

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Полуянова Виталия Александровича
«Закономерности коррозионного растрескивания под напряжением в магниевых сплавах»
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.17 Материаловедение

Диссертационная работа Полуянова Виталия Александровича посвящена решению актуальной задачи современного физического материаловедения, а именно исследованию природы коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) магниевых сплавов и разработке методов контроля их структуры с целью повышения стойкости к КРН. Актуальность таких работ обусловлена, с одной стороны, все возрастающей потребностью в мире магниевых сплавов как конструкционного материала изделий гражданского и оборонного секторов экономики, с другой - повышенной публикационной активностью последних лет результатов теоретических и экспериментальных исследований, имеющих целью разработку новых магниевых сплавов с уникальным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств. Последние, как известно, зачастую ограничены уровнем сопротивления сплавов коррозии. Особое место в этой связи занимает КРН магниевых сплавов, так как оно является наиболее сложным видом коррозионного поражения и наименее поддающимся прогнозированию в связи с отсутствием достаточных для этого экспериментальных данных и теоретических представлений о структурных и фазовых факторах, определяющих поведение сплавов при одновременном воздействии агрессивной среды и приложенных напряжений. Таким образом, детальный анализ механизмов КРН и разработка на основе этих данных новых научно-обоснованных подходов к дизайну магниевых сплавов, в плане оптимизации их химического состава и структурно-фазового состояния, назрели и являются актуальными. В силу сказанного, **актуальность** оппонируемой работы не вызывает сомнений.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа традиционно состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованной литературы, содержащего 150 наименований, изложена на 139 страницах, включает 64 рисунка, 2 таблицы и 1 приложение.

Во введении описана актуальность работы, сформулированы цель, частные задачи, научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит достаточный по объему аналитический обзор публикаций по теме КРН магния и его сплавов. В нем довольно подробно рассмотрены вопросы влияния состава и структуры на восприимчивость магниевых сплавов к КРН. Так же проанализированы доминирующие в литературе представления о механизмах КРН и морфологических особенностях изломов. Сделано заключение о том, что к моменту постановки работы бытовало мнение, что при КРН трещины растут при активном участии

диффузионно-подвижного водорода, который проникает в объем испытываемого материала в результате коррозионных процессов на его поверхности. Однако, экспериментальные подтверждения взаимодействия магния (магниевого твердого раствора) с коррозионной средой, приводящего к насыщению его водородом, отсутствуют. Как отсутствуют и данные о критической концентрации водорода и ее зависимости от структурно-фазового состояния сплава, обусловленного составом сплава, методами получения слитка и его последующей термомеханической обработки.

Во второй главе представлен состав материалов исследования, методы анализа их структуры и свойств, перечислено использованное оборудование. Отмечено, что работа проводилась на слитке технически чистого магния и промышленных полуфабрикатах сплавов МА14 и МА2-1. Для оценки их структурно-механического поведения использовали широкий набор взаимодополняющих методов, включая апробированные и доработанные методы механических испытаний в различных средах, оценки концентрации водорода, металлографического и фрактографического анализа с использованием современного и уникального для РФ комплекса исследовательского оборудования, имевшегося в распоряжении соискателя.

В третьей главе приведены результаты оценки КРН магния и сплавов на воздухе и в коррозионной среде. Сделано заключение о том, что в коррозионной среде поведение исследованных материалов слабо зависит от их строения, в частности дисперсности зеренной структуры и степени ее наклена. При этом фрактографический анализ показал, что изломы образцов из магния принципиально не отличались от изломов после испытаний на воздухе. А в обоих сплавах после испытаний на воздухе фиксировали ямочный тип разрушения, в среде - смешанный транс-/интеркристаллитный скол. Экстракционный анализ позволил установить, что нагружение в коррозионной среде, как и выдержка в ней без нагрузки образцов из всех материалов заметно повышают концентрацию водорода. При этом количество продуктов коррозии на их поверхности коррелирует с объемом выделившегося из них водорода. В результате зафиксировано, что удаление продуктов коррозии с поверхности материала значительно снижает концентрацию водорода в образце. На основании этих данных сделано обоснованное заключение о том, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в объеме исследованных материалов после КРН испытаний мала, а его значительный объем фиксируется в продуктах коррозии.

Четвертая глава посвящена анализу результатов растяжения при трех скоростях на воздухе исследуемых материалов после предварительной выдержки в нескольких коррозионных средах (испытания на предэкспозиционную хрупкость). Показано, что пластичность всех исследованных материалов без выдержки в среде растет с уменьшением скорости деформации. Для магния показано, что длительность выдержки в любой среде не оказывает существенного влияния на параметры его статической прочности. А для сплавов установлено, что с ростом длительности выдержки в

коррозионной среде усиливается их хрупкость. При этом механическое удаление продуктов коррозии с поверхности образцов из сплавов приводит к восстановлению их пластичности при растяжении со всеми исследованными скоростями.

На основании описанных в главе результатов сделано заключение, что удаление продуктов коррозии с поверхности материала при условии, что необратимые коррозионные повреждения, возникшие во время выдержки в среде, не приводят к кратному снижению механических свойств, является эффективным способом устранения предэкспозиционной хрупкости магния и магниевых сплавов. Причина – отсутствие критической концентрации водорода в объеме образца под слоем продуктов коррозии.

В пятой главе приведены результаты исследования особенностей продуктов коррозии в сплаве МА14 и их влияния на механические свойства образцов, испытанных в условиях КРН и предэкспозиционной хрупкости в различных средах, а также на концентрацию водорода, выделившегося в различных температурных интервалах. Показано, что при испытаниях в различных стандартных коррозионных средах сплав всегда охрупчивается, а степень его охрупчивания, как и следовало ожидать, зависит от состава среды. Кроме того, установлено, что восстановление пластичности путем удаления продуктов коррозии, имеет место после выдержки во всех исследованных средах, при этом предел прочности фиксируется несколько ниже исходного. Причиной такого поведения обусловлена формированием глубоких очагов коррозионного поражения питтингового типа.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Оппонируемая работа, в особенности его экспериментальная часть, выполнена на высоком научно-техническом уровне. Полученные результаты имеют высокую степень верификации, научной новизны и практической значимости. Положения, вынесенные на защиту, промежуточные и итоговые заключения, как и выводы, обоснованы и достоверны, так как сделаны на основе большого объема независимых экспериментальных данных, полученных с использованием широко спектра взаимодополняющих современных методов исследования.

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, многократно доложены и подробно обсуждены на отечественных и международных конференциях различного уровня. По результатам диссертации опубликовано 16 работ, 6 из которых в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus, свидетельствуя об их высоком научно-техническом уровне, оригинальности и серьезной научной экспертизе.

По моему мнению, **научная новизна** работы состоит в следующем:

1. На основе обнаружения эффекта восстановления пластичности при растяжении на воздухе магния и его сплавов, предварительно выдержаных в коррозионной среде и очищенных от продуктов коррозии, установлено, что ключевую роль в их

предэкспозиционной хрупкости играют продукты коррозии. При этом степень хрупкости определяется природой и морфологией коррозионного слоя.

2. Впервые установлен факт наличия продуктов коррозионного поражения поверхности разрушения образцов, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде.

3. На основе анализа экстракционных кривых выхода водорода в различных состояниях магния и его сплавов показано, что объем диффузионно-подвижного водорода проникшего в образцы мал, а водород преимущественно концентрируется в продуктах коррозии на контактной поверхности.

4. Предположено, что диффузионно-подвижный водород играет не столь важную роль в процессах коррозионного растрескивания магния и его сплавов под напряжением, как общепринято считать.

По моему мнению, **научная и практическая значимость** работы состоит в следующем:

Полученные в работе данные о феноменологии и природе КРН и предэкспозиционной хрупкости магния и его сплавов могут быть использованы при разработке новых магниевых сплавов с повышенной прочностью и долговечностью, в том числе при эксплуатации в агрессивных средах, а также методов обработки промышленных сплавов с целью повышения их конструкционной прочности.

Разработанные подходы к оценке содержания водорода в магнии и его сплавах могут послужить основой для разработки соответствующей методики и государственного стандарта.

Результаты исследования внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» и могут быть рекомендованы для использования в других технических ВУЗах РФ.

Замечания по диссертационной работе

Как и все хорошие экспериментальные работы, настоящее исследование не лишено ошибок и замечаний по представлению полученных результатов и их обсуждения. В основном это касается стиля изложения и использованной терминологии. Например:

1. Использование термина «матрица» для характеристики структуры чистого магния в нескольких местах текста и выводах не совсем уместно. Этот термин обычно применяют при характеристике многофазных сплавов, подразумевая то, что они имеют структуру матричного типа с основной матричной фазой - твердым раствором легирующих элементов в магнии и контролируемыми по объему и размерам, и находящимися в нем вторыми фазами, причем преимущественно вторичными.

2. Термин «укрывистость» обычно применяют для материалов типа лакокрасочных покрытий и его использование в рамках настоящей работы также не вполне корректно, так как он обычно используется для характеристики степени «укрытия» однородным тонким

материалом, а не формирующимся в результате электро-химических реакций рыхлым с развитой поверхностью и достаточно толстым слоем, каким является слой продуктов коррозии. При коррозионных испытаниях в подобных случаях обычно используют «интенсивность коррозионного поражения» - параметр, характеризующий долю пораженной поверхности испытываемого образца в %.

3. Полученные результаты исследования поведения магния и двух промышленных деформируемых сплавов двух систем и сделанные по ним выводы представлены так, что могут быть легко распространены и на другие магниевые сплавы. Действительно, такой подход имеет право быть, однако одновременно он должен сопровождаться оговорками и ограничениями. В том числе заключением о том, что они с определенной степенью достоверности могут быть отнесены лишь к псевдооднофазным сплавам со структурой матричного типа, и, как правило, легированным РЗМ. С учетом последнего, в работе напрашивалась более детальная систематизация полученных и данных литературы с позиции более глубокой детализации параметров структурно-фазового состояния известных магниевых сплавов. А именно, более детальной количественной оценки параметров всех фазовых составляющих сплавов, в особенности включений и выделений, с представлением данных о строении межкристаллитных и межфазных границ. Работа была бы еще более выигрышной, если бы удалось проследить и детализировать эволюцию структуры и фазового состава при выбранных режимах обработки сплавов и разделить эффекты структурных и фазовых факторов на кинетику и интенсивность КРН. Тем более общепринято считать, что вторые фазы играют доминирующую роль в коррозионном поведении магниевых сплавов, начиная с того, что они являются местами предпочтительного формирования очагов и заканчивая тем, что именно они во-многом контролируют развитие трещин.

4. Из диссертации хотелось бы четче понять, как и за счет чего огромный массив полученных экспериментальных данных и выводов может обеспечить повышение достоверности прогнозов коррозионного поведения исследованных и сплавов других систем. Как и сформулированные рекомендации по оптимизации структуры сплавов с целью придания им нового качества в виде улучшения комплекса свойств, определяющих их долговечность и ресурс при работе на воздухе и в агрессивных средах. Последнее крайне актуально для изделий медицинской техники.

5. Сделанный вывод о том, что «для снижения эффекта коррозионного растрескивания под напряжением рекомендуется использовать сплавы с повышенной стойкостью к общей коррозии» напрашивается исходя из общих соображений, и в рамках настоящей работы, к сожалению, декларативен, так как не имеет достаточного анализа и обоснования.

Приведенные замечания ни в коей мере не снижают научной ценности и практической значимости диссертационной работы и являются больше пожеланиями к успешному ее продолжению.

Считаю, что диссертация Полуянова Виталия Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных лично автором и с участием коллег и научного руководителя экспериментальных исследований предложены новые трактовки и подходы для решения важной научно-технической задачи – управления коррозионным растрескиванием под напряжением магниевых сплавов. Так же считаю, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, и степени достоверности результатов, работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 11.09.2021), а её автор Полуянов Виталий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. «Материаловедение»

Официальный оппонент, заведующий лабораторией
«Материаловедение и технологии легких сплавов»
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт проблем
сверхпластичности металлов» Российской академии
наук (г. Уфа), доктор технических наук, с.н.с.

Маркушев Михаил Вячеславович

450001 г.Уфа, ул. С. Халтурина 39

Институт Проблем Сверхпластичности Металлов РАН (ИПСМ РАН)
Лаборатория 08

Я, Маркушев Михаил Вячеславович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Полуянова Виталия Александровича.

24 января 2022 года

Подпись М.В. Маркушева удостовер
Начальник ОК ИПСМ РАН

Маркушев Михаил Вячеславович

Соседкина Татьяна Павловна