

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.08.006

氧化工艺对航空发动机齿轮用 9310 合金钢性能影响的研究

孙境尧, 张鹏远*, 曲 军, 孙振淋

(中国航发哈尔滨东安发动机有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150066)

摘要: 对航空发动机产品大量使用的 9310 合金钢材料进行不同的氧化工艺试验, 研究不同氧化工艺对氧化膜耐磨性能的影响。通过对外观、耐腐蚀性、厚度、耐磨能力的综合考察, 得出结论: 采用二次氧化法和添加了亚铁氰化钾的一次化学氧化法(氧化时间 100 min)制备的氧化膜的耐磨性良好, 相较于常规一次氧化法, 氧化膜的耐磨性显著提高且其他性能优异。该方法解决了航空发动机产品在试车以后齿轮咬合面出现局部氧化膜破损的问题, 提升了产品质量和使用寿命。

关键词: 化学氧化; 耐磨性; 一次氧化法; 二次氧化法

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Study on the effect of oxidation process on the properties of 9310 alloy steel for aero-engine gears

Sun Jingyao, Zhang Pengyuan*, Qu Jun, Sun Zhenlin

(AECC Harbin Dong An Engine Co., Ltd., Harbin 150066, China)

Abstract: Different oxidation process tests were carried out on the 9310 alloy steel materials, which is used in large quantities in aero-engine products, to study the influence of different oxidation processes on the wear resistance of the oxide film. Through the comprehensive examination of the appearance, corrosion resistance, thickness, wear resistance ability, it is concluded that the wear resistance of the oxide films prepared by the primary chemical oxidation method with the addition of potassium ferrocyanide (oxidation time of 100 minutes) and the secondary oxidation method is good, and compared with the conventional primary oxidation method, the wear resistance is significantly improved, and other properties are excellent. This experiment solves the problem of localized oxide film breakage on the occlusal surface of gears of aero-engine products after the testing, and improves the product quality and service life.

Keywords: chemical oxidation; abrasion resistance; primary oxidation method; secondary oxidation method

航空发动机结构方面主要构成材料有金属和非金属两大类, 其中发动机用到的金属材料涵盖高温合金、铝合金、钛合金、镁合金以及钢材^[1-6]。随着科技的发展, 钢材在航空发动机中所占的比例逐渐下

降, 但一些重要的承重件或者齿轮仍是其他材料无法替代的。目前, 9310 合金钢是国内外广泛使用的一种低成本且具有优异综合性能的高强度合金钢, 9310 合金钢不仅韧性好, 比强度高, 而且具有优异

收稿日期: 2023-12-01

修回日期: 2024-01-04

作者简介: 孙境尧(1986—), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为表面处理, email: yaoyao_5151@126.com

*通信作者: 张鹏远(1994—), 男, 博士, 工程师, email: zhangpengyuan1994@126.com

的可焊接性和良好的淬透性,因此经常被用于航空发动机中的齿轮轴或杆件齿轮^[7-13]。由于齿轮和齿轮在工作中需要进行咬合,咬合面会产生摩擦磨损。因此 9310 合金钢齿轮在使用前一般要经过化学氧化处理,在材料表面形成一层耐磨的氧化膜^[14-16]。

目前航空发动机上的钢制齿轮一般采用高温碱性氧化法处理。针对 9310 合金钢,化学氧化液的组成一般为:氢氧化钠 700~900 g/L,亚硝酸钠 300~400 g/L^[17-18]。在溶液中加入亚铁氰化钾或重铬酸钾有利于加快成膜速度,提高氧化膜的致密性和结合力^[19],减少零件表面红色挂灰现象,从而提高氧化膜的厚度、耐蚀性和耐磨性^[20]。除了上述方法,9310 钢还可以用二次化学氧化法处理,即先采用低浓度化学溶液进行短时间的低温化学氧化,再采用高浓度溶液进行长时间的高温氧化^[21]。

本文针对 9310 合金钢,对比研究了添加亚铁氰化钾和重铬酸钾的一次化学氧化、二次化学氧化及国外某市售化学氧化工艺所得氧化膜的厚度、耐蚀

性、耐磨性等,以便优选出适用于航空发动机齿轮的化学氧化工艺,更好的发展我国航空工业。

1 实验

1.1 主要设备及试剂

主要设备:9310 合金钢,尺寸 100 mm×25 mm×2 mm;氧化槽体尺寸为 400 mm×400 mm×600 mm,功率为 5700 W,加热方式为电加热,电加热管于槽体四周及底部均匀分布。

主要试剂:氢氧化钠(工业纯),亚硝酸钠(工业纯),亚铁氰化钾(化学纯),重铬酸钾(化学纯),3% 的硫酸铜(CuSO₄·5H₂O 化学纯)。

1.2 化学氧化工艺

化学氧化的工艺流程为:装挂→化学除油→流动热水洗→流动冷水洗→弱腐蚀→流动冷水洗→中和处理→流动冷水洗→氧化→流动冷水洗→拆卸→吹干。

本实验中不同化学氧化工艺的溶液组成和工艺条件如表 1 所示。

表 1 不同氧化工艺的溶液组成和工艺条件

Tab.1 Solution composition and process conditions for different chemical oxidation processes

工艺编号		配方和工艺参数				
		NaOH/(g·L ⁻¹)	NaNO ₂ /(g·L ⁻¹)	亚铁氰化钾/(g·L ⁻¹)	重铬酸钾/(g·L ⁻¹)	温度/°C
1		803	336	—	—	140.6
2		803	336	50	—	140.0
3		890	380	—	50	143.5
4		803	336	30	50	142.1
5	第 1 槽	726	320	—	—	135.0
	第 2 槽	790	380	—	—	142.4

1.3 氧化膜性能要求和检测

1.3.1 外观

氧化膜应为黑色,并且连续、均匀、完整。

1.3.2 耐蚀性检测

采用硫酸铜点滴试验检测氧化膜的耐蚀性。在样品表面滴 1~2 滴 3% 的 CuSO₄·5H₂O 溶液,20 s 后用脱脂棉或滤纸吸去滴液,目视检查该处有无接触铜出现。根据航标 HB/Z—5079 要求采用硫酸铜点滴试验检测氧化膜耐蚀性,若 20 s 时间内检测位置变红则为出现接触铜,表明膜层耐蚀性不符合要求,反之则符合要求^[18]。

1.3.3 厚度检测

采用金相显微镜对试验样品进行膜层厚度检

测,并观察其膜层分布情况。

1.3.4 耐磨性检测

根据航标 HB/Z—5079 要求,采用 TABER 磨损机实验方法对氧化试片进行耐磨性检验,在试片上施加 1000 g 载荷,以 70 r/min 转速 CS-17 磨轮旋转 200 r,然后测定试片磨损实验前、后的质量变化,其差值为磨耗损失量^[19]。

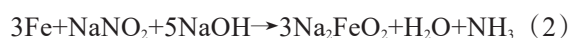
2 结果与讨论

2.1 氧化膜外观

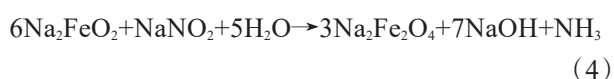
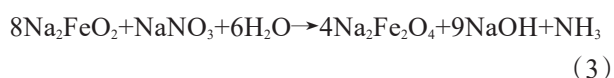
由表 1 可知本文中的 5 种工艺均采用钢铁高温氧化法,其氧化膜的主要成分是有磁性的四氧化三铁,在高温氧化中,氧化膜的形成大致可分为三个主

要反应过程:

(1) 钢铁表面的溶解铁在氧化剂的作用下被氢氧化钠溶解生成亚铁酸钠:



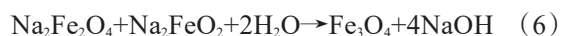
(2) 亚铁酸钠被氧化为铁酸钠:



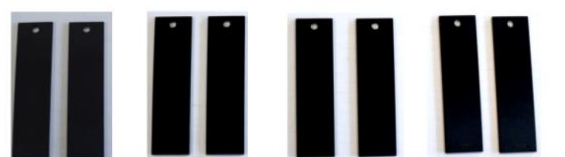
另外,有一部分铁酸钠水解生成氧化铁:



(3) 氧化物从过饱和溶液中析出,铁酸钠与未氧化的亚铁酸钠作用生成难溶的四氧化三铁:



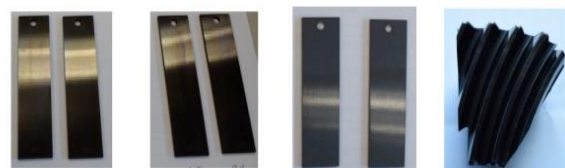
当溶液中析出的四氧化三铁达到一定过饱和度时,便能在零件表面析出氧化膜。图1为采用不同工艺化学氧化所得的膜层外观图片,表2为外观检测统计结果。



(a) 工艺 1 (b) 工艺 2(120 min) (c) 工艺 2(100 min) (d) 工艺 2(80 min)



(e) 工艺 3(120 min) (f) 工艺 3(100 min) (g) 工艺 3(80 min) (h) 工艺 4(120 min)



(i) 工艺 4(100 min) (j) 工艺 4(80 min) (k) 工艺 5 (l) 进口氧化试件

图1 采用不同工艺化学氧化所得膜层的外观

Fig.1 Appearance of film layers obtained by chemical oxidation using different processes

由图1及表2可知,工艺1、工艺2、工艺5和进口化学氧化试样的膜层都呈均匀黑色。采用工艺3化学氧化120 min和100 min时,膜层为黑色,但存

在发花和发白现象,氧化80 min时发花、发白现象消失。采用工艺4时,所得膜层为黑色中带有蓝色,并且氧化时间越短,蓝色区域越大。

表2 试片外观检测结果

Tab.2 Appearance inspection results of test pieces

工艺编号	氧化时间/min	外观
工艺 1	100	黑色
工艺 2	120	黑色
工艺 2	100	黑色
工艺 2	80	黑色
工艺 3	120	黑色,部分发花
工艺 3	100	黑色,部分发花
工艺 3	80	黑色
工艺 4	120	黑色,部分蓝色
工艺 4	100	黑色,部分蓝色
工艺 4	80	黑色,部分蓝色
工艺 5	120	黑色
进口氧化工艺	—	黑色

2.2 氧化膜耐蚀性

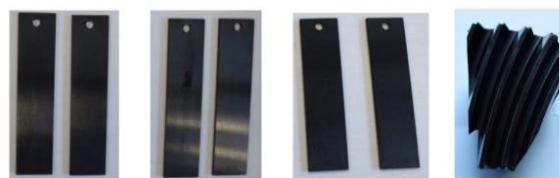
图2为采用硫酸铜点滴试验检测氧化膜耐蚀性的结果。



(a) 工艺 1 (b) 工艺 2(120 min) (c) 工艺 2(100 min) (d) 工艺 2(80 min)



(e) 工艺 3(120 min) (f) 工艺 3(100 min) (g) 工艺 3(80 min) (h) 工艺 4(120 min)



(i) 工艺 4(100 min) (j) 工艺 4(80 min) (k) 工艺 5 (l) 进口氧化试件

图2 采用不同工艺化学氧化所得膜层经7 min硫酸铜点滴实验后的检测结果

Fig.2 Test results of film layers obtained by chemical oxidation using different processes after 7 min of copper sulfate droplet experiment

实验发现经过 20 s 的硫酸铜点滴检测后,所有试片均无明显变化,即耐蚀性均合格。从图 2 可知,进一步延长检验时间,经 7 min 硫酸铜点滴检验后,目视检查可以发现市售进口氧化工艺、工艺 1、工艺 2(120 min、100 min)、工艺 4(120 min, 100 min)以及工艺 5 试件膜层的耐蚀性较好,而工艺 2(80 min)、工艺 3、工艺 4(80 min)的耐蚀性较差。

2.3 膜层厚度

图 3 为采用不同工艺化学氧化所得膜层的厚度结果(膜层采用双横线标注),通过金相法进行膜层厚度检测,放大倍数为 1000 倍。据航标和实际使用工况,化学氧化膜厚度一般要求在 3 μm 以上可以满足要求。

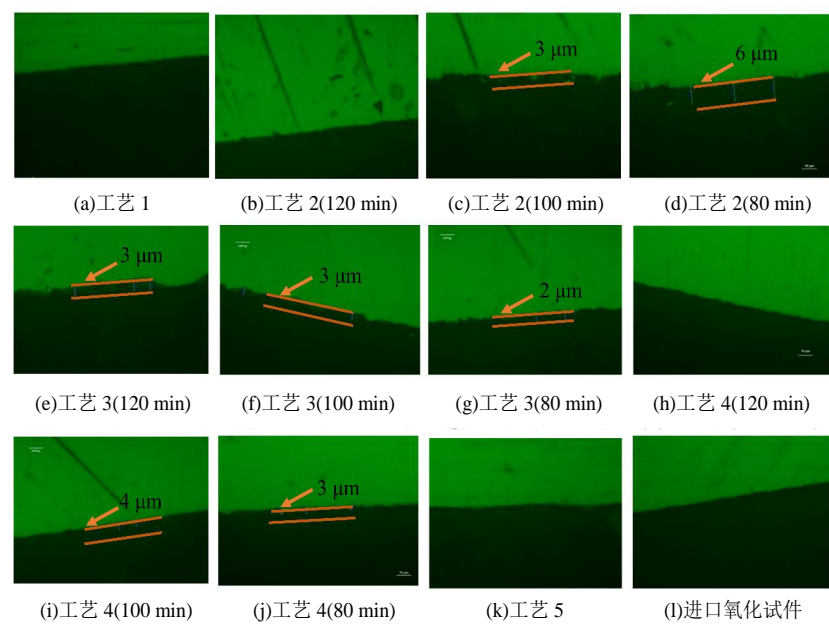


图 3 采用不同工艺化学氧化所得膜层的金相图片

Fig.3 Metallographic images of film layers obtained by chemical oxidation using different processes

从图 3 可以看出,工艺 1、工艺 4(120 min)、工艺 5 及进口化学氧化试样的膜层厚度几乎观测不到,观测不到氧化膜的原因是因为此工艺下形成的氧化膜和基体颜色较接近,颜色衬度差较小,因此在金相显微镜下很难区分基体和氧化膜;工艺 2(80 min、100 min)、工艺 4(100 min)的膜层厚度分别为 6 μm、3 μm 和 4 μm,且膜厚分布均匀;工艺 2(120 min)、工艺 3、工艺 4(80 min)的膜层分布不均匀。氧化膜层分布不均,在氧化膜较薄的地方可能会因摩擦磨损原因暴露基体,造成失效问题的发生。

2.4 氧化膜耐磨性

采用 TABER 磨损检验法,分别量取试片磨损前后质量,计算其磨耗损失量,实验结果如表 3 所示。由表 3 的结果可知,工艺 2(100 min)以及工艺 5(120 min)试片氧化膜磨耗损失量分别为 2.4 mg 和 2.6 mg,在 5 组不同工艺中耐磨性突出,其耐磨性相比较工艺 1 和工艺 4 显著提高。

表 3 试片磨耗损失量

Tab.3 Abrasion loss of test pieces

工艺编号	氧化时间/min	磨耗损失量/mg
工艺 1	100	4.2
工艺 2	120	3.7
工艺 2	100	2.4
工艺 2	80	4.0
工艺 3	120	3.4
工艺 3	100	2.9
工艺 3	80	3.4
工艺 4	120	5.2
工艺 4	100	5.5
工艺 4	80	3.5
工艺 5	120	2.6
进口氧化工艺	—	3.4

2.5 氧化性能差异分析

通过对采用一次化学氧化、二次化学氧化工艺制备氧化膜所得试件的外观、耐蚀性、膜层厚度、耐

磨性性能方面对比,发现采用一次化学氧化法的工艺2(100 min)制备的氧化膜层外观呈黑色且膜层厚度分布均匀。经7 min硫酸铜点滴检验后,采用工艺2(100 min)与二次氧化法的工艺5制备的氧化膜的耐蚀性较工艺1、工艺3、工艺4突出。通过TABER磨损检验法检测氧化膜层耐磨性,试验结果表明采用工艺2(100 min)和工艺5的试片氧化膜磨损损失量较小,在5组不同工艺中耐磨性表现良好。综上性能对比,采用一次氧化法的工艺2(100 min)和二次氧化法的工艺5制备的氧化膜的综合性能优于工艺1、工艺3、工艺4的工艺方法。这是因为在工艺2中添加了50 g/L亚铁氰化钾,亚铁氰化钾工业中常用作氧化助剂,添加亚铁氰化钾可以通过吸附作用抑制在试件表面发生的铁酸钠水解反应,从而提高氧化速度,使膜层变得均匀致密,耐磨性和耐蚀性相较于其他工艺有明显提高。对于工艺5,采用二次化学氧化法,第一槽氧化50 min,第二槽氧化70 min。相较于一次氧化法,二次氧化法的优势在于处理溶液中NaOH和NaNO₂的浓度可始终保持稳定,可保证钢铁表面的溶解铁在氧化剂的作用下被氢氧化钠溶解生成足够的亚铁酸钠,因此提高了氧化膜层的性能。但考虑二次化学氧化工艺操作的复杂程度和难度,在实际生产应用中,采用氧化时间为100 min的一次化学氧化工艺2为最优工艺方法。

3 结论

本文研究了采用添加了亚铁氰化钾和重铬酸钾的一次化学氧化、二次化学氧化工艺制备的氧化膜及市售进口氧化试件,通过对不同工艺所得的试件的外观、耐蚀性、膜层厚度、耐磨性进行考察,优选出最佳的工艺。实验结果表明:采用一次化学氧化法的工艺2(NaOH 803 g/L, NaNO₂ 336 g/L, 亚铁氰化钾 50 g/L, 温度 140 °C, 氧化时间 100 min)与二次化学氧化法的工艺5(第1槽:NaOH 726 g/L, NaNO₂ 320 g/L, 温度 135 °C, 时间 50 min, 第2槽:NaNO₂ 380 g/L, NaOH 790 g/L, 温度 142.4 °C, 时间 70 min)得到的膜层的耐磨性明显优于其他工艺,考虑二次化学氧化工艺操作复杂,一次化学氧化法的工艺2(氧化时间 100 min)为最优工艺方法。

参考文献

[1] 黄鑫, 袁景追, 杨旭江, 等. ZL104 铝合金深灰色化学氧

- 化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(21): 1535-1539.
- [2] 黄小文, 王梅丰, 李祥, 等. 环保型铝合金化学氧化工艺的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(8): 75-79.
- [3] 马宗耀, 谢发勤, 费敬银, 等. 飞机蒙皮表面氧化膜快速电刷阳极氧化修复[J]. 电镀与精饰, 2007(6): 38-39.
- [4] 薛露平, 许维超, 叶晖. ZL104局部阳极氧化工艺研究[J]. 火箭推进, 2016, 42(5): 92-97.
- [5] 曹遛, 陈彪, 贾振东, 等. 铝基复合材料研究进展及其航空航天应用[J]. 铸造技术, 2023, 44(8): 685-705.
- [6] 王娇, 郭瑞光. 2024 铝合金表面钒铬复合转化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2014, 47(3): 1-4, 68.
- [7] 邓为豪, 王杰, 蒲欢, 等. 9310 钢的 CCT 曲线测定与分析[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(7): 166-173.
- [8] 郭敏智, 邓明明, 姜婷婷, 等. 9310 钢螺旋锥齿轮喷丸强化残余应力场计算仿真研究[J]. 航空制造技术, 2023, 66(8): 110-116.
- [9] 唐梦兰, 吴仡璇, 仝大明, 等. 9310 钢螺旋锥齿轮模压淬火的数值模拟[J]. 金属热处理, 2022, 47(5): 234-240.
- [10] 唐澄文, 刘明月, 谢继强. 9310 钢磨削烧伤的巴克豪森噪声法检测[J]. 无损检测, 2021, 43(8): 81-84.
- [11] 苏骥, 苏威铭, 张吉阜, 等. 不同表面强化处理对 9310 钢防护性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(4): 271-277.
- [12] 张宇慧, 慕传林, 李海宏, 等. 国内外 9310 钢原材料锻造缺陷的研究[J]. 科技展望, 2015, 25(5): 162-163.
- [13] 卢维, 黄顺喆, 王春旭, 等. B 微合金化 9310 钢的力学性能及回火组织研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(24): 182-185.
- [14] 李旭晖, 司海娟, 柏海燕, 等. 化学氧化处理对不锈钢表面性质的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 9-11.
- [15] 王晓亮, 张佳齐, 闫慧妍, 等. 热浸镀铝和化学氧化处理对 Q235 铝液腐蚀的影响[J]. 有色金属工程, 2019, 9(1): 13-18.
- [16] 韩哲, 熊金平, 左禹. 铝合金表面化学氧化工艺的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2008(11): 14-18.
- [17] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 100-130.
- [18] 胡传. 表面处理技术手册[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2009: 99-103.
- [19] 谢无极. 电镀故障手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 30-60.
- [20] 沈品华. 现代电镀手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 120-160.
- [21] 曾华梁, 倪百祥. 电镀工程手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010: 320-360.