

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «АЛЮМИНИЙ – НИТРИД БОРА» В АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

© 2009 А. А. Живушкин, Е. А. Козлова, И. А. Чубуков, А. Ю. Марова

ОАО «Климов», г. Санкт-Петербург

Продемонстрированы основные особенности применения литейного композита на основе системы Al-BN. В результате исследований выданы практические рекомендации по его применению в конструкциях авиационных двигателе разработанных в ОАО «Климов».

Композит, вакуумно-компрессионная пропитка, твердая смазка

В конструкциях авиационных двигателей ОАО «Климов», таких как ВК-2500, ТВ7-117 различных модификаций и ВК-800, в качестве материала уплотнений нашел применение композит на основе системы «алюминий-нитрид бора».

Композит представляет собой антифрикционный литой композиционный (АЛК) материал, содержащий от 40...45% по массе твердой смазки из гексагонального нитрида бора в алюминиевой матрице.

Настоящий материал применяют как конструкционный в виде отдельных кольцевых деталей лабиринтных уплотнений и в виде покрытий в статорных деталях – кольцах центробежных колёс компрессора в качестве прирабатываемого поверхностного слоя (прилитой вариант).

Кольцевые детали для лабиринтных уплотнений изготавливаются вакуумно-компрессионной пропиткой расплавом алюминия шихты, содержащей твердую смазку. Прирабатываемый слой из материала АЛК на кольцевые детали уплотнений получают вакуумно-компрессионной пропиткой расплавом алюминия шихты, содержащей твердую смазку и предварительно нанесенной на металлическую подложку, с одновременной припайкой прирабатываемого слоя к металлической подложке.

Композиционный материал отличается отменной прирабатываемостью поверхностного слоя, низкой плотностью и значениями коэффициентов термического расширения (КТР), сравнимыми со значениями КТР других деталей. В свою очередь имеются и слабые стороны применяемого композита – склонность к повреждаемости при ударных

воздействиях в силу низкой пластичности, а также склонность к отверждению даже при кратковременных забросах температур выше расчётных, что приводит к потере антифрикционных свойств и отслаиванию в случае с покрытиями.

Отмечались случаи, когда в результате забросов температур свыше 580°C твердость повышалась до значений 55 НВ 2,5/31,25/60 по сравнению с исходной 30 НВ 2,5/31,25/60.

Тем не менее, совокупная наработка деталей с материалом АЛК составляет уже свыше 50000 часов, а случаи отбраковки при их дефектации после межремонтного срока эксплуатации единичны.

С целью изучения особенностей поведения материала при высоких температурах были проведены дилатометрические измерения образцов после их временной выдержки при температуре 580°C в сравнении с исходными.

Также были проведены рентгеноструктурный (РСА) и микрорентгеноспектральный (МРСА) анализы материала после продолжительной выдержки при высокой температуре. Съёмка дифракционного спектра обоих образцов проводилась на дифрактометре «ДРОН-3» с излучением $\text{Cu K}_{\alpha 12}$ в диапазоне углов $2\theta = 10...137$ с записью на диаграммную ленту и использованием картотеки ASTM. МРСА проводился на установке «Superprobe JXA-8600S».

В результате сравнительного анализа данных РСА и МРСА установлено, что помимо основных фаз композита – гексагонального BN_r и α -Al, в незначительных количествах присутствуют также α - Al_2O_3 ,

B_4N , AlN и B_2O_3 . Существенных изменений в фазовом составе образцов с наработкой и повышенной твердостью по сравнению с исходными не выявлено.

Представленные на рис.1 значения КТР в различных интервалах температур показывают, что практически независимо от продолжительности старения при $580^\circ C$ характер зависимостей не меняется; кривые имеют выраженный максимум при $400^\circ C$.

Средние значения твердости по отношению к исходному значению увеличиваются с НВ $5/125/60 = 26,5$ до НВ $5/125/60 = 36,0$;

или с НВ $2,5/31,25/60 = 26,0$ до НВ $2,5/31,25/60 = 33,0$.

Несмотря на то, что скорость нагрева при дилатометрических измерениях изменялась от значений 2,1 до 3,2 град/мин, это практически не оказало влияния на воспроизводимость получаемых значений для образцов после стабилизации при $580^\circ C$. Напротив, сравнение значений $\alpha \cdot 10^6$ образцов в исходном состоянии, нагреваемых со скоростями 2,8 и 3,2 град/мин показало отличие $\Delta\alpha$ (рис.2); причем меньшие значения α соответствуют меньшей скорости нагрева.

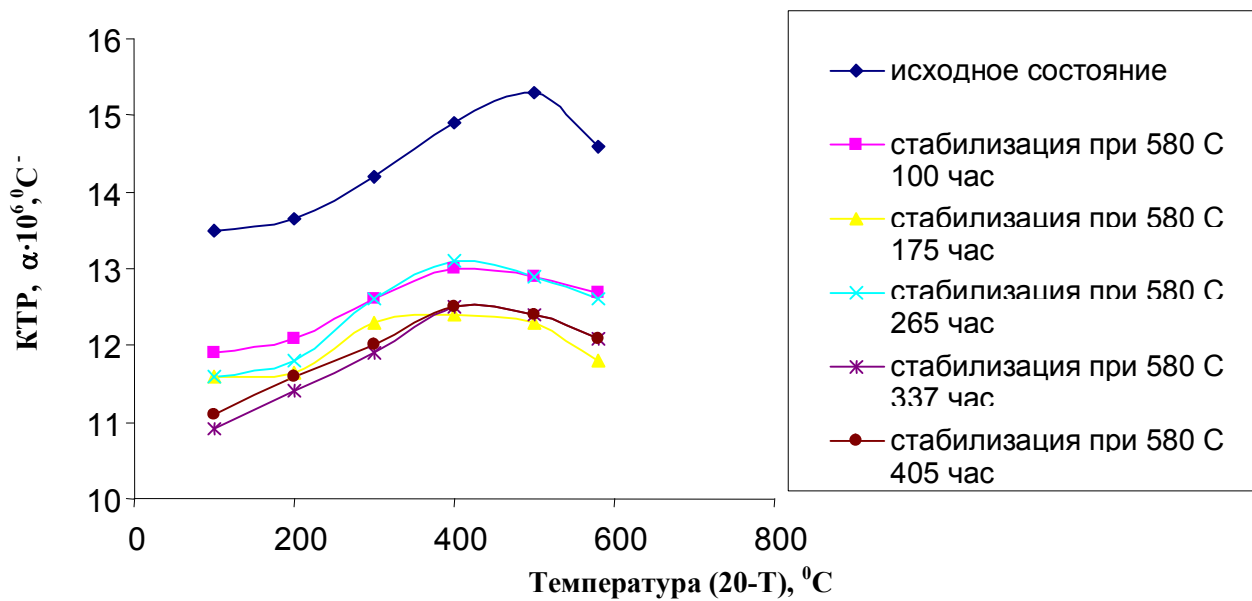


Рис. 1. Зависимость к.т.р. от температурного интервала (20-T) °C

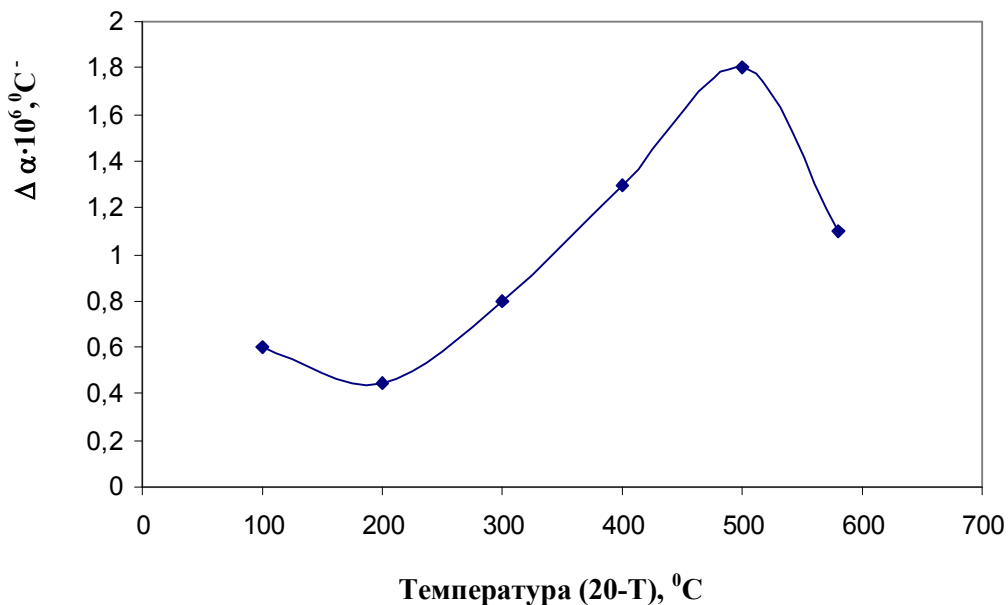


Рис. 2. Характер изменения $\Delta\alpha$ от интервала температур (20-T, °C) для образцов АЛК в исходном состоянии

Анализируя данные рис.1 и рис.2, можно выделить следующие температуры, связанные с изменением свойств: 200°С, 400°С и 500°С.

Учитывая факт незначительного наличия в композите (по данным РСА) таких соединений, как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN , с уверенностью можно предположить, что изменения физико-механических свойств связаны со структурным состоянием BN_Γ .

Известно [1], что температурная зависимость коэффициента термического расширения нитрида бора носит убывающий характер, т.е. КТР BN_Γ снижается с повышением температуры. Объяснить изменения рис.4 и рис.5 возможно, предположив структурные изменения в самих частицах гексагонального нитрида бора.

Применяемый в практике гексагональный нитрид бора, получаемый, как правило, карботермическим методом, является турбостратным, т.е. $\gamma \sim 0,90 \dots 0,95$, а $P_3 \sim 0,05 \dots 0,10$ (где γ - концентрация дефектов

упаковки кристалла, а P_3 – степень его трёхмерной упорядоченности, причем $P_3 = 1 - \gamma$).

Данные, полученные нами при рентгеноструктурном исследовании порошка BN_Γ – гексагонального соответствуют значениям $d_{002} \cong 3,50 \text{ \AA}$ [2], что характерно для турбостратных структур.

Турбостратная структура испытать мартенситное превращение $\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{в}$ ($\text{BN}_\text{в}$ – вюрцитная фаза) не может, поскольку между слоями отсутствует закономерная кристаллографическая связь.

Для осуществления превращения $\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{сф}$ ($\text{BN}_\text{сф}$ – сфалеритная фаза) даже в присутствии 5...10% B_2O_3 необходимы температуры не менее 300°С и давление от 11ГПа и выше [2]. Таким образом, изменения КТР и твёрдости никак не связаны с превращениями BN_Γ .

С увеличением значения γ и уменьшения значения P_3 накапливаются микродеформации решетки (ϵ) в BN_Γ , особенно сильные в направлении кристаллографической оси c (рис.3).

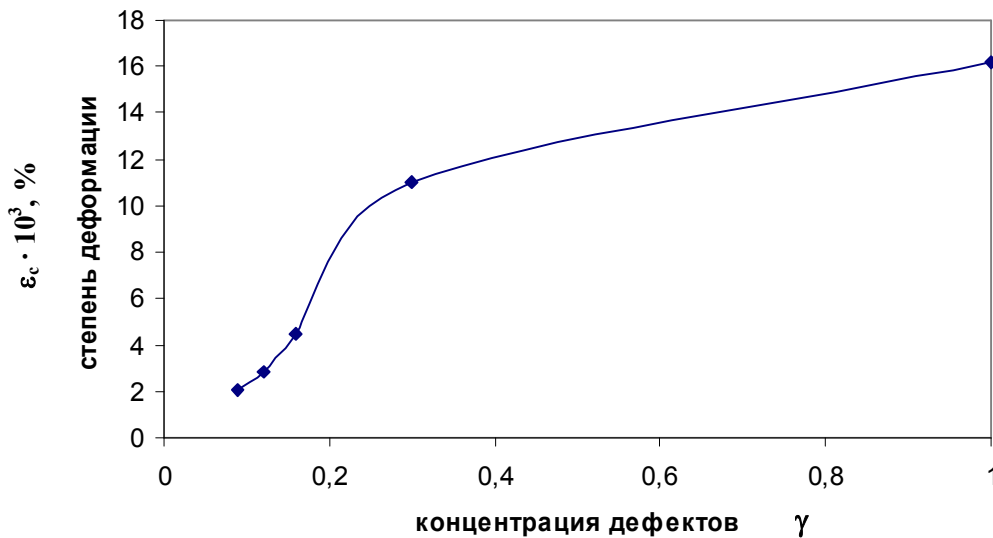


Рис.3. Зависимость степени деформации кристаллической решетки по оси c в зависимости от концентрации дефектов кристаллической структуры γ (по данным [3])

Принимая во внимание такую особенность гексагонального BN , как увеличение коэффициента термического расширения в зависимости от сближения направления к оси c , (при c – максимальное значение), а также вышеупомянутые закономерности, можно с достаточной вероятностью предположить, что изменения свойств тесно связаны с тур-

бостратными дефектами упаковки. Последние, в свою очередь, обусловлены наличием содержания различных примесей.

Из числа примесей, содержащихся в техническом порошке нитрида бора, присутствуют оксиды и карбиды бора, а также железо. Их содержание, как правило, не превышает 0,2% по массе. Если содержание

карбида бора и железа (окисла железа) остается неизменным и не влияет на изменение свойств BN, то содержание оксида бора может изменяться, что связано с окислением порошка нитрида бора.

По данным Самсонова Г.В. [1] сухим кислородом и CO₂ нитрид бора окисляется при температуре 700°C с образованием B₂O₃ и N₂; при увеличении давления в соответствии с условиями работы авиационного двигателя эта температура может быть значительно ниже.

Кроме того, образующийся по границам поверхности частицы нитрида бора окисел B₂O₃, может существовать как в кристаллической, так и в аморфной форме, с температурами оплавления 450°C [4] и 577°C [5] соответственно.

Вышеупомянутые температуры 200°C, 400°C и 500°C, по всей видимости, могут иметь непосредственное отношение к наличию и состоянию B₂O₃ на границе поверхности частиц порошка (с поправкой в температурах из-за присутствия B₄C и других примесей).

Так например, значения линейного коэффициента термического расширения для стеклообразного (аморфного) B₂O₃, приведенные в табл. 1, объясняют изменения свойств при 200°C и выше.

Таблица 1 - Значения $\alpha \cdot 10^6$ для B₂O_{3 амф} при различных температурах (по данным [1])

Температура, °C	$\alpha \cdot 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
100	15,18
200	16,22
240	16,60
250	205,1
300	209,1
360	210,5

Исходя из обобщения разрозненных данных, приведенных в [1,4,5] и [6] можно предположить наличие двойной системы на границе частицы порошка BN_Г - «B₂O_{3кр} - B₂O_{3 ам}».

Если нитрид бора гексагональный имеет твердость по шкале Мооса 2 балла, то B₂O_{3 кр} ($a = 4,325 \text{ \AA}$, $c = 8,317 \text{ \AA}$) – 4, а B₂O_{3 ам} ([B-O] = 1,39 Å, [O-O] = 2,40 Å) - 6 баллов.

Присутствие в алюминиевой матрице примесей, таких как кремний, может повли-

ять на смещение равновесия B₂O_{3кр} → B₂O_{3 ам}, и, следовательно, на увеличение твердости.

Предполагается, что оксид бора, находящийся при температурах эксплуатации близких к 570...580°C и выше, находится в жидкой фазе и смачивает поверхность частиц нитрида бора. Кремний, содержащийся в алюминии в количестве до 0,12%, взаимодействует с B₂O₃, образуя плавкие соединения типа $x \text{ SiO}_2 \cdot y \text{ B}_2\text{O}_3$ в виде поверхностной пленки. Смачиваемость матрицы, состав и свойства пленки зависят от температуры расплава B₂O₃.

Для подтверждения сделанных предположений было отобрано 20 проб продуктов взаимодействия алюминия и порошка нитрида бора с различным соотношением BN/Al (от 0,2 до 0,4).

Содержание B₂O₃ определялось методом, основанном на алкалометрическом титровании маннитоборной кислоты в растворе, полученном после растворения оксида бора, содержащегося в порошке нитрида бора. Содержание кремния в B₂O₃ определялось фотометрически в виде желтого комплекса кремнемолибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливалась тиомочевинной в молибденовую синь [7, 8].

По данным химического анализа построена зависимость в координатах «(%Si)_{B₂O_{3 ам}} / (B₂O₃)_{проба} - T, °C», которая после компьютерной обработки и упрощения была аппроксимирована линейным уравнением регрессии в виде (1):

$$\begin{aligned} (\%Si)_{B_2O_3 \text{ ам}} / (\% B_2O_3)_{\text{проба}} = \\ = -0,22 T + 166,01. \end{aligned} \quad (1)$$

В свою очередь соотношение (%Si)_{B₂O_{3 ам}} / (% B₂O₃)_{кр} коррелирует со значением твердости НВ; с уменьшением значения соотношения меньше критического возрастает значение НВ, как, впрочем, и при значениях больше критического, что обусловлено соотношением B₂O_{3 кр} / B₂O_{3 ам}.

Приведенная зависимость (1) и её связь со значением твердости НВ является возможной попыткой диагностирования поведения материала АЛК в эксплуатации на основании лабораторного анализа вторичных выделений в исследуемой системе «AL-BN».

Для окончательного решения вопроса необходим набор достоверных статистических данных.

По результатам выполненной работы сделаны следующие практические выводы:

– при получении заготовок и покрытий из АЛК рекомендуемые технологические температуры расплава жидкого алюминия при вакуумно-компрессионной пропитке шихты не должна превышать значений 720...730°C;

– бортовая аппаратура двигателей должна быть отрегулирована таким образом, чтобы не допустить превышение температур на деталях из АЛК свыше 500°C;

– кольцевые вставки не должны иметь абсолютно жесткую фиксацию в узлах конструкций; предпочтительны детали колец из другого материала, где композит присутствует в качестве прилитого слоя;

– при дефектации деталей из АЛК, в т.ч. после эксплуатации, необходим 100%-й неразрушающий ультразвуковой контроль (особенно с применением раздельно-совмещенных датчиков по труднодоступным местам, радиусам переходов и т.д.).

Приведенные выше мероприятия были внедрены в практику ОАО «Климов» при изготовлении и ремонте авиационных двигателей ВК-2500, ТВ7-117 и ВК-800.

Библиографический список

1. Самсонов, Г.В. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов. - М.: Metallurgy, 1962. - 587с.

2. Курдюмов, А.В. Полиморфные превращения графитоподобного нитрида бора различной степени кристаллического совершенства при высоких давлениях - Неорганические материалы / А.В. Курдюмов [и др.] / - т.18/ - №11, 1982. - С.1835-1838.

3. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. - М.: Химия, 1987. - 320с.

4. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. - М.: Химия, 1969. -Т.2. - 400с.

5. Методы анализа металлов и сплавов / Под ред. З.С. Мухиной. - М.: 1959.

6. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Н. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.2.

7. Курдюмов, А.В. Особенности реальной структуры графитоподобного BN и его превращения в вюрцитную модификацию при ударном сжатии / А.В. Курдюмов [и др.]. - Порошковая металлургия, №9/10, 1994. - С.63-66.

8. Справочник химика. - М.: Химия, Т. II, 1971. - 1186 с.

References

1. Samsonov, G.V. Boron, its compounds and alloys. - Moscow: Metallurgy, 1962. - p. 587.

2. Kurdyumov A.V., Gladkaya I.S., Golubev A.S. [and etc.] Polymorphous changes of the graphite like boron nitride of the different grade of the crystal perfection at high pressure. Inorganic materials, issue 18, No. 11, 1982. - p. 1835-1838.

3. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Inorganic chemistry reference manual. Constants of the inorganic chemistry. - Moscow: Chemistry, 1987. - p. 320.

4. Nekrasov B.V. Basis of general chemistry, v. 2. Moscow, Chemistry, 1969. - p. 400.

5. Method of analysis of metals and alloys. Edited by Z. S. Mukhina, - Moscow: 1959.

6. Chemical encyclopedia, v. 1, Edited by I. N. Knuyants. – Moscow: Soviet encyclopedia, 1988.

7. Kurdyumov A.V., Zelyavskiy V.B., Ostrovskaya N.F. [and etc.] Features of the real structure of the graphite like BN and its changing into the wurtzite modification under shock compression. Powder metallurgy, - No. 9/10, 1994. - p. 63-66.

8. Chemist's reference manual, v. II, - Moscow: Chemistry, 1971. - p. 1186.

FEATURES OF APPLICATION OF “ALUMINUM- BORON NITRIDE” COMPOSITE MATERIAL IN AVIATION ENGINES

© 2009 A. A. Zhivushkin, E. A. Kozlova, I. A. Chubukov, A. Yu. Marova

JSC Klimov, Saint-Petersburg

Features of application of aluminum casting composite on the basis of “Al-BN” system have been considered in this work. As a result of the studies practical recommendations on its application in aviation engine designs of Klimov JSC have been provided.

Composite, vacuum compression impregnation, solid lubrication

Информация об авторах

Живушкин Алексей Алексеевич, ведущий специалист ОАО «КЛИМОВ». 194100 Санкт-Петербург, ул. Кантемировская, д.11. Тел. (812) 301-90-50. E-mail: klimov@klimov.ru. Область научных интересов: материаловедение в авиадвигателестроении.

Козлова Елена Анатольевна, начальник химической лаборатории ОАО «КЛИМОВ». 194100 Санкт-Петербург, ул. Кантемировская д.11. Тел. (812) 295-42-94, доб. 139. E-mail: klimov@klimov.ru. Область научных интересов: аналитическая химия.

Чубуков Игорь Александрович, ведущий инженер ОАО «КЛИМОВ». 194100 Санкт-Петербург, ул. Кантемировская д.11. Тел. (812) 295-42-94, доб. 139. E-mail: klimov@klimov.ru. Область научных интересов: металлургические технологии.

Марова Анастасия Юрьевна, инженер 1 категории ОАО «КЛИМОВ». 194100 Санкт-Петербург, ул. Кантемировская д.11. Тел. (812) 295-42-94, доб. 139. E-mail: klimov@klimov.ru. Область научных интересов: металлургические исследования материалов.

Zhivushkin Aleksey Alekseevich, Leading specialist of Klimov JSC. 11 Kantemirovskaya, Saint-Petersburg, 194100. Phone (812) 301-90-50. E-mail: klimov@klimov.ru. Area of research: material science.

Kozlova Elena Anatolievna, Head of chemical laboratory of Klimov JSC. 11 Kantemirovskaya, Saint-Petersburg, 194100. Phone (812) 295-42-94, ext. 139. E-mail: klimov@klimov.ru. Area of research: analitican chemistry.

Chubukov Igor Aleksandrovich, Leading engineer of Klimov JSC. 11 Kantemirovskaya, Saint-Petersburg, 194100. Phone (812) 295-42-94, ext. 139. E-mail: klimov@klimov.ru. Area of research: metallurgical technology.

Marova Anastasiya Urievna, Engineer of I rang of Klimov JSC. 11 Kantemirovskaya, Saint-Petersburg, 194100. Phone (812) 295-42-94, ext. 139. E-mail: klimov@klimov.ru. Area of research: metallurgical research of materials.