

超硬铝合金微弧氧化技术 在子母弹抗烧蚀性能方面的应用

孙丽荣, 赵国伟, 张立岩, 赵广军, 李方军, 孙丽华, 孙家利, 季淑杰

(北方华安工业集团有限公司, 黑龙江 齐齐哈尔 161046)

摘要: 目的 针对我厂某型号子母弹靶试时出现的弹底脱落问题, 分析原因是因为阳极氧化膜不耐火药气体高温烧蚀。采取喷涂抗高温烧蚀涂料的方法, 会冲刷出小孔洞。而微弧氧化作为一种直接在金属表面原位生成陶瓷层的表面强化技术, 具有优异的抗烧蚀性能, 100 μm 厚的膜层可耐 2500 $^{\circ}\text{C}$ 的高温气流冲击, 20 s 不脱落。因此采用微弧氧化方式对弹底进行处理。**方法** 以弹底作阳极, 不锈钢电解槽为阴极, 使用双极性交变脉冲微弧氧化电源, 采用恒流方式操作。电解液配方为硅酸盐系, 温度 20~40 $^{\circ}\text{C}$, 处理时间 80~90 min。**结果** 经过对微弧氧化膜层外观质量、厚度、附着强度、耐腐蚀性和耐烧蚀性等各项性能指标检测和靶场射击试验考核, 微弧氧化膜层质量明显优于阳极氧化膜, 弹底均未出现烧蚀、脱落现象, 强度满足要求, 高低温开舱可靠, 从而证实弹底采用微弧氧化的处理方式可以抵抗火药气体的瞬间高温烧蚀作用, 不会影响该子母弹的各项战技指标要求。**结论** 弹底采用微弧氧化处理方式满足产品质量要求, 可以用于批量生产。

关键词: 超硬铝合; 微弧氧化; 抗烧蚀性能; 表面强化; 工艺规范; 性能检测

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0167-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.025

Application of Superhard Alloy Micro-arc Oxidation Technology in the Shrapnel Ablation Resistance

SUN Li-rong, ZHAO Guo-wei, ZHANG Li-yan, ZHAO Guang-jun,
LI Fang-jun, SUN Li-hua, SUN Jia-li, JI Shu-jie

(Northern Hua'an Industrial Group, Qiqihar 161046, China)

ABSTRACT: **Objective** Targeting at the shedding problem of projectile base of a type of shrapnel in our factory during test, the cause for which was revealed through analysis to be the low resistance of the anode oxidation film against the high-temperature gunpowder gas ablation. Adoption of the method of spraying high-temperature ablative resistant coating led to erosion of small holes. In contrast, micro-arc oxidation, as a surface strengthening technology that directly produces ceramic layer on the surface of the metal, has excellent resistance to erosion, 100 μm thick film can resist impacting of 2500 $^{\circ}\text{C}$ high temperature air, and does not fall off after 20 seconds. Therefore, the method of micro-arc oxidation was used to dispose the projectile base. **Methods** With elastic bottom as the anode, stainless steel electrolytic cell as the cathode, bipolar micro-arc al-

收稿日期: 2016-01-16; 修订日期: 2016-05-25

Received: 2016-01-16; Revised: 2016-05-25

作者简介: 孙丽荣 (1972—), 女, 高级工程师, 主要从事产品零部件表面处理工作。

Biography: SUN Li-rong(1972—), Female, Senior engineer, Research focus: surface processing work of product parts.

ternating pulse oxidation power supply and constant current were used. Formula of electrolyte was phosphate system electrolyte, with temperature of 20 °C to 40 °C and processing time of 80 min ~ 90 min. **Results** After detection of specifications indexes of the micro-arc oxidation coating, such as appearance quality, thickness, adhesion strength, corrosion resistance and erosion resistance and assessment of shooting range test, the quality of micro-arc oxide film layer was obviously better than that of the anode oxide film, the projectile base did not show ablation and falling off phenomena, the strength met the requirements, and the high and low temperature tank was reliable, which confirmed processing of projectile base using micro-arc oxidation could resist the instantaneous high temperature erosion effect of gunpowder gas, without affecting the tactical and technical index requirements of shrapnel. **Conclusion** Processing of projectile base using micro-arc oxidation met the quality requirements of the product, and it could be used in mass production.

KEY WORDS: superhard aluminum alloy; micro-arc oxidation; ablation resistance; surface strengthening; process specification; performance testing

微弧氧化是在阳极氧化技术上发展起来的新工艺,是采用高电压、大电流的直流或交流脉冲电源,进入到电火花区域和弧光放电区域,在材料表面形成大量的等离子体微弧,直接在金属表面原位生成陶瓷膜层的一种表面改性强化技术^[1]。由于等离子体放电通道内温度高达 2000 ~ 8000 K (但电解液和基体的温度为室温)、压力可达 100 MPa 以上^[2],这种极限条件下的反应过程可赋予基体材料用其他技术难以获得的优异的耐磨、耐腐蚀、电绝缘及耐烧蚀等多种性能^[3]。因此,拟采用微弧氧化技术对我厂某型号子母弹超硬铝合金弹底进行处理,以提高其发射时耐火药气体的高温冲刷作用。

1 子母弹弹底烧蚀情况

我厂某型号子母弹弹底(示意图见图 1)为超硬铝合金,材料牌号为 7A04,表面处理方式为内外表面(含螺纹部分)进行硫酸阳极氧化,并与弹体利用螺纹连接装配后静电喷外表面漆。该产品在正样机研制阶段,出现弹底脱落故障,影响了射击

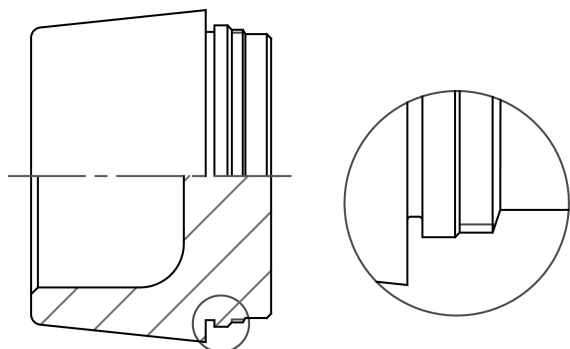


图 1 弹底示意图

Fig.1 Sketch of projectile base

精度。回收后发现弹底在与弹体相接触的端面上有严重的火药气体冲刷烧蚀痕迹,并被严重破坏(见图 2)。

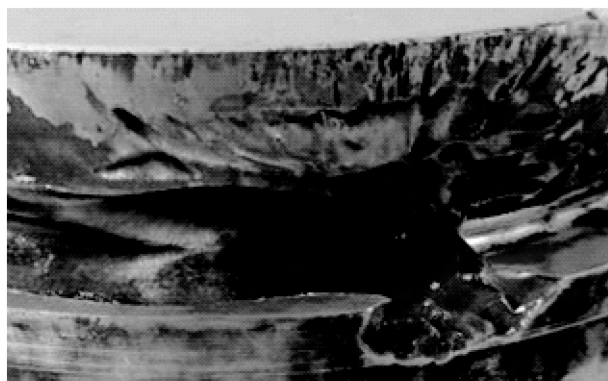


图 2 弹底破坏图片

Fig.2 Damage of projectile base

经分析,弹丸发射时使用的火炮身管比较长,发射过程中对弹底烧蚀严重是出现脱落的外因。在排除了弹底密封不可靠、弹底螺纹连接强度裕度不足、子母弹装配和入膛过程中的误操作等可能性之后,确定弹底材料抗冲刷烧蚀能力较差是弹底脱落的内因。

弹底使用的 7A04 铝合金是与美国的 7075 合金、前苏联的 B95 合金并列的超硬铝合金,化学成分以锌为主,适量添加铅、镁和铜,硬度与钢接近,强度高达 600 MPa,在热状态和退火状态下塑性加工性能良好,广泛用于飞机制造业上。美中不足的是,耐热性不好,通常只能工作在 120 °C 以下,烧蚀严重时即可导致弹底脱落。

为了让现有的弹底超硬铝合金材料可以抵抗火药气体的冲刷,必须采取适宜的表面强化方式对弹底进行处理。试验了在弹底和弹体相接触的端面

上喷涂抗高温烧蚀涂料,而在其余部位采取微弧氧化的方式进行保护。射击试验后拆解检查,弹底外表面没有冲刷烧蚀痕迹,但弹底与弹体接缝处仍冲刷出小孔洞(见图 3),弹底密封圈槽处被火药气体熏黑,但没冲刷出环形沟,止口及螺纹均完好。试验结果表明,弹底端面涂抗高温烧蚀涂料处不能抗火药气体的冲刷烧蚀,但微弧氧化膜抗冲刷烧蚀效果明显。最终选择了对弹底内外表面(含螺纹及止口部分)均进行微弧氧化的处理方式。采用这种处理方式,弹底内部基体的温度没有达到相变温度,所以并未改变内部的基体组织,在保持了超硬铝合金原有特性的同时,还大幅度地提高了抗烧蚀性能。



图 3 回收弹底接触端面烧蚀出孔洞

Fig.3 Contact face ablation hole on the recycled projectile base

2 微弧氧化原理和陶瓷膜特点

微弧氧化技术是将铝、镁、钛等金属或其合金置于电解质水溶液中,利用微弧放电的瞬间高温烧结和电解液的冷淬,在复杂的热化学、等离子化学和电化学的共同作用下^[4],直接在金属表面原位生长氧化物陶瓷膜层的新工艺^[5]。微弧氧化过程一般分为普通阳极氧化、火花放电、微弧放电及弧放电四个阶段^[6-7]。

高温高压特性使铝合金表面氧化膜发生相和结构的转变,原氧化膜层呈无序结构,微弧氧化陶瓷膜主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成^[8]。因为这种 Al_2O_3 陶瓷膜为原位生长,与基体金属属于微区冶金结合^[9-10],所以具有多种优势特性,可以数倍乃至数十倍地提高工件的使用寿命,从根本上克服了铝、镁、钛合金材料在使用中的缺点,应用前景十分广阔。微弧氧化的特点有:结合强度高,可达 2500 ~ 3000 MPa;硬度高,大幅度提高了材料的表

面硬度,显微硬度在 1000~2000HV,最高可达 3000HV,可与硬质合金相媲美^[11];耐腐蚀性高,膜层致密均匀,孔隙率低,中性盐雾试验大于 1000 h;抗温度急变及耐高温气流冲刷性能优异,100 μm 厚的膜层可耐 2500 $^{\circ}\text{C}$ 的高温气流冲击,20 s 不脱落。

另外,微弧氧化还是一种绿色表面处理技术,具有对环境污染小、易操作和处理效率高的优点^[12],适宜于自动化连续生产。美中不足的是,制备微弧氧化膜需要大功率电源,能源消耗量较大,成本略高,在处理面积较大、结构复杂的工件上存在一定的局限性^[13]。

3 弹底微弧氧化工艺规范

微弧氧化陶瓷膜的厚度、组成、结构和性能可以通过调节电参数与改变电解液的成分来控制。根据能谱分析可以得知,微弧氧化膜层所包含的元素不但有基体元素和氧元素,还含有电解液中的阴离子,这说明可以通过引入适当的阴离子元素,并控制膜层中元素的相对含量^[14],来改善氧化膜层的性能,从而实现不同的功能。也可以通过调节电参数来获得更高的局部放电密度,有利于促进一些特殊膜层的生长。正是由于这种膜层功能的可选择性和可调节性,使弹底采用微弧氧化方式后具有抗火药气体的高温冲刷作用成为可能。

依据膜层厚度及性能要求,经对比分析、正交试验优化工艺参数等过程,最终确定各项参数如下。

1) 以弹底作阳极,不锈钢电解槽为阴极,采用恒流方式操作。

2) 电解液选择硅酸盐体系,通过向硅酸盐溶液中加入添加剂来改善膜层的性能。配方为:硅酸钠 4 ~ 6 g/L,氢氧化钾 1 ~ 2 g/L,四硼酸钠 0.5 ~ 1 g/L,铝酸钠 2 ~ 3 g/L,温度 20 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$,pH 值 10 ~ 12,处理时间 80 ~ 90 min。

3) 双极性交变脉冲电源可形成粗糙度小、厚度均匀的膜层,具体参数为:频率 50 Hz,正向占空比 50%,负向占空比 50%,正向脉冲数 1,负向脉冲数 1。

微弧氧化工艺流程:弹底上夹具→除油→纯水洗→微弧氧化→纯水洗→纯水封闭→吹干→卸夹具→检验。

4 微弧氧化工装设计原则

由于微弧氧化使用高电压、大电流,使得单个弹底的处理面积受到限制,为了保证我厂的交货进度,采用了目前国内功率最大的 300 kW 电源。

在设计微弧氧化挂具时,挂具不能在溶液中引入新的杂质,且要有足够的机械强度。另外挂具与弹底要有较大的接触面和良好的接触状态,挂具的其他部位和弹底不受火药气体冲刷的表面需要进行绝缘处理,从而使微弧氧化过程中的电流集中在弹底上,加快反应速度,提高生产效率,减少金属材料、溶液和电能的消耗。

对于挂具与弹底接触的导电部分采用了同材料的铝合金,而非导电部位采用了强度比较高的 2A12 铝合金,并在其外表面涂覆了一层绝缘胶,同时将弹底的底凹部分进行了封闭处理。最终设计的挂具既满足了导电要求,又减少了导电面积,生成的膜层致密,可以满足产品质量要求。

5 微弧氧化膜层各项性能检测

5.1 确定性能检测项目

结合产品生产试制过程,制订了国内第一个微弧氧化技术标准——《微弧氧化膜层通用规范》,对微弧氧化膜层的外观质量、厚度、耐蚀性和耐烧蚀性等指标作出了具体规定,为军工产品的微弧氧化试制和验收提供了依据,也为其他领域的生产提供了参考。

鉴于该产品弹底零件采用微弧氧化生产方式主要是为了解决在发射过程中出现的烧蚀问题,所以对硬度、绝缘性、耐磨性和柔韧性等性能指标不进行检测,只对影响烧蚀性能的外观质量、厚度、附着强度、耐腐蚀性和耐烧蚀性指标进行检测。只有这些性能指标检测合格,才能保证弹底在射击时不出现问题。

在进行各项性能检测时,对外观质量和厚度检测采取 100%全检的方式。检测附着强度、耐烧蚀性和耐腐蚀性时,由于在微弧氧化生产过程中,电流、电压和电解液等参数控制得很好,波动范围很小,可基本保证生成膜层的一致性,再结合考虑生产和试验成本,适当放宽检测条件,用试样代替弹

底进行检测。

5.2 微弧氧化膜层外观质量和金相组织检查

只有微弧氧化膜层完整,才能确保弹底抵抗火药气体的烧蚀能力,所以要求膜层连续均匀,不允许有起泡、裂纹、局部脱落、电击伤、松散附着等缺陷,并 100%检验膜层外观质量。另外,在微观上还对微弧氧化膜层进行了金相组织检查。图 4 为样件膜层表面的 500 倍金相照片,可以看到膜层为多孔状,且致密。

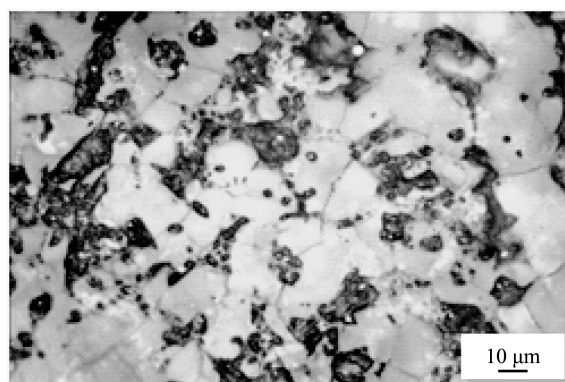


图 4 微弧氧化膜层金相照片

Fig.4 Metallograph of micro-arc oxide film

5.3 微弧氧化膜层厚度检测

根据弹底在射击过程中与高温火药气体的作用时间极短(毫秒级),并考虑到产品性能要求,确定膜层厚度为 40~60 μm。厚度达到了规定指标,微弧氧化膜层才能起到抗烧蚀的作用,且厚度要在弹底与弹体相接触的端面上均匀分布,不允许出现厚度偏差过大的现象。

采用涡流测厚仪无损测量膜层的厚度。实测时,在弹底与弹体相接触端面的圆周方向上对称选取 8 个点,取其平均值作为厚度指标。

5.4 微弧氧化膜层附着强度检测

即使微弧氧化膜层连续均匀,厚度也均匀,如果膜层附着强度不好,也无法起到抗烧蚀的作用。采用同材质、同种工况条件的超硬铝合金试样,利用粗研磨锉,沿着从基体金属到微弧氧化膜层的方向,与膜层表面约呈 45°的夹角进行锉削,膜层不允许出现分离现象。每班抽一个试样进行附着强度检测。

5.5 微弧氧化膜层耐烧蚀性检测

烧蚀性检测方法为氧-乙炔烧蚀试验, 试验条件为: 火焰温度 2000 ℃、烧蚀时间 20 s。要求试样不允许出现裂纹, 质量烧蚀率小于 0.1%。试样的质量烧蚀率 R_m (g/s) 按公式 (1) 计算。

$$R_m = (m_1 - m_2) / t \quad (1)$$

式中: m_1 为试样原始质量 (g); m_2 为试样烧蚀后的质量 (g); t 为烧蚀时间 (s)。

类似附着强度的检测, 也采取每班抽一个试样进行耐烧蚀性检测。

5.6 微弧氧化膜层耐腐蚀性检测

进行该项检测, 主要是考虑微弧氧化膜层在该产品的全寿命周期内不产生锈蚀, 不会间接影响到全弹发射时的耐烧蚀性。耐腐蚀性检测的依据是 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》。考虑到该产品各部件的全寿命周期、试验成本和我厂现有的理化检测条件, 确定采用中性盐雾试验法 (NSS): 5% NaCl 溶液, 35 ℃, 连续喷雾, 考核 168 h。经盐雾试验的试样表面允许轻微变色、变暗, 但不允许出现锈蚀。

每批抽一个试样进行耐腐蚀性检测。

6 微弧氧化处理后装配精度保证措施

在确定弹底采用微弧氧化方式后, 为保证与弹体的装配精度, 采取了以下措施: 弹底螺纹按中下限尺寸加工; 弹底微弧氧化后, 用螺纹环规检测螺纹尺寸, 不合格者剔除, 退膜后重新进行微弧氧化处理; 弹体磷化后, 用螺纹塞规检测螺纹尺寸, 不合格者剔除, 退膜后重新进行磷化处理; 对弹底和弹体进行预装, 装配不上时进行选配。采取以上措施后保证了弹体和弹底的装配精度。

7 微弧氧化膜层射击试验验证

在工艺试验成功后, 随机抽取 40 发弹底进行强度、全装药高、低温、某装药低温开舱工作可靠性等靶场试验项目。经验证, 弹底均无烧蚀、脱落现象, 强度满足要求, 高低温开舱可靠, 从而证实

弹底采用微弧氧化的处理方式可以抵抗火药气体的瞬间高温烧蚀作用, 不会影响该子母弹的各项战技指标要求。

8 结语

铝合金由于密度小、比强度大、塑性好、成形性好, 在现代工业技术中已成为仅次于钢铁的第二大材料。虽然铝合金的某些性能还不理想, 如耐磨性、耐蚀性、耐热性差, 刚度小等, 应用范围受到一定限制, 但是经微弧氧化处理后, 赋予了铝合金多种功能性表面强化层, 进一步扩大了铝合金材料的应用。

弹底表面处理方式由原来的硫酸阳极氧化调整为微弧氧化后, 各项性能均得到了大幅改善, 尤其是抗烧蚀性能得到了飞跃式的提高, 通过了批量生产考核, 膜层质量完全满足产品设计要求。

参考文献

- [1] 梁军, 田军, 周金芳, 等. 磷酸盐-氢氧化钾溶液中镁合金微弧氧化膜层结构和性能研究[J]. 电镀与精饰, 2005, 22(12): 4—7.
LIANG Jun, TIAN Jun, ZHOU Jin-fang, et al. Study on Structure and Properties of Microarc Oxidation Coating on Magnesium Alloy in Phosphate-potassium Hydroxide Solution[J]. Plating and Finishing, 2005, 22(12): 4—7.
- [2] 杨明家, 周大伟, 张守文, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜研究[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2010, 28(2): 246.
YANG Ming-jia, ZHOU Da-wei, ZHANG Shou-wen, et al. Ceramic Coating Formed on 2024 Alloy by Micro-arc Oxidation in Na_2ZrF_6 -KOH Solution[J]. Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition), 2010, 28(2): 246.
- [3] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J]. 电镀与精饰, 1996, 18(5): 3—6.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Formation Process and Properties of Ceramic Coating Formed by the Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Plating and Finishing, 1996, 18(5): 3—6.
- [4] 徐晋勇, 王斌, 高原. 铝及铝合金等离子体微弧氧化技术的研究[J]. 机械, 2006, 33(9): 1—4.
XU Jin-yong, WANG Bin, GAO Yuan. Recent Progress of Plasma Micro-arc Oxidation Technique on Surface of Aluminum and Its Alloys[J]. Mechanical, 2006, 33(9): 1—4.
- [5] 白基成, 郭永丰, 张海龙, 等. 铝合金表面微弧放电陶

- 瓷化改性新技术[J]. 电加工与模具, 2006(5): 26—29.
- BAI Ji-cheng, GUO Yong-feng, ZHANG Hai-long, et al. New Technology of Ceramic Coating Formation by Micro-arc Oxidation on Surface of Aluminum Alloy[J]. Electric Processing & Mould, 2006(5): 26—29.
- [6] 严志军, 朱新河, 程东, 等. 影响铝合金微弧氧化起弧电压的因素[J]. 金属热处理, 2007, 32(11): 81—83.
- YAN Zhi-jun, ZHU Xin-he, CHENG Dong, et al. Factors Affecting Arcing Voltage of Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloy[J]. Metal Heat Treatment, 2007, 32(11): 81—83.
- [7] 石玉龙, 茹凤虎, 彭红瑞, 等. 铝材表面的等离子体微弧氧化技术研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 19(1): 15—18.
- SHI Yu-long, RU Feng-hu, PENG Hong-rui, et al. Study of Plasma Micro-arc Oxidation on Aluminum Surface[J]. Plating and Finishing, 2000, 19(1): 15—18.
- [8] 崔联合, 彭桂枝, 张迎涛. 氧化时间对 ZA43 合金微弧氧化膜摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 35.
- CUI Lian-he, PENG Gui-zhi, ZHANG Ying-tao. Effect of Oxidation Time on Friction and Wear Properties of Micro-arc Oxidation Films Formed on ZA43 Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 35.
- [9] 张汀, 袁航, 颜余仁, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的组织与性能研究[J]. 科学技术与工程, 2011(1): 154—157.
- ZHANG Ting, YUAN Hang, YAN Yu-ren, et al. Micro-structure and Properties of Ceramic Coating by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy[J]. Science, Technology & Engineering, 2011(1): 154—157.
- [10] 段关文, 李金富, 王拥军, 等. 铝合金微弧氧化研究[J]. 表面技术, 2007, 36(3): 30—33.
- DUAN Guan-wen, LI Jin-fu, WANG Yong-Jun, et al. Research of Micro-arc Oxidation of Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2007, 36(3): 30—33.
- [11] 孙丽华, 刘淑艳, 邸建国, 等. 微弧氧化技术在某产品零部件上的应用[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 58.
- SUN Li-hua, LIU Shu-yan, DI Jian-guo, et al. Application of Micro-arc Oxidation in Parts of a Produce [J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 58.
- [12] 黄丹, 张晓燕, 吴德凤. 纳米 Al_2O_3 添加剂对铝合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 44.
- HUANG Dan, ZHANG Xiao-yan, WU De-feng. Effects of Nano- Al_2O_3 Additive on the Performance of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Aluminum Alloy [J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 44.
- [13] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 75.
- DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, et al. Research Progress of Micro-arc Oxidation Technology on Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 75.
- [14] 高广睿, 李争显, 杜继红, 等. 微弧氧化技术在钛合金中的应用研究[J]. 新技术新工艺, 2008, 23(2): 67.
- GAO Guang-rui, LI zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application of Microarc Oxidation Technique on Titanium Alloy Surface[J]. New Technology & New Technology, 2008, 23(2): 67.