Скоростная чувствительность механических свойств сплава ZK60 с высокой степенью коррозионных повреждений

© 2023

Мерсон Евгений Дмитриевич^{*1}, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий Полуянов Виталий Александрович², кандидат технических наук, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий Мягких Павел Николаевич³, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий Мерсон Дмитрий Львович⁴, доктор физико-математических наук, профессор, директор НИИ прогрессивных технологий Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: Mersoned@gmail.com

¹ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-7063-088X</u> ²ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-0570-2584</u> ³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-7530-9518</u> ⁴ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-5006-4115</u>

Поступила в редакцию 19.09.2022

Принята к публикации 31.10.2022

Аннотация: Существует устойчивое мнение, что водород, поглощаемый магниевыми сплавами в процессе коррозии, может вызывать их коррозионное растрескивание под напряжением. Одним из характерных признаков участия диффузионно-подвижного водорода в механизме разрушения металлов является отрицательная скоростная зависимость степени охрупчивания. В недавних исследованиях было показано, что потеря пластичности образцов сплава ZK60, подвергнутых кратковременному (1,5 ч) воздействию коррозионной среды, действительно уменьшается с ростом скорости деформации. Однако после удаления продуктов коррозии с поверхности образцов скоростная зависимость потери пластичности становится положительной, что свидетельствует об отсутствии водорода в объеме металла. При кратковременной выдержке в коррозионной среде глубокое проникновение водорода в металл могло быть ограничено недостаточным для диффузии водорода временем. В работе исследовано механическое поведение сплава ZK60, подвергнутого более длительной (12 ч) предварительной выдержке в коррозионной среде с последующим испытанием на растяжение в атмосфере воздуха при различных скоростях деформации. Рассмотрено влияние скорости деформирования, длительной выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии на прочность, пластичность, стадии деформационного упрочнения и локализованной деформации, а также на состояние боковой поверхности и изломов образцов. Установлено, что потеря пластичности образцов, выдержанных в течение 12 ч в коррозионной среде, уменьшается с ростом скорости деформирования независимо от того, были удалены продукты коррозии с их поверхности или нет. Показано, что в данном случае отрицательная скоростная зависимость потери пластичности связана не с водородом, растворенным в объеме металла, а с наличием глубоких коррозионных повреждений поверхности образцов. Предложено объяснение влияния коррозионных повреждений на механические свойства и чувствительность этих свойств к изменению скорости деформации.

Ключевые слова: магниевые сплавы; сплав ZK60; коррозионное растрескивание под напряжением; коррозия; скорость деформации; механические свойства.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 18-19-00592.

Для цитирования: Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л. Скоростная чувствительность механических свойств сплава ZK60 с высокой степенью коррозионных повреждений // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 1. С. 56–55. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-1-45-55.

введение

Сплавы на основе магния, обладающие уникальным комплексом механических свойств, являются перспективным конструкционным материалом для многих отраслей промышленности, включая автомобильную, авиакосмическую и другие. Кроме того, магниевые сплавы нашли применение в качестве материала для биорезорбируемых имплантатов, которые могут растворяться в организме человека после выполнения своей функции. Однако серьезным препятствием на пути к более широкому использованию магниевых сплавов в указанных областях является их низкая стойкость к коррозии и коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН).

Разрушение сплавов на основе магния в агрессивных средах может происходить при напряжениях существенно ниже предела текучести [1–3]. Несмотря на то, что на решение проблемы КРН в последнее время направлено много усилий со стороны научного сообщества, многие вопросы, касающиеся природы поведения магния под воздействием коррозионной среды, попрежнему остаются открытыми. В частности, отсутствует единая точка зрения о механизме КРН. Данное

явление развивается в результате одновременного воздействия механической нагрузки и коррозионной среды и может приводить к хрупкому разрушению большинства магниевых сплавов [4-6]. Наиболее распространенной является гипотеза о том, что основной причиной такого охрупчивания является водород, который образуется и проникает в металл в процессе коррозионной реакции [7-9]. В качестве аргумента в пользу данной версии часто приводится тот факт, что магниевые сплавы подвержены так называемому предэкспозиционному коррозионному растрескиванию под напряжением (ПКРН), которое развивается в результате предварительной выдержки металла в коррозионной среде и проявляется в виде снижения его механических свойств и появления хрупкой составляющей в изломе при последующих испытаниях на воздухе [10-12].

Поскольку непосредственно в ходе механических испытаний образец с агрессивной средой не контактирует, наблюдаемое охрупчивание связывают с водородом, попавшим в металл в процессе предварительной выдержки в коррозионном растворе [13-15]. Данное явление было обнаружено во многих магниевых сплавах, которые выдерживались в коррозионных средах различного состава [16-18]. Кроме того, было обнаружено, что падение механических свойств уменьшается с увеличением скорости деформации [19; 20]. Подобный результат расценивается как дополнительное свидетельство участия водорода в механизме ПКРН [20], поскольку отрицательная скоростная зависимость потери пластичности является характерной особенностью многих металлов и сплавов, охрупченных водородом [21; 22]. Объясняется такая зависимость тем, что с повышением скорости деформации меньшее количество водорода успевает диффундировать к вершине трещины, из-за чего ее распространение происходит при более высоком внешнем напряжении, чем в присутствии водорода.

В недавних исследованиях на примере сплавов ZK60 и AZ31 было показано, что если в ходе предварительной выдержки в коррозионной среде поверхность образца не была сильно повреждена в результате анодного растворения, то охрупчивание, связанное с ПКРН, может быть полностью устранено путем удаления продуктов коррозии с поверхности образца перед испытанием на воздухе [19; 23; 24]. При этом газовый анализ образцов с удаленными продуктами коррозии показал, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в их объеме незначительна [23; 24]. Позднее было установлено, что отрицательная скоростная зависимость потери пластичности образцов, выдержанных в коррозионной среде в течение 1,5 ч, становится положительной (такой же, как у образцов, не подвергавшихся выдержке в коррозионной среде) после удаления с поверхности продуктов коррозии [19].

На основе полученных результатов был сделан вывод о том, что основной причиной охрупчивания в результате ПКРН является не водород, растворенный в объеме металла, а охрупчивающие агенты, например водород или остаточная коррозионная среда, находящиеся в слое продуктов коррозии [19; 23; 24]. Однако исследование влияния скорости деформации в работе [19] проводилось на образцах, которые выдерживались в коррозионной среде в течение сравнительно короткого промежутка времени – 1,5 ч. Можно предположить, что за это время водород не успел проникнуть на значительную глубину в объем металла, поэтому после удаления продуктов коррозии он быстро удалился в атмосферу из поверхностного слоя.

В связи с этим целесообразным является проведение исследования влияния скорости деформации на ПКРН сплава ZK60, подвергнутого более длительной выдержке. Важно отметить, что в предыдущих работах было показано, что увеличение времени выдержки в коррозионной среде образцов сплава ZK60 с 1,5 до 12 ч приводит к появлению сильных коррозионных повреждений [23], которые также могут оказывать влияние на механические свойства и их чувствительность к изменению скорости деформации.

Цель работы – прояснение роли водорода и необратимых коррозионных повреждений поверхности в механизме ПКРН сплава ZK60.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования использовали промышленный сплав марки ZK60, полученный методом горячей экструзии. Химический состав сплава, определенный при помощи оптико-эмиссионного спектрометра ARL 4460 (Thermo Fisher Scientific), приведен в таблице 1. Сплав имеет микроструктуру со средним размером зерна α-фазы 3 мкм. Снимки микроструктуры и ее подробное описание приведены в одной из предыдущих работ [25].

Из прутка диаметром 25 мм путем токарной обработки вдоль направления экструзии были вырезаны резьбовые цилиндрические образцы для испытаний на растяжение с рабочей частью размером 6×30 мм. Изготовленные образцы выдерживались в течение 12 ч в водном коррозионном растворе 4 % NaCl + 4 % K₂Cr₂O₇ (такой же раствор использовался в работе [19]) при комнатной температуре (24 °C) без приложения внешнего механического и электрического напряжения. В процессе выдержки с коррозионным раствором контактировала только рабочая часть образцов. После окончания

Таблица 1. Химический состав сплава ZK60, вес. % Table 1. Chemical composition of the ZK60 alloy, % wt.

Mg	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Nd	Si
Основа	0,002	5,417	0,0004	0,471	0,001	0,002	0,005	0,002	0,003	0,003

выдержки образцы извлекались из коррозионной среды и промывались в струе этилового спирта, затем сушились сжатым воздухом. С ряда образцов сразу после выдержки удалялись продукты коррозии путем погружения на 1 мин в стандартный водный раствор С.5.4 ($20 \% \text{ CrO}_3 + 1 \% \text{ AgNO}_3$) по ГОСТ Р 9.907 с последующей промывкой в спирте и сушкой сжатым воздухом. В течение 5 мин после окончания выдержки или удаления продуктов коррозии начинали испытание образцов на растяжение, которое проводилось на воздухе комнатной температуры при постоянных начальных скоростях деформирования в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (от 0,01 до 1 мм/мин) с использованием испытательной машины AG-Xplus (Shimadzu).

Для сравнения аналогичные испытания проводили на образцах в исходном состоянии, не подвергавшихся выдержке в коррозионной среде. После испытания при помощи сканирующего электронного микроскопа SIGMA (Carl Zeiss) проводили анализ изломов и боковых поверхностей разрушенных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Механические свойства

Механические испытания показали (рис. 1), что при одинаковой скорости деформации в результате выдержки в коррозионной среде и прочность, и пластичность образцов сильно снижаются (рис. 1 а, 1 b). При этом механические свойства образцов частично восстанавливаются после удаления продуктов коррозии. Установлено, что с увеличением скорости деформирования относительное удлинение образцов в исходном состоянии значительно уменьшается, а их прочность растет. В то же время пластичность образцов, которые перед испытанием были подвергнуты выдержке



d – потерю прочности образцов сплава ZK60 в разных состояниях

Fig. 1. The effect of strain rate on:

a – the elongation to failure; b – the ultimate tensile strength; c – the loss of ductility;

d – the loss of strength of the ZK60 alloy in different states

в коррозионной среде, практически не меняется с увеличением скорости деформирования независимо от того, удалялись с них продукты коррозии или нет. Прочность образцов, выдержанных в коррозионной среде, растет с увеличением скорости деформирования, но значительно слабее, чем у образцов в исходном состоянии.

Поскольку механические свойства образцов в исходном состоянии сильно меняются в зависимости от скорости деформирования, для оценки скоростной чувствительности степени охрупчивания сплава целесообразно использовать величину потери пластичности и прочности относительно образцов в исходном состоянии при данной скорости деформирования. Установлено, что величина потери пластичности образцов, выдержанных в коррозионной среде, уменьшается с увеличением скорости деформирования, а потеря прочности, наоборот, растет (рис. 1 с, 1 d). Данное утверждение справедливо как для образцов с удаленными продуктами коррозии, так и для тех, с которых продукты коррозии не удалялись.

Внешний вид диаграмм растяжения, полученных в ходе испытания образцов (рис. 2), свидетельствует о том, что уменьшение относительного удлинения образцов в исходном состоянии в результате повышения скорости деформирования происходит главным образом за счет сокращения участка локализованной деформации на диаграмме растяжения, тогда как изменение длины участка деформационного упрочнения выражено гораздо слабее. Данная закономерность наглядно продемонстрирована на рис. 3, где представлены графики изменения длины участков деформационного упрочнения – δ_{SH} и локализованной деформации – δ_l в зависимости от скорости деформирования для образцов, испытанных в разных состояниях. Согласно зависимостям, представленным на рис. 3, δ_l в результате выдержки в коррозионной среде сокращается гораздо сильнее, чем δ_{SH} . Причем после удаления продуктов коррозии δ_{SH} возрастает до уровня, соответствующего образцам в исходном состоянии, тогда как δ_l практически не восстанавливается. Величины δ_{SH} и δ_l для образцов, которые выдерживались в коррозионной среде, слабо зависят от скорости деформирования независимо от того, удалялись продукты коррозии с поверхности образцов или нет. Следует отметить, что для данных образцов с ростом скорости деформирования δ_{SH} немного увеличивается, а δ_l немного снижается.

Анализ изломов и боковых поверхностей

Из рис. 4 a-f следует, что боковая поверхность образцов, которые перед испытанием выдерживались в коррозионной среде, имеет характерный бугристый рельеф, сформированный в результате неравномерного растворения образца в процессе выдержки в коррозионной среде. Для сравнения на рис. 4 д-і представлены снимки боковых поверхностей образцов в исходном состоянии, имеющих принципиально иной рельеф без какихлибо признаков коррозионных повреждений. Важно отметить, что на боковой поверхности образцов, с которых после выдержки в коррозионной среде продукты коррозии не удалялись, присутствуют многочисленные трещины, ориентированные перпендикулярно оси растяжения (рис. 4 а-с). В то же время у образцов, с которых продукты коррозии были удалены, такие трещины отсутствуют (рис. 4 d-f).

Фрактографический анализ показал, что в периферийной области излома образцов, испытываемых после выдержки в среде без удаления продуктов коррозии, присутствует характерная кольцевая зона с морфологией



Рис. 2. Влияние скорости деформирования на диаграммы растяжения образцов сплава ZK60 в разных состояниях **Fig. 2.** The effect of strain rate on the stress-strain diagrams of the ZK60 alloy specimens in different states



Рис. 3. Влияние скорости деформирования на длину участка деформационного упрочнения – δ_{SH} и локализованной деформации – δ_l на диаграммах растяжения образцов сплава ZK60 в разных состояниях **Fig. 3.** The effect of strain rate on the length of strain-hardening – δ_{SH} and localized deformation – δ_l parts of the stress-strain diagrams of the ZK60 alloy specimens in different states

хрупкого разрушения, площадь которой уменьшается с увеличением скорости деформации (рис. 5 а–с). При этом у образцов, с поверхности которых продукты коррозии были удалены перед началом испытания (рис. 5 d–f), так же как и у образцов в исходном состоянии (рис. 5 g–i), изломы полностью вязкие без какихлибо признаков хрупкого разрушения независимо от скорости деформирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученным результатам потеря пластичности, величина которой характеризует степень охрупчивания сплава в результате ПКРН, уменьшается с ростом скорости деформирования у всех образцов, которые выдерживались в коррозионной среде в течение 12 ч, включая те, с которых после выдержки удалялись продукты коррозии. В то же время в одной из наших последних работ показано, что потеря пластичности того же самого сплава после выдержки в коррозионной среде в течение 1,5 ч и последующего удаления продуктов коррозии, напротив, растет с увеличением скорости деформирования [19]. При этом, если продукты коррозии после 1,5 ч выдержки с поверхности образцов не удалялись, потеря пластичности уменьшалась с увеличением скорости деформирования так же, как и после 12 ч выдержки в настоящей работе.

Придерживаясь общепринятой точки зрения, согласно которой отрицательная скоростная зависимость потери пластичности магниевых сплавов при КРН и ПКРН связана с растворенным в них диффузионноподвижным водородом [13; 15; 20], обнаруженное в настоящей и предыдущей [19] работах поведение механических свойств сплава ZK60 в зависимости от скорости деформирования можно ошибочно интерпретировать следующим образом. В результате относительно короткой выдержки в коррозионной среде в течение 1,5 ч водород не успевает проникнуть глубоко в объем металлической матрицы и располагается в поверхностном слое под коркой продуктов коррозии, препятствующих его выходу из образца. Поэтому при сохранении слоя продуктов коррозии на поверхности образцов в процессе испытания на растяжение водород участвует в механизме зарождения и роста хрупких трещин, что в конечном итоге приводит к преждевременному разрушению сплава, снижению его пластичности и появлению в изломе хрупкой зоны. С увеличением скорости деформации уменьшается количество водорода, который успевает продиффундировать к вершине трещины, поэтому потеря пластичности уменьшается. Если же продукты коррозии удаляются с поверхности образцов, то водород быстро десорбируется из поверхностного слоя в атмосферу, что приводит к восстановлению пластичности сплава и качественному изменению зависимости потери его пластичности от скорости деформирования. При более длительной выдержке в коррозионной среде в течение 12 ч водород успевает проникнуть существенно глубже в объем металла и поэтому полностью не удаляется из образцов после снятия продуктов коррозии. По этой причине уменьшение потери пластичности с увеличением скорости деформирования наблюдается как у образцов с удаленными продуктами коррозии, так и у тех, с которых продукты коррозии не удалялись.



Рис. 4. Влияние скорости деформирования (a, d, $g - 5 \cdot 10^{-6} c^{-1}$; b, e, $h - 5 \cdot 10^{-5} c^{-1}$; c, f, $i - 5 \cdot 10^{-4} c^{-1}$) на состояние боковой поверхности образцов, испытанных на растяжение на воздухе: a-c - после выдержки в коррозионной среде;d-f - после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии;<math>g-i - e исходном состоянии. СЭМ Fig. 4. The effect of strain rate (a, d, $g - 5 \cdot 10^{-6} s^{-1}$; b, e, $h - 5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$; c, f, $i - 5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) on the state of the side surface of the specimens tensile-tested in air: a-c - after pre-exposure to the corrosive medium;d-f - after pre-exposure to the corrosive medium and removal of corrosion products;<math>g-i - in the reference state. SEM



Рис. 5. Влияние скорости деформирования (**a**, **d**, **g** – $5 \cdot 10^{-6} c^{-1}$; **b**, **e**, **h** – $5 \cdot 10^{-5} c^{-1}$; **c**, **f**, **i** – $5 \cdot 10^{-4} c^{-1}$) на состояние излома образцов, испытанных на растяжение на воздухе: **a**-**c** – после выдержки в коррозионной среде; **d**-**f** – после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии; **g**-**i** – в исходном состоянии. СЭМ **Fig. 5.** The effect of strain rate (**a**, **d**, **g** – $5 \cdot 10^{-6} s^{-1}$; **b**, **e**, **h** – $5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$; **c**, **f**, **i** – $5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) on the state of the fracture surface of the specimens tensile-tested in air:

a-c – after pre-exposure to the corrosive medium;

d-f-after pre-exposure to the corrosive medium and removal of corrosion products;

g-i – in the reference state. SEM

Важным аргументом против такой интерпретации полученных результатов служит тот факт, что у образцов, с поверхности которых продукты коррозии были удалены после 12 ч выдержки, полностью отсутствует хрупкая зона в изломе и хрупкие вторичные трещины на боковой поверхности независимо от того, при какой скорости деформирования проводилось испытание. Таким образом, изменение потери пластичности этих образцов с ростом скорости деформирования не может быть связано с подавлением механизма хрупкого разрушения, которое является неотьемлемым атрибутом водородной хрупкости. Действительно, в предыдущих работах показано, что концентрация водорода в образцах, которые были выдержаны в коррозионной среде, в том числе в течение 12 ч, и с которых затем были удалены продукты коррозии, незначительна [23; 24]. Было сделано предположение, что основной причиной охрупчивания образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, являются охрупчивающие агенты, например водород или остаточная коррозионная среда, находящиеся в слое продуктов коррозии [19; 23; 24]. Детали этого механизма будут изучены в дальнейших исследованиях. В настоящей же работе целесообразно рассмотреть особенности скоростной зависимости свойств образцов с удаленными продуктами коррозии, в которых данные охрупчивающие агенты однозначно отсутствуют.

Если разрушение образцов с удаленными продуктами коррозии происходит по обычному вязкому механизму, такому же, как у образцов в исходном состоянии, следует ожидать и одинаковый характер зависимости пластичности от скорости деформации для двух данных типов образцов. В частности, именно это и наблюдалось, когда время выдержки составляло 1,5 ч [19]: пластичность образцов как в исходном состоянии, так и после удаления продуктов коррозии уменьшалась с увеличением скорости деформирования, причем у образцов с удаленными продуктами коррозии уменьшение пластичности с ростом скорости деформирования происходило даже сильнее, чем у образцов в исходном состоянии, из-за чего происходило увеличение потери пластичности. Однако, как показывают результаты настоящей работы, в случае выдержки продолжительностью 12 ч при повышении скорости деформации пластичность образцов с удаленными продуктами коррозии практически не меняется.

Можно предположить, что разница в скоростной чувствительности пластичности образцов в исходном состоянии и образцов после выдержки с удаленными продуктами коррозии может быть связана с необратимыми коррозионными повреждениями, степень которых в случае выдержки продолжительностью 12 ч существенно выше, чем после выдержки в течение 1,5 ч. Так, в работе [23] показано, что шероховатость поверхности и уменьшение поперечного сечения образцов сплава ZK60 в результате коррозии после 12 ч выдержки в растворе 4 % NaCl + + 4 % K₂Cr₂O₇ были в 4 раза выше, чем после 1,5 ч.

Уменьшение поперечного сечения образцов в результате выдержки в среде приводит к снижению нагрузки начала пластического течения и максимальной нагрузки до разрушения, что выражается в кажущемся снижении пределов прочности и текучести. Увеличение же шероховатости поверхности, связанное с появлением многочисленных глубоких коррозионных язв, вероятно, существенно облегчает зарождение трещин, что сказывается в основном на пластичности образцов. Как показали результаты анализа диаграмм растяжения, падение пластичности в результате 12 ч выдержки в коррозионной среде происходит в первую очередь из-за сильного сокращения длины участка локализованной деформации δ_l, которая, в отличие от δ_{SH} , не восстанавливается после удаления продуктов коррозии. Хорошо известно, что формирование вязких трещин в металлических материалах происходит за счет слияния пор, появление которых при растяжении гладких образцов происходит после протекания существенной пластической деформации на стадии локализованного течения в области шейки [26]. По-видимому, в образцах, подвергнутых выдержке в коррозионной среде, формирование вязких трещин происходит за счет слияния коррозионных язв, поэтому пластическая деформация для образования пор не требуется и разрушение наступает вскоре после локализации деформации в шейке.

Как показали результаты настоящей работы, уменьшение относительного удлинения образцов в исходном состоянии при увеличении скорости деформирования также происходит главным образом за счет уменьшения δ_l . Следовательно, повышение скорости деформирования не оказывает влияния на относительное удлинение образцов с удаленными продуктами коррозии, поскольку их δ_l уже уменьшена практически до минимума из-за сильных коррозионных повреждений. Следует отметить, что после удаления продуктов коррозии с образцов, которые выдерживались в коррозионной среде в течение 1,5 ч и, соответственно, имели гораздо более слабые коррозионные повреждения, происходило полное восстановление как δ_l , так и δ_{SH} , поэтому увеличение скорости деформирования в этом случае приводило к уменьшению относительного удлинения так же, как у образцов в исходном состоянии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие отрицательной скоростной зависимости потери пластичности при ПКРН магниевых сплавов не всегда является однозначным индикатором участия диффузионно-подвижного водорода в механизме разрушения.

Как показали результаты настоящего исследования, помимо уменьшения пластичности с ростом скорости деформирования происходит увеличение прочности образцов как в исходном состоянии, так и после выдержки и удаления продуктов коррозии. Однако прочность образцов, выдержанных в коррозионной среде, при увеличении скорости деформирования растет гораздо слабее, чем у образцов в исходном состоянии. По этой причине величина потери прочности образцов, выдержанных в коррозионной среде, с ростом скорости деформирования увеличивается.

Различия в скоростной чувствительности прочности у образцов в исходном состоянии и образцов, выдержанных в коррозионной среде, предположительно тоже могут быть связаны с коррозионными повреждениями. Вероятно, с повышением скорости деформации сплав становится более чувствительным к концентраторам напряжений, в роли которых выступают коррозионные язвы. При низкой скорости деформирования они успевают пластически затупляться, что сопровождается релаксацией напряжений вблизи концентраторов, тогда как при высокой скорости эти же язвы остаются сравнительно острыми, из-за чего локальное разрушающее напряжение вблизи них достигается при меньшем внешнем напряжении.

Таким образом, с одной стороны, увеличение скорости деформирования приводит к росту предела прочности из-за затруднения протекания пластической деформации во всем объеме образца. С другой – локальное затруднение пластической деформации вблизи концентраторов напряжений препятствует их затуплению и, как следствие, приводит к уменьшению предела прочности. Поскольку у образцов в исходном состоянии большие концентраторы напряжений отсутствуют, их влияние на величину предела прочности незначительно, и он сильно возрастает при повышении скорости деформирования. При этом при повышении скорости деформирования образцов, выдержанных в коррозионной среде, уменьшение предела прочности, связанное с ростом остроты концентраторов напряжений, компенсирует прирост предела прочности от затруднения пластической деформации по объему образца в целом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Увеличение степени коррозионных повреждений на поверхности образцов сплава ZK60 в результате увеличения длительности их предварительной выдержки в коррозионной среде может приводить к принципиальному изменению скоростной чувствительности механических свойств данных образцов при последующих испытаниях на воздухе.

2. Уменьшение относительного удлинения сплава ZK60 с увеличением скорости деформации происходит в основном за счет сокращения стадии локализованной деформации.

3. Появление глубоких язв и других коррозионных повреждений приводит к сокращению длины участка локализованной деформации на диаграмме растяжения и не оказывает влияния на длину участка деформационного упрочнения.

4. С увеличением скорости деформации относительное удлинение образцов с высокой степенью коррозионных повреждений практически не меняется, а потеря их пластичности по отношению к образцам, которые не подвергались коррозионному воздействию, растет, поскольку стадия локализованной деформации в образцах, поврежденных коррозией, практически отсутствует.

5. Отрицательная скоростная зависимость потери пластичности образцов, с поверхности которых после длительной выдержки в коррозионной среде были удалены продукты коррозии, связана с высокой степенью коррозионных повреждений их поверхности, а не с наличием в их объеме водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dubey D., Kadali K., Panda S., Kumar A., Jain J., Mondal K., Singh S. Comparative study on the stress corrosion cracking susceptibility of AZ80 and AZ31 magnesium alloys // Materials Science and Engineering A. 2020. Vol. 792. Article number 139793. DOI: <u>10.1016/</u> j.msea.2020.139793.
- He L., Yang J., Xiong Y., Song R. Effect of solution pH on stress corrosion cracking behavior of modified AZ80 magnesium alloy in simulated body fluid // Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 261. Article number 124232. DOI: <u>10.1016/j.matchemphys.2021.124232</u>.
- Xiong Y., Shen Y., He L., Yang Z., Song R. Stress corrosion cracking behavior of LSP/MAO treated magnesium alloy during SSRT in a simulated body fluid // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 822. Article number 153707. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2020.153707</u>.
- Xiong Y., Hu X., Weng Z., Song R. Stress Corrosion Resistance of Laser Shock Peening/Microarc Oxidation Reconstruction Layer Fabricated on AZ80 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid // Journal of Materials Engineering and Performance. 2020. Vol. 29. № 9. P. 5750–5756. DOI: <u>10.1007/s11665-020-05076-2</u>.
- Merson E.D., Poluyanov V.A., Myagkikh P.N., Vinogradov A.Yu. Effect of grain size on mechanical properties and hydrogen occluding capacity of pure magnesium and alloy MA14 subjected to stress-corrosion cracking // Letters on Materials. 2020. Vol. 10. № 1. P. 94– 99. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-1-94-99.
- Chen L., Blawert C., Yang J., Hou R., Wang X., Zheludkevich M.L., Li W. The stress corrosion cracking behaviour of biomedical Mg-1Zn alloy in synthetic or natural biological media // Corrossion Science. 2020. Vol. 175. Article number 108876. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2020.108876</u>.
- Gong X., Chen J., Yan H., Xia W., Su B., Yu Z., Yin H. Effects of minor Sr addition on biocorrosion and stress corrosion cracking of as-cast Mg-4Zn alloys // Corrosion. 2020. Vol. 76. № 1. P. 71–81. DOI: <u>10.5006/3341</u>.

- 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. DOI: <u>10.</u> <u>1149/2.023304jes</u>.
- Wang S.D., Xu D.K., Wang B.J., Sheng L.Y., Qiao Y.X., Han E.-H., Dong C. Influence of phase dissolution and hydrogen absorption on the stress corrosion cracking behavior of Mg-7%Gd-5%Y-1%Nd-0.5%Zr alloy in 3.5 wt.% NaCl solution // Corrosion Science. 2018. Vol. 142. P. 185–200. DOI: <u>10.1016/j.corsci.</u> <u>2018.07.019</u>.
- 10. Prabhu D.B., Nampoothiri J., Elakkiya V., Narmadha R., Selvakumar R., Sivasubramanian R., Gopalakrishnan P., Ravi K.R. Elucidating the role of microstructural modification on stress corrosion cracking of biodegradable Mg–4Zn alloy in simulated body fluid // Materials Science and Engineering C. 2020. Vol. 106. Article number 110164. DOI: <u>10.1016/j.msec.2019.110164</u>.
- Bobby K.M., Dietzel W. Pitting-induced hydrogen embrittlement of magnesium-aluminium alloy // Materials and Design. 2012. Vol. 42. P. 321–326. DOI: <u>10.</u> <u>1016/j.matdes.2012.06.007</u>.
- 12. Jiang P., Blawert C., Bohlen J., Zheludkevich M.L. Corrosion performance, corrosion fatigue behavior and mechanical integrity of an extruded Mg4Zn0.2Sn alloy // Journal of Materials Science and Technology. 2020. Vol. 59. P. 107–116. DOI: <u>10.1016/j.jmst.2020.04.042</u>.
- Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Pre-exposure embrittlement and stress corrosion cracking of magnesium alloy AZ31B in chloride solutions // Corrosion. 2014. Vol. 70. № 7. P. 667–677. DOI: 10.5006/1172.
- Chen K., Lu Y., Tang H., Gao Y., Zhao F., Gu X., Fan Y. Effect of strain on degradation behaviors of WE43, Fe and Zn wires // Acta Biomaterialia. 2020. Vol. 113. P. 627–645. DOI: <u>10.1016/j.actbio.2020.06.028</u>.
- Stampella R.S., Procter R.P.M., Ashworth V. Environmentally-induced cracking of magnesium // Corrosion Science. 1984. Vol. 24. № 4. P. 325–341. DOI: <u>10.</u> <u>1016/0010-938X(84)90017-9</u>.
- 16. Song R.G., Blawert C., Dietzel W., Atrens A. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy // Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 399. № 1-2. P. 308–317. DOI: <u>10.1016/j.msea.2005.04.003</u>.
- Wang S.D., Xu D.K., Wang B.J., Sheng L.Y., Han E.H., Dong C. Effect of solution treatment on stress corrosion cracking behavior of an as-forged Mg-Zn-Y-Zr alloy // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. Article number 29471. DOI: <u>10.1038/srep29471</u>.
- Jafari S., Raman R.K.S., Davies C.H.J. Stress corrosion cracking of an extruded magnesium alloy (ZK21) in a simulated body fluid // Engineering Fracture Mechanics. 2018. Vol. 201. P. 47–55. DOI: <u>10.1016/</u> j.engfracmech.2018.09.002.
- 19. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Effect of strain rate and corrosion products on pre-exposure stress corrosion cracking in the ZK60 magnesium alloy // Materials Science and Engineering A. 2022. Vol. 830. Article number 142304. DOI: <u>10.1016/j.msea.2021.142304</u>.
- Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7. № 2. P. 173–178. DOI: 10.1007/BF02644454.
- 21. Merson E.D., Myagkikh P.N., Klevtsov G.V., Merson D.L., Vinogradov A. Effect of Hydrogen Concentra-

tion and Strain Rate on Hydrogen Embrittlement of Ultra-Fine-Grained Low-Carbon Steel // Advanced Structured Materials. 2021. Vol. 143. P. 159–170 p. DOI: 10.1007/978-3-030-66948-5 10.

- 22. Wu X.Q., Kim I.S. Effects of strain rate and temperature on tensile behavior of hydrogen-charged SA508 Cl.3 pressure vessel steel // Materials Science and Engineering A. 2003. Vol. 348. № 1-2. P. 309–318. DOI: <u>10.1016/s0921-5093(02)00737-2</u>.
- 23. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. On the role of pre-exposure time and corrosion products in stress-corrosion cracking of ZK60 and AZ31 magnesium alloys // Materials Science and Engineering A. 2021. Vol. 806. Article number 140876. DOI: <u>10.1016/j.msea.2021.140876</u>.
- 24. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Inhibiting stress corrosion cracking by removing corrosion products from the Mg-Zn-Zr alloy pre-exposed to corrosion solutions // Acta Materiallia. 2021. Vol. 205. Article number 116570. DOI: <u>10.1016/</u> j.actamat.2020.116570.
- 25. Merson E., Myagkikh P., Poluyanov V., Merson D., 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. DOI: <u>10.1016/j.msea.2019.01.107</u>.
- 26. Li H., Fu M. Damage Evolution and Ductile Fracture // Deformation-Based Processing of Materials. Behavior, Performance, Modeling, and Control. 2019. P. 85–136. DOI: <u>10.1016/B978-0-12-814381-0.00003-0</u>.

REFERENCES

- Dubey D., Kadali K., Panda S., Kumar A., Jain J., Mondal K., Singh S. Comparative study on the stress corrosion cracking susceptibility of AZ80 and AZ31 magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2020, vol. 792, article number 139793. DOI: <u>10.1016/</u> j.msea.2020.139793.
- He L., Yang J., Xiong Y., Song R. Effect of solution pH on stress corrosion cracking behavior of modified AZ80 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 261, article number 124232. DOI: <u>10.1016/j.matchemphys.2021.124232</u>.
- Xiong Y., Shen Y., He L., Yang Z., Song R. Stress corrosion cracking behavior of LSP/MAO treated magnesium alloy during SSRT in a simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 822, article number 153707. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2020.153707</u>.
- Xiong Y., Hu X., Weng Z., Song R. Stress Corrosion Resistance of Laser Shock Peening/Microarc Oxidation Reconstruction Layer Fabricated on AZ80 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, vol. 29, no. 9, pp. 5750–5756. DOI: <u>10.1007/s11665-020-05076-2</u>.
- Merson E.D., Poluyanov V.A., Myagkikh P.N., Vinogradov A.Yu. Effect of grain size on mechanical properties and hydrogen occluding capacity of pure magnesium and alloy MA14 subjected to stresscorrosion cracking. *Letters on Materials*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 94–99. DOI: <u>10.22226/2410-3535-2020-1-94-99</u>.
- Chen L., Blawert C., Yang J., Hou R., Wang X., Zheludkevich M.L., Li W. The stress corrosion cracking behaviour of biomedical Mg-1Zn alloy in synthetic or natural biological media. *Corrossion Science*, 2020,

vol. 175, article number 108876. DOI: <u>10.</u> <u>1016/j.corsci.2020.108876</u>.

- Gong X., Chen J., Yan H., Xia W., Su B., Yu Z., Yin H. Effects of minor Sr addition on biocorrosion and stress corrosion cracking of as-cast Mg-4Zn alloys. *Corrosion*, 2020, vol. 76, no. 1, pp. 71–81. DOI: <u>10.5006/3341</u>.
- 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. DOI: <u>10.1149/</u> <u>2.023304jes</u>.
- Wang S.D., Xu D.K., Wang B.J., Sheng L.Y., Qiao Y.X., Han E.-H., Dong C. Influence of phase dissolution and hydrogen absorption on the stress corrosion cracking behavior of Mg-7%Gd-5%Y-1%Nd-0.5%Zr alloy in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science*, 2018, vol. 142, pp. 185–200. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2018.07.019</u>.
- Prabhu D.B., Nampoothiri J., Elakkiya V., Narmadha R., Selvakumar R., Sivasubramanian R., Gopalakrishnan P., Ravi K.R. Elucidating the role of microstructural modification on stress corrosion cracking of biodegradable Mg-4Zn alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*, 2020, vol. 106, article number 110164. DOI: <u>10.1016/j.msec.2019.110164</u>.
- 11. Bobby K.M., Dietzel W. Pitting-induced hydrogen embrittlement of magnesium-aluminium alloy. *Materials and Design*, 2012, vol. 42, pp. 321–326. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2012.06.007</u>.
- Jiang P., Blawert C., Bohlen J., Zheludkevich M.L. Corrosion performance, corrosion fatigue behavior and mechanical integrity of an extruded Mg4Zn0.2Sn alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, vol. 59, pp. 107–116. DOI: <u>10.1016/j.jmst.2020.04.042</u>.
- Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Pre-exposure embrittlement and stress corrosion cracking of magnesium alloy AZ31B in chloride solutions. *Corrosion*, 2014, vol. 70, no. 7, pp. 667–677. DOI: <u>10.5006/1172</u>.
- 14. Chen K., Lu Y., Tang H., Gao Y., Zhao F., Gu X., Fan Y. Effect of strain on degradation behaviors of WE43, Fe and Zn wires. *Acta Biomaterialia*, 2020, vol. 113, pp. 627–645. DOI: <u>10.1016/j.actbio.2020.06.028</u>.
- Stampella R.S., Procter R.P.M., Ashworth V. Environmentally-induced cracking of magnesium. *Corrosion Science*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 325–341. DOI: <u>10.</u> <u>1016/0010-938X(84)90017-9</u>.
- 16. Song R.G., Blawert C., Dietzel W., Atrens A. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 399, no. 1-2, pp. 308–317. DOI: <u>10.1016/j.msea.2005.04.003</u>.
- Wang S.D., Xu D.K., Wang B.J., Sheng L.Y., Han E.H., Dong C. Effect of solution treatment on stress corrosion cracking behavior of an as-forged Mg-Zn-Y-Zr alloy. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, article number 29471. DOI: <u>10.1038/srep29471</u>.
- Jafari S., Raman R.K.S., Davies C.H.J. Stress corrosion cracking of an extruded magnesium alloy (ZK21) in a simulated body fluid. *Engineering Fracture Mechanics*, 2018, vol. 201, pp. 47–55. DOI: <u>10.1016/</u> j.engfracmech.2018.09.002.
- Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Effect of strain rate and corrosion products on pre-exposure stress corrosion cracking in the ZK60 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2022, vol. 830, article number 142304. DOI: <u>10.1016/j.msea.2021.142304</u>.

- Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy. *Metallurgical Transactions A*, 1976, vol. 7, no. 2, pp. 173–178. DOI: <u>10.1007/BF02644454</u>.
- Merson E.D., Myagkikh P.N., Klevtsov G.V., Merson D.L., Vinogradov A. Effect of Hydrogen Concentration and Strain Rate on Hydrogen Embrittlement of Ultra-Fine-Grained Low-Carbon Steel. *Advanced Structured Materials*, 2021, vol. 143, pp. 159–170 p. DOI: <u>10.1007/978-</u> <u>3-030-66948-5_10</u>.
- 22. Wu X.Q., Kim I.S. Effects of strain rate and temperature on tensile behavior of hydrogen-charged SA508 Cl.3 pressure vessel steel. *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol. 348, no. 1-2, pp. 309–318. DOI: <u>10.</u> <u>1016/s0921-5093(02)00737-2</u>.
- 23. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. On the role of pre-exposure time and corrosion products in stress-corrosion cracking of ZK60 and AZ31 magnesium alloys. *Materials Science and*

Engineering A, 2021, vol. 806, article number 140876. DOI: <u>10.1016/j.msea.2021.140876</u>.

- 24. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Inhibiting stress corrosion cracking by removing corrosion products from the Mg-Zn-Zr alloy pre-exposed to corrosion solutions. *Acta Materiallia*, 2021, vol. 205, article number 116570. DOI: <u>10.</u> <u>1016/j.actamat.2020.116570</u>.
- 25. Merson E., Myagkikh P., Poluyanov V., Merson D., 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. DOI: <u>10.1016/j.msea.2019.01.107</u>.
- 26. Li H., Fu M. Damage Evolution and Ductile Fracture. Deformation-Based Processing of Materials. Behavior, Performance, Modeling, and Control, 2019, pp. 85–136. DOI: <u>10.1016/B978-0-12-814381-0.00003-0</u>.

Strain rate sensitivity of mechanical properties of the ZK60 alloy with the high degree of corrosion damage

© 2023

Evgeny D. Merson^{*1}, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Vitaly A. Poluyanov², PhD (Engineering), junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Pavel N. Myagkikh³, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Dmitry L. Merson⁴, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),

Professor, Director of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: Mersoned@gmail.com

¹ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-7063-088X</u> ²ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-0570-2584</u> ³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-7530-9518</u> ⁴ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-5006-4115</u>

Accepted 31.10.2022

Received 19.09.2022

Abstract: There is a strong belief that hydrogen absorbed by magnesium alloys during corrosion can cause their stress corrosion cracking. One of the characteristic markers indicating the involvement of diffusible hydrogen into the fracture mechanism of metals is the negative strain rate dependence of the embrittlement degree. Recent studies show that the loss of ductility of the ZK60 alloy specimens subjected to a short-term (1.5 h) pre-exposure in a corrosive medium actually decreases with the increasing strain rate. However, after the removal of corrosion products from the surface of the specimens, the strain rate dependence of the ductility loss becomes positive, which indicates the absence of hydrogen in the bulk of the metal. At short-term exposure in a corrosive environment, the deep penetration of hydrogen into a metal could be limited due to the insufficient time for hydrogen diffusion. The paper studies the mechanical behavior of the ZK60 alloy subjected to a longer (12 h) pre-exposure in a corrosive medium followed by tensile testing in air at various strain rates. The authors consider the effect of strain rate, long-term pre-exposure in a corrosive medium, and subsequent removal of corrosion products on the strength, ductility, stages of work hardening, and localized deformation, as well as on the state of the side and fracture surfaces of specimens. It is established that the ductility loss of the specimens pre-exposed in a corrosive medium for 12 h decreases with the increasing strain rate, regardless of whether the corrosion products have been removed from their surface or not. It is shown that in this case, the negative strain rate dependence of the ductility loss is associated not with hydrogen dissolved in the bulk of a metal but with the presence of severe corrosion damage of the specimens' surface. An explanation for the effect of corrosion damage on the mechanical properties and their strain rate sensitivity is proposed.

Keywords: magnesium alloys; ZK60 alloy; stress corrosion cracking; corrosion; strain rate; mechanical properties.

Acknowledgments: The research was financially supported by the Russian Science Foundation within the scientific project No. 18-19-00592.

For citation: Merson E.D., Poluyanov V.A., Myagkikh P.N., Merson D.L. Strain rate sensitivity of mechanical properties of the ZK60 alloy with the high degree of corrosion damage. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 1, pp. 45–55. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-1-45-55.