

高强钢腐蚀疲劳裂纹扩展速率与电位关系研究

张慧霞, 王伟伟, 邓春龙

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 采用恒电位仪监测了高强钢在质量分数为3.5%的NaCl溶液中腐蚀疲劳裂纹扩展期间的开路电位,研究了腐蚀疲劳裂纹扩展速率与开路电位变化值之间的关系,同时建立了它们之间的关系模型,腐蚀疲劳裂纹扩展速率的对数与开路电位变化值之间呈线性关系。

关键词: 高强钢; 腐蚀疲劳; 裂纹扩展速率; 开路电位

中图分类号: TG142.33 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)02-0016-04

Study on the Relationship between Corrosion Fatigue Crack Propagation Rate and Potential of High-strength Steel

ZHANG Hui-xia, WANG Wei-wei, DENG Chun-long

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

Abstract: The free corrosion potential (E_{corr}) of high-strength steel in 3.5% NaCl solution was monitored during corrosion fatigue crack propagation process, and the relationship between corrosion fatigue crack propagation rate(CFCPR) and E_{corr} was analyzed. The relationship formula between CFCPR and the changed values of E_{corr} (ΔE) of high-strength steel was established. The CFCPR was linearly with ΔE .

Key words: high-strength steel; corrosion fatigue; crack propagation; free corrosion potential

高强钢具有优良的机械性能,在海洋工程与船舶结构建造方面得到了广泛应用。由于高强钢在海水和交变载荷作用下容易发生腐蚀疲劳而导致结构的损坏^[1],因此有必要开展高强钢在海水中的腐蚀疲劳性能研究,预测高强钢的腐蚀疲劳寿命,为高强钢的应用设计提供依据。

在海水中高强钢疲劳寿命主要由裂纹扩展所控制^[2-3],一般通过研究裂纹扩展速率与应力强度因子之间的关系来确定,如经典的Paris经验公式^[4]就是基于应力强度因子建立的。目前,对于腐蚀疲劳寿命的研究多是在Paris经验公式基础上引入环境加速因子对其修正,实质上仍是裂纹扩展速率和应力

收稿日期: 2010-06-24

作者简介: 张慧霞(1981—),女,河南郑州人,硕士,工程师,主要研究方向为金属材料的海洋腐蚀。

强度因子之间的关系式,很少考虑利用材料在腐蚀介质中的电位来研究裂纹扩展速率。海水中的腐蚀疲劳开裂可以认为是裂纹尖端(起源与缺陷或蚀点)的电化学过程和局部应力共同作用的结果。裂纹内金属溶解和氢原子的产生是环境介质促进裂纹扩展的主要动因,高强钢的电位变化能够敏感地表达出其裂纹微区的电化学变化^[9],因此笔者通过对高强钢在腐蚀疲劳裂纹扩展过程中的开路电位变化值的规律研究,建立疲劳裂纹扩展速率和开路电位变化值的关系模型,对腐蚀疲劳裂纹扩展寿命进行预测。

1 试验

试验材料是厚度为 16 mm 的高强钢板材(代号为 X₁, X₂ 和 X₃),屈服强度为 700~900 MPa,按 GB/T 6398—2000 沿轧向加工成标准三点弯曲试样,尺寸为 14 mm × 28 mm × 150 mm,单边线切割缺口尺寸为 5.8 mm,如图 1 所示。

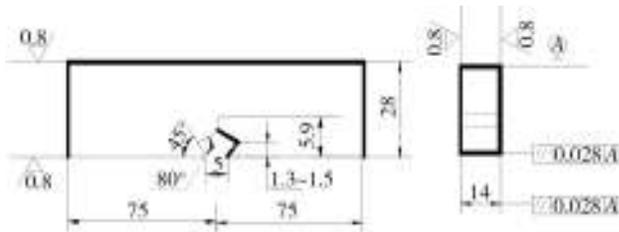


图1 三点弯曲试样的尺寸

Fig. 1 Structure design of 3 point bend specimen

采用美国 MTS810 电液伺服疲劳试验机预制裂纹,载荷为 8.5 kN,加载频率为 10 Hz,载荷比 $R=0$,当预制裂纹为 1.5 mm 左右时停止。

腐蚀疲劳裂纹扩展试验在疲劳试验机上进行,腐蚀溶液为循环流动的 3.5% (质量分数,后同)的 NaCl 溶液,裂纹长度通过电子引伸计采用柔度法测量,控制方式为载荷控制,波形为正弦波,应力比为 0.1,加载频率为 1 Hz。

开路电位测量使用输入强公司的 1287 型恒电位仪,电解质溶液为 3.5% 的 NaCl 循环溶液,辅助电极为铂电极,参比电极为甘汞电极。高强钢在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 2 d 后,采用饱和甘汞电极测得其电极电位,此时高强钢电极电位是稳定值,记为 E_0 。施加疲劳载荷后,高强钢在 3.5% 的 NaCl 溶液中的电极电位值记为 E 。

2 结果与讨论

腐蚀疲劳试验开始后,随着循环载荷次数的增加,高强钢的新金属裸面不断被撕开,电极电位不断负移,如图 2 所示。 E 与 E_0 之间的差值即开路电位变化值 $|\Delta E|$ 将随着试验的进行逐渐增大。由于腐蚀疲劳裂纹扩展试验的加载频率为 1 Hz,通过 $-\Delta E$ 与试验时间 t 之间的关系可以转化为 $-\Delta E$ 与疲劳循环次数 N 之间的关系,且 $-\Delta E$ 正比于 N 。由疲劳测试软件可以直接读出循环次数 N 和相应的腐蚀疲劳裂纹扩展速率 $\frac{d\alpha}{dN}$ 值,且 $\frac{d\alpha}{dN}$ 正比于 N ,由此可知每个 $\frac{d\alpha}{dN}$

都对应一个 $-\Delta E$ 值,分别以 $-\Delta E$, $\frac{d\alpha}{dN}$ 为 x, y 轴作图,

可得到如图 3 所示的曲线。从图 3 可以看出, $\frac{d\alpha}{dN}$

与 $-\Delta E$ 也近似成正比关系, $|\Delta E|$ 将随着 $\frac{d\alpha}{dN}$ 的增大而

逐渐增大。对纵坐标采用对数坐标,运用 origin 软件拟合,得到 $\lg \frac{d\alpha}{dN}$ 与 $-\Delta E$ 的关系式,见表 1。

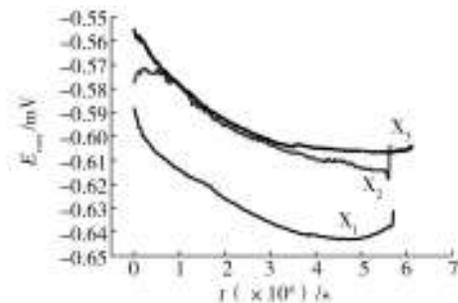


图2 3种钢在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀疲劳裂纹扩展过程中的 $E_{\text{corr}}-t$ 曲线

Fig. 2 $E_{\text{corr}}-t$ curves of three kinds of high-strength steel in 3.5% NaCl solution during CFCP process

根据试验结果,提出基于开路电位变化值 ΔE 的腐蚀疲劳裂纹扩展速率经验公式:

$$\lg \frac{d\alpha}{dN} = m - n \Delta E \quad (1)$$

式中: $\frac{d\alpha}{dN}$ 为腐蚀疲劳裂纹扩展速率; m, n 为与材料和腐蚀体系有关的常数。

为满足工程应用需要,对式(1)进行相对误差计

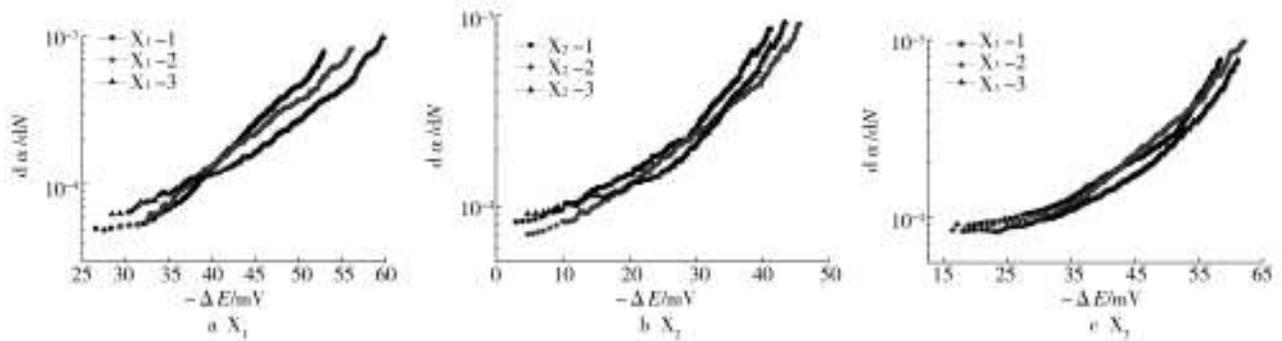


图3 3种高强度钢腐蚀疲劳裂纹扩展速率与开路电位变化值间的关系曲线

Fig. 3 Relationship between CFCPR and change of open circuit potential of high-strength steel

表1 高强度钢腐蚀疲劳裂纹扩展速率与开路电位差变化值拟合关系式

Table 1 Fitted formulas between CFCPR and ΔE of high-strength steel

钢种	平行样	经验公式	R ²
X ₁	1	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.05596 \Delta E - 6.1128$	0.99348
	2	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.04668 \Delta E - 5.7470$	0.99725
	3	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.03869 \Delta E - 5.4583$	0.96642
X ₂	1	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.02783 \Delta E - 4.3584$	0.94893
	2	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.02816 \Delta E - 4.4423$	0.98430
	3	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.03085 \Delta E - 4.5254$	0.91844
X ₃	1	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.02716 \Delta E - 4.8014$	0.93657
	2	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.03232 \Delta E - 5.0851$	0.98288
	3	$\lg \frac{d\alpha}{dN} = -0.02692 \Delta E - 4.9100$	0.94121

算,使腐蚀疲劳裂纹扩展速率的计算值与实验值之间的相对误差值 δ(x) 满足工程应用要求,工程中一般要求相对误差平均值 δ(x) 在 ±10% 以内, δ(x) 在 ±20% 以内^[6]。具体计算式如下:

$$[\delta(x)]_i = \left| \frac{\frac{d\alpha}{dN}(x)_i - \frac{d\alpha}{dN}(x)_i^s}{\frac{d\alpha}{dN}(x)_i^s} \right| \times 100\% \quad (2)$$

式中:[δ(x)]_i 为高强度钢第 i 个实验数据点处的腐蚀疲劳裂纹扩展速率计算值与实验值之间的相对误差; $\frac{d\alpha}{dN}(x)_i$ 为高强度钢第 i 个实验数据点处的腐蚀疲劳

裂纹扩展速率计算值; $\frac{d\alpha}{dN}(x)_i^s$ 为高强度钢第 i 个实验数据点处的腐蚀疲劳裂纹扩展速率实验值。

表2 3种高强度钢相对误差最大值 [δ(x)]_{max} 和相对误差平均值 δ(x)

Table 2 The [δ(x)]_{max} and δ(x) values with three high-strength steels

试样	X ₁			X ₂			X ₃		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
[δ(x)] _{max} /%	5.5	3.3	5.9	7.1	5.7	7.5	7.3	5.7	6.9
δ(x)/%	2.48	2.42	2.87	3.05	2.78	3.24	3.12	2.74	3.08

经计算,不同高强度钢的相对误差最大值 [δ(x)]_{max} 和相对误差平均值 δ(x) 见表2。

由表2可以看出,通过式(1)计算所得的腐蚀疲劳裂纹扩展速率计算值与实验值之间相对误差的最大值 [δ(x)]_{max} 均小于8%,平均值 δ(x) 均小于4%,满足工程要求。由于腐蚀疲劳裂纹扩展速率的实验数据一般都具有一定的分散性,可认为在本试验条件下,式(1)所表示的数学模型能够表达高强度钢腐蚀疲劳裂纹扩展速率与开路电位变化值之间的关系。

3 结论

1) 腐蚀疲劳裂纹扩展速率 $\frac{d\alpha}{dN}$ 随着开路电位变化值 |ΔE| 的增大而增大。

2) 建立了 $\frac{d\alpha}{dN}$ 与 ΔE 之间的关系模型为 $\lg \frac{d\alpha}{dN} = m - n \Delta E$, 计算值与实验值之间的误差满足工程要求。

参考文献:

- [1] 贾斯克 C E. 海洋工程中的金属腐蚀疲劳[M]. 吴荫顺, 杨德钧, 译. 北京:冶金工业出版社, 1989: 257—259.
- [2] SURESH S. 材料的疲劳 [M]. 王中光, 译. 北京:国防工业出版社, 1999: 321—324.
- [3] 王荣. 金属材料的腐蚀疲劳[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2001: 245—246.
- [4] PARKINS R N. Aqueous Environmental Influence in Corrosion Fatigue[C]. Conf Proc On 1st Mechanisms of Environmental cracking of Materials. London, 1977: 114—117. (余不详)
- [5] 黄淑菊. 金属腐蚀与防护[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1988: 123—125.
- [6] 周则恭, 雷云琴, 曹天捷. 概率断裂力学在压力容器中的应用[M]. 北京:中国石化出版社, 1996: 183—185.

(上接第 15 页)

以后湿度逐渐增大, 每天有 5~6 h 空气湿润度达到过饱和状态, 起雾和结露严重。

2) 日照时间长, 监测时间段内为 7.0~9.5 h; 累积辐射量较大, 按测试值推算, 年累积总辐射量约为 4 380 MJ/m², 但是紫外光能量较弱, 只占总辐射量的 3% 左右。日出时间在 7 时左右, 因此, 露水蒸发很快。

3) 监测时间段内无降水, 监测点主风向为西北风, 周边有大量沙化地或沙地, 根据当地有关部门的监测记录, 常年风沙大并伴有沙尘暴。

4.2 该地区环境主要污染物监测结果分析

通过对监测数据的分析, 该地区环境的主要污染物具有以下特点。

1) 氯化物是当地大气的主要污染物。从监测结果看, 无论是连续法或瞬时法监测大气中的氯化物含量均较高, 瞬时法(以 HCl 计)测得质量浓度平均值为 0.412 mg/m³, 最高达 1.053 mg/m³; 连续法测得 Cl⁻ 累积质量浓度平均值为 0.157 mg/(100 cm²·d), 是主要的环境污染因素。监测结果与当地属于某河流域盐碱地带、地下水过渡采集导致海水浸渗以及地中海气候与沙漠气候交汇地带等因素相关^[4]。

2) 氯化物和硫酸盐是当地水质的主要污染因素。采集的地下水硬度很高, CaCO₃ 质量浓度为 190 000 mg/m³, 地下水中氯化物和硫酸盐含量也很高, 氯离子质量浓度为 25 700 mg/m³、硫酸根离子质量浓度为 42 000 mg/m³。监测结果与当地属于某河流域盐碱地带、地下水过渡采集导致海水浸渗以及地中海气候与沙漠气候交汇地带等因素相关^[4]。

3) 大气中三氧化硫累积质量浓度偏高(连续法检测), 平均达 0.310 mg/(100 cm²·d), 这可能与露水、土壤和风沙有关。采样过程中, 露水、沙尘或尘埃会吸附于滤膜表面, 其硫酸盐导致三氧化硫增加; 大气中硫化氢、二氧化硫、二氧化氮含量处于较正常的范围。

4) 大气中的氨含量高低不一, 监测最大值为 0.753 mg/m³, 最小为 0, 符合间断排放特点。

5) 大气降尘监测结果显示, 水溶性降尘的累积质量浓度平均值为 2.276 9 g/(m²·30 d), 说明降尘中易溶化合物含量较高; 非水溶性降尘的累积质量浓度平均值最大为 7.800 0 g/(m²·30 d)。监测时间段内未遇大的沙尘天气或沙尘暴, 大气降尘含量不高。

6) 该地区土壤中可溶性硫酸盐较高, 含有可溶性氯化物, 属盐渍土或盐碱地, 总含量大约在 0.3%~0.4%(质量分数)之间, 土壤电导率为 260 μ S/cm, 均证实该地区属中度盐碱地区域, 与已公开的资料^[4-5]相吻合。

参考文献:

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1983.
- [2] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社, 1992.
- [4] 方天纵, 赵怀青. 中东地区土地资源退化及其防治[J]. 内蒙古林学院学报(自然版), 1997, 19(3): 42—49.
- [5] 王博文, 陈立新. 土壤质量评价方法综述[J]. 中国水土保持科学, 2006, 14(2): 120—126.