环境作用动力学在应力腐蚀断裂中的应用

封先河¹, 曹学军²

(1.中国兵器工业第五九研究所,重庆 400039; 2.中国兵器工业集团第五二研究所,浙江 宁波 315103)

摘要:目的 研究材料的应力腐蚀断裂时间。方法 应用环境作用动力学理论,求解材料的应力腐蚀断 裂时间函数。结果 从环境作用动力学理论得到了材料的应力腐蚀断裂时间函数,并对 AZ61 和 AZ80 镁合金进行了试验验证。结论 环境作用动力学理论可以描述镁合金材料应力腐蚀断裂时间; AZ61 镁 合金抗应力腐蚀性能优于 AZ80 镁合金。 关键词:应力腐蚀;断裂力学;环境作用动力学;应力腐蚀断裂 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.05.012

中图分类号: TJ04; TG172 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)05-0076-05

Application of Environmental Effect Dynamics in Stress Corrosion Cracking

FENG Xian-he¹, CAO Xue-jun²

(1.No.59 Research Institute of China North Industries Group Corporation, Chongqing 400039, China;

2.No.52 Institute of China Ordnance Industry, Ningbo 315103, China)

ABSTRACT: Objective To study the material cracking time of stress corrosion. **Methods** Theory of environmental effect dynamics was applied to solve the function of the material cracking time of stress corrosion. **Results** The function of the material cracking time under stress corrosion was acquired from the theory of environmental effect dynamics. In addition, an experimental verification was carried out to AZ61 and AZ80 magnesium metal alloy. **Conclusion** The theory of environmental effect dynamics can be used to describe the material cracking time of magnesium metal alloy under stress corrosion; the anti- stress corrosion function of AZ61's surpasses that of AZ80.

KEY WORDS: stress corrosion; fracture mechanics; environmental effect dynamics; stress corrosion cracking

零件断裂一般不是单纯的金属与外部介质化 学反应而产生的,常有应力存在,在工作应力或残 余应力和环境介质的共同作用下,所发生的破坏属 于应力腐蚀破坏。

应力腐蚀引起的破坏有以下特点[1-6]:

1)应力腐蚀破坏的应力,远低于材料或零件的屈服强度,一般是拉伸应力(也发现压应力引

起)。这个应力可以是焊接、冷加工或热处理产生的残留拉应力,也可以是外加应力。冷加工黄铜材料的子弹壳在潮湿的氨气中的破坏,就是由于加工 残留应力引起的。

应力腐蚀产生的破坏,一般是脆性断裂,没有 显著的塑性应变。

3)只有在特定的金属成分与相应的介质组合

收稿日期: 2016-08-17; 修订日期: 2016-09-18

Received: 2016-08-17; Revised: 2016-09-18

作者简介: 封先河(1967—),男,重庆巴南人,研究员级高工,主要研究方向为环境试验及理论。

Biography: FENG Xian-he (1967—), Male, from Banan, Chongqing, Researcher level senior engineer, Research focus: environmental test and theory research.

在一起时才会造成应力腐蚀。例如 α 黄铜在氨溶液 中才会产生应力腐蚀, 而 β 黄铜在水中就能产生应 力腐蚀而破裂。

4)应力腐蚀产生的裂纹的扩展速率一般在 10⁻⁹~10⁻⁶ m/s,这种缓慢的扩展状况一直到某一临 界大小,使余下的材料或零件横截面不能承受外力 时,就快速发生断裂。

对材料应力腐蚀特征的研究,一般采用人工 预制裂纹试样。将人工预制裂纹试样放在腐蚀介 质中,在恒定拉应力下,测定裂纹扩展产生的应 力强度因子 *K* 的变化关系,得到材料的应力腐蚀 特性^[7–10]。

当 *K*<*K*_{1SCC} 时,在拉应力作用下,材料或零件 可以长期不发生破坏;当 *K*_{1SCC}<*K*<*K*_{1C} 时,在环境 和应力作用下,裂纹缓慢扩展,随着裂纹大小增长, *K* 值也不断增大,当达到材料 *K*_{1C} 时会发生断裂; 当 *K*>*K*_{1C} 时,加上应力后即可断裂。

高强度钢和钛合金都有确定的门槛值 K_{1SCC} , 但铝合金没有确定的门槛值,只能根据试验时间的 长短而定。材料或零件应力腐蚀的试验方法有恒定 载荷法和恒定位移法两种^[11-13]。恒定载荷法使 K₁ 不断增大,恒定位移法使 K1 不断减少。恒定载荷 法可得到完整的 K1 时间曲线, 能够准确地测定 K_{1SCC},但所需试样较多。恒定位移法便于现场进 行测试,可以用一个试样测定 K_{1SCC}值,但在计算 K_{1SCC} 时存在一定误差。现行应力腐蚀的研究已经 比较成熟,能够对各种材料的抗应力腐蚀特性作出 较准确的判定,广泛应用于武器装备、工业生产和 基础设施建设等领域,但是也存在应用上的一些问 题。材料 K_{1SCC} 的确定,只能判断材料或零件是否 可以长期处于腐蚀环境中而不发生破坏,对于发生 破坏的时间难以确定,而工程上最为关心的恰恰是 应力腐蚀的破坏时间。特别是铝合金、镁合金等新 型材料的广泛使用,没有明显的门槛值,传统的应 力腐蚀研究方法更加困难。

文中从环境作用动力学理论出发^[14-16],以材料 断裂时间来研究材料或零件的应力腐蚀问题,直接 给出材料或零件的应力腐蚀断裂时间,供大家参考。

环境作用动力学在应力腐蚀中的 应用

按照环境作用动力学的观点^[17],组成镁合金材

料的大量微观粒子(镁原子等)中,只有及其少量 的微观粒子(由镁合金材料的环境响应性决定), 具有很高能量,能够脱离其他微观粒子的束缚,离 开平衡位置,在应力作用下移动到新的位置,或者 在腐蚀环境中产生化学反应。当镁合金材料微裂纹 尖端附近的微观粒子获得很高能量时,无论是内部 微裂纹尖端附近的微观粒子在应力作用下移动到 新的位置,还是表面微裂纹尖端附近的微观粒子在 腐蚀环境中产生化学反应,都会造成微裂纹的扩 展,直到镁合金材料断裂。

环境作用动力学在镁合金材料环境应力腐蚀 中的应用,首先应该确定应力腐蚀过程中,镁合 金材料的环境适应性、环境响应性、变化重复性 特征。

1) 镁合金材料自身特征没有发生变化,不存 在环境适应性,于是 *S*=1。

2)应力腐蚀过程中,镁合金材料只有及其少量的微观粒子具有很高能量,响应静态应力和腐蚀环境,因此物体的环境响应性 U 等于活化粒子浓度 W(T)。

3)应力腐蚀过程中,镁合金材料存在两个变 化过程:内部微裂纹尖端附近的微观粒子的移动; 表面微裂纹尖端附近的微观粒子在腐蚀环境中产 生的化学反应。由于环境腐蚀较为微弱,组成镁合 金材料的大量微观粒子的变化,主要是内部微裂纹 尖端附近的微观粒子的移动,可以无限次产生变 化,变化重复性*Q*恒等于1。

选择描述镁合金材料应力腐蚀过程中的变化 度量值,并确定环境作用 σ(此处的 σ 是环境作用, 不是弹性力学中的应力)的具体函数。根据镁合金 试样从完好到最终断裂的变化过程,取镁合金试样 标距的有效截面积 *S* 为描述镁合金材料应力腐蚀 程中的变化度量值。

环境作用 σ 取镁合金试样所承受的实际应力,即:

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{1}$$

带入环境作用动力学方程,得:

$$\frac{\mathrm{d}S(t,T)}{\mathrm{d}t} = j \times W(T) \times \frac{F}{S} \tag{2}$$

求解得到变化度量值 S(t,T):

$$S(t,T)^{2} = 2 \times j \times W(T) \times F \times t + C$$
(3)

考虑到: t=0时, $S(t,T)=S_0$; $t=t_0$ 时, $S(t,T)=S_{bo}$

有:

$$t_0 = \frac{S_0^2 - S_b^2}{2 \times j \times W(T) \times F}$$
(4)

式中: S_0 为初始状态的镁合金试样标距处的原 始截面积; t_0 为断裂时间; S_b 为断裂极限时的镁合 金试样标距处的截面积。即:

$$S_{\rm b} = \frac{F}{\sigma_{\rm b}} \tag{5}$$

如果温度取试样时间段的平均温度,或者全年 平均温度,那么 2×*j*×*W*(*T*)可以看作常数 η。于是式 (4)简化为:

$$t_0 = \frac{S_0^2 - S_b^2}{\eta \times F}$$
(6)

2 应力腐蚀试验

试验样品材料为 AZ80 和 AZ61 镁合金,样品 形状为如图 1 所示。



图 1 试验样品 Fig.1 Experiment sample

试验地点为重庆江津自然环境试验站,试验设 备为户外应力腐蚀试验机,如图2所示。



图 2 户外应力腐蚀试验机 Fig.2 The outdoor stress corrosion experiments machine

AZ61 镁合金试验结果见表 1。 AZ80 镁合金试验结果见表 2。

	表 1	AZ61 试验结果
Table 1	The e	experiments result of AZ61

编号	截面积/mm	加载砝码/kg	杠杆变比	加载静态应力/MPa	断裂时间/h	备注
1	18.845	15	6.5	49.143	151	
2	17.846	20	6.5	63.891	133	平均值
3	19.406	30	6.5	93.498	57	

表 2 AZ80 镁合金试验结果 Table 2 The experiments result of AZ80

编号	截面积/mm	加载砝码/kg	杠杆变比	加载静态应力/MPa	断裂时间/h	备注
1	19.840	15	6.5	51.738	143	
2	20.347	20	6.5	72.845	97	平均值
3	20.856	30	6.5	100.484	55	

3 应力腐蚀数据处理

以试样截面积和力为自变量,断裂时间为因变量,式(6)变化为:

$$t_0 = \frac{1}{\eta} \left(\frac{S_0^2}{F} - \frac{F}{\sigma_b^2} \right)$$
(7)

式(7)的函数图形如图 3 所示。

AZ61 和 AZ80 镁合金的 σ_b 分别为 151 MPa 和 182 MPa,由 AZ61 镁合金和 AZ80 镁合金的试验 数据,依据式(7)分别求得 η 的平均值为: $\eta_{AZ80}=0.0257 \text{ m}^2/(\text{h·kg}), \eta_{AZ61}=0.0204 \text{ m}^2/(\text{h·kg})$ 。



图 3 式(7)函数图(z 轴代表 t₀, x 轴代表 S₀, y 轴代表 F) Fig.3 (7)Type function diagram (z—axis represents t₀, x—axis represents S₀, y—axis represents F)

将 AZ61 和 AZ80 镁合金的 σ_b 和 η 值带入式(7), 得到 AZ61 和 AZ80 镁合金的应力腐蚀断裂时间函数:

$$t_0(\text{AZ61}) = \frac{1}{0.0204} \left(\frac{S_0^2}{F} - \frac{F}{228.01}\right)$$
(8)

$$t_0(AZ80) = \frac{1}{0.0257} \left(\frac{S_0^2}{F} - \frac{F}{331.24}\right)$$
(9)

应用式(8)和式(9),可以求得给定截面积和受 力大小的 AZ61 和 AZ80 镁合金构件,在江津户外 的应力腐蚀断裂时间。

4 结论

1)从环境作用动力学理论出发,以镁合金试 样标距的有效截面积 *S*,作为描述镁合金材料应力 腐蚀断裂过程中的变化度量值,可以描述镁合金材 料应力腐蚀断裂时间。

2)得到的式(7),主要考虑的是镁合金材料内 部微裂纹尖端附近的微观粒子的移动,未考虑镁合 金材料表面微裂纹尖端附近的微观粒子在腐蚀环 境中的化学反应,因此只适用于微弱腐蚀环境的应 力腐蚀。

AZ61 和 AZ80 镁合金的 η 值存在差异,
 AZ61 镁合金抗应力腐蚀性能优于 AZ80 镁合金。

参考文献:

- 曹公望, 王振尧, 刘雨薇, 等. 碳钢在三种大气环境中 的应力腐蚀[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 6—10.
 CAO Gong-wang, WANG Zhen-yao, LIU Yu-wei, et al. Stress Corrosion of Carbon Steel in Three Different Atmo-spheric Environments[J]. Equipment Environment Engineering, 2015, 12(4): 6—10.
- [2] 孙敏,肖葵,董超芳,等. 300M 超高强度钢电化学性能及应力腐蚀开裂[J].北京科技大学学报, 2012, 34(10): 1159—1165.

SUN Min, XIAO Kui, DONG Chao-fang, et al. Electrochemi-cal Behavior and Stress Corrosion Cracking of 300M Uhrahigh Strength Steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(10): 1159— 1165.

- [3] 吴国宏. 300M(40CrNi2Si2MOVA)钢制起落架[J]. 海军 航空工程学院学报, 2001, 16(2): 224.
 WU Guo-hong. 300M Steel Gear[J]. Journal of Naval Aer0-nautical Engineering Institute, 2001, 16(2): 224.
- [4] FIGUEROA D, ROBINSON M J. Hydrogen Transport

and Embrittlement in 300M and Aermetl00 Ultra Hi Strength Steels[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1593—1602.

[5] 刘道新,金石. 300M 超高强度钢应力腐蚀敏感性及 断口的分维特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(1): 77-81.

> LIU Dao-xin, JIN Shi. Ystress Corrosion Cracking Suscepti-bility and Fraetal Characterization of Faactured Surfaces of Ultra-high Strength Steel 300M[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1994, 6(1): 77–81.

- [6] 隆小庆. 飞机的应力腐蚀与防护[J]. 中国民航学院学报, 1995, 13(1): 62—74.
 LONG Xiao-qing. The Stress Corosion of Airplane and Prevention[J]. Journal of Civil Aviation University of China, 1995, 13(1): 62—74.
- [7] 杜爱华,龙晋明,裴和中. 高强铝合金应力腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报,2008,28(4):250—256.
 DU Ai-hua, LONG Jin-ming, PEI He-zhong. Advances in Stress Corosion Cracking of High Strength Aluminum Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corosion and Protection, 2008, 28(4):25—256.
- [8] 陈小会,揭小平,闫洪,等.高强铝合金的研究现状及 进展[J]. 材料导报,2009(S1):489—492.
 CHEN Xiao-hui, JIE Xiao-ping, YAN Hong, et al. Research Status and Advances of High Sength Aluminum Alloy[J]. Materials Review, 2009(S1):489—492.
- [9] 罗来正,肖勇,苏艳,等. 7050 高强铝合金在我国四种 典型大气环境下腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 49—53.
 LUO Lai-zheng, XIAO Yong, SU Yan, et al. Corrosion Behavi0rof 7050 High Strength Aluminum Alloy in Four Typical Atmospheric Environments in China[J]. Equip-
- ment Environment Engineering, 2015, 12(4): 49—53.
 [10] 李志辉, 熊柏青, 张永安, 等. 热处理对 7B04 铝合金 厚板组织与力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2007(6): 427—430.
 LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, et al. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of 7B04 Aluminum Alloy Plate[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007(6): 427—430.
- [11] 刘洋. 铝合金应力腐蚀开裂的研究进展[J]. 北京联合 大学学报(自然科学版), 2006(1): 31—35.
 LIU Yang. Advances in Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloy[J]. Journal of Beijing Union University (Natural Sciences), 2006(1): 31—35.
- [12] 甘卫平,范洪涛,许可勤,等. Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝 合金研究进展[J]. 铝加工, 2003(3): 6—12.
 GAN Wei-ping, FAN Hong-tao, XU Ke-qin, et al. Advancesin High Strength Aluminum Alloy of A1-Zn-Mg-Cu Series[J]. Aluminum Fabrication, 2003(3): 6—12.

- [13] 杜爱华,龙晋明,裴和中. 高强铝合金应力腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报,2008,28(4):250—256.
 DU Ai-hua, LONG Jin-ming, PEI He-zhong. Advances in Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008, 28(4):25—256.
- [14] 封先河. 蠕变动力学模型及其在弹簧蠕变中的应用[J].
 科学通报, 2012, 57(25): 2354—2358.
 FENG Xian-he. Creep Dynamic Model and Its Application to the Creep of Spring[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(25): 2354—2358.
- [15] 封先河,魏小琴. 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化 行为研究[J]. 中国科学(物理学力学天文学), 2014, 44(5):486—491.

FENG Xian-he, WEI Xiao-qin. Creep/Aging Behavior

Study of Compressed Fluorinated Silicone Rubber O Ring [J]. Scientia Sinica (Physica Mechanica & Astronomica), 2014, 44(5): 486—491.

- [16] 封先河.环境作用动力学及其在武器装备定寿延寿中的应用[J].装备环境工程,2014,11(4):23—28.
 FENG Xian-he. Dynamics of Environmental Effect and Its Application in Weapon Service Life Determination and Extension[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4):23—28.
- [17] 封先河.环境作用动力学基础及应用[J].装备环境工程, 2015, 12(2): 15—18.
 FENG Xian-he. Basement and Application of Dynamics of Environmental Effect[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(2): 15—18.