МОРОЗОВ ГЕННАДИЙ ИВАНОВИЧ

КИНЕТИКА КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность - 05.02.01. "Материаловедение (машиностроение)"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург 2005 год

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с бурным развитием машиностроения, созданием в последние годы перспективных образцов техники общеклиматического исполнения, стали весьма актуальными задачи разработки методов прогнозирования стабильности свойств конструкционных материалов после 25-30 лет хранения и эксплуатации при воздействии влаги, колебаний температуры и механических напряжений. Основным фактором, ограничивающим срок стабильности свойств сталей и сплавов в этих условиях, является коррозионное разрушение, протекающее самопроизвольно вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию коррозии, задача прогнозирования разрушения конструкционных материалов и изделий из них в условиях воздействия коррозионной среды и механических напряжений остается не решенной. Так полагают, что срок службы ненагруженных материалов обусловлен скоростью протекания химических реакций, механизм которых до конца не изучен. Разрушение же нагруженных конструкционных материалов рассматривают как критическое явление, обусловленное формированием в напряженных местах коррозионных трещин. В этом случае понятие времени, т.е. прогнозирования, отсутствует.

В данной работе проведены исследования кинетики коррозионного разрушения высокопрочных конструкционных сталей, как в отсутствие механических напряжений, так и при их воздействии. Разрушение в коррозионной среде рассматривается как термофлуктуационный процесс, активированный механическими напряжениями. Такой подход позволил с единых позиций описать кинетику коррозии конструкционных сталей в нагруженном и ненагруженном состояниях, а также в тех случаях, когда их поверхность покрыта защитными лакокрасочными материалами.

Полученные результаты позволили предложить ряд методов ускоренных испытаний для прогнозирования срока службы конструкционных сталей при раздельном и одновременном воздействии влаги и механических напряжений. Их использование, несомненно, позволит значительно удешевить и уменьшить трудоемкость прогнозирования разрушения по сравнению с существующими методами.

Целями работы являются:

- исследование кинетики накопления коррозионных повреждений ненагруженных и разрушения нагруженных конструкционных сталей при электрохимической коррозии;
- исследование распределений пятен коррозии и коррозионных трещин по размерам;
- разработка предложений по созданию методов прогнозирования коррозионного разрушения конструкционных сталей.

Научная новизна

- 1. Кинетика накопления коррозионных повреждений при электрохимической коррозии ненагруженных конструкционных сталей и старения защитных лако-красочных покрытий на них описывается уравнениями реакции 1-го порядка. Определены энергия активации коррозии и предельная степень коррозионных повреждений.
- 2. Найдена связь между временем до разрушения и растягивающими (положительными) напряжениями при коррозионном разрушении конструкционных сталей.

Практическая ценность и реализация в промышленности

На базе результатов исследования кинетики коррозионного разрушения разработаны методы прогнозирования:

- накопления коррозионных повреждений при электрохимической коррозии ненагруженных конструкционных сталей;

- сохранности защитных свойств лакокрасочных покрытий на ненагруженных сталях;
- долговечности нагруженных образцов конструкционных сталей в коррозионной среде.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Кинетика накопления коррозионных повреждений ненагруженных конструкционных сталей описывается уравнением 1-го порядка. Энергия активации коррозии все изученных сталей составляет ≈ 60 кДж/моль. Различие в скорости коррозии, в зависимости от марки стали, определяется проницаемостью "защитной" коррозионной пленки для ионов кислорода.
- 2. Кинетика растрескивания монослойных лакокрасочных покрытий под действием климатических факторов описывается уравнением 1-го порядка. Энергия активации этого процесса $\approx 110-120$ кДж/моль. Существует предельная степень растрескивания, при которой в покрытии образуются сквозные трещины, достигающие поверхности металла.
- 3. Кинетика коррозии сталей с защитными лакокрасочными покрытиями описана как результат двух последовательных реакций: накопления субмикротрещин и, вслед за этим, коррозии стали.
- 4. Закономерности кинетики коррозионного разрушения конструкционных сталей зависят от соотношения скоростей диффузии коррозионной среды к вершине трещин и роста "защитной" диффузионной пленки. Когда скорость диффузии среды к вершине трещин больше скорости роста коррозионной пленки, время до разрушения определяется скоростью коррозионного "растворения" металла. В противном случае она определяется скоростью разрушению межатомных связей под коррозионной пленкой, ослабленных за счет взаимодействия атомов железа с водородом и коррозионной средой, проникшей через пленку.

5. Предложены методы прогнозирования коррозионного разрушения конструкционных сталей в нагруженном и ненагруженном состояниях.

Апробация работы

Результаты исследований опубликованы в 8 научных статьях и доложены на II Международной школе "Nucleation and non-linear problems in the first order phase transitions", Санкт – Петербург 1-5 июля 2002 г., XIII и XIY Петербургских чтениях по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 2002 и 2003 г.г.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных публикаций и приложения. Объем диссертации — 112 страниц текста, 11 таблиц, 54 рисунка.

Основное содержание работы

Во Введении обоснована постановка задачи исследований.

В первой главе изложены результаты исследований кинетики накопления повреждений при электрохимической коррозии образцов ненагруженных конструкционных сталей марок 10Х18Н11БЛ, 12Х18Н9ТЛ, 12Х8Г23Н1Л, 90Г25Ю7СЛ, 90Г25Ю7БЛС, 90Г25Х2Ю5СЛ, 10ХСНД, 1Х18Н2М3Т, 1Х18Н5Г12АФЛ и ОХ20Н5АГ12МФ и деталей из них при увлажнении поверхности водой Черного моря. Определение степени коррозионных повреждений производилось по стобальной системе, учитывающей вид, размеры и концентрацию коррозионных пятен.

Пример типичной зависимости накопления коррозионных повреждений (оцениваемой в баллах) от времени показан на рис. 1. Она описана выражением для реакции первого порядка:

$$B(t) = B_{\infty} (1 - \exp(-k_c t)), \tag{1}$$

где B_{∞} - параметр характеризующий защитные свойства коррозионной пленки, а k_c - константа скорости реакции, связанная с энергией активации U_{0C} и температурой T уравнением Аррениуса:

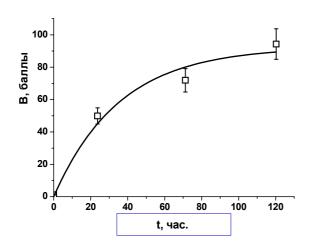


Рис. 1. Зависимость степени коррозионного повреждения стали состава марки 12X18Н9ТЛ от времени при увлажнении поверхности водой Черного моря. Сплошная кривая — аппроксимация при помощи уравнения (1).

$$k_{c} = k_{0C} \exp\left(-\frac{U_{0C}}{k_{B}T}\right), \tag{2}$$

где k_B — константа Больцмана. Величина k_{0C} в (2), как показано в литературе, зависит от концентрации продуктов и порядка реакции в растворе и для сталей составляет $\approx 10^{-3}$ с⁻¹. Энергия активации коррозии для всех изученных сталей имеет приблизительно одно и то же значение $U_{0C} \approx (60 \pm 5)$ кДж/моль. В тоже время величина параметра B_{∞} , изменяется на два порядка. Следовательно, изменение скорости коррозии конструкционных сталей в зависимости от химического состава легирующих добавок, а также от вида и способа обработки поверхности обусловлено изменением проницаемости коррозионной пленки для ионов кислорода.

Во **второй главе** описаны результаты исследований коррозии стали Ст3 с защитными монослойными лакокрасочными покрытиями - эмалями марок XB-518, XC-5146 и УР-1182. Покрытия старили под навесом или на открытой площадке в Ленинградской области или на берегу Черного моря, а также в термокамере при температурах от 60 до 95°C.

Растрескивание покрытий при старении изучали по изменению их блеска, который измеряли фотоблескометром ФБ-2. На рис.2 показано как изменяется блеск при старении покрытия XB-518. Временные зависимости блеска описаны выражением:

$$R(t) = R(0)\exp(-k_{cr}t) + R_{\infty}$$
(3)

где R(0) и $R_{\infty}-$ блеск образца при t=0 и $t\to\infty$, соответственно, а k_R- константа скорости накопления трещин.

Согласно термофлуктуационной теории разрушения, выражение для константы скорости \mathbf{k}_{cr} накопления трещин связано с температурой выражением:

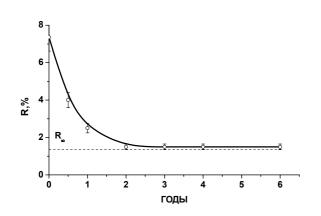


Рис. 2. Изменение блеска лакокрасочного покрытия XB-518 при старении на открытой площадке в условиях климата Ленинградской области (сплошная кривая аппроксимация при помощи выражения (3))

$$k_{cr} = k_{cr0} \exp\left(-\frac{U_{cr}}{k_B T}\right)$$
 (4)

где U_{cr} - энергия активации образования субмикротрещин, а $k_0 \approx 10^{-13} c$. Используя это выражение, нашли значения энергии активации накопления субмикротрещин в лакокрасочных покрытиях. Они составили $110 \div 120$ кДж/моль.

Из рис. 2 видно, что существует конечное значение блеска R_{∞} (пунктир на рис.2), наличие которого показывает, что существует предельная концентрация субмикротрещин C_* , при достижении которой процесс их накопления практически прекращается. Согласно микромеханике разрушения, при концентрации C_* субмикротрещины начинают объединяться и образуются сквозные трещины, по которым кислород и влага могут достигнуть поверхности металла и вызвать

появление пятен коррозии. Действительно, одновременно с уменьшением блеска на поверхности образцов с лакокрасочными покрытиями появлялись пятна коррозии.

Чтобы убедиться, что коррозия действительно обусловлена появлением пор, достигающих поверхности, экспериментальные данные аппроксимировали на основе представлений о кинетике двух последовательных реакций: накопления субмикротрещин и, вслед за этим, коррозии стали. В этом случае, степень коррозионного повреждения должна увеличиваться со временем следующим образом:

$$B(t) = B_{\infty} \left[\left(\frac{k_{C}}{k_{C} - k_{cr}} \right) \exp(-k_{cr}t) + \left(\frac{k_{cr}}{k_{C} - k_{cr}} \right) \exp(-k_{C}t) \right]$$
 (5)

Оказалось, что это выражение хорошо описывает экспериментальные зависимости накопления коррозионных повреждений сталей с защитными лакокрасочными покрытиями.

В третьей главе проведен анализ литературы по кинетике коррозионного разрушения и предложено выражение, связывающее время до разрушения в коррозионной среде с величиной растягивающих напряжений σ и температурой. Оно имеет вид

$$\tau = \tau_{0C} \exp \frac{U_{0C} - \gamma_C \sigma}{k_B T}, \tag{6}$$

аналогичный уравнению Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{k_B T} \tag{7}$$

Однако входящие в (6) параметры (U_{0C} , γ_C и τ_{0C}) имеют значения, отличные от параметров (U_0 , γ и τ_0) в уравнении Журкова. U_0 соответствует энергии активации разрыва связей Fe-Fe в отсутствии коррозионной среды, а U_{0C} – энергии активации выхода ионов Fe⁺⁺ в раствор. Активационный объем разрушения γ , как правило, на 1-3 порядка превосходит объем атомов железа, а γ_C - близка к не-

му. Наконец, величина предэкспоненциального множителя в уравнении Журкова близка к среднему периоду колебаний атомов $\tau_0 \approx 10^{-13} \, \mathrm{c.}$, а $\tau_{0\mathrm{C}} \approx 10^{-3} \, \mathrm{c.}$

Были проведены исследования температурно-временных зависимостей прочности сталей марок 10X18H11БЛ и 12X18H9ТЛ на воздухе и в воде Черного моря. Как и ожидалось, в атмосфере сухого воздуха зависимость долговечности от разрывного напряжения и температуры Т описывается уравнением Журкова. Величина U_0 - для обеих сталей оказалась равной (390 ± 10) $\frac{\kappa Д \kappa}{\text{моль}}$, для стали марки 10X18H11БЛ γ =(0,33 ± 0,03) нм³, а марки 12X18H9ТЛ – (0,41 ± 0,05) нм³.

Пример зависимости долговечности стали марки 12X18H9TЛ от напряжения в коррозионной среде при 25°C показан на рис.4.

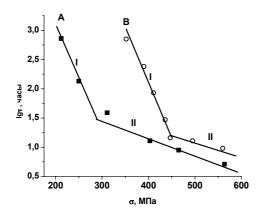


Рис. 3. Зависимость логарифма долговечности от напряжения для образцов стали марки 12X18H9TЛ различной прочности (A – 750 МПа, B – 860 МПа) в воде Черного моря.

Такие же зависимости $\lg \tau(\sigma)$ наблюдались для стали марки 10Х18Н11БЛ. Они аналогичны зависимостям $\lg \tau(\sigma)$, описанным в литературе для большого числа различных конструкционных сталей.

Из рис.3 следует, что они могут быть разделены на два участка, соответствующие большим (I) и малым (II) напряжениям.

Исследования показали, что кинетика разрушения для участка I хорошо описывается уравнением (6). Энергия активации разрушения U_{0C} на этом участке составила ≈ 60 кДж/моль, параметр γ_{C} оказался равным $\approx 0,02$ нм³, т.е. бли-

зок к объему атома железа, а величина $\tau_{OC} \approx 10^{-3} \, c$. Эти результаты позволили заключить, что на участке I скорость механического разрушения определяется скоростью растоврения металла в устье растущих трещин.

Время до разрушения сталей на участке II составляет $10^3 - 10^4$ часов. За это время на их поверхности успевает сформироваться пассивная "защитная" пленка и скорость их разрушения резко уменьшается. Оценка величины γ в этой области дала значение 0,15-0,2 нм³, а энергии активации разрушения ≈ 170 кДж/моль, что значительно больше, чем в области I, но меньше, чем в инертной атмосфере. Уменьшение энергии активации, по-видимому, обусловлено уменьшением прочности связей между атомами железа под влиянием водорода и коррозионной среды, проникшей через коррозионную пленку.

Далее были проведены исследования кинетики разрушения на воздухе образцов сталей состава Cr-Ni-Mo, которые предварительно были выдержаны в морской воде в течение трех месяцев. Установлено, что зависимость прочности от температуры таких образцов описывается уравнением Журкова (7). Значение энергии активации разрушения составило $U_0 = 290 \text{ кДж/моль}$, что меньше, чем до выдержки в коррозионной среде. По-видимому, понижение энергии обусловлено участием водорода в разрывах межатомных связей.

В четвертой главе описаны результаты исследований распределений по размерам пятен коррозии на поверхности конструкционных сталей и коррозионных трещин в сварных швах.

Для количественной обработки коррозионные повреждения аппроксимировали круглыми конусами и вычисляли площадь их боковой поверхности S. Полученные распределения n(S) описаны в виде суммы Гамма – распределений:

$$n(S) = \sum_{i=1}^{n} n_{0i} \left(\frac{S_i}{\langle S_i \rangle} \right)^2 \exp\left(\frac{S_i}{\langle S_i \rangle} \right), \tag{8}$$

где $\left\langle S_{i}\right\rangle$ – средний размер боковой поверхности пятна, n_{0i} – нормировочные

множители.

Известно, что амплитуда акустической эмиссии (АЭ) приблизительно пропорциональная размеру микротрещин. Поэтому для исследования распределения коррозионных микротрещин по размерам в напряженном сварном шве были проанализированы амплитудные распределения сигналов АЭ. Оказалось, что вид этих распределений сигналов зависит от их количества и средней величины амплитуды <A>. Когда значение <A> \approx 0,6 мB, а количество сигналов не превышает нескольких сотен, распределение амплитуд, как и пятен коррозии по размерам, может быть описано Гамма - распределением. Однако при увеличении числа сигналов до 10^3 и <A> до 2,5 мB в распределении формируются два максимума с центром при \approx 2,5 и 7,5 мB, форма которых описывается выражением для распределения Гаусса (рис. 4):

$$n(A) = n_0 \exp\left(-\frac{(A - \langle A \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$$
 (9)

где σ - дисперсия.

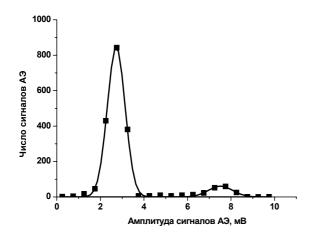


Рис. 4. Распределение амплитуд сигналов АЭ из сварного шва.

Изменение вида распределения сигналов АЭ, по-видимому, обусловлено влиянием границ сварного шва на процесс трещинообразования. Оценки показали, что в этом случае доля объема, занятого микротрещинами, достигает $\approx (3 - 5)\%$. Известно, что, когда доля объема, занятого микротрещинами, достигает $\approx 5\%$, взаимодействие между ними резко увеличивается, и микротрещины на-

чинают укрупняться. Вероятно, на этот процесс влияют границы структурные границы, что и приводит к изменению вида распределения.

Распределения Гамма и Гаусса оптимизированы. По-видимому, по этой причине множественное образование пятен коррозии и микротрещин предпочтительнее равномерной коррозии и одиночных трещин.

В пятой главе описаны предлагаемые автором методы прогнозирования коррозионного разрушения ненагруженных и нагруженных конструкционных сталей при электрохимической коррозии и сохранности защитных свойств лакокрасочных покрытий на них.

Метод прогнозирования коррозии ненагруженных конструкционных сталей основан на описании временных зависимостей накопления коррозионных повреждений при помощи уравнения (1).

Метод прогнозирования сохранности защитных свойств лакокрасочных покрытий основан на измерении кинетики потери их блеска. Время сохранности защитных свойств покрытий t вычисляется при помощи следующего выражения:

$$t \approx \frac{1}{k_{\rm C}} \ln \frac{R_{\infty} - R(t)}{R(0)} \tag{10}$$

Метод оценки долговечности сталей в коррозионной среде основан на использовании выражения Журкова, энергия активации разрушения и параметр у в котором приблизительно в два раза меньше, чем в инертной атмосфере.

В приложении к диссертации описана база натурно - климатических испытаний отраслевого значения, в организации которой принял активное участие автор. База расположена в субтропической зоне Российской Федерации на побережье Черного моря в пос. Н.Хобза (Лазаревский район г. Сочи). Она предназначена для оперативного проведения ускоренных испытаний конструкционных материалов, оценки эффективности средств противокоррозионной защиты от воздействия внешней среды, в экстремально жестких климатических условиях

Основные выводы и результаты работы

- 1. Временная зависимость накопления коррозионных повреждений на поверхностях ненагруженных конструкционных сталей во влажной атмосфере и морской воде описывается уравнением химической кинетики 1-го порядка. Скорость коррозии задана двумя параметрами: энергией активации коррозии U_{0C} и проницаемостью B_{∞} коррозионной пленки для кислорода. Для изученных сталей энергия активации коррозии имеет приблизительно одно и то же значение \approx 60 кДж/моль. В тоже время величина параметра B_{∞} варьирует более, чем на порядок. Поэтому различие в скорости коррозии сталей обусловлено изменением проницаемости коррозионной пленки для ионов кислорода.
- 2. В защитных лакокрасочных покрытиях под влиянием остаточных напряжений и солнечного излучения образуются субмикротрещины с размерами несколько сотен нанометров. Временная зависимость концентрации субмикротрещин описывается уравнением реакции первого порядка. Скорость накопления трещин определяется величиной энергии активации образования субмикротрещин U_{0cr} и предельным значением их концентрации C_{∞} , при которой они объединяются и образуются сквозные трещины, достигающие поверхности металла.
- 3 Кинетика коррозии конструкционных сталей с защитными лакокрасочными покрытиями рассчитывается путем решения уравнений для двух последовательных реакций: первая образование субмикротрещин в покрытии и вторая коррозия под влиянием влаги, достигающей поверхности по образующимся в покрытии сквозным трещинам.
- 4. Зависимости долговечности конструкционных сталей от нагрузки в коррозионной среде описываются уравнением, аналогичным уравнению Журкова. Значения энергии активации разрушения, активационного объема разрушения γ и предэкспоненциального сомножителя τ_0 зависят от соотношения скоростей коррозии и роста трещин. При малых напряжениях, когда скорость роста кор-

розионной пленки больше скорости роста трещин, параметры U_0 и γ приблизительно в 2 раза меньше, чем при разрушении в сухой атмосфере. Они соответствуют разрушению межатомных связей железа под коррозионной пленкой, ослабленных за счет их взаимодействия с водородом и с коррозионной средой, проникшей через коррозионную пленку. При высоких напряжениях, когда коррозионная пленка не успевает образоваться, скорость роста трещин задана скоростью реакции коррозии в устье растущих трещин. В этом случае значение энергии активации разрушения задано энергией активации выхода ионов F^{++} в раствор, величина активационного объема разрушения γ близка к объему атома железа, параметра $\tau_0 \approx 10^{-3}$ с .

- 5. Распределения пятен коррозии на поверхностях сталей и коррозионных трещин в сварных швах по размерам оптимизированы и описываются распределениями Гамма и Гаусса.
- 6. Предложены методы прогнозирования накопления коррозионных повреждений, определения срока сохранности защитных свойств лакокрасочных покрытий и долговечности сталей в коррозионной среде.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях и тезисах докладов

- 1. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Светлов В.Н., Морозов Г.И. Кинетика образования нанодефектов на поверхности нагруженных металлов. / Тезисы докладов на XIII Петербургских чтениях по проблемам прочности 12-14 марта 2001 г. СПб.: СПбГУ 2001. С. 48.
- 2. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Морозов Г.И., Распределение пятен питтинговой коррозии на поверхности металлов. // Письма в Журнал технической физики. 2002, т. 28, вып. 13. С. 1 6.
- 3. В.И. Веттегрень, К.Г. Данчуков, В.В. Никифоров, Г.И. Морозов. Кинетика коррозии металлов и старения защитных покрытий.: Сб. "ЦНИИматериалов 90 лет в материаловедении" / Ред. Ю.Ю. Заплаткин. Изд-во СПбГПУ. 2002. С. 194 200.

- 4. Веттегрень В.И., Данчуков К.К., Морозов Г.И. Время до разрушения сталей в коррозионной среде.: Сб. "ЦНИИматериалов 90 лет в материаловедении" / Ред. Ю.Ю. Заплаткин. Изд-во СПбГПУ 2002. С. 201 203.
- 5. Vettegren V.I., Bashkarev A.Ja., Svetlov V.N., Morozoff G.I. Hierarchy of nanoand microdefects on surfaces of stressed metals. Тезисы докладов на "The Second international workshop "Nucleation and non-linear problems in first-order phase transitions" (NPT'2002) 1 July 5 July 2002 St. Petersburg (Russia). St. Petersburg: SPbGU. P. 87.
- 6. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Данчуков К.Г., Морозов Г.И.. Кинетика коррозии сталей в воде. // Письма в Журнал технической физики. 2003, т.29, вып. 2. С. 50 54.
- 7. Башкарев А.Я., Веттегрень В.И., Данчуков К.Г., Морозов Г.И.. Кинетика коррозионного разрушения сталей. / Тезисы докладов на XIY Петербургских чтениях по проблемам прочности. 12-14 марта 2003 г. Изд-во СПб 2003 С.126.
- 8. Vettegren V.I., Bashkarev A.Ja., Svetlov V.N., Morozov G.I.. Hierarchy of Nano- and Microdefects at Surface of Loaded Metals. // Russian Journal Physical Chemistry 2003. Vol. 77, Suppl.1. S.163 166.

Работа выполнена в ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет"

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Башкарев Альберт Яковлевич.

Официальные оппоненты:

- 1. Доктор технических наук, профессор Криворук Михаил Иванович
- 2. Доктор физико-математических наук, профессор Куксенко Виктор Степанович

Ведущая организация: Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится " 2005 г. в 14 час.

На заседании диссертационного Совета Д 212.229. 19 при ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" по адресу: 195257, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет"

Автореферат разослан " ______2005 г.

Ученый секретарь Совета

Востров В.Н.