

海洋腐蚀条件下材料环境失效的寿命预测

刘晶晶 孙俊君 胡海云 邢修三

(北京理工大学物理系, 北京 100081)

(2004 年 7 月 29 日收到, 2004 年 10 月 20 日收到修改稿)

在疲劳断裂非平衡统计理论的基础上, 推导出了在海洋腐蚀条件下微裂纹的平均寿命的计算公式. 还以软钢为例, 对其在海洋腐蚀和未腐蚀条件下的结果进行了比较.

关键词: 非平衡统计理论, 腐蚀电化学理论, 疲劳寿命

PACC: 8140N, 8160B

1. 引 言

疲劳断裂往往是造成飞机、车辆等交通工具发生严重事故的重要原因之一^[1]. 了解各种因素对疲劳寿命的影响, 从而合理、准确地估算结构材料的疲劳寿命, 以预防和减少灾难性疲劳事故的发生是疲劳研究的根本目的^[2]. 本文在疲劳断裂非平衡统计理论的基础上^[3-5], 结合金属腐蚀电化学理论, 从理论上给出了海洋腐蚀条件软钢的平均寿命的影响以及应变振幅与疲劳寿命的关系. 所研究的海洋腐蚀下材料的平均寿命的问题, 是对上述疲劳断裂非平衡统计理论的实际应用, 并得出了新的结论, 展望了未来的发展方向.

2. 海洋腐蚀疲劳微裂纹长大的位错机理和统计特性

海水既然是典型的电解质, 因此, 电化学腐蚀的基本规律对于海水腐蚀是适用的. 大多数金属与水接触有离子化倾向, 即 $M - ne \rightarrow M^{n+}$, 金属腐蚀过程一般都是在恒温恒压的敞开体系条件下进行的. 而且, 一般金属的腐蚀反应都伴随自由能的降低.

从腐蚀的电化学机理出发, 金属发生腐蚀的倾向也可以用腐蚀过程中主要反应的腐蚀电池电动势来判别. 在恒温恒压条件下, 反应的摩尔自由能与电动势之间可依据下式转换:

$$\Delta G_{T,p} = -nE_0 F.$$

转换成单位体积自由能的变化为

$$\Delta G_{T,p} = -\frac{nE_0 F \rho}{\mu}, \quad (1)$$

式中 $\Delta G_{T,p}$ 为电极反应的单位体积自由能变化, E_0 为原电池的电动势或金属电极的平衡电位 (V), n 为氧化还原反应的电子转移数, F 为法拉第常数 ($F = 96500 \text{ C/mol}$), ρ 为金属的密度, μ 为金属的分子量. 那么原电池电动势越大, 反应的自由能降低就越大, 即反应的倾向性越大.

根据热力学原理, 可推导出用反应物和产物的活度值表示的腐蚀电池的电动势表达式

$$E_0 = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln a_M^{n+}, \quad (2)$$

其中

$$a_M^{n+} = \gamma l, \quad (3)$$

式中 E^\ominus 为金属的标准电极电位 (298.15 K, 0.1 MPa 标准状态下, 电极反应中各物质的活度为 1 时的平衡电位), R 为气体常数 (8.314 J/K), T 为室温下的绝对温度, a_M^{n+} 为金属离子 M^{n+} 的活度 (mol/L), γ 为活度系数, l 为离子浓度.

则由 (1) 式, (2) 式得

$$\Delta G_{T,p} = \frac{-n \left(E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln a_M^{n+} \right) F \rho}{\mu}. \quad (4)$$

在海水腐蚀条件下, 微裂纹表面能降低, 根据位错理论^[6], 长度为 c 的微裂纹的静态能为

$$U = 2G_{1,c} - \frac{\pi(1-\nu^2)\sigma_a^2 c^2}{2E} - \frac{mbc\sigma_a}{2} - \frac{(mb)^2 E}{8\pi(1-\nu^2)}. \quad (5)$$

文献 [3] 给出微裂纹在金属中的动能为

$$T = \frac{k\rho\sigma_a^2 c^2 \dot{c}^2}{E^2}, \quad (6)$$

其中 b 为布氏向量, m 为位错数, E 为杨氏模量, ν 为泊松比, G_{1c} 为裂纹扩展力, ρ 为金属密度, σ_a 为交变应力振幅, $k = 5.45$.

在海水腐蚀条件下, 微裂纹表面能降低. 由于 (5) 式是一维的, 而海水腐蚀下金属自由能变化是三维的, 则设该裂纹宽为 1, 高为一个原子面 1×10^{-7} mm, 那么, 金属自由能变为

$$\Delta G_{T,P} = 2 \left(G_{1c} \times 10^{-7} - \frac{nE_0 F \rho}{\mu} \times 10^{-10} \right) c - \left[\frac{\pi(1-\nu^2)\sigma_a^2 c^2}{2E} - \frac{mbc\sigma_a}{2} - \frac{(mb)^2 E}{8\pi(1-\nu^2)} \right] \times 10^{-7}. \quad (7)$$

由 (7) 式可证, 当

$$mb = m_k b = \frac{2\pi(1-\nu^2)\sigma_a c}{E}, \quad (8)$$

$$c = c_k = \frac{\left(G_{1c} \times 10^{-7} - \frac{nE_0 F \rho}{\mu} \times 10^{-10} \right) E}{\pi(1-\nu^2)\sigma_a^2} \quad (9)$$

时, 微裂纹将开始高速传播.

$$\text{将 } \dot{c} = \frac{dc}{dt} = \frac{dc}{dN} \frac{dt}{dN} = \dot{c}_N / T_N,$$

这里 T_N 为交变应力的周期, \dot{c}_N 即为微裂纹的迁移长大速率 $K(c, N)$.

根据能量守恒原理, 则在交变应力作用下腐蚀微裂纹的迁移长大动力学方程为

$$\begin{aligned} & c \dot{c}_N \ddot{c}_N + \dot{c}_N^3 + \frac{\dot{\sigma}_a c \dot{c}_N^2}{\sigma_a} + \frac{E^2}{2k\rho\sigma_a^2 c} \left[2G_{1c} - \frac{mb\sigma_a}{2} - \frac{\pi(1-\nu^2)\sigma_a^2 c}{E} \right] \dot{c}_N \times 10^{-7} \\ & - \frac{E^2}{2k\rho\sigma_a^2 c} \left[\left(\frac{\sigma_a c}{2} + \frac{mbE}{4\pi(1-\nu^2)} \right) \frac{d(mb)}{dN} \times 10^{-7} + \left(\frac{mbc}{2} + \frac{\pi(1-\nu^2)\sigma_a c^2}{E} \right) \dot{\sigma}_a \times 10^{-7} \right] \\ & - \frac{2nF\rho}{\mu} \frac{d(E_0 c)}{dN} \times 10^{-10} = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

经过化简得

$$\dot{c}_N \approx \frac{\frac{2RT\rho}{a_M^{n+}\mu} \frac{da_M^{n+}}{dN} \times 10^{-10} + \frac{E^2 \sigma_a^{\frac{1}{\beta}+1} \pi}{2k\rho N_0 L^2 \sigma_0^{1/\beta} (\Delta K)^2} \times 10^{-7}}{\frac{E^2 G_{1c} \times 10^{-10} \pi}{k(\Delta K)^2} - \frac{2nFE_0 \rho}{\mu} \times 10^{-10}} \cdot c, \quad (11)$$

其中 β 为交变应变硬化指数, σ_0 为交变强度系数, L 为滑移面平均长度, ΔK 为应力强度因子振幅. 其中^[4]

$$\Delta K = \sigma_a \sqrt{\pi c}. \quad (12)$$

而 $\dot{c}_N = A c$, 则

$$A = \frac{\frac{2RT\rho}{a_M^{n+}\mu} \frac{da_M^{n+}}{dN} \times 10^{-10} + \frac{E^2 \sigma_a^{\frac{1}{\beta}+1} \pi \times 10^{-7}}{2k\rho N_0 L^2 \sigma_0^{1/\beta} (\Delta K)^2}}{\frac{E^2 G_{1c} \times 10^{-10} \pi}{k(\Delta K)^2} - \frac{2nFE_0 \rho}{\mu} \times 10^{-10}}, \quad (13)$$

从而得到了海洋腐蚀疲劳裂纹的迁移长大速率.

涨落长大系数^[5]

$$D = 2\eta A = 2\eta$$

$$\times \frac{\frac{2RT\rho}{a_M^{n+}\mu} \frac{da_M^{n+}}{dN} \times 10^{-10} + \frac{E^2 \sigma_a^{\frac{1}{\beta}+1} \pi \times 10^{-7}}{2k\rho N_0 L^2 \sigma_0^{1/\beta} (\Delta K)^2}}{\frac{E^2 G_{1c} \times 10^{-10} \pi}{k(\Delta K)^2} - \frac{2nFE_0 \rho}{\mu} \times 10^{-10}}, \quad (14)$$

η 为 N_0, L, G_{1c}, σ_0 四个量各自相对偏差之总和, 即

$$\eta = \frac{\Delta N_0}{N_0} + \frac{\Delta G_{1c}}{G_{1c}} + \frac{2\Delta L}{L} + \frac{\Delta \sigma_0}{\beta \sigma_0}. \quad (15)$$

3. 在软钢中的应用

根据 (11) 式及一般情况下疲劳裂纹扩展速率的公式^[4]

$$\dot{c}_N \approx \frac{\sigma_a^{(1+\frac{1}{\beta})} c}{2N_0 L^2 G_{1c}}, \quad (16)$$

对软钢取如下参量值

$$a_M^{n+} = 0.00089 \text{ mol/L}, \sigma_a = 40 \text{ kg/mm}^2,$$

$$\sigma_0 = 80 \text{ kg/mm}^2, N_0 = 5 \times 10^6 \text{ mm}^{-3},$$

$$L = 10^{-2} \text{ mm}, G_{1c} = 3 \text{ kg/mm},$$

$$\beta = 0.1, E = 2 \times 10^5 \text{ N/mm}^2, \rho = 7.85 \text{ g/cm}^3,$$

$$\mu = 56 \text{ g/mol}, R = 8.314 \text{ J/K}, T = 298.5 \text{ K},$$

$$E^0 = -0.44 \text{ V (查表)}, k = 5.45, F = 96500 \text{ C/mol},$$

$$\gamma = 0.3, \eta = 0.3, C_0 = 10^{-5} \text{ mm.}$$

从而可以画出软钢在海洋腐蚀和未腐蚀条件下的 \dot{c}_N - c 曲线,如图 1 所示.

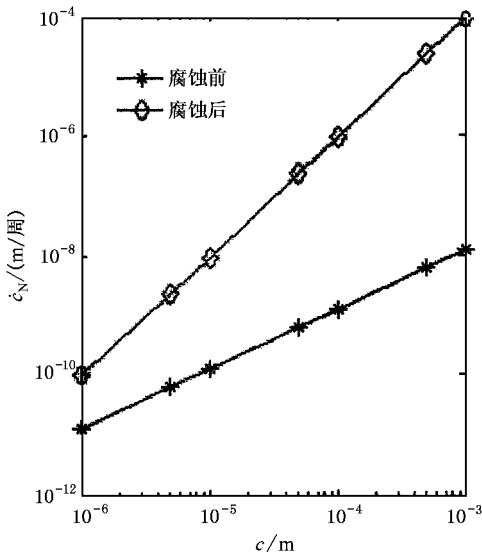


图 1 软钢在海洋腐蚀和未腐蚀条件下的裂纹扩展速率 \dot{c}_N 和裂纹长度 c 在双对数坐标下的关系

从图 1 可看出在海水中的腐蚀速率比在空气中的快.

为了进一步说明该理论推导的正确性,下面与 Hobson 的实验作一下比较,如图 2 所示.

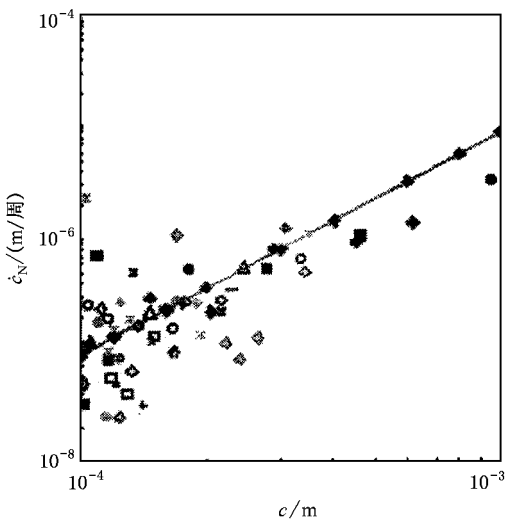


图 2 基于 Hobson 实验的理论结果^[7],其中各种符号表示实验值,线为理论值

4. 平均寿命 \bar{N}_f

根据文献 5 可得平均寿命公式

$$\bar{N}_f \cong \frac{N_0 L^2 G_{1c} \sigma_0^{1/\beta}}{2.87 \eta \rho_a^{(1+1/\beta)}} \left[\ln \frac{G_{1c} E}{\pi (1 - \nu^2) C_0 \sigma_a^2} \right]^2 \times \left(\frac{2a}{M(N)V} \right)^{1/8}, \quad (17)$$

其中 $a = 10^{-3}$.

根据寿命计算公式,进一步画出软钢在海洋腐蚀及未腐蚀条件下的 σ_a - \bar{N}_f 曲线,如图 3 所示.

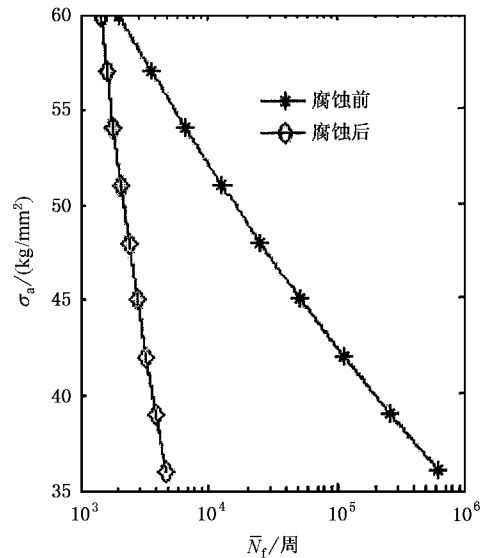


图 3 软钢在海洋腐蚀和未腐蚀条件下的疲劳寿命 \bar{N}_f 和应力振幅 σ_a 在对数坐标下的关系

从图 3 可看出在海洋腐蚀环境下,软钢的寿命明显降低.

5. 结 论

与过去所有疲劳理论相比,本文是用非平衡统计的概念和方法建立微观机理与宏观特性相结合的疲劳断裂理论.疲劳寿命的统计分布,早为实验证实^[8,9].本文从理论上给出了在海洋腐蚀条件下微裂纹的扩展速率以及平均寿命计算公式,并在此基础上画出了图形.它表明,在海洋腐蚀条件下,微裂纹扩展速率加大,材料的寿命明显降低.同时以软钢为例对材料在海洋腐蚀条件下失效的寿命进行了预测,是在以前工作基础上的实际应用.

- [1] Ban C Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2028 (in Chinese) [班春燕 2001 物理学报 **50** 2028]
- [2] Li M J 2003 *Phys. Sin.* **52** 2092 (in Chinese) [李眉娟 2003 物理学报 **52** 2092]
- [3] Xing X S 1986 *Science in China (Series A)* **16** 502 (in Chinese) [邢修三 1986 中国科学(A 辑) **16** 502]
- [4] Xing X S 1986 *Science in China (Series A)* **16** 841 (in Chinese) [邢修三 1986 中国科学(A 辑) **16** 841]
- [5] Xing X S 1991 *Advances in Mechanics* **21** 153 (in Chinese) [邢修三 1991 力学进展 **21** 153]
- [6] Head P T and Aklinson C 1967 *Acta Met* **15** 1617
- [7] Hobson P D , Brown M W , de los Rois E R 1986 *Behavior of short fatigue cracks* (London : Mechanical Engineering Publications) 441
- [8] Kottalam J *et al* 1987 *Stat. Phys.* **42** 979
- [9] Curran D R , Seaman L and Shocky D A 1987 *Phys. Rept* **147** 255

The life prediction for materials under the corrosion of seawater

Liu Jing-Jing Sun Jun-Jun Hu Hai-Yun Xing Xiu-San

(Department of Physics , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

(Received 29 July 2004 ; revised manuscript received 20 October 2004)

Abstract

A formula of fatigue life for materials in seawater is derived based on the non-equilibrium statistical theory of fatigue. As an example , the results of soft steel under the ocean corrosive circumstance are compared with that when they are free of corrosion.

Keywords : non-equilibrium statistical theory , corrosive electrochemistry theory , fatigue life

PACC : 8140N , 8160B