

¹О. В. Тісов, асист.,

¹О. І. Духота, канд. техн. наук, страш. наук. співроб.,

²Т. С. Черепова, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,

³В. Ф. Литвиненко, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,

¹Н. А. Медведєва, канд. техн. наук

ПРОГНОЗУВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Co-TiC

¹Національний авіаційний університет

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

³Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

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 карбіду титану на кількісний склад продуктів окиснення.

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 карбіду 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 мето-

дами аналітичних досліджень виокремити такий склад композиційного сплаву, що гіпотетично матиме найкращий з точки зору високотриботехнічних 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 АСТ-РА 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/см², Па, масових або об'ємних частках, виводити результати для всіх компонентів системи, що розглядається або тільки тих, уміст яких перевищує 10⁻⁹ 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

№ п/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 карбїду 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 карбїду титану (відповідно 30, 40, 50, 60, 70 % об). Сплави 6–8 мають однаковий вміст карбїду титану (50% об), але різний вміст хрому (відповідно 15, 35 і 45% мас). Для аналізу використовували термодинамічні властивості індивідуальних речовин [8; 9].

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 контактї пар тертя в умовах високотемпературного фретингу, а також – взаємодїю з повітрям глибинних шарів матеріалу. Розглянемо взаємодїю з кис-

нем 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 легкого 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 не-

ликою 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 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 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 . Причому, при зміщенні складу сплаву в сторону карбіду титану вміст діоксиду титану зростає достатньо різко (рис. 1, *a* – 1373 K , $0,1\text{ МПа}$). 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 K , $0,1\text{ МПа}$).

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.

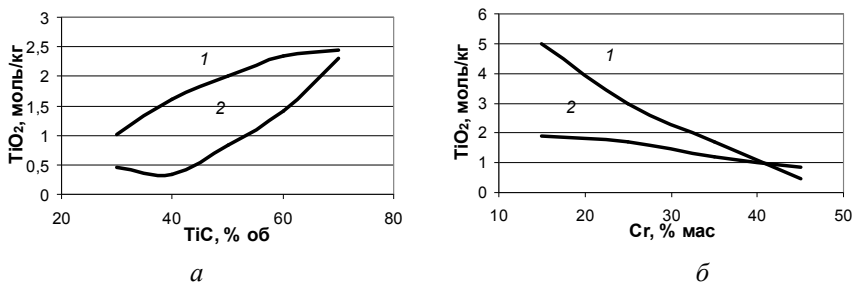


Рис. 1. Молярний вміст діоксиду титану в продуктах окиснення (1373 К): *а* – залежно від масової частки TiC ; *б* – залежно від масової частки Cr : 1 – за надлишку кисню; 2 – за нестачі кисню

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 умісту хрому в матеріалі на склад і властивості оксидних шарів. Встановлено, що за високого умісту 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. Духота О.І. Дослідження зносостійкості жароміцних композиційних сплавів в умовах високотемпературного фретингу / О.І. Духота,

О.В. Тісов //Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: НАУ – 2010. – №53. – С.195–200.

3. *Духота О.І.* Оцінка зносостійкості жароміцних композиційних сплавів в умовах високотемпературного фретингу / О.І. Духота, Т.С. Черепова, О.В. Тісов, В.І. Вовк //Сучасні проблеми трибології. Тези допов. Міжнар. наук.-техн. конф. –К.: ІВЦ АЛКОН.– 2010. .– С. 146.

4. *Жданов Л.А.* Застосування рівноважної термодинаміки при врахуванні вірогідності утворення шпінелем /Л. А. Жданов // Технологічні системи. – 2010. – № 2 (51). – С. 83–86.

5. *Киндрачук М.В.* Термодинамический анализ взаимодействия эвтектических сплавов на основе стали 12Х18Н9Т с воздухом / М.В. Киндрачук, С.П. Гордиенко, М.В. Лучка //Порошковая металлургия. – 1994. –№ 7–8. –С. 93–96.

6. *Войтович Р.Ф.* Окисление карбидов и нитридов / Р.Ф. Войтович. – К.: Наук. думка,–1981. – 191 с.

7. *Синярев Г.Б.* Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов/ Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

8. *Термодинамические свойства* индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т.1. Кн. 2.– М.: Наука, 1978. – 328с.

9. *Термодинамические свойства* индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4 т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд. перераб. и расширен.– Т.3. Кн. 2. – М.: Наука, 1978. – 328 с.

Тісов А.В., Духота О.І., Черепова Т.С., Литвиненко В.Ф., Медведєва Н.А. Прогнозирование высокотемпературного окиснения жаропрочных сплавов системы Co-TiC // Проблемы тертя та зношування: наук. техн. зб. – К.: НАУ, 2012. – Вип 57. – С.163–169.

В работе проведен термодинамический анализ взаимодействия композиционных порошковых сплавов системы Co-TiC с воздухом. Определены основные закономерности их окисления. Показано взаимное влияние содержания хрома и карбида титана на количественный состав продуктов окисления.

Рис.1, табл.: 1, список лит.: 9.

Tisov O.V., Duhota O.S., Cherepova T.S., Lytyvnenko V.F., Medvedeva N.A. **Prognosing of Co-TiC cemented carbides high nemperture oxidation**

Current work presents results of thermodynamic analyses of composite powder alloys of Co-TiC system chemical interaction with air. Their general oxidation regularities are determined. Mutual influence of chromium and titanium carbide content on products of oxidation is shown.

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

Стаття надійшла до редакції 13.03.2012