

Д. С. Дудин, И. Э. Келлер

ОПИСАНИЕ СУЛЬФИДНО-ОКСИДНОЙ И ХЛОРИДНОЙ КОРРОЗИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ С УЧЁТОМ НАПРЯЖЕНИЙ. II. РАСЧЕТ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

Аннотация. Сульфидно-оксидная коррозия оказывает негативное влияние на ресурс деталей авиационных двигателей, ослабляя трещиностойкость поверхностного слоя материала. Поверхность приобретает слоистую структуру, состоящую из оксидных слоёв и сульфидного подслоя, в которых возникают остаточные напряжения; материал вблизи поверхности обедняется легирующими элементами. Для описания этого процесса используется построенная ранее связанный модель, описывающая взаимную диффузию компонент сплава и агрессивной среды, их химические реакции, деформации набухания, создающие напряжения, и пластические деформации, способствующие их релаксации. Рассматривается одномерная задача для полупространства, напряженно-деформированное состояние которого удовлетворяет некоторым ограничениям, упрощающим численный расчёт. Решение полной системы связанных уравнений реализовано в прикладном пакете *COMSOL Multiphysics*. Рассчитывается процесс окисления и сульфидно-оксидной коррозии жаропрочной стали. Получены профили массовых долей компонентов металла, агрессивных веществ, продуктов коррозии, а также профили собственных деформаций и остаточных напряжений. Результаты показывают формирование нескольких диффузионных зон: зоны оксидов, сульфида и промежуточных зон. В зонах оксидов и сульфида наблюдается равномерное распределение компонентов металла. Выявлены два режима протекания коррозии, в которых её скорость контролируется кинетикой химических реакций либо кинетикой взаимной диффузии. Первый режим оказывается непродолжительным и определяет скорость формирования слоистой структуры. Второй режим отвечает за продвижение коррозионных слоёв вглубь металла и является ключевым для прогнозирования роста коррозионных слоев. В последних образуются растягивающие пластические деформации и сжимающие остаточные напряжения. В материале под коррозионным слоем остаточные напряжения растягивающие, что может служить причиной образования и роста поверхностных микротрещин и последующего разрушения.

Ключевые слова: сульфидно-оксидная коррозия, модель, расчет, взаимная диффузия, напряжения, упругопластичность, химические реакции, связанные процессы

Дудин Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер лаборатории нелинейной механики деформируемого твердого тела; e-mail: dudin.d@icmm.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1911-8899>; AuthorID: 1110725

Келлер Илья Эрнстович, доктор физико-математических наук, заведующий лаборатории нелинейной механики деформируемого твердого тела; e-mail: kie@icmm.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9914-8870>; AuthorID: 11695



для цитирования: Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений. II. Расчет и сравнение с экспериментом // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковleva. Серия: Механика предельного состояния. 2025. № 2(64). С. 77–86. DOI: 10.37972/chgpu.2025.64.2.001. EDN: WIAOVM

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0).

DESCRIPTION OF SULFIDE-OXIDE AND CHLORIDE CORROSION OF HEAT-RESISTANT ALLOYS TAKING INTO ACCOUNT STRESSES. II. CALCULATION AND COMPARISON WITH EXPERIMENT

Institute of Continuous Media Mechanics of UB RAS, Perm, Russia

Abstract. Sulfide-oxide corrosion has a negative impact on the life of aircraft engine parts, weakening the crack resistance of the surface layer of the material. The surface acquires a layered structure consisting of oxide layers and a sulfide sublayer, in which residual stresses occur; the material near the surface is depleted by alloying elements. To describe this process, a previously constructed related model is used that describes the mutual diffusion of alloy components and aggressive media, their chemical reactions, swelling deformations that create stresses, and plastic deformations that promote their relaxation. A one-dimensional problem for a half-space is considered, the stress-strain state of which satisfies certain constraints simplifying numerical calculation. The solution of the complete system of related equations is implemented in the application package *COMSOL Multiphysics*. The process of oxidation and sulfide-oxide corrosion of heat-resistant steel is calculated. Profiles of the mass fractions of metal components, aggressive substances, and corrosion products, as well as profiles of intrinsic deformations and residual stresses, were obtained. The results show the formation of several diffusion zones: zones of oxides, sulfides, and intermediate zones. A uniform distribution of metal components is observed in the zones of oxides and sulfide. Two modes of corrosion have been identified, in which its rate is controlled by the kinetics of chemical reactions or the kinetics of mutual diffusion. The first mode is short-lived and determines the rate of formation of the layered structure. The second mode is responsible for advancing the corrosion layers deep into the metal and is key for predicting the growth of corrosion layers. In the latter, tensile plastic deformations and compressive residual stresses are formed. In the material under the corrosion layer, the residual stresses are tensile, which can cause the formation and growth of surface microcracks and subsequent destruction.

Keywords: high-temperature corrosion, model, calculation, interdiffusion, stresses, elastoplasticity, chemical reactions, coupled processes

Dmitrii S. Dudin, Leading Engineer of the Laboratory of Nonlinear Mechanics of Solids; e-mail: dudin.d@icmm.ru;

<https://orcid.org/0000-0002-1911-8899>; AuthorID: 1110725

Ilya E. Keller, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of Nonlinear Mechanics of Solids; e-mail: kie@icmm.ru;

<https://orcid.org/0000-0001-9914-8870>; AuthorID: 11695

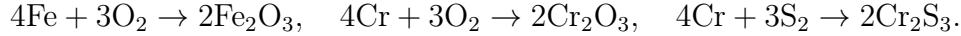


to cite this article: Dudin D. S., Keller I. E. Description of sulfide-oxide and chloride corrosion of heat-resistant alloys taking into account stresses. II. Calculation and comparison with experiment // Vestn. Chuvash. Gos. Ped. Univ. im. I.Ya. Yakovleva Ser.: Mekh. Pred. Sost. 2025. No 2(64). p. 77–86. DOI: 10.37972/chgpu.2025.64.2.001

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение. Сульфидно-оксидная коррозия оказывает негативное влияние на ресурс деталей авиационных двигателей, ослабляя трещиностойкость поверхностного слоя материала. Поверхность приобретает слоистую структуру, состоящую из оксидных слоёв и сульфидного подслоя, в которых возникают остаточные напряжения; материал вблизи поверхности обедняется легирующими элементами. Для описания этого процесса используется построенная ранее связанный модель, описывающая взаимную диффузию компонент сплава и агрессивной среды, их химические реакции, деформации набухания, создающие напряжения, и пластические деформации, способствующие их релаксации. В первой части [1] сформулирована модель, уравнения которой записаны для хромированной жаропрочной стали $\text{Fe}_\xi\text{Cr}_{1-\xi}$, которая подвергается химическому воздействию кислорода и серы при высокой температуре.

1. Постановка задачи. В модели учитывается семь компонентов: O_2 , Fe , Cr , S_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Cr_2S_3 . Последние три из них — продукты коррозии, и возникают вследствие следующих химических реакций компонентов металла с проникающими внутрь материала атомами кислорода и серы:



Химический состав в точке определяется массовыми долями x_k , $k = 1, \dots, 7$. Напряжённо-деформированное состояние характеризуется тензором напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}$ и тензором линейных деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}$. Элементарный материальный объем претерпевает деформации набухания $\boldsymbol{\varepsilon}^s$, вызванные изменением химического состава, а также упругие $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ и пластические $\boldsymbol{\varepsilon}^p$ деформации.

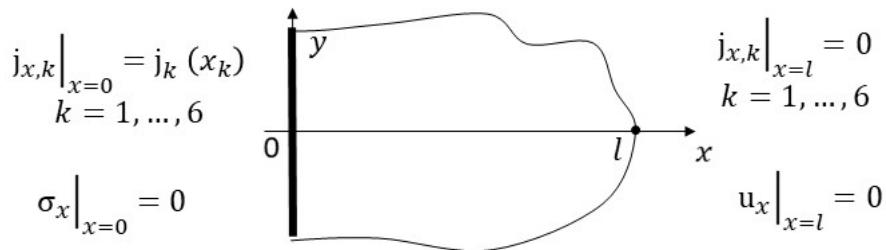


Рис. 1. Расчётная схема задачи

Ставится наиболее простая одномерная задача о полупространстве (см. рис. 1) в которой принимаются гипотезы:

- взаимная диффузия компонентов может происходить вдоль единственного направления x

$$x_k = x_k(x, t), \quad k = 1, \dots, 7;$$

- полные деформации имеют единственную ненулевую компоненту

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx}(x, t) \neq 0, \quad \varepsilon_{ij} = 0, \quad ij = \{yy, zz, xy, xz, yz\};$$

- тангенциальные компоненты тензора напряжений не равны нулю

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma(x, t) \neq 0, \quad \sigma_{ij} = 0, \quad ij = \{xx, xy, xz, yz\}.$$

Наложенные ограничения на деформации и напряжения не противоречат друг другу и позволяют решать одномерную задачу.

Молекулярный кислород и сера проникают через свободную материальную поверхность полупространства $x = 0$, вызывая взаимные диффузионные потоки компонентов металла и образование коррозионной плёнки. Отсутствие диффузионных потоков $j_{x,k}$, $k = 1, \dots, 7$ и перемещений u_x на границе $x = l$ имитируют граничные условия на бесконечности для полупространства в численной постановке задачи. Расчёт производится в прикладном пакете *COMSOL Multiphysics*, позволяющем решать пользовательские уравнения в частных производных с применением метода конечных элементов и неявных методов интегрирования по времени.

2. Результаты расчёта процесса окисления. Для идентификации параметров химической и диффузионной кинетики модели при температуре 600 °C были использованы данные о росте толщин оксидных слоев [2] в процессе окисления жаропрочной стали в течение 48 ч. Результаты расчётов приведены на рис. 2.

Массовые доли элементов, изображенные на рис. 2в характеризуют суммарную массовую долю химического элемента, который находится в свободном и химически связанным состояниях в точке после испытания, когда свободный кислород улетучивается. Они рассчитывались следующим образом

$$X_{Cr} = \frac{\rho_{Cr}^{\text{free}} + \rho_{Cr}^{Cr_2O_3}}{\rho - \rho_O^{\text{free}}}, \quad X_{Fe} = \frac{\rho_{Fe}^{\text{free}} + \rho_{Fe}^{Fe_2O_3}}{\rho - \rho_O^{\text{free}}}, \quad X_O = \frac{\rho_O^{Cr_2O_3} + \rho_O^{Fe_2O_3}}{\rho - \rho_O^{\text{free}}}, \quad (1)$$

где ρ_k^{free} — плотность k -ого компонента в свободном состоянии, ρ_k^i — плотность k -ого компонента в i -ом химическом соединении, ρ — суммарная плотность массы.

В слоистой структуре выделяются четыре диффузионные зоны (рис. 2, а, в). В диапазоне $0 \leq x \leq 1.4$ мкм располагается зона оксида железа, которая характеризуется равномерным распределением массы Fe. В ней происходит диффузия O₂ через оксид железа. В переходной зоне между оксидами $1.4 \leq x \leq 2.4$ мкм протекает взаимная диффузия O₂ и Fe. В диапазоне $2.4 \leq x \leq 3.8$ мкм находится зона оксида хрома, характеризуемая близким к равномерному распределению массы Cr. Эта зона является зоной взаимной диффузии O₂, Fe и Cr. В четвёртой зоне $3.8 \leq x \leq 5.8$ мкм кислород отсутствует, но происходит взаимная диффузия Fe и Cr.

Слоистая структура оксидов формируется при выполнении двух условий: а) скорость окисления Cr значительно выше, чем скорость окисления Fe; б) скорость диффузии Fe через оксид хрома значительно выше, чем в металле. Формирование слоистой структуры происходит следующим образом. На поверхности кислород реагирует с хромом, вызывая недостаток свободного Cr для продолжения химической реакции (рис. 2, б, участок кривой до 2.5 ч.). Затем

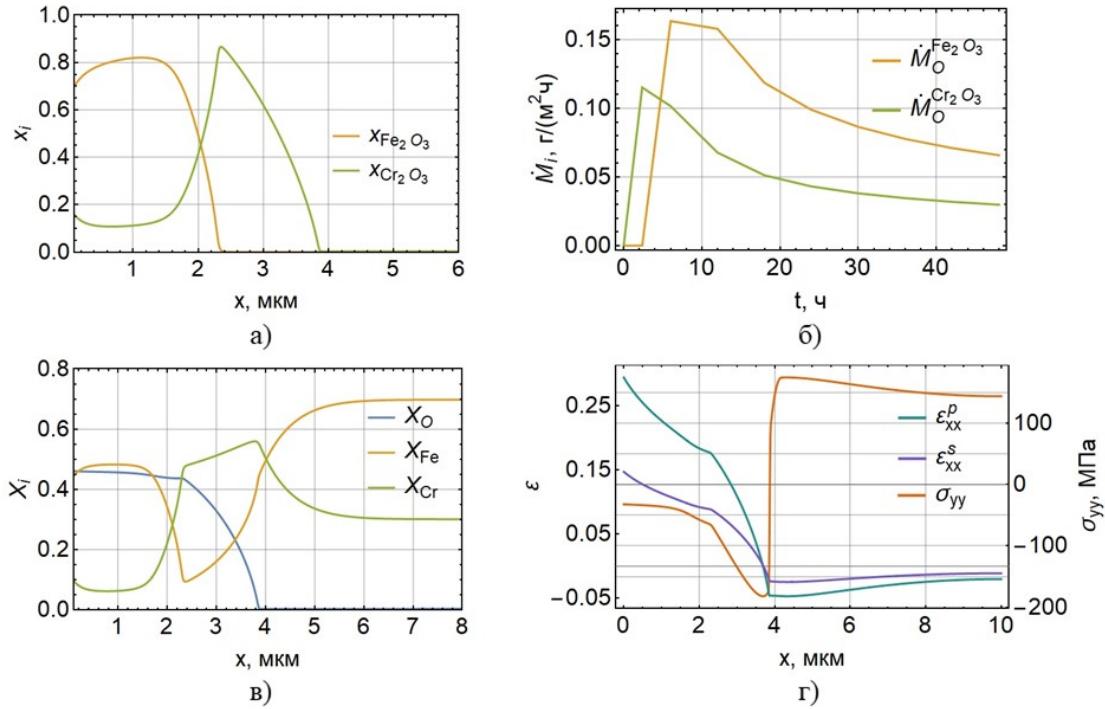


Рис. 2. Результаты расчёта процесса окисления: а) профили массовых долей оксидов железа и хрома в конечный момент времени, б) скорость изменения массы кислорода в оксидах железа и хрома, в) профили массовых долей элементов в конечный момент времени, г) профили пластических деформаций, деформаций набухания и напряжений в конечный момент времени

на поверхности происходит реакция с Fe и формируется слоистая структура оксидов (участок кривой до 6 ч.). На этих этапах скорость коррозии контролируется скоростью химических реакций. Наконец, слоистая структура движется вглубь материала со скоростью $v \sim 1/t$ (участок кривой после 6 ч.), то есть далее скорость коррозии контролируется диффузией [3]. Определенные по данным эксперимента коэффициенты диффузии в оксидных слоях соответствуют значениям коэффициентов диффузии компонентов по границам зёрен [4].

Поля деформаций набухания, пластических деформаций и остаточных напряжений показаны на рис. 2, г. Поскольку плотность оксидов ниже, чем плотность материала, в зоне оксидных слоев $0 \leq x \leq 3.8$ мкм возникают растягивающие деформации набухания ε_{xx}^s , достигающие в максимуме 15%. Материал, сопротивляясь этим деформациям, порождает поле сжимающих остаточных напряжений σ_{yy} в оксидной пленке и поле растягивающих остаточных напряжений под ней. Величины напряжений при рассматриваемых высоких температурах оказываются достаточными для пластического деформирования оксидов и металла под ними. Максимальное значение пластических деформаций ε_{xx}^p достигает 26% в оксидной пленке на поверхности.

3. Результаты расчёта процесса сульфидно-оксидной коррозии.

Далее рассматривается процесс сульфидно-оксидной коррозии жаропрочной стали при 800 °C. Для идентификации модели использовались экспериментальные данные о росте толщины оксидных слоёв и сульфидного подслоя [5] в течение 7 суток. Результаты расчётов приведены на рис. 3.

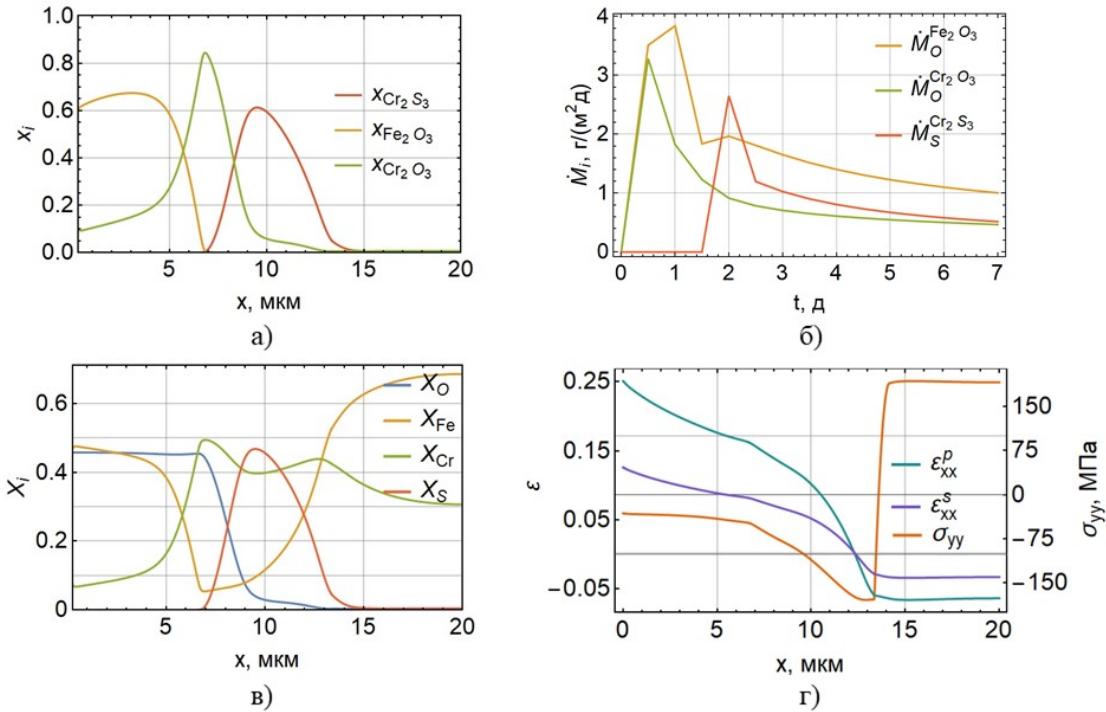


Рис. 3. Результаты расчёта процесса сульфидно-оксидной коррозии: а) профили массовых долей оксидов железа и хрома и сульфида хрома в конечный момент времени, б) скорость изменения массы кислорода в оксидах железа и хрома и массы серы в сульфиде хрома, в) профили массовых долей элементов в конечный момент времени, г) профили пластических деформаций, деформаций набухания и напряжений в конечный момент времени

Массовые доли элементов, изображенные на рис. 3, в, рассчитывались аналогично (1) следующим образом

$$X_{\text{Cr}} = \frac{\rho_{\text{Cr}}^{\text{free}} + \rho_{\text{Cr}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \rho_{\text{Cr}}^{\text{Cr}_2\text{S}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}}^{\text{free}} - \rho_{\text{S}}^{\text{free}}}, \quad X_{\text{Fe}} = \frac{\rho_{\text{Fe}}^{\text{free}} + \rho_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}}^{\text{free}} - \rho_{\text{S}}^{\text{free}}},$$

$$X_{\text{O}} = \frac{\rho_{\text{O}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \rho_{\text{O}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}}^{\text{free}} - \rho_{\text{S}}^{\text{free}}}, \quad X_{\text{S}} = \frac{\rho_{\text{S}}^{\text{Cr}_2\text{S}_3}}{\rho - \rho_{\text{O}}^{\text{free}} - \rho_{\text{S}}^{\text{free}}}.$$

Результаты вычислительных экспериментов, подбора таких значений коэффициентов диффузии, чтобы описать динамику роста слоистой структуры продуктов коррозии, позволили сделать следующие качественные выводы.

В слоистой структуре выделяются пять диффузионных зон (рис. 3, а, в). В зоне оксида железа $0 \leq x \leq 3.5$ мкм происходит диффузия кислорода и серы внутрь материала. В этой зоне масса железа распределена равномерно. На отрезке $3.5 \leq x \leq 7$ мкм располагается зоной взаимной диффузии Fe, O₂ и S₂. Далее идут зоны оксида хрома $7 \leq x \leq 8.5$ мкм и сульфида хрома $8.5 \leq x \leq 13$ мкм, в которых протекает взаимная диффузия O₂, Fe, Cr и S₂. В этих зонах масса Cr изменяется незначительно. В зоне без агрессивных веществ $13 \leq x \leq 19$ мкм имеет место взаимная диффузия Cr и Fe.

Для формирования сульфидного подслоя необходимо, чтобы скорость диффузии серы через оксиды железа и хрома была выше, чем у кислорода. Также для поддержания распространения слоя оксида железа вглубь материала необходимо, чтобы скорость диффузии Fe через сульфид хрома была больше, чем в металле. Формирование сульфидного подслоя происходит следующим образом. Сера проникает через сформированные оксидные слои и, двигаясь быстрее, чем O₂, реагирует с Cr. В диапазоне времени до 2 суток. скорость роста сульфида хрома контролируется химической кинетикой (см. рис. 3, б). Далее скорость распространения продуктов коррозии определяется скоростью $v \sim 1/t$, так далее контролируется взаимной диффузией. Как в случае окисления, диффузия компонентов в продуктах коррозии происходит преимущественно вдоль границ зёрен [6], что подтверждается значениями идентифицируемых коэффициентов диффузии. Продукты коррозии диффундируют относительно материала, что обеспечивает сохранение и распространение слоёв вглубь.

Поля деформаций набухания, пластических деформаций и остаточных напряжений, изображенные на рис. 3, г, похожи на поля, полученные при расчёте процесса окисления. Сульфид хрома, также как и оксиды железа и хрома, имеет меньшую плотность, чем металл, что приводит к растягивающим деформациям набухания ε_{xx}^s с максимальным значением в 14% на поверхности. В ответ на эти деформации появляются сжимающие остаточные напряжения σ_{yy} в коррозионных слоях и растягивающие — в металле под ними. Величина напряжений достаточна для пластического деформирования, приводящего к релаксации остаточных напряжений, вызванных собственными деформациями набухания, причём в коррозионных слоях пластические деформации ε_{xx}^p растягивающие, а в металле - сжимающие. Максимальные значения пластических деформаций 25% наблюдаются на поверхности. Взаимодействие объемных и сдвиговых деформаций (и напряжений) здесь объясняется рассматриваемой расчетной схемой.

Заключение. Связанная модель процессов взаимной диффузии и химических реакций компонентов металлического сплава в агрессивной среде с учетом роста и релаксации напряжений и их влияния на диффузионную и химическую кинетику применена для описания образования слоистой структуры продуктов коррозии при окислении и сульфидно-оксидной коррозии жаропрочной стали при повышенных температурах. Расчёт показал существование двух режимов

протекания коррозии: контролируемого скоростью химических реакций и контролируемого скоростью взаимной диффузии компонентов. Первому режиму соответствует начальный этап процесса, когда слои находятся в стадии формирования, но на больших временах он оказывается незначительным для прогнозирования толщины коррозионных слоёв. Разница в плотности продуктов коррозии и металла привела к значительным сжимающим остаточным напряжениям в коррозионной плёнке и значительным растягивающим остаточным напряжениям в металле под ней. Оба фактора могут стимулировать рост микродефектов и разрушение поверхности.

ДОПОЛНИТЕЛЬНО

Вклад авторов. Д. С. Дудин — численный расчет, написание текста рукописи, И. Э. Келлер — критический анализ работы, редактирование текста рукописи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках госзадания по теме Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, № ГР АААА-А20-120022590044-7.

ADDITIONAL INFORMATION

Authors' contribution. D. S. Dudin — numerical calculations, writing the text of the manuscript, I. E. Keller — critical analysis of the work, editing the text of the manuscript.

Competing interests. The authors declare that they have no competing interests.

Funding. This study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, State Registration Numbers АААА-А20-120022590044-7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дудин Д. С., Келлер И. Э. Описание сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии жаропрочных сплавов с учётом напряжений. II. Математическая модель // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2025. – 1 (63). – С. 123–133.
2. Secondary corrosion protection of FeCr(Al) model alloys at 600 °C – The influence of Cr and Al after breakaway corrosion / J. Eklund [et al.] // Corrosion Science. – 2021. – No. 189. – P. 109584. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109584.
3. Mehrer H. Diffusion in solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. – Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2007. – 654 p.
4. Study of ion diffusion in oxidation films grown on a model Fe-15%Cr alloy / A. C. S. Sabioni [et al.] // Solid State Ionics. – 2015. – No. 276. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.ssi.2015.03.027.
5. Effects of imposed stresses on high temperature corrosion behavior of T91 / Z. Ning [et al.] // Corrosion Science. – 2021. – No. 189. – P. 109595. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109595.
6. Sulphur diffusion through a growing chromia scale and effects of water vapor / C. Sha [et al.] // Corrosion Science. – 2023. – No. 222. – P. 111410. – DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111410.

REFERENCES

1. *Dudin D. S., Keller I. E.* Description of sulfide-oxide and chloride corrosion of heat-resistant alloys taking into account stresses. I. Mathematical model // Vestn. Chuvash. Gos. Ped. Univ. im. I.Ya. Yakovleva Ser.: Mekh. Pred. Sost. – 2025. – Vol. 63, no. 1. – P. 123–133.
2. Secondary corrosion protection of FeCr(Al) model alloys at 600°C – The influence of Cr and Al after breakaway corrosion / J. Eklund [et al.] // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 189. – P. 109584. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109584.
3. *Mehrer H.* Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. – Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2007. – 654 p.
4. Study of ion diffusion in oxidation films grown on a model Fe-15%Cr alloy / A. C. S. Sabioni [et al.] // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 276. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.ssi.2015.03.027.
5. Effects of imposed stresses on high temperature corrosion behavior of T91 / Z. Ning [et al.] // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 189. – P. 109595. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109595.
6. Sulphur diffusion through a growing chromia scale and effects of water vapor / C. Sha [et al.] // Corrosion Science. – 2023. – Vol. 222. – P. 111410. – DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111410.