

Niszczenie wodorowe stopów magnezu

L. Sozańska-Jędrasik ^a, J. Cwiek ^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie; Studenckie Koło Naukowe „Zaawansowanych Materiałów Inżynierskich”
email: liwia.sozanska-jedrasik@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych
email: janusz.cwiek@polsl.pl

Streszczenie: Dla zmniejszenia masy konstrukcji najczęściej w technice wykorzystuje się stale o wysokiej wytrzymałości. W przemyśle samochodowym i lotniczym obserwuje się tendencję do stosowania, poza stalami o wysokiej wytrzymałości, także stopów metali lekkich, w tym szczególnie magnezu. Stopy magnezu są bardzo podatne na korozję ogólną i wżerową, oraz na korozję naprężeniową i niszczenie wodorowe, co ogranicza ich zakres stosowania oraz wymaga dodatkowych zabiegów w celu ochrony przed skutkami korozji.

W artykule omówiono modele i mechanizmy niszczenia wodorowego występujące w stopach magnezu. Wodór nie bierze bezpośrednio udziału w procesie niszczenia stopów magnezu, ale ma znaczący udział w naprężeniowym pękaniu korozyjnym wspomagając propagację pęknięć śródkrystalicznych. Źródłem wodoru jest zwykle reakcja magnezu z wodą, w wyniku której powstaje wodorotlenek magnezu i wodór. Dla stopów magnezu może występować więcej modeli niszczenia wodorowego niż dla stali i są to następujące modele:

- zlokalizowanej plastyczności wspomagananej wodorem (HELP - hydrogen-enhanced localized plasticity),
- dekohezji sieci wspomagananej wodorem (HEDE - hydrogen-enhanced decohesion),
- generowania dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia (AIDE - adsorption-induced dislocation emission),
- tworzenia kruchych faz wodorokowych w wierzchołku pęknięcia pod wpływem naprężeń ściskających lub opóźnionych pęknięć wodorokowych (DHC - delayed hydride cracking).

Abstract: To reduce the weight of the structure in the art usually uses high-strength steel. In the automotive and aerospace industries there is a tendency to use, in addition to high strength steels, light alloys, particularly magnesium. Magnesium alloys are susceptible to pitting and general corrosion, stress corrosion cracking and hydrogen degradation, which

restricts their scope of application and require additional treatment to protect against corrosion.

This paper discusses the models and mechanisms of hydrogen degradation occurring in magnesium alloys. Hydrogen is not directly involved in the destruction of magnesium alloys, but plays a significant role in stress corrosion cracking helping transcrystalline crack propagation. The hydrogen source is usually a reaction of magnesium with water, which results in magnesium hydroxide and hydrogen. For magnesium alloys may be more models than for hydrogen degradation of steel and include the following models:

- hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP),
- hydrogen-enhanced decohesion (HEDE),
- adsorption-induced dislocation emission (AIDE),
- delayed hydride cracking (DHC).

Słowa kluczowe: stopy magnezu, niszczenie wodorowe, naprężeniowe pękanie korozyjne

1. WSTĘP

Obecnie wzrasta zastosowanie stopami lekkimi wśród materiałów konstrukcyjnych stosowanych do budowy samolotów oraz w przemyśle motoryzacyjnym, których użycie ma na celu zmniejszenie masy konstrukcji i oszczędności energii. Ze względu na niską gęstość, dobre odprowadzanie ciepła i tłumienie drgań stopy magnezu mają szerokie zastosowanie, ponieważ są najlżejsze wśród wszystkich metalowych materiałów konstrukcyjnych. Stopy magnezu są bardzo podatne na korozję ogólną i wżerową, oraz na korozję naprężeniową i niszczenie wodorowe, co ogranicza ich zakres stosowania oraz wymaga dodatkowych zabiegów w celu ochrony przed skutkami korozji. Stopy magnezu dzieli się na odlewnicze i przeznaczone do obróbki plastycznej na zimno i na gorąco [1,2].

W stopach magnezu stosuje się takie dodatki jak aluminium, cynk, mangan, jak również dodatki metali ziem rzadkich. Głównym dodatkiem w stopach magnezu jest aluminium, którego stężenie mieści się w granicach 3÷11%. Aluminium w odlewniczych stopach magnezu zwiększa wydłużenie i wytrzymałość, zmniejsza skurcz oraz poprawia lejność. Cynk dodawany jest w stężeniu około 5%, zwiększa on wydłużenie oraz wytrzymałość stopów magnezu, poprawia także lejność. Dodawany jest z aluminium i manganem. Mangan dodawany jest zwykle w stężeniu do ok. 0,5%, poprawia odporność na korozję, pozwala na spawanie stopów magnezu oraz zwiększa wytrzymałość. Własności stopów magnezu polepszają Zr, Ce (do 1%) i dodatki metali ziem rzadkich (do ok. 4%) w podwyższonych temperaturach [2].

W stopach magnezu występują modele i mechanizmy niszczenia wodorowego. Wodór ma znaczący udział w naprężeniowym pękaniu korozyjnym wspomagając propagację pęknięć śródkrystalicznych, nie bierze bezpośrednio udziału w procesie niszczenia stopów magnezu. Źródłem wodoru jest zwykle reakcja magnezu z wodą, w wyniku której powstaje wodorotlenek magnezu i wodór. W literaturze technicznej istnieją akceptowane mechanizmy, z których niektóre z nich mogą działać razem:

- dekohezji sieci wspomaganej wodorem (HEDE),
- zlokalizowanej plastyczności wspomaganej wodorem (HELP),
- generowania dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia (AIDE),

- tworzenia kruchych faz wodorokowych w wierzchołku pęknięcia pod wpływem naprężeń ściskających lub opóźnionych pęknięć wodorokowych (DHC) [3].

2. METODY BADAŃ KOROZJI NAPRĘŻENIOWEJ

Do badań, które pozwalają ocenić skłonność materiałów do korozji naprężeniowej zalicza się [4-7]:

- próby przy stałym obciążeniu,
- próby przy stałym odkształceniu,
- próby przy stałym odkształceniu lub obciążeniu próbek z przedpęknięciem,
- próby z odtwarzaniem zmiany roboczych parametrów, w których pracują określone elementy konstrukcyjne lub jednostki przemysłowe,
- próby odkształcania z małą prędkością.

W polskich normach opisane zostały metody badań korozji naprężeniowej, do norm tych należą m.in.:

- **PN-69/H-04609:1969.** Korozja metali. Terminologia, lub też nie są normalizowane, ale zalecane do stosowania w szczególnych przypadkach.
- **PN-EN ISO 7539-1:** 2000. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Metody badań. Wytyczne ogólne,
- **PN-EN ISO 7539-2:** 2000. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Przygotowanie i stosowanie próbek zginanych,
- **PN-EN ISO 7539-3:** 2000. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Przygotowanie i stosowanie próbek zginanych typu U,
- **PN-EN ISO 7539-4:** 2000. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Przygotowanie i stosowanie próbek rozciąganych osiowo,
- **PN-EN ISO 7539-5:** 2000. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Przygotowanie i stosowanie próbek pierścieniowych typu C,
- **PN-EN ISO 7539-6:** 2012. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 6: Przygotowanie i stosowanie próbek z przedpęknięciem do badań pod stałym obciążeniem lub stałym odkształceniem,
- **PN-EN ISO 7539-7:** 2006. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 7: Badanie metodą odkształcania z małą prędkością,
- **PN-EN ISO 7539-8:** 2008 U. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 8: Przygotowanie i stosowanie próbek do oceny konstrukcji spawanych,
- **PN-EN ISO 7539-9:** 2008 U. Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 9: Przygotowanie i stosowanie próbek z przedpęknięciem do badań w warunkach wzrastającego wzrastającego obciążenia lub odkształcenia.

Najpowszechniej stosowanym badaniem, które umożliwia ocenienie skłonności materiału do korozji naprężeniowej jest badanie SSRT (Slow Strain Rate Test). Badanie SSRT jest to badanie metodą odkształcania z małą prędkością, opisane w polskiej normie PN-EN ISO 7539-7. W celu wykonania badań tą metodą potrzebne jest urządzenie, które umożliwia dobór prędkości odkształcania. Badanie to polega na powolnym odkształcaniu, przy prędkości odkształcania mieszczącego się w przedziale 10^{-3} ÷ 10^{-7} s⁻¹. Próbkę stosowaną do badań metodą

odkształcenia z małą prędkością mogą mieć różne rozmiary i kształty, np. płaską bądź cylindryczną. Badanie SSRT pozwala na otrzymanie takich informacji jak [8, 16]:

- zmiana przekroju poprzecznego próbki,
- czas zerwania próbki,
- wykres naprężenie - odkształcenie,
- wytrzymałość na rozciąganie,
- wydłużenie próbki przy zerwaniu.

Często wykonywane są także badania pod stałym obciążeniem lub stałym odkształceniem próbek z przedpęknięciem. Badania te polegają na wystawieniu próbek na działanie agresywnego środowiska. Na dnie karbu eksponowane próbki posiadają pęknięcie zmęczeniowe. Badania te umożliwiają ilościową ocenę warunków wywołujących wzrost pęknięcia korozyjnego pod kątem progowego współczynnika intensywności naprężeń K_{ISCC} oraz kinetyki wzrostu pęknięcia [9].

3. MECHANIZMY KOROZJI NAPRĘŻENIOWEJ

Do najbardziej niebezpiecznych typów korozji zalicza się korozję naprężeniową, która zachodzi przy jednoczesnym działaniu statycznych naprężeń rozciągających i agresywnego środowiska. Korozja naprężeniowa działa w sposób utajony podczas eksploatacji urządzeń, nie widoczne są wówczas osady korozyjne, a korozja ogólna jest niewielka. Wąskie szczeliny nieposiadające oznak deformacji są konsekwencją korozji naprężeniowej. Destrukcja może zachodzić poprzez ziarna, wówczas jest to korozja transkrystaliczna, jak i wzdłuż granicy ziarn - korozja międzykrystaliczna [10-12].

Zarodkowanie i rozwój szczelin są procesami, które opisują teorie korozji naprężeniowej. Na pytanie jakie strukturalne niejednorodności oraz właściwości fizyczne metalu mogą być odpowiedzialne za miejsce pojawienia się pierwszych stadiów korozji pod działaniem naprężeń odpowiada termin zarodkowania szczelin [4, 10, 13-15].

Termin zarodkowania i rozwoju szczelin powiązany jest z:

- działaniem naprężeń, które powodują rozrywanie warstewki pasywnej w wyniku plastycznego odkształcania metalu,
- specyficzną adsorpcją na miejscach koncentracji naprężeń,
- niejednorodnościami w materiale np. segregacje składników, granice ziaren, zubożenie w składnik stopowy, wydzielenia obcych faz.

W materiale zazwyczaj występuje kilka różnych czynników skutkujących zarodkowaniem i rozwojem mikropęknięć. Do modeli zarodkowania i rozwoju szczeliny zalicza się dwie grupy [10, 13-15]:

- *modele mechaniczne*, którego wynikiem mechanicznego rozrywania jest rozwój szczeliny,
- *modele elektrochemiczne*, którego wynikiem elektrochemicznego rozpuszczania metalu na dnie szczeliny jest rozwój szczeliny.

4. MECHANIZMY NISZCZENIA WODOROWEGO

Dekohezja sieci wspomagana wodorem (HEDE)

Dekohezja sieci wspomagana wodorem powoduje osłabienie wiązań pomiędzy sąsiadującymi atomami metalu. Zmniejszenie gęstości elektronowej ładunków między atomami metalu w rejonie przed wierzchołkiem pęknięcia, gdzie wodór gromadzi się przez wspomaganie dyfuzją naprężeniową [3].

Zlokalizowana plastyczność wspomagana wodorem (HELP)

Zlokalizowanej plastyczności wspomaganej wodorem przypisuje się spadek odporności na ruch dyslokacji i wzrost prędkości dyslokacji ze względu na wzajemne oddziaływania pomiędzy atmosferą wodoru w mobilnych dyslokacjach z pól naprężeń i atmosferą wodoru z cechami mikrostruktury [3].

Generowanie dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia (AIDE)

Model AIDE jest związany z emisją dyslokacji ze strefy plastycznej przed wierzchołkiem pęknięcia. Generowanie dyslokacji w wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni wierzchołka pęknięcia przypisuje się emisję dyslokacji ze względu na osłabienie wiązań między atomami metalu. Dyslokacje emitowane są od wierzchołka pęknięcia, z tego powodu wzrost pęknięć następuje przez zmianę poślizgu na konkretnych płaszczyznach. Tworzenie kruchych faz wodorkowych w wierzchołku pęknięcia lub opóźnionych pęknięć wodorkowych polega na powstawaniu kruchych wodorków wywołanych naprężeniem [3].

Tworzenie kruchych faz wodorkowych w wierzchołku pęknięcia pod wpływem naprężeń ściskających lub opóźnionych pęknięć wodorkowych (DHC)

Mechanizm DHC jest wynikiem powtarzanym w etapach:

1. dyfuzja wodoru w kierunku wierzchołka pęknięcia napędzana przez naprężenie i gradienty stężenia wodoru,
2. wytrącanie wodorku, gdy rozpuszczalność wodoru jest przekroczona,
3. rozprzestrzenianie się pęknięć poprzez fazę wodorkową, gdy osiągnięta zostanie krytyczny rozmiar $\sim 0,8\mu\text{m}$ [3].

Mechanizmy HELP, HEDE i AIDE mogą występować równocześnie, co powoduje powstanie wyjątkowej morfologii powierzchni przełomu. Połączenie dwóch mechanizmów HELP i HEDE występuje tylko w zależności od zakresu prędkości naprężeniowego pęknięcia korozyjnego. Mechanizmy HELP i AIDE mogą być podobne, ponieważ w oba mechanizmy zaangażowane są mikro ubytki [3].

4. PODSUMOWANIE

Korozja naprężeniowa, SCC, jest jedną z głównych przyczyn awarii elementów technicznych i konstrukcyjnych wykonanych z metali. Istnieją różne modele spowodowane kruchością wodorową, które opisują degradację materiału i jego wpływ na integralność strukturalną materiału. Są to zjawiska bardzo niebezpieczne, ponieważ działają w sposób utajony. Do zbadania wpływu korozji naprężeniowej na materiały należą próby przy stałym obciążeniu, stałym odkształceniu, stałym odkształceniu lub obciążeniu próbek z przedpęknięciem, z odtwarzaniem zmiany roboczych parametrów, w których pracują określone elementy konstrukcyjne lub jednostki przemysłowe oraz próby odkształcania z małą prędkością.

LITERATURA:

1. K. W. Guo: A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection; Recent Patents on Corrosion Science, 2/2010, 13 – 21
2. L. A. Dobrzański: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego; Wydawnictwo Naukowo – Techniczne;
3. E. Ghali: Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing; Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
4. A. Zieliński: Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów, Gdańskie Towarzystwo Naukowe, Gdańsk 1999
5. ISO 7539-6, International Organization for Standardization. Corrosion of Metals and Alloys Stress Corrosion Testing. Part 6 Preparation and use of precracked specimens for tests under constant load or constant displacement. Genewa, 2011
6. ISO 7539-7, International Organization for Standardization. Corrosion of Metals and Alloys Stress Corrosion Testing. Part 7: Slow Strain Rate Stress Corrosion Tests. Genewa, 2005
7. ASTM Standard E1681-95. Test Method for Determining a Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials Under Constant Load
8. PN-EN ISO 7539-7, Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 7: Badanie metodą odkształcania z małą prędkością, 2006
9. PN-EN ISO 7539-6, Korozja metali i stopów. Badanie korozji naprężeniowej. Część 6: Przygotowanie i stosowanie próbek z przedpęknięciem do badań pod stałym obciążeniem lub stałym odkształceniem, 2012
10. L. Sozańska, J. Ćwiek: Korozja naprężeniowa w stopach Mg i Ti w środowiskach nawodorowujących; Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej XLI; Krynica, 2013
11. Praca zbiorowa, Niektóre Aktualne Problemy chemicznego i mechano-chemicznego niszczenia metali, Wydawnictwo PAN, 1975
12. N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V. Raja, G. Song, K. Kainer: Characterisation of stress corrosion cracking of Mg-Al alloys, Material Science and Engineering A 488, 2008
13. V.S. Raja, T. Shoji: Stress corrosion cracking. Theory and practice. Woodhead Publishing Limited, 2011
14. V.A. Goltsov: Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects, Journal of Alloys and Compounds, 293-295, 1999, 844-857
15. N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song, K.U. Kainer: Characterisation of stress corrosion cracking (SCC) of Mg-Al alloys. Materials Science and Engineering A, 488 (2008), 339-351
16. A. Mościcki, B. Chmiela: Możliwości badań korozji naprężeniowej w stopach magnezu; Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej XLI; Krynica, 2013