Влияние скорости деформирования на механические свойства и характер разрушения сплава AZ31 и технически чистого магния, предварительно выдержанных в коррозионной среде

© 2023

Мерсон Евгений Дмитриевич^{*1}, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий *Полуянов Виталий Александрович*², кандидат технических наук, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий *Мягких Павел Николаевич*³, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий *Мерсон Дмитрий Львович*⁴, 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: https://orcid.org/0000-0001-5006-4115

Поступила в редакцию 15.11.2022

Принята к публикации 02.12.2022

Аннотация: Магниевые сплавы являются перспективными материалами для использования в авиации, автомобилестроении и медицине, однако, вследствие низкой стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН), область их применения ограничена. Для создания сплавов, обладающих высокой стойкостью к КРН, требуется всестороннее изучение природы этого явления. Ранее было высказано предположение, что важную роль в механизме КРН может играть диффузионно-подвижный водород и продукты коррозии, образующиеся на поверхности магния. Однако вклад каждого из этих факторов в охрупчивание магния и его сплавов, вызванное КРН, мало изучен. Поскольку влияние диффузионно-подвижного водорода на механические свойства металлов усиливается с уменьшением скорости деформирования, актуальной задачей является исследование скоростной чувствительности восприимчивости сплавов магния к КРН. В настоящей работе исследовались технически чистый магний в литом состоянии и сплав AZ31: изучалось влияние скорости деформирования в диапазоне от 5·10⁻⁶ до 5·10⁻⁴ с⁻¹ на механические свойства, состояние боковой поверхности и излома материалов до и после выдержки в коррозионной среде и после удаления продуктов коррозии. Установлено, что предварительная выдержка в коррозионной среде приводит к охрупчиванию сплава AZ31, но не влияет на механические свойства и характер разрушения чистого магния. Обнаружено, что охрупчивание сплава АZ31, вызванное предварительной выдержкой в коррозионной среде, проявляется в полной мере только при низкой скорости деформирования и только в том случае, если на поверхности образцов присутствует слой продуктов коррозии. Показано, что изменение скорости деформирования оказывает незначительное влияние на свойства чистого магния. Сделан вывод о том, что основной причиной охрупчивания сплава AZ31 после выдержки в коррозионной среде является слой продуктов коррозии, который, предположительно, содержит охрупчивающие агенты, такие как водород и остаточная коррозионная среда.

Ключевые слова: магниевые сплавы; AZ31; магний; коррозионное растрескивание под напряжением; коррозия; скорость деформирования; 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. Влияние скорости деформирования на механические свойства и характер разрушения сплава AZ31 и технически чистого магния, предварительно выдержанных в коррозионной среде // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 3. С. 71–82. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-3-65-7.

введение

Воздействие коррозионной среды на металл, к которому приложено внешнее или внутреннее механическое напряжение, облегчает зарождение и распространение трещин. Данное явление, называемое коррозионным растрескиванием под напряжением (КРН), является распространенной причиной внезапного разрушения элементов промышленного оборудования и конструкций, а также других металлических изделий, работающих в условиях контакта с агрессивной средой. В лучшем случае выход из строя той или иной детали становится причиной экономических потерь, например связанных с мероприятиями по остановке производства и ремонту, а в худшем – приводит к техногенным катастрофам, нередко сопровождающимся человеческими жертвами. Данному пагубному явлению подвержено большинство конструкционных металлов и сплавов, включая углеродистые и нержавеющие стали, сплавы на основе меди, титана, алюминия, магния, а также многие другие. Проблеме КРН магниевых сплавов уделяется в последнее время особое внимание. Поскольку данные материалы обладают наивысшей удельной прочностью среди известных конструкционных сплавов, они представляют большой интерес для авиа- и автомобилестроения, а также других отраслей промышленности, в которых вес продукции является одним из важнейших параметров. Однако условия эксплуатации большого количества транспортных средств, в том числе наземных и воздушных, являются благоприятными для развития КРН, так как подразумевают контакт нагруженных деталей с агрессивными средами, например соленой водой или влажным воздухом.

Кроме того, активно развивается направление использования магниевых сплавов в медицинских биорезорбируемых имплантатах, способных растворяться в организме человека, не причиняя ему вреда. Применение данных изделий, например, в виде пластин и винтов для скрепления отломков костей при переломах, позволяет избежать повторной операции, которая обычно требуется после завершения лечения для извлечения традиционных нерастворимых временных имплантатов из титана или нержавеющих сталей. Вживленный имплантат постоянно испытывает статические и знакопеременные нагрузки, находясь в агрессивной по отношению к магнию естественной внутренней среде человеческого организма. Поскольку по мере растворения изделия его сечение постепенно уменьшается, такие условия эксплуатации сопряжены с особенно высоким риском преждевременного хрупкого разрушения имплантата по причине КРН.

Таким образом, получение магниевых сплавов с повышенной стойкостью к КРН является актуальной задачей, решение которой требует всестороннего изучения природы данного явления. В вопросе выбора подходов формирования микроструктуры, обладающей высокой сопротивляемостью КРН, ключевое значение имеет понимание механизмов зарождения и распространения трещин в коррозионной среде. Во многих работах было показано, что зарождение трешин при КРН происходит на вытянутых коррозионных язвах, которые формируются путем локального анодного растворения магния [1; 2]. Однако единое мнение о механизме дальнейшего распространения трещины в настоящие время отсутствует. Большинство исследователей склонны считать, что рост трещин в магниевых сплавах в условиях КРН контролируется диффузионно-подвижным водородом, который проникает в металл в результате катодной реакции восстановления водорода, протекающей на поверхности магния в водных коррозионных растворах [3; 4]. В пользу данной версии приводятся следующие аргументы. Вопервых, с помощью газового анализа было экспериментально показано, что выдержка в коррозионной среде приводит к росту концентрации водорода в чистом магнии [5], а также в сплавах Mg-7,5%Al [6], AZ31 и ZK60 [5; 7]. Во-вторых, установлено, что чистый магний [8], а также ряд магниевых сплавов, включая AZ31 [7], AZ91 [9], AZ80 [10], ZK21 [11], ZK60 [7], Mg-2Zn-1Nd-0,6Zr [12] и др. [13–15] претерпевают охрупчивание, называемое предэкспозиционным КРН (ПКРН), которое проявляется при растяжении на воздухе, если перед испытанием образцы этих материалов были выдержаны в коррозионной среде. В-третьих, степень охрупчивания в результате ПКРН уменьшается с увеличением скорости деформации [16], что является одним из характерных признаков водородной хрупкости многих металлов и сплавов, например сталей и алюминиевых сплавов [17; 18]. В-четвертых, так же, как и водородная хрупкость, ПКРН магниевых сплавов может быть частично или полностью устранено путем вылеживания образцов на воздухе или в вакууме при комнатной или повышенной температуре после выдержки в коррозионной среде [19; 20].

На первый взгляд, отмеченные особенности КРН и ПКРН магниевых сплавов действительно весьма схожи с особенностями водородной хрупкости, наблюдаемыми в других металлах, что натолкнуло многих исследователей на мысль об аналогии механизмов, управляющих этими явлениями. Тем не менее результаты ряда последних работ показали, что КРН и ПКРН магниевых сплавов могут развиваться и в отсутствие диффузионноподвижного водорода в их объеме. Так, в работах [5; 7] установлено, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в образцах чистого магния, а также сплавов AZ31 и ZK60, которые подвергались испытаниям на ПКРН или выдержке в коррозионной среде, была ничтожно мала, если перед газовым анализом с их поверхности были удалены продукты коррозии (чего в более ранних работах не делалось). Более того, было установлено, что удаление слоя продуктов коррозии с образцов сплавов AZ31 и ZK60, выдержанных в коррозионной среде, приводит к полному восстановлению их механических свойств и устранению каких-либо признаков ПКРН, включая отрицательную скоростную зависимость потери пластичности у сплава ZK60 [7; 16]. Таким образом, было доказано, что ключевую роль в механизме ПКРН может играть слой продуктов коррозии, образующийся на поверхности сплава при взаимодействии с коррозионной средой. В [16] было сделано предположение, что данный слой выполняет роль контейнера для «охрупчивающих агентов», а именно водорода и остаточной коррозионной среды, которые в процессе роста трещины могут диффундировать по объему трещины к ее вершине, способствуя таким образом ее распространению. Наличие коррозионной среды, как и водорода, в слое продуктов коррозии в сплаве ZK60 было экспериментально подтверждено в работе [20].

В то же время подавление ПКРН магниевых сплавов с ростом скорости деформирования, вероятно, указывает на тот факт, что скорость роста трещины ограничивается скоростью диффузии охрупчивающих агентов от поверхности к вершине этой трещины. Однако исследований влияния скорости деформирования на ПКРН магниевых сплавов, особенно после удаления продуктов коррозии, почти не проводилось. Фактически, на сегодняшний день в литературе данные такого рода приведены только для сплава ZK60 [16]. Поэтому для повышения достоверности результатов, полученных в предыдущих работах, и выводов о механизмах КРН и ПКРН, сделанных на их основе, требуется проведение аналогичных испытаний на других магниевых сплавах, а также на чистом магнии.

Цель работы – прояснение природы предэкспозиционного коррозионного растрескивания под напряжением магниевых сплавов путем исследования влияния скорости деформирования и продуктов коррозии на механические свойства и поверхность излома сплава AZ31 и технически чистого магния.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на образцах технически чистого магния в литом состоянии и образцах промышленного сплава AZ31 в виде горячекатаного листа. Химический состав указанных материалов, приведенный в таблице 1, был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра ARL 4460 (Thermo Fisher Scientific). Средний размер зерна чистого магния и α-фазы сплава AZ31 составлял 3 мм и 10 мкм соответственно. Микроструктура данных материалов была рассмотрена в предыдущих работах [5].

Цилиндрические резьбовые образцы для испытаний на растяжение с рабочей частью 30×6 мм были изготовлены путем токарной обработки заготовок. Образцы вырезались вдоль направления прокатки (AZ31) или оси слитка (чистый магний). Рабочую часть полученных образцов подвергали выдержке в водном растворе состава 4 % NaCl + 4 % K₂Cr₂O₇ в течение 24 ч. Выдержка в коррозионной среде осуществлялась при комнатной температуре (24 °C) без приложения внешнего механического и электрического напряжения. После извлечения из коррозионного раствора образец промывали струей спирта и сушили сжатым воздухом.

Механические испытания образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, проводили на воздухе при комнатной температуре по схеме одноосного растяжения с постоянной начальной скоростью деформирования 5·10⁻⁶ и 5·10⁻⁴ с⁻¹ (0,01 и 1 мм/мин) при помощи испытательной машины AG-Xplus (Shimadzu). Для сравнения аналогичные испытания проводили на образцах в исходном состоянии, ранее не подвергавшихся выдержке в коррозионной среде, а также на образцах, предварительно выдержанных в коррозионной среде, с поверхности которых сразу после выдержки были удалены продукты коррозии. Удаление продуктов коррозии проводили путем погружения образца на 1 мин в стандартный раствор С.5.4 (20 % CrO₃ + + 1 % AgNO₃) по ГОСТ Р 9.907-2007. После удаления продуктов коррозии образцы промывали в спирте и сушили сжатым воздухом. Исследование изломов и боковых поверхностей образцов после механических испытаний проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JCM-6000 (JEOL).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Механические свойства

В результате проведенных экспериментов установлено, что увеличение скорости деформирования образцов сплава AZ31 в исходном состоянии приводит к снижению их пластичности и увеличению прочности (рис. 1 a, 1 b, 2 а). Как показали испытания при низкой скорости деформирования, предварительная выдержка образцов данного сплава в коррозионной среде приводит к снижению как его прочности, так и пластичности (рис. 1 а, 1 b, 2 а). Однако при высокой скорости деформирования падение механических свойств после коррозионного воздействия не проявляется. Кроме того, полное восстановление механических свойств сплава происходит, если после выдержки в коррозионной среде с поверхности образцов удалить продукты коррозии. Данный эффект наблюдается как при низкой, так и при высокой скоростях деформирования.

Пластичность исходных образцов чистого магния практически не зависит от скорости деформирования, а прирост прочности с увеличением скорости деформирования выражен существенно слабее, чем у сплава AZ31 (рис. 1 с, 1 d, 2 b). Предварительная выдержка в коррозионной среде не оказывает существенного влияния на пластичность чистого магния, но приводит к незначительному снижению его прочности, которое немного усиливается с увеличением скорости деформирования. Интересно, что пластичность образцов чистого магния с удаленными продуктами коррозии заметно ниже, чем у образцов в исходном состоянии и образцов, выдержанных в коррозионной среде, с поверхности которых продукты коррозии не удалялись.

Анализ изломов и боковых поверхностей

На боковой поверхности образцов сплава AZ31 (рис. 3), испытанных на растяжение в исходном состоянии, наблюдается большое количество мелких вязких трещин, ориентированных поперек оси растяжения (рис. 3 a, 3 d). Данные трещины образуются вдоль бороздок, сформированных резцом на поверхности металла в процессе токарной обработки. На поверхности образцов, которые были подвергнуты выдержке в коррозионной среде с последующим испытанием на растяжение при низкой скорости деформирования, также присутствует большое количество трещин, которые, однако, существенно крупнее и имеют более хрупкий характер по сравнению с трещинами на исходных образцах (рис. 3 b). После испытания при высокой скорости деформирования у образцов аналогичного типа таких крупных трещин практически не наблюдается (рис. 3 е). На поверхности образцов, с которых перед испытанием были удалены продукты коррозии, крупные трещины присутствуют, но их количество существенно меньше, чем у образцов, которые испытывались после выдержки в среде без удаления продуктов коррозии (рис. 3 с).

Фрактографический анализ (рис. 4) показал, что изломы исходных образцов сплава AZ31 имеют полностью

Таблица 1. Химический состав сплава AZ31 и технически чистого магния, вес. % Table 1. Chemical composition of the AZ31 alloy and technically pure magnesium, % wt.

Материал	Mg	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Nd	Si
AZ31	Основа	4,473	0,887	0,0015	-	0,002	0,003	0,312	0,017	0,007	0,008
Чистый магний	Основа	0,005	_	0,0002	_	0,067	_	0,002	0,009	0,001	0,003



Puc. 1. Влияние скорости деформирования на деформацию до разрушения (a, c) и предел прочности (b, d)
образцов сплава AZ31 (a, b) и технически чистого магния (c, d) в исходном состоянии, после выдержки в коррозионной среде и после выдержки в коррозионной среде с последующим удалением продуктов коррозии
Fig. 1. The effect of strain rate on elongation to failure (a, c) and ultimate tensile strength (b, d) of the AZ31 alloy specimens (a, b) and technically pure magnesium specimens (c, d) in the reference state, after the pre-exposure to a corrosive medium, and after the pre-exposure to a corrosive medium followed by the removal of corrosion products

вязкий характер независимо от скорости деформирования (рис. 4 a, 4 d). На поверхности разрушения образцов, испытанных при низкой скорости деформирования и после предварительной выдержки в коррозионной среде, помимо доминирующей вязкой составляющей присутствуют множественные области хрупкого разрушения, которые всегда располагаются в периферийной части излома и непосредственно примыкают к боковой поверхности образца (рис. 4 b). Одна из таких хрупких областей обведена рамкой (область «А» на рис. 4 b) и представлена при большем увеличении на рис. 5 а.

На поверхности разрушения образцов с удаленными продуктами коррозии, испытанных при низкой скорости деформирования, также присутствует небольшое количество подобных участков хрупкого разрушения (рис. 4 с и 5 b), однако их количество существенно меньше, чем у образцов, с которых продукты коррозии не удалялись. Изломы всех образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде и испытанных при высокой скорости деформирования, полностью вязкие и не содержат участков хрупкого разрушения независимо от того, удалялись с них продукты коррозии или нет (рис. 4 d–f).

На боковой поверхности образцов чистого магния, испытанных в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде, в том числе с последующим удалением продуктов коррозии, присутствуют крупные трещины и многочисленные полосы скольжения (рис. 6). Кроме того, на поверхности образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, также наблюдается сетка мелких трещин (рис. 6 е и 7 а). Интересно, что на поверхности образцов с удаленными продуктами коррозии присутствует большое количество коррозионных язв (рис. 6 с, 6 f и 7 b), которые не наблюдаются на поверхности образцов, испытанных сразу после выдержки в коррозионной среде (без удаления продуктов коррозии). Принципиального влияния скорости деформирования на внешний вид боковой поверхности образцов чистого магния в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде не выявлено.

Поверхность разрушения всех образов чистого магния имеет схожее строение независимо от скорости деформирования и типа образцов (рис. 8). Во всех случаях излом представлен преимущественно фасетками с трубчатым рельефом. Встречаются гладкие фасетки без выраженного рельефа.



Рис. 2. Влияние скорости деформирования на диаграммы растяжения образцов сплава AZ31 (a) и технически чистого магния (b) в разных состояниях: 1 – исходном; 2 – после предварительной выдержки в коррозионной среде; 3 – после предварительной выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии
Fig. 2. The effect of strain rate on the stress-strain diagrams of the AZ31 alloy specimens (a) and technically pure magnesium specimens (b) in different states: 1 – reference state; 2 – after the pre-exposure to a corrosive medium; 3 – after the pre-exposure to a corrosive medium and the removal of corrosion products



Рис. 3. Внешний вид боковой поверхности образцов сплава AZ31, испытанных на растяжение на воздухе: **a**, **d** – в исходном состоянии; **b**, **e** – после выдержки в коррозионной среде; **c**, **f** – после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии при: **a**–**c** – низкой (5·10⁻⁶ c⁻¹); **d**–**f** – высокой (5·10⁻⁴ c⁻¹) скоростях деформирования. Снимки получены при помощи СЭМ

Fig. 3. The appearance of the side surface of the AZ31 alloy specimens tensile-tested in air: **a**, **d** – in the reference state; **b**, **e** – after the pre-exposure to a corrosive medium; **c**, **f** – after the pre-exposure to a corrosive medium and the removal of corrosion products: **a**–**c** – at a low $(5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1})$ strain rate; **d**–**f** – at a high $(5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ strain rate. Images are obtained by SEM



Рис. 4. Внешний вид изломов образцов сплава AZ31, испытанных на растяжение на воздухе: **a**, **d** – в исходном состоянии; **b**, **e** – после выдержки в коррозионной среде; **c**, **f** – после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии при: **a**–**c** – низкой (5·10⁻⁶ c⁻¹); **d**–**f** – высокой (5·10⁻⁴ c⁻¹) скоростях деформирования. Снимки получены при помощи СЭМ. Выделенные области «А», «В» представлены на рис. 5

Fig. 4. The appearance of the fracture surface of the AZ31 alloy specimens tensile- tested in air: **a**, **d** – in the reference state; **b**, **e** – after the pre-exposure to a corrosive medium; **c**, **f** – after the pre-exposure to a corrosive medium and the removal of corrosion products: $\mathbf{a}-\mathbf{c} - at \ a \ low (5 \cdot 10^{-6} \ s^{-1})$ strain rate; $\mathbf{d}-\mathbf{f} - at \ a \ high (5 \cdot 10^{-4} \ s^{-1})$ strain rate. Images are obtained by SEM. The blocked "A" and "B" areas are shown in Figure 5



Рис. 5. Увеличенные области поверхности разрушения, обведенные рамками на рис. 4 b и 4 с соответственно: a – область «А»; b – область «В», содержащие участки хрупкого разрушения в периферийной части излома образцов сплава AZ31. Образцы испытывались при низкой скорости деформирования сразу после выдержки в коррозионной среде (a) и после удаления продуктов коррозии (b). Снимки получены при помощи СЭМ

Fig. 5. The magnified fracture surface areas blocked in the frames in fig. 4 b and 4 c, respectively: $\mathbf{a} - "A"$ area; $\mathbf{b} - "B"$ area, containing the regions of brittle fracture in the peripheral part of the fracture surfaces of the AZ31 alloy specimens tested at a low strain rate immediately after the pre-exposure to a corrosive medium (\mathbf{a}) and after the removal of corrosion products (\mathbf{b}). Images are obtained by SEM



Puc. 6. Внешний вид боковой поверхности образцов технически чистого магния, испытанных на растяжение на воздухе: *a*, *d* – в исходном состоянии; *b*, *e* – после выдержки в коррозионной среде; *c*, *f* – после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии при: *a*-*c* – низкой (5·10⁻⁶ c⁻¹); *d*-*f* – высокой (5·10⁻⁴ c⁻¹) скоростях деформирования. Снимки получены при помощи СЭМ. Выделенные области «А», «В» представлены на рис. 7 *Fig. 6.* The appearance of the side surface of the technically pure magnesium specimens tensile-tested in air: *a*, *d* – in the reference state; *b*, *e* – after the pre-exposure to a corrosive medium; *c*, *f* – after the pre-exposure to a corrosive medium; *c*, *f* – at a high (5·10⁻⁴ s⁻¹) strain rate. Images are obtained by SEM. The blocked "A" and "B" areas are shown in Figure 7



Рис. 7. Увеличенные области боковой поверхности, обведенные рамками на рис. 6 е и 6 f соответственно: a – область «А»; b – область «В», иллюстрирующие сетку хрупких трещин (a) и коррозионные язвы (b) на поверхности образцов технически чистого магния. Образцы испытывались при высокой скорости деформирования сразу после выдержки в коррозионной среде (a) и после удаления продуктов коррозии (b). Снимки получены при помощи СЭМ

Fig. 7. The magnified side surface areas blocked in the frames in fig. 6 e and 6 f respectively: $\mathbf{a} - A^{"}$ area; $\mathbf{b} - B^{"}$ area, illustrating the brittle cracks net (**a**) and corrosion pits (**b**) on the surface of technically pure magnesium specimens tested at the low strain rate right after pre-exposure to corrosive medium - **a**; as well as after the removal of corrosion products - **b**. The images are obtained by SEM



Рис. 8. Внешний изломов образцов технически чистого магния, испытанных на растяжение на воздухе: **a**, **d** – в исходном состоянии; **b**, **e** – после выдержки в коррозионной среде; **c**, **f** – после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии при: **a**–**c** – низкой (5·10⁻⁶ c⁻¹); **d**–**f** – высокой (5·10⁻⁴ c⁻¹) скоростях деформирования. Снимки получены при помощи СЭМ

Fig. 8. The appearance of the fracture surface of the technically pure magnesium specimens tensile-tested in air: **a**, **d** – in the reference state; **b**, **e** – after the pre-exposure to a corrosive medium; **c**, **f** – after the pre-exposure to a corrosive medium and the removal of corrosion products: $\mathbf{a}-\mathbf{c}$ – at a low $(5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1})$ strain rate; $\mathbf{d}-\mathbf{f}$ – at a high $(5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ strain rate. Images are obtained by SEM

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в работе результаты показали, что потеря механических свойств сплава AZ31 в результате ПКРН может быть полностью устранена при увеличении скорости деформирования на два порядка – с $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Похожий результат ранее был получен для сплава ZK60 [16] при выдержке в среде того же состава и при тех же скоростях деформации, что и в настоящей работе. Обычно такое поведение механических характеристик в зависимости от скорости деформирования объясняют охрупчивающим влиянием диффузионно-подвижного водорода, которое ослабевает с ростом скорости деформирования.

Отрицательная скоростная зависимость потери пластичности была обнаружена во многих металлических материалах, насыщенных водородом, например в сталях [18] и сплавах на основе алюминия [17]. В этих работах такое поведение пластичности в зависимости от скорости деформирования может быть объяснено только влиянием водорода, растворенного в объеме металла, поскольку наводороживание осуществлялось без участия коррозии. Однако при обсуждении природы отрицательной скоростной зависимости потери пластичности магниевых сплавов, охрупченных в результате взаимодействия с коррозионной средой, необходимо, помимо возможного растворения водорода в объеме металла, рассматривать и другие факторы, например наличие продуктов коррозии на поверхности образцов, в которых может присутствовать как водород, так и остаточная коррозионная среда в жидком виде.

Действительно, результаты настоящего исследования для сплава AZ31, а также предыдущих исследований для сплава ZK60 показывают, что удаление слоя продуктов коррозии с поверхности образцов перед испытанием на растяжение устраняет как само охрупчивание, вызванное предварительной выдержкой в коррозионной среде, так и связанную с этим охрупчиванием отрицательную скоростную чувствительность потери пластичности. При этом потеря пластичности образцов с удаленными продуктами коррозии либо увеличивается с ростом скорости деформирования (сплав ZK60), либо от последней не зависит (сплав AZ31).

Подавление охрупчивания сплава AZ31 в результате удаления продуктов коррозии подтверждается, вопервых, восстановлением механических свойств при низкой скорости деформирования, а во-вторых – существенным снижением количества крупных хрупких трещин на боковой поверхности образцов, а также участков с морфологией хрупкого разрушения на поверхности изломов этих образцов. Справедливости ради стоит отметить, что небольшое количество трещин и участков хрупкого разрушения у образцов сплава AZ31 все же присутствует даже после удаления продуктов коррозии. Предположительно, это может быть связано с неполным удалением продуктов коррозии. В работе [7] было показано, что раствор С.5.4, используемый в настоящей и предыдущих работах, заметно менее эффективен для удаления продуктов коррозии со сплава AZ31, чем со сплава ZK60. Можно предположить, что частично водород все же проникает в поверхностный слой металла. Однако неясно, почему этого не происходит в сплаве ZK60, который при прочих равных условиях в результате выдержки в коррозионной среде охрупчивается гораздо сильнее, чем сплав AZ31, но при этом не проявляет каких-либо признаков охрупчивания после удаления продуктов коррозии [7]. Можно сделать вывод, что ключевую роль в механизме ПКРН сплава AZ31 играет слой продуктов коррозии, в котором предположительно содержатся «охрупчивающие агенты», такие как водород и остаточная коррозионная среда. Вероятно, участие этих агентов в механизме зарождения и роста трещин, включающее их диффузию от поверхности образца к вершине трещины, приводит к появлению отрицательной скоростной чувствительности пластичности. При этом, как показали предыдущие исследования, проникновения водорода непосредственно в объем магниевой матрицы в процессе коррозии практически не происходит [5; 7].

В свете приведенных выше рассуждений интересным представляется тот факт, что технически чистый магний фактически не подвержен ПКРН – по крайней мере, в литом крупнозернистом состоянии и при выдержке в коррозионном растворе состава 4 % NaCl + + 4 % K₂Cr₂O₇. При этом в литературе имеются сведения о том, что мелкозернистый магний после выдержки в растворе состава 10⁻³ M Na₂SO₄ претерпевает охрупчивание [8]. Крупнозернистый магний также отличается практически полным отсутствием скоростной чувствительности пластичности как в исходном состоянии, так и после выдержки в коррозионной среде.

Несмотря на то, что истинную причину высокой стойкости данного материала к ПКРН еще предстоит выяснить, в настоящий момент можно предложить два вероятных объяснения данного явления. Во-первых, критическим фактором, влияющим на стойкость того или иного магниевого сплава, может быть наличие в структуре вторичных фаз. Известно, что частицы практически всех вторичных фаз в магниевых сплавах выполняют роль катода по отношению к магниевой матрице и поэтому служат очагами зарождения коррозионных язв [21], которые впоследствии выполняют роль зародышей трещин при КРН [1]. Соответственно, отсутствие таких частиц в чистом магнии может благоприятно сказываться на его стойкости к ПКРН и КРН. Во-вторых, можно предположить, что иммунитет чистого магния к ПКРН связан с его низкой прочностью. Пластическая деформация чистого магния начинается при очень низких напряжениях, поэтому даже если хрупкие трещины успевают зародиться, они быстро затупляются за счет пластического течения в их вер-

шинах и распространяются преимущественно по вязкому механизму. Действительно, на боковой поверхности образцов магния, выдержанных в коррозионной среде, обнаружены многочисленные мелкие хрупкие трещины. Однако изломы этих образцов, как и образцов в исходном состоянии, представлены главным образом фасетками с характерным трубчатым рельефом, который формируется за счет образования и вязкого слияния трубчатых пор [22], что свидетельствует о вязком механизме распространения трещин в данном материале.

Важно отметить, что образцы чистого магния, с которых после выдержки в коррозионной среде удалялись продукты коррозии, имеют заметно меньшую пластичность, чем образцы, с которых продукты коррозии не удалялись. Вероятно, это связано с наличием коррозионных язв, которые были обнаружены на боковой поверхности образцов после удаления продуктов коррозии. По-видимому, стандартный раствор С.5.4 для удаления продуктов коррозии может приводить к коррозионным повреждениям чистого магния, хотя при его взаимодействии со сплавами AZ31 и ZK60 подобного не наблюдалось. В настоящий момент неясно, зависит ли данный эффект от наличия и типа продуктов коррозии на поверхности чистого магния.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1. Увеличение скорости деформации с $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ приводит к полному устранению охрупчивания сплава AZ31, вызванного предварительной выдержкой в водном растворе состава 4 % NaCl + 4 % K₂Cr₂O₇ в течение 24 ч.
- Удаление продуктов коррозии при помощи стандартного раствора С.5.4 (20 % CrO₃ + 1 % AgNO₃) с поверхности сплава AZ31, предварительно выдержанного в коррозионной среде, приводит к полному устранению потери пластичности, вызванной ПКРН, но не позволяет полностью подавить хрупкое растрескивание.
- Технически чистый магний в литом крупнозернистом состоянии не подвержен ПКРН после выдержки в водном растворе состава 4 % NaCl + 4 % K₂Cr₂O₇ в течение 24 ч.
- 4. Увеличение скорости деформирования с 5⋅10⁻⁶ до 5⋅10⁻⁴ с⁻¹ не оказывает существенного влияния на механические свойства технически чистого магния в литом крупнозернистом состоянии независимо от того, производилась ли перед испытанием на растяжение предварительная выдержка в коррозионной среде или нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yu Z., Chen J., Yan H., Xia W., Su B., Gong X., Guo H. Degradation, stress corrosion cracking behavior and cytocompatibility of high strain rate rolled Mg-Zn-Sr alloys // Materials Letters. 2020. Vol. 260. Article number 126920. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2019.</u> <u>126920</u>.
- Zhang X., Wu W., Fu H., Li J. The effect of corrosion evolution on the stress corrosion cracking behavior of mooring chain steel // Corrosion Science. 2022.

Vol. 203. Article number 110316. DOI: <u>10.1016/</u> j.corsci.2022.110316.

- Song Y., Liu Q., Wang H., Zhu X. Effect of Gd on microstructure and stress corrosion cracking of the AZ91-extruded magnesium alloy // Materials and Corrosion. 2021. Vol. 72. № 7. P. 1189–1200. DOI: <u>10.1002/maco.202112294</u>.
- Peron M., Bertolini R., Ghiotti A., Torgersen J., Bruschi S., Berto F. Enhancement of stress corrosion cracking of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid thanks to cryogenic machining // Jounal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2020. Vol. 101. Article number 103429. DOI: <u>10.1016/j.jmbbm.2019.</u> <u>103429</u>.
- 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.</u> 01.107.
- Chakrapani D.G., Pugh E.N. Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7. № 2. P. 173–178. DOI: <u>10.1007/BF02644454</u>.
- 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>.
- 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>.
- Choudhary L., Singh Raman R.K. Magnesium alloys as body implants: Fracture mechanism under dynamic and static loadings in a physiological environment // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8. № 2. P. 916–923. DOI: <u>10.1016/j.actbio.2011.10.031</u>.
- Bobby Kannan M., Dietzel W. Pitting-induced hydrogen embrittlement of magnesium-aluminium alloy // Materials and Design. 2012. Vol. 42. P. 321–326. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2012.06.007</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.
- Cai C., Song R., Wen E., Wang Y., Li J. Effect of microstructure evolution on tensile fracture behavior of Mg-2Zn-1Nd-0.6Zr alloy for biomedical applications // Materials and Design. 2019. Vol. 182. Article number 108038. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2019.108038</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. P. 107–116. DOI: <u>10.1016/j.jmst.2020.04.042</u>.
- 14. 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 Sci-

ence and Engineering C. 2020. Vol. 106. Article number 110164. DOI: <u>10.1016/j.msec.2019.110164</u>.

- 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>.
- 16. 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>.
- Safyari M., Moshtaghi M., Kuramoto S. Effect of strain rate on environmental hydrogen embrittlement susceptibility of a severely cold-rolled Al–Cu alloy // Vacuum. 2020. Vol. 172. Article number 109057. DOI: <u>10.1016/j.vacuum.2019.109057</u>.
- Momotani Y., Shibata A., Terada D., Tsuji N. Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel // International journal of hydrogen energy. 2017. Vol. 42. № 5. P. 3371–3379. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.188.
- 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: <u>10.</u> 5006/1172.
- 20. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Effect of Air Storage on Stress Corrosion Cracking of ZK60 Alloy Induced by Preliminary Immersion in NaCl-Based Corrosion Solution // Materials. 2022. Vol. 15. № 21. Article number 7862. DOI: <u>10.3390/ma15217862</u>.
- 21. Atrens A., Shi Z., Mehreen S.U., Johnston S., Song G.L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates // Journal of magnesium and alloys. 2020. Vol. 8. № 4. P. 989–998. DOI: <u>10.1016/j.jma.2020.08.002</u>.
- Lynch S.P., Trevena P. Stress corrosion cracking and liquid metal embrittlement in pure magnesium // Corrosion. 1988. Vol. 44. № 2. P. 113–124. DOI: <u>10.</u> <u>5006/1.3583907</u>.

REFERENCES

- Yu Z., Chen J., Yan H., Xia W., Su B., Gong X., Guo H. Degradation, stress corrosion cracking behavior and cytocompatibility of high strain rate rolled Mg-Zn-Sr alloys. *Materials Letters*, 2020, vol. 260, article number 126920. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2019.126920</u>.
- Zhang X., Wu W., Fu H., Li J. The effect of corrosion evolution on the stress corrosion cracking behavior of mooring chain steel. *Corrosion Science*, 2022, vol. 203, article number 110316. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2022</u>. <u>110316</u>.
- Song Y., Liu Q., Wang H., Zhu X. Effect of Gd on microstructure and stress corrosion cracking of the AZ91-extruded magnesium alloy. *Materials and Corrosion*, 2021, vol. 72, no. 7, pp. 1189–1200. DOI: <u>10.1002/maco.202112294</u>.
- Peron M., Bertolini R., Ghiotti A., Torgersen J., Bruschi S., Berto F. Enhancement of stress corrosion cracking of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid thanks

to cryogenic machining. *Jounal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, vol. 101, article number 103429. DOI: <u>10.1016/j.jmbbm.2019</u>. <u>103429</u>.

- 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.</u> 01.107.
- 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/BF0264</u> <u>4454</u>.
- 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>.
- 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>.
- Choudhary L., Singh Raman R.K. Magnesium alloys as body implants: Fracture mechanism under dynamic and static loadings in a physiological environment. *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, no. 2, pp. 916–923. DOI: <u>10.1016/j.actbio.2011.10.031</u>.
- Bobby Kannan 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>.
- 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.
- Cai C., Song R., Wen E., Wang Y., Li J. Effect of microstructure evolution on tensile fracture behavior of Mg-2Zn-1Nd-0.6Zr alloy for biomedical applications. *Materials and Design*, 2019, vol. 182, article number 108038. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2019.108038</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>.

- 14. 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>.
- 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>.
- 16. 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>.
- Safyari M., Moshtaghi M., Kuramoto S. Effect of strain rate on environmental hydrogen embrittlement susceptibility of a severely cold-rolled Al–Cu alloy. *Vacuum*, 2020, vol. 172, article number 109057. DOI: <u>10.1016/j.vacuum.2019.109057</u>.
- Momotani Y., Shibata A., Terada D., Tsuji N. Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel. *International journal of hydrogen energy*, 2017, vol. 42, no. 5, pp. 3371–3379. DOI: <u>10.</u> <u>1016/j.ijhydene.2016.09.188</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>.
- Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Effect of Air Storage on Stress Corrosion Cracking of ZK60 Alloy Induced by Preliminary Immersion in NaCl-Based Corrosion Solution. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 21, article number 7862. DOI: <u>10.3390/ma15217862</u>.
- 21. Atrens A., Shi Z., Mehreen S.U., Johnston S., Song G.L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates. *Journal of magnesium and alloys*, 2020, vol. 8, no. 4, pp. 989–998. DOI: <u>10.1016/j.jma.2020.08.002</u>.
- Lynch S.P., Trevena P. Stress corrosion cracking and liquid metal embrittlement in pure magnesium. *Corrosion*, 1988, vol. 44, no. 2, pp. 113–124. DOI: <u>10.</u> <u>5006/1.3583907</u>.

The effect of strain rate on mechanical properties and fracture mode of the AZ31 alloy and commercially pure magnesium pre-exposed in a corrosive medium

© 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)

Toguani State Oniversity, Toguani (Rus

*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>

Received 15.11.2022

Accepted 02.12.2022

Abstract: Magnesium alloys are promising materials for aviation, automotive engineering, and medicine, however, due to the low resistance to stress corrosion cracking (SCC), their wide application is limited. To create alloys with high resistance to SCC, a comprehensive study of this phenomenon nature is required. Previously, it was suggested that diffusible hydrogen and corrosion products formed on the magnesium surface can play an important role in the SCC mechanism. However, the contribution of each of these factors to the SCC-induced embrittlement of magnesium and its alloys is understudied. Since the influence of diffusible hydrogen on the mechanical properties of metals increases with the strain rate decrease, the study of the strain rate sensitivity of the SCC-susceptibility of magnesium alloys is a critical task. In this work, the authors studied the effect of the strain rate in the range from $5 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ on the mechanical properties, the state of the side and fracture surfaces of the as-cast commercially pure magnesium and the AZ31 alloy before and after exposure to a corrosive environment and after removal of corrosion products. The study identified that the preliminary exposure to a corrosive medium leads to the AZ31 alloy embrittlement, but does not affect the mechanical properties and the fracture mode of pure magnesium. The authors found that the AZ31 alloy embrittlement caused by the preliminary exposure to a corrosive medium appears extensively only at the low strain rate and only if the layer of corrosion products is present on the specimens' surface. The study shows that a change in the strain rate has little effect on the mechanical properties of pure magnesium. The authors concluded that the main cause of the AZ31 alloy embrittlement after soaking in a corrosive medium is the corrosion products layer, which presumably contains the embrittling agents such as hydrogen and residual corrosive medium.

Keywords: magnesium alloys; AZ31; pure magnesium; stress corrosion cracking; corrosion; strain rate; mechanical properties.

Acknowledgements: The research is 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. The effect of strain rate on mechanical properties and fracture mode of the AZ31 alloy and commercially pure magnesium pre-exposed in a corrosive medium. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 3, pp. 71–82. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-3-65-7.