

На правах рукописи



Дудин Дмитрий Сергеевич

**ОПИСАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
СОЛЕВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ
СВЯЗАННЫМИ УРАВНЕНИЯМИ ХЕМОМЕХАНИКИ**

1.1.8 — Механика деформируемого твёрдого тела

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Пермь — 2026

Работа выполнена в Институте механики сплошных сред УрО РАН – филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук" («ИМСС УрО РАН»).

Научный руководитель: **Келлер Илья Эрнстович**, д.ф.-м.н., доцент

Официальные оппоненты: **Фрейдин Александр Борисович**, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией математических методов механики материалов ФГБУН «Институт проблем машиноведения РАН»;

Фомин Леонид Викторович, к.ф.-м.н, заведующий лабораторией проектирования и прикладных методов расчёта композитных конструкций НИИ механики ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова», г. Москва.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Защита состоится 05 ноября 2026 г. в 14:00 часов на базе диссертационного совета Д 004.036.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» (филиал — Институт механики сплошных сред УрО РАН) по адресу: 614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1; тел.: (342)237-84-61; сайт www.icmm.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИМСС УрО РАН www.icmm.ru.

Автореферат разослан «___» сентября 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, доцент

 А.Л. Зуев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы диссертации.

С повышением рабочих температур и нагрузок современных газотурбинных двигателей возрастает опасность воздействия на детали (например, компрессора и турбины высокого давления) агрессивных продуктов сгорания топлива и веществ из окружающей среды (водород, кислород, сернистые соединения, компоненты морской соли), вызывающих обеднение поверхностного слоя жаропрочных сплавов легирующими элементами, коррозионные повреждения и растрескивание. Высокотемпературная солевая коррозия сопровождается взаимной диффузией компонентов сплава и агрессивных веществ, химическими реакциями, ростом деформаций, возникновением и релаксацией вызванных ими напряжений, поэтому для прогнозирования коррозионной стойкости сплава требуется связанная модель хемомеханики. В рамках этого подхода не была описана структура продуктов коррозии, состоящая из слоёв сульфидов и оксидов элементов металлического сплава. Существуют инженерные модели коррозионной повреждаемости, которые описывают рост толщины коррозионного слоя и сопутствующие процессы ползучести и накопления повреждённости. Также развиваются модели роста локальных коррозионных повреждений (пятен и трещин) по различным мультифизическим механизмам растворения и разрушения металла, в рамках которых исследуется эволюция границы локализованной коррозии с использованием расширенного метода конечных элементов или метода фазового поля. Оба таких подхода, с описанием однородного или локализованного распространения коррозии, не рассматривают взаимную диффузию и химические реакции компонентов сплава и агрессивных веществ, а также их взаимосвязь с деформациями и напряжениями в теле. В электрохимических теориях коррозии вводится электрическое поле, как дополнительная сила, стимулирующая взаимную диффузию электрически заряженных частиц, что существенно при описании коррозионного разъедания в растворах электролитов. Но слоистую структуру продуктов высокотемпературной солевой коррозии можно описать в рамках химической теории, которая несколько упрощает постановку задачи. Современные экспериментальные методы способны дать подробную информацию об эволюции неоднородного по толщине распределения химического состава в коррозионной зоне во времени. Поэтому формулировка связанной модели, способной описывать такую эволюцию при плоскопараллельном росте коррозионного слоя в эксперименте, является актуальной задачей, решение которой способствует инжинирингу коррозионно стойких сплавов и прогнозированию их поведения в условиях воздействий агрессивных веществ и нагрузок. С помощью такого инструмента можно было бы проверить некоторые гипотезы, понять механизмы и получить количественные оценки параметров процесса в зависимости от

сплава и агрессивного вещества. В частности, представляет интерес объяснение механизмов формирования сложной слоистой структуры продуктов коррозии, эволюции деформаций и напряжений, вызванных изменением химического состава в коррозионном слое, их влияние на скорость коррозии и замедление процесса обеднения поверхности сплава некоторыми его компонентами.

Целью диссертационной работы является теоретическое описание экспериментально наблюдаемых закономерностей высокотемпературной солевой коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений и деформаций.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Разработать связанную модель взаимной диффузии компонентов металлического сплава и агрессивных веществ в вязкоупругом деформируемом твёрдом теле с использованием маркерного и материального описания диффузии и конвективного движения материала.
- Сформулировать термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения связанных процессов взаимной диффузии и химических реакций в упруговязкопластическом многокомпонентном твёрдом теле в геометрически нелинейной постановке.
- На основе построенной модели исследовать процессы высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии жаропрочных металлических сплавов никель-хром и железо-хром для описания наблюдаемого в эксперименте роста и химического состава слоёв продуктов коррозии, изучения роли напряжений, их релаксации, геометрически нелинейных эффектов, и механизмов, контролирующих коррозию.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- Установлена неэквивалентность моделей механодиффузии с материальным или маркерным описанием диффузии и конвективного движения материала, которая требует дополнительной гипотезы о разделении движения на диффузионную и конвективную составляющие.
- Выведены связанные уравнения хемомеханики, включающие балансовые уравнения и термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения взаимной диффузии, химических реакций и упруговязкопластического деформирования многокомпонентного твёрдого тела в геометрически нелинейной постановке, в которых принято материальное описание деформирования и маркерное описание диффузии.
- Впервые теоретически описано образование слоистой структуры продуктов коррозии в ходе высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплавов никель-хром и железо-хром.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

- Теоретическая значимость сформулированной модели хемомеханики заключается в комбинации естественных подходов: материального — для описания деформирования твёрдого тела и маркерного — для описания взаимной диффузии компонентов металлического сплава в условиях существенного изменения химического состава. Данные условия имеют место не только в процессах высокотемпературной солевой коррозии.
- Разработанная модель хемомеханики может быть развита для теоретического описания а) сопряжённых процессов повреждаемости, зарождения развития микротрещин, отслоением слоя продуктов коррозии, питтингового механизма коррозии, б) применением модели к другим сплавам и агрессивным веществам для изучения особенностей протекания процессов высокотемпературной солевой коррозии, в) применением модели к задачам коррозии магниевых сплавов, применяемых в хирургии, г) поверхностных слоёв металлических сплавов при азотировании, цементировании, ионной имплантации.

Методология и методы диссертационного исследования. Процессы высокотемпературной коррозии металлических сплавов описываются моделью многокомпонентного деформируемого твёрдого тела в рамках классической термодинамики необратимых процессов, в которой учтена связанность процессов взаимной диффузии компонентов металлического сплава и агрессивных веществ с сопровождающими химическими реакциями и упруговязкопластического деформирования твёрдого тела.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модели механодиффузии с материальным или маркерным описанием диффузии и конвективного движения материала являются неэквивалентными, и требуется принятие дополнительной гипотезы о разделении движения на диффузионную и конвективную составляющие.
2. Модель хемомеханики, включающая в себя балансовые уравнения и термодинамически согласованные и материально объективные определяющие уравнения взаимной диффузии, химических реакций и упруговязкопластического деформирования многокомпонентного твёрдого тела в геометрически нелинейной постановке, позволяет более полно использовать данные базовых экспериментов, отражает характер и связанность диффузионных и деформационных процессов при высокотемпературной солевой коррозии металлических сплавов.
3. В численном расчёте высокотемпературной оксидной коррозии сплава никель-хром по модели хемомеханики установлено а) учёт напряжений в законах диффузии и химических реакций, а также конвективного массопереноса, описываемого конечными вязкопластическими деформациями и деформациями набухания, изменяют скорость роста коррозионного слоя до 35%, б) процесс коррозии является двухстадийным: первая стадия контролируется химическими процессами, вторая — диффузионными.

4. В численном расчёте высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплава железо-хром по модели хемомеханики установлено а) различное химическое сродство компонентов металлического сплава с компонентами агрессивных веществ приводит к образованию слоистой структуры продуктов коррозии, б) учёт напряжений в законах диффузии и химических реакций, а также конвективного массопереноса, описываемого конечными вязкопластическими деформациями и деформациями набухания, изменяют скорость роста коррозионных слоёв до 35%, в) процесс коррозии является двухстадийным: первая стадия контролируется химическими процессами, вторая — диффузионными.

Достоверность результатов исследования обеспечена:

- термодинамически согласованными и материально объективными уравнениями связанных процессов взаимной диффузии, химических реакций и деформирования многокомпонентного твёрдого тела для изотропного материала;
- геометрически нелинейной формулировкой уравнений для описания больших деформаций материала коррозионных слоёв и учётом вязкопластических деформаций для экспериментально наблюдаемой релаксации остаточных напряжений при росте коррозионного слоя, которые сводятся к упругопластической модели Simo – Miehe в отсутствии изменения химического состава и вязких деформаций;
- описанием взаимной диффузии компонентов металлического сплава относительно маркеров, которое общепринято в физике металлов и опирается на базовые эксперименты;
- соответствием аналитических выражений эффективных коэффициентов диффузии связанных уравнений хемомеханики в асимптотических пределах известным выражениям, отвечающим простым структурным моделям;
- сходимостью численного расчёта модели хемомеханики, реализованной в виде пользовательской программы в пакете COMSOL Multiphysics, при измельчении конечно элементной сетки;
- способностью модели хемомеханики качественно и количественно описывать экспериментально наблюдаемые толщины, химический состав слоистой структуры и напряжений на поверхности образца от времени, верификацией коэффициентов диффузии либо толщин слоёв с помощью независимых экспериментальных данных.

Апробация. Основные положения работы докладывались на XIII и XV Всероссийских школах «Математическое моделирование и биомеханика в современном университете» (Дивноморское, 2019, 2021 г.), XI Всероссийской научной конференции с международным участием «Математическое моделирование и краевые задачи» (Самара, 2019 г.), XXIX-XXXIII Всероссийских конференциях «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2020-2024 гг.), XV Международной

конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2021 г.), Научной конференции «Проблемы прочности, динамики и ресурса» (Нижний Новгород, 2019 г.), XLVII, XLIX, L International Conferences “Advanced Problems in Mechanics” (Санкт-Петербург, 2019, 2021, 2022 г.), XII и XIII Всероссийских съездах по теоретической и прикладной механике (Уфа, 2019 г. и Санкт-Петербург, 2023 г.), Международном конгрессе молодых учёных (Сочи, 2021 г.), XXII-XXIV Зимних школах по механике сплошных сред (Пермь, 2021-2025 гг.), Всероссийской конференции «Механика деформируемого твердого тела в проектировании конструкций» (Пермь, 2022 г.), Всероссийская конференция «Математические проблемы механики сплошных сред», посвящённая 105-летию со дня рождения академика Л.В. Овсянникова (Новосибирск, 2024 г.), Всероссийской конференции «Математическое моделирование в механике», посвящённая 50-летию ИВМ СО РАН, (Красноярск, 2024 г.), I и II конференциях «Фундаментальная механика в новых материалах, конструкциях, технологиях» (Пермь, 2023, 2024 гг.), семинаре по механике сплошной среды им. Л.А. Галина ИПМех РАН под руководством академика И.Г. Горячевой и профессора Ю.Н. Радаева (Москва, 2024 г.), семинаре «Механика макро и наноструктур» под руководством д.ф.-м.н. С. Н. Коробейникова и д.ф.-м.н. А. В. Шутова в Институте гидродинамики СО РАН им. М. А. Лаврентьева (Новосибирск, 2026 г.).

Реализация работы. Работа выполнялась в рамках госзадания Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН и крупного научного проекта при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-535).

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературы, формулировке связанных уравнений взаимной диффузии компонентов и химических реакций в упруговязкопластическом теле в геометрически нелинейной постановке, качественном анализе модели, получением из неё известных частных результатов, обработке экспериментальных данных, реализации процедуры подбора констант модели по данным эксперимента, численной реализации задачи и исследовании описания ею процессов высокотемпературной солевой коррозии в ряде сплавов.

Публикации. Основные научные результаты диссертации отражены в 9 статьях (6 в рецензируемых журналах и 3 в коллективных монографиях по механике деформируемого твёрдого тела, 6 из которых реферируются международными базами цитирования, а 3 входят в список ВАК).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка обозначений и списка литературы (138 наименований). Полный объем диссертации 169 страниц текста с 37 рисунками и 16 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования, продемонстрированы научная новизна и достоверность результатов, описана их практическая и теоретическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору подходов к построению связанных моделей взаимной диффузии и химических реакций многокомпонентных деформируемых сред и обоснованию необходимости таких моделей для описания высокотемпературной оксидной и сульфидной коррозии металлических сплавов.

По результатам обзора сформулированы выводы:

- Процессы в современных газотурбинных двигателях сопровождаются высокотемпературной солевой коррозией в условиях больших нагрузок. Прогнозирование коррозионной стойкости перспективных авиационных двигателей требует постановки системы термодинамически согласованных связанных уравнений взаимной диффузии и химических реакций в упруговязкопластическом многокомпонентном твёрдом теле с конечными деформациями.
- Существуют инженерные модели коррозионной повреждаемости, описывающие рост толщины коррозионного слоя и сопутствующие процессы ползучести и накопления повреждённости; модели, описывающие рост локальных коррозионных повреждений (пятен и трещин) с помощью метода фазового поля; электрохимические теории коррозии, учитывающие влияние электрического поля.
- Образование слоистой структуры продуктов высокотемпературной солевой коррозии с различным химическим составом слоёв наблюдается в экспериментах, но теоретическое описание этого явления не найдено.
- Не найдено связанных моделей взаимной диффузии и деформирования, сочетающих естественные а) материальное описание деформирования твёрдого тела и б) маркерное описание взаимной диффузии. Материальный подход к описанию деформирования определяет локальный материальный объём так, чтобы в нём сохранялась масса, число молей компонентов либо суммарный объём вещества, что позволяет записывать соответствующие законы сохранения в материальной системе отсчёта. Маркерный подход к описанию диффузии позволяет учесть коэффициенты диффузии всех компонентов, то есть является более информативным по сравнению с материальным.
- Высокотемпературная оксидная и солевая коррозия может быть описана в рамках хемодиффузионного подхода и без введения явных границ между слоями продуктов коррозии и границы между продуктами коррозии и металлом, что позволяет не учитывать электрические поля и их влияние

на взаимную диффузию, возникающее при использовании электрохеомодиффузионного подхода, и позволяет исключить условия непрерывности на множественных границах между слоями.

На основе обзора сформированы цель и задачи работы, приведённые во введении.

Вторая глава посвящена сравнению связанных моделей взаимной диффузии в деформируемом твёрдом теле с различными способами разделения деформационного и диффузионного движений.

В первой части главы обсуждаются характеристические системы отсчёта, относительно которых рассматривается взаимная диффузия химических компонентов в твёрдом теле, и возможность их применения в связанных уравнениях взаимной диффузии и деформирования. Под *взаимной диффузией* подразумевается процесс, в котором химический состав изменяется в достаточно широком диапазоне концентраций, при этом компоненты находятся в окружении с изменяемым химическим составом и коэффициентами диффузии. Диффузия компонентов описывается в локальной системе отсчёта, движущейся с *характеристической скоростью* ω и называемой характеристической системой отсчёта. Диффузионные потоки, а также коэффициенты диффузии законов диффузии зависят от выбора характеристической системы отсчёта. Для деформируемого твёрдого тела выделяется три семейства характеристических систем отсчёта, которые определяют способ описания диффузии.

При *материальном* описании диффузии характеристическая система отсчёта выбирается так, чтобы в локальном материальном объёме сохранялась масса, количество молей компонентов либо объём вещества. Сумма диффузионных потоков относительно такой характеристической системы отсчёта равна нулю, что делает независимыми $N - 1$ коэффициентов взаимной диффузии в N -компонентной среде. При *маркерном* описании диффузии скорость характеристической системы отсчёта связывается со скоростью маркеров — инертными частицами, химически и диффузионно не взаимодействующими с компонентами материала — в деформируемом твёрдом теле. В этом случае диффузионные потоки оказываются несбалансированными, что делает независимыми N парциальных коэффициентов диффузии в N -компонентной среде. При обоих способах описания диффузии система уравнений диффузии является незамкнутой и требует дополнительных уравнений для нахождения характеристической скорости.

Также существует семейство характеристических систем отсчёта, скорость которых контролируется только взаимной диффузией компонентов, что является удобным при определении коэффициентов диффузии в экспериментах на диффузионную пару, где можно пренебречь деформационной составляющей движения. Система уравнений диффузии является замкнутой и поэтому такое описание диффузии не может использоваться для

записи кинематически связанных систем уравнений взаимной диффузии и деформирования.

В связанных моделях взаимной диффузии и деформирования кинематика движения локального материального объёма описывается полем конвективной скорости $\mathbf{v}$. При этом кинематика движения каждого из компонентов N -компонентной сплошной среды определяется парциальными скоростями $\mathbf{v}_k$, влияющими на конвективную скорость. То есть для записи модели необходимо установить связь между конвективной скоростью и N парциальными скоростями компонентов, которая является неоднозначной. Можно принять *материальное* либо *маркерное* описание деформирования, отождествляя конвективную скорость с соответствующей характеристической скоростью. Выбрав определения для конвективной $\mathbf{v}$ и характеристической $\boldsymbol{\omega}$ скорости, можно записать соотношение, устанавливающее кинематическую связь между уравнениями диффузии и механики деформируемого твёрдого тела.

Во второй части главы составлены термодинамически согласованные связанные модели взаимной диффузии и упруговязкого деформирования твёрдого тела. Рассматривается трёхкомпонентная среда, локальное состояние которой описывается: а) тензором напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}$, б) тензором малых деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}$, в) молярными концентрациями компонентов c_k либо г) массовыми долями x_k и полной плотностью ρ . Каждый из компонентов характеризуется молярной массой m_k и молярным объёмом V_k . В качестве переменных состава также используются плотности компонентов ρ_k , молярные ξ_k и объёмные ϕ_k доли.

Получены термодинамически согласованные материальные диффузионные потоки $\mathbf{j}_k$ при различных описаниях взаимной диффузии и деформирования, которые отражены в таблице 1. В качестве конвективной $\mathbf{v}$ и характеристической $\boldsymbol{\omega}$ скоростей использовались маркерная скорость $\mathbf{v}_m$ и барицентрическая скорость $\mathbf{v}_b$, которая определяет материальное описание для локального материального объёма с сохраняющейся массой. Также в таблице использованы обозначения для химических потенциалов компонентов μ_k , среднего напряжения σ_m , оператора пространственного градиента $\hat{\nabla}$ и кинетических констант законов диффузии L_k , L_v , M_k , которые могут быть выражены через парциальные коэффициенты диффузии D_k . Материальные диффузионные потоки оказываются неэквивалентными, что также ведёт к неэквивалентности связанных моделей, построенных на разных подходах к разделению диффузионного и деформационного движений.

Далее формулируются две связанные геометрически линейные модели, в которых применяется *материальное* (строка 3 таблицы 1) и *комбинированное* (строка 4 таблицы 1) описание диффузии и деформирования. Реологическая модель определяется тремя составляющими: а) объёмные деформации $\varepsilon^V (1)_1$ есть сумма объёмных упругих деформаций

Таблица 1 — Материальные диффузионные потоки в рамках различных подходов к описанию взаимной диффузии и деформирования

Подход	Законы диффузии
	$\dot{\rho}_k + \rho_k \hat{\nabla} \cdot \mathbf{v} = -\hat{\nabla} \cdot \mathbf{j}_k, \quad k = \overline{1,3}$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_m$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$	$\mathbf{j}_k = -\rho_k M_k \hat{\nabla} \mu_k, \quad k = \overline{1,3}$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_m$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$	$\mathbf{j}_i = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + x_i L_v \hat{\nabla} \sigma_m, \quad i = \overline{1,2}$ $\mathbf{j}_3 = L_1 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + L_2 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + x_3 L_v \hat{\nabla} \sigma_m$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_b$	$\mathbf{j}_i = -L_i \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{m_i} - \frac{\mu_3}{m_3} \right), \quad i = \overline{1,2},$ $\mathbf{j}_3 = L_1 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_3}{m_3} \right) + L_2 \hat{\nabla} \left(\frac{\mu_2}{m_2} - \frac{\mu_3}{m_3} \right)$
$\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$ $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_m$	$\mathbf{j}_k = -\rho_k M_k \hat{\nabla} \mu_k + x_k \sum_{i=1}^3 \rho_i M_i \hat{\nabla} \mu_i +$ $+ \left(x_k \sum_{i=1}^3 m_i x_i M_i - m_k x_k M_k \right) \hat{\nabla} \sigma_m, \quad k = \overline{1,3}.$

ε^e и деформаций, вызванных изменением химического состава материального объёма (в задачах коррозии эти деформации положительны и будут называться деформациями *набухания*); б) девiatorные части тензоров напряжений Коши $\mathbf{s}$ и линейных деформаций $\mathbf{e}$ удовлетворяют модели стандартного линейного тела (1)₂; в) объёмные части тензоров напряжений и деформаций связаны упруго. Химические потенциалы зависят от среднего напряжения, что является следствием принятой реологической модели, в которой присутствуют деформации набухания

$$\varepsilon_e^V = 1 + \varepsilon^V - \sum_{k=1}^3 c_k V_k, \quad \dot{\mathbf{s}} + \frac{\mathbf{s}}{\tau_{rel}} = 2G \left(\dot{\mathbf{e}} + \frac{\mathbf{e}}{\tau_{ret}} \right), \quad \sigma_m = K \varepsilon_e^V, \quad (1)$$

$$\mu_k = RT \ln(\gamma_k \xi_k) - \sigma_m V_k, \quad k = \overline{1,3}, \quad (2)$$

где τ_{rel} — время релаксации, τ_{ret} — время ретардации, G — модуль сдвига, K — объёмный модуль упругости, R — универсальная газовая постоянная, T — термодинамическая температура, γ_k — коэффициент активности k -го компонента. Система уравнений дополняется тензором малых деформаций, уравнениями равновесия и баланса химического состава.

В третьей части главы проведён анализ времён релаксации малых возмущений механически и термодинамически равновесного состояния в рамках связанных моделей взаимной диффузии и вязкоупругого деформирования с материальным и комбинированным описанием диффузии и деформирования. Для сравнения времён релаксации τ малых возмущений

с длиной волны λ ставится одномерная задача о бесконечном пространстве, в котором допускается диффузия компонентов и деформации в продольном направлении x и есть две ненулевые трансверсальные компоненты тензора напряжений $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} \neq 0$. Рассмотрена взаимная диффузия трёх компонентов в сплаве Fe65-Ni20-Cr15 при $T = 700^\circ\text{C}$, а также диффузия только Ni и Cr в этом сплаве. Три парциальных коэффициента диффузии взяты из работы¹. Ветви времён релаксации показаны на рисунке 1.

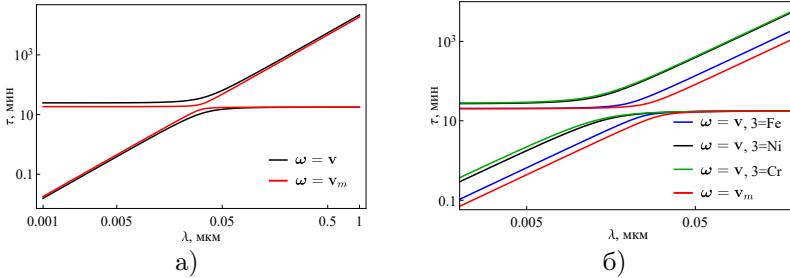


Рисунок 1 — Ветви времён релаксации возмущений в Fe65-Ni20-Cr15 для двух (а) и трёх (б) диффундирующих компонентов

Положение ветвей времён релаксации для трёхкомпонентного сплава зависит от порядка нумерации компонентов при материальном описании, поскольку удовлетворение термодинамического неравенства для барицентрических диффузионных потоков зависит от выбора двух компонентов из трёх. Из рисунка 1б видно, что совокупность этих кривых изменяет своё положение, если в качестве третьего компонента взять Fe, либо Ni, либо Cr. Любое из трёх решений отличается от решения в рамках маркерного подхода, использование которого выглядит предпочтительным, поскольку не содержит такой неопределённости. Для двухкомпонентного сплава в рамках материального описания диффузии зависимость от нумерации не наблюдается (рис. 1а), но это является исключением для многокомпонентных сплавов.

Каждая из ветвей времён релаксации обладает асимптотами при бесконечно больших $\lambda \rightarrow \infty$ и малых $\lambda \rightarrow 0$ длинах волн, причём наклонная (диффузионная) асимптота определяется эффективным коэффициентом диффузии $\hat{D}$. При $\lambda \rightarrow \infty$ для обоих описаний имеет место слабое влияние упруго-вязких свойств на $\hat{D}$. При $\lambda \rightarrow 0$ вязкие свойства не оказывают влияние на $\hat{D}$, но зависимость от упругих свойств остаётся, а её величина зависит от описания диффузии и нумерации компонентов для материального описания. В случае взаимной диффузии трёх компонентов при материальном описании наибольшее отклонение достигает 55%, а при

¹Rothman, S. J. et al. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys. J. Physics F: Metal Physics. 1980. No. 10. P. 383–398

маркерном оно равняется 8%. В отсутствии диффузии железа (случай двухкомпонентной среды) влияние упруговязких свойств по обеим моделям составило 28%.

Третья глава посвящена формулировке связанной модели взаимной диффузии и химических реакций в упруговязкопластическом твёрдом теле, основанной на комбинированном подходе к описанию взаимной диффузии и деформирования (далее называемой *моделью хемомеханики*).

Деформируемое твёрдое тело содержит N диффундирующих компонентов, которые могут вступать в M химических реакций и подчиняются уравнениям баланса массы, записанным в отсчётной конфигурации для материального элемента фиксированной массы

$$\mathcal{P}\dot{x}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + m_k J \sum_{i=1}^M \nu_k^i \dot{\ell}_i, \quad k = \overline{1, N-1}, \quad (3)$$

где $\mathcal{P}$ — плотность в отсчётной конфигурации, с диффузионными потоками

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k = \mathcal{P} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot & \left[-D_k \xi_k \nabla x_k + \right. \\ & + x_k \sum_{i=1}^N \left(D_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P} D_k \xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j D_j \xi_j^2 \right) \right) \nabla x_i + \\ & \left. + \frac{1}{\mathcal{P} R T} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i D_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k D_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) \nabla \sigma_m \right], \quad (4) \end{aligned}$$

где C и $\Phi_k = C_k V_k$ — полная концентрация и объёмная доля в отсчётной конфигурации, и скоростями химических реакций

$$\dot{\ell}_i = k_i \prod_{j=1, \nu_j^i < 0}^N \xi_j^{-\nu_j^i} \left(1 - \exp \left(A_i^0 - \frac{\sum_{k=1}^N \nu_k^i V_k}{R T} \sigma_m \right) \prod_{k=1}^N \xi_k^{\nu_k^i} \right), \quad i = \overline{1, M}, \quad (5)$$

где k_i, A_i^0 — параметры модели химической кинетики. Подход классической термодинамики необратимых процессов к построению физических уравнений позволил получить зависимости диффузионных потоков от градиента среднего напряжения (4) и скорости химических реакций от среднего напряжения (5).

Построена реологическая модель конечных упруговязкопластических деформаций и деформаций набухания, обобщающая упругопластическую модель Simo – Miehe, в которой градиент деформаций мультипликативно раскладывается на упругую $\mathbf{F}_e$, вязкопластическую $\mathbf{F}_i$ составляющие и

деформации набухания J_s

$$\mathbf{F} = (\nabla \mathbf{x})^T = J_s^{-1/3} \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i, \quad J_s = \sum_{k=1}^N V_k C_k, \quad J = \det(\mathbf{F}), \quad (6)$$

где ∇ — оператор Гамильтона в отсчётной конфигурации, $\mathbf{x}$ — пространственный радиус-вектор, C_k — концентрация k -го компонента в отсчётной конфигурации. Процесс вязкопластического течения описывается уравнением

$$\mathbf{D}_i = \frac{3(\dot{\lambda}_p + \dot{\lambda}_c)}{2\bar{\sigma}} \mathbf{F}_e^{-1} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{F}_e, \quad (7)$$

$$\dot{\lambda}_p = h(\mathbf{s}) \left(\sqrt{\frac{2}{3} \mathbf{D}_i : \mathbf{D}_i} - \dot{\lambda}_c \right), \quad \mathbf{D}_i = \text{sym} \left(\dot{\mathbf{F}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \right), \quad (8)$$

где $h(\mathbf{s})$ — функция Хэвисайда, $\dot{\lambda}_p$, $\dot{\lambda}_c$ — множители, $\bar{\sigma}$ — напряжение по Мизесу, $\mathbf{D}_i$ — вязкопластический тензор деформаций скорости. Используются степенные законы для описания деформационного и скоростного упрочнений

$$\sigma_Y = \sigma^0 + b \bar{\varepsilon}_p^n, \quad \dot{\lambda}_c = A_c \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{c,ref}} \right)^{n_c}, \quad \bar{\varepsilon}_p = \int_0^t \dot{\lambda}_p d\tau, \quad (9)$$

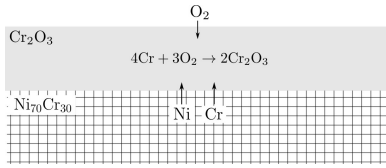
где σ_Y — предел текучести на растяжение, σ^0 , b , n , A_c , n_c , $\sigma_{c,ref}$ — параметры моделей пластичности и ползучести. Уравнения (3)–(9) дополняются уравнениями равновесия в отсчётной конфигурации, обобщённым законом Гука, зависимостями физико-механических параметров модели от переменных состава, а также начальными и граничными условиями.

Четвёртая глава посвящена исследованию связанных процессов взаимной диффузии, химических реакций и деформирования в ходе высокотемпературного окисления сплава $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$ с помощью модели хемомеханики.

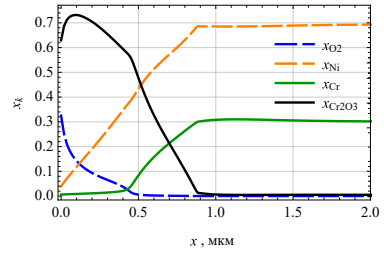
Механизм² окисления сплава $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$ при температуре 900°C показан на рисунке 2а. Молекулярный кислород проникает через поверхность внутрь сплава и вызывает встречную диффузию Ni и Cr. В материале кислород реагирует с хромом, образуя оксид хрома. В модели учтено 4 компонента: O_2 , Ni, Cr, Cr_2O_3 . Поставлена одномерная задача о равномерном проникании агрессивного вещества через поверхность полупространства. Постановка задачи аналогична постановке главы 2.

Как видно из рисунка 2б, модель описывает экспериментально наблюдаемое образование слоя оксида хрома и зону химической реакции (0.45

²Wang, K. et al. Stress distribution in depth of NiCr + Cr2O3 systems using high-energy synchrotron X-rays. J. Alloys and Compounds. 2021. Vol. 875. 159958



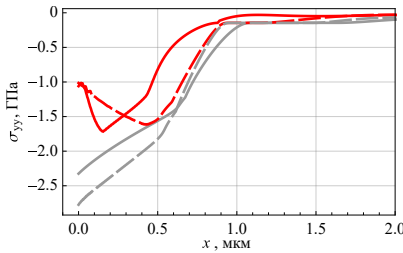
а)



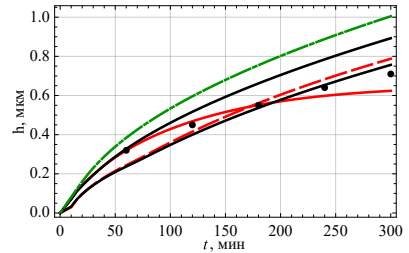
б)

Рисунок 2 — Механизм окисления $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$ при 900°C (а) и распределения массовых долей в конечный момент времени (б)

мкм $< x \leq 0.9$ мкм), на котором происходит взаимная диффузия всех компонентов, причём O_2 и Cr_2O_3 движутся вглубь материала, а Ni и Cr навстречу им, и протекает окисление.



а)



б)

Рисунок 3 — Профили трансверсальных напряжений в конечный момент времени $t = 300$ мин (а) и глубина распространения оксида хрома в зависимости от времени (б): красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и химическое сродство; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорость химической реакции; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точки — экспериментальные данные²

Исследовано влияние геометрической нелинейности, ползучести и конвективного массопереноса на результаты расчёта процесса окисления. Материал находится в условиях поперечного стеснения, поэтому при проникновении кислорода и набухании материал испытывает сжимающие трансверсальные напряжения (рис. 3а) во всей области в каждый момент времени. Максимальные сжимающие остаточные напряжения за время расчёта составили 2.3 ГПа. Учёт вязких свойств сместил максимальные сжимающие напряжения вглубь материала. Также поперечное стеснение приводит к положительности продольных деформаций по всей толщине,

максимальные значения которых достигают 0.65, что требует использования геометрически нелинейной формулировки.

Учёт связанности процессов взаимной диффузии и деформирования замедляет скорость роста оксида хрома (рис. 36), что объясняется разнонаправленностью диффузионного и конвективного движений. Различие в значениях глубины продвижения оксида в конечный момент времени составило 35%. Влияние напряжений на диффузионные потоки и скорость химической реакции привело к замедлению продвижения оксида, что дало различие 27%.

Пятая глава посвящена исследованию связанных процессов взаимной диффузии, химических реакций и деформирования в ходе высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплава $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{24}$, приводящих к образованию слоистой структуры продуктов коррозии, с помощью модели хемомеханики.

Механизмы³ коррозии показаны на рисунке 4а. Молекулярный кислород и сера диффундируют внутрь сплава, вызывая встречную диффузию компонентов металла Fe и Cr вместе с реакциями образования оксида железа, оксида хрома и сульфида хрома. В задаче окисления учтено 5 компонентов: O_2 , Fe, Cr, Fe_2O_3 и Cr_2O_3 ; при сульфидно-оксидной коррозии также учитываются: S_2 и Cr_2S_3 .

Модель описывает образование двух оксидных слоёв (рис. 4в) при окислении. Образование слоя оксида хрома под слоем оксида железа возможно за счёт большей скорости образования оксида хрома, чем оксида железа. За счёт этого в начальные моменты времени образуется только слой оксида хрома. Когда свободный Cr на границе заканчивается, начинается образование зоны оксида железа.

Модель описывает образование трёх слоёв продуктов коррозии (рис. 4г) при сульфидно-оксидной коррозии. Образование слоя сульфида хрома под слоем оксида хрома возможно за счёт более высокой скорости образования Cr_2O_3 , чем Cr_2S_3 . За счёт разницы в скоростях химических реакций S_2 продвигается вглубь материала больше, чем O_2 , и за слоем оксида хрома образуется слой сульфида хрома. Когда на границе не остаётся свободного хрома, оказывается сформированной двухслойная структура (оксида и сульфида хрома) и начинается реакция окисления железа, что приводит к образованию третьего слоя на границе материала.

В ходе коррозионных процессов реализуются большие растягивающие продольные деформации, достигающие 0.5, из которых 0.35 вязкопластические деформации. Пластические свойства продуктов коррозии ограничивают упругие напряжения на начальном временном интервале (рис. 5б), что дало адекватные значения максимальных сжимающих остаточных напряжений около 1.2 ГПа в ходе оксидной и около 1.5 ГПа в

³Ning, Z. et al. Effects of imposed stresses on high temperature corrosion behaviour of T91. Corrosion Science. 2021. Vol. 189. 109595

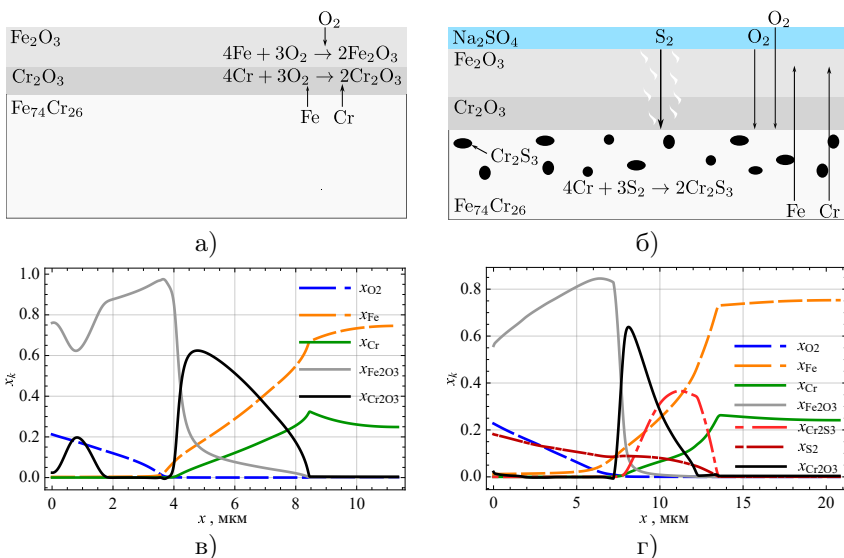


Рисунок 4 — Механизм окисления при 800 °С (а) и механизм сульфидно-оксидной коррозии при 750 °С (б) сплава $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{24}$; профили массовых долей в конечный момент времени при окислении (в) и сульфидно-оксидной коррозии (г), полученные при моделировании

ходе сульфидно-оксидной коррозии. Учёт вязких свойств позволил напряжениям релаксировать со временем, что привело к нулевым значениям поперечных компонент тензора напряжений на границе, а также смещению максимальных сжимающих напряжений вглубь материала (рис. 5а).

Коррозионный процесс разделяется на две основные стадии. На первой стадии при (рис. 5г) формируется слоистая структура продуктов коррозии и скорость продвижения продуктов коррозии контролируется скоростью химических реакций. На второй стадии при больших временах скорость продвижения продуктов коррозии стремится к асимптоте $dh/dt \sim 1/t$, что говорит об определяющей роли диффузии.

Показано, что конвективный массоперенос значительно замедляет продвижение продуктов коррозии. Наибольшее изменение наблюдается для глубины слоя Fe_2O_3 и составляет 25% при окислении и 35% при сульфидно-оксидной коррозии (рис. 5в, сравнение сплошной красной и зелёной линий). Влияние напряжений на диффузионные потоки и скорость химической реакции привело к замедлению продвижения продуктов коррозии (рис. 5в, сравнение сплошных красной и чёрной линий), причём наибольшее изменение наблюдается в глубине залегания слоя оксида железа и составляет около 9% при окислении, а при сульфидно-оксидной коррозии это изменение достигает 20%.

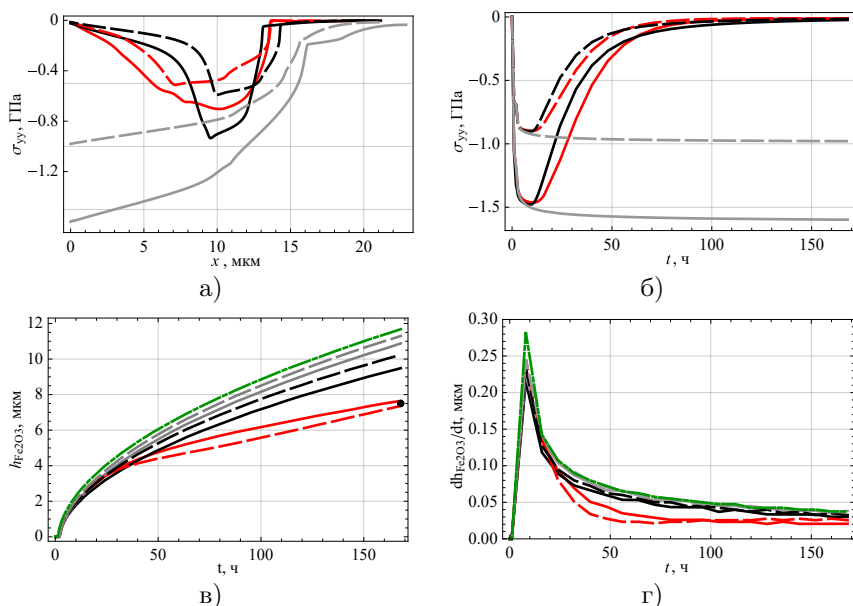


Рисунок 5 — Профили трансверсальных напряжений в конечный момент времени (а), трансверсальные напряжения на границе ($x = 0$ мкм) в зависимости от времени (б), глубина (в) и скорость распространения (г) оксида железа в зависимости от времени при сульфидно-оксидной коррозии: красный цвет — учитываются свойства ползучести вместе с влиянием напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; чёрный цвет — учитываются свойства ползучести; серый цвет — учитывается влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; зелёный цвет — несвязанная модель диффузии; сплошная линия — геометрически нелинейная модель; штриховая линия — геометрически линейная модель; точка — экспериментальные данные³

Подобранные парциальные коэффициенты диффузии, обеспечивающие соответствие результатов расчёта экспериментальным данным, соответствуют по порядку величины экспериментальным значениям коэффициентов диффузии¹.

В **заклучении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

- построена термодинамически согласованная система уравнений хемомеханики, которая описывает связанные процессы взаимной диффузии и конечных упруговязкопластических деформаций с сопровождающими химическими реакциями в многокомпонентном твёрдом теле и сочетает в себе материальный подход к описанию деформирования вместе с маркерным описанием диффузии;

- получены выражения для эффективных коэффициентов диффузии и вязкости в связанных системах уравнений механодиффузии, основанных на предлагаемом комбинированном и классическом материальном подходе к описанию диффузии и деформирования, с помощью которых установлена неэквивалентность моделей с материальным и маркерным описанием диффузии;
- получены распределения напряжённо-деформированного состояния и химического состава в зависимости от времени в ходе высокотемпературной оксидной коррозии нихрома с помощью связанной системы уравнений хемомеханики, описан экспериментально наблюдаемый рост слоя оксида, выявлено значительное влияние напряжений и вязких свойств, геометрически нелинейных эффектов, и описан механизм, контролирующий коррозию;
- получены распределения напряжённо-деформированного состояния и химического состава в зависимости от времени в ходе оксидной и сульфидно-оксидной высокотемпературной коррозии сплава железо-хром с помощью связанной системы уравнений хемомеханики, описан экспериментально наблюдаемый рост двух либо трёх слоёв продуктов коррозии, выявлено значительное влияние напряжений и вязких свойств, геометрически нелинейных эффектов, и описан механизм, контролирующий коррозию, при этом впервые теоретически описано образование слоистой структуры продуктов коррозии.

Даны рекомендации по использованию результатов и намечены перспективы дальнейшей разработки темы.

Публикации автора по теме диссертации

1. Dudin D. S., Keller I. E. On the spectrum of relaxation times in coupled diffusion and rheological processes in metal alloys // Advanced Structured Materials. — 2021. — Vol. 137. — P. 41–55. (**Scopus**)
2. Dudin D. S., Keller I. E. On description of fast diffusion in a coupled multicomponent system with microstructure within the framework of the thermodynamics of irreversible processes // Advanced Structured Materials. — 2021. — Vol. 141. — P. 81–95. (**Scopus**)
3. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Обзор подходов к формулировке связанных уравнений взаимной диффузии в вязкоупругом теле // Химическая физика и мезоскопия. — 2022. — Т. 24, № 3. — С. 296–311. (**RSCI**)
4. Dudin D. S., Keller I. E. On the spectrum of relaxation times of coupled diffusion and rheological processes in media with microstructure // Advanced Structured Materials. — Springer, 2023. — Vol. 170. — P. 141–158. (**Scopus**)
5. Dudin D. S., Keller I. E. On the decomposition of motion in the description of interdiffusion in a viscoelastic body // Mechanics of Solids. — 2024. — Vol. 59, № 7. — P. 3781–3797. (**WoS**)
6. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений. I. Математическая модель // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Механика предельного состояния. — 2025. — № 1(63). — С. 123–133. (**BAK**)
7. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений. II. Расчет и сравнение с экспериментом // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Механика предельного состояния. — 2025. — № 2(64). — С. 77–86. (**BAK**)
8. Dudin D. S., Keller I. E. Simulation of high-temperature oxidation in NiCr alloy based on a chemo-mechanical coupled model // Mechanics of Solids. — 2026. — Vol. 61, № 1. (**WoS**)
9. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Моделирование высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплава Fe76Cr24 связанной моделью хемомеханики // Вычислительная механика сплошных сред. — 2026. — Т. 19, № 1 — С. 76–94. (**BAK, Scopus**)

Подписано в печать _____. Тираж ____ экз.

Усл. печ. л. 1. Формат 60×90/16. Заказ № ____.

Отпечатано с готового оригинал-макета

в типографии Издательства ПНИПУ

614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 112. Тел.: (342) 219-80-33