

氧化时间对 TC11 钛合金表面微弧氧化膜的耐烧蚀性能影响

姚世睿 陈永才 王 斐

(陆军工程大学石家庄校区火炮工程系,石家庄 050003)

摘 要 在 NaSiO_3 (2g/L)、 NaH_2PO_4 (2g/L)、 NaAlO_2 (3g/L)、 NaF (1g/L) 的混合电解液中采用微弧氧化技术在 TC11 钛合金表面制备氧化时间不同的微弧氧化膜。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 分析各氧化时间下膜层的表面形貌和各元素的含量,采用显微硬度计测出微弧氧化膜的硬度。以某型牵引火炮身管为实验平台,采用自行设计的烧蚀实验装置模拟发射状态下火炮身管内膛工况条件。在每次装药 (14 孔火药) 为 15g 条件下,对膜层进行重复烧蚀检实验,检测微弧氧化膜的耐烧蚀性能。结果表明,氧化时间为 20min 时 TC11 表面微弧氧化膜具有良好的微观形貌,烧蚀 20 次后质量损失率最低,为 0.0264%。本实验可以为火炮轻量化以及身管内膛耐烧蚀问题提供参考借鉴。

关键词 TC11 钛合金,微弧氧化,微弧氧化膜,耐烧蚀

Influence of oxidation time on ablation resistance of micro-arc oxidation film on TC11 titanium alloy surface

Yao Shirui Chen Yongcai Wang Fei

(Department of Artillery Engineering, Shijiazhuang Campus, Army Engineering University,
Shijiazhuang 050003)

Abstract In the mixed electrolyte of NaSiO_3 (2g/L), NaH_2PO_4 (2g/L), NaAlO_2 (3g/L) and NaF (1g/L), the oxide films was prepared on the surface of TC11 by micro-arc oxidation with different oxidation time. The surface morphology and the content of each element of the film were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The hardness of the film was measured using a microhardness tester. Using a type of traction gun body tube as a test platform, a self-designed ablation test device was used to simulate the operating condition of the gun barrel within the launch condition. The film was subjected to a repeated ablation test with 15g of gunpowder per charge (14 holes) to test the ablation resistance of the film. The results showed that when the oxidation time was 20min, the TC11 surface oxide film had a good micro-morphology, and the mass loss rate after 20 times of ablation was the lowest and was 0.0264%. It can provide reference for the lightweight of artillery and resistance to ablation inside the body.

Key words TC11 titanium alloy, micro-arc oxidation, micro-arc oxidation film, ablation resistance

钛合金具有较高的使用温度和比强度,因而广泛应用于航空、航天、航海等领域。在武器系统中,目前世界上最轻的火炮 M777 大量采用钛及钛合金,其中由英国宇航公司 (BAE) 研制并且装备美军的 M777 轻型 155mm 口径榴弹炮,全重低于 4.22 吨。钛及钛合金的应用,大大降低了火炮的重量,提高了火炮的机动性和战斗性能,受到各国的广泛关注。但钛合金的抗氧化和耐磨性较差,制约了其性

能与寿命^[1]。

微弧氧化 (MAO) 是利用电解液中微区弧光放电现象,在轻金属 (Al、Mg、Ti 等) 表面原位生长陶瓷氧化膜,且氧化膜与基体结合良好^[2]。该处理过程具有工艺简单、效率高、处理工件表面形状多样等特点^[3-5]。微弧氧化的过程一般包括表面清洗、微弧氧化、冲洗表面、封孔处理、干燥,其中采用碱洗有利于提高微弧氧化膜的抗蚀性^[6-8]。因此,将微弧氧化

技术应用于火炮身管内膛耐烧蚀涂层的制备,可有效减缓火炮身管的烧蚀与磨损,对于提高火炮的经济效益和作战性能意义重大^[9]。综合考虑 TC11 钛合金良好的理化性能、牵引火炮轻量化和身管内膛烧蚀磨损问题,用 TC11 代替传统的炮钢材料,在 TC11 表面制备氧化时间各异的微弧氧化膜,在满足硬度要求下分别考察其耐烧蚀性能,对火炮工程中火炮轻量化、身管延寿技术具有重大意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(纯度 99.7%),山东德彦化工有限公司;电解液[浓度 NaSiO_3 (2g/L)、 NaH_2PO_2 (2g/L)、 NaAlO_2 (3g/L)、 NaF (1g/L)],石家庄科航表面技术有限公司。

数控超声波清洗器(KQ3200DE 型),昆山市超声仪器有限公司;脉冲微弧氧化设备(MAO-60 型),昆山宝支电器公司;电子天平(OHAUSEX324 型),美国奥豪斯公司;模拟实弹射击烧蚀试验装置(自制);扫描电镜(SEM, Nova Nano SEM430 型),FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD, XD6 型),北京普析通用仪器有限责任公司;电动轮廓仪(Mitutoyo SJ 201P 型),日本三丰公司;数显显微硬度计(HXS-1000AK 型),西安明克斯检测设备有限公司。

1.2 微弧氧化膜的制备

试件采用 TC11 钛合金,合金各组成元素的质量分数分别为 $m(\text{Mo})=3.3\%$, $m(\text{Al})=6.5\%$, $m(\text{Zr})=1.5\%$, $m(\text{Si})=0.25\%$, 余量为 Ti。按照烧蚀实验装置中的安装要求,采用车外圆、线切割等工艺将 TC11 钛合金圆棒切割成 7mm 厚的圆片;将加工好的 TC11 钛合金圆片用无水乙醇在数控超声波清洗器中清洗 15min,去除油污并烘干;用线切割加工试件,平面磨床磨平,尺寸为 $7\text{mm}\times 9\text{mm}\times 12\text{mm}$ 。

微弧氧化膜制备基本工艺流程为:砂纸打磨碱洗→蒸馏水洗→超声清洗 10min→微弧氧化处理→碱洗→自然干燥。采用配方为 NaSiO_3 (2g/L)、 NaH_2PO_2 (2g/L)、 NaAlO_2 (3g/L)、 NaF (1g/L) 的混合电解液,以去离子水配制氧化液,用 NaOH 调节 $\text{pH}=11\sim 12$,所采用的实验药品均为分析纯;采用脉冲微弧氧化设备(初始电压为 460V,初始电流为 6.5A;以 TC11 试样为阳极,铝作阴极),用直流起弧,正电压迅速升高至 460V 后,以脉冲恒电流模式控制电流密度保持在 $20\text{A}/\text{dm}^2$,稳定氧化直至实验结束,控制电解液温度低于 45°C ,频率恒定为

100Hz,占空比为 15%。在相同实验条件下制备氧化时间不同的 3 个试件,其中氧化时间分别为 5min(试件 1)、10min(试件 2)、20min(试件 3)。试件 4 为 TC11 钛合金试件,不做氧化处理。

1.3 微弧氧化膜的微观形貌及硬度研究

图 1 为微弧氧化膜的表面形貌及其截面 SEM 图。从图中可以看出,随着氧化时间的提高,膜层孔隙越大。其中试件 1 表面最平整,但是孔隙最多,因而表面积最大。试件 1—4 的显微硬度分别为 738.8HV、815.0HV、828.9HV、375HV,其中试件 1—3 的平均厚度分别为 $3.084\mu\text{m}$ 、 $8.79\mu\text{m}$ 和 $15.13\mu\text{m}$ 。由此可见,微弧氧化膜的硬度相对于基体 TC11 钛合金均有提高,且氧化时间越长厚度越大。微弧氧化膜主要是以基体自身形成的氧化物为主,膜层中氧元素的含量明显比基体中氧元素的含量高。由于电解液中含有 Al、Si 等元素,因此形成的微弧氧化膜中有一部分 Al、Si 等元素来自电解液,故表 1 中各试件中 Al、Si 等元素含量明显高于在 TC11 基体中的含量。膜层中含有的少量杂质元素是通过放电通道进入膜层的。

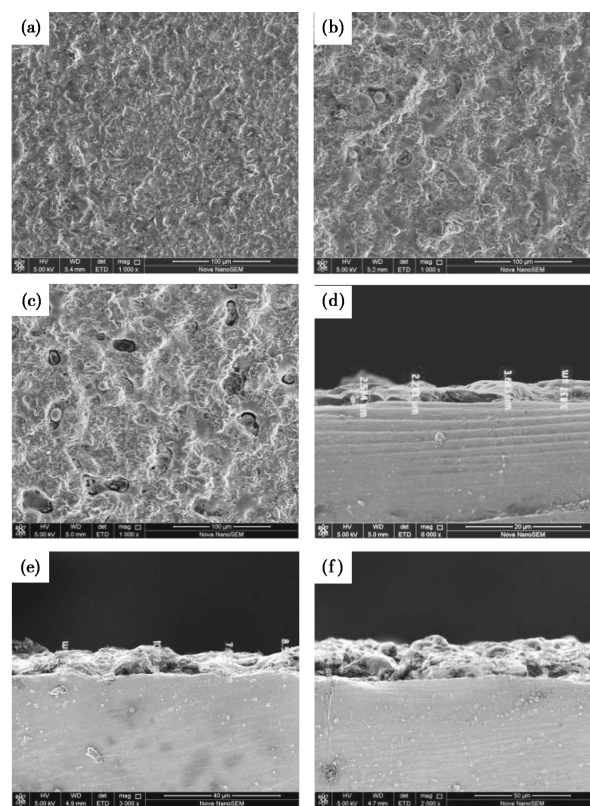


图 1 各试件表面与截面的 SEM 图

[(a)试件 1 表面($\times 1000$); (b)试件 2 表面($\times 1000$);
(c)试件 3 表面($\times 1000$); (d)试件 1 截面($\times 6000$);
(e)试件 2 截面($\times 3000$); (f)试件 3 截面($\times 2000$)]

表 1 各试件的 EDS 结果

试件	C/%	O/%	F/%	Na/%	Al/%
1	8.57	51.18	0.00	0.67	13.6
2	10.51	48.35	1.00	0.45	13.48
3	11.68	47.98	0.21	0.37	13.57

试件	Si/%	P/%	Ca/%	Ti/%	杂质/%
1	3.53	3.69	0.33	18.15	0.28
2	2.90	2.66	0.16	19.88	0.61
3	3.09	1.98	0.12	19.96	1.04

1.4 烧蚀实验

整个烧蚀实验装置主要由 3 部分构成,即火炮身管、烧蚀实验装置和连接装置(图 2—图 5)。其中火炮身管为实验平台,连接装置用于连接涂层烧蚀实验装置与火炮身管。该实验方案的总体思路是将制备好的涂层试件安装于烧蚀实验装置中,通过烧蚀实验装置内的火药燃烧模拟火炮发射时的工况条件;火药燃烧后产生的火药燃气通过氧化膜试件,对试件产生烧蚀作用;然后通过涂层试件形貌的变化及涂层试件的质量变化进行定性和定量分析,从而评定涂层试件的抗烧蚀性能。微弧氧化膜试件烧蚀实验装置最多可以一次性放置 4 个试件,4 个试件

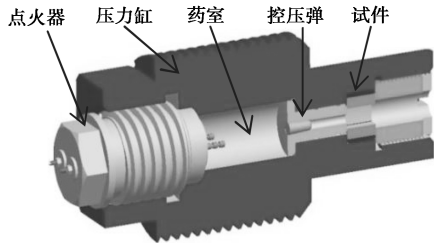


图 2 烧蚀实验装置三维图



图 3 点火器及点火药

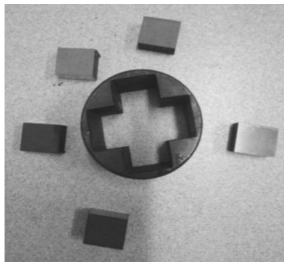


图 4 试件与安装环



图 5 烧蚀实验装置的安装

可同时进行烧蚀实验,这种安装方式可方便地对多个试件的烧蚀情况进行对比分析,从而评价涂层的耐烧蚀性。

涂层试件安装于固定环之中,标准的涂层试件尺寸为 12mm×7mm×9mm。用天平称取 15g 十四孔火药作为发射药,并用棉布包裹,制成药包;将点火药安装在点火具上,自制的电点火装置与点火具相连用于电点火;将装有涂层试件的安装环装入压力缸中,压力缸通过炮口连接装置安装在火炮上;用装填支架和推杆将细质护压弹推入控压管,将药包装入压力缸,将安装有点火药的点火具旋拧在压力缸上,点火具要拧紧以防止漏气,电点火装置通过导线与点火具连接;烧蚀实验准备完毕,按动电点火开关完成一次烧蚀过程,旋下点火具,装入药包,进行第二次烧蚀;重复上述过程,完成烧蚀实验 20 次时取出烧蚀实验装置中的 4 个试件进行烧蚀情况的检测。

2 结果与讨论

2.1 烧蚀后氧化膜表面形貌观察

对 4 种试件的表面及边缘处烧蚀形貌进行对比分析,详见图 6 和图 7。对图 6 的观察可知,试件 1 表面在经烧蚀后有非常明显的变化,边缘处氧化膜有严重的剥落,试件表面存在严重的烧蚀与冲刷痕迹;试件表 4 面区域由光亮色变为灰色,这是 TC11 与高温火药气体发生氧化反应的结果,此外还有少量微小的烧蚀坑;试件 2 表面出现氧化膜剥落的情况,边缘处受到火药气体冲刷比较严重;试件 3 的表面部分区域有轻微的颜色变化,可能为烧蚀氧化的痕迹,边缘处无氧化膜脱落情况,烧蚀不严重。

由以上对各个试件烧蚀前后表面及边缘处形貌变化的分析可得到以下结论:试件 1 表面的变化最为明显,有冲刷痕迹与较严重的烧蚀坑,其烧蚀情况最严重;试件 4 表面也存在一定变化,有烧蚀现象发生,但烧蚀情况没有试件 1 和试件 2 明显;试件 3 烧蚀后的形貌最为优异,表现出较好的耐烧蚀性能。

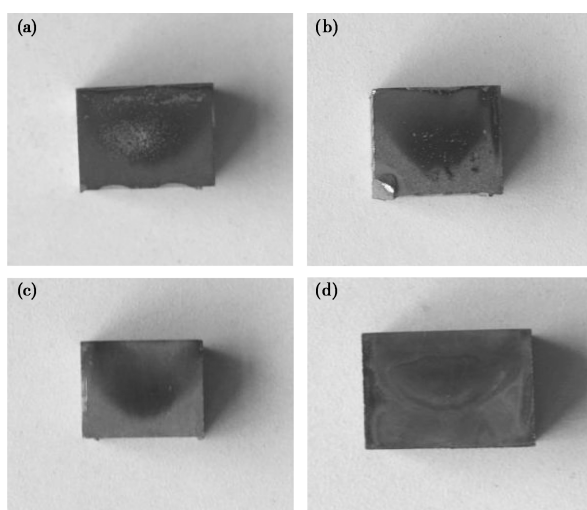


图 6 烧蚀 20 次后各试件表面形貌

[(a) 试件 1; (b) 试件 2; (c) 试件 3; (d) 试件 4]

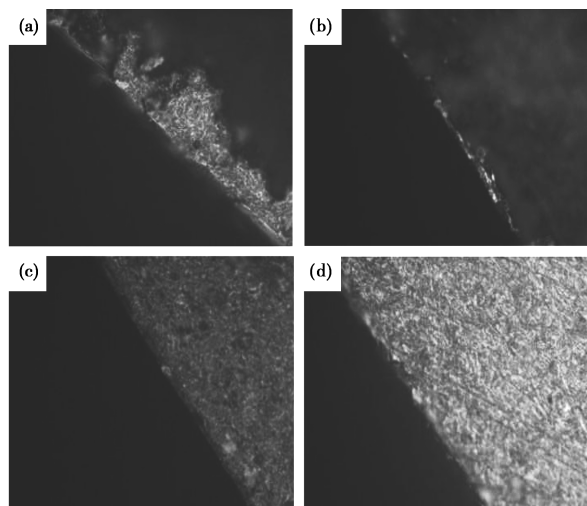


图 7 烧蚀 20 次后各试件边缘处形貌

[(a) 试件 1; (b) 试件 2; (c) 试件 3; (d) 试件 4]

2.2 质量损失率测定及分析

在进行 20 次烧蚀实验之后,取出 4 种试件进行如下处理:用汽油去除试件表面的火药残渣,并经酒精清洗后晾干;之后用分析天平(OHAUSEX324 电子天平)称量其质量,精确度为 0.0001g。表 2 为烧蚀后 4 种试件的质量,然后根据式(1)计算出质量损失率(φ)。

$$\varphi = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, φ 为质量损失率,%; m_0 为原始质量,g; m 为烧蚀后的质量,g。

对 4 种试件耐烧蚀性能差异的原因进行分析认为:试件 4 表面无微弧氧化膜;试件 1 和试件 2 表面氧化膜从微观角度看孔隙较多,使表面积得到了极大提高,从而能增加了火药燃气和未燃火药残渣与氧化膜表面的冲刷磨损作用,因而表现出较差的

表 2 经烧蚀后 4 种试件的质量统计

试件	原始质量/ g	烧蚀 20 次后的 质量/g	质量损失量/ g	质量损失率/ %
1	3.6871	3.6770	0.0101	0.2739
2	3.6525	3.6371	0.0154	0.4216
3	3.7406	3.7396	0.0009	0.0264
4	3.6275	3.6166	0.0109	0.0300

耐烧蚀性能;试件 3 的耐烧蚀性能高于试件 4,原因是由于微弧氧化工艺掌控较好,氧化时间得当且硬度最高,所形成的氧化膜表面相对光滑平整,在一定程度上减缓了火药燃气和火药残渣的冲刷磨损作用,因而质量损失率很小,耐烧蚀磨损性能较为优异。

3 结论

在 NaSiO_3 (2g/L)、 NaH_2PO_2 (2g/L)、 NaAlO_2 (3g/L)、 NaF (1g/L) 的混合电解液中,微弧氧化时间为 20min 时制备的微弧氧化膜的耐烧蚀性能最好,质量损失率仅为 0.0264%,可以提高 TC11 的耐烧蚀性能,但效果并不显著。

参考文献

- [1] 崔文芳,罗国珍,周康,等.高温钛合金溅射 NiCrAlY 涂层氧化行为研究[J].稀有金属材料与工程,1998,27(6):348-351.
- [2] 杨眉,刘清才,薛配,等.TC11 微弧氧化膜制备及其结构性能研究[J].功能材料,2011,42(1):34-35.
- [3] Verrier S, Boinet M, Maximovitch S, et al. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodizing[J].Corrosion Science, 2005,47(6):1429-1444.
- [4] Apelfeld A V, Bepalova O V, Borisov A M, et al. Application of the particle backscattering methods for the study of new oxide protective coatings at the surface of Al and Mg Alloys [J].Nuclear instruments and Methods in Physics Research, 2000,161(3):553-557.
- [5] Gnedenkov S V, Khristanova O A, Zavidnaya A G, et al. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum[J]. Surface and Coatings Technology, 2001,145:146-151.
- [6] Inoue A, Shen B. New Fe-based bulk glassy alloys with high saturated magnetic flux density of 1.4~1.5T[J].Materials Science and Engineering: A, 2004,375:302-306.
- [7] Li H X, Kim K B, Yi S. Enhanced glass-forming ability of Fe-based bulk metallic glasses prepared using hot metal and commercial raw materials through the optimization of Mo content [J].Scripta Materialia, 2007,56(12):1035-1038.
- [8] Turbull D, Fisher J C. Rate of nucleation in condensed system[J].Chem Phys, 1949,17:71-73.
- [9] 王斐.火炮身管内膛涂层制备及耐烧蚀性能研究[D].石家庄: 军械工程学院, 2015.

收稿日期:2018-05-03

修稿日期:2018-06-15