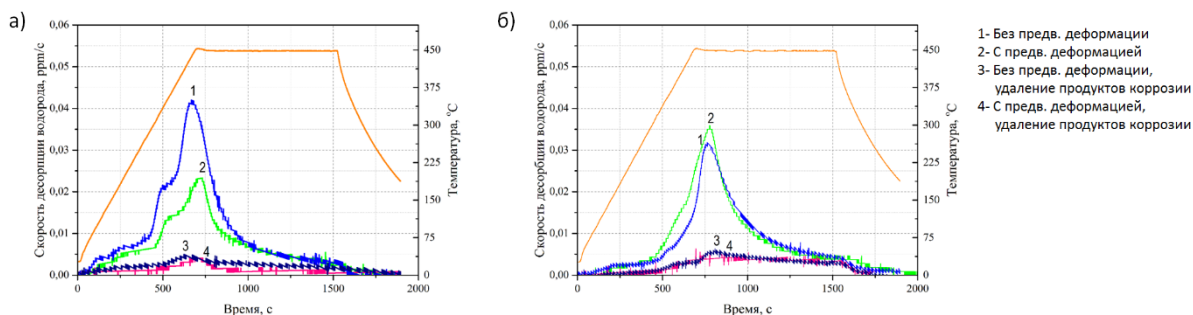


Рисунок 1 – Экстракционные кривые для сплавов МА14 - а), и МА2-1 - б)

#### 4. Выводы

1. Концентрация диффузионно-подвижного водорода в образцах магниевых сплавов МА2-1 и МА14, разрушенных в результате КРН, незначительна. Следовательно, механизм КРН не может быть связан с эффектами вызванными диффузионно-подвижным водородом, в отличие от механизма ВХ сталей, в котором он играет ключевую роль. Предположительно, механизм КРН магниевых сплавов связан с растрескиванием хрупкого гидридного поверхностного слоя.

2. Экстракция водорода в интервале температур 25 - 450 °С из образцов сплавов МА2-1 и МА14, подвергнутых испытаниям на КРН, главным образом обусловлена термическим разложением химических соединений в составе продуктов коррозии на поверхности металла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-19-00592)*

#### Использованные источники

1. A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, K. Verbeken, Influence of sample geometry and microstructure on the hydrogen induced cracking characteristics under uniaxial load, Mater. Sci. Eng. A. 690 (2017) 88–95. doi:10.1016/j.msea.2017.02.094.

2. Клямкин, С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумуляции водорода / С.Н. Клямкин // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. №6.