

УДК: 681.891 (045)

DOI: 10.18372/0370-2197.2(103).18696

М. В. КИДРАЧУК, В. В. ХАРЧЕНКО, А. О. КОРНІСНКО, І. А. ГУМЕНЮК,  
М.А. ГЛОВИИ

Національний авіаційний університет

## ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ СПЛАВІВ

*В ході роботи було розроблено ряд композиційних сплавів на основі легованого кобальту і карбїду титану як зміцнювальної фази. В роботі виконано термодинамічний аналіз взаємодії композиційних порошкових сплавів системи Co-TiC з повітрям. Встановлено основні закономірності їх окиснення. Показано взаємний вплив умісту хрому і карбїду титану на кількісний склад продуктів окиснення. Проведені аналітичні дослідження визначили залежності кількісного і якісного складу продуктів взаємодії з повітрям порошкових сплавів системи Co-TiC від співвідношення їх компонентів. Підбираючи відповідні легувальні елементи і зміцнювальні фази методом термодинамічного аналізу можна керувати утворенням захисних шарів та прогнозувати їх формування.*

**Ключові слова:** карбїд титану, кобальт, хром, окиснення, жароміцні матеріали, композиційні порошкові сплави.

**Вступ.** Висока конкуренція на ринку сучасних авіаційних технологій постійно стимулює процеси вдосконалення існуючих і розробки нових конструкційних матеріалів, способів і методів їх дослідження і визначення експлуатаційних характеристик. Не є виключенням і авіаційне двигунобудування. Покращення тягових та економічних характеристик двигунів відбувається різними шляхами, і одним з найбільш ефективних – підвищення температури згоряння палива. Однак, це призводить до зростання температурно-силового навантаження елементів турбіни, і як наслідок – інтенсифікації зношування їх трибоспряжень, зокрема, контактних поверхонь бандажних полиць лопаток турбін, що працюють в умовах високотемпературного фретингу.

Для вирішення цього завдання було розроблено ряд композиційних порошкових сплавів на основі легованого кобальту і карбїду титану як зміцнювальної фази [1–3]. Для оцінки їх роботи в умовах високотемпературного тертя необхідно визначити склад оксидів, що будуть утворюватися внаслідок хімічної взаємодії з повітрям. Експериментальні дослідження в цьому напрямку передбачають значні часові і фінансові затрати, тому доцільним є методами аналітичних досліджень виокремити такий склад композиційного сплаву, що гіпотетично матиме найкращий з точки зору високих триботехнічних властивостей склад оксидів. Саме це завдання і покладено в основу даного дослідження

**Матеріали та методи дослідження.** Поставлене завдання дослідження можна вирішити методом термодинамічного аналізу взаємодії композиційних сплавів, легувальних елементів, основи (які формують матрицю композиційних сплавів) і зміцнювальних фаз із робочим середовищем.

Методи термодинамічного аналізу широко використовуються для прогнозування утворення шпінелей [4], а отже є ефективним інструментом для прогнозування утворення інших хімічних сполук.

Одним із варіантів реалізації цього підходу є програма АСТРА з використанням ЕОМ [5; 7], яка дозволяє розрахувати термодинамічні характеристики рівноваги системи, яка складається не більше ніж з десяти хімічних елементів, причому у вихідний склад можна включати до двадцяти простих речовин. У програмі передбачено можливість виконувати розрахунки в технічній або СІ системах одиниць, отримані результати виражати в моль/кг, кгс/см<sup>2</sup>, Па, масових або об'ємних частках, виводити результати для всіх компонентів системи, що розглядається або тільки тих, уміст яких перевищує 10<sup>9</sup> моль/кг.

Хімічна система Co–Cr–Fe–Al–TiC є складною, і в літературі немає даних щодо її взаємодії з повітрям і з киснем зокрема. Проте дані щодо взаємодії її окремих складових з повітрям, а також взаємодії елементів між собою дають можливість якісно оцінити можливі продукти реакцій. Для аналізу можливих сполук використовувалися діаграми стану металів з киснем, а також діаграми стану подвійних і потрійних сплавів. Хімічний склад сплавів, що піддавались аналізу, наведено в табл. 1. В усіх розрахунках склад повітря вважався наступним: азот – 75,5 % мас., кисень – 23,1 % мас., аргон – 1,29 % мас. Температурний діапазон випробувань визначався з урахуванням найнижчих і можливих найвищих температур газу на вході в турбіну авіаційного ГТД, а також виходячи із можливостей вдосконаленої машини тертя МФК–1 витримувати температурний режим. Таким чином, температурний діапазон випробувань і термодинамічного аналізу становить 650 – 1050 °С. Розрахунки виконувались за тиску 0,1МПа, що відповідає атмосферному, а також 1 і 3 МПа, що відповідає тиску газу в різних ступенях турбін ГТД.

Таблиця 1

**Склад композиційних сплавів для моделювання впливу вмісту хрому на окиснення**

№ з/п	Co	Cr	Fe	Al	TiC
1	55,6	16,6	2,9	2,9	19
2	46	19,2	2,9	2,9	29
3	44	15	2,3	2,3	36
4	40	13	2	2	43
5	35,6	11	1,7	1,7	50
6	49,8	9,6	2,3	2,3	36
7	37	22,4	2,3	2,3	36
8	35	28,8	2,3	2,3	36

Для вивчення впливу вмісту хрому на окиснення композиційних порошкових сплавів випробувано ряд сплавів з однаковим вмістом алюмінію, заліза і карбіду титану. В цих сплавах зростання вмісту хрому відбувалось за рахунок зменшення частки кобальту. Хімічний склад цих сплавів наведено в табл. 1. Уміст елементів у композиційних порошкових сплавах наведено у масових частках, %.

Сплави 1–5 мають однаковий склад матриці (Co = 65–68, Cr = 20–24, Al = 3,6–4, Fe = 3,1–3,5 % мас), але різний уміст карбіду титану (відповідно 30, 40, 50, 60, 70 % об). Сплави 6–8 мають однаковий вміст карбіду титану (50% об), але різний вміст хрому (відповідно 15, 35 і 45% мас).

**Обговорення результатів термодинамічного аналізу** Термодинамічний аналіз взаємодії порошкового сплаву з повітрям проводили за наступних співвідношень (в масових частках) до повітря: 9:1; 1:1; 1:2. Такий підхід дає можливість простежувати процеси окиснення за нестачі повітря, що має місце в контакті пар тертя в умовах високотемпературного фретингу, а також – взаємодію з повітрям глибинних шарів матеріалу. Розглянемо взаємодію з киснем кобальту, легувальних елементів (Cr, Fe, Al), що входять до складу матриці, і зміцнювальної фази (TiC).

**Окиснення кобальту.** Результати аналізу свідчать, що у разі нестачі повітря кобальт не окиснюється, що зумовлено вибіркоким окисненням менш благородних металів. Подальше зростання кількості повітря сприяє утворенню рівноважного для високих температур оксиду CoO. Однак за великого вмісту карбіду титану (сплави 4 і 5) спостерігається утворення в незначній кількості нерівноважних оксидів  $Co_3O_4$ ,  $Co_2O_3$  за температури 1327 K, особливо у разі надлишку повітря. Ці сполуки переходять одна в одну, а присутність при цьому оксиду CoO свідчить, що  $Co_3O_4$  і  $Co_2O_3$  утворюються на його основі. Маючи більший атомний радіус, вони можуть спричинювати руйнування оксидного шару за механізмом, схожим до водневого руйнування.

**Окиснення хрому.** Дослідження показали, що вміст хрому в сплавах відіграє ключову роль в формуванні оксидних шарів. В той же час, алюміній окиснюється першим і повністю, навіть за нестачі кисню у всіх варіантах складів проаналізованих сплавів. При цьому, окиснення завершується окисненням кобальту, що свідчить про захисну дію легувальних елементів. Окиснення хрому починається разом з окисненням алюмінію і завершується утворенням термодинамічно стійкої сполуки  $Cr_2O_3$ . Причому, такий характер хімічної реакції спостерігається і за нестачі кисню. Проте, за високих температур (1373 K) і надлишку повітря починається утворення леткого оксиду  $CrO_3$ , що свідчить про частковий розпад оксиду  $Cr_2O_3$ . Газоподібний стан триоксиду хрому призводить до збіднення поверхневого шару хромом, порушення термодинамічної рівноваги і більш активного руйнування оксидних шарів.

За високого вмісту хрому (понад 25% мас.) істотно зменшується кількість інших, більш м'яких оксидів у продуктах зношування. Це призводить до утворення надто крихких поверхневих шарів, тому кількість хрому в сплавах не повинна перевищувати зазначеного значення.

**Окиснення алюмінію** відбувається у всіх варіантах сплавів вже на початковому етапі і протікає повністю навіть за недостатньої кількості повітря. Окиснення інших елементів в таких умовах слабо виражене або практично відсутнє. Це можна пояснити невеликою кількістю алюмінію і його активністю за високих температур. Окиснюючись, він утворює стабільний оксид  $Al_2O_3$ , який вкриває поверхню сплавів тонким шаром дрібнодисперсних кристалів. Ці кристали, в свою чергу, за подальшого окиснення сплаву можуть слугувати центрами кристалізації для оксидів хрому і подрібнювати їх мікроструктуру. При цьому забезпечується їх висока густина і міцне зчеплення з основою.

**Окиснення заліза.** Залізо утворює з киснем ряд оксидів: FeO,  $FeO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ . Нижчим оксидам характерна стабільність за низьких температур, однак, за високотемпературної взаємодії вони можуть переходити один в одного, окиснюватись до FeO і відновлюватись. Тому в процесі взаємодії можлива поява всіх перерахованих сполук з найвищою імовірністю утворення FeO і  $Fe_2O_3$ .

**Окиснення карбіду титану.** Окиснення зміцнювальної фази починається вже за температури 650 °С і супроводжується виділенням оксиду  $TiO_2$ . Газоподібна фаза, що при цьому виділяється, складається з  $CO$  і  $CO_2$ . Причому, за низького вмісту кисню (10% мас) може виділятися і чистий вуглець. Його взаємодія з іншими елементами системи, зокрема, утворення карбідів, термодинамічним аналізом не встановлена. Виділення вуглекислого газу з твердих продуктів окиснення сприяє зменшенню кількості вуглецю, що, в свою чергу, стабілізує рутил і зменшує кількість анатазу [6]. У результаті утворюється стабільна форма діоксиду титану. Це сприяє утворенню більш щільних оксидних шарів, що захищатиме від подальшої дифузії кисню як матричну, так і карбідну фази.

Збільшення об'ємного співвідношення системи сплавів в сторону карбідної фази призводить до збільшення частки оксидів титану в продуктах взаємодії з повітрям. Слід відмітити, що вміст  $TiO_2$  збільшується інтенсивніше ніж вміст  $TiC$ . При чому, при зміщенні складу сплаву в сторону карбіду титану вміст діоксиду титану зростає достатньо різко (рис. 1, *a* – 1373 К, 0,1 МПа). Це можна пояснити тим, що значна площа поверхні сплаву покрита саме карбідними частинками. Частка оксидів хрому зменшується, знижується захист  $TiC$  від окиснення, що і спричиняє переважне утворення оксидів титану. Саме такий характер рівноваги оксидів хрому і титану спостерігається для сплавів з однаковим вмістом  $TiC$  і різним вмістом хрому (рис. 1, *б* – 1373 К, 0,1 МПа).

Важливим є досягнення такого співвідношення оксидів хрому і титану, щоб утворювався суцільний шар  $Cr_2O_3$  (з теоретичною твердістю до 20 ГПа), поверхня якого була б укрита більш м'якими оксидами  $TiO_2$  (твердість 6–9 ГПа), які можуть відігравати роль твердого мастила. Також бажаним є часткове змішування оксидів хрому і титану, що дещо зменшило б твердість і крихкість оксидного шару і різкий градієнт твердості оксидного шару і матричної фази.

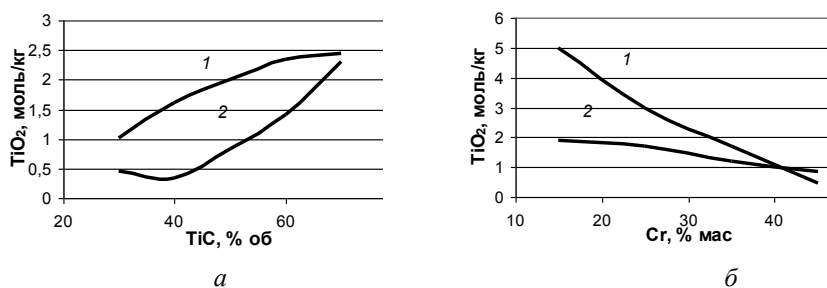


Рис. 1. Молярний вміст діоксиду титану в продуктах окиснення (1373 К): *a* – залежно від масової частки  $TiC$ ; *б* – залежно від масової частки  $Cr$ :  
1 – за надлишку кисню; 2 – за нестачі кисню

**Висновки.** На основі проведених аналітичних досліджень визначено залежності кількісного і якісного складу продуктів взаємодії з повітрям порошкових сплавів системи  $Co-TiC$  від співвідношення їх компонентів. Формування захисних шарів можна прогнозувати, а їх утворенням – керувати, підбираючи відповідні легувальні елементи і зміцнювальні фази методом термодинамічного аналізу.

Встановлено загальні закономірності окиснення порошкових композиційних сплавів системи  $Co-TiC$ . Показано вплив вмісту хрому в матеріалі на склад і властивості оксидних шарів. Встановлено, що за високого вмісту хрому в матриці (понад 25% об.) збільшується крихкість оксидного шару, що призводитиме до його інтенсивного зношування.

**Список літератури**

1. Духота О.І. Композиційні сплави для зміцнення контактних поверхонь бандажних полиць газотурбінних двигунів. / О.І. Духота, М.В. Кіндрачук, О.В. Тісов, Т.С. Черепова // Проблеми трибології. – 2010. – № 4. – С. 101–104.
2. Черепова Т.С. Триботехнічні властивості порошкового сплаву системи Co-TiC в умовах високотемпературного фретингу/ Т.С. Черепова, О.В. Тісов, М.В. Кіндрачук, А.О. Юрчук, О.В. Радіоненко// Проблеми тертя та зношування.- 2020.- №3. С. 99 – 108. [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(88\).14923](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(88).14923)
3. Черепова Т. Зносостійкі порошкові сплави на основі кобальту і нікелю з карбідним зміцненням / Т. Черепова, Г. Дмитрієва, М. Кіндрачук, О. Духота, О. Тісов // 13-й міжнародний симпозиум українських інженерів-механіків у Львові. Матеріали симпозиуму. – 18-19 травня 2017. – Львів. – С. 16.
4. Жданов Л.А. Застосування рівноважної термодинаміки при врахуванні вірогідності утворення шпінелем /Л. А. Жданов // Технологічні системи. – 2010. – № 2 (51). – С. 83–86.
5. Дослідження триботехнічних характеристик електроіскрових покриттів з евтектичного сплаву на основі сталі 12X18H10T / В. Є.Панарін, І. А. Гуменюк, М. В. Кіндрачук, О. В. Тісов. // Проблеми трибології. – 2017. – №4. – С. 6–11.
6. T. S. Cherepova, G. P. Dmitrieva, and A. V. Yarovytsyn, Oxidation of Hypereutectic Alloys Based on Nickel and ZrS<sub>2</sub> with Titanium Carbide, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 41, No. 11: 1469–1482 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.11.1469.
7. Сиярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов/ Г.Б. Сиярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

Стаття надійшла до редакції 12.05.2024

**Кіндрачук Мирослав Васильович** – д. т. н, професор, професор кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів Національний авіаційний університет, пр. Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058, E-mail: nau12@ukr.net.

**Харченко Володимир Володимирович** – завідувач лабораторії кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів Національного авіаційного університету, E-mail: [nau12@ukr.net](mailto:nau12@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0001-6383-5337>.

**Корнієнко Анатолій Олександрович** – канд. техн. наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів Національного авіаційного університету, <https://orcid.org/0000-0002-7108-3152>.

**Гуменюк Ігор Анатолійович** – докторант, Національний авіаційний університет, <https://orcid.org/0000-0002-4352-7035>.

**Гловин Михайло Андрійович** – аспірант кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів Національного авіаційного університету, <https://orcid.org/0000-0003-2525-9767>.

**Kindrachuk Myroslav** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Applied Mechanics and Materials Engineering, National Aviation University, nau12@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-0529-2466>.

**Kharchenko Volodymyr** - head of laboratory of the Dep. of Applied Mechanics and Materials Engineering, National Aviation University, <https://orcid.org/0000-0001-6383-5337>.

**Kornienko Anatolii Oleksandrovych** - PhD, senior researcher, associate professor of Department of Applied Mechanics and Materials Engineering, National Aviation University, <https://orcid.org/0000-0002-7108-3152>.

**Humeniuk Ihor** - doctoral student, , National Aviation University, <https://orcid.org/0000-0002-4352-7035>

**Hlovyn Mykhailo** – PhD student of the Department of Applied Mechanics and Materials Engineering, National Aviation University, <https://orcid.org/0000-0003-2525-9767>.

*M. V. KINDRACHUK, V. V. KHARCHENKO, A.O. KORNIENKO, I.A. HUMENIUK, M.A. HLOVYN*

### **THERMODYNAMIC ANALYSIS AND PREDICTION OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF COMPOSITE ALLOYS**

The thermodynamic analysis of the interaction of composite powder alloys of the Co-TiC system with air is carried out. The main regularities of their oxidation are established. The mutual influence of the content of chromium and titanium carbide on the quantitative composition of oxidation products is shown. Based on the analytical studies, the dependence of the quantitative and qualitative composition of the products of interaction with air of powdered alloys of the Co-TiC system on the ratio of their components was determined. The formation of protective layers can be predicted, and their formation can be controlled by selecting appropriate alloying elements and strengthening phases by thermodynamic analysis. The general laws of oxidation of powdered composite alloys of the Co-TiC system have been established. The influence of chromium content in the material on the composition and properties of oxide layers is shown. It was found that at a high chromium content in the matrix (more than 25% by volume), the brittleness of the oxide layer increases, which will lead to its intensive wear.

**Keywords:** titanium carbide, cobalt, chromium, oxidation, heat-resistant materials, composite powder alloys.

#### **Referenses**

1. Dukhota O.I. Kompozytsiini splavy dlia zmitsnennia kontaktnykh poverkhon bandazhnykh polyts hazoturbinykh dyvhuniv. / O.I. Dukhota, M.V. Kindrachuk, O.V. Tisov, T.S. Cherepova // *Problemy trybolohii*. – 2010. – № 4. – S. 101–104.
2. Cherepova T.S. Trybotekhnichni vlastyvoli poroshkovoho splavu systemy Co-TiC v umovakh vysokotemperaturnoho fretynhu/ T.S. Cherepova, O.V. Tisov, M.V. Kindrachuk, A.O. Yurchuk, O.V. Radionenko// *Problemy tertia ta znoshuvannia*.- 2020.- №3. S. 99 – 108. [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(88\).14923](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(88).14923)
3. Cherepova T. Znosostiiki poroshkovi splavy na osnovi kobaltu i nikeliu z karbidnym zmitsnenniam / T. Cherepova, H. Dmitriieva, M. Kindrachuk, O. Dukhota, O. Tisov // 13-y mizhnarodnyi sympozium ukrainskykh inzheneriv-mekhanikov u Lvovi. Materialy sympoziumu. – 18-19 travnia 2017. – Lviv. – S. 16.
4. Zhdanov L.A. Zastosuvannia rivnovazhnoi termodynamiky pry vrakhuvanni virohidnosti utvorennia shpinelem /L. A. Zhdanov // *Tekhnolohichni systemy*. – 2010. – № 2 (51). – S. 83–86.
5. Dosdidzhennia trybotekhnichnykh kharakterystyk elektroiskrovykh pokryttiv z evtektynohoho splavu na osnovi stali 12Kh18N10T / V. Ye. Panarin, I. A. Humeniuk, M. V. Kindrachuk, O. V. Tisov. // *Problemy trybolohii*. – 2017. – №4. – S. 6–11.
6. T. S. Cherepova, G. P. Dmitrieva, and A. V. Yarovytsyn, Oxidation of Hypereutectic Alloys Based on Nickel and ZhS32 with Titanium Carbide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 11: 1469–1482 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.11.1469.
7. Syniaren H.B. Prymenenye ЭVM dlia termodynamicheskikh raschyotov metallurhicheskikh protsessov/ H.B. Syniaren, N.A. Vatolyn, B.H. Trusov, H.K. Moyseev. – M.: Nauka, 1982. – 263 s.