

© Т. А. Роїк, д.т.н., професор, Ю. Ю. Віцюк, к.т.н., доцент,
КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

**ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ
ВЗАЄМОДІЇ ВИСОКООБЕРТОВИХ КОМПОЗИТІВ
ДРУКАРСЬКИХ МАШИН
НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ З КИСНЕМ***

Стаття аналізує процеси оксидоутворення у плівці тертя на поверхні високонавантаженого антифрикційного композиту на основі порошкового нікелевого сплаву EP975 з твердим мастилом CaF_2 на повітрі при високих швидкостях обертання або температурах, що виникають на контактних поверхнях, призначеного для оснащення вузлів високошвидкісних друкарських машин. Отримані позитивні результати проведеного дослідження дозволяють рекомендувати нові композитні матеріали на основі нікелю для важких умов роботи вузлів тертя високошвидкісних вузлів тертя поліграфічних машин.

Подальші дослідження будуть спрямовані на визначення кількості оксидних фаз у плівці тертя та їх вплив на триботехнічні властивості композиту за різних температурних умов роботи високошвидкісного поліграфічного обладнання.

Ключові слова: антифрикційний композит; порошковий нікелевий сплав; тверде мастило; термодинамічний аналіз; оксиди; температура; деталі тертя друкарських машин.

Постановка проблеми

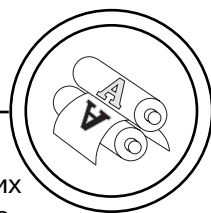
Для оснащення високонавантажених вузлів тертя друкарського обладнання, що працюють на повітрі за високих швидкостей обертання до 12000 об./хв. або температур до 900°C , підвищених навантаженнях до 5,0 МПа, були розроблені методи виготовлення нових композитних антифрикційних матеріалів на основі високолегованого порошкового нікелевого сплаву EP975 з домішками хімічно і термічно стабільного твердого мастила, фториду

кальцію CaF_2 [1]. Вплив CaF_2 на формування антизадирних шарів було досліджено в роботах [1, 2, 4]. Автори [1–4] детально вивчили, як операції процесу виготовлення впливають на структуру й властивості матеріалів.

Отримані позитивні результати дозволили рекомендувати нові композитні матеріали на основі нікелю для важких умов роботи вузлів тертя високошвидкісних поліграфічних машин [3, 4].

*Початок

© 2018 р.



Підтверджено, що механізм зношування антифрикційних композитів залежить не тільки від початкових об'ємних властивостей матеріалів, але також в значній мірі від властивостей, які мають утворені плівки тертя, так звані вторинні структури [1–5].

Плівка тертя утворюється під час експлуатації на контактних поверхнях та в значній мірі впливає на стабільність високошвидкісних або високотемпературних вузлів тертя друкарських машин. Така плівка тертя є результатом чисельних окиснювальних процесів, що відбуваються на контактних поверхнях, коли при високих швидкостях обертання виникають високі температури в умовах одночасної дії підвищених навантажень й кисню повітря [1, 3].

Однак ще залишаються не з'ясованими механізми, насамперед, окиснювальні, які призводять до стабілізації антифрикційних плівок на робочих поверхнях й відповідають за функціональні властивості поліграфічного обладнання.

Відсутність даних про природу вторинних структур, механізми окиснювальних процесів, що виникають під час тертя нового антифрикційного композитного матеріалу залежно від впливу зовнішніх факторів, не дозволяють обґрунтовувати рекомендації щодо оптимальних умов експлуатації нових композитів і, отже, прогнозувати їх надійну роботу.

Зазначені аргументи послужили основою для вивчення процесів оксидування на робочих поверхнях тертя високолегованих композитних матеріалів

шляхом аналізу взаємодії таких складних хімічних систем з повітрям за допомогою методу термодинамічного аналізу.

Вирішення цієї актуальної проблеми дозволить правильно визначати умови використання матеріалів, коли вони демонструють найвищі функціональні властивості й забезпечують надійність та довговічність вузла й обладнання поліграфічної галузі у цілому. Це має не тільки теоретичне, але й практичне значення у поліграфічному машинобудуванні.

Мета роботи

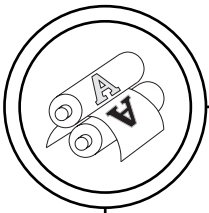
Визначення особливостей процесів оксидування композитних антифрикційних матеріалів на основі високолегованого порошкового нікелевого сплаву ЕП975 з домішками твердого мастила CaF_2 у процесі роботи за високих швидкостей обертання до 12000 об./хв. або температур до 800–900° С на повітрі за допомогою термодинамічного аналізу.

Результати проведених досліджень

Окиснення основних сполук

Антифрикційний самозмащувальний композиційний матеріал на основі порошкового нікелевого сплаву ЕП975 з твердим мастилом CaF_2 (табл. 1), представляє собою складну хімічну систему [1].

Використання CaF_2 підвищує зносостійкість матеріалів за високих швидкостей або температур, проте з підвищенням температури на контактних поверхнях внаслідок зростання швидкостей або зовнішнього нагріву інтенсивність зношування різко



Таблиця 1

Хімічний склад композитів на основі порошкового нікелевого сплаву EP975

Вміст компонентів, мас. %									
C	W	Cr	Mo	Ti	Al	Nb	Co	CaF ₂	Ni
0,038–0,076	8,65–9,31	7,6–9,5	2,28–3,04	1,71–2,09	4,75–5,13	1,71–2,59	9,5–11,4	4,0–8,0	решта

зростає [1–5]. Це пов'язано з надмірним окисненням поверхонь, підвищенням втрати маси в результаті інтенсивного оксидування.

Експериментальні дослідження взаємодії таких багатокомпонентних систем (табл. 1) з киснем є методично складним завданням, тому в літературі данні про це відсутні. Існуючі дані про поведінку окремих компонентів тої чи іншої системи за підвищених температур на повітрі не дозволяють зробити висновок про поведінку системи в цілому.

Більш загальний підхід до аналізу взаємодії складних хімічних систем з повітрям можна виконати термодинамічним способом.

Основою термодинамічного аналізу є принцип мінімуму вільної енергії системи, яка перебуває у рівновазі. Термодинамічні розрахунки дають можливість визначити якість і число компонентів рівноважної системи, коли хімічний склад, фіксований тиск і температура є заданими [6–8].

Термодинамічний аналіз дозволяє встановити процеси, що відбуваються в складних системах, за винятком процесів, до характеристик яких входить час. Тому всі дифузійні процеси, пошарове окислення, проникнення повітря не розглядаються.

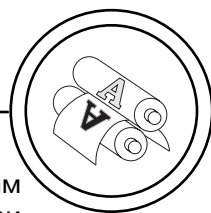
Структурними складовими в дослідженому композиті є карбіди хрому, ванадію, молібдену, вольфраму, ніобію, титану, складні інтерметаліди [1, 4]. Відомості про взаємодію цих речовин з повітрям за підвищених температур наведено у довідниках та оригінальних статтях [9–13].

Відомо, що в системі Cr–O має місце існування CrO, Cr₂O₃, CrO₃; в системі V–O існують оксиди VO, V₂O₃, V₂O₅; в системі Ti–O можуть існувати оксиди Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂; в системі Mo–O: MoO₂, MoO₃; в системі W–O: WO₂, WO₃; у системі Al–O існують оксиди Al₂O₃; в системі Co–O існують оксиди CoO, Co₃O₄; в системі Nb–O існують оксиди NbO, NbO₂, Nb₂O₅ та у системі Ni–O: NiO [11–13].

На жаль, експериментальних робіт з дослідження складу оксидів є дуже мало.

Домішки, що розчинені у металевій матриці і спеціально введені речовини чинять бар'єрну дію при окисненні. Так, тверде мастило CaF₂ огортає мікрочастинки сплаву EP975 та залишається на їх границях, чинячи перешкоду проникненню кисню. Наслідком цього є гальмування процесів окислення.

Згідно з літературними даними [9–11] основні характеристики окиснення матричних фаз



наступні: при нагріванні матеріалу на основі EP975 відбувається окиснення присутнього у композиті карбіду TiC і припускається утворення TiO_2 — анатаза. За температури $500^\circ C$ має місце руйнування аморфного TiO_2 , й з температур $375\text{--}480^\circ C$ починається перебудова анатаза в рутил, яка завершується при $600\text{--}800^\circ C$. Плівка рутилу слабо зчеплена з вихідним зерном, що сприяє його контакту з киснем. За більш високих температур частинки рутилу спікаються, пори залічуються, оксидна плівка повністю вкриває поверхню й здатність до окиснення знижується [12].

Взаємодію карбідів хрому з киснем досліджено при $600\text{--}1000^\circ C$ [10–13]. Встановлено [12], що за температур $400\text{--}1200^\circ C$ окиснення призводить до утворення Cr_2O_3 . Проте частка карбідів при $1000^\circ C$ залишається у вихідному стані. Найбільш піддані до окиснення карбіди $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та Cr_3C_2 [13, 14].

Взаємодія карбіду ванадію VC з киснем повітря досліджувалася при $900^\circ C$ у роботі [15], при температурах $200\text{--}1000^\circ C$ у роботі [11], при $600\text{--}1200^\circ C$ у роботі [10]. В роботі [10] відмічено, що розчинення кисню у VC супроводжується виділенням вільного C й металевого V, що викликає утворення оксикарбідних фаз. При $t > 600^\circ C$ формується пористий оксид V_2O_5 , який уповільнює взаємодію VC з киснем і сприяє збереженню вільного C під шаром оксидів. До того ж у середині зерен карбіду ванадію виявлені нижчі оксиди ванадію V_2O_3 і V_2O_4 , але наявність вільного C ускладнює їх перехід у V_2O_5 [10]. Встановлено [10, 11, 13, 14],

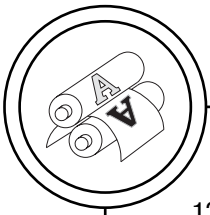
що окиснення VC з утворенням V_2O_5 має місце при $540^\circ C$, і при $630^\circ C$ відбувається окиснення вільного C від CO до CO_2 .

Отже окиснення VC відбувається з утворенням оксидів ванадію різного складу, границею яких є V_2O_5 , і при температурах $> 600^\circ C$ має місце утворення оксидів вуглецю. На відміну від карбідів хрому, окиснення VC відбувається при більш низьких температурах ($\sim 500^\circ C$).

Окиснення нікелю відбувається тільки з утворенням NiO. Процес оксидоутворення інтенсифікується починаючи з температур $300\text{--}400^\circ C$, особливо у присутності домішок [16, 17].

Алюміній знижує швидкість окиснення Ni при всіх температурах. Це пов'язано, насамперед, з утворенням хімічно та термічно стійких інтерметалідів типу Ni_3Al , $NiAl_3$. Втім алюміній, як відомо [17–19], має одну з найвищих здатностей до окиснення, що спричинює утворення Al_2O_3 навіть за кімнатних температур на повітрі.

Поведінка Mo та W у багатьох випадках досить схожа. При температурі $400^\circ C$ молибден легко окиснюється до MoO_3 , а при $420^\circ C$ [17] починається його сублімація з утворенням MoO_2 . Аналогічні реакції відбуваються з W. Сублімація вольфраму починається після утворення WO_3 при $430\text{--}450^\circ C$ за реакцією дисоціації $WO_3 \rightarrow WO_2$ з ендотермічним ефектом при $610^\circ C$ [17]. Зростання температури від 400 до $1200^\circ C$ призводить до часткової втрати вуглецю у карбідах WC та MoC та переходу їх у нижчі карбіди W_2C та Mo_2C . Це також супроводжується утворенням відповідних оксидів.



Зростання температури до 1300°C і вище призводить до часткової взаємодії CaF_2 з карбідами легуючих елементів у присутності вільного вуглецю та оксиду CO з утворенням вільного F_2 , і нестійкої сполуки MeF_4 . Із зростанням температури тетрафторид перебудовується у MeF_3 і, починаючи з температури 900°C можливе часткове утворення CF_4 лише у присутності вільного C . У присутності кисню CF_4 спочатку утворює нестійкий карбонілфторид COF_2 з подальшим його окисненням до оксиду CO_2 і утворенням вільного F_2 [11, 20–22].

Кобальт на повітрі при температурах вище 200°C утворює плівку із суміші оксидів [11, 17]. При температурах нижче 900°C ця плівка складається з двох шарів: зовнішнього Co_3O_4 та внутрішнього CoO . Оксид Co_3O_4 розпадається при 950°C , тому вище цієї температури існує тільки CoO . Стійкість кобальту до окиснення знижується з підвищенням температур до $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$, про що свідчить зміна його маси Δm [17].

Ніобій утворює з киснем твердий розчин проникнення та ряд оксидів: NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 . Оксиди NbO і NbO_2 утворюються при температурах нижче 400°C , а оксид Nb_2O_5 — при 400°C і вище [11, 18–20]. Дослідження [11] показали, що окиснення Nb починається з $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$, а вище 500°C відбувається швидко окиснення з утворенням Nb_2O_5 та вільного вуглецю з подальшим окисненням останнього [11].

Слід відмітити, що інформація про окиснення сумішей інтерметалідів, карбідів хрому, ванадію,

молібдену, вольфраму, титану і ніобію відсутня в літературі. Також відсутні відомості про окиснення індивідуальних речовин в присутності нікелю, як основи композитів на основі порошків сплаву ЕП975.

Методика термодинамічного аналізу

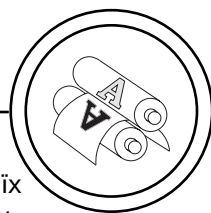
Досліджений композит є дуже складною хімічною системою. Тому аналіз взаємодії такої системи з повітрям може бути виконаний з використанням методу термодинамічного розрахунку, який полягає в наступному.

Суміш індивідуальних речовин в складних гетерогенних системах прагне до досягнення хімічної рівноваги за фіксованих зовнішніх умов (температура, тиск). При цьому відбуваються якісні та кількісні зміни складу суміші, фазові перетворення. В результаті цього відбуваються зміни термодинамічних характеристик системи. Ці зміни описуються рівнянням, що відображає другий закон термодинаміки:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T), \quad (1)$$

де $\Delta G(T)$ — зміна енергії Гіббса; $\Delta H(T)$ — зміна ентальпії; $\Delta S(T)$ — зміна ентропії за температури T , тиску $P = 1$ атм.

Критерієм рівноваги є мінімальне значення енергії Гіббса або максимальне значення ентропії для ізольованих обернених систем. Це забезпечується зміною якісного та кількісного хімічного складу системи, тобто хімічними процесами, що відбуваються в системі за фіксованих температури та тиску.



При моделюванні хімічної взаємодії в складних системах слід якомога повніше врахувати всі можливі речовини, які можуть утворюватися та існувати в розглядуваній системі. При цьому розрахунок рівноваги за рівнянням (1) повинен проводитись із залученням їх термодинамічних характеристик.

Розрахунок полягає у знаходженні таких концентрацій компонентів при хімічних процесах системи, які забезпечували би мінімальне значення енергії Гіббса або максимальне значення ентропії системи за заданих складах вихідної суміші, температури і тиску. При цьому розглядаються тільки закриті системи, тобто такі системи, що не обмінюються речовинами з навколишнім середовищем, а обмін роботою й теплом не забороняється.

У більшості випадків хімічні системи багатофазні, причому сукупність газоподібних комплексів, що входять в систему, утворюють окремі фази.

Таке розмежування дозволяє розділити систему на окремі підсистеми, між якими можливий обмін речовиною. Перехід хімічних елементів з однієї фази в іншу обумовлений хімічними реакціями як всередині фаз, так й між ними. Для замкнутої системи рівноважний стан може бути визначений в результаті варіювання складу в багатофазній замкнутій системі. Цей підхід дозволяє моделювати хімічні процеси з більшою мірою наближення до реальних.

Проте, використання варіаційного принципу при великій кількості компонентів багатофазної системи суттєво ускладнює роз-

рахунки і практично дає змогу їх здійснення тільки при використанні програмного забезпечення. Одним з варіантів реалізації цього підходу є програма АСТРА.4 [23–26].

Програмний комплекс АСТРА.4 має наступні можливості [23, 27, 28]:

— задавання умов рівноваги термодинамічної системи з навколишнім середовищем будь-якою парою значень термодинамічних параметрів з числа наступних шести величин: P (тиск), V (питомий обсяг), T (температура), S (ентропія), H (ентальпія), U (внутрішня енергія);

— розрахунок рівноважного стану термодинамічної системи довільного елементного складу;

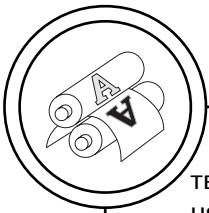
— включення в число очікуваних компонентів рівноважного складу будь-яких індивідуальних речовин за рахунок зміни тільки вихідних даних;

— визначення рівноважного фазового складу системи без попередньої вказівки термодинамічно допустимих станів.

Таким чином, для визначення конкретних параметрів стану системи необхідно задати тільки дві її характеристики (наприклад: P й T , V й T ; H й P й т.п.), масовий вміст хімічних елементів, й список потенційно можливих в рівновазі індивідуальних речовин з їх термодинамічними функціями.

Програмний комплекс АСТРА.4 використовується на електронних обчислювальних машинах, сумісних з IBM PC, в середовищі операційної системи MS DOS [23, 24].

Основу алгоритму цієї програми складають наступні термодинамічні



твердження. Процес встановлення фазової та хімічної рівноваги є незворотним, для якого, згідно другого закону термодинаміки [25–28], виконується співвідношення:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

де S — ентропія; Q — тепло системи.

Енергетичний стан системи описується рівнянням згідно з першим законом термодинаміки:

$$dU = dQ - dA,$$

де U — внутрішня енергія системи; Q — тепло, що підводиться чи відводиться від системи в результаті взаємодії з навколишнім середовищем; A — робота, що здійснюється над системою.

Якщо вважати, що робота є механічною ($dA = P \times dV$, де dV — зміна об'єму, P — тиск), а система ізольована й така, що досягла рівноваги ($dS = 0$), можна стверджувати, що встановлення внутрішньої рівноваги системи в цих умовах означає збереження постійної внутрішньої енергії. Ніякі механічні або фазові перетворення усередині самої системи не можуть змінити цю внутрішню енергію.

Внутрішня енергія є функцією температури T , тиску P та питомого мольного вмісту компонентів n_i , моль/кг:

$$U = U(T, P, n_i).$$

Найбільш простий вигляд рівняння одержує, коли газова фаза є сумішшю ідеальних газів, а конденсована фаза є сумішшю чистих індивідуальних речовин,

або включає ще й тверді розчини. В цьому випадку внутрішня енергія системи може бути представлена рівнянням:

$$U = \sum_{i=1}^k U_i(T) \cdot n_i + \sum_{l=1}^l U_l(T) \cdot n_l + \sum_{x=1}^x \sum_{r=1}^r U_{rx}(T) \cdot n_{rx},$$

де U_i — мольна внутрішня енергія компонентів газової фази; n_i — мольний вміст компонентів газової фази, число яких є k ; U_l — мольна внутрішня енергія індивідуальних конденсованих речовин; n_l — мольний вміст індивідуальних речовин, число яких є l ; U_{rx} — мольна внутрішня енергія r -го компоненту x -го розчину; n_{rx} — мольний вміст r -го компоненту x -го розчину; r — число компонентів розчину, x — число розчинів.

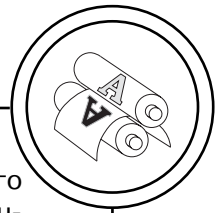
Оскільки система замкнута, то умова матеріального балансу повинна виконуватись у вигляді рівняння збереження маси хімічних елементів системи. Так, для j -го хімічного елемента при його мольному вмісті b_j рівняння має вигляд:

$$b_j + \sum_{i=1}^i \gamma_{ji} n_i + \sum_{l=1}^l \gamma_{jl} n_l + n_l \sum_{x=1}^x \sum_{r=1}^r \gamma_{jrx} \cdot n_{rx} = 0, \quad (2)$$

$$j = 1, 2 \dots m,$$

де γ_j є кількість атомів j -го елемента в i , l , r та x компоненті; m є число хімічних елементів, що утворюють систему.

Рівняння стану ідеальних газів є наступним для газової фази:



$$PV - RT \cdot \sum_{i=1}^k n_i = 0, \quad (3)$$

де V — об'єм; R — газова постійна.

Очевидна умова незаперечуваності концентрації (числа молекул) повинна виконуватися для всіх компонентів фаз.

Ентропія системи додається до перерахованих умов:

$$S = S(\text{gas}) + \sum_{l=1}^l S_l + \sum_{x=1}^x S(\text{sol. solut.}), \quad (4)$$

де $S(\text{газ})$ — ентропія газової фази; S_l — ентропія індивідуальної l -ї речовини; $S(\text{тв. розч.})$ — ентропія x -го твердого розчину.

Як вже відзначалось, величина ентропії системи при рівновазі досягає максимального значення. Розв'язання рівняння (2) з урахуванням умов (3, 4) дозволяє розраховувати концентрації компонентів фаз та інші термодинамічні характеристики ізольованої системи. Гази і індивідуальні конденсовані речовини входять до складу системи за фіксованих температурі і тиску.

Практично програма АСТРА.4 дозволяє розрахувати термодинамічні характеристики рівноваги системи, до вихідного складу якої можна включати до двадцяти простих речовин.

Важливою умовою роботи програми АСТРА.4 є наявність бази даних термодинамічних властивостей індивідуальних речовин.

До складу програми включені температурні границі, коефіцієнти апроксимації вільної енергії

Гіббса у вигляді сімичленного полінома, величини різниці стандартної ентальпії утворення і ентальпії при 298.19 К, відрахованої від 0 К, для всіх вихідних і кінцевих компонентів рівноваги.

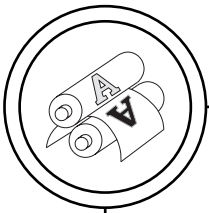
Розрахунки складу фаз і характеристик рівноваги проводяться з використанням довідникової бази даних за властивостями індивідуальних речовин.

База даних є складовою частиною програмного комплексу. Основу інформації в базі даних складають термодинамічні, теплофізичні і термохімічні властивості індивідуальних речовин, карбідів, оксидів, нітридів та інших сполук з чисельних довідників [12–15, 18, 19, 21, 29–31].

При термодинамічному моделюванні конденсовані індивідуальні речовини — це сполуки з кратним числом їх атомів. Речовини з дробовими стехіометричними коефіцієнтами вважаються розчинами.

Сполуки в твердому (кристалічному або аморфному) стані входять до складу конденсованих фаз. Індивідуальні речовини, які мають однакову хімічну формулу, але входять в різні фази, вважаються різними складовими речовинами. Складовими частинами газової фази є молекули, радикали, атоми, іони і електронний газ [26–28].

Програма АСТРА.4 повністю придатна для моделювання взаємодії досліджуваного антифрикційного композиту з повітрям за високих температур. Це дасть можливість зробити висновки про хімічні процеси у дослідженій системі.



Комп'ютерне моделювання взаємодії композиційних антифрикційних матеріалів з киснем

Об'єктом досліджень є композиційний антифрикційний матеріал на основі нікелевого порошкового сплаву EP975 з домішками CaF₂ (табл. 1).

Повітря складається з N₂, O₂, Ar, CO₂. Тому у термодинамічних розрахунках враховувались індивідуальні сполуки в газоподібному й конденсованих станах (табл. 2). Термодинамічні характеристики цих сполук є у базі даних програми АСТРА.4. У всіх розрахунках приймалося, що повітря містить азоту 76,79 % і кисню 23,1 мас. %.

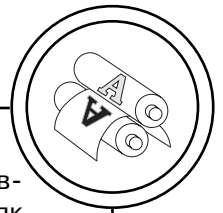
Таблиця 2
Індивідуальні речовини, що враховані у розрахунках

Нікель	Хром	Молибден	Кальцій	Титан	Вуглець	Ванадій	Вольфрам
C*Ni	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	C*Ca	C*Ti	CO	V ₄ O ₁₀	WO ₃
C*NiO	CrO ₃	MoO ₂	C*CaO	C*TiO	CO ₂	K*VC ₂	WO ₂
C*Ni ₃ C	C*Cr	C*Mo	C*CaO ₂	C*Ti ₂ O ₃	C ₃ O ₂	K*V	C*W
C*Ni ₃ N	C*CrC ₂	C*MoO ₂	C*CaC ₂	C*Ti ₄ O ₇	C ₂ O	K*VO	C*WO ₂
	C*Cr ₂ O ₃	C*MoO ₃	C*Ca ₃ N ₂	C*TiC	CF ₄	K*V ₂ O ₃	C*WO ₃
	C*CrO ₃	C*MoC	C*CaO	C*TiO ₂	C*C	K*V ₂ O ₄	C*WC
	C*CrN	C*Mo ₂ C		C*TiN		K*V ₂ O ₅	C*W ₂ C
	C*Cr ₂ N	C*Mo ₂ N				K*VC	C*W ₂ N
	C*Cr ₃ C ₂					K*VN	
	C*Cr ₇ C ₃						

Закінчення табл. 2

Ніобій	Алюміній	Кобальт	Азот	Кисень	Фтор
K*Nb	C*Al	C*Co	N ₂	O ₂	F ₂
K*NbC ₄	C*Al ₂ O ₃	C*CoO	NO	O ₃	
K*NbC ₂	C*Al ₄ C ₃	C*Co ₃ O ₄	NO ₂		
K*NbO	C*AlN	C*Co ₂ C	N ₂ O ₃		
K*NbO ₂		C*Co ₃ N	N ₂ O ₄		
K*Nb ₂ O ₅			N ₂ O ₅		
K*NbC					
K*Nb ₂ C					

Примітка: Конденсований стан має позначку C*..., а газоподібний стан не має особливої позначки відповідно до прийнятих в АСТРА.4 позначень.



Температурний інтервал термодинамічного аналізу був обраний у межах 600–1300 К тому, що температура плавлення композиту нижча 1600° С, а зміна механічних властивостей відбувається від 400 до 900° С для різних компонентів матеріалу.

Розрахунки виконувалися за тиску 0,1 МПа. Розрахунки взаємодії індивідуальних елементів та сполук з повітрям виконувались для доказу достовірності результатів термодинамічного аналізу, й ці результати порівнювались з літературними даними.

Результати розрахунків концентрації індивідуальних речовин, які співіснують у рівноважних умовах при фіксованих тиску і температурі, були одержані для конденсованих речовин у масових відсотках, а для газоподібних речовин у парціальних тисках, МПа.

Результати термодинамічного аналізу

У загальному випадку взаємодія компонентів повітря (кисню, азоту) з компонентами дослідженого композиту відбувається як завдяки дифузії газів у середину частинок індивідуальних речовин, так і завдяки їх дисоціації за підвищених температур. Процеси твердофазної дифузії мають дуже низькі швидкості, ніж за газофазної дифузії. У реальних умовах їх результати проявляються лише при тривалих витримках.

Як вже відзначалось, термодинаміка не враховує дифузійні процеси й описує остаточний, рівноважний стан системи, до якого вихідна суміш приходиться за фіксованих умов.

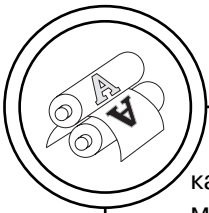
Таким чином час встановлення рівноваги є відсутнім як технологічний параметр при термодинамічному аналізі.

Термодинамічний аналіз взаємодії основних компонентів дослідженого композиту виконувався в температурному інтервалі 600–1300 К з кроком 200 К.

Співвідношення компонентів сполук до повітря варіювалось наступним чином: варіант α = 50:50 мас. %; варіант β = 10:90 мас. %; варіант γ = 90:10 мас. %. Такі варіації дозволяють прослідкувати розвиток процесів окиснення при надлишку і нестачі кисню. Ці явища можуть мати місце при взаємодії кисню з поверхнею частинок композиту (надлишок) та усередині частинок (нестача).

Карбіди хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Cr_3C_2 присутні у дослідженому композиті. При варіанті α оксиди Cr_2O_3 утворюються в результаті взаємодії карбідів хрому й повітря. Також утворюється газова фаза, яка складається з СО та CO_2 за температур вище 900 К. При нестачі кисню (варіант γ) окиснення супроводжується виділенням вільного вуглецю, який за температур 853 К й вище окиснюється з утворенням спочатку СО, а потім CO_2 . При надлишку кисню (варіант β) з'являються й молекули CrO_3 у парах при температурі 1300 К за рахунок випаровування Cr_2O_3 . Перерозподіл концентрації зазначених молекул відбувається при зміні умов утворення CO_2 від окиснювальних до відновлюваних. Одержані данні загалом співпадають з даними робіт [10, 15].

Досліджений композит є легованим ванадієм й містить



карбіди ванадію. Аналіз отриманих даних показує, що оксиди V_2O_4 і V_2O_3 співіснують до 1100 К при співвідношенні карбіду ванадію й повітря за варіантом α . Оксид V_2O_3 дисоціює на V_2O_4 вище 1100 К, причому у парах з'являються молекули VO_2 . Газова фаза включає CO_2 і CO для всіх розглянутих співвідношень компонентів. Проте при надлишку вмісту повітря (варіант β) переважає CO_2 , а при нестачі повітря (варіант γ) відношення концентрації CO і CO_2 відповідає даним [14, 31] за реакцією: $CO_2 + C = 2CO$.

Конденсована фаза складається тільки з V_2O_5 при надлишку повітря. У паро-газовій фазі з'являються молекули V_4O_{10} , що зумовлено випаровуванням V_2O_5 . При нестачі повітря карбід ванадію повністю не окиснюється й при цьому утворюється V_2O_3 та вільний вуглець. Результати розрахунку за варіантом β відповідають даним роботи [14], а за варіантами α й γ суттєво їх доповнюють.

При аналізі окиснення карбідів молібдену MoC , що містяться у дослідженому композиті, було визначено, що окиснення MoC відбувається у декілька етапів. При зростанні температури вже починаючи з 673 К до 1300 К утворення нижчих карбідів Mo_2C відбувається за рахунок втрати вуглецю.

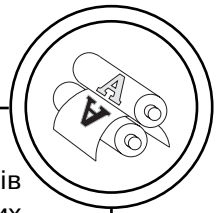
При нестачі кисню (варіант γ) вільний вуглець виділяється й за температури 673 К присутні молекули MoO_3 . При співвідношенні карбіду молібдену й повітря за варіантом α вище 693 К молекули MoO_2 з'являються у газопаровій фазі та співіснують з мо-

лекулами MoO_3 , являючи собою продукти дисоціації MoO_3 . У разі надлишку кисню (варіант β) оксиди MoO_3 повністю перетворюються на оксиди MoO_2 внаслідок інтенсивної сублімації триоксиду молібдену з температури 693 К аж до 1300 К.

Окиснення карбідів вольфраму відбувається за схожим механізмом окиснення карбідів молібдену. Починаючи з температури 673 К й вище перехід вищих карбідів WC у нижчі W_2C відбувається за рахунок втрати вуглецю. Це супроводжується виділенням вільного вуглецю та утворенням оксидів WO_3 за температури 703 К. При варіанті α співіснують молекули WO_3 та WO_2 за температури з 703 до 723 К.

Оксиди WO_2 утворюються внаслідок сублімації WO_3 за реакцією дисоціації: $WO_3 \rightarrow WO_2$, а вище 723 К лише оксиди WO_2 присутні у газопаровій фазі, де після 900 К з'являються CO та CO_2 . При нестачі кисню (варіант γ) карбід вольфраму повністю не окиснюється й карбіди WC та W_2C присутні у конденсованій фазі за температур від 680 до 1300 К. У разі надлишку кисню (варіант β) має місце інтенсивна сублімація оксиду WO_3 з перетворенням його на WO_2 починаючи з температури 703 К аж до 1300 К. При цьому WO_2 співіснує з CO та CO_2 у газопаровій фазі.

Аналіз результатів окиснення сполук за участю алюмінію показує, що при варіантах α та γ інтерметаліди Ni_3Al та $NiAl_3$ розчинюють кисень частково. Оксиди NiO та Al_2O_3 утворюються й співіснують поряд з інтерметалідами Ni_3Al та $NiAl_3$ за темпера-



тури 870 К. При варіанті β інтенсивність утворення оксидів Al_2O_3 та NiO збільшується, й конденсована фаза містить NiO та Al_2O_3 аж до 1300 К. Одержані дані у основному співпадають з даними роботи [20].

Кобальт присутній у матеріалі у вигляді інтерметалідів Co_7W_6 та Co_7Mo_6 . Поведінка кобальту наступна: при варіантах α та γ молекули Co_3O_4 та CoO співіснують внаслідок розчинення кисню. Починаючи з температури 873 до 1173 К WO_2 та MoO_2 молекули присутні у газопаровій фазі. Проте при такому співвідношенні до повітря повного окиснення інтерметалідів не відбувається, й у конденсованій фазі залишаються Co_7W_6 та Co_7Mo_6 .

Оксид Co_3O_4 розпадається з утворенням CoO при температурах вище 1223 К. При варіанті β тільки оксид CoO існує у конденсованій фазі при температурах вище 1223 К.

Окиснення інтерметаліду $(Ni, Co, Cr)_3Al$ призводить також до утворення оксидів CoO через оксид Co_3O_4 , який розпадається при температурах вище 1223 К з утворенням CoO . Кількість оксидів Co значно менша за кількість оксидів Ni . Отримані результати загалом співпадають з даними робіт [11, 12, 17].

Нікель є основою дослідженого композиту. При варіанті γ окиснення Ni призводить до появи молекул оксидів NiO , які співіснують з металевим Ni починаючи з температури 573 К до температури 793 К. При варіантах α і β лише молекули оксидів NiO існують при температурах аж до

1300 К. Концентрація оксидів NiO вища від концентрації інших оксидів у матеріалі.

Окиснення титанових фаз Ni_3Ti , TiC показує, що при варіанті α окислення закінчується при 927 К з утворенням TiO_2 . Але в цьому випадку кисню є недостатньо для повного окиснення TiC , тому він присутній у продуктах окиснення. Молекули CO_2 та CO виявлено в газопаровій фазі вище 1200 К у порядку зменшення їх концентрації.

При надлишку кисню (варіант β) карбід титану повністю окиснюється з утворенням рівних мольних кількостей CO та TiO_2 . Парова фаза містить вищі оксиди вуглецю CO_2 . Нарешті, у випадку нестачі кисню (варіант γ) утворюється CO переважно й Ti_2O_3 існує в меншій кількості. Парова фаза знову складається з CO та CO_2 . Одержані дані повністю збігаються з результатами робіт [11, 15].

При варіанті α окиснення інтерметаліду Ni_3Ti завершується при 950 К з утворенням оксидів нікелю та титану TiO_2 . Проте така кількість кисню є недостатньою для повного окиснення Ni_3Ti , тому він присутній у продуктах окиснення. При нестачі кисню (варіант γ) продукти окиснення містять NiO , TiO_2 й велику мольну кількість неокисненого Ni_3Ti аж до температур 1200 К. Нарешті, при надлишку кисню (варіант β) існують тільки оксиди NiO та TiO_2 при температурі 1300 К.

Термодинамічні розрахунки взаємодії повітря й CaF_2 , показують, що молекули CaO_2 та CaO співіснують починаючи з температури 673 К, і молекули F_2 з'являється у газо-паровій фазі.



При 773 К й вище молекули CaO_2 повністю трансформуються у оксиди CaO . Але при всіх варіантах α , β та γ фторид кальцію присутній у продуктах окиснення аж до 1500 К. Повного окиснення CaF_2 при будь-якому вмісті кисню у повітрі не відбувається, що повністю співпадає з даними [1, 11, 19, 20], де відмічено, що суттєве окиснення фториду кальцію відбувається починаючи з 1573 К і лише у присутності вологи.

Ніобій, що також присутній у складі композиту, перебуває у вигляді карбідів NbC . Аналіз одержаних даних показує, що при співвідношенні NbC до повітря 50:50 (варіант α) до 673 К співіснують оксиди NbO , NbO_2 та вільний C . При надлишку повітря аж до 1300 К (варіант β) у газопаровій фазі переважає CO_2 , а конденсована фаза складається тільки з оксиду Nb_2O_5 . При нестачі повітря (варіант γ) NbC окиснюється не повністю й при цьому утворюються молекули NbO , NbO_2 та вільний вуглець. При зростанні температури вище 673 К відбувається швидке перетворення нижчих оксидів у вищі оксиди ніобію Nb_2O_5 , а у газопаровій фазі з'являються оксиди CO та CO_2 .

Таким чином процес окиснення досліджуваного матеріалу на основі нікелевого сплаву ЕП975

продовжується до температур 1100 К та супроводжується утворенням твердих оксидів NiO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , CaO , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , а у парогазовій фазі при цьому наявні молекули MoO_2 , WO_2 , V_4O_{10} , CO та CO_2 . Концентрація твердих оксидів, що є у продуктах окиснення при 1073 К наведена у табл. 3.

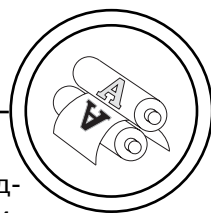
Як видно з табл. 3, тверді оксиди разом з твердим мастилом CaF_2 складають поверхневу плівку тертя дослідженого композиту при високих швидкостях обертання й підвищених навантаженнях, що викликають підвищені температури на контактних поверхнях в умовах тертя без змащування рідким мастилом. Така плівка (табл. 3) є носієм високих функціональних властивостей композиту. Так, досліджений композит мав стабільний коефіцієнт тертя 0,24–0,26 і низький знос 42,0–47,0 мкм/км при швидкостях обертання до 12000 об./хв. або за температур до 900° С, що показано у роботах [4, 5].

Рівень цих властивостей залежить не тільки від складу оксидних й оксифторидних фаз, але й від кількості оксидів у плівці тертя. Результати досліджень впливу кількості оксидних фаз у плівці на функціональну поведінку композиту буде наведено у ч. 2 статті.

Таблиця 3

Тверді оксиди у продуктах окиснення при 1073 К, мас. %

Cr_2O_3	NiO	CaO	V_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	Co_3O_4	Nb_2O_5
0,24	0,12	0,05	0,07	0,08	0,09	0,11	0,05



Висновки

Термодинамічне комп'ютерне моделювання взаємодії повітря з індивідуальними елементами та зміцнюючими сполуками у дослідженому композиті дозволило розрахувати склад конденсованих та газо-парових фаз у широкому інтервалі температур. Отримана інформація повністю відповідає результатам експериментальних досліджень окиснення розглянутого композиту на повітрі, призначеного для вузлів тертя друкерського обладнання.

Одержані дані дозволили проаналізувати складні окиснювальні процеси, які відбувають-

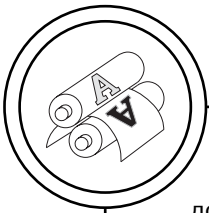
ся на поверхні композиту за підвищених температур, які виникають внаслідок жорстких умов роботи деталі високообертового вузла друкерської машини.

Ці результати розкривають механізм утворення плівок тертя, так званих вторинних структур, які формуються у процесі роботи самозмащувального композиту, та є відповідальними за функціональні властивості матеріалу.

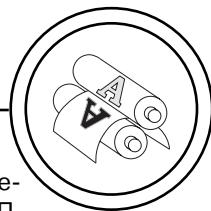
Вплив кількості оксидних фаз у плівці тертя на триботехнічні властивості композиту при різних температурних умовах буде наведено у ч. 2 статті.

Список використаної літератури

1. Киричок П. О. Новітні композиційні матеріали деталей тертя поліграфічних машин: Монографія / П. О. Киричок, Т. А. Роїк, А. П. Гавриш, А. В. Шевчук, Ю. Ю. Віцюк. К.: НТУУ КПІ, 2015. 428 с.
2. Киричок П. О. Підвищення ефективності функціональних контактних пар вузлів тертя високошвидкісних друкерських машин / П. О. Киричок, Т. А. Роїк, А. П. Гавриш, Ю. Ю. Віцюк, О. І. Хмілярчук // Технологічні комплекси, Луцьк: ЛНТУ. 2013. № 1(7). С. 151–157.
3. Konopka K. Effect of CaF₂ surface layers on the friction behavior of copper-based composite / K. Konopka, T. A. Roik, A. P. Gavrish, Yu. Yu. Vitsuk, T. Mazan // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Springer, New York: Volume 51, Number 5–6, 2012. pp. 363–367, <https://doi.org/10.1007/s11106-012-9441-2>.
4. Jamroziak K. Structure and properties of the new antifriction composite materials for high-temperature friction units / K. Jamroziak, T. Roik // Proceedings of the 7th International Conference on Fracture Fatigue and Wear. FFW-2018. Book ID: 459769_1_En., Chapter No: 57, Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore, 2019. pp. 628–637. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-0411-8-57>.
5. Roik T. Physical Mechanical And Tribotechnical Properties Of New Composite Bearings For Printing Equipment / T. Roik, A. Gavrish, P. Kyrychok, Yu. Vitsuk, M. Askerov // Journal of Science of the Gen. Tadeusz Kościuszko Military Academy of Land Forces, Wrocław, Poland. 2014. № 2(172). pp. 141–149.
6. Spiegler K. S. Thermodynamic Analysis. Elsevier, Desalination. Volume 44. Issues 1–3. 1983. pp. 3–16.
7. Green Don W. Thermodynamic Analysis Of Processes. Chemical Engineers' Handbook / Don W. Green; Robert H. Perry // Eighth Editio, Access Engineering, Chapter (McGraw-Hill Professional, (1984, 1997, 2008).
8. Demirel Y. Thermodynamic Analysis // Arabian Journal for Science and Engineering. Springer Nature Switzerland AG. Part of Springer Nature. 2013, Volume 38. Issue 2. pp. 221–249.



9. Корнилов И. И. Взаимодействие тугоплавких металлов с кислородом: Монография / И. И. Корнилов, В. В. Глазовая. М.: Наука. 1967. 255 с. E-Varamu, 2018. [https://www.evaramu.ee/item/qcr5fyt4otzomhbbhz6buo-
jvwkq3hq4n](https://www.evaramu.ee/item/qcr5fyt4otzomhbbhz6buo-
jvwkq3hq4n), https://www.ester.ee/record=b2925430*est.
10. Войтович Р. Ф. Окисление тугоплавких соединений / Р. Ф. Войтович, Э. А. Пугач // Порошковая металлургия и металлокерамика. 1974. том 13. выпуск 2. С. 121–126.
11. Г. В. Самсонов. Оксиды. Справочник, Soft cover reprint of the original 1st ed. 1973. Springer-Verlag New York Inc. 2012. 540 p. ISBN-10: 1461595983, ISBN-13: 978-1461595984.
12. P. Kofstad. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science, London/New York. 1988. 558 p. Open Library: ID Numbers: OL2394700M, ISBN 10: 1851661549.
13. Порошковая металлургия. Материалы, технологии, свойства, применение. Справочное издание / Под ред. И. М. Федорченко. К.: Наукова думка. 1985. 624 с.
14. Крутский Ю. Л. Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома / Ю. Л. Крутский, Г. В. Галевский, А. А. Корнилов // Порошковая металлургия. 1983. № 2. С. 47–50.
15. Косолапова Т. Я. Свойства, производство и применение тугоплавких соединений. Справочник. М.: Металлургия. 1986. 928 с.
16. Mrowec S. Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide / Mrowec S., Grzesik // Elsevier, Journal of Physics and Chemistry of Solids. Volume 65. Issue 10. 2004. P. 1651–1657. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.03.011>.
17. Дриц Е. М. Свойства элементов / Дриц Е. М. Справочное издание. М.: Металлургия. 1985. 672 с.
18. Смитлс К. Дж. Металлы / Смитлс К. Дж. Справочник. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1980. 447 с.
19. Smithles's Metals. Reference Book. Edited by William F. Gale and Terry C. Totemeier, Elsevier. 2004, 8th Edition, eBook ISBN: 9780080480961, Hardcover ISBN: 9780750675093, Imprint: Butterworth-Heinemann, Published Date: 9th December 2003. 2080 p.
20. Гринвуд Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. Монография. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. Т. 2. 559 с.
21. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. Минск: Современная школа. 2005. 608 с. ISBN 985-6751-04-7.
22. Wieser M. E. Atomic weights of the elements / M. E. Wieser, N. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke. 2011, (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 2013. Vol. 85. No. 5. P. 1047–1078, [doi:10.1351/pac-rep-13-03-02](https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-03-02).
23. N. Bourago. Computer code 'ASTRA' for non linear problems in continuum mechanics. Proc. of NORDIC-7 seminar, Trondheim. 1994. Short description in English.
24. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Белов Г. В. Монография. М.: Научный мир. 2002. 184 с.
25. Mason P. Modeling thermodynamic processes / P. Mason, M. Mignanelli // Advanced Materials and Processes. 1998. Vol. 153. № 4. pp. 21–24.
26. Ватолин Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах: Монография / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, В. Г. Трусов. М.: Металлургия. 1994. 352 с.



27. Моисеев Г. К. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах: Монография / Г. К. Моисеев, Г. П. Вяткин. Челябинск: Изд-во Южно-Уральского государственного университета. 1999. 256 с.

28. Пупышев А. А. Термодинамическое моделирование термодинамических процессов в спектральных источниках / Пупышев А. А. Екатеринбург: Уральский государственный технический университет. «УПИ». 2007. 85 с.

29. Гурвич Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Элементы и соединения /Л. В. Гурвич, И. В. Вейц. Т. 1–4. М.: Изд-во «СРС Пресс». 1990–1994, ISBN: 0849399289, 9780849399282.

30. McGlashan M. L. Chemical Thermodynamics / McGlashan M. L. Vol. 1, 2. 2007, 2008. Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, UK, Registered charity number: 207890, 2018.

31. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances / Barin I. Third Edition, Weinheim, New York, VCH Publishers, Inc. 2008. 2003 p.

References

1. Kyrychok, P. O. & Roik, T. A. & Havrysh, A. P. & Shevchuk, A. V. & Vitsiuk, Yu. Yu. (2015). *Novitni kompozytsiini materialy detalei tertia polihrafichnykh mashyn*. Kyiv: NTUU KPI, 428 p. [in Ukrainian].

2. Kyrychok, P. O. & Roik, T. A. & Havrysh, A. P. & Vitsiuk, Yu. Yu. & Khmiliarchuk, O. I. (2013). Pidvyshchennia efektyvnosti funktsionalnykh kontaktnykh par vuzliv tertia vysokohvydkisnykh drukarskykh mashyn. *Journal of Tekhnolohichni komplekсы*, 1(7), 151–157, Lutsk: LNTU [in Ukrainian].

3. Konopka, K. & Roik, T. A. & Gavrish, A. P. & Vitsuk, Yu. Yu. & Mazan, T. (2012). Effect of CaF₂ surface layers on the friction behavior of copper-based composite. *Journal of Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 51, N. 5–6, 363–367, Springer, New York. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11106-012-9441-2> [in English].

4. Jamroziak, K. & Roik, T. (2018). Structure and properties of the new antifriction composite materials for high-temperature friction units. *Journal of Proceedings of the 7th International Conference on Fracture Fatigue and Wear*, 628–637. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/978-981-13-0411-8-57> [in English].

5. Roik, T. & Gavrish, A. & Kyrychok, P. & Vitsuk, Yu. & Askerov, M. (2014). Physical Mechanical And Tribotechnical Properties Of New Composite Bearings For Printing Equipment. *Journal of Science of the Gen*, 2(172), 141–149. Wroclaw: Tadeusz Kościuszko Military Academy of Land Forces [in English].

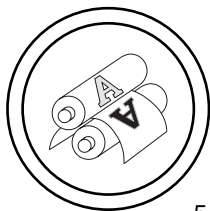
6. Spiegler, K. S. (1983). Thermodynamic Analysis. *Journal of Elsevier, Desalination*, Vol. 44, Issues 1–3, 3–16 [in English].

7. Green, Don W. & Perry, Robert H. (1984, 1997, 2008). *Thermodynamic Analysis Of Processes. Chemical Engineers' Handbook* [in English].

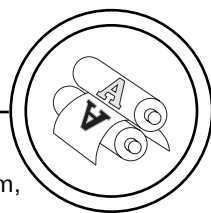
8. Demirel, Y. (2013). Thermodynamic Analysis. *Journal of Arabian Journal for Science and Engineering*, Volume 38, Issue 2, 221–249. Springer Nature Switzerland AG. Part of Springer Nature [in English].

9. Kornilov, I. I. & Glazovaya, V. V. (1967). *Vzaimodeystvie tugoplavkikh metallov s kislorodom*. Moscow: Nauka, 255 p. Retrieved from <https://www.evaramu.ee/item/qcr5fyt4otzomhbbhz6buojwvkk3hq4n>, https://www.ester.ee/record=b2925430*est [in Russian].

10. Voytovich, R. F. & Pugach, E. A. (1974). Okislenie tugoplavkikh soedineniy. *Journal of Poroshkovaya metallurgiya i metallokeramika*, 13, 2, 121–126 [in Russian].



11. Samsonov, G. V. (1973, 2012). *Oksidy*. Springer-Verlag New York Inc., 540 p. [in Russian].
12. Kofstad, P. (1988). *High Temperature Corrosion*. London/New York, 558 p. [in English].
13. (1985). *Poroshkovaya metallurgiya. Materialy, tekhnologii, svoystva, primenenie*. Kiev: Naukova dumka, 624 p. [in Russian].
14. Krutskiy, Yu. L. & Galevskiy, G. V. & Kornilov, A. A. (1983). Okislenie ul'-tradispersnykh poroshkov karbidov bora, vanadiya i khroma. *Journal of Poroshkovaya metallurgiya*, 2, 47–50 [in Russian].
15. Kosolapova, T. Ya. (1986). *Svoystva, proizvodstvo i primenenie tugo-plavkikh soedineniy*. Moscow: Metallurgiya, 928 p. [in Russian].
16. Mrowec, S. & Grzesik (2004). Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 65, Issue 10, 1651–1657. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.03.011> [in English].
17. Drits, E. M. (1985). *Svoystva elementov*. Moscow: Metallurgiya, 672 p. [in Russian].
18. Smitts, K. Dzh. (1980). *Metall*. Moscow: Metallurgiya, 447 p. [in Russian].
19. (2004). *Smithles's Metals*. Totemeier, Elsevier, 2080 p. [in English].
20. Grinvud, N. & Ernsho, A. (2008). *Khimiya elementov*. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, Vol. 2, 559 p. [in Russian].
21. Volkov, A. I. & Zharskiy, I. M. (2005). *Bol'shoy khimicheskii spravochnik*. Minsk: Sovremennaya shkola, 608 p. [in Russian].
22. Wieser, M. E. & Holden, N. & Coplen, T. B. & Böhlke, J. K. (2011). Atomic weights of the elements. *Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 85, No. 5, 1047–1078, [doi:10.1351/pac-rep-13-03-02](https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-03-02) [in English].
23. Bourago, N. (1994). Computer code 'ASTRA' for non linear problems in continuum mechanics. *Journal of Proc. of NORDIC-7 seminar*, Trondheim [in English].
24. Belov, G. V. (2002). *Termodinamicheskoe modelirovanie: metody, algoritmy, programmy*. Moscow: Nauchnyy mir, 184 p. [in Russian].
25. Mason, P. & Mignanelli, M. (1998). Modeling thermodynamic processes. *Journal of Advanced Materials and Processes*, Vol. 153, 4, 21–24 [in English].
26. Vatolin, N. A. & Moiseev, G. K. & Trusov, B. G. (1994). *Termodinimicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh*. Moscow: Metallurgiya, 352 p. [in Russian].
27. Moiseev, G. K. & Vyatkin, G. P. (1999). *Termodinimicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh*. Chelyabinsk: Izd-vo Yuzhno-Ural'skogo sudarstvennogo universiteta, 256 p. [in Russian].
28. Pupyshv, A. A. (2007). *Termodinimicheskoe modelirovanie termokhimicheskikh protsessov v spektral'nykh istochnikakh*. Ekaterinburg: Ural'skiy gosudarstvennyy tekhnicheskii universitet. 'UPI', 85 p. [in Russian].
29. Gurvich, L. V. & Veyts, I. V. (1990–1994). *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv: Elementy i soedineniya*, Vol. 1–4. Moscow: Izd-vo 'SRS Press' [in Russian].
30. McGlashan, M. L. (2007, 2008). *Chemical Thermodynamics*, Vol. 1, 2. Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, UK [in English].



31. Barin, I. (2008). *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim, New York, VCH Publishers, Inc., 2003 p. [in English].

Статья анализирует процессы образования оксидов в пленке трения на поверхности антифрикционного композита на основе порошкового никелевого сплава EP975 с твердой смазкой CaF_2 на воздухе при высоких скоростях вращения или температурах, возникающих на контактных поверхностях, предназначенного для оснащения узлов высокоскоростных печатных машин. Полученные положительные результаты проведенного исследования, позволяют рекомендовать новые композитные материалы на основе никеля для тяжелых условий работы узлов трения высокоскоростных полиграфических машин.

Последующие исследования будут направлены на определение количества оксидных фаз в пленке трения и их влияние на триботехнические свойства композита при разных температурных условиях работы для высокоскоростного полиграфического оборудования.

Ключевые слова: антифрикционный композит; порошковый никелевый сплав; твердая смазка; термодинамический анализ; оксиды; температура; узлы трения полиграфических машин.

The article analyzes the oxidation processes in the friction film on the surface of antifriction composite based on the powder nickel alloy EP975 with solid lubricant CaF_2 in air at high rotational speeds or temperatures which occur on contact surfaces. The positive results of this research allow us to recommend new composite materials on the basis of nickel, for difficult conditions of working friction units of high-speed printing machines. Further research will focus on determining the quantity of oxide phases in the friction films and their effect on the tribotechnical properties of the composite at different temperature conditions for high-speed printing equipments.

Keywords: antifriction composite; powder nickel alloy; solid lubricant; thermodynamic analysis; oxides; temperature; friction units of printing machines.

Рецензент — О. М. Величко, д.т.н., с.н.с.,
професор, КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції 12.07.18