

УДК 620.191.33

А. Сиротюк, канд. техн. наук; І. Дмитрах, докт. техн. наук

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ПОШИРЕННЯ КОРОЗІЙНО-ВТОМНИХ ТРІЩИН

Резюме. Використовуючи підходи механіки руйнування матеріалів проведено експериментальні дослідження розвитку корозійно-втомних тріщин та побудовано діаграми циклічної корозійної тріщиностійкості сталей 20, 12Х1МФ та 08Х18Н12Т, які відображають вплив хімічного складу середовища на процес корозійно-втомного руйнування. На прикладі досліджених сталей доведено, що порівняно незначні зміни у складі робочого корозивного середовища можуть спричинити відчутні зміни у закономірностях розвитку корозійно-втомних тріщин у матеріалі порівняно з випробуваннями у повітрі, а відтак, знизити характеристики його тріщиностійкості у заданих експлуатаційних умовах. Показано, що під час побудови базових діаграм циклічної тріщиностійкості матеріалу для розрахунків на довговічність елементів конструкцій необхідно враховувати всі можливі відхилення в робочих середовищах, які можуть існувати в реальних експлуатаційних умовах.

Ключові слова: конструкційні сталі, робочі корозивні середовища, корозійно-втомні тріщини, швидкість росту тріщини, коефіцієнти інтенсивності напружень, діаграми циклічної тріщиностійкості.

А. Syrotyuk, I. Dmytrakh

INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION OF ENVIRONMENT ON CORROSION FATIGUE CRACK GROWTH RATE

Summary. Modern engineering considers the characteristics of crack growth resistance of materials as the most suitable base for estimation of physicomechanical state and residual lifetime of structural components under given operating conditions.

The diagram of corrosion fatigue crack growth resistance of material is one of the most important characteristics, which reflect the resistance of material to crack propagation under mutual action of cyclic loading and corrosive operating environment. Such diagrams, that is, the dependence of corrosion fatigue crack growth rate da/dN on stress intensity factor range ΔK_1 located between two limiting values: the threshold stress intensity factor range K_{th} , which corresponds to value of ΔK_1 under which corrosion fatigue crack growth does not occur and the critical stress intensity factor range ΔK_{fc} , which corresponds to value of ΔK_1 when the spontaneous (catastrophic) crack propagation is realized.

Crack growth resistance parameters of structural metals and alloys are much more sensitive to changes of testing environment in comparison with the standard mechanical characteristics or the fatigue parameters received from the traditional tests. This advantage makes possible to evaluate more precisely the effect of operating environments on the strength and durability of structural materials.

In present work the corrosion fatigue crack growth diagrams for steels 20, 12Х1МФ and 08Х18Н12Т were constructed based on the results of the experimental tests in the environments of different chemical composition. It has been shown that even small changes in operating environment composition can cause the significant changing of corrosion fatigue crack growth rate da/dN in comparison with tests in air. This circumstance can lead to decreasing of resistance of material to crack growth in-service conditions and thus the control of operating environment purity is the important factor for providing the safe and reliable operation of critical structural components.

Key words: structural steel; operating corrosive environment; corrosion fatigue crack; crack growth rate; stress intensity factor; diagram of cyclic crack growth resistance.

Умовні позначення:

da/dN – швидкість росту тріщини;

K_{IH} – коефіцієнт інтенсивності напружень;

K_1 – коефіцієнт інтенсивності напружень для тріщин нормального відриву;

$\Delta K_I = K_{\max} - K_{\min}$ – розмах КІН у циклі навантаження;

K_{\max} , K_{\min} – відповідно найбільше і найменше значення КІН у циклі навантаження;

ΔK_* – розмах КІН за швидкості росту тріщини 10^{-7} м/цикл;

K_{th} – граничне значення КІН, за якого тріщина не розвивається;

K_{fc} – граничне значення КІН, коли починається остаточне спонтанне руйнування тіла (циклічна в'язкість руйнування);

f – частота циклічного навантаження;

R – коефіцієнт асиметрії циклу;

pH – водневий показник середовища.

Постановка проблеми. У сучасній інженерній практиці характеристики тріщиностійкості конструкційних металів та сплавів [1 – 3] широко використовуються для оцінювання фізико-механічного стану та залишкового ресурсу конструктивних елементів у заданих експлуатаційних умовах [4 – 7].

Однією з найважливіших характеристик опору матеріалу поширенню в ньому втомної тріщини є діаграма циклічної тріщиностійкості матеріалу, тобто залежність швидкості росту тріщини da/dN від КІН K_I або ΔK_I [6, 8 – 10]. Такі діаграми розміщені між двома граничними значеннями: нижнім пороговим значенням ΔK_{th} , яке відповідає значенню ΔK_I , за якого не відбувається ріст корозійно-втомної тріщини, і верхнім ΔK_{fc} , яке відповідає значенню ΔK_I , коли настає неконтрольований катастрофічний ріст тріщини.

Для використання діаграм циклічної тріщиностійкості матеріалу в розрахунках залишкової довговічності дефектних елементів конструкцій їх описують аналітично [10 – 12]. Слід зауважити, що, не зважаючи на значну кількість запропонованих у літературі аналітичних виразів для опису повної діаграми циклічної тріщиностійкості, найбільшого поширення в інженерній практиці набув підхід, який базується на використанні степеневі залежності типу Паріса [11, 12]

$$da/dN = C_i \cdot (\Delta K)^{n_i}, \quad (1)$$

де C і n – константи системи «матеріал-середовище», які залежать від хімічного складу і структури матеріалу, умов випробувань та хімічного складу середовища; i – порядковий номер ділянки; $\Delta K_I = K_{\max} - K_{\min}$ – розмах КІН у циклі навантаження; K_{\max} і K_{\min} – відповідно найбільше і найменше значення КІН у циклі навантаження. На загал, рівняння (1) описує другу (середньоамплітудну) ділянку діаграми, однак воно може бути використано і для опису як першої (низькоамплітудної) так третьої (високоамплітудної) ділянок діаграми. Такий підхід є виправданим, оскільки діаграми циклічної тріщиностійкості багатьох матеріалів при випробовуваннях у корозивному середовищі не мають класичної S-подібної форми, властивої для випробувань в інертних середовищах [8]. Тому для цих випадків доцільно описувати кожен ділянку діаграми степеневі залежністю типу Паріса, як це показано на рис. 1.

Відзначимо, що для побудови діаграм циклічної тріщиностійкості, які б однозначно відображали опір матеріалу поширенню тріщини в заданих робочих середовищах, необхідні спеціальні методики випробувань [8, 9], які враховують фізико-механічні та фізико-хімічні умови в околі вершини тріщини [14, 15].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо [8, 16], що характеристики тріщиностійкості конструкційних металів і сплавів значно чутливіші до зміни середовища випробувань порівняно зі стандартними механічними характеристиками чи такими, які отримують за традиційних втомних випробувань. Ця перевага дає можливість адекватніше встановити вплив експлуатаційних середовищ на міцність та

довговічність конструкційних матеріалів.

Мета роботи. Встановлення впливу хімічного складу середовища на швидкість поширення корозійно-втомних тріщин у сталях 20, 12Х1МФ та 08Х18Н12Т у заданих експлуатаційних умовах.

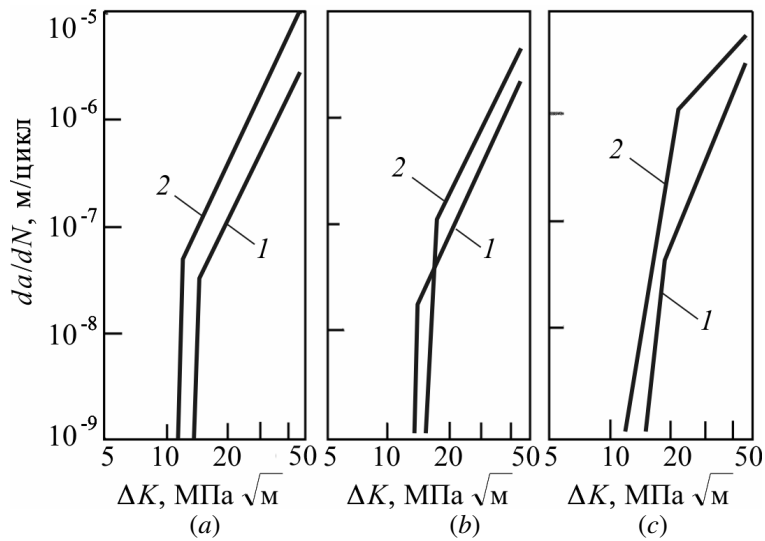


Рисунок 1. Приклад подання діаграм циклічної тріщиностійкості конструкційних матеріалів прямолінійними ділянками у подвійній логарифмічній системі координат для сталей 08Х18Н12Т (а), 12Х1МФ (b) та 20 (c) під час випробувань у повітрі (криві 1) та корозивному середовищі (криві 2)

Figure 1. Example of corrosion fatigue crack growth resistance diagrams presentation by linear sections in bi-logarithmic coordinates for steels 08Х18Н12Т (a) 12Х1МФ (b) and 20 (c) under tests in air (curves 1) and in corrosive environment (curves 2)

Постановка завдання. За діаграмами циклічної тріщиностійкості конструкційних сталей 20, 12Х1МФ та 08Х18Н12Т оцінити вплив хімічного складу середовища на фізико-механічний стан та залишковий ресурс конструктивних елементів.

Методика досліджень. Випробовували балочні зразки перерізом 10×20 мм при чистому згині й синусоїдальній формі циклу навантаження за коефіцієнта асиметрії $R = 0$ та частоти $f = 1,0$ Гц. Для порівняння впливу робочого середовища на швидкість поширення втомних тріщин проведено також випробування на повітрі за кімнатних температур. Детальний опис методичних аспектів роботи наведено у монографії [8].

Результати дослідження. На прикладі сталей 20, 12Х1МФ та 08Х18Н12Т показано, як порівняно незначні зміни у складі робочого середовища (табл. 1) можуть спричинити відчутні зміни у закономірностях розвитку корозійно-втомних тріщин у матеріалі порівняно з випробуваннями у повітрі, а відтак, знизити характеристики його тріщиностійкості у заданих експлуатаційних умовах.

Таблиця 1

Робочі середовища для випробувань сталей 20, 12Х1МФ та 08Х18Н12Т на циклічну тріщиностійкість [4]

Сталь	Хімічний склад середовища
20 12Х1МФ	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ до рН9
	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ до рН9 + 100 мкг/кг N_2H_4
	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ до рН9 + 100 мг/кг N_2H_4
08Х18Н12Т	1 %-ий H_3BO_3 + КОН до рН8
	1 %-ий H_3BO_3 + КОН до рН8 + 5мг/кг Cl^- (10,5 мг/кг KCl)
	1 %-ий H_3BO_3 + КОН до рН8 + 10 мг/кг NO_3^- (16,3 мг/кг KNO_3)

Загальна тенденція впливу корозивного середовища на ріст втомних тріщин порівняно з повітрям така (рис. 2, 3). Існує деяке характерне значення розмаху КІН ΔK , нижче від якого розвиток тріщини сповільнюється, а вище – корозивне середовище пришвидшує зростання втомної тріщини. Точка перетину діаграм циклічної тріщиностійкості у повітрі і в середовищі знаходиться в діапазоні $da/dN = 10^{-8} \dots 5 \cdot 10^{-8}$ м/цикл. Це пояснюють [8] тим, що за малих швидкостей підростання тріщини переважають корозійні процеси анодного типу (локальне електрохімічне розчинення металу), які змінюють геометрію вершини тріщини, а, отже, зменшують ефективну концентрацію напружень в її околі [17].

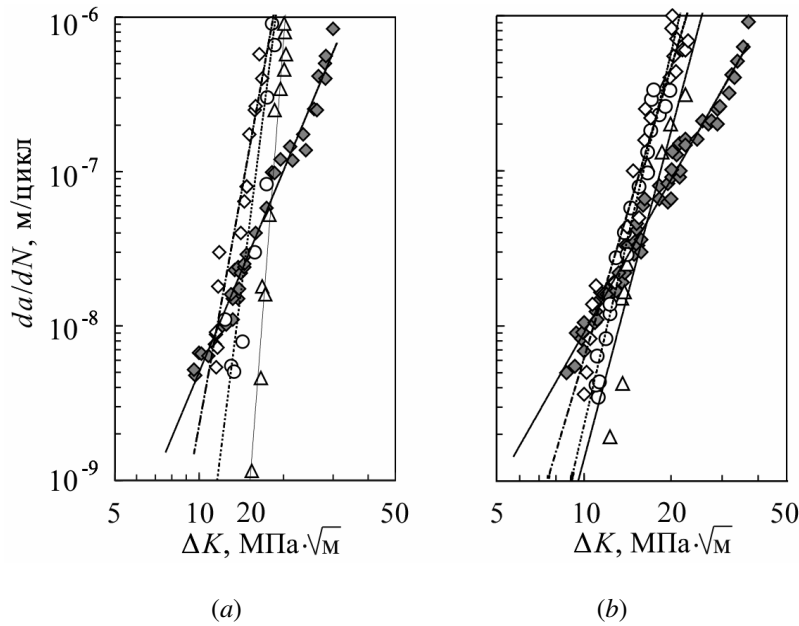


Рисунок 2. Вплив складу середовища на швидкість поширення втомної тріщини у сталях 20 (а) та 12Х1МФ (б) за $R = 0, f = 1,0$ Гц, $T = 80^\circ\text{C}$: \blacklozenge – повітря; \triangle – $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ до рН9; \circ – $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ до рН9 + 100 мкг/кг N_2H_4 ; \blacklozenge – $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ до рН9 + 100 мг/кг N_2H_4

Figure 2. Influence of environment composition on the fatigue crack growth rate in steels 20 (a) and 12X1MΦ (b) $R = 0, f = 1.0$ Hz, $T = 80^\circ\text{C}$: \blacklozenge – air; \triangle – $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ to pH9; \circ – $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ to pH9 + 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ N_2H_4 ; \blacklozenge – $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ to pH9 + 100 mg/kg N_2H_4

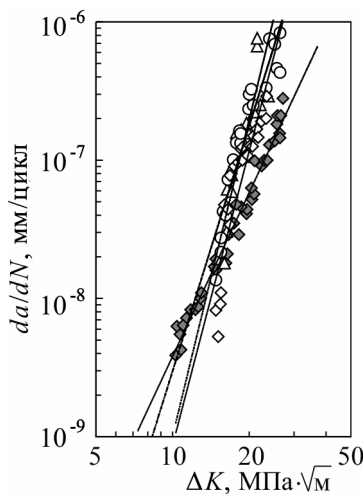


Рисунок 3. Вплив складу середовища на швидкість поширення втомної тріщини у сталі 08Х18Н12Т за $R = 0, f = 1,0$ Гц, $T = 80^\circ\text{C}$: \blacklozenge – повітря; \triangle – 1 %-ий розчин $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$ до рН8; \circ – 1 %-ий $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$ до рН8 + 5мг/кг Cl^- (10,5 мг/кг KCl); \blacklozenge – 1 %-ий $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$ до рН8 + 10 мг/кг NO_3^- (16,3 мг/кг KNO_3)

Figure 3. Influence of environment composition on the fatigue crack growth rate in steel 08X18H12T under $R = 0, f = 1.0$ Hz, $T = 80^\circ\text{C}$: \blacklozenge – air; \triangle – 1 % solution of $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$ to pH8; \circ – 1 % solution of $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$ to pH8 + 5 mg/kg Cl^- (10.5 mg/kg KCl); \blacklozenge – 1 % solution of $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$ to pH8 + 10 mg/kg NO_3^- (16.3 mg/kg KNO_3)

При цьому незначна зміна складу робочого корозивного середовища призводить до зміни діаграм циклічної тріщиностійкості сталей [4, 8, 18]. Зокрема, для сталей 20 і 12Х1МФ поява навіть дуже незначної кількості гідразину (N_2H_4) у базовому водному

аміачному розчині негативно впливає на характеристики їх циклічної корозійної тріщиностійкості, особливо в припороговій області (рис. 2). Про це свідчить відчутна зміна констант залежно (1) (див. табл. 2). У цьому випадку діаграми циклічної корозійної тріщиностійкості мають стрімкіший характер і з незначними змінами величини ΔK суттєво збільшується швидкість росту тріщини da/dN .

Таблиця 2

Вплив складу середовища на константи залежно (1) для сталей 20 та 12Х1МФ

Хімічний склад середовища	20		12Х1МФ	
	$C, \frac{\text{м/цикл}}{(\text{МПа}\sqrt{\text{м}})^n}$	n	$C, \frac{\text{м/цикл}}{(\text{МПа}\sqrt{\text{м}})^n}$	n
Повітря	$2 \cdot 10^{-13}$	4,36	$5 \cdot 10^{-12}$	3,28
H ₂ O + NH ₃ до рН9	$5 \cdot 10^{-38}$	23,92	$1 \cdot 10^{-16}$	7,03
H ₂ O + NH ₃ до рН9 + 100 мкг/кг N ₂ H ₄	$4 \cdot 10^{-25}$	14,44	$2 \cdot 10^{-17}$	7,99
H ₂ O + NH ₃ до рН9 + 100 мг/кг N ₂ H ₄	$2 \cdot 10^{-19}$	10,01	$4 \cdot 10^{-15}$	6,23

Таблиця 3

Вплив складу середовища на константи залежно (1) для сталі 08Х18Н12Т

Хімічний склад середовища	$C, \frac{\text{м/цикл}}{(\text{МПа}\sqrt{\text{м}})^n}$	n
Повітря	$4 \cdot 10^{-13}$	3,94
1 %-ий H ₃ BO ₃ + КОН до рН8	$2 \cdot 10^{-17}$	5,91
1 %-ий H ₃ BO ₃ + КОН до рН8 + 5мг/кг Cl ⁻ (10,5 мг/кг KCl)	$4 \cdot 10^{-15}$	7,61
1 %-ий H ₃ BO ₃ + КОН до рН8 + 10 мг/кг NO ₃ ⁻ (16,3 мг/кг KNO ₃)	$7 \cdot 10^{-17}$	7,08

Аналогічні тенденції спостерігаються і для високолегованої сталі 08Х18Н12Т [3, 4]. У цьому випадку незначні домішки хлоридів та нітратів у базовому водному середовищі суттєво змінюють характеристики циклічної тріщиностійкості матеріалу (див. табл. 3). При цьому найнегативніше впливають іони хлору, які підвищують швидкість росту втомної тріщини у сталі приблизно в 5 – 8 разів. Слід зауважити, що іони Cl⁻ стимулюють корозійні процеси (локальне анодне розчинення металу), що спричиняє зменшення ефективної концентрації напружень у вершині тріщини [8, 16]. З іншого боку, з активацією корозійних процесів і зменшенням рН середовища інтенсифікуються відповідні катодні процеси, внаслідок чого утворюється водень, який своєю окрихчувальною дією пришвидшує розвиток тріщини [4, 5, 8].

Висновки.

1. Для досліджених сталей визначено характерні значення розмаху КІН ΔK , нижче від якого розвиток тріщини сповільнюється, а вище – корозивне середовище пришвидшує зростання втомної тріщини. Точка перетину діаграм циклічної тріщиностійкості у повітрі й у середовищі знаходиться в діапазоні $da/dN = 10^{-8} \dots 5 \cdot 10^{-8}$ м/цикл.

2. Показано, що для сталей 20 та 12Х1МФ поява незначної кількості гідразину у базовому водному розчині негативно впливає на характеристики їх циклічної корозійної тріщиностійкості, про що свідчить стрімкіший характер діаграми циклічної корозійної тріщиностійкості, а з незначними змінами величини ΔK суттєво збільшується швидкість росту тріщини da/dN .

3. Для сталі 08Х18Н12Т встановлено, що незначні домішки хлоридів та нітратів у базовому водному середовищі суттєво змінюють характеристики циклічної

тріщиностійкості матеріалу. При цьому найнегативніше впливають іони хлору, які підвищують швидкість росту втомної тріщини у сталі приблизно в 5 – 8 разів.

4. Показано, що урахування всіх можливих відхилень у складі робочих середовищ є обов'язковою умовою при проведенні розрахунків на довговічність елементів конструкцій, що експлуатуються в умовах сумісної дії циклічних навантажень та корозивних середовищ.

Conclusions.

1. For studied steels the characteristic value of stress intensity factor range ΔK was determined. Below of this value the crack growth rate decelerates in the environment and above which corrosion environment accelerates the crack growth. The point of intersection of the fatigue crack growth diagrams in air and in environment is within the range $da/dN = 10^{-8} \dots 5 \cdot 10^{-8}$ m/cycle.

2. It was shown for steels 20 and 12X1MФ that appearance of small quantities of hydrazine in basic aqueous solution negatively affects the corrosion fatigue crack growth resistance, which is testified by more steeper diagram of the cyclic corrosion crack resistance and small changes of ΔK values lead to significant increasing of crack growth rate da/dN .

3. It has been found for steel 08X18H12T that small admixtures of chlorides and nitrates in the basic aqueous environment significantly change the characteristics of fatigue crack growth resistance, the chloride ions being of the most negative effect, because they can increase the fatigue crack growth rate in 5–8 times.

4. It was shown that taking into account all possible variation in chemical composition of environment is the indispensable requirement for conducting of the lifetime calculation of the structural components, which operate under mutual action of cyclic loadings and corrosive environments.

Список використаної літератури

1. Рекомендации. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости при циклическом нагружении в жидких коррозионных средах: Р 54–292–90 [Текст] / В.В. Панасюк, О.Н. Романив, Г.Н. Никифорчин, И.Н. Дмытрах и др. – М.: ВНИИНМАШ, 1990. – 38 с.
2. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Расчетно-экспериментальные методы оценки сопротивления усталости сварных соединений: РД 40–551–85 [Текст] – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 52 с.
3. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при циклическом нагружении: РД 50–345–82 [Текст] – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 96 с.
4. Механіка руйнування та міцність матеріалів: довідн. посіб. [Текст]; за заг. ред. В.В. Панасюка. – К.: ВД «Академперіодика», 2005. [Т. 7]: Надійність та довговічність елементів конструкцій теплоенергетичного устаткування / І.М. Дмитрах, А.Б. Вайнман, М.Г. Стащук, Л. Тот; за ред. І.М. Дмитраха. – К.: ВД «Академперіодика», 2005. – 378 с.
5. Дмитрах, І.М. Проблеми міцності матеріалів для систем транспортування водню [Текст] / І.М. Дмитрах, Г.М. Никифорчин, А.М. Сиротюк та ін. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / І.Л. Андрійчук, В.В. Березовець, О.Л. Білий та ін.; за ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: КІМ, 2010. – С. 309 – 323.
6. Характеристики корозійної тріщиностійкості матеріалів та їх значення в проблемі забезпечення експлуатаційної надійності теплоенергетичного обладнання. Частина I [Текст] / В.В. Панасюк, І.М. Дмитрах, А.Б. Вайнман та ін. // Енергетика та електрифікація. – 1998. – № 6. – С. 29 – 35.
7. Характеристики корозійної тріщиностійкості матеріалів та їх значення в проблемі забезпечення експлуатаційної надійності теплоенергетичного обладнання. Частина II [Текст] / В.В. Панасюк, І.М. Дмитрах, А.Б. Вайнман та ін. // Енергетика та електрифікація. – 1999. – № 1. – С. 34 – 44.
8. Дмитрах, І.М. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень [Текст] / І.М. Дмитрах, В.В. Панасюк. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка, 1999. – 341 с.
9. Панасюк, В.В. Определение циклической трещиностойкости конструкционных материалов в коррозионной среде [Текст] / В.В. Панасюк, Л.В. Ратыч, И.Н. Дмытрах // Доклады Академии Наук СССР. – 1983. – Т. 269, № 1. – С. 109 – 112.
10. Ярема, С.Я. Методология определения характеристик сопротивления развитию трещин (трещиностойкости) материалов при циклическом нагружении [Текст] / С.Я. Ярема // Физико-химическая механика материалов. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 100 – 110.

11. Paris P. C. A rational analytic theory of fatigue / P. C. Paris, M. P. Gomez, W. E. Anderson // The Trend in Engineering. – 1961. – Vol. 13, № 1. – P. 9 – 14.
12. Paris P. A critical analysis of crack propagation laws / P. Paris, F. Erdogan // Journal of Basic Engineering. – 1963. – Vol. 85, № 4. – P. 528 – 533.
13. Панасюк, В.В. Механіка квазіхрупкого руйнування матеріалів [Текст] / В.В. Панасюк. – К.: Наук. думка, 1991. – 416 с.
14. Panasyuk V. V. Method for the evaluation of the threshold stress intensity factor K_{ISCC} / V. V. Panasyuk, I. M. Dmytrakh // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 73 – 77.
15. Panasyuk V. V. Fatigue crack growth in corrosive environment / V.V. Panasyuk, L.V. Ratych, I.N. Dmytrakh // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. – 1984. – V. 7, Is. 1. – P. 1 – 11.
16. Dmytrakh I.M. Degradation of corrosion fatigue crack growth resistance of a power plants pipe-line steel under operating conditions / I. M. Dmytrakh, A. B. Vainman, R. I. Vovk // Fracture from Defects: 12th European Conference on Fracture (ECF-12), 14–18 September, 1998: Sheffield (UK): proceedings. – Sheffield (UK): EMAS Publishing, 1998. – P. 1145 – 1150.
17. Dmytrakh I.M. On corrosion fatigue initiation from notches and the local corrosion fracture approaches / I.M. Dmytrakh // Notch Effects in Fatigue and Fracture: NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. – The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. – V. 11. – P. 331 – 346.
18. Дмитрах, І.М. До оцінки допустимої глибини тріщиноподібних дефектів в трубопроводах енергоустановок [Текст] / І.М. Дмитрах, А.М. Сиротюк, Р.С. Грабовський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 69 – 74.

Отримано 23.04.2013