

Рис. 5. Зависимость воздействия предварительной пластической обработки (объёмной – Δ, ▲ и поверхностной – +) на изменение долговечности материалов при $\sigma_a = 0,5\sigma_s$ от показателя деформационного упрочнения A в исходном состоянии (▲ – по литературным данным)

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
ДОЛГОВЕЧНОСТИ УПРОЧНЕННЫХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Пачурин Г.В.

*Нижегородский государственный
технический университет*

*им. Р.Е. Алексева,
Н. Новгород, Россия*

**THEORETICAL BASES INCREASE
CORROSION RELIABILITY
HARDENING OF METALS AND ALLOYS**

Pachurin GV

*Nizhny Novgorod State Technical University
RE Alekseeva, N. Novgorod, Russia*

Известно, что эксплуатационные характеристики деталей машин и механизмов определяются в основном свойствами поверхностных слоев металла, поскольку все процессы разрушения, особенно при циклическом нагружении на-

чинаются, как правило, с поверхности и зависят от ее строения и физико-химического состояния. Роль характера несовершенств поверхности металла существенно возрастает при коррозионной усталости, так как она определяется образованием защитных барьерных пленок, понижающих скорость коррозии при отсутствии напряжений и непрерывно разрушающихся при циклическом нагружении, а также концентрацией напряжений, вызываемой повреждением поверхности, возникновением на ней коррозионных каверн.

При этом интенсивное ветвление или за-
гущение коррозионно-усталостных трещин, строго говоря, делает неправомерным оценку напряженного состояния в вершине трещины с помощью обычных подходов линейной механики разрушения.

Интенсивность взаимодействия металлов с внешними средами в процессе эксплуатации изделий в значительной мере обуславливается образующимися на поверхности адсорбционными слоями и оксидными пленками, оказывающими защитное пассивирующее действие. В настоящее время нет единой концепции природы пас-

сивации. Это связано с тем, что кинетика электродного процесса, в частности анодного, является функцией многих переменных, включая природу металла, строение его поверхности, природу электролита и, кроме того, время, в течение которого изменяются эти переменные. Различают пленочный механизм пассивации металлов (предполагает наличие на поверхности металла тонкой беспористой пленки окисла, изолирующей металл от воздействия агрессивной среды) и адсорбционный (обусловлен наличием на поверхности металла адсорбированного пассивирующего слоя кислорода, толщина которого составляет монослой или даже доли монослоя). В настоящее время намечается сближение представлений адсорбционного и пленочного механизмов пассивации. Принято считать, что пассивность благородных металлов вызывается появлением адсорбционного слоя кислорода, а неблагородных – возникновением фазового окисла.

Образование пассивирующего слоя происходит не одновременно по всей поверхности металла, а локализуется на энергетически выгодных местах – границах зерен, примесях, линиях скольжения, местах выхода дислокаций и других структурных дефектах и повреждениях. Поэтому возникновение барьерных защитных пленок на поверхности недеформированного (исходного) материала происходит преимущественно по границам зерен.

Известно, что у металлов с одинаковой кристаллической решеткой величина структурно-чувствительного показателя A в уравнении кривой деформационного упрочнения при статическом нагружении ($\sigma = \sigma_0 \cdot \varepsilon^A$) тем меньше, чем выше их э.д.у. В работах Крохи В.А. рассматривается изменение величины показателя A конструкционных материалов в зависимости от различных факторов (химического состава, режимов термической и пластической обработки, размера зерна и др.). Так, повышение содержания углерода и легирующих элементов в сталях приводит к уменьшению величины A .

Возникающая на структурных дефектах и примесях концентрация локальных напряжений и электрохимическая активация инициирует избирательное растворение металла и способствует возникновению на его поверхности коррозионных повреждений. Следовательно, можно ожидать усиление электрохимической активности с более ранним переходом металлов в пассивное состояние при уменьшении величины показателя степени деформационного упрочнения. Сопоставление опубликованных данных показывает, что металлы и сплавы с меньшим

значением A имеют более отрицательный начальный электродный потенциал.

Так как в материалах в исходном (недеформированном) состоянии повышенная концентрация местных напряжений и термодинамической неустойчивости локализуется, в первую очередь, по границам зерен, то должно наблюдаться более существенное снижение сопротивления усталостному разрушению в коррозионной среде по сравнению с испытанием на воздухе у металлических материалов с меньшим значением величины показателя A , чем с большим. Это подтверждается анализом результатов усталостных испытаний (Похмурский В.И.) стали 45, где показано, что при циклическом нагружении в 3%-ном водном растворе морской соли значительно большей чувствительностью к влиянию коррозионной среды ($\beta = \sigma_{-1c} / \sigma_{-1}$, где σ_{-1c} и σ_{-1} – предел выносливости в коррозионной среде и на воздухе соответственно) обладает сталь с мартенситной структурой ($\beta = 0,09$; $A = 0,13 \dots 0,14$) по сравнению с трооститной и сорбитной ($\beta = 0,24 \dots 0,37$; $A = 0,175 \dots 0,205$), перлит-ферритной ($\beta = 0,42$; $A = 0,23 \dots 0,27$) структурой (величина показателей A по данным Крохи В.А.).

Структура, свойства и кинетика роста окисной пленки зависят от ее термодинамической стабильности, особенностей кристаллического строения, объемного и кристаллического соответствия металлу, а также от состояния поверхностного слоя металла, его структуры и плотности дефектов. По данным Л.И. Гурского и В.А. Зеленина у деформированных металлов наблюдается большая склонность к пассивации по сравнению с отожженными, хотя устойчивость пассивного состояния у отожженных металлов заметно выше. При этом выявлено, что если на поверхности отожженного металла окисные пленки в первую очередь образуются преимущественно по границам зерен, то на деформированном – практически по всей поверхности.

Пластическая деформация повышает как термодинамическую возможность образования окисла на поверхности металла, так и скорость этого процесса, при этом строение пассивирующей пленки на металле тесно связано с состоянием поверхности. Возрастание плотности активных мест на поверхности деформированного материала способствует появлению большого количества относительно равномерно распределенных (в пределах равномерной деформации) зародышей окисла, рост которых приводит к более быстрому образованию сплошной защитной пленки, чем на поверхности недеформированного металла. Энергия искривления

кристаллической решетки при пластической деформации материалов распределяется неравномерно: около 99% остаточной энергии деформации сосредотачивается в тонких слоях возле плоскостей сдвига, что превращает зону возле дислокаций и плоскостей сдвига в наиболее активные места при взаимодействии металла с внешней средой. Это обуславливает смещение равновесного потенциала в отрицательную сторону и увеличивает ток самопассивации.

Циклическое нагружение металлов и сплавов в коррозионной среде приводит к более интенсивному, чем на воздухе, росту плотности дислокаций с более сложным их взаимодействием. Работами школы П.А. Ребиндера было показано, что в результате адсорбции поверхностно-активных компонентов на внешней поверхности металла облегчается сдвигообразование и число сдвигов в поверхностных зернах возрастает, что также приводит в процессе коррозионной усталости к дальнейшему смещению общего электродного потенциала в сторону отрицательных значений.

При этом с ростом степени предварительной равномерной деформации величина показателя A уменьшается тем больше, чем выше скорость деформации и ниже э.д.у. материала, чему соответствует снижение концентрации локаль-

ных напряжений и повышение релаксационной способности материала. Следовательно, равномерная пластическая деформация, приводящая к уменьшению величины показателя степени деформационного упрочнения, должна снижать чувствительность деформированных металлических материалов к влиянию коррозионной среды за счет нивелирования электрохимической активности поверхности, контактирующей со средой.

Развитие коррозионно-усталостных повреждений носит многоочаговый характер и инициируется возникновением на поверхности металла локальных очагов коррозии на участках термодинамической неустойчивости. Вероятность разрушения при циклическом нагружении в коррозионной среде конструкционных материалов определяется конкуренцией двух противоположных процессов: вероятностью возникновения и увеличения числа дефектов в процессе коррозионной усталости и уменьшения их вследствие релаксационных процессов. Их совместное решение [1] позволило установить зависимость отношения циклической долговечности на воздухе N_ε к долговечности в коррозионной среде N_{ε_c} предварительно деформированных металлических материалов:

$$\ln \frac{N_\varepsilon}{N_{\varepsilon_c}} = t \cdot \left(\frac{1}{\Delta m / S} \cdot k_\varepsilon^A \cdot V_{c_0} \cdot e^{\frac{z \cdot F \cdot (\phi_0 \pm \Delta \phi_\varepsilon)}{R \cdot T}} \cdot \Delta \varepsilon_a \cdot \omega \cdot t_c - \nu_0 \cdot e^{-\frac{U(\sigma)}{kT}} \right) \cdot \ln \frac{\gamma_\varepsilon}{\gamma_{\varepsilon_c}},$$

где $\Delta \varepsilon_a$ – истинная амплитуда пластической деформации; γ – плотность металла при циклическом нагружении (кг/м³); $\Delta m / S$ – учитывает образование на поверхности металла S (м²) оксидных плёнок, увеличивающих массу на Δm (кг); t_c – время воздействия коррозии при циклическом нагружении; k_σ – коэффициент концентрации напряжений; k_ε – коэффициент концентрации деформаций; A – показатель степени в уравнении кривой деформационного упрочнения при статическом нагружении (при пластической деформации, отличной от равномерной ($\varepsilon \ll \varepsilon_p$), наблюдается большее, чем при ε_p , усиление электрохимической гетерогенности материала, анодные процессы локализуются по месту концентрации напряжений); V_c – скорость коррозии материала при наличии пластической деформации (кг/м²·с); V_{c_0} – некоторая начальная скорость коррозии материала (константа); z – валентность металла в ионизированном со-

стоянии; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; ϕ_0 – стационарный электродный потенциал материала в конкретной среде (В); $\Delta \phi_0$ – смещение электродного потенциала под воздействием пластической деформации металла (наибольший вклад в разлагораживание электродного потенциала вносят структурные несовершенства металла) (В); V – скорость релаксационных процессов, оцениваемая известным уравнением Аррениуса; ν_0 – частотная характеристика материала; $U(\sigma)$ – энергия активации процесса релаксации, зависящая от напряжения; k – постоянная Больцмана; kT – тепловая энергия тел.

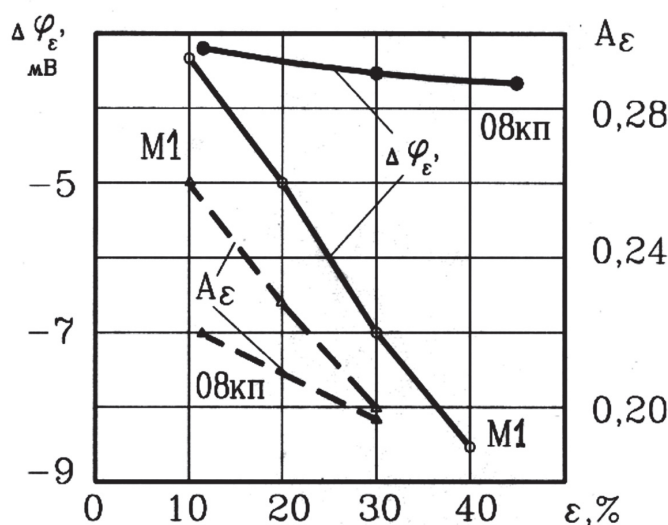
Анализ полученного уравнения показывает, что отношение циклической долговечности на воздухе к долговечности в коррозионной среде предварительно деформированных металлических материалов уменьшается с сокращением времени циклического нагружения t ; понижен-

ем величины показателя упрочнения $A\varepsilon$ (уменьшается с ростом степени равномерной предварительной пластической деформации, а у металлов с одинаковой кристаллической решеткой – с ростом э.д.у.); понижением неравномерности деформации, усиливающейся при степенях, отличных от ε_p ; увеличением значения электродного потенциала поверхности металла ($\varphi_0 \pm \Delta\varphi_\varepsilon$); понижением температуры циклического нагружения T и истинной амплитуды пластической деформации $\Delta\varepsilon_a$; уменьшением частоты циклического нагружения ω и времени коррозионного воздействия t_c ; понижением энтальпии активации процесса разупрочнения $U(\sigma)$; увеличением относительного изменения массы металла за счет образования пассивированного слоя и изменения истинной геометрической протяженности профиля поверхности $\Delta m/S$; понижением величины отношения плотностей материала при циклическом нагружении на воздухе и в коррозионной среде γ/γ_c зависящих от характера дефектности материала.

Таким образом, величина отношения $N\varepsilon/N\varepsilon_c$ возрастает с уменьшением плотности $\gamma\varepsilon_c$ обусловленной характером поврежденности материалов под воздействием циклических нагрузок и коррозионной среды.

Следовательно, эффект степени предварительной пластической деформации на отношение долговечности $N\varepsilon/N\varepsilon_c$ (эффект снижения долговечности в коррозионной среде) при адекватных условиях фактически оценивается двумя параметрами: смещением стандартного электродного потенциала $\pm \Delta\varphi$ и показателем упрочнения $A\varepsilon$ материала после его пластической обработки, что согласуется с ранее сделанными выводами.

Рост степени равномерной предварительной деформации обычно уменьшает величину показателя упрочнения и сдвигает равновесный электродный потенциал в отрицательную сторону. Например, по данным Л.И. Гурского и В.А. Зеленина смещение потенциала $\Delta\varphi$ достигает -7 мВ у меди М1 и -36 мВ у стали 08кп (см. рисунок).



Зависимость смещения электродного потенциала $\Delta\varphi_\varepsilon$ и показателя деформационного упрочнения $A\varepsilon$ меди М1 и стали 08кп от степени их предварительной деформации ε

А так как эти параметры имеют однонаправленное действие, то при прочих равных условиях чувствительность деформированных металлических материалов к коррозионно-усталостному разрушению можно оценивать по изменению величины показателя упрочнения при статическом нагружении.

При этом снижение величины показателя $A\varepsilon$ в результате предварительной пластической обработки материала в области равномерных деформаций должно обуславливать повышение

сопротивления коррозионно-усталостному разрушению, а величина отношения $N\varepsilon_c/N\varepsilon$ – возрастать вследствие увеличения коррозионной долговечности $N\varepsilon_c$.

Экспериментальные данные по циклической долговечности на воздухе и в коррозионной среде конструкционных материалов различных классов подтверждают этот вывод.

Из них следует, что технологическая пластическая обработка материала, приводящая к уменьшению величины показателя $A\varepsilon$ в урав-

нении кривой деформационного упрочнения при статическом нагружении и повышению равномерности процесса пластического деформирования, обуславливает снижение чувствительности металлических материалов к воздействию коррозионной среды и вызывает повышение их сопротивления коррозионно-усталостному разрушению. Таким образом, для того, чтобы оценить целесообразность той или иной технологической обработки с целью повышения сопротивления коррозионной уста-

лости различных металлических материалов необходимо проследить ее влияние на величину показателя деформационного упрочнения при статическом растяжении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пачурин Г.В. Повышение коррозионной долговечности и эксплуатационной надежности изделий из деформационно-упрочненных металлических материалов. – Н. Новгород: НГТУ, 2005. – 132 с.

Физико-математические науки

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД

Потетюнко Э.Н.

1. Введение

Под сплошной средой (пренебрегая её дискретным атомно-молекулярным строением) понимается практически вся окружающая нас среда.

Под прямыми задачами механики сплошной среды понимаются определение возмущений сплошной среды: перемещений, напряжений, деформаций, скоростей деформаций, наэлектризованность, намагниченность и т.п. под действием приложенных сил.

Под обратными задачами механики сплошной среды понимаются задачи определения структуры среды и действующих на неё сил по измеряемым, известным возмущениям сплошной среды.

Обратными задачами механики сплошных сред начали заниматься в 30-х годах прошлого столетия в связи с потребностью поиска полезных ископаемых и необходимостью неразрушающего контроля: определения работоспособности зданий, мостов и сооружений по измеряемым механическим величинам на доступной части сооружений.

Бурный рост теоретических исследований обратных задач и научно-технических разработок по их практическому приложению начался с середины 50-х годов прошлого столетия и продолжается по настоящее время.

Исследованию обратных задач посвящено большое количество статей, монографий и журналов.

По этим вопросам проводятся многочисленные международные конференции. Так, в апреле 2010 года в Китае прошла конференция по обратным задачам, в начале июня 2010 года прошла конференция в Турции, с 26 июня по 16 июля 2010 года проведена летняя школа в

Вашингтоне. Полный перечень конференций по обратным задачам можно найти в Интернете.

В России бесспорным лидером по исследованию обратных задач (как в теоретическом плане, так и в плане практического использования) является Романов Владимир Гаврилович (г. Новосибирск).

Обратными задачами по океанологии в Ростовском государственном университете начали заниматься с 1982 г. в рамках хозяйственного договора с Морским Гидрофизическим Институтом (МГИ НАН Украины, г. Севастополь).

В связи с тем, что в НАН Украины под руководством академика Нелепо Б.А. стали использовать Искусственные Спутники Земли (ИСЗ) по наблюдению за проявлением внутренних волн на поверхности океана, стало возможным по этим проявлениям изучать внутреннюю структуру океана и распределение плотности по его глубине.

Мировой океан разбит на пятиградусные квадраты Марсдена и в каждом из них научными экспедициями в рамках ЮНЕСКО проведены исследования фонового распределения плотности океана. Результаты этих исследований хранятся в Международных Центрах Данных (МЦД) (один из них находится в России, в городе Обнинске).

При очередном наблюдении с ИСЗ по проявляемым на свободной поверхности фазовым характеристикам внутренних волн определяются аномалии распределения плотности в толще океана. Такие аномалии в распределении плотности могут создавать затонувшие суда, батискафы, косяки рыб, подлодки, аквалангисты и т.д.

2. История вопроса

Математически рассматриваемые обратные задачи сводятся к определению переменного коэффициента в дифференциальном операторе Штурма-Лиувилля по собственным числам этого оператора [1].