

Pernilla Magnusson

Eldrörserosion och beläggning av eldrör

-en litteraturstudie

TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

Vapen och skydd

147 25 Tumba

FOI-R--0606--SE

Oktober 2002

ISSN 1650-1942

Underlagsrapport

Pernilla Magnusson

Eldrörserosion och beläggning av eldrör

-en litteraturstudie

| | | |
|---|---|---|
| Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba | Rapportnummer, ISRN FOI-R--0606--SE | Klassificering Underlagsrapport |
| | Forskningsområde 5. Bekämpning | |
| | Månad, år Oktober 2002 | Projektnummer E2005 |
| | Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet | |
| | Delområde 51. VVS med styrda vapen | |
| | Författare/redaktör Pernilla Magnusson | |
| Projektledare Elisabeth Bemm | | |
| Godkänd av | | |
| Uppdragsgivare/kundbeteckning FM | | |
| Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig | | |
| Rapportens titel Eldrörserosion och beläggning av eldrör –en litteraturstudie | | |
| Sammanfattning (högst 200 ord) Erosion är den största bidragande orsaken till förkortad livslängd för eldrör. Precisionen, mynningshastigheten och räckvidden försämras drastiskt då ytan i eldröret påverkats av erosion. I den här studien beskrivs olika eldrörsmaterial, vad som händer i eldröret under avfyrning och olika sätt att minska erosionen. Det mest erosionsutsatta området i eldröret är där det smalnar av och räfflingen börjar. Erosionsprocessen kan delas in i tre olika grupper där alla grupper påverkas av varandra; termiska, kemiska och mekaniska faktorer. Genom att förändra krutet kan man minska temperaturen och/eller reaktiviteten på krutgaserna, men då påverkas också skjutvapnets prestanda. Eldrörsmaterialet kan förbättras eller skyddas på olika sätt, i den här studien diskuteras: modifiering av hela eldrörsmaterialet och olika beläggningar på insidan av eldröret. Tyngdpunkten ligger på olika beläggningsoptioner av eldrörets insida samt beläggningstekniker. Titandiborid (TiB ₂) och titannitrid (TiN) är lovande keramiska beläggningmaterial som har de önskvärda egenskaperna för att kunna fungera som beläggning i eldrör. Krom är en bra kandidat för metallerna eftersom det har många av de önskvärda egenskaperna och dess roll som eldrörbeläggning är mycket väldokumenterad. | | |
| Nyckelord Eldrörserosion, eldrörsmaterial, krutgaser, beläggningar | | |
| Övriga bibliografiska uppgifter | Språk Svenska | |
| ISSN 1650-1942 | Antal sidor: 17 s. | |
| Distribution enligt missiv | Pris: Enligt prislista | |

| | | |
|---|--|--|
| Issuing organisation FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba | Report number, ISRN FOI-R--0606--SE | Report type Base Data Report |
| | Research area code 5. Combat | |
| | Month year October 2002 | Project no. E2005 |
| | Customers code 5. Commissioned Research | |
| | Sub area code 51. Weapons and Protection | |
| Author/s (editor/s) Pernilla Magnusson | Project manager Elisabeth Bemm | |
| | Approved by | |
| | Sponsoring agency FM | |
| | Scientifically and technically responsible | |
| Report title (In translation) Gun barrel erosion and coating of gun barrels –a literature review | | |
| Abstract (not more than 200 words) <p>Erosion is the main contributing factor to the decrease in lifetime of gun barrels. The precision, muzzle velocity and fire range deteriorate when the surface inside the gun tube is eroded. This study deals with gun barrel material, what happens in the barrel during firing and different methods to decrease the erosion.</p> <p>The land of the riffling is the most erosion-exposed area in the gun tube. The erosion process can be divided into three different groups: Thermal, chemical and mechanical factors.</p> <p>By modifying the propellant the temperature and/or the reactivity of the propellant gases can be decreased, however, it will affect the performance of the firearm.</p> <p>There are many different means of how to improve or protect the gun barrel material; this study mainly deals with modifications of the gun barrel material and coatings on the inside of the tube. The focus of this study is on different coating alternatives and coating techniques. Titanium diboride (TiB₂) and titanium nitride (TiN) are promising coating materials, which have the desired properties to function as a coating in gun tubes. Chromium is a good candidate for the metals since it has many of the desired properties and is a well-documented gun barrel coating material.</p> | | |
| Keywords Gun barrel erosion, gun barrel materials, propellant gases, coatings | | |
| Further bibliographic information | Language Swedish | |
| ISSN 1650-1942 | Pages 17 p. | |
| Price acc. to pricelist | | |

Innehållsförteckning

| | |
|--|----|
| Innehållsförteckning | 4 |
| 1. Inledning | 5 |
| 2. Eldrörsmaterial | 5 |
| 3. Vad händer i eldröret? | 6 |
| Krutgasens sammansättning | 7 |
| Erosionsprocessen | 7 |
| Termiska faktorer | 7 |
| Kemiska faktorer | 8 |
| Mekaniska faktorer | 9 |
| 4. Mätning av erosion i eldrör | 10 |
| 5. Metoder för att minska erosion | 10 |
| 6. Beläggningsmaterial | 11 |
| Titandiborid, TiB_2 | 11 |
| Karbider, Me_xC_y | 12 |
| Titannitrid, TiN | 12 |
| Krom, Cr | 12 |
| 7. Beläggningstekniker | 13 |
| Tekniker som är intressanta för eldrörsbeläggning | 13 |
| Elektroplätning | 13 |
| Physical vapour deposition, PVD | 13 |
| Thermal spray metoder | 14 |
| Atmospheric plasma spraying, APS | 14 |
| Flamsprayning | 14 |
| High velocity oxygen fuel spraying, HVOF | 14 |
| Intressanta tekniker | 14 |
| Plasmasprayning | 14 |
| High frequency pulse detonation, HFPD | 15 |
| Pulse electrode surfacing, PES | 15 |
| Laser surface engineering, LSE | 15 |
| 8. Diskussion | 15 |
| 9. Referenser | 16 |

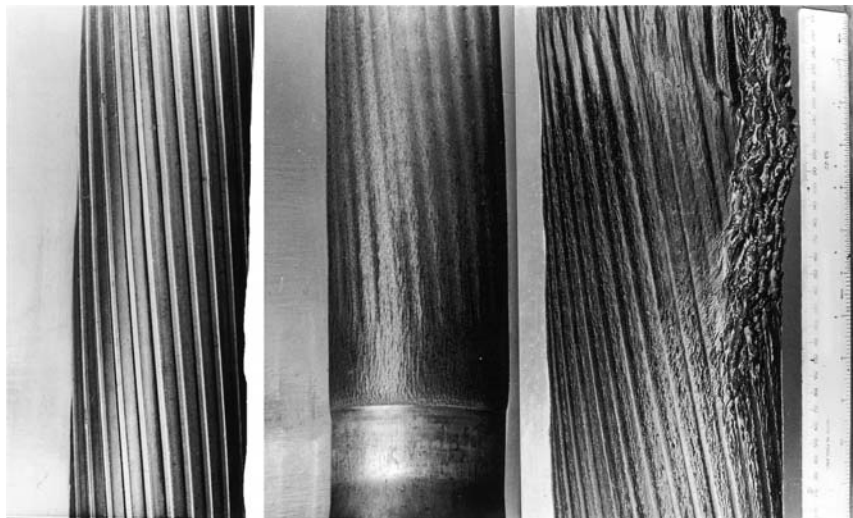
1. Inledning

Systematiska studier av erosionsproblemet hos eldrör har genomförts sedan mitten av förra århundradet i USA, forskningen intensifierades under andra världskriget och Vietnamkriget. Eldrörsmaterialets livslängd förkortas kraftigt genom erosion vid avfyrningar, medan dess livslängd med avseende på termisk utmattning är betydligt längre. Problemet med eldrörserosion begränsar utvecklingen av mer avancerade skjutvapen med t.ex. lång räckvidd, snabb eldgivning och mycket höga mynningshastigheter eftersom dagens eldrör inte tål större påfrestningar med bibehållen livslängd. Kan man väsentligt förbättra erosionsmotståndet så öppnar sig många möjligheter till framtagandet av mer avancerade vapen [1].

Den effektiva användningstiden under livslängden för ett eldrör är mycket kort: Antag att projektilen i ett 105-mm skjutvapen befinner sig i eldröret ca 10 ms, när vapnet sedan är förbrukat efter ca 1000 avfyrningar pga. av erosion så har den effektiva användningstiden för röret bara varit 10 s! [1].

När skjutvapnet avfyras, brinner krutet och utvecklar höga temperaturer (2200-3500°C) och höga tryck (130-550 MPa) pga. att en stor volym gas bildas som framdriver projektilen och ger den nödvändiga mynningshastigheten [1].

Erosionen är ca 5 µm för varje avfyrning med en kanon med bra nötningsmotstånd [2].



Figur 1. En visualisering av erosionen i ett räfflat eldrör. Bilden till vänster visar ett icke-eroderat eldrör, bilden i mitten ett eldrör som utsatts för normal nötning och bilden till höger visar onormal nötning med smälterosion [6].

2. Eldrörsmaterial

Gevär, maskingevär och kanonrör tillverkas ofta i låglegerat stål, t.ex. 1½ % CrNiMo eller 3 % CrMoV. 3% CrMoV betyder att det är 3 vikt% krom (Cr) och de övriga två med mindre än 1 vikt% samt att det är mer molybden (Mo) än vanadin (V). Dessutom ingår mindre än 1 vikt% kol (C). Efter smidning till rätt form värmebehandlas stålet och släcks i olja samt seghärdas. Det seghärdade stålet har goda mekaniska egenskaper, hög styrka och hög hållfasthet [3].

Stridsvagnskanoner för direkt eld (mycket högt tryck från krutgaserna ca 500 MPa och hög hastighet ca 1700 m/s) utsätts för mycket hög erosion pga. höga temperaturer ($>900^{\circ}\text{C}$), en aggressiv miljö orsakat av krutgaserna samt friktionen från projektilens gördel. En stridsvagnskanon klarar 150-500 avfyrningar. För att öka livslängden på rören kan man antingen använda ett stål med högre kvalitet, legerad t.ex. med krom (Cr) eller belagd på insidan med krom [3].

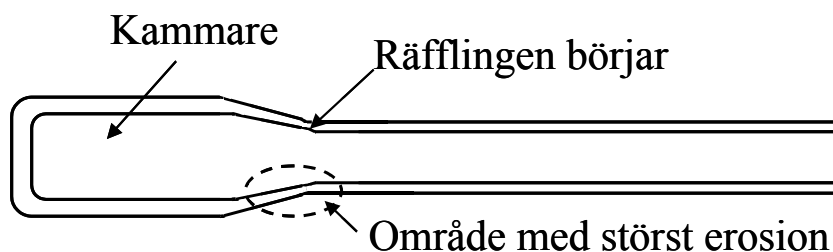
Artillerikanoner har lägre utgångshastighet (900 m/s eller mindre) och lägre krutgastryck (350 MPa) och de klarar därför ca 3000 avfyrningar [3].

En förutsättning för att ett material ska vara användbart i eldrör är att det har hög smältpunkt, men också att det kan leda och fördela den värme som upptas av eldrörsväggen. [4]

Gördeln är en viktig del av projektilen den tillverkas ofta av mjuk koppar eller kopparlegeringar (90 vikt% koppar (Cu) – 10 vikt% zink (Zn)). Den formas av räfflingen i eldröret och stoppar/täpper till så att det blir tätt mellan projektilen och eldröret detta ökar krutgastrycket bakom projektilen [3].

3. Vad händer i eldröret?

Friktionen från projektilen orsakar slitage på eldröret. Graden av nötning varierar mellan olika projektilern, men i de flesta fall orsakar inte projektilen i sig så mycket nötning på eldröret. I grovkalibriga skjutvapen medför användningen av en gördel i plast en reduktion av skavningen [5]. I mer finkalibriga skjutvapen, där dessa gördlar inte används, påverkar däremot valet av projektilens ytmaterial och smörjning nötningen. Det är inte lätt att välja rätt projektilmaterial, ibland orsakar t.o.m. pansarbrytande projektiler mindre nötning än standardammunition. Ofta är det snarare projektilen än eldröret som slits. Material från projektilen kan också smetas av och fastna på insidan av eldröret och om detta inte avlägsnas kan precisionen vid avfyrningen bli sämre [5]. Erosion, den största orsaken till slitage av pipan, orsakas bla av värmeöverföring från de energirika explosionsgaserna till eldröret. Den största erosionen sker precis där pipan smalnar av, samma ställe som räfflingen börjar [1, 4-7]. De heta energirika gaserna träffar eldrörets vägg just där det börjar smalna av och orsakar lokal uppvärmning, se figur 2. Det heta stålet i eldröret reagerar med krutgaserna och bildar ett sprött lager med föreningar som försvinner vid efterföljande avfyrningar.



Figur 2. En skiss av ett eldrör som visar det mest erosionsutsatta området.

Inom några millisekunder efter avfyrningen utsätts eldröret för höga temperaturer, högt tryck och allvarliga kemiska påfrestningar från krutgaserna. Eldröret utsätts också för kortvariga termiska och mekaniska effekter, t.ex. repning pga. dålig passning mellan gördeln och eldröret, undandrivande effekt av gaserna som passerar med hög hastighet samt en slipande effekt av obrända partiklar. Problemets komplexitet ökar i och med att dessa betingelser varierar utmed eldrörets längd under avfyrningen. De högsta värdena uppnås där projektilen startar, vilket medför att denna del av eldröret är den mest erosionsutsatta, trots att förbränningsgaserna där inte uppnått full strömningshastighet. Vid mynningen strömmar gaserna mycket snabbt, men tryck och temperatur har sjunkit, vilket gör att erosionen minskar. [1, 4]

Efter upprepade användningar är resultatet förstoring av eldrörets innerdiameter och skadat ytskikt i röret. Detta leder till minskad mynningshastighet samt försämrade räckvidd och precision. Den reaktiva omgivningen och den höga temperaturen medför också minskad livslängd för skjutvapnet till följd av utmattning av eldröret.

Andra bidragande orsaker till erosion är mekanisk slipning från obränt krut och projektilens glidning i hög hastighet. Dessutom kan korngränserna smälta ihop pga. den snabba temperaturökningen och eldrörsytan påverkas kemiskt av bl.a. svavelväte (H_2S). Svavelväte bildas vid förbränningen av svartkrut som kan användas vid initieringen och bildar en järnsulfid med låg smältpunkt tillsammans med järn [1].

Krutgasens sammansättning

När skjutvapnet avfyras, brinner krutet och utvecklar höga temperaturer (2200-3500°C) och höga tryck (130-550 MPa). Den stora volym gas som bildas framdriver projektilen och ger den nödvändiga mynningshastigheten. Gasen består till största delen av CO , CO_2 , H_2O , H_2 och N_2 , mindre mängder av; NH_3 , CH_4 , NO och H_2S (från primern) samt fria radikaler, joner och metastabila molekyler [1].

Erosionsprocessen

Erosionsprocessen kan delas in i tre olika grupper där alla grupper påverkas av varandra; termiska, kemiska och mekaniska faktorer [2, 7]:

Termiska faktorer

Enbart termisk påfrestning kan leda till att ytan i eldröret blir mjukare pga. värme, termiska fasomvandlingar på ytan och smältning av ytmaterial.

Eldröret består innan den första avfyrningen av ferritiskt stål (α -stål). Vid temperaturer över 750°C omvandlas ferriten till austenit. Högtemperaturfasen austenit bildar martensit om den avkyls snabbt. Martensiten är spröd och kan lätt bilda sprickor pga. den snabba avkylningen. Austenit reagerar också lättare med förbränningsgaserna än ferriten och eroderas därför lättare. Austenit ger upphov till termiska spänningar eftersom dess specifika volym är 5 % mindre än ferritens. Detta leder till att det bildas sprickor i den förändrade ytan och även i det underliggande stålet [1, 7, 8].

Den främsta orsaken till eldrörserosion är flamtemperaturen hos krutgaserna. Smältning är den snabbaste erosionsmekanismen och kan förväntas ske vid höga krutgastemperaturer. Näst på tur är gas-metall reaktioner (tabell 1) med kemisk attack från många av krutets beståndsdelar vid hög temperatur [8].

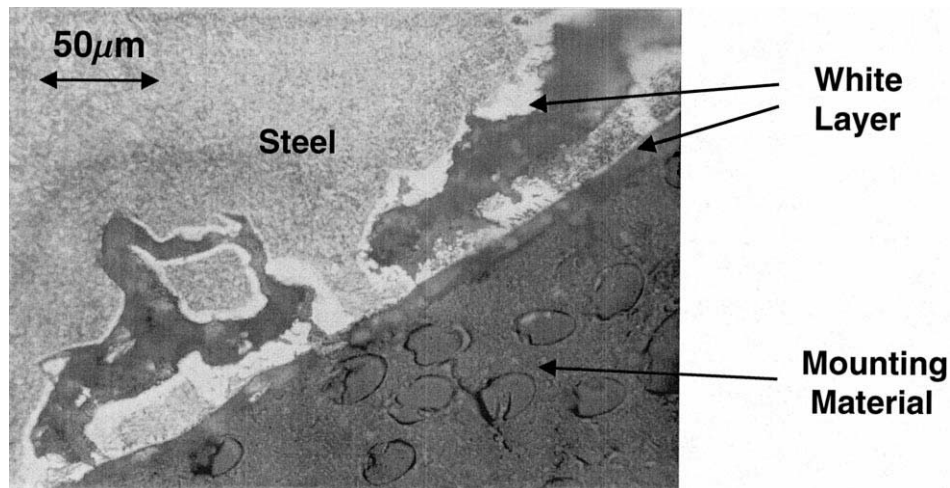
Tabell 1. Exempel på erosionsrelaterade kemiska reaktioner [8]:

| | |
|--------------------------|---|
| Viktiga krutgasprodukter | CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, N ₂ , H ₂ S* |
| Vatten-gas reaktion | CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O |
| Kolbeläggning | 2CO → C + CO ₂ |
| Bildning av järnoxid | Fe + CO ₂ → FeO + CO |
| Bildning av järnkarbid | 3Fe + 2CO → Fe ₃ C + CO ₂ |
| Bildning av järnsulfid | Fe + H ₂ S → FeS + H ₂ |

*Från tillsatser t.ex. K₂SO₄

Kemiska faktorer

Ett vitt lager (white layer) bildas då eldrörsmaterialet reagerar med förbränningsgaserna som innehåller kol t.ex. metan (CH₄) och kolmonoxid (CO). Namnet har det fått eftersom det motstår etsstyrorna vid metallografisk preparering och ser därför vitt ut i ljusmikroskopet, se figur 3. Ett yttre lager på det vita lagret består till stor del av järnkarbid (Fe₃C), men innehåller också järnnitrid (Fe₂N_x, Fe₄N), mindre mängd järnoxid (Fe₃O₄), bevarad austenit samt lite martensit som bildas vid snabb avkylning [1, 7].



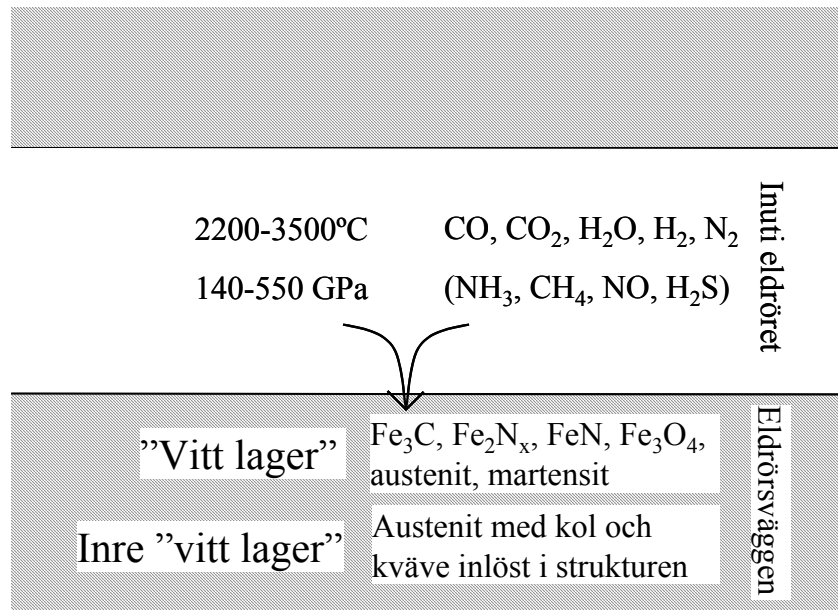
Figur 3. Detta prov var ursprungligen belagt med krom som nu har eroderats bort tillsammans med en del av stålet. Bilden visar ett område där ett vitt lager (white layer) har bildats, provet är etsat [8].

Det finns dessutom ett lager mellan det fasomvandlade lagret och ”white layer” som brukar kallas för ”the inner white layer”. Det består oftast av austenit som har stabiliserats genom inlösning av C och N, detta lager är ibland delvis smält [1].

Smältpunkten för de kemiskt förändrade lagren är i allmänhet låg, 1100-1150°C, vilket är 250-300°C under stålets smältpunkt. Det är därför möjligt att gaserna med sin höga hastighet kan svepa med sig dessa produkter. Eldrörsmaterial som inte bidrar till bildandet av dessa lågsmältande produkter är inte heller lika ansatta av erosion [1, 8].

Sprickbildningen i de yttersta lagren gör att förbränningsgaserna kan tränga ner till det underliggande stålet och på så sätt ökas tjockleken av det vita lagret [7].

Koppar från gördeln på projektilen kan inneslutas i stålet och ge upphov till sprickor pga. utmattnings i stålet [7].



Figur 4. De främsta reaktionerna som bidrar till eldrörserosionen.

Mekaniska faktorer

Krutgasen i sig samt de partiklar som den för med sig bidrar till bortförslandet av material från eldrörssytan. Fasta partiklar i gasströmmen, t.ex. obrända partiklar från krutet eller lossnade partiklar från eldrörsmaterialet, slipar innerväggarna i eldröret. Påfrestningen är som störst där räfflingen börjar eftersom kraften är stor då koppargördeln ska formas för att passa räfflingen. Här uppnås även de högsta temperaturerna i eldröret [1, 7].

Om det inte är tillräckligt tätt mellan gördeln och eldröret så kan het gas tränga sig förbi projektalen och ställa till problem med antingen repning av eldröret eller smältning av koppar i gördeln, vilket kan leda till att projektalen fastnar i loppet. Dålig passning mellan projektalen och eldröret kan bero på felaktig gördel eller att eldröret har eroderat och därmed fått större innerdiameter [1].

Under 660°C är erosionen försumbar, mellan 660-1000°C ökar erosionstakten med ökande temperatur och över 1000°C ökar erosionen dramatiskt. Krut med låg flamtemperatur gör att erosionen är mer beroende av kemiska reaktioner, vid höga flamtemperaturer är yt-smältning viktigare [1].

Erosions-hastigheten ökar generellt med ökande energi som överförs till projektalen och temperaturen på krutet, dvs. erosionen ökar med ökande vikt på krutladdningen, tryck, mynnings-hastighet, avfyrningstakt samt flamtemperaturen hos krutet [1].

Förutom att början av räfflingen utsätts för maximal nötning så är det också den punkt där värmeöverföringen mellan de heta krutgaserna och eldrörssytan sker. Eldrörssytans temperatur ligger ofta mellan 600-1200°C redan ett par millisekunder efter det att ytan exponerats för de heta krutgaserna. Eldrörsmaterialet utsätts för en kraftig termisk chock där ytan av röret snabbt ökar sin temperatur när projektalen och de heta krutgaserna passerar. Man får en temperaturgradient över väggens tjocklek vilket leder till stora termiska spänningar i materialet och bidrar till utmattning vid upprepade avfyrningar [6].

4. Mätning av erosion i eldrör

Ett vanligt sätt att mäta graden av nötning är att mäta ökningen av pipans diameter 25 mm från av räfflingens början. Typisk nötningshastighet varierar mellan 0.1-200 μm per avfyrning och överskrider oftast tillväxthastigheten för sprickorna som bildats till följd av utmattning [6].

Eftersom erosionen är progressiv så ökar förslitningen linjärt med användningstiden. Därför är det möjligt att uppskatta förslitningen utifrån hur många gånger vapnet har avfyrats, men de ekvationer som används kan vara svåra att anpassa till olika vapentyper. Chung m.fl. [9] mäter nötningen genom att göra ett diamantinttryck i området precis innan räfflingen börjar och sedan mäta inttrycket efter några avfyrningar och korrelera till nötning. De mäter med andra ord diagonalerna på inttrycket och räknar sedan ut hur djupt inttrycket är, dvs hur mycket av det ursprungliga inttrycket som har nötts bort [9].

5. Metoder för att minska erosion

Genom att förbättra eldrörets design kan man minska eldrörserosionen. För att minska temperaturen vid rörytan kan nya krut med låg flampunkt och mindre erosiva egenskaper utvecklas. De repande effekterna kan minskas genom att förbättra designen av gördeln och räfflingen i eldröret. Genom att använda ett gördelmateriale som är inert, ger projektilen den nödvändiga spinnen och inte släpper förbi förbränningsgaserna minskar reppningen av eldröret ytterligare.

Ett förslag till åtgärd för att hålla eldrörets temperatur nere genom ett kylande mellanlager (boundary layer cooling) lades fram under 60-talet av svenskarna Ek och Jacobson [1]. Åtgärden går ut på att använda en liner av rayon belagd med en blandning av 46% titandioxid (TiO_2), 53.5% vax, 0.5% Dacronfibrer (Dacron är en textil) samt 1% stearyl alkohol. Resultaten av tester med denna liner visade att erosionen minskade märkbart, dock fungerade det bättre för vissa typer av skjutvapen än för andra. Det var vaxet som stod för större delen av minskad nötning, men en blandning av TiO_2 och vax var betydligt bättre än bara vax. Andra forskare testade en rad andra metalloxider och kom fram till att ju högre värmeinnehåll oxiderna har desto bättre resultat [1]. Ett antal mekanismer verkar tillsammans för att göra denna sortens liner effektiva. Den organiska beståndsdel i tillsatsen förgasas och minskar krutgasernas temperatur utmed eldröret. De oorganiska tillsatserna minskar virvelturbulensen i närheten av väggen, sprider ut vaxet och absorberar energi genom att värmas upp och i vissa fall genomgår de endotermiska reaktioner (dehydrering av talk). De oorganiska tillsatserna bildar också isolerande ytskikt längs väggarna och de organiska tillsatserna kan reagera med krutet och öka CO/CO_2 förhållandet och gör därmed gasen mindre kemiskt erosiv [1].

Användning av kylmedel har visat sig vara bra mot erosion t.ex. polyuretanskum, titandioxid med vax, talk och vax, samt dimetylsilikon [1].

Fodret kan tillverkas av t.ex. polyuretanskum som limmas fast utanpå projektilen. När polyuretan började användas i USA så ökade antalet möjliga avfyrningar från 100 till 400 för en stridsvagnskanon. För TiO_2 -vax blandningen ökade antalet till 10 000, men livslängden till följd av utmattning för kanonen var kortare [2].

6. Beläggningsmaterial

Det pågår mycket forskning kring beläggningsmaterial av olika slag, alla ska förbättra olika komponenters prestanda på ett eller annat sätt. Beläggningsmaterial till eldrör måste besitta en rad egenskaper t.ex. hög hårdhet, hög kemisk stabilitet, hög seghet, bra vidhäftningsförmåga mot eldrörsmaterialet och bra utmattningsegenskaper. Dessa egenskaper måste bibehållas även vid höga temperaturer. Ytbeläggnings termiska expansionskoefficient (α) måste dessutom matcha substratets, annars kan restspänningar uppstå vid termomekanisk påfrestning [10].

De bästa kandidaterna för beläggning av eldrör är titandiborid (TiB_2) [4, 11-15] och titannitrid (TiN) [4, 16-18] eftersom de besitter de flesta av de önskvärda egenskaperna. Den metall som har undersökts mest i detta sammanhang är krom (Cr) [1, 7, 8, 19].

Mycket arbete har lagts ner på att belägga eldrörets insida med olika erosionsbeständiga material. Det mest undersökta är krom (Cr) då det kan läggas på med en billig elektropläteringsmetod och har god vidhäftning mot stål. Tyvärr är krom skört och spricker lätt vid påfrestningen av t.ex. ristning [1, 8].

Det är ganska få metalliska material som duger till beläggning av eldrör för att öka erosionsmotståndet men molybden (Mo), volfram (W), kobolt (Co) och tantal (Ta) har alla tillräckligt hög smältpunkt för att vara bra kandidater [2, 8, 20, 21]. Tantal är dock ett mycket dyrt material nu för tiden eftersom det används i mobiltelefoner.

Några av de högttemperaturhållfasta keramerna, t.ex. oxider och karbider har bra erosionsmotstånd, men de spricker lätt. Men lyckas man komma runt att keramer är sköra till sin natur, genom t.ex. omsorgsfull tillverkning eller förstärkning så är de mycket bra kandidater för beläggning av eldrör eftersom de allmänhet är mycket billigare än metallerna. Keramerna leder dessutom stort före metallerna när det gäller bibehållen hög hårdhet vid höga temperaturer. Om man utvecklar liners av keram med hög brottseghet kan man börja använda krut med hög flamtemperatur och få högre mynningshastighet [1].

Hela eldrörsmaterialet skulle kunna ersättas med en annan metallegering som tål miljön vid avfyrning bättre men det skulle bli alldeles för dyrt. Man tittar därför mer på olika metoder för att kunna belägga eldrörsstålet med ett erosionsbeständigt material.

Titandiborid, TiB_2

Titandiborid (TiB_2) är välkänd för sin höga hårdhet och utmärkta nötningsbeständighet, vilken överträffar titannitrid (TiN) och titankarbid (TiC). Dess höga smältpunkt och utmärkta korrosionsbeständighet mot metallsmältor gör TiB_2 till ett utmärkt beläggningsmaterial för ett antal olika applikationer i nötningskorrosions- och erosionsskydd t.ex. formgjutning eller torrsågning av aluminiumlegeringar [11, 12]. TiB_2 är ett keramiskt material med hexagonal struktur där boratomerna bildar ett 2-dimensionellt nätverk i titanmatrisen, vilket ger materialet en metallkaraktär med många rörliga elektroner och därmed också hög elektrisk- och värmeledningsförmåga. TiB_2 har dessutom hög hårdhet och hög kemisk stabilitet både vid rumstemperatur och vid upphettning [15].

Mitterer m.fl. [14] har testat TiB-N filmer med varierande nitrid-borid-förhållande och kom fram till att hårdheten minskade med ökande innehåll av kväve.

Hirn m.fl. [4] jämförde erosionsmotståndet mellan beläggningarna titandioxid (TiO_2), titannitrid (TiN) och titandiborid (TiB_2) på eldrör av titan. TiB_2 uppvisade de

oslagbart bästa egenskaperna, men man kom också fram till att alla skikt var för tunna för att tåla den här sortens tuffa erosion. Med den valda beläggningstekniken var det inte möjligt att tillverka tjockare skikt.

I en annan studie sputtrades titankarbid/titandiborid (TiC/TiB₂) och volfram (W) med magnetron-sputteringsteknik med varierande arbetsgastryck och innehåll av volfram. Tillsats av lite volfram (16-22 at%) gav bättre beläggning, reducerade skador vid indentering och resulterade i en mindre allvarlig sprickbildning. Med volfram blir gränssytan mellan beläggningen och substratet segare än för den rena TiC/TiB₂ beläggningen. Det är god adhesion mellan beläggningen och substratet (stål) [13].

Fram tills nu har TiB₂ beläggningar tillverkats med hjälp av olika sputtringstekniker. Det har varit svårt att tillverka TiB₂ beläggningar med hög kvalitet på olika verktygsmaterial, såsom snabbstål och hårdmetall med physical vapour deposition (PVD) tekniken. Huvudorsakerna till detta är att TiB₂ beläggningen är mycket spröd och har inneboende tryck-restspänningar. Detta begränsar såväl adhesionen och tjockleken hos TiB₂-beläggningen. Berger m.fl. använde ett PVD system med likströms-magnetron-sputtring (med magnetron menas ett elektronrör för alstring av mikrovågor). Man har en stor (12,5 X 25,54 cm) TiB₂-källa som även är magnetronkälla. Den stora fördelen med detta system är att det var ett triodsystem (triode är en elektronisk förstärkare med tre elektroder) som används vilket ger ett jonplasma med mycket hög densitet. Det är viktigt eftersom det ökar reaktiviteten hos gasformiga ämnen och gynnar bildningen av TiB₂ på substratet [11, 15].

Karbider, Me_xC_y

Karbider har extremt hög hårdhet [13], men har låg duktilitet och seghet vilket begränsar deras användbarhet. Även då karbiderna i form av en beläggning har stöd från underlaget är livslängden kort.

Titannitrid, TiN

Titannitrid används som beläggningsmaterial på verktyg för borrar och skärande bearbetning [16]. TiN har hög hårdhet och låg friktion vilket ger en stor tillämpbarhet vid avskavande och vidhäftande nötning [17]. Submikron TiN har bättre egenskaper än större kornstorlekar [18].

Krom, Cr

Elektrodeponerad krombeläggning i eldrör har använts sedan andra världskriget. Krom är inte bara beständigt mot kemiska attacker utan är också ganska värmetåligt pga. sin relativt höga smältpunkt (jämfört med stål). Att kromet dessutom besitter en högre hårdhet gör att det motstår de mekaniska påfrestningarna bättre än stål [7].

Erosionen av eldrör med krombeläggning förvärras av att kromet lossnar från ytan, vilket gör att de heta krutgaserna kommer åt det underliggande stålsubstratet. Krombeläggningen bildar ett nät av mikrosprickor under elektrodepositionen eller efterföljande värmebehandling (som görs för att driva bort vätgas). Innan den första avfyrningen sker ingen tillväxt av mikrosprickorna utan de både börjar och slutar inom kromskiktet. När krombeläggningen utsätts för hög värme vid avfyrning växer mikrosprickorna till. Speciellt ytsprickor propagerar genom kromet till det underliggande stålet och gör att kromet blir som öar utan förbindelse med varandra [8].

Metoden som används för att belägga med krom är samma metod som används för att göra dekorativa beläggningar med krom, så det är kanske inte konstigt om en

sådan beläggning spricker och flagar av vid påfrestningen den utsätts för vid avfyrning. Nu har man undersökt denna metod ytterligare och kommit fram till att genom att använda lämplig ström så får man en sprickfri beläggning med mycket bra egenskaper [1].

7. Beläggningstekniker

Insidan av rör är svåra att belägga, man måste ofta bygga om utrustningar för att överhuvudtaget komma åt inuti rören. Det är dessutom svårt att få jämna och täta skikt över hela ytan, vilket är en förutsättning för att öka erosionsbeständigheten i eldrör. Elektroplätning är en bra metod där man ganska enkelt kan påverka kvaliteten på beläggningen, men denna metod lämpar sig bara för beläggning av metall med metallbeläggningar [22]. Många har använt sig av Physical vapour deposition (PVD) av olika varianter [4, 23], denna metod är bra eftersom det går att forma katoden (dvs. beläggningsmaterialet) på många olika sätt, vilket möjliggör beläggning av långa rör. Substratet (eldröret) värms inte upp med PVD-tekniken vilket är önskvärt för att minska fasomvandlingar och korntillväxt. Även andra metoder kan vara intressanta för beläggning av insidan i rör, t.ex. Atmospheric plasma spraying (APS) och High velocity oxygen fuel spraying (HVOF), Buchman m.fl. [10] har testat dessa två metoder för beläggning av de cylindriska hålen i motorblock. Eftersom det stora problemet med dagens eldrörsbeläggningar är att de blir spröda då tjockleken ökar så behövs en metod som ger täta hållbara skikt. HVOF ger täta skikt och lämpar sig bättre än APS eftersom den senare ger alldeles för höga temperaturer.

Här följer beskrivningar av några tekniker som används för beläggning Den första gruppen skulle kunna användas (eller används) för eldrör genom att modifiera tekniken lite. Den andra gruppen är intressanta tekniker som kanske kan vara lämpliga i framtiden.

Tekniker som är intressanta för eldrörsbeläggning

Elektroplätning

Elektroplätning fungerar då man vill belägga en metall med en annan. Tekniken bygger på elektrolytisk utfällning av en eller flera metaller. Substratet är katod och beläggningsmetallen är löst i elektrolytbadet. Metalljonerna i lösningen reduceras på katodytan och bildar ett lager av metall [22].

Physical vapour deposition, PVD

PVD är en alternativ metod till elektroplätning. Processen liknar CVD-processen (chemical vapour deposition) med skillnaden att i PVD är beläggningsmaterialet i fast form och i CVD är det en gas.

Vid ytmodifieringar där materialet värms upp ökar risken för korntillväxt vilket försämrar de mekaniska egenskaperna.

Vid sputtring slås joner ut från en yta och får kondensera på provet som skall ytbeläggas. Om man t.ex. ska belägga titanlegering med titannitrid (TiN) och titandioxid (TiO₂) så består källan, från vilken joner slås ut, av titan och reagerar under sin väg mot provet med kväve respektive syre. Detta kallas för reaktiv sputtring. Fördelen med denna typ av ytbeläggning är att provet inte blir upphettat och försämras därför inte mekaniskt pga. önskad värmebehandling. Dock kan svårigheter med vidhäftningen förekomma. Vid upphettning kan flagnig till följd av skillnader i

termisk utvidgning mellan skikt och grundmaterial ske. Med sputtring avses det fenomen som uppstår då högenergetiska joner bombarderar en yta så att partiklar slås ut från denna. Genom att placera det material man önskar belägga framför källan eller katoden kommer de losslagna atomerna att kondensera där, och en ytfilm bildas. Den fria medelvåglängden måste anpassas till avståndet mellan substrat och target, vilket medför att vakuum krävs där processen äger rum. För att alstra de högenergetiska jonerna använder man sig av gnisturladdning i gas, ofta argon. Vill man ha en kemisk reaktion för att få ett annat beläggingsmaterial kan ädelgasen blandas med reaktionsgasen och processen kallas reaktiv sputtring. Beläggingshastigheten är normalt 25-100 nm/min, men man kan få snabbare hastigheter genom att använda tyngre gaser [4].

Thermal spray metoder

Gemensamt för alla thermal spray metoder är att beläggingsmaterialet matas in i spraypistolen, hettas upp och sprayas på substratet där de heta partiklarna smetas ut och bildar gradvis en beläggning av önskad tjocklek.

Skillnaden mellan de olika metoderna är energikällan och typen av pistol [24].

Atmospheric plasma spraying, APS

Temperaturen kan bli upp till 20 000°C, därför passar metoden bäst till eldfasta material. Före sprayningen ruggar man till ytan med korund av en viss kornstorlek för att öka adhesionen av beläggningen. Efter beläggningen efterbehandlas materialet antingen med mekanisk (slipning, polering) eller termisk påfrestning [10].

Flamsprayning

Flamsprayning är en lågenergimetod som använder sig av en brännbar gas som värmekälla för att smälta beläggingsmaterialet. De flesta flamsprayningspistolerna kan anpassas till att användas med en rad olika gaser t.ex. acetylen, propan, väte m.fl. tillsammans med syre. Flamtemperaturen beror av syre-gas blandningen och tryck, den varierar mellan 2225-2725°C. Den maximala partikelhastigheten är också mycket lägre än den som utnyttjas i högenergiprocesserna (<100 m/s) [23].

High velocity oxygen fuel spraying, HVOF

Denna process använder sig av flytande drivmedel eller drivgaser för hög-energetisk förbränning med syre. Ger mycket täta beläggningar pga. hög energi hos den heta pulverladdade gasstrålen (2500-3200°C). Tekniken kräver specialdesignade spraypistoler som förbränner syre och förbränningsgas (väte, propan eller propylen). I HVOF sker förbränningen inuti pistolen och hastigheten är mycket högre än vid flamsprayning. Kombinationen av dessa två faktorer leder till flamhastigheter i överljudshastighet upp till ungefär 2000 m/s där partiklarnas hastighet kan nå upp till 800 m/s. Temperaturen i HVOF är bara något högre än i flamspraynings tekniken [10, 24].

Intressanta tekniker

Plasmasprayning

Plasmasprayning är en högenergiprocess där en strömbåge (high current arc) genereras inuti flammen, en gas injiceras in i en kammare där den hettas upp och bildar ett plasma med hög temperatur.

Ofta används argon eller kväve som primär plasmagas tillsammans med 2-25% av en sekundär gas t.ex. väte eller helium. Pulveriserat beläggingsmaterial injiceras in i plasmastrålen där det hettas upp och smälter och accelereras mot substratet. Plasmatemperaturen kan bli över 9750°C och partikelhastigheter upp till 600 m/s har mäts upp [24].

High frequency pulse detonation, HFPD

Här används ett noggrant utformad spraypistol som kan ge diskontinuerligt beteende i form av cykliska explosioner genom en kontinuerlig tillförsel av explosiva gaser och pulver. Efter varje cykel ger detta system en liten batch med explosiva gaser och pulver, vilket ger möjligheter att arbeta med olika explosionsfrekvenser (upp till mer än 100 Hz) och gasblandningar. I HFPD-processen används flödet av gasfasiga produkter från de cykliska explosionerna för att accelerera och hetta upp partiklarna av beläggingsmaterialet. Dessa partiklar får ofta mycket höga hastigheter, upp till 800 m/s och ganska höga temperaturer, ca 3725°C vilket ger täta, välbundna beläggningar av de flesta kommersiellt tillgängliga pulver (metallegeringar, keramer och cermet). En av fördelarna med HFPD är den mycket låga förbrukningen av gaser [24].

Pulse electrode surfacing, PES

Beläggingsmaterialet måste vara elektriskt ledande för att denna metod ska fungera. I PES används hög ström med korta pulser via urladdnings kapacitans och spänningskoppling vilket gör att elektrod materialet (beläggingsmaterialet) smälter och deponeras på substratet. PES är en mikrosvetsningsmetod (kornen svetsas ihop) [10].

Laser surface engineering, LSE

Beläggingsmaterialet läggs på substratet och dessa smälts ihop med laser. På grund av snabba kylningsförlopp bildas metastabila faser på ytan. Den fasta lösligheten kan överstiga jämviktsförhållandet, vilket kan leda till nya spännande material, med unika egenskaper. LSE ger en bättre beläggning än PES dvs. motstår nötning bättre [25].

8. Diskussion

Mekanismerna som styr erosionen i eldrör är var för sig ganska enkla att beskriva och förstå. Problemet är att mekanismerna verkar samtidigt, påverkar varandra och de specifika förhållandena förändras utmed eldrörets längd, vilket gör hela erosionsproblematiken mer komplicerad. Erosionsprocessen kan delas in i tre olika grupper; termiska, kemiska och mekaniska faktorer. För att väsentligt förbättra erosionsegenskaperna för eldrör så måste man se till alla tre grupper eftersom de påverkar varandra.

Man kan minska erosionen genom att ändra sammansättningen på krutet, men gör då avkall på andra önskvärda egenskaper såsom mynningshastigheten och räckvidden.

Genom att göra eldröret mer erosionsbeständigt genom t.ex. beläggning kan man bibehålla en högre mynningshastighet och räckvidd. Ju mer forskningen går framåt och utvecklar mer avancerade krutsorter desto nödvändigare blir det att ta tag i erosionsproblematiken eftersom dagens eldrör inte klarar en tuffare innermiljö.

Titandiborid (TiB_2) och titannitrid (TiN) är lovande keramiska beläggingsmaterial som har de önskvärda egenskaperna för att kunna fungera som beläggning i eldrör. Det stora problemet i dag är att skikten antingen är för tunna för att göra någon nytta eller blir för spröda då skikten görs tjockare. Man måste utveckla beläggningsteknikerna för att förbättra adhesionen mot substratet och minska sprödheten hos tjockare beläggningar.

Inom ”physical vapour deposition”-tekniken (PVD) har man gjort en del framsteg genom att förändra katodens (beläggingsmaterialet) utformning och därmed ökat strömmen vilket i sin tur leder till tätare och hållbarare beläggningar. Om dessa PVD-varianter utvecklas ytterligare borde man kunna framställa mycket bättre keramiska skikt inom en snar framtid.

Tillverkning av eldrör med insidan belagd med titannitrid eller titanborid borde inte ligga för långt bort i tiden eftersom lovande försök med PVD-tekniken har genomförts av Bardos m.fl. [23]. Genom att ytterligare utveckla deras teknik bör tjocka, täta och hållbara skikt kunna tillverkas.

9. Referenser

- [1] I. Ahmad, Gun Propulsion Technology, Editor: L. Stiefel, Progress in Astronautics and Aeronautics, kap 10, “The problem of gun barrel erosion: An overview”, Vol 109, AIAA, Washington. 1988. 311-355.
- [2] R. S. Montgomery och F. K. Sautter, “A review of recent American work on gun erosion and its control”, Wear, **94**, 193-199 (1984).
- [3] A. Doig, “Military Metallurgy”, Kap. 4, IOM Communications Ltd, ISBN 1-861125-061-4, Oakdale Printing Company Ltd, Poole, (1998).
- [4] A. Hirn, J. Eriksson och C. Bratt, ”Erosionsstudie av en härdad och ytbehandlad titanlegering”, FOA-rapport C 20800-2.1, maj 1990, ISSN 0347-3694.
- [5] C. L. Farrar, D.W. Leeming, “Military Ballistics –A Basic Manual”, Brassey’s Battlefield Weapons Systems & Technology Volume X, Brassey’s Defence Publishers.
- [6] B. Lawton, “Thermo-chemical erosion in gun barrels”, Wear **251**, 827-838, (2002).
- [7] W. T. Ebihara och D. T. Rorabaugh, Gun Propulsion Technology, Progress in Astronautics and Aeronautics, Editor: L. Stiefel, kap. 11, ”Mechanisms of gun-tube erosion and wear”, Vol 109, AIAA, Washington. 1988. 311-355.
- [8] P. J. Cote och C. Rickard, ”Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores”, Wear **241**, 17-25, (2000).
- [8a] J. H. Underwood, “Letter to the Editor –Comments on Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores” Wear **241**, 118-119 (2000).
- [8b] P. J. Cote och C. Rickard, ”Author’s response to critique -Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores”, Wear **241**, 120, (2000).
- [9] D.-Y. Chung, H. Kong och S.-H. Nam, ”A study on the precision wear measurements for a high friction and high pressurized gun barrel by using a diamond indenter”, Wear, **225-229**, 1258-1263, (1999).
- [10] M. Buchman, R. Gadow och A. Killinger, ”Ceramic coatings with solid lubricant ability for engine applications”.
- [11] M. Berger och S. Hogmark, ”Tribological properties of selected PVD coatings when slid against ductile materials”, Wear **9066**, 1-9, (2002).

- [12] C. Pfohl, A. Bulak och K-T. Rie, "Development of titanium diboride coatings deposited by PACVD," *Surf. Coat. Tech.*, **131**, 141-146, (2000).
- [13] F. Kustas, B. Mishra och J. Zhou, "Fabrication and characterization of TiB₂/TiC and tungsten co-sputtered wear coatings", *Surf. Coat. Tech.*, **153**, 25-30, (2002).
- [14] C. Mitterer, P. Losbichler, F. Hofer, P. Warbichler, P. N. Gibson och W. Gissler, "Nanocrystalline hard coatings within the quasi-binary system TiN-TiB₂", *Vacuum*, **50**, [3-4], 313-318, (1998).
- [15] M. Berger, M. Larsson och S. Hogmark, "Evaluation of magnetron-sputtered TiB₂ intended for tribological applications", *Surf. Coat. Tech.*, **124**, 253-261 (2000).
- [16] E. Bergman, H. Kaufmann, R. Schmid och J. Vogel, "Ion-plated titanium carbonitride films", *Surf. Coat. Tech.*, **42**, 237-251, (1990).
- [17] H. Ronkainen, I Nieminen, K. Holmberg, A. Leyland, K. S. Fancey, A. Matthews, B. Matthes och E. Broszeit, "Evaluation of some new titanium-based ceramic coatings in tribological model wear and metal cutting tests", *Mat. Sci. Eng.* **140**, 602-608, (1991).
- [18] G. M. zu Kocker, E. Santner, T. Rabe och R. Wasche, "Tribological behaviour of nanocrystalline TiN ceramics and coatings," *Advanced ceramics for structural and tribological applications (Konferensproceeding?)*.
- [19] K.-M. Kim och C. M. Wang, "A study on the deposit uniformity of hard chromium plating on the interior of small-diameter tubes", *Surf. Coat. Tech.*, **114**, 213-223, (1999).
- [20] S. L. Lee, M. Cipollo, D. Windover och C. Rickard, "Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt", *Surf. Coat. Tech.*, **120-121**, 44-52, (1999).
- [21] D. W. Matson, E. D. McClanahan, J. P. Rice, S. L. Lee och D. Windover, "Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications", *Surf. Coat. Tech.*, **133-134**, 411-416, (2000).
- [22] Nationalencyklopedin, 2002.
- [23] L. Bardos och H. Barankova, "Preliminary study of the plasma coating in small diameter pipes", Project Report –February 2002, The Plasma Group, Uppsala University, Ångström Laboratory.
- [24] V. Higuera, F. J. Belzunce, A. Carriles och S. Poveda, "Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a nickel-chromium coating", *J. Mater. Sci.*, **37**, 649-654, (2002).
- [25] A. Agarwal och N. B. Dahotre, "Comparative wear in titanium diboride coatings on steel using high energy density processes", *Wear* **240**, 144-141, (2000).