

О ВЫБОРЕ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ, НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД

Пронина Ю.Г

*Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация
dearJulv@gmail.com*

Первые сведения о влиянии статических нагрузок на физико-химические свойства веществ появились в XIX в. Систематическое изучение синергетического взаимодействия механических напряжений и химических процессов началось в 20-х гг. XX в. и продолжается до сих пор. Чувствительность химических процессов к высоким давлениям объясняется различными факторами, такими как изменение концентраций реагирующих веществ, смещение равновесия электролитической диссоциации кислот и оснований, смещение конформационного равновесия и пр. Кроме того, изменение скорости химических процессов может быть обусловлено влиянием давления на физические свойства сред, например увеличение вязкости с ростом давления может привести к переводу гетерогенных реакций из кинетической области протекания в диффузионную, когда их скорость определяется диффузией реагирующих частиц. Разрушение материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней средой при одновременном действии механических напряжений называют коррозией под напряжением. К основным видам коррозионно-механических повреждений относят равномерную коррозию деформируемого металла (которая изучается в данной работе), коррозионное растрескивание и коррозионную усталость [1]. В различных системах металл-среда скорости химических процессов по-разному реагируют на механические напряжения [2]. Как правило, напряжения увеличивают скорость коррозии металлов в кислых средах и слабо влияют на сплошную поверхностную коррозию в нейтральных и слабощелочных средах. Применяя закон действия масс к электрохимической реакции растворения деформированного металла, Э.М. Гутман [3] пришел к экспоненциальной зависимости скорости равномерной коррозии от среднего напряжения. Но использование среднего напряжения в подобных соотношениях не позволяет учитывать ускорения химических реакций при чистом сдвиге, каковое наблюдалось в экспериментах [1]. Согласно данным Г. Углига и Г. Джонсона, а также результатам экспериментальных исследований ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН В.И. Бетехтина, А.И. Слуцкера и др., подобные соотношения правомерно использовать при коррозионном растрескивании, причем в виде обратной экспоненциальной зависимости долговечности образца от рабочего напряжения. В монографии А.И. Русанова [4] на основе термодинамики построена линейно-квадратичная зависимость скорости гетерогенных процессов от упругих деформаций (или напряжений), а также дано объяснение открытого им механохимического эффекта знака деформации при растворении. Этот же эффект был открыт и в явлениях коррозии под напряжением [5]. Согласно [4, 5], причина этого эффекта кроется в существовании поверхностного натяжения, которое в зависимости от знака либо увеличивает, либо уменьшает приложенное напряжение. Проведенные теоретические расчеты были подтверждены экспериментально при наблюдении процесса растворения стеклянной пластины при изгибе. Во время анодного растворения сплавов, как правило, поверхностное натяжение отрицательно, поэтому оно повышает общий уровень сжимающих напряжений (понижая растягивающие), что должно приводить к более высокой скорости растворения при сжатии. Однако в экспериментах по коррозии этот эффект наблюдался только в течение малого времени (порядка минуты), после чего происходило обращение эффекта знака деформации: растягивающие напряжения начинали в большей степени ускорять коррозионный процесс, что, по всей видимости, явилось следствием увеличения реальной площади контакта со средой из-за появления сетки микротрещин

при растяжении [5]. Создание термодинамической теории, которая позволила бы построить универсальные модели коррозионного разрушения для всевозможных систем металл-среда, в настоящее время не представляется возможным ввиду сложной природы поликристаллических тел. Получены лишь некоторые результаты, которые дают адекватный прогноз для ограниченного диапазона изменения рассматриваемых параметров. Для расчетов на прочность наиболее целесообразно использовать эмпирические зависимости, описывающие протекание механохимических процессов (см., напр. [1, 2, 6]). Что касается общей коррозии, то по свидетельству многих авторов (напр. [1, 6]), большое количество экспериментальных данных указывает на линейную связь между скоростью коррозии v и уровнем действующих напряжений σ . В отдельных системах металл-среда наблюдается пороговое значение напряжения σ^h , такое что при $|\sigma| < |\sigma^h|$ напряжения практически не влияют на скорость коррозии, а при $|\sigma| > |\sigma^h|$ скорость сплошной коррозии пропорциональна напряжениям [1]. При этом абсолютные значения пороговых напряжений при сжатии и растяжении, а также коэффициенты пропорциональности m для напряжений разного знака оказались различны. Если скорость коррозионного износа может уменьшаться во времени (как в случае равномерной электрохимической коррозии), то для нее правомерно записать соотношение [1]

$$v = [a + m\sigma] \exp(-bt) \quad \sigma \geq |\sigma^h|, \quad (1)$$

где $a = v^0 - m\sigma^h$; v^0 – начальная скорость коррозии при $|\sigma| < |\sigma^h|$; величины v^0 , m , b , как и пороговые напряжения, определяются экспериментально. Множитель $\exp(-bt)$ характеризует затухание коррозии со временем t при возникновении плотной пленки продуктов коррозии (или специально выращиваемого защитного слоя), препятствующей дальнейшему протеканию электрохимических процессов. Если в пределах допустимых нагрузок напряжения сжатия не влияют на интенсивность коррозии, модули в условиях $\sigma \geq |\sigma^h|$ следует опустить. Положив в (1) $m = 0$, получим одну из классических моделей [6] для описания коррозионного износа, независимого от механических напряжений (причем, коэффициент b может быть как положительным, так и отрицательным). При сложном напряженном состоянии, согласно [1], наилучшее описание опытных данных получается при использовании в (1) максимального нормального напряжения σ_1 в качестве эквивалентного напряжения σ . Использование интенсивности напряжений σ_1 вместо σ приводит к снижению коэффициента корреляции на 5% по сравнению с предыдущим вариантом (формально последний вариант нечувствителен к знаку действующих напряжений). Однако как следует из решения Ламе, в толстостенных сферических и цилиндрических элементах интенсивность напряжений σ_1 и максимальное (по модулю) главное напряжение σ_1 на поверхностях линейно зависимы, поэтому в уравнениях, описывающих растворение таких оболочек, в качестве σ можно выбирать любое из них.

В общем случае задачи по оценке прочности элементов конструкций в условиях механохимической коррозии сводятся к решению систем дифференциальных уравнений. При этом в расчетной схеме получается замкнутый цикл: напряжения изменяются вследствие коррозионного растворения материала, и сами изменяющиеся напряжения, в свою очередь, ускоряют коррозионный процесс. Аналитические решения задач о двустороннем коррозионно-механическом износе линейно упругого плоского слоя или тонкостенных сферических и цилиндрических элементов несложно построить, если напряжения на поверхностях тел зависят только от их переменной толщины. В случае толстостенных цилиндров и сфер задача существенно усложняется, поскольку в число неизвестных переменных входят текущие радиусы кривизны внешней и внутренней поверхностей. Тем не менее, для задач, обладающих центральной и осевой симметрией, удалось разработать ме-

тод их приведения к одному обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка [7]. С помощью интегральных кривых выведенных дифференциальных уравнений возможно определить долговечность изделия при хрупком разрушении (в линейной постановке), когда напряжение достигает предела прочности σ_s . Однако с течением времени под влиянием агрессивных сред механические свойства материалов часто меняются, причем эти изменения в значительной степени зависят от вида коррозионного разрушения. По имеющимся данным, при равномерной коррозии прочностные и деформационные характеристики сталей меняются со временем незначительно, при локальной же коррозии пластичность и прочность сталей снижаются заметно. Тем не менее многие исследователи (например [1, 3, 6]) пишут о необходимости учета этих изменений при расчете равномерной коррозии металлов. При асимптотическом стремлении предельного напряжения от начального значения σ_s^0 (при $t = 0$) к значению σ_s^* (при $t \rightarrow \infty$) эмпирическую зависимость σ_s от времени можно аппроксимировать выражениями

$$\sigma_s = \sigma_s^* + [\sigma_s^0 - \sigma_s^*] \exp(-ct) \quad \text{или} \quad \sigma_s = \sigma_s^* + [\sigma_s^0 - \sigma_s^*] / [1 + ct].$$

Если прочность материала со временем убывает равномерно, то предельное напряжение аппроксимируется линейной зависимостью $\sigma_s = \sigma_s^0 - ct$.

В результате, время до разрушения определяется пересечением кривых изменения максимального эквивалентного напряжения и предела прочности со временем. Более точный анализ предполагает оценку накопления повреждений (по формуле Бейли).

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (проект № 9.37.129.2011) и РФФИ (проект № 10-01-00093-а).

Список литературы

1. Павлов П.А., Кадырбеков Б.А., Колесников В.А. Прочность сталей в коррозионных средах. Алма-Ата: Наука, 1987. 272 с.
2. Wang J.-R., Zhu L.-Q., Zhang Z. Influence of static load on corrosion rate of 30CrMnSiA steel in neutral and acidic solutions // Corrosion Science and Protection Technology. 2008. Vol. 20 N 4. Pp. 253–256.
3. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. 232с.
4. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006. 221 с.
5. Русанов А.И., Урьев Н.Б., Ерюкин П.В. и др. Открытие эффекта знака деформации в явлениях коррозии под напряжением // Докл. АН. 2004. Т. 395. N 3. С. 364–366.
6. Петров В.В., Овчинников И.Г., Шихов Ю.М. Расчет элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой. Саратов: СГТУ, 1987. 288 с.
7. Пронина Ю.Г. Оценка долговечности упругой трубы под действием продольной силы и давления в условиях равномерной поверхностной коррозии // Деформация и разрушение материалов. 2009. N 2. С. 41–44.