

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ В ХОДЕ ПРЕРЫВИСТОЙ  
ПОЛЗУЧЕСТИ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА© 2019 г. А. А. Шибков<sup>1,\*</sup>, А. А. Денисов<sup>1</sup>, М. Ф. Гасанов<sup>1</sup>, А. Е. Золотов<sup>1</sup>, М. А. Желтов<sup>1</sup><sup>1</sup> Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

\* E-mail: shibkov@tsu.tmb.ru

Поступила в редакцию 08.08.2018 г.

После доработки 08.08.2018 г.

Принята к публикации 06.11.2018 г.

Экспериментально установлено, что прерывистая ползучесть алюминий-магниевого сплава АМг6, деформируемого в водной среде, сопровождается дискретной электрохимической эмиссией – скачками электродного потенциала образца, возникающими одновременно со скачками механического напряжения в ходе развития макроскопической ступени на кривой ползучести. С использованием высокоскоростной видеосъемки установлено, что скачок электродного потенциала происходит одновременно с зарождением и начальной быстрой стадией расширения полосы деформации. Обсуждается возможный механизм возникновения скачков электродного потенциала в условиях прерывистой ползучести алюминиевого сплава.

DOI: 10.1134/S0023476119050187

## ВВЕДЕНИЕ

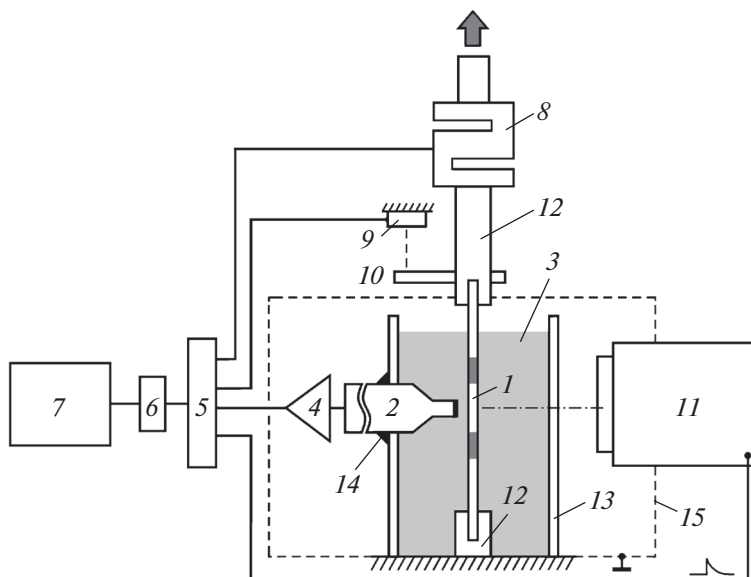
Промышленные алюминий-магниевого сплавы с содержанием магния 2–6% демонстрируют прерывистое пластическое течение как при активном деформировании с заданной скоростью деформации  $\dot{\epsilon}_0 = \text{const}$  – эффект Портевена–Ле Шателье (ПЛШ) [1–3] или с заданной скоростью нагружения  $\dot{\sigma}_0 = \text{const}$  – эффект Савара–Массона [4, 5], так и в условиях ползучести  $\sigma_0 = \text{const}$  [6, 7]. В [7] установлено, что при напряжении ползучести, превышающем условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , через некоторое время после приложения нагрузки образец сплава АМг6 теряет механическую устойчивость в результате спонтанного зарождения и последующего распространения полос макролокализованной деформации, которые вызывают развитие деформационной ступени амплитудой несколько процентов на кривой ползучести. Исследования динамики деформационных полос с помощью высокоскоростной видеосъемки в оптическом и ИК-диапазонах показали, что начальная “быстрая” стадия эволюции полосы сопровождается эмиссией теплового поля [8–10] и характерными сигналами акустической [11–13] и электромагнитной [14] эмиссии. В [15] сообщалось о скачках электродного потенциала алюминий-магниевого сплава А3010, деформируемого в морской воде в условиях проявления эффекта ПЛШ. В настоящей работе обнаружена скачкообразная составляющая в полосе частот 10 Гц–10 кГц электродного потенциала поверх-

ности алюминий-магниевого сплава АМг6, деформируемого в дистиллированной воде в условиях прерывистой ползучести, и установлена ее связь с динамикой деформационных полос.

## МЕТОДИКА

Плоские образцы промышленного алюминий-магниевого сплава АМг6 (Al–6.03 мас. % Mg–0.5 мас. % Mn) в форме двухсторонних лопаток с размерами рабочей части  $6 \times 3 \times 0.5$  мм были вырезаны машинным способом из листового проката после холодной прокатки (степень обжатия 0.3). Режим термообработки и методика испытания на прерывистую ползучесть описаны в [6]. Испытания проводили при напряжении ползучести  $\sigma_0 = 280–310$  МПа, значительно превышающем условный предел текучести в поликристаллическом отожженном сплаве АМг6 ( $\sigma_{0,2} = 155$  МПа). Деформационный скачок – ступень на кривой ползучести амплитудой  $\sim 1–5\%$  – спонтанно возникает спустя время  $\tau = 30–60$  с после приложения постоянной нагрузки. Схема экспериментального устройства для исследования *in situ* динамики деформационных полос синхронно с измерением электродного потенциала и сигналов датчиков усилия и положения представлена на рис. 1.

Электрохимическая ячейка представляет собой гальваническую цепь, состоящую из деформируемого растяжением плоского образца  $l$  алю-



**Рис. 1.** Схема экспериментального устройства: 1 – рабочая часть плоского образца, 2 – электрод сравнения, 3 – водный раствор электролита, 4 – импульсный предусилитель, 5 – коммутатор, 6 – АЦП, 7 – компьютер, 8 – датчик усилия, 9 – лазерный датчик положения, 10 – зеркало, 11 – скоростная видеокамера, 12 – диэлектрические захваты, 13 – стеклянная кювета, 14 – герметик, 15 – экранирующий корпус.

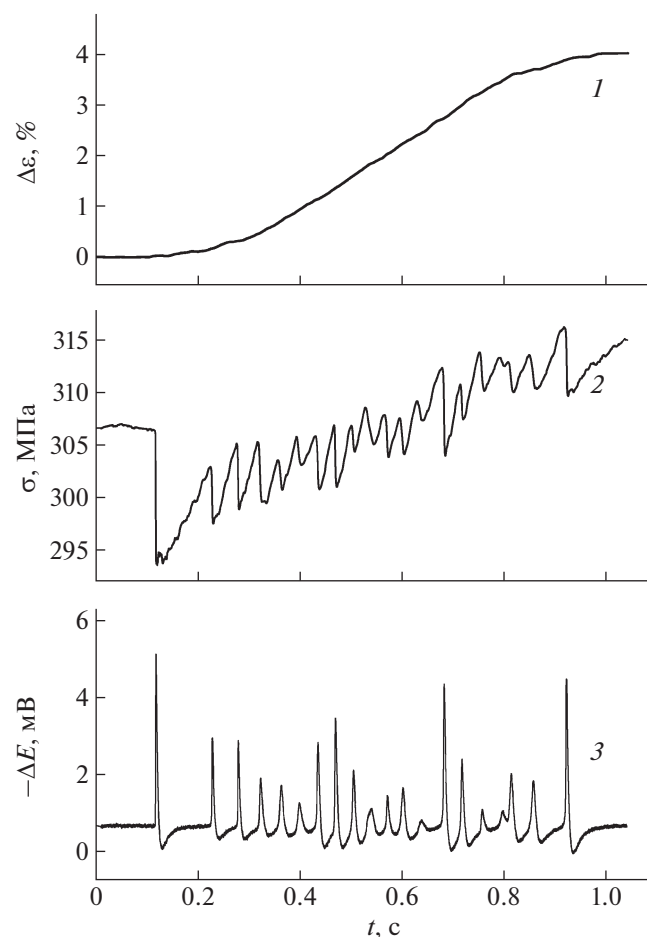
миний-магниевого сплава, стандартного хлор-серебряного электрода сравнения 2 марки ЭСР-10101, установленного на расстоянии 3 мм от центра рабочей части образца, и водного раствора электролита 3, в качестве которого использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72, удельное сопротивление  $\rho = 2 \times 10^5$  Ом·см). Канал регистрации электрического сигнала (скачков электродного потенциала) состоит из импульсного предусилителя 4 ( $R_0 = 5 \times 10^9$  Ом,  $C_0 = 20$  пФ, полоса пропускания 10 Гц–10 кГц), коммутатора 5, аналого-цифрового преобразователя (АЦП) 6 и компьютера 7. При такой схеме измерения электродного потенциала фильтруется его постоянная составляющая, а регистрируется только нестационарная (скачкообразная) составляющая в полосе частот (~10 Гц–10 кГц), соответствующая характерным временам в эволюции деформационных полос (~0.1–100 мс [6, 7, 16, 17]), включая время зарождения и поперечного распространения зародыша полосы (~0.3–3 мс [16, 17]), длительность быстрой стадии расширения полосы (~3–10 мс) и медленной стадии расширения полосы (~10–100 мс [6, 7]).

В ходе развития механической неустойчивости система машина–образец может частично разгружаться, что регистрируется в виде серии скачков разгрузки [6, 7]. Для их регистрации использовали датчик усилия 8 марки Zemic НЗ-С3-100 kg-3В чувствительностью 1.5 мкВ/Н. Прерывистую кривую ползучести записывали с помощью лазерного триангуляционного датчика положе-

ния 9 фирмы Riftec, позволяющего измерять деформацию образца с точностью 1.5 мкм с использованием зеркала 10, укрепленного на подвижном штоке испытательной машины. Динамику деформационных полос исследовали с помощью скоростной видеосъемки цифровой видеокамерой 11 фирмы Photron (FASTCAM Mini UX50/100) со скоростью от 1 до 10 тысяч кадр/с. Видеофильмы обрабатывали с помощью компьютерной программы вычитания последовательных цифровых кадров для контрастирования изображений деформационных полос [5]. Структуру поверхности образца в области выхода деформационной полосы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin фирмы Carl Zeiss.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

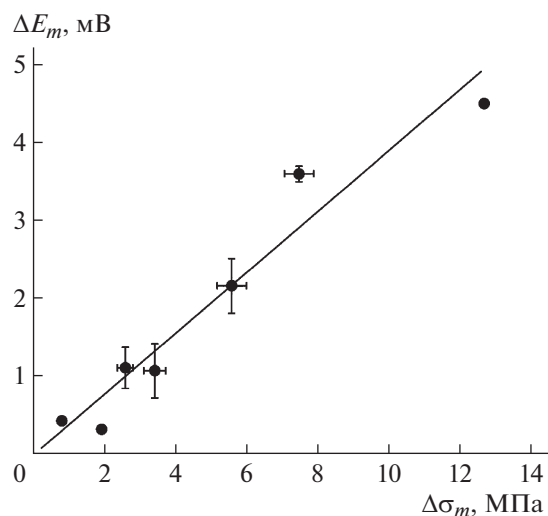
*Скачкообразный электрохимический отклик на прерывистую ползучесть.* На рис. 2 представлены результаты синхронной записи датчиков деформации 1 (деформационный скачок), усилия 2 (силовой отклик) и электродного потенциала 3 (электрохимический отклик) в ходе развития деформационного скачка в образце сплава АМгб, деформируемого в дистиллированной воде в условиях ползучести при напряжении  $\sigma_0 = 307$  МПа. Деформационный скачок амплитудой 4% спонтанно возникает на кривой ползучести спустя ~40 с после приложения постоянной нагрузки. Длительность переднего фронта деформационного скачка  $\Delta \epsilon(t)$  обычно составляет 0.5–0.6 с, а



**Рис. 2.** Синхронная запись скачка деформации  $\Delta\varepsilon$  (1) и прерывистых силового  $\sigma$  (2) и электрохимического  $\Delta E$  (3) откликов на деформационный скачок при ползучести сплава АМг6 в дистиллированной воде;  $\sigma_0 = 307$  МПа,  $T = 300$  К.

форма скачка близка к сигмоидальной логистической кривой. Скачок деформации, как видно из рис. 2, сопровождается сложным силовым откликом, представляющим собой последовательность скачков разгрузки механической системы машина–образец.

Каждый такой скачок разгрузки, как следует из [7], связан с формированием одной (реже – нескольких) полосы локализованной деформации. Из рис. 2 видно, что каждый скачок разгрузки сопровождается отрицательным скачком электродного потенциала  $-\Delta E$  синхронно с точностью до десятой доли миллисекунды, а средняя амплитуда скачков электродного потенциала  $\Delta E_m$  линейно растет с ростом средней амплитуды скачков разгрузки  $\Delta\sigma_m$  (рис. 3). Это означает, что отрицательные скачки электродного потенциала характеризуют пластическую неустойчивость алюминиевого сплава, деформируемого в водной среде.

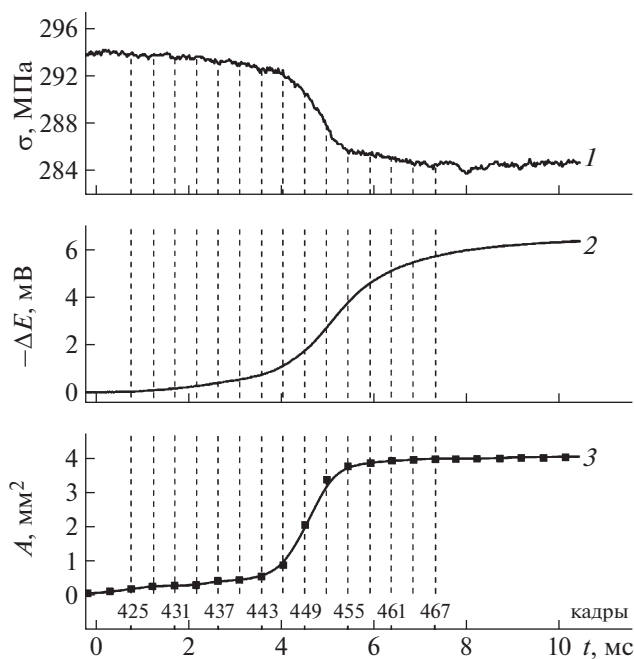


**Рис. 3.** Зависимость амплитуды скачка электродного потенциала  $\Delta E_m$  от амплитуды скачка разгрузки  $\Delta\sigma_m$  в ходе развития деформационного скачка на кривой ползучести образца сплава АМг6.

Наблюдаемая последовательность дискретных скачков электродного потенциала аналогична дискретным сигналам акустической и электромагнитной эмиссии, которые также сопровождают прерывистую деформацию металлических сплавов [12–14]. По аналогии скачки электродного потенциала естественно называть *дискретной электрохимической эмиссией (ЭХЭ)*, которая характеризует нестационарный электрохимический отклик на прерывистую деформацию алюминиевого сплава в водном растворе электролита.

Возникновение деформационных скачков и скачков разгрузки принято связывать с формированием полос локализованной деформации. Поэтому следующий шаг состоял в исследовании *in situ* взаимосвязи процессов зарождения и распространения деформационных полос на поверхности алюминиевого сплава с сигналами ЭХЭ.

*Исследование in situ корреляции скачка электродного потенциала с динамикой деформационной полосы.* Динамику деформационных полос исследовали на основе анализа данных высокоскоростной видеосъемки поверхности деформируемого сплава АМг6 и синхронной записи дискретных сигналов ЭХЭ. По данным видеосъемки строили временную зависимость площади полосы, т.е. площади  $A$ , заключенной между границами полосы. На рис. 4 представлены временные зависимости напряжения  $\sigma(t)$ , величины сигнала ЭХЭ  $\Delta E(t)$  и площади полосы  $A(t)$  в ходе развития деформационного скачка в условиях ползучести сплава АМг6, а на рис. 5 показан фрагмент видеопленки эволюции данной деформационной полосы. Как видно из рисунков, зарождение и поперечный рост тонкой, толщиной  $\sim 10$ – $50$  мкм, по-



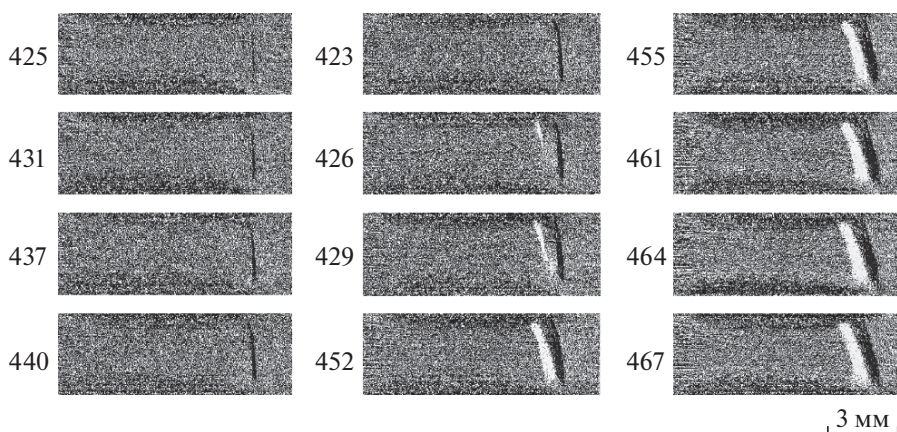
**Рис. 4.** Синхронная запись скачка разгрузки  $\sigma$  (1), электрохимического отклика  $\Delta E$  (2) в ходе развития деформационной полосы (видеофильм развития полосы представлен на рис. 5) и временной зависимости площади полосы  $A$  (3) на поверхности сплава АМг6, деформируемого растяжением в дистиллированной воде в условиях ползучести при напряжении  $\sigma_0 = 294$  МПа.

лосы деформации сопровождается небольшим подъемом сигнала  $-\Delta E$  (кадры 425–443). Резкий рост абсолютной величины сигнала  $\Delta E$  стартует с момента начала резкого расширения полосы (кадр 446) и продолжается в течение 1.4 мс (кадры 446–455). Как видно из рис. 4, временные зависимости сигналов  $\Delta E(t)$  и площади полосы  $A(t)$

хорошо коррелируют, что подтверждается весьма высоким коэффициентом корреляции  $k = 0.9784$  между этими зависимостями, рассчитанными с помощью пакета программ MathCad.

Следовательно, рост абсолютной величины  $\Delta E(t)$  обусловлен непосредственно расширением полосы на поверхности металла, что в свою очередь, как известно, связано с массовым выходом дислокаций на поверхность в ходе развития пластической неустойчивости. Дислокации движутся в плоскости максимальных касательных напряжений, реализуя сдвиговую моду пластической деформации [5]. При движении деформационной полосы через поперечное сечение образца и ее выходе на поверхность одна макроскопическая часть образца сдвигается относительно другой по полосе деформации. В результате разрыва оксидной пленки и образования многочисленных поверхностных ступенек и террас обнажается ювенильная поверхность алюминиевого сплава. Этот вывод подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии участка выхода полосы деформации на поверхность образца (рис. 6). Видны множественные разрывы оксидной пленки. Анализ микрофотографий позволил оценить долю свежей поверхности в этой области, которая достигает 60%.

На свежобразованной поверхности (СОП) алюминия, контактирующего с водой (или водным раствором электролита), формируется двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из растворенных гидратированных ионов  $Al^{3+}$  со стороны электролита и соответствующего избытка электронной плотности со стороны металла [18]. Этот процесс (анодный процесс) вызывает резкий рост электродного потенциала в отрицательную сторону (рис. 2, кривая 3, рис. 4, кривая 2). Одновременно начинается процесс окисления



**Рис. 5.** Результаты компьютерной обработки видеофильма формирования первой деформационной полосы – триггера развития скачка деформации в образце сплава АМг6, деформируемого в условиях ползучести при  $\sigma_0 = 294$  МПа. Числа – номера кадров. Скорость видеосъемки 6400 кадр/с.

(пассивации) СОП кислородом, растворенным в водном растворе электролита, который вызывает разблагораживание, т.е. релаксацию электродного потенциала в положительную сторону до исходного (до скачка) значения (рис. 2, кривая 3).

Отметим, что в момент достижения максимума сигнала ЭХЭ  $\Delta E_m$ , отвечающего развитию деформационной полосы, площадь полосы  $A$  достигает значения около  $4 \text{ мкм}^2$  (рис. 4, кривая 3), что на порядок величины меньше площади рабочей поверхности образца. Поэтому измеряемый сигнал представляет собой средний скачок потенциала по поверхности, и значение амплитуды скачка электродного потенциала в области СОП должно быть, по крайней мере, на порядок выше ( $\Delta E_m \sim 30\text{--}60 \text{ мВ}$ ).

Таким образом, предположительно, на переднем фронте скачка электродного потенциала происходит растворение алюминия на СОП, вызванной разрывом оксидной пленки из-за массового выхода на поверхность большого количества дислокаций деформационной полосы, а на заднем фронте, т.е. на спаде, происходит восстановление оксидной пленки на данном участке СОП. Характерные времена процесса растворения металлической поверхности в воде составляют десятые доли миллисекунды [19, 20], а время образования оксидной пленки на поверхности алюминия в воде — десятки миллисекунд [18], что по порядкам величин согласуется с результатами настоящей работы.

Отметим, что качественно аналогичное поведение электродного потенциала наблюдалось в [21] в момент излома (хрупкого разрушения) стального стержня в 3%-ном водном растворе NaCl. Мгновенно (в пределах разрешения метода) возник отрицательный скачок электродного потенциала СОП. Затем электродный потенциал постепенно релаксировал в положительную сторону. Отличие состоит в том, что в рассматриваемом случае СОП образуется не в результате развития магистральной трещины, полностью разрушающей образец, а в результате разрыва оксидной пленки при выходе на поверхность полосы деформации, которая представляет собой локальную область высокоскоростной интенсивной пластической деформации образца.

Как и в случае образования трещины, при выходе полосы деформации на поверхности металла может образовываться “частичная” СОП (по терминологии, предложенной в [22]), когда разрывается только пленка, или “истинная” (ювенильная) СОП, когда помимо разрыва оксидной пленки образуется новая поверхность в результате формирования поверхностных ступенек из-за выхода дислокаций или образования микротрещин. Истинная СОП обладает аномально высокой коррозионной активностью вследствие: от-

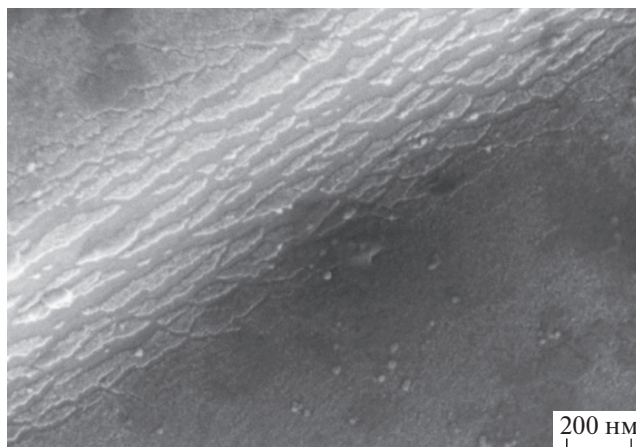


Рис. 6. СЭМ-изображение участка выхода деформационной полосы на поверхность со следами разрыва оксидной пленки.

сутствия защитной пленки; высокой деформационной активации металла; дифферен-эффекта, обусловленного большим значением отношения площади “старой” поверхности к площади СОП; высокой адсорбционной активностью СОП, особенно в отношении к водороду [21, 22].

Таким образом, коллективный выход на поверхность металла большого количества дислокаций деформационной полосы продолжительностью  $\sim 1 \text{ мс}$  приводит к разрыву более хрупкой оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и образованию «истинной» СОП с террасами дислокационных ступенек и кинков [23, 24]. Поскольку растяжение образца происходит в водной среде, то выход на поверхность деформационной полосы вызывает растворение поверхностного слоя алюминиевого сплава и соответственно формирование ДЭС из гидратированных ионов  $\text{Al}^{3+}$  со стороны раствора и избытка электронов со стороны металла. Участок свежесформированной и сильно деформированной поверхности металла, связанный с выходом деформационной полосы, является активным коррозионным центром в течение первых десятков миллисекунд, пока на нем не сформирован новый оксидный слой. Скорость коррозионных процессов на сильно деформированной СОП, как известно [22–24], может на несколько порядков превышать скорость коррозии на поверхности металла в отсутствие внутренних напряжений.

## ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что прерывистая деформация алюминий-магниевого сплава  $\text{AlMg6}$ , погруженного в дистиллированную воду, сопровождается сигналами дискретной электрохимической эмиссии — скачками электродного потенциала образца, возникающими одновре-

менно со скачками разгрузки механической системы машина—образец.

С помощью *in situ*-экспериментов с использованием высокоскоростной видеосъемки установлено, что скачок электродного потенциала деформируемого образца с длительностью переднего фронта  $\sim 1\text{--}3$  мс происходит одновременно с зарождением и начальной быстрой стадией расширения полосы деформации.

Предложен механизм генерирования скачков потенциала деформируемого образца алюминиевого сплава, состоящий в том, что на переднем фронте скачка электродного потенциала происходит растворение алюминия на поверхности, которая образовалась из-за разрыва оксидной пленки в результате массового выхода на поверхность большого количества дислокаций в деформационной полосе, а на заднем фронте скачка электродного потенциала происходит пассивация алюминия вследствие восстановления оксидной пленки на свежесформированной поверхности металла.

Обнаруженные дискретные сигналы ЭХЭ, связанные с динамикой деформационных полос, могут быть использованы для мониторинга и раннего обнаружения полос локализованной деформации вблизи концентраторов напряжения в изделиях и конструкциях из алюминиевых сплавов, эксплуатируемых в водной среде.

Разработка методики экспериментов и исследование электрохимического отклика на прерывистую ползучесть выполнены при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-00773), высокоскоростные исследования *in situ* связи формы сигнала ЭХЭ с динамикой деформационной полосы выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00304). Работа выполнена на оборудовании ЦКП Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Portevin A., Le Chatelier F.* // *Seances Acad. Sci.* 1923. V. 176. P. 507.
2. *Estrin Y., Kubin L.P.* // *Continuum models for materials with microstructure* / Ed. Muhlhaus H.-B. N.Y.: Wiley & Sons, 1995. P. 395.
3. *Yilmaz A.J.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. V. 12. P. 1.
4. *Белл Дж.Ф.* Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Ч. 2. М.: Наука, 1984. 432 с.
5. *Шибков А.А., Золотов А.Е., Михлик Д.В. и др.* // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 8. С. 23.
6. *Шибков А.А., Золотов А.Е., Желтов М.А. и др.* // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. С. 40.
7. *Shibkov A.A., Gasanov M.F., Zheltov M.A. et al.* // *Int. J. Plast.* 2016. V. 86. P. 37.
8. *Криштал М.М.* // *МиТОМ.* 2003. Т. 4. С. 26.
9. *Louche H., Vacher P., Arrieux R.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 404. P. 188.
10. *Ait-Amokhtar H., Fressengeas C., Boudrahem S.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 488. P. 540.
11. *Chmelik F., Ziegenbein A., Neuhauser H., Lukac P.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. V. 324. P. 200.
12. *Шибков А.А., Золотов А.Е., Желтов М.А.* // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 2223.
13. *Шибков А.А., Золотов А.Е.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 1. С. 147.
14. *Шибков А.А., Тумов С.А., Желтов М.А. и др.* // *ФТТ.* 2016. Т. 58. С. 3.
15. *Yilmaz A.* // *Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 3766.
16. *Tong W., Tao H., Zhang N., Hector L.G.* // *Scr. Mater.* 2005. V. 53. P. 87.
17. *Xiang G.F., Zhang Q.C., Liu H.W. et al.* // *Scr. Mater.* 2007. V. 56. P. 721.
18. *Vargel Ch.* Corrosion of aluminium. Oxford: Elsevier Ltd., 2004. 658 p.
19. *Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М.* // *Электрохимия.* 1999. Т. 35. С. 953.
20. *Подобаев А.Н.* // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52. С. 25.
21. *Петров Л.Н.* Коррозия под напряжением. Киев: Высш. шк., 1986. 142 с.
22. *Петров Л.Н., Сопрунюк Н.Г.* Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1991. 216 с.
23. *Розенфельд И.Л., Афанасьев К.И., Маричев В.А.* // *Физ.-хим. механика материалов.* 1980. Т. 6. С. 48.
24. *Lazorenko-Manevich R.M., Podobaev A.N., Sokolova L.A.* // *Protection of metals.* 2004. V. 40. P. 432.