

Effect of grain size on mechanical properties and hydrogen occluding capacity of pure magnesium and alloy MA14 subjected to stress-corrosion cracking

E. D. Merson^{†,1}, V. A. Poluyanov¹, P. N. Myagkikh¹, D. L. Merson¹, A. Yu. Vinogradov^{1,2}

[†]Mersoned@gmail.com

¹Institute of Advanced Technologies, Togliatti State University, 14 Belorusskay St., Togliatti, 445667, Russia

²Department of Mechanical and Industrial Engineering, Norwegian University of Science and Technology, NTNU, Trondheim, N-7491, Norway

The high susceptibility of magnesium alloys to stress corrosion cracking (SCC) is an urgent problem that restricts their widespread application in the aerospace and automotive industries, as well as in medicine. The development of scientifically based ways towards increasing the resistance of magnesium alloys to SCC requires a deep understanding of the physical nature of this phenomenon. Such an understanding has not been achieved as yet. In particular, the contradicting results have been reported on the role of hydrogen in the SCC mechanism. According to the most common viewpoint, the driving force of the SCC is diffusible hydrogen, which dissolves in a metal in an atomic form. The concentration of diffusible hydrogen, and therefore its significance in SCC, should strongly depend on grain size. In the present study, the specimens of technically pure magnesium and the MA14 alloy having different grain sizes were tested in tension at a low strain rate in air as well as in corrosive media to assess their susceptibility to SCC. Immediately after the end of the test, the concentration of hydrogen in the fractured specimens was analyzed by hot extraction in a carrier gas flux method. It is found that the concentration of hydrogen in the MA14 alloy specimens, from which corrosion products were removed before the gas analysis, does not depend on the grain size. In the case of pure magnesium with removed corrosion products, a higher concentration of hydrogen was found in the coarse grained specimens. It is shown that after removing corrosion products, hydrogen extraction from all the investigated materials commences at the temperature of 300°C that indicates an insignificant concentration of diffusible hydrogen in the base metal. It is concluded that the occlusion of diffusible hydrogen in the specimens of pure magnesium and the MA14 alloy during SCC is limited and, therefore, diffusible hydrogen does not play the key role in the SCC mechanism of these materials.

Keywords: magnesium, stress corrosion cracking, hydrogen, mechanical properties, grain size.

УДК: 538.951

Влияние размера зерна на механические свойства и способность чистого магния и сплава МА14 поглощать водород при коррозионном растрескивании под напряжением

Мерсон Е. Д.^{†,1}, Полуянов В. А.¹, Мягких П. Н.¹, Мерсон Д. Л.¹, Виноградов А. Ю.^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий, Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, Тольятти, 445667, Россия

²Кафедра механики и промышленности, Норвежский технологический университет, Тронхейм, N-7491, Норвегия

Высокая склонность магниевых сплавов к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) является актуальной проблемой, которая препятствует их широкому внедрению в авиакосмической и автомобильной промышленности, а также в медицине. Для разработки научно-обоснованных способов повышения стойкости магниевых сплавов к КРН требуется глубокое понимание физической природы данного явления, которое к настоящему времени не было достигнуто. В частности, существуют противоречивые сведения о роли водорода в механизме КРН. Согласно наиболее распространенной точке зрения, движущей силой КРН является диффу-

зионно-подвижный водород, растворенный в металле в атомарном виде. Концентрация диффузионно-подвижного водорода, а значит и степень его влияния на КРН, должны сильно зависеть от размера зерна. В настоящей работе образцы технически чистого магния и сплава МА14 с разным размером зерна были испытаны на стойкость к КРН путем одноосного растяжения при низкой скорости деформации на воздухе и в коррозионной среде. Сразу после окончания испытания проводили анализ концентрации водорода в разрушенных образцах методом горячей экстракции в потоке газа носителя. Установлено, что концентрация водорода в образцах сплава МА14, с которых перед газовым анализом были удалены продукты коррозии, не зависит от размера зерна. В случае чистого магния после удаления продуктов коррозии более высокая концентрация водорода обнаружена в образцах с крупным зерном. Показано, что после удаления продуктов коррозии экстракция водорода из всех исследованных материалов начинается при температуре около 300°C, что свидетельствует о незначительной концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле. Сделан вывод о том, что растворение диффузионно-подвижного водорода в образцах чистого магния и сплава МА14 в процессе КРН ограничено, и поэтому роль диффузионно-подвижного водорода в механизме КРН данных материалов не является ключевой.

Ключевые слова: магний, коррозионное растрескивание под напряжением, водород, механические свойства, размер зерна.

1. Введение

Актуальным направлением материаловедения является разработка и совершенствование деформируемых магниевых сплавов. Современные сплавы на основе магния обладают наибольшей удельной прочностью среди известных металлических материалов, что открывает очевидные перспективы их использования в авиакосмической и автомобильной промышленности. Помимо этого, активно ведутся работы по применению магниевых сплавов для изготовления биорезорбируемых имплантов и коронарных стентов [1]. Существенной проблемой на пути широкого внедрения магниевых сплавов в указанных выше областях является их высокая склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН), которое может приводить к внезапному разрушению деталей или изделий, контактирующих с агрессивными средами при напряжениях существенно меньше расчетных [2–5]. В связи с этим повышение стойкости магниевых сплавов к КРН является актуальной задачей, решение которой вряд ли возможно без глубокого понимания природы данного явления.

Единого мнения о механизме КРН магниевых сплавов в настоящий момент не существует. Принято считать, что важную роль в механизме КРН играет водород [2,4–7]. Фактически, предполагается, что водород, который выделяется в процессе электрохимических коррозионных реакций, протекающих на поверхности металла, тем или иным образом, может вызывать водородную хрупкость (ВХ) магния и его сплавов. Наиболее распространенная точка зрения заключается в том, что КРН развивается под действием растворенного в металле атомарного диффузионно-подвижного водорода [6,8,9] по аналогии с ВХ сталей [10]. Кроме того, ряд исследователей связывает КРН магниевых сплавов с хрупкими гидридами [8,9] и водородом, адсорбированным на поверхности трещины [11]. Таким образом, механизм КРН может быть напрямую связан с состоянием водорода в металле. Хотя установлено, что после выдержки в коррозионной среде и при КРН концентрация водорода в магнии возрастает [8], неизвестно какая его часть находится в гидридах, в растворенном диффузионно-подвижном

виде или в молекулярной форме. Недавно в работе [12] было показано, что концентрация растворенного диффузионно-подвижного водорода в чистом магнии и его сплавах МА14 и МА2-1 после испытаний на КРН не зависит от плотности дислокаций, хотя известно, что последние являются эффективными ловушками водорода, например, в сталях [13]. Исходя из этого, было сделано предположение о том, что абсорбция диффузионно-подвижного водорода в магнии при коррозионных процессах ограничена, а его роль в механизме КРН в целом незначительна. Для дальнейшей проверки данной гипотезы была проведена настоящая работа, целью которой было установить влияние размера зерна в магнии и сплаве МА14 на концентрацию и состояние в них водорода и на их стойкость к КРН. Границы зерен, как и дислокации, являются ловушками диффузионно-подвижного водорода, поэтому, если он растворяется в металле, его концентрация должна сильно зависеть от размера зерна и оказывать влияние на механические свойства материала. Тем не менее, до настоящего момента влияние размера зерна на концентрацию и состояние водорода в магнии и его сплавах не исследовалось.

2. Методика исследования

Для экспериментов использовали технический чистый магний, полученный в литом состоянии, и промышленный сплав МА14, полученный в виде экструдированного прутка. Химический состав указанных материалов, определенный с помощью прецизионного оптико-эмиссионного спектрометра ARL 4460 (Thermo Fisher Scientific), приведен в Табл. S1 (дополнительный материал). Для уменьшения размера зерна пластины из чистого магния подвергали прокатке при температуре 200°C, с последующим отжигом в аргоне при температуре 350°C в течение 30 минут. Для увеличения размера зерна заготовки из сплава МА14 отжигали в среде аргона при температуре 520°C в течение 48 часов. Режимы термической и термомеханической обработки были выбраны на основе результатов предварительных исследований. Для испытаний на одноосное растяжение из материалов в крупнозернистом и мелкозернистом состоянии

путем механической обработки по ГОСТ 1497-84 были изготовлены резьбовые цилиндрические образцы с диаметром и длиной рабочей части соответственно 6 и 30 мм.

Испытания на растяжение проводили при помощи универсальной испытательной машины марки 1231У-10 при низкой скорости деформации $5.6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (0.01 мм/мин) на воздухе и в коррозионной среде, в качестве которой использовали водный раствор состава 5 г/л NaCl + 5 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На каждую экспериментальную точку было испытано не менее двух образцов. Испытания в коррозионной среде проводили с использованием специальной ячейки, заполненной коррозионным раствором и закрепленной на образце так, что коррозионная среда соприкасалась только с его рабочей частью.

Сразу после разрушения образца, испытанного в коррозионной среде, его рабочую часть отрезали. При этом одну ее половину подвергали газовому анализу, а другую помещали в жидкий азот для предотвращения возможного удаления диффузионно-подвижного водорода из образца. После окончания газового анализа первой половины, вторую половину извлекали из жидкого азота, удаляли с нее продукты коррозии путем погружения образца на 1 минуту в стандартный водный раствор состава 20% CrO_3 + 1% AgNO_3 (ГОСТ Р 9.907-2007) и затем подвергали газовому анализу по тому же режиму, что и первую половину. Предварительно было установлено, что процедура удаления продуктов коррозии не оказывает воздействия на состояние металла основы под продуктами коррозии.

Газовый анализ проводили методом горячей экстракции в потоке азота при помощи газоанализатора Galileo G8 (Bruker). Процедура анализа включала: 1) нагрев до 450°C с постоянной скоростью $38^\circ\text{C}/\text{мин}$, 2) выдержку при 450°C в течение 600 с, 3) свободное охлаждение в потоке газа носителя в течение 600 с.

Для анализа микроструктуры использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) SIGMA (Zeiss), оснащенный приставкой и программным обеспечением для анализа картин дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Анализ микроструктуры

Согласно данным, полученным методом EBSD, микроструктура сплава МА14 в состоянии поставки в сечении перпендикулярном к направлению прокатки состоит из относительно равноосных зерен со средним диаметром 3 мкм (Рис. 1а). В результате отжига размер зерна данного сплава вырос до 28 мкм (Рис. 1б). Металлографический анализ с использованием оптической микроскопии показал, что микроструктура чистого магния в литом состоянии представлена крупными зернами со средним размером около 3 мм (Рис. 1с). После прокатки и отжига средний размер зерна магния уменьшился до 30 мкм (Рис. 1д).

3.2. Механические испытания

При испытаниях на воздухе сплав МА14 в состоянии поставки обладает наибольшими прочностью и пластичностью среди исследованных материалов (Рис. 2а, Табл. S2, дополнительный материал). После отжига пластичность и условный предел текучести данного сплава заметно снижаются, хотя предел прочности остается практически на уровне исходного (Рис. 2б). При испытании в коррозионной среде разрушение образцов сплава МА14 как с крупным, так и с мелким зерном происходит в области квазиупругой деформации примерно при одном и том же напряжении. Тем не менее, для крупнозернистых образцов оно составляет 0.9, а для мелкозернистых — 0.7 от условного предела текучести.

Чистый магний в литом состоянии ожидаемо показал крайне низкие механические свойства при растяжении как на воздухе, так и в коррозионной среде (Рис. 2д). После прокатки и отжига прочность образцов чистого магния заметно возрастает, а пластичность остается на уровне исходного литого состояния (Рис. 2с). При испытаниях в коррозионной среде прочность и пластичность литого магния снижается, однако разрушение происходит после заметной пластической

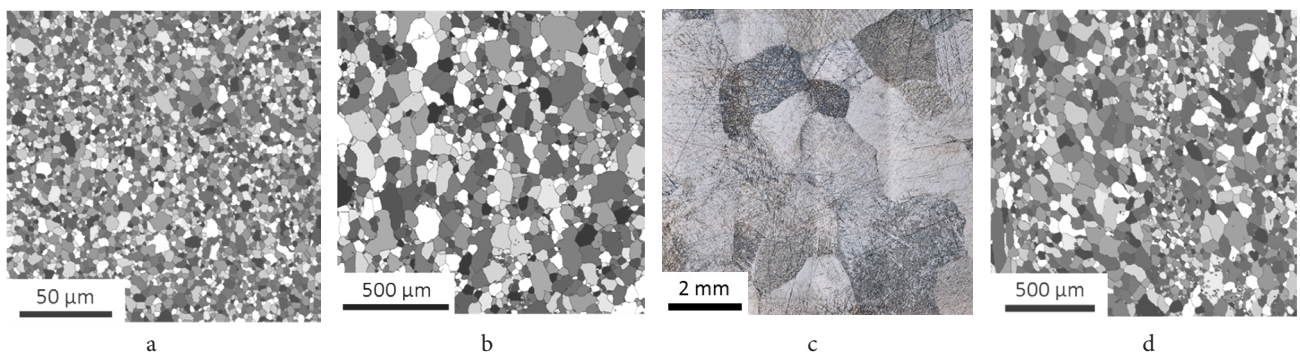


Рис. 1. Микроструктура сплава МА14 в состоянии поставки (а) и после отжига (б), и технически чистого магния в литом состоянии (с) и после термомеханической обработки (д). (а, б, д) — карты зерен, полученные методом EBSD, (с) — оптическая микроскопия.

Fig. 1. The microstructure of the MA14 alloy in the as-received state (a) and after annealing (b) and technically pure magnesium in the as-cast state (c) and after thermo-mechanical treatment (d). (a, b, d) — the grain maps obtained by the EBSD method, (c) — optical microscopy image.

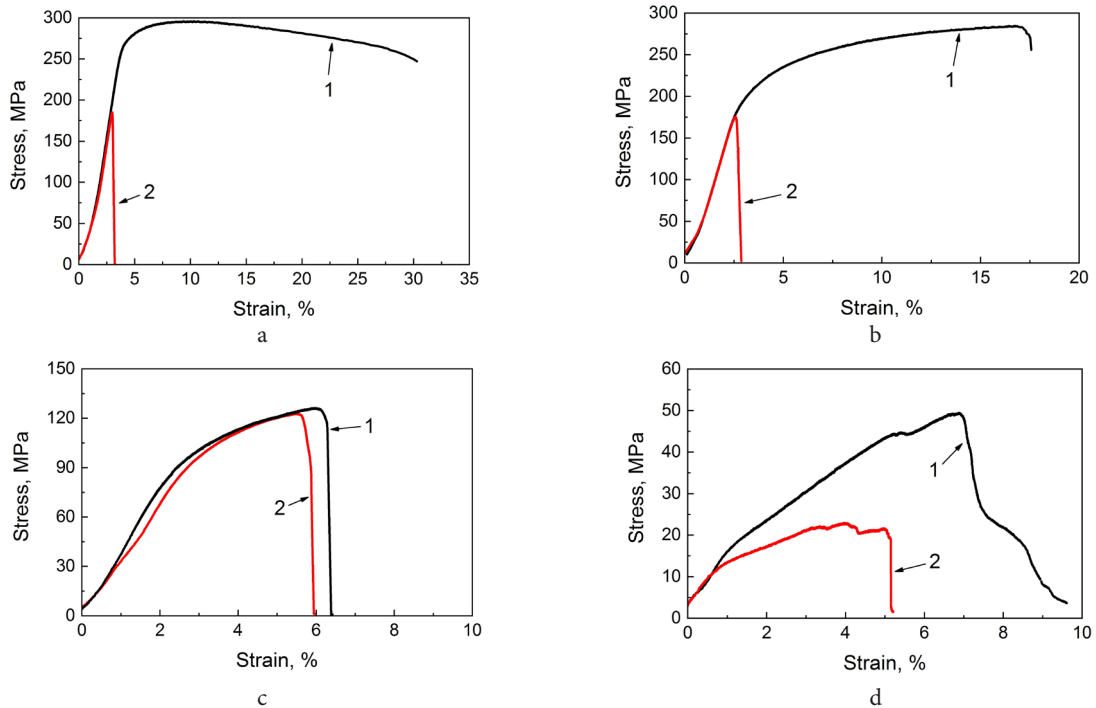


Рис. 2. (Color online) Диаграммы растяжения образцов сплава МА14 (а, б) и технического чистого магния (с, д) в мелкозернистом (а, с) и крупнозернистом (б, д) состоянии при испытании на воздухе (1) и в коррозионной среде (2).

Fig. 2. (Color online) Stress-strain diagrams of the MA14 alloy (a, b) and technically pure magnesium (c, d) specimens in the fine-grained (a, c) and coarse-grained (b, d) states when tested in air (1) and in the corrosive media (2).

деформации в отличие от сплава МА14. Интересно, что коррозионная среда практически не оказывает влияния на механические свойства чистого магния с мелким зерном (Рис. 2 с).

3.3. Газовый анализ

В ходе газового анализа установлено, что, если продукты коррозии остаются на поверхности образцов в процессе анализа, то концентрация водорода в сплаве МА14 с крупным зерном оказывается выше, чем в образцах с мелкозернистой структурой (Табл. 1). Если же продукты коррозии удаляли перед анализом, то концентрация водорода в обоих типах образцов была примерно одинаковой и составляла около 3.5 ppm, что существенно меньше, чем в образцах с неудаляемыми продуктами коррозии. Таким образом, можно заключить, что большая часть водорода, детектируемого при анализе образцов, покрытых продуктами коррозии, связана с термическим разложением самих продуктов коррозии, а не с выходом водорода из металлической матрицы. На это также указывает другой факт. На поверхности крупнозернистых образцов после испытания в коррозионной среде продуктов коррозии было заметно меньше, чем на мелкозернистых, хотя и те, и другие находились в коррозионной среде примерно одинаковое время (около 1.5 часов). Этим можно объяснить более высокую концентрацию водорода в мелкозернистых образцах, с которых продукты коррозии не удаляли. Так же, как и в сплаве МА14 до удаления продуктов коррозии в крупнозернистых образцах чистого магния концентрация водорода

ниже, чем в мелкозернистых. После удаления продуктов коррозии концентрация водорода в обоих типах образцов существенно снижается, причем в мелкозернистом магнии она оказалась даже меньше, чем в крупнозернистом. Очевидно, что влияние размера зерна на концентрацию водорода, обнаруженное в настоящей работе, нетипично для металлов, активно поглощающих диффузионно-подвижный водород, таких как, железо и стали, в которых уменьшение размера зерна всегда сопровождается увеличением концентрации водорода.

Анализ экстракционных кривых показал, что десорбция водорода из всех образцов, покрытых продуктами коррозии, происходит во всем исследованном интервале температур от комнатной до 450°C (Рис. 3). Однако после удаления продуктов коррозии десорбция водорода начинается только при температуре около 300°C. Диффузионно-подвижным принято считать водород, который удаляется из металла при температурах ниже 300°C [14]. Следовательно, диффузионно-подвижный водород в металлической матрице исследованных материалов практически отсутствует, что хорошо согласуется с нетипичным и неоднозначным влиянием размера зерна на концентрацию водорода, о котором написано выше. Как видно на Рис. 3, экстракционные кривые для образцов, с которых продукты коррозии не удалялись, состоят из множества перекрывающихся пиков. В то же время после удаления продуктов коррозии остается лишь один отчетливый пик в области 440–450°C. Этот же пик присутствует на экстракционных кривых и до удаления продуктов коррозии, однако после их удаления его высота

существенно уменьшается. Предположительно, данный пик может быть связан с образованием гидрида или гидроксида магния в приповерхностном слое металла, поскольку согласно литературным данным термическое разложение данных соединений должно происходить в этом интервале температур. Поскольку остальные пики на экстракционных кривых исчезают после удаления продуктов коррозии можно считать, что они связаны с разложением компонентов продуктов коррозии.

Таким образом, в работе установлено, что концентрация диффузионно-водорода в чистом магнии и сплаве МА14 независимо от их размера зерна, незначительна. При этом найти какую-либо связь

между концентрацией водорода и стойкостью данных материалов к КРН, также не представляется возможным. По-видимому, растворение диффузионно-подвижного водорода в магнии и его сплавах при КРН, по каким-то причинам, практически не происходит. Диффузия водорода в матрицу может быть ограничена, например, образующимся в процессе коррозии поверхностным слоем гидрида или гидроксида магния, которые практически непроницаемы для водорода [6]. На основании полученных результатов можно заключить, что механизмы ВХ, в которых ключевую роль играет диффузионно-подвижный водород вряд ли могут быть ответственны за КРН магния и его сплавов. Тем не менее, механизмы, движущей

Табл. 1. Концентрация водорода, измеренная до и после удаления продуктов коррозии с испытанных на КРН образцов технически чистого магния и сплава МА14 с разным размером зерна.

Table 1. The hydrogen concentration assessed before and after removal of corrosion products from the SCC-tested specimens of technically pure magnesium and the MA14 alloy having different grain sizes.

Материал Material	Размер зерна Grain size	До удаления продуктов коррозии Before removing corrosion products	После удаления продуктов коррозии After removing corrosion products
Чистый магний Pure magnesium	3 mm	10.6±1.1	7.3±2
	30 μm	12.1±0.3	4.5±0.5
МА14	3 μm	15.9±1.5	3.6±0.4
	28 μm	6.9±2.4	3.9±0.8

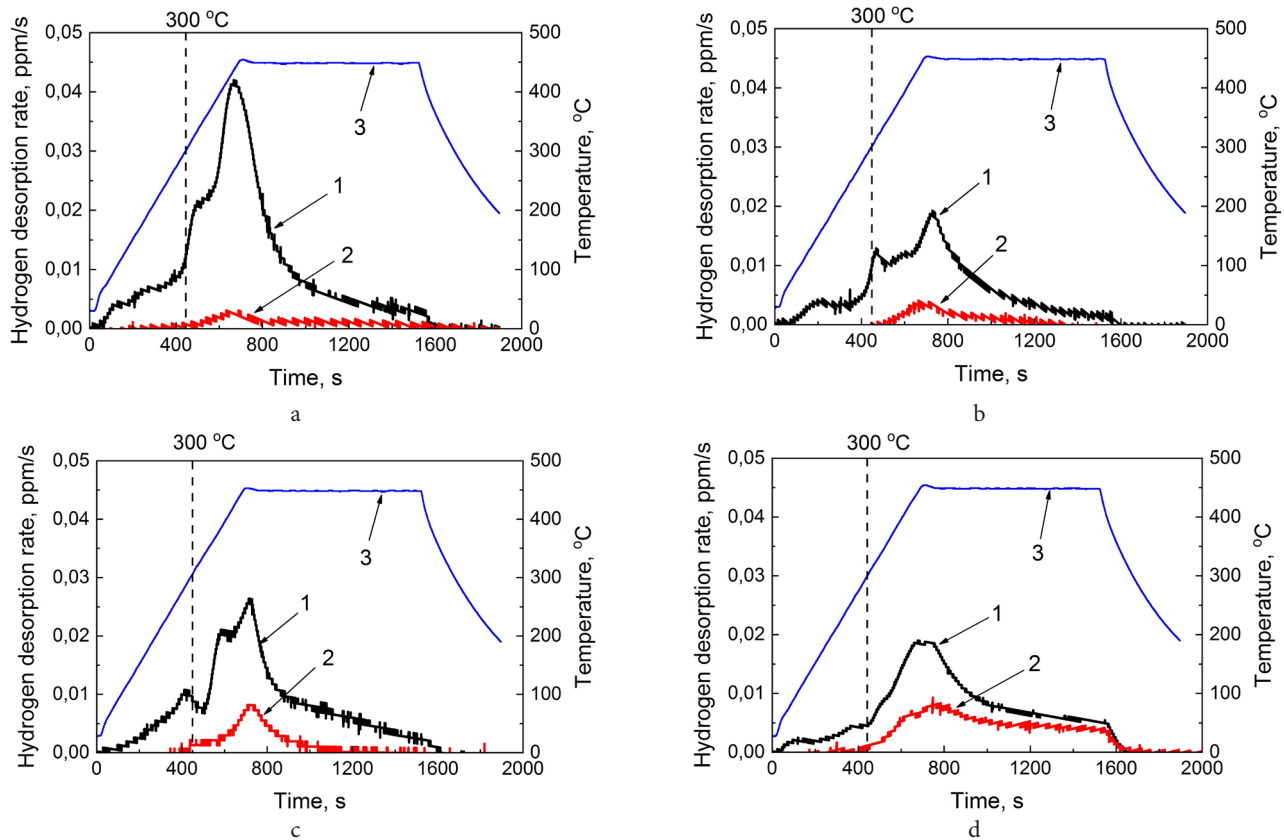


Рис. 3. (Color online) Кривые экстракции водорода для образцов сплава МА14 (а, б) и технически чистого магния (с, д) в мелкозернистом (а, с) и крупнозернистом (б, д) состоянии до (1) и после (2) удаления продуктов коррозии. Кривая изменения температуры отмечена стрелкой 3.

Fig. 3. (Color online) Hydrogen extraction curves for the specimens of the alloy MA14 (a, b) and technically pure magnesium (c, d) in fine-grained (a, c) and coarse-grained (b, d) states before (1) and after (2) removal of corrosion products. The temperature curve is indicated by arrow 3.

силой которых является, адсорбированный водород или гидриды, не могут быть исключены из дальнейшего их рассмотрения, в качестве возможных механизмов КРН. В частности, на присутствие гидридов может указывать обнаруженный высокотемпературный пик на кривых экстракции водорода. В целом, полученные в настоящей работе результаты полностью согласуются с результатами предыдущих работ, в которых исследовалось влияние предварительной деформации на стойкость к КРН, концентрацию и состояние водорода в аналогичных материалах [12,15]. Помимо прочего, представляет интерес практически полная нечувствительность мелкозернистого магния к КРН. Более детальное исследование данного феномена будет проведено в дальнейших работах.

4. Выводы

Изменение размера зерна технически чистого магния и сплава МА14 путем термической и термомеханической обработки не оказывает заметного влияния на их способность поглощать диффузионно-подвижный водород в процессе испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением (КРН).

Механические свойства технически чистого магния и сплава МА14 при КРН не зависят от концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле. Следовательно, диффузионно-подвижный водород не играет ключевой роли в механизме КРН технически чистого магния и сплава МА14.

Уменьшение размера зерна технически чистого литого магния с 3 мм до 30 мкм путем термомеханической обработки, включающей горячую прокатку и отжиг при 350°C в течение 30 мин, приводит к снижению чувствительности данного материала к КРН. В то же время, увеличение размера зерна сплава МА14 с 3 мкм до 28 мкм путем отжига при 520°C в течение 48 часов не оказывает существенного влияния на стойкость данного материала к КРН.

Supplementary Material. *The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).*

Благодарности/Acknowledgements. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-19-00592). / Financial support from the Russian Science Foundation through the grant-in-aid No. 18-19-00592 is gratefully appreciated.

Литература/References

1. Y. Chen, J. Dou, H. Yu, C. Chen. J. Biomater. Appl. 33, 1348 (2019). [Crossref](#)
2. A. Atrens, W. Dietzel, P. Bala Srinivasan, N. Winzer, M. Bobby Kannan. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys. In: Stress Corros. Crack. Elsevier, (2011) pp. 341–380. [Crossref](#)
3. N. Winzer, A. Atrens, G. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer et al. Adv.Eng. Mater. 7, 659 (2005). [Crossref](#)
4. Q. Xie, A. Ma, J. Jiang, Z. Cheng, D. Song, Y. Yuan et al. Metals (Basel). 7, 343 (2017). [Crossref](#)
5. D.B. Prabhu, S. Dhamotharan, G. Sathishkumar, P. Gopalakrishnan, K.R. Ravi. Mater. Sci. Eng. A. 730, 223 (2018). [Crossref](#)
6. M. Kappes, M. Iannuzzi, R.M. Carranza. Electrochem. Soc. 160, C168 (2013). [Crossref](#)
7. M. Zemková, R. Král, J. Čížek, J. Šmilauerová, P. Minárik. Open Eng. 8, 391 (2018). [Crossref](#)
8. L.F. Zhou, Z. Y. Liu, W. Wu, X.G. Li, C.W. Du, B. Jiang. Int. J. Hydrogen Energy. 42, 26162 (2017). [Crossref](#)
9. F. Tuchscheerer, L. Krüger. J. Mater. Sci. 50, 5104 (2015). [Crossref](#)
10. S.P. Lynch. Corros. Rev. 30, 63 (2012). [Crossref](#)
11. S.P. Lynch, P. Trevena. Corrosion. 44, 113 (1988). [Crossref](#)
12. E. Merson, P. Myagkikh, V. Poluyanov, D. Merson, A. Vinogradov. Mater. Sci.Eng. A. 748, 337 (2019). [Crossref](#)
13. W.Y. Choo, J.Y. Lee. Metall. Trans. A. 14, 1299 (1983). [Crossref](#)
14. A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, K. Verbeken. Mater. Sci. Eng. A. 690, 88 (2017). [Crossref](#)
15. E. Merson, V. Poluyanov, P. Myagkikh, D. Merson, A. Vinogradov. Mater. Sci. Eng. A. 772, 138744 (2020). [Crossref](#)