О состоянии водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия

© 2020

Мягких Павел Николаевич^{*1,3}, техник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий, аспирант

Мерсон Евгений Дмитриевич^{1,4}, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий Полуянов Виталий Александрович^{1,5}, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий *Мерсон Дмитрий Львович*^{1,6}, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий Виноградов Алексей Юрьевич^{1,2,7}, кандидат физико-математических наук, заместитель директора Научно-исследовательского института прогрессивных технологий, профессор кафедры механики и промышленности

¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

²Норвежский технологический университет, Тронхейм (Норвегия)

*E-mail: feanorhao@gmail.com

³ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7530-9518 ⁴ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7063-088X ⁵ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0570-2584 ⁶ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5006-4115 ⁷ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9585-2801

Аннотация: Широкому внедрению магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов препятствует их низкое сопротивление коррозии и коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Считается, что КРН магниевых сплавов может быть связано с водородной хрупкостью. Тем не менее для магниевых сплавов роль водорода в механизме КРН в настоящий момент не вполне ясна. В предыдущих работах нами было установлено, что роль диффузионно-подвижного водорода в процессе КРН магниевых сплавов весьма сомнительна: результаты как механических испытаний, так и газового анализа указывают на то, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в исследованных материалах ничтожно мала, в основном же водород сосредоточен в продуктах коррозии. Однако в данных исследованиях не было установлено влияние внешних напряжений на концентрацию и состояние водорода, поэтому неясно, являются полученные результаты характерными только для КРН или же справедливы и для коррозии без приложения внешней нагрузки. В связи с этим была поставлена цель исследования – определение концентрации и состояния водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия без приложения внешних напряжений. Образцы сплавов МА14, МА2-1 и чистого магния подвергались выдержке в коррозионной среде, после чего каждый образец делился на две части: с первой продукты коррозии удалялись, на второй их оставляли нетронутыми. Далее образцы подвергали газовому анализу, для каждого из них были получены кривые экстракции и значения концентрации водорода. Результаты исследования показали, что удаление продуктов коррозии влечет сильное падение концентрации водорода, а при температурах ниже 300 °C он практически перестает выделяться. Это указывает на то, что большая часть водорода находится в продуктах коррозии, а не в диффузионно-подвижном виде в металлической матрице, что аналогично результатам, полученным при изучении КРН.

Ключевые слова: магниевые сплавы; коррозия; водород в металлах; перспективные материалы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-19-00592).

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года. Для цитирования: Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. О состоянии

водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 49-56. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-49-56.

введение

Проблема сочетания легкости и прочности конструкционных материалов всегда была актуальной для таких отраслей промышленности, как автомобилестроение и особенно производство летательных аппаратов и космическая индустрия. Сейчас с развитием спроса на легкие беспилотные летательные аппараты этот вопрос встал еще более остро. Известно, что наиболее благоприятным соотношением легкости и прочности обладают магниевые сплавы. Их вес в 1,5-2 раза меньше по сравнению с алюминиевыми сплавами, наиболее часто применяемыми в авиационной и космической отраслях в качестве легкого конструкционного материала, при этом разница между механическими характеристиками магниевых и алюминиевых сплавов не столь велика. Например, магниевый деформируемый сплав МА14 имеет предел текучести, сопоставимый с пределом текучести алюминиевого сплава Д1 (дюралюмин), а его предел прочности ниже всего на 10-20 %.

В то же время сплав МА14 в 1,5 раза легче дюралюмина. Применение в авиации и космической отрасли в качестве конструкционных материалов более легких магниевых сплавов вместо более тяжелых алюминиевых в перспективе могло бы способствовать увеличению массы полезной нагрузки у ракет-носителей и снижению расхода топлива у летательных аппаратов. Однако серьезным препятствием для внедрения магниевых сплавов в промышленность в качестве конструкционных материалов является их низкая коррозионная стойкость: достаточно интенсивная коррозия магния наблюдается даже в дистиллированной воде. Механизмы коррозии и, в частности, коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) магниевых сплавов изучены недостаточно глубоко, а имеющиеся теории, описывающие протекание данного процесса, довольно противоречивы [1; 2]. Ранее в ряде работ [3; 4] высказывались различные гипотезы относительно протекания процесса КРН в магниевых сплавах [5-7], в том числе активно обсуждалась и роль водорода в них [8; 9].

Одни предположения опирались на вероятное воздействие на материал диффузионно-подвижного водорода, т. е. водорода, свободно перемещающегося в кристаллической решетке металла, что делало бы процессы КРН в магниевых сплавах родственными явлению водородной хрупкости (BX) в сталях, где под действием диффузионно-подвижного водорода могут реализовываться механизмы HELP (hydrogen-enhanced localized plasticity) и HEDE (hydrogen-enhanced decohesion) [10; 11]. Первый механизм предполагает, что водород в микрообъеме в непосредственной близости к устью растущей трещины не охрупчивает металл, а, наоборот, приводит к его сильно локализованной пластификации, второй – что водород отдает свой 1s электрон на незаполненную 3d электронную орбиталь железа, приводя к ослаблению межатомных связей. Вторая гипотеза заключалась в отведении основной роли водороду, находящемуся в химических соединениях, в частности гидридах. Тем не менее оба предположения до недавнего времени не получали достаточно весомых полтверждений. В работах [12-14] были проведены комплексные исследования процесса КРН в магниевых сплавах MA14 и MA2-1, а также в чистом магнии, включавшие в себя газовый анализ с определением концентрации водорода в образцах и температур пиков экстракции.

Результаты данных исследований показали, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в метал лической матрице образцов магния и его сплавов MA14 и MA2-1, подвергнутых КРН, ничтожно мала. Этот факт, в совокупности с результатами механических испытаний и фрактографического анализа поверхности изломов, позволил предположить, что механизмы КРН, подразумевающие активную роль диффузионно-подвижного водорода, вряд ли могут быть ответственны за КРН магния и его сплавов. Было сделано предположение, что в исследованных деформируемых магниевых сплавах реализуется механизм гидридного растрескивания (Delayed Hydride Cracking, DHC), а в чистом магнии – дислокационной эмиссии под действием адсорбированного водорода (Adsorption-Induced Dislocation Emission, AIDE).

В то же время следует учитывать, что в вышеуказанных работах [12-14] материал во время коррозионного воздействия подвергался непрерывной деформации. В реальных же условиях эксплуатации не являются редкостью ситуации, когда сначала некоторое время коррозия протекает без приложения внешних напряжений, а затем материал испытывает нагрузку, например, если изделие эксплуатируется после длительного простоя. Неизвестно, насколько в таком случае будут справедливы закономерности поведения водорода, выявленные для КРН. Если предположить, что во время коррозии без приложения внешних нагрузок магниевые сплавы все же насыщаются диффузионно-подвижным водородом, то ввод в эксплуатацию деталей и узлов из этих материалов, подвергшихся даже незначительному коррозионному повреждению, сопряжен с серьезными рисками проявления водородной хрупкости.

Цель работы – определение концентрации и состояния водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия без приложения внешней механической нагрузки.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов были взяты деформируемые промышленные сплавы MA14 и MA2-1, а также технически чистый магний. Химический состав исследуемых материалов, приведенный в таблице 1, определялся методом оптико-эмиссионной спектрометрии с помощью спектрометра ARL 4460 OES фирмы Termo Fisher Scientific. Микроструктура сплавов, показанная на рис. 1, рис. 2, исследовалась посредством сканирующей

Сплав	Mg	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Si
MA14		0,002	5,417	0,0004	0,471	0,001	0,002	0,005	0,002	0,003
MA2-1	Основа	4,473	0,887	0,0015	_	0,002	0,003	0,312	0,017	0,008
Mg		0,005	Ι	0,0002	Ι	0,067	Ι	0,002	0,009	0,003

Таблица 1. Химический состав материалов для исследования Table 1. Chemical composition of the materials for study





Рис. 1. Микроструктура MA14 (a) и MA2-1 (b) (сканирующая электронная микроскопия) **Fig. 1.** Microstructure MA14 (a) and MA2-1 (b) (scanning electron microscopy)



Рис. 2. Микроструктура чистого магния (оптическая микроскопия) **Fig. 2.** Microstructure of pure magnesium (optical microscopy)

электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss Sigma, а также конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на микроскопе Olympus LEXT OLS4000. Размер зерна в среднем составил 3 мкм для сплава MA14, 10 мкм для сплава MA2-1 и порядка 3 мм для чистого магния. Из указанных материалов были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 6 мм и длинной 30 мм. Испытания заключались в выдержке образцов в коррозионной среде, представляющей собой водный раствор хлорида натрия (концентрация 5 г/л) и дихромата калия (концентрация 5 г/л), в течение 1,5 ч при комнатной температуре без приложения внешней нагрузки. Из тех же материалов были изготовлены цилиндрические образцы для испытаний на растяжение с размером рабочей части 6×30 мм. Данные образцы подвергали одноосному растяжению на воздухе с целью их пластической деформации и создания в них таким образом повышенной плотности дислокаций, являющихся водородными ловушками для диффузионно-подвижного водорода. Величина деформации была подобрана так, чтобы обеспечить максимальную равномерную пластическую деформацию, предшествующую стадии шейкообразования. Она составила 4 % для сплава МА14, 11 % для МА2-1 и 2 % для чистого магния. После достижения указанной деформации образцы разгружали и вырезали из них рабочую часть, которую затем подвергали коррозионным испытаниям по той же методике, что и для образцов без предварительной деформации. В целом условия испытаний были подобраны так, чтобы частично повторять эксперименты, представленные в работе [12], но без приложения внешней нагрузки во время выдержки в коррозионной среде.

После извлечения из коррозионной среды образцы разрезали на 2 части. Первую часть сразу подвергали газовому анализу, а вторую помещали в жидкий азот для предотвращения возможного выхода диффузионноподвижного водорода из образцов во время анализа первой части. После окончания газового анализа первой части вторую часть извлекали из жидкого азота и удаляли с нее продукты коррозии по ГОСТ Р 9.907-2007 путем ее погружения в раствор С.5.4 (200 г CrO₃, 10 г AgNO₃, 1000 мл H₂O). Перед газовым анализом образцы промывали в этиловом спирте, высушивали потоком воздуха. Анализ проводили методом экстракционного нагрева в потоке газа-носителя (азота) с помощью газоанализатора Galileo G8 Bruker. Режим экстракции заключался в нагреве до 450 °С со скоростью 38 °С/мин, выдержке при данной температуре в течение 10 мин и свободном охлаждении в течение 10 мин. По результатам газового анализа определялась концентрация выделившегося водорода и строилась кривая экстракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полученные результаты показали, что во всех случаях концентрация водорода после удаления продуктов коррозии существенно падает (таблица 2). Более того, на экстракционных кривых четко видно, что в температурном интервале до 300 °С выделение водорода у образцов, с которых продукты коррозии были удалены, почти полностью отсутствует (рис. 3). Это указывает на то, что основным источником водорода служат продукты коррозии, в самом же металле концентрация диффузионно-подвижного водорода ничтожно мала,

Таблица 2. Концентрация водорода (ppm) в образцах Table 2. Hydrogen concentration (ppm) in samples

Образец	С продуктами коррозии, без предварительной деформации	Без продуктов коррозии, без предварительной деформации	С продуктами коррозии, с предварительной деформацией	Без продуктов коррозии, с предварительной деформацией
MA14	28,7±9,0	4,4±1,1	27,8±7,0	4,5±0,2
MA2-1	12,4±0,9	5,2±0,5	12,5±3,0	6,2±1,0
Магний	7,1±1,8	4,8±2,8	8,2±3,1	4,1±1,0



Рис. 3. Кривые экстракции водорода: **a** – сплав MA14; **b** – сплав MA2-1; **c** – чистый магний **Fig. 3.** Hydrogen extraction graphs: **a** – MA14 alloy; **b** – MA2-1alloy; **c** – pure magnesium

поскольку диффузионно-подвижный водород выделяется, как правило, при относительно невысоких температурах [15–17] ниже 300 °C [17–19]. Высокотемпературные пики, наблюдаемые выше 300 °C, вероятно, являются следствием разложения гидрида и гидроксида магния, поскольку, согласно литературным данным, эти соединения разлагаются в интервале температур 280– 450 °C [15; 20].

Предварительная деформация оказывает неоднозначное влияние на содержание водорода в продуктах коррозии: у сплава МА14 для образцов после предварительной деформации, с которых продукты коррозии не удалялись, наблюдалось уменьшение концентрации водорода, в то время как МА2-1 и чистый магний демонстрируют обратную тенденцию, которая, однако, более слабо выражена, особенно с учетом разброса. После удаления продуктов коррозии ярко проявляющегося влияния предварительной деформации на концентрацию водорода и вид экстракционной кривой у всех исследованных материалов не наблюдается, и в целом результат практически совпадает с результатом, показанным образцами без предварительной деформации. Данный факт также говорит о том, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в металле крайне незначительна, поскольку увеличение концентрации водородных ловушек однозначно должно было повлечь существенный рост концентрации водорода, причем в первую очередь на низкотемпературном участке экстракционной кривой, чего в данном случае не наблюдается.

Сравнение с результатами, представленными в [12], показало, что отсутствие внешней нагрузки приводит к увеличению концентрации водорода в сплаве MA14, наиболее ярко проявляющемуся в образцах, с которых не удаляли продукты коррозии. У образцов, с которых продукты коррозии удаляли, этот эффект выражен более слабо. В чистом магнии внешняя нагрузка оказывает обратное воздействие: концентрация водорода после выдержки в коррозионной среде ниже, чем после испытаний на КРН. Для сплава MA2-1 установить точное влияние внешних напряжений оказалось затруднительно, поскольку с учетом разброса средние значения концентрации водорода, полученные после испытаний на КРН и после выдержки в среде, довольно близки.

выводы

1. Внешняя нагрузка, приложенная к образцам магния и его сплавов во время протекания коррозионных процессов на их поверхности, не оказывает существенного влияния на состояние водорода, содержащегося в металле этих образцов.

 Основная часть водорода в процессе коррозионного повреждения магниевых сплавов концентрируется в продуктах коррозии. При этом либо диффузионноподвижный водород в матрице отсутствует, либо его концентрация слишком мала, чтобы отразиться на общем количестве водорода или виде экстракционной кривой.

3. Высокотемпературный пик (350–450 °C), проявившийся на всех экстракционных кривых, вероятнее всего, связан с распадом гидрида и гидроксида магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7. № 2. P. 173–178.
- Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. № 5. P. 1292–1305.
- Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review // Journal of the Electrochemical Society. 2013. Vol. 160. № 4. P. C168–C178.
- Zhou L.F., Liu Z.Y., Wu W., Li X.G., Du C.W., Jiang B. Stress corrosion cracking behavior of ZK60 magnesium alloy under different conditions // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. № 41. P. 26162– 26174.
- Atrens A., Dietzel W., Srinivasan P.B., Winzer N., Kannan M.B. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys // Stress corrosion cracking: Theory and practice. 2011. P. 341–380.
- Atrens A., Winzer N., Dietzel W. Stress corrosion cracking of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 2011. Vol. 13. № 1-2. P. 11–18.
- Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U, Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. 2005. Vol. 7. № 8. P. 659–693.
- Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys // Materials Science and Engineering A. 2007. Vol. 466. № 1-2. P. 18–31.
- Choo W.Y., Lee J. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron // Metallurgical transactions A. Physical metallurgy and materials science. 1982. Vol. 13A. № 1. P. 135–140.
- Merson E.D., Myagkikh P.N., Klevtsov G.V., Merson D.L., Vinogradov A. Effect of fracture mode on acoustic emission behavior in the hydrogen embrittled low-alloy steel // Engineering Fracture Mechanics. 2019. Vol. 210. P. 342–357.
- Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion Reviews. 2012. Vol. 30. № 3-4. P. 105–123.
- Merson E.D., Myagkikh P.N., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study // Materials Science and Engineering A. 2019. Vol. 748. P. 337–346.
- 13. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Состояние водорода и его роль в механизме коррозионного растрескивания под напряжением магниевых сплавов МА2-1 и МА14 // Перспективные материалы и технологии: сборник тезисов Международного симпозиума. Витебск, 2019. С. 230–232.
- 14. Полуянов В.А., Мерсон Е.Д., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Влияние продуктов коррозии, времени предварительной выдержки

в коррозионной среде и скорости деформации на механические свойства и механизм разрушения сплава МА14 при испытаниях на воздухе // Перспективные материалы и технологии: сборник тезисов Международного симпозиума. Витебск, 2019. С. 402–404.

- 15. Kamilyan M., Silverstein R., Eliezer D. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of Mg alloys // Journal of Materials Science. 2017. Vol. 52. № 18. P. 11091– 11100.
- 16. Morozova G.I. Phase composition and corrosion resistance of magnesium alloys // Metal Science and Heat Treatment. 2008. Vol. 50. № 3-4. P. 100–104.
- 17. Tuchscheerer F., Krüger L. Hydrogen-induced embrittlement of fine-grained twin-roll cast AZ31 in distilled water and NaCl solutions // Journal of Materials Science. 2015. Vol. 50. № 14. P. 5104–5113.
- Ono K., Meshii M. Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron // Acta Metallurgica Et Materialia. 1992. Vol. 40. № 6. P. 1357– 1364.
- 19.Cai L., Zhao L. Effect of hydrogen trapping and poisons on diffusion behavior of hydrogen in low carbon steel // Key Engineering Materials. 2018. Vol. 764. P. 3–10.
- 20. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 6. С. 49–55.

REFERENCES

- 1. Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy. *Metallurgical Transactions A*, 1976, vol. 7, no. 2, pp. 173–178.
- Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 1292–1305.
- 3. Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 4, pp. C168–C178.
- Zhou L.F., Liu Z.Y., Wu W., Li X.G., Du C.W., Jiang B. Stress corrosion cracking behavior of ZK60 magnesium alloy under different conditions. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, vol. 42, no. 41, pp. 26162–26174.
- Atrens A., Dietzel W., Srinivasan P.B., Winzer N., Kannan M.B. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys. *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, 2011, pp. 341–380.
- Atrens A., Winzer N., Dietzel W. Stress corrosion cracking of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2011, vol. 13, no. 1-2, pp. 11–18.
- Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U, Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2005, vol. 7, no. 8, pp. 659–693.

- 8. Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Song G., Kainer K.U. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 466, no. 1-2, pp. 18–31.
- Choo W.Y., Lee J. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metallurgical transactions A. Physical metallurgy and materials science*, 1982, vol. 13A, no. 1, pp. 135–140.
- Merson E.D., Myagkikh P.N., Klevtsov GV., Merson D.L., Vinogradov A. Effect of fracture mode on acoustic emission behavior in the hydrogen embrittled low-alloy steel. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019, vol. 210, pp. 342–357.
- Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews*, 2012, vol. 30, no. 3-4, pp. 105–123.
- 12. Merson E.D., Myagkikh P.N., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys: Gas-analysis study. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 748, pp. 337–346.
- 13. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A.Yu. The state of hydrogen and its role in the mechanism of stress corrosion cracking of magnesium alloys MA2-1 and MA14. Sbornik tezisov Mezhdunarodnogo simpoziuma "Perspektivnye materialy i tekhnologii". Vitebsk, 2019, pp. 230–232.
- 14. Poluyanov V.A., Merson E.D., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A.Yu. Effect of corrosion products, pre-exposure time in a corrosive environment and strain rate on the mechanical properties and fracture mechanism of MA14 alloy in air tests. *Sbornik tezisov Mezhdunarodnogo simpoziuma "Perspektivnye materialy i tekhnologii"*. Vitebsk, 2019, pp. 402–404.
- 15. Kamilyan M., Silverstein R., Eliezer D. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of Mg alloys. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 18, pp. 11091–11100.
- Morozova G.I. Phase composition and corrosion resistance of magnesium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2008, vol. 50, no. 3-4, pp. 100–104.
- 17. Tuchscheerer F., Krüger L. Hydrogen-induced embrittlement of fine-grained twin-roll cast AZ31 in distilled water and NaCl solutions. *Journal of Materials Science*, 2015, vol. 50, no. 14, pp. 5104–5113.
- Ono K., Meshii M. Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron. *Acta* Metallurgica Et Materialia, 1992, vol. 40, no. 6, pp. 1357–1364.
- Cai L., Zhao L. Effect of hydrogen trapping and poisons on diffusion behavior of hydrogen in low carbon steel. *Key Engineering Materials*, 2018, vol. 764, pp. 3–10.
- 20. Klyamkin S.N. Metal hydride compositions on the basis of magnesium as materials for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 77, no 4, pp. 712–720.

On the hydrogen state in magnesium alloys after corrosive effect

© 2020

Pavel N. Myagkikh*^{1,3}, technician of the Research Institute of Advanced Technologies, postgraduate student

Evgeniy D. Merson^{1,4}, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Vitaliy A. Poluyanov^{1,5}, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Dmitry L. Merson^{1,6}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Advanced Technologies

Aleksey Yu. Vinogradov^{1,2,7}, PhD (Physics and Mathematics),

Deputy Director of the Research Institute of Advanced Technologies

professor of Chair of Mechanical and Industrial Engineering

¹Togliatti State University, Togliatti (Russia)

²Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norway)

*E-mail: feanorhao@gmail.com

³ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7530-9518 ⁴ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7063-088X ⁵ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0570-2584 ⁶ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5006-4115 ⁷ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9585-2801

Abstract: Low resistance to corrosion and stress corrosion cracking (SCC) hinders the widespread introduction of the magnesium alloys as the construction materials. Considered, that the SCC of the magnesium alloys may be related to the hydrogen fragility. Nevertheless, at the moment, the role of hydrogen in the SCC mechanism of magnesium alloys is not fully evident. In the previous papers, the authors identified that the role of diffusion-active hydrogen in the SCC process of magnesium alloys is highly doubtful: the results both of mechanical tests and gas analysis show that the concentration of diffusion-active hydrogen in tested materials is negligibly small; normally, hydrogen locates in the corrosion products. However, these studies have not identified the influence of external strains on the concentration and state of hydrogen, therefore, it is not clear if the results obtained are typical for SCC only or valid for the corrosion without external load. In this context, the authors set the goal to identify the concentration and the state of hydrogen in magnesium alloys after corrosive action without external strains. Samples of MA14 and MA2-1 alloys and pure magnesium were exposed in a corrosive medium, after which, each sample was divided into two parts: the corrosion products were removed from the first part and left untouched in the second part. Next, the authors studied the samples by gas analysis; and obtained extraction curves and hydrogen concentration values for each of them. The results of the study showed that the removal of corrosion products leads to a strong decline of hydrogen concentration, and at temperatures below 300 °C, it practically ceases. This indicates that most of the hydrogen is in the corrosion products and not in the diffusion-active form in the matrix metal, which is similar to the results obtained when studying the SCC.

Keywords: magnesium alloys; corrosion; hydrogen in metals; advanced materials.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project 18-19-00592).

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

For citation: Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Vinogradov A.Yu. On the hydrogen state in magnesium alloys after corrosive effect. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 49–56. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-49-56.