

Структура і фізико–механічні властивості матеріалів

УДК 669.295

<https://doi.org/10.15407/materials2021.02.035>

Дослідження тривалої жаростійкості титанових матеріалів для гібридних паливних комірок

В. Я. Подгурська^{1*}, І. Д. Горна², Б. Д. Василів¹,
Р. В. Чепіль¹, О. П. Осташ¹

¹Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
Україна, 79060, Львів, вул. Наукова, 5

*E-mail: podhurskavika@gmail.com

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

Досліджено фізико-механічні властивості, зокрема тривалу (1000 год) жаростійкість у повітрі за температури 600 °С, ряду титанових сплавів і композитів залежно від їхнього хімічного і фазового складів та способу отримання як кандидатних матеріалів для газових мікротурбін гібридної системи “твердооксидна паливна комірка—газова турбіна”. Показано, що перевагу мають матеріали системи Ti—Al—X (X = C, Nb, Mo) з наноламінатною структурою. Встановлено, що найвищу тривалу жаростійкість серед досліджених матеріалів мають сплави на основі алюмінідів титану γ -TiAl / α_2 -Ti₃Al у литому стані.

Ключові слова: титанові сплави, хімічний і фазовий склад, механічні властивості, тривала жаростійкість.

Вступ

Гібридні системи SOFC-MGT [1], в яких поєднують твердооксидну паливну комірку (SOFC-ТОПК), здатну генерувати енергію з високою ефективністю, і газову мікротурбіну (MGT-ГМТ), отримали значний розвиток. Гібридна технологія з наднизьким рівнем викидів є значним проривом у виробництві екологічно чистої енергії [2]. Аналіз показав, що гібридизація існуючої технології виготовлення паливних комірок та газових турбін може наблизити ефективність перетворення палива в електроенергію до 75%. В гібридних системах можуть використовувати два або більше пристроїв, що генерують енергію, результатом чого є дуже висока ефективність системи, яка може досягати 88% [3].

Деталі газових турбін працюють за високих (600—900 °С) температур, витримують великі циклічні навантаження та піддаються дії окиснювального середовища (повітря). Тому такі матеріали мають бути жароміцними, жаростійкими, з високим опором повзучості, тріщино-

стійкими за циклічного навантаження тощо [4, 5]. Для виготовлення відповідних деталей використовують високолеговані сплави, що містять Ni, Cr, V, Mo, W, Co. Найпоширенішими тут є нікелеві сплави, які внаслідок великої густини ($\rho \approx 8 \text{ г/см}^3$) зумовлюють значну вагу турбін. У цьому зв'язку альтернативою для нікелевих сплавів є титанові сплави і композити ($\rho = 3,9\text{—}4,5 \text{ г/см}^3$) [4—6]. Серед них перспективними можуть бути так звані “тікади” — сплави системи Ti—Si—X (X = Al, Zr) [7—9], корозійно- і жаростійкі сплави відповідно систем Ti—Nb—X (X=Si, Zr) [10, 11] і Ti—Al—X (X = Nb, Cr, Mo) [5, 12, 13] та композити на основі МАХ фаз систем Ti—Al—C і Ti—Si—C [6, 14—16].

Порівняно з великогабаритними турбінами в авіаційній та інших галузях машинобудування і енергетики вимоги до механічних властивостей матеріалів ГМТ в гібридних ТОПК можуть бути менш жорсткими, проте однією з найважливіших залишається жаростійкість за тривалої дії окиснювального середовища. Для матеріалів ТОПК прийнято вважати, що це не менше 1000 год [14, 15]. Крім цього, існує тенденція до зниження робочої температури ТОПК і розробляють їхні середньотемпературні (550—650 °С) модифікації. Для таких умов в літературі поки що замало даних щодо тривалої жаростійкості титанових матеріалів.

Метою даної роботи є дослідження тривалої (1000 год) жаростійкості ряду титанових сплавів і композитів та вибір з них перспективних для ГМТ гібридних ТОПК з робочою температурою 600 °С.

Матеріали та методи дослідження

Досліджено різні варіанти (табл. 1) литих, термодетформованих (куванням, вальцюванням) і термооброблених титанових сплавів (№ 2—12) та отриманих методом порошкової металургії спечених і гарячепресованих титанових композитів (№ 13, 14), які порівняно з найуживанішим у машинобудуванні та інших галузях промисловості сплавом Ti—6Al—4V (№ 1) [17].

Характеристики міцності σ_B і пластичності δ (відносне видовження визначали за розтягу п'ятикратних циліндричних зразків з діаметром робочої частини 5 мм, а міцність σ_f — за триточкового згину призматичних зразків розмірами 4 x 5 x 40 мм у лабораторному повітрі за температури 20 °С та після нагріву до 600 °С. В окремих випадках високотемпературну міцність σ_f оцінювали у спеціальній камері у середовищі газоподібного водню за тиску 0,15 МПа та температури 600 °С.

Характеристики тріщиностійкості матеріалів за циклічного (ΔK_{th} і ΔK_{fc}) або статичного (K_{Ic}) навантажень визначали за триточкового згину призматичних зразків розмірами 4 x 8 x 40 мм з крайовим гострим надрізом глибиною 1,5 мм і радіусом заокруглення його вершини 0,1 мм для утворення початкової втомної тріщини. Для вимірювання статичної в'язкості руйнування K_{Ic} формували тріщину довжиною $a = 0,5h$, де $h = 8$ мм — висота зразка. За пульсуючого циклічного навантаження (цикл з асиметрією $R = P_{min}/P_{max} = 0,1$ за частоти 10 Гц) будували залежності швидкості росту втомної тріщини da/dN від розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень ΔK в інтервалі зміни її довжини $0,2h < a < 0,6h$ за стандартною методикою [18]. На підставі отриманих залежностей одержували характеристики циклічної тріщиностійкості матеріалів: поріг

Т а б л и ц я 1. Досліджувані матеріали

Номер матеріалу	Хімічний (% мас.) і фазовий склади	Спосіб отримання
1	Ti—6Al—4V ($(\alpha + \beta)$ -Ti [17])	Комерційний сплав у стані постачання
2	Ti—4Si—4,9Al—5,3Zr (α -Ti; (Ti, Zr) ₅ (Si, Al) ₃ [8])	Литий
3	Ti—3,8Si—3,1Al—4,7Zr (α -Ti; (Ti, Zr) ₅ (Si, Al) ₃ [8])	Литий, термомодеформований і термооброблений (вільна ковка, 1050 °С; відпуск, 600 °С, 2 год)
4	Ti—18,7Nb—1Si (α' -Ti; β -Ti; (Ti, Nb) ₃ Si [10])	Литий і термомодеформований (гвинтова прокатка, 950 °С)
5		Варіант № 4 і термообробка (гартування, 1050 °С, вода; відпуск, 415 °С, 1 год)
6	Ti—18Nb—3,9Zr—1Si	Литий, термомодеформований і термооброблений (вільна ковка і гвинтова прокатка, 950 °С; гартування, 1050 °С, вода; відпуск, 415 °С, 1 год)
7	Ti—11,6Nb—3,5Zr—1,12Si	Литий, термомодеформований і термооброблений (вільна ковка і гвинтова прокатка, 950 °С; гартування, 1050 °С, олива)
8	Ti—50Al (γ -TiAl; α_2 -Ti ₃ Al [13])	Литий
9	Ti—47Al—4Nb—0,5Cr—	Литий
10	1Mo (γ -TiAl; α_2 -Ti ₃ Al; β -Ti [13])	Литий і термооброблений (двостадійний відпал в аргоні, 1300 °С, 15 хв і 900 °С, 1 год)
11	Ti—44Al—4Nb—0,5Cr—	Литий
12	1Mo—0,1B (γ -TiAl; α_2 -Ti ₃ Al; β -Ti [13])	Литий і термооброблений (двостадійний відпал в аргоні, 1300 °С, 15 хв і 900 °С, 1 год)
13	Композит Ti—Al—C (Ti ₂ AlC; TiC [15])	Спечений у вакуумі, 1350 °С і гарячепресований, 1350 °С, 30 МПа
14	Композит Ti—Si—C (α -Ti; TiC; Ti ₅ Si ₃ ; Ti ₃ SiC ₂ [16])	Синтез порошків у вакуумі, 1200 °С; композит, спечений у повітрі, 1250 °С і гарячепресований, 1250 °С, 35 МПа

втоми ΔK_{th} і циклічну в'язкість руйнування ΔK_{fc} (значення ΔK при $da/dN = 10^{-10}$ і 10^{-5} м/цикл відповідно).

Випробування на жаростійкість матеріалу проводили протягом 4 стадій. Кожна стадія передбачала нагрів полірованого зразка до 600 °С у повітрі, витримку 250 год і охолодження до кімнатної температури. Приріст маси зразка Δm фіксували на аналітичних вагах марки Radwag-AS після кожної стадії випробування з точністю $\pm 0,1$ мг. Опір окисненню матеріалу (жаростійкість) оцінювали за співвідношенням $\Delta m/S$, де S — початкова площа поверхні зразка.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Сплав Ti—6Al—4V (№ 1) не відноситься до класу високо-температурного призначення. Він вибраний як порівняльний та широко

використовуваний, який має високі характеристики міцності, пластичності і циклічної тріщиностійкості. Його жаростійкість очікувано невисока (рис. 1 а, табл. 2). Відомо [9], що жаростійкість, встановлена після 240 год для сплаву системи Ti—Si—Al—Zr, є вищою, ніж у сплаву Ti-6242 високотемпературного призначення. Тому неочікувано низькою виявилася тривала жаростійкість (після 1000 год) досліджених сплавів цієї системи (№ 2 і 3 в табл. 2), за якою вони значно поступаються сплаву Ti—6Al—4V (криві 2 і 3 проти кривої 1 на рис. 1 а), особливо в стані після термомеханічної обробки (№ 3). У високотемпературному окиснювальному середовищі в приповерхневих шарах таких сплавів формуються оксиди титану TiO₂ типу рутил і анатаз [9]. Останній слабо захищає матеріал від проникнення кисню до його об'єму. Він активно утворюється у повітрі за температур біля 600 °С [15, 19] і є результатом розпаду силіцидів Ti₅Si₃ в окисдованому шарі матеріалу [20].

Сплави № 4—7 системи Ti—Nb—X відносяться до корозійно-стійких [10, 11]. Вони високоміцні і помірно тріщиностійкі (табл. 2), але також мають недостатню тривалу жаростійкість за різного структурно-фазового складу (рис. 1 а). Хоча окремі з них, наприклад сплави № 4 і 5, демонструють помітно вищу жаростійкість за витримки 1000 год порівняно зі сплавами системи Ti—Si—X (табл. 2). Це може вказувати на вищу термічну стабільність силіцидів типу (Ti, Nb)₃Si у високотемпературному окиснювальному середовищі порівняно з (Ti, Zr)₅(Si, Al)₃ (табл. 1).

Отримані дані стосовно сплавів № 2, 3, 6 і 7, які містять Zr (табл. 1), свідчать про те, що їхня низька тривала жаростійкість (табл. 2), можливо, зумовлена впливом Zr. На підставі діаграми Еллінгема—Річардсона—Джеффеза [21], за активністю до взаємодії з киснем за температури 600 °С ряд металів виглядає наступним чином (з тенденцією до зменшення): Mg, Zr, Al, Ti, Si, Mn, Ni, тобто Zr відноситься до найактивніших.

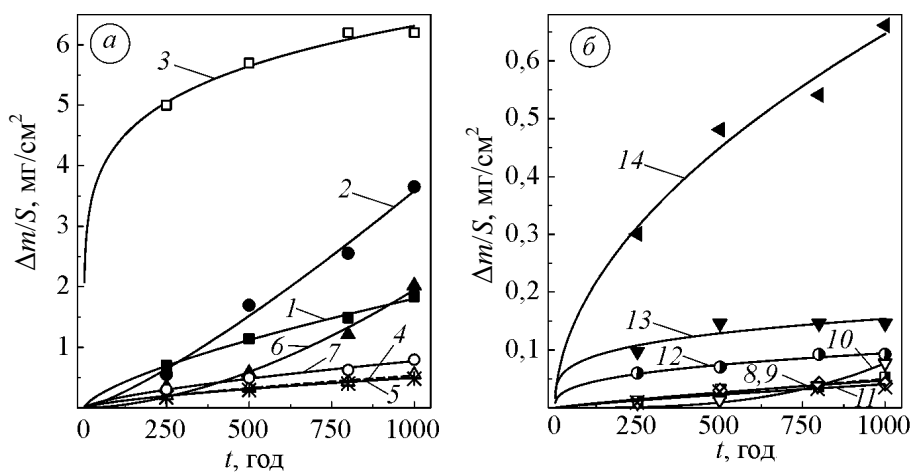


Рис. 1 Часова залежність жаростійкості досліджуваних матеріалів у повітрі за температури 600 °С: лінії відповідають залежності (1), а цифри — номеру матеріалу в табл. 1.

Т а б л и ц я 2. Фізико-механічні характеристики сплавів систем Ti—Al—V, Ti—Si—X і Ti—Nb—X

Номер матеріалу	Механічні характеристики					Жаростійкість (600 °)		
	σ_B / σ_f , МПа		δ , %	ΔK_{th}	ΔK_{fc} (K_{Ic})	Константи у формулі (1)		$\Delta m/S$, мг/см, після 1000 год
	20 °С	600 °С		МПа · $\sqrt{м}$		n	k_n , мг/(см ² · год)	
1	1094	650	9,5	9,0	60	1,45	$2,36 \cdot 10^{-3}$	1,84
2	840/1170	-/1200	0,5	4,7	15 (16)	0,81	$2,80 \cdot 10^{-3}$	3,26
3	1050/2200	-/1310	2,0	4,0	21 (27)	6,21	$0,94 \cdot 10^{-2}$	6,20
4	1069	—	13,2	6,9	22	1,40	$4,12 \cdot 10^{-4}$	0,55
5	1346	—	6,0	8,0	25	1,49	$3,52 \cdot 10^{-4}$	0,48
6	1175	—	5,4	4,0	28	0,58	$1,48 \cdot 10^{-3}$	2,02
7	1193	—	11,7	5,5	27	1,46	$6,86 \cdot 10^{-4}$	0,80

Примітка: номер матеріалу відповідно до табл. 1.

Експериментальні дані (символи на рис. 1) щодо кінетики окиснення досліджуваних матеріалів добре описує (лінії на рис. 1) відома аналітична залежність [9, 17]

$$(\Delta m / S)^n = k_n t, \quad (1)$$

де n і k_n — постійні матеріалу; t — час витримки за заданої температури. З табл. 2 слідує, що для сплавів № 1, 2, 4—7 ця залежність близька до лінійної. Автори робіт [9, 17] вважають, що для відомих титанових сплавів високотемпературного призначення така залежність має параболічний характер ($n = 2$). Для матеріалу № 3 з найгіршою жаростійкістю маємо $n > 6$ і значення k_n на кілька порядків більше (табл. 2).

Кращі результати отримано для матеріалів № 8—13 систем Ti—Al—X і Ti—Al—C (табл. 1). Володіючи дещо меншими характеристиками міцності і тріщиностійкості (табл. 3), а також низькою пластичністю ($\delta < 0,5\%$), вони демонструють на порядок вищу тривалу жаростійкість $\Delta m/S$ (рис. 1 б проти рис. 1 а). Попри вплив інших чинників, це може бути зумовлене наноламінатною структурою цих матеріалів [15, 22], яка гальмує дифузію кисню вздовж меж фаз і зерен матриці. Найвищу жаростійкість мають литі сплави № 8, 9 і 11 системи Ti—Al—X на основі алюмінідів титану γ -TiAl і α_2 -Ti₃Al (табл. 3), які представляють перше (№ 8), друге (№ 9 і 10) та третє (№ 11 і 12) покоління газотурбінних матеріалів [5]. За отриманими фізико-механічними характеристиками найкращими є сплави № 9 і 11, двостадійний відпал яких призводить до зниження їхньої тривалої жаростійкості ($\Delta m/S$ після 1000 год) у 2 рази (№ 10 і 12).

Композити на основі MAX фаз титану (№ 13 і 14) за дослідженими характеристиками поступаються сплавам на основі алюмінідів титану (табл. 3). Проте за жаростійкістю композит на основі MAX фази Ti₂AlC за її вмісту 95% (мас.) [23] є конкурентним до них. Тут перевагу має MAX фаза Ti₂AlC порівняно з MAX фазою Ti₃AlC₂, жаростійкість якої за

температури 600 °С аномально знижується внаслідок утворення оксиду TiO₂ типу анатаз [15].

Таблиця 3. Фізико-механічні характеристики сплавів системи Ti—Al—X та композитів систем Ti—Al—C і Ti—Si—C

Номер матеріалу	Механічні характеристики			Жаростійкість (600 °С)		
	σ_B / σ_f , МПа		K_{Ic} , МПа·√м	Константи у формулі (1)		$\Delta m/S$, мг/см ² , після 1000 год
	20 °С	600 °С		n	k_n , мг/(см ² ·год)	
8	-/554	-/800; 755*	10	1,04	$4,39 \cdot 10^{-5}$	0,05
9	465/1230	359**/1314*	23	1,18	$2,73 \cdot 10^{-5}$	0,04
10	-/1128	-/1050*	—	0,33	$4,33 \cdot 10^{-4}$	0,08
11	392/864	531**/734*	20	1,18	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,04
12	-/1022	-/665*	—	2,90	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,09
13	-/488	-/481; 446*	10	3,90	$6,77 \cdot 10^{-7}$	0,15
14	-/493	-/940; 1061*	—	1,91	$4,35 \cdot 10^{-4}$	0,67

Примітка: номер матеріалу відповідно до табл. 1.

*Випробування у водні, 600 °С.

**У повітрі, 700 °С.

Вища жаростійкість фази Ti₂AlC, ймовірно, зумовлена здатністю кисню проникати в її кристалічну ґратку, утворюючи твердий розчин типу Ti₂Al(C_{1-x}O_x) і гальмуючи у цьому разі формування оксидів у приповерхневих шарах [24].

Композит системи Ti—Si—C за тривалою жаростійкістю є значно гіршим (крива 14 на рис. 1 б). Це можна пояснити тим, що він містить значну кількість силіцидів Ti₅Si₃ і зовсім мало (11% (мас.) [16]) MAX фази Ti₃SiC₂. Тому можна очікувати, що композити з вищим (90—95% (мас.)) вмістом фази Ti₃SiC₂ будуть достатньо жаростійкими.

Кінетику окиснення матеріалів систем Ti—Al—X та Ti—Al—C і Ti—Si—C також добре описує залежність (1) (лінії на рис. 1 б). На рисунку, б вона лінійного, параболічного і кубічного типів (показник n в табл. 3), але порівняно з розглянутими системами матеріалів (табл. 2) має суттєво нижчі (на кілька порядків) значення k_n .

Кращу жаростійкість матеріалів систем Ti—Al—X і Ti—Al—C (порівняно зі системами Ti—Si—X і Ti—Nb—X) можна пояснити також вищою схильністю Al до взаємодії з киснем, ніж вона є у Ti, Si і Nb, що демонструє наведений раніше ряд активності металів. Це призводить до формування в приповерхневих шарах цих матеріалів тонкої щільної захисної плівки оксидів Al₂O₃ [23].

Висновки

За тривалою жаростійкістю перевагу мають матеріали систем Ti—Al—X (X = C, Nb, Mo) з наноламінатною структурою порівняно з матеріалами систем Ti—Si—X (X = C, Al, Zr) і Ti—Nb—X (X = Si, Zr). Це зумовлено інтенсивнішим утворенням в їхніх приповерхневих шарах оксиду

алюмінію, який має кращі захисні властивості у високотемпературному (600 °C) окиснювальному середовищі, ніж оксиди титану: рутил і особливо анатаз. Найвищою тривалою жаростійкістю серед досліджених матеріалів володіють сплави на основі алюмінідів титану γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al у литому стані.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України за проектом № 2020.02/0301 “Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики”.

Цитована література

1. Tomida K., Kodo K., Kobayashi D., Kato Y., Suemori S., Urashita Y. Efforts toward introduction of SOFC-MGT hybrid system to the market. *Mitsubishi Heavy Industries Techn. Rev.* December 2018. Vol. 55, No. 4. P. 1—5.
2. McLarty D., Brouwer J., Samuelsen S. Hybrid fuel cell gas turbine system design and optimization. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* August 2013. Vol. 10 (4). P. 1—11. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4024569>
3. Perna A., Minutillo M., Jannelli E., Cigolotti V., Nam S.W., Yoon K.J. Performance assessment of a hybrid SOFC/MGT cogeneration power plant fed by syngas from a biomass down-draft gasifier. *Appl. Energy.* October 2018. Vol. 227. P. 80—91. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.077>
4. Rugg D., Dixon M., Burrows J. High-temperature application of titanium alloys in gas turbines. Material life cycle opportunities and threats – an industrial perspective. *Materials at High Temperatures.* June 2016. Vol. 33 (4—5). P. 536—541. doi: <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1184423>
5. Bewlay B.P., Nag S., Suzuki A., Weimer M.J. TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Materials at High Temperatures.* June 2016. Vol. 33 (4—5). P. 549—559. doi: <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1183068>
6. Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review. *J. Mater. Sci. Technol.* May 2010. Vol. 26 (5). P. 385—416. doi: [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60064-3](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60064-3)
7. Firstov S.A., Tkachenko S.V., Kuz'menko N.N. Titanium “irons” and titanium “steels”. *Met. Sci. Heat Treat.* July 2009. Vol. 51. P. 12—18. doi: <https://doi.org/10.1007/s11041-009-9119-7>
8. Ostash O.P., Ivasyshyn A.D., Vasylyv B.D., Okun' I.Yu. High-temperature and cyclic corrosion crack resistance of alloys of the Ti—Si—Al—Zr system. *Mater. Sci.* May 2006. Vol. 42 (3). P. 330—343. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-006-0087-4>
9. Tkachenko S., Datskevich O., Dvořák K., Spatz Z., Kulak L., Čelko L. Isothermal oxidation behavior of experimental Ti—Al—Si alloys at 700 °C in air. *J. Alloys Comp.* October 2017. Vol. 694. P. 1098—1108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.044>
10. Шевченко О.М., Кулак Л.Д., Кузьменко М.М., Котко А.В., Фірстов С.О. Дослідження структури загартованих литих біосумісних стопів Ti—18Nb—xSi. *Металлофізика и новейшие технологии.* 2017. Т. 39 (6). С. 823—837. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.39.06.0823>
11. Ostash O.P., Podhurska V.Y., Vasylyv B.D., Kulak L.D., Kuzmenko M.M., Fisk A. E. Strength and corrosion-fatigue crack-growth resistance of alloys of the Ti—Nb—Zr—Si system intended for biomedical purposes. *Mater. Sci.* August 2020. Vol. 55 (5). P. 648—655. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00355-8>
12. Фірстов С.О., Горна І.Д. Нові матеріали на основі алюмінідів титану. *Наука про матеріали: досягнення та перспективи.* У 2-х т. Редкол. Л. М. Лобанов (голова) та ін.: НАН України (ISBN 978-966-360-369-8). Київ: Академперіодика, 2018. С. 546—571.

13. Фирстов С.А., Горная И.Д., Подрезов Ю.Н., Бондарь А.А., Шереметьев А.В. Свойства сплавов на основе алюминидов титана γ -TiAl/ α_2 Ti₃Al при комплексном легировании. *Специальная электрометаллургия*. 2018. № 3/4. С. 28—32. doi: <https://doi.org/10.15407/sem2018.03.05>
14. Ivasyshyn A., Ostash O., Prikhna T., Podhurska V., Basyuk T. Oxidation resistance of materials based on Ti₃AlC₂ nanolaminate at 600 °C in air. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11, Article No. 358. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1571-x>
15. Prikhna T., Ostash O., Sverdun V., Karpets M., Zimych T., Ivasyshin A., Cabioc'h T., Chartier P., Dub S., Javorska L., Podgurska V., Figel P., Cyboron J., Moshchil V., Kovylaev V., Ponomaryov S., Romaka V., Serbenyuk T., Starostina A. Presence of oxygen in Ti—Al—C MAX phases-based materials and their stability in oxidizing environment at elevated temperatures. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133, No. 4. P. 789—793. doi: <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.131.789>
16. Podhurska V., Brodnikovskiy D., Vasylyv B., Gadzyra M., Tkachenko S., Čelko L., Ostash O., Brodnikovska I., Brodnikovskiy Ye., Vasylyev O. Ti—Si—C in-situ composite as a potencial material for lightweight SOFC interconnects. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*. Ed. V. Z. Barsukov. Kyiv: KNUVD, 2020. P. 54—68.
17. Frangini S., Mignone A., De Riccardis F. Various aspects of the air oxidation behavior of a Ti—6Al—4V alloy at temperatures in the range 600—700 °C. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29 (3). P. 714—720. doi: <https://doi.org/10.1007/BF00445984>
18. ASTM E647-15e1. Standart test methods for measurement of fatigue crack growth rates. West Conshohocken, 2015. 49 p.
19. Hanaor D.A.H., Sorrel C.S. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* February 2011. Vol. 46 (4). P. 855—874. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
20. Vojtěch D., Čížova H., Jurek K., Maixner J. Influence of silicon on high-temperature cyclic oxidation behavior of titanium. *J. Alloys Comp.* May 2005. Vol. 394 (1—2). P. 240—249. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.019>
21. Reed T.B. Free energy of binary compounds. Cambridge: MIT Press, 1971. 81 p.
22. Ремез М.В., Подрезов Ю.М., Даниленко В.І., Даниленко М.І., Фірстов С.О. Крихкопластичний перехід в алюмінідах титану, легованих β-стабілізаторами. *Успіхи матеріалознавства*. 2020. Вип. 1. С. 86—97. doi: <https://doi.org/10.15407/materials2020.01.086>
23. Осташ О.П., Прихна Т.О., Подгурська В.Я., Купрін О.С., Карпець М.В., Сverdun В.Б., Василів Б.Д., Сербенюк Т.Б. Легкі інтерконнекти для середньотемпературних (550—650 °C) паливних комірок. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 2021. Т. 57 (2).
24. Mockutė A., Dahlgvist M., Hultman L., Persson P., Rosén J. Oxygen incorporation in Ti₂AlC thin films studied by electron energy loss spectroscopy and ab initio calculations. *J. Mater. Sci.* May 2013. Vol. 48 (10). P. 3686—3691. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7165-4>

References

1. Tomida, K., Kodo, K., Kobayashi, D., Kato, Y., Suemori, S. & Urashita, Y. (2018, December). Efforts toward introduction of SOFC-MGT hybrid system to the market. *Mitsubishi Heavy Industries Techn. Rev.*, Vol. 55, No. 4, pp. 1—5.
2. McLarty, D., Brouwer, J. & Samuelsen, S. (2013 August). Hybrid fuel cell gas turbine system design and optimization. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Vol. 10 (4), pp. 1—11. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4024569>
3. Perna, A., Minutillo, M., Jannelli, E., Cigolotti, V., Nam, S. W. & Yoon, K. J. (2018, October). Performance assessment of a hybrid SOFC/MGT cogeneration power plant fed by syngas from a biomass down-draft gasifier. *Appl. Energy*, Vol. 227, pp. 80—91. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.077>

4. Rugg, D., Dixon, M. & Burrows, J. (2016, June). High-temperature application of titanium alloys in gas turbines. Material life cycle opportunities and threats — an industrial perspective. *Materials at High Temperatures*, Vol. 33 (4—5), pp. 536—541. doi: <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1184423>
5. Bewlay, B. P., Nag, S., Suzuki, A. & Weimer, M. J. (2016, June). TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Materials at High Temperatures*, Vol. 33 (4—5), pp. 549—559. doi: <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1183068>
6. Wang, X. H. & Zhou, Y. C. (2010, May). Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review. *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 26 (5), pp. 385—416. doi: [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60064-3](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60064-3)
7. Firstov, S. A., Tkachenko, S. V. & Kuz'menko, N. N. (2009, July). Titanium “irons” and titanium “steels”. *Met. Sci. Heat Treat.*, Vol. 51, pp. 12—18. doi: <https://doi.org/10.1007/s11041-009-9119-7>
8. Ostash, O. P., Ivasyshyn, A. D., Vasylyv, B. D. & Okun', I. Yu. (2006, May). High-temperature and cyclic corrosion crack resistance of alloys of the Ti—Si—Al—Zr system. *Mater. Sci.*, Vol. 42 (3), pp. 330—343. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-006-0087-4>
9. Tkachenko, S., Datskevich, O., Dvořák, K., Spatz, Z., Kulak, L. & Čelko, L. (2017, October). Isothermal oxidation behavior of experimental Ti—Al—Si alloys at 700 °C in air. *J. Alloys Comp.*, Vol. 694, pp. 1098—1108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.044>
10. Shevchenko, O. M., Kulak, L. D., Kuzmenko, M. M., Kotko, A. V. & Firstov, S. O. (2017). Investigation of structure of the quenched cast biocompatible Ti—18Nb—xSi alloys. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, Vol. 39 (6), pp. 823—837 [in Ukrainian]. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.39.06.0823>
11. Ostash, O. P., Podhurska, V. Y., Vasylyv, B. D., Kulak, L. D., Kuzmenko, M. M. & Fisk, A. E. (2020, August). Strength and corrosion-fatigue crack-growth resistance of alloys of the Ti—Nb—Zr—Si system intended for biomedical purposes. *Mater. Sci.*, Vol. 55 (5), pp. 648—655. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00355-8>
12. Firstov, S. O. & Gorna, I. D. (2018). New materials based on titanium aluminides. In *Nauka pro materialy: dosyahnennya ta perspektyvy* (pp. 546—571). In 2 vols. Eds. L. M. Lobanov et al.: NAS of Ukraine (ISBN 978-966-360-369-8). Kyiv: Akadempriodika [in Ukrainian].
13. Firstov, S. A., Gornaya, I. D., Podrezov, Yu. N., Bondar, A. A. & Sheremetyev, A. V. (2018). Properties of alloys based on titanium aluminides γ -TiAl/ α_2 Ti₃Al with complex alloying. *Spetsial'naya elektrometallurgiya*, No. 3/4, pp. 28—32 [in Russian]. doi: <https://doi.org/10.15407/sem2018.03.05>
14. Ivasyshyn, A., Ostash, O., Prikhna, T., Podhurska, V. & Basyuk, T. (2016). Oxidation resistance of materials based on Ti_3AlC_2 nanolaminate at 600 °C in air. *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 11, Article No. 358. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1571-x>
15. Prikhna, T., Ostash, O., Sverdun, V., Karpets, M., Zimych, T., Ivasyshin, A., Cabioc'h T., Chartier, P., Dub, S., Javorska, L., Podgurska, V., Figel, P., Cyboron, J., Moshchil, V., Kovylyayev, V., Ponomaryov, S., Romaka, V., Serbenyuk, T. & Starostina, A. (2018). Presence of oxygen in Ti—Al—C MAX phases-based materials and their stability in oxidizing environment at elevated temperatures. *Acta Phys. Polonica A*, Vol. 133, No. 4, pp. 789—793. doi: <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.131.789>
16. Podhurska, V., Brodnikovskiy, D., Vasylyv, B., Gadzyra, M., Tkachenko, S., Čelko, L., Ostash, O., Brodnikovska, I., Brodnikovskiy, Ye. & Vasylyev, O. (2020). Ti—Si—C in-situ composite as a potencial material for lightweight SOFC interconnects. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*, Kyiv: KNUTD, pp. 54—68.
17. Frangini, S., Mignone, A. & De Riccardis, F. (1994). Various aspects of the air oxidation behavior of a Ti—6Al—4V alloy at temperatures in the range 600—700 °C. *J. Mater. Sci.*, Vol. 29 (3), pp. 714—720. doi: <https://doi.org/10.1007/BF00445984>
18. ASTM E647-15e1. (2015). Standart test methods for measurement of fatigue crack growth rates, West Conshohocken: ASTM International.
19. Hanaor, D. A. H. & Sorrel, C. S. (2011, February). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, Vol. 46 (4), pp. 855—874. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>

20. Vojtěch, D., Čížova, H., Jurek, K. & Maixner, J. (2005, May). Influence of silicon on high-temperature cyclic oxidation behavior of titanium. *J. Alloys Comp.*, Vol. 394 (1—2), pp. 240—249. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.019>
21. Reed, T. B. (1971). *Free energy of binary compounds*. Cambridge: MIT Press.
22. Remez, M., Podrezov, Y., Danilenko, V., Danilenko, N. & Firstov, S. (2020). Brittle-ductile transition of titanium aluminides alloyed by β -phase stabilization elements. *Uspikhy materialoznavstva*, Is. 1, pp. 86—97 [in Ukrainian]. doi: <https://doi.org/10.15407/materials2020.01.086>
23. Ostash, O. P., Prikhna, T. O., Podhurska, V. Ya., Kuprin, O. S., Karpets, M. V., Sverdun, V. B., Vasyliv, B. D. & Serbenyuk, T. B. (2021). Lightweight interconnects for medium temperature (550—650 °C) fuel cells. *Fiz.-khim. mekhanika materialiv*, Vol. 57 (2) [in Ukrainian].
24. Mockutė, A., Dahlgvist, M., Hultman, L., Persson, P. & Rosén, J. (2013, May). Oxygen incorporation in Ti_2AlC thin films studied by electron energy loss spectroscopy and ab initio calculations. *J. Mater. Sci.*, Vol. 48 (10), pp. 3686—3691. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7165-4>

Long-term oxidation resistance of titanium materials for hybrid fuel cells

V. Ya. Podhurska^{1*}, I. D. Gorna², B. D. Vasyliv¹, R. V. Chepil¹, O. P. Ostash¹

¹Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, Lviv

*E-mail: podhurskavika@gmail.com

²I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science
of NAS of Ukraine, Kyiv

Hybrid SOFC-MGT systems, which combine a solid oxide fuel cell (SOFC) and a gas microturbine (MGT) are capable of generating clean energy with high efficiency. Compared to large turbines in aviation and other areas of mechanical engineering and energetics, the requirements for mechanical properties of MGT materials in SOFC may be less strong, but one of the most important is resistance to long-term oxidation. For SOFC materials it is considered that oxidation resistance test duration must be not less than 1000 h. In addition, today there is a tendency to developing average-temperature (550—650 °C) SOFC modifications. Physical and mechanical properties, the long-term (1000 hours) oxidation resistance at 600 °C in particular, for a number of titanium alloys and composites depending on their chemical and phase composition and production method have been studied. These materials are promising for gas microturbines of a hybrid system “solid oxide fuel cell — gas turbine”. Cast, thermally deformed (forging, rolling), and heat-treated titanium alloys and also sintered and hot-pressed titanium composites have been investigated. They were compared to the most widely used in mechanical engineering and other industries Ti—6Al—4V alloy. It was shown that materials of the Ti—Al—X system (X = C, Nb, Mo) based on titanium MAX phases with nanolaminate microstructure have an advantage. At the same time, alloys based on titanium aluminides γ -TiAl / α_2 -Ti₃Al in the cast state have the highest long-term heat resistance, as well as the best complex of physical and mechanical characteristics among the studied materials.

Keywords: titanium alloys, chemical and phase composition, mechanical properties, long - term heat resistance, fuel cell.