

炮钢表面电弧离子镀 Cr 涂层的制备及磨损性能

李冬冬, 卢旭东, 郭策安, 李建普, 陈 玉

(沈阳理工大学 装备工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 为了增强炮钢表面的摩擦磨损性能, 采用电弧离子镀技术在炮钢表面沉积硬 Cr 涂层和软 Cr/硬 Cr 涂层。采用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪对炮钢和涂层的微观形貌、成分以及相组成进行表征。结果表明: 在硬度和耐磨性方面, 硬 Cr 涂层和软 Cr/硬 Cr 涂层较炮钢基体均显著提升, 其中软 Cr/硬 Cr 涂层的纳米硬度最高, 相较于炮钢, 硬度提升了 173%, 并具有较高的 H/E 和 H^3/E^2 值; 在磨损方面, 炮钢的磨损量最高, 其次是硬 Cr 涂层, 而软 Cr/硬 Cr 涂层的磨损量最低。炮钢的磨损机理主要为粘着磨损和磨粒磨损, 硬 Cr 涂层为轻微氧化磨损和磨粒磨损, 而软 Cr/硬 Cr 涂层为粘着磨损、磨粒磨损和氧化磨损。

关键词: 炮钢; Cr 涂层; 电弧离子镀; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2024.06.011

Preparation and Wear Properties of Arc Ion Plated Cr Coating on Gun Steel Surface

LI Dongdong, LU Xudong, GUO Cean, LI Jianpu, CHEN Yu

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159)

Abstract: In order to enhance the wear resistance of gun steel surface, hard Cr coating and soft Cr/hard Cr coating were deposited on the gun steel surface by arc ion plating technology. Scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and X-ray diffractometer were used to characterize the microscopic morphology, composition and phase composition of the gun steel and coatings. The results showed that, in terms of hardness and abrasion resistance, both the hard Cr coating and the soft Cr/hard Cr coating showed significant improvement over the gun steel and higher H/E and H^3/E^2 values. The gun steel showed the highest abrasion, followed by the hard Cr coating, while the soft Cr/hard Cr coating showed the lowest wear. The wear of the gun steel were mainly from adhesive and abrasive wear, the wear of the hard Cr coating from slight oxidative and abrasive wear, and the wear of the soft Cr/hard Cr coating from adhesive, abrasive and oxidative wear.

Key words: gun steel; Cr coating; arc ion plating; friction and wear

随着战争对火炮性能如膛压、初速和射速等方面要求的不断提高, 火炮身管的烧蚀磨损问题日益凸显^[1]。火炮身管的烧蚀和磨损是影响其寿命的重要因素, 其中热因素起主要作用。在火炮身管内膛中, 高温烧蚀会导致内膛表面材料发生化学反应, 间接影响内膛表面材料的机械性能和

硬度, 从而使其性能发生改变^[2]。

铬(Cr)金属具有良好的耐高温和耐磨损性能。身管内膛表面经过镀 Cr 处理后, 其抗烧蚀能力得到增强, 延长了身管的使用寿命。我国火炮身管内膛镀 Cr 技术主要采用电镀 Cr 工艺^[3], 镀层和基体往往是机械结合, 结合效果差, 镀层在内

应力作用下会导致 Cr 层表面产生微裂纹^[4]。已有研究^[5]表明,造成微裂纹的原因是电镀过程中氢元素在阴极处通过化学作用生成 CrH 和 CrH₂ 氢化物,而氯化铬的晶格结构为面心六方,随着晶粒的生长,新生晶粒与原有晶体之间会发生晶格错配现象,致使晶体内部的原子位置发生改变,从而导致晶格会从面心六方转变为体心六方。当镀 Cr 层的晶格发生变化时,会导致晶格参数与基体不匹配,进而产生晶格错配和应变积累现象,基体无法与体积持续变化的镀 Cr 层相适应。因此,在镀 Cr 层内会形成较高的应力,最终形成裂纹。

电弧离子镀,也称为多弧离子镀,其装置结构简单、沉积速度快、绕射性好^[6]。相较于传统的电镀方法,电弧离子镀具有良好的结合力及较低的环境污染。近年来,国内研究人员已经在身管内腔上采用电弧离子镀技术进行镀 Cr 的研究。胡明^[7]通过三种不同制备方法对火炮身管材料进行镀 Cr,研究不同制备方法下 Cr 的耐磨性能,研究表明,在相同摩擦条件下,电弧离子镀 Cr 涂层的摩擦系数最小,其次为磁控溅射 Cr 涂层和电镀 Cr 涂层。电弧离子镀 Cr 涂层的磨损形式主要表现为粘着磨损。

目前,研究人员发现多层薄膜相较于单层膜,在界面效应和层间耦合效应方面表现出更好的特性^[8]。蔡志海等^[9]通过研究发现,在涂层和基体间加入较软的中间层有利于减缓基体与涂层的力学性能差异,对提高涂层和基体间的结合性能具有积极意义。

本文采用电弧离子镀技术在炮钢上分别沉积硬 Cr 涂层和软 Cr/硬 Cr 涂层,重点研究其摩擦系数、磨损量及磨损机理,为镀 Cr 层在火炮身管的应用提供理论和试验参考。

1 试验方案

1.1 涂层制备

采用炮钢作为基体,其化学成分如表 1 所示。

表 1 炮钢的化学成分^[10]

Table 1 Chemical composition of gun steel^[10]

元素	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P
质量分数/%	0.40	0.41	0.25	1.28	3.14	0.37	0.20	0.001	0.012

试样为 2 cm × 1 cm × 0.5 cm 的长方体,由于炮钢表面上有大量铁锈,因此先采用 240# 水磨砂纸在研磨抛光机上打磨,除去铁锈,后依次采用

600#、800#、1 000#、1 500#、2 000# 砂纸水磨直至表面光滑,然后将试样用粒度为 3.5 μm 的研磨膏进行抛光,使炮钢表面光洁,减少划痕的产生。将已抛光好的样品放入乙醇溶液中,超声波清洗 15 min,吹干后装袋备用。利用多弧离子镀膜机 (DH-7 型,美国 AGS 公司) 在炮钢上分别制备硬 Cr 涂层和软 Cr/硬 Cr 涂层,其装置如图 1 所示, Cr 涂层的沉积工艺参数如表 2 所示。

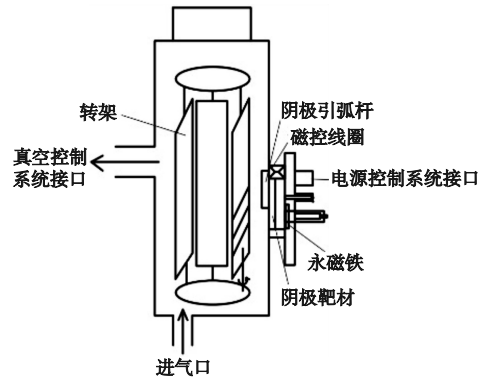


图 1 DH-7 型电弧离子镀膜机示意图

Fig. 1 Schematic diagram of DH-7 arc ion coating machine

表 2 Cr 涂层的沉积工艺参数

Table 2 Deposition process parameters of Cr coating

沉积工艺参数	参考数值
背底真空度/Pa	6×10^{-3}
靶基间距/mm	200
转速/(r·min ⁻¹)	10
真空室温度/°C	150 ~ 250
氩气分压/Pa	0.1
基片偏压/V	-50
沉积时间/h	5

1.2 样品性能及表征方法

采用扫描电镜 (SEM, EVO-18 型,德国蔡司公司) 对涂层的表面及横截面形貌进行观察,并用 SEM 附带的能谱仪 (EDS) 对涂层进行成分表征。分别采用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE 型,德国布鲁克公司) 和纳米压痕仪 (Nano Indentation G200 型,美国安捷伦公司) 测定试样的相组成以及硬度、弹性模量。X 射线衍射试验参数为:测试角度 10° ~ 90°;掠入射角度 5°;扫描步长 10(°)/min。纳米压痕试验参数为:加载速率 25 mN/min;卸载速率 25 mN/min;保载时间 10 s;压入深度 1 000 nm,小于涂层厚度的 1/10。测量硬度和弹性模量时,从试样表面上打 10 个平行

点,计算平均值为测量值,所加载荷的误差限为 5 GPa。

使用高速往复摩擦磨损试验机(HSR-2M型,兰州中科凯华科技公司)对试样进行往复摩擦试验。试验参数为:载荷为 10 N;往复摩擦行程为 5 mm;转速为 100 r/min;频率为 20 Hz;对磨件为直径 6 mm 的钢球(GCr15 钢,淬火);摩擦时间为 5 min。

2 结果与讨论

2.1 涂层的组织与形貌

图 2 为硬 Cr 涂层的表面形貌和截面形貌。由图 2(a)可知,硬 Cr 涂层表面平整连续致密且没有裂纹,形貌完好,但表面上存在不规则凸起的颗粒,这些颗粒是电弧离子镀典型特征。产生颗粒的原因是阴极弧斑温度高且烧灼不均匀,在粒子的轰击下,金属液滴飞溅并沉积在基体上,凝结后呈固态颗粒^[11]。由图 2(b)可知,硬 Cr 层厚度约 33 μm 。由 EDS 分析可知,在硬 Cr 涂层上包含 Cr、N 元素。

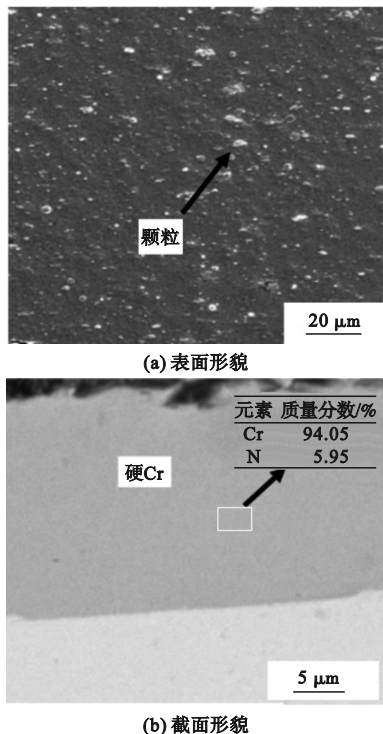


图 2 硬 Cr 涂层的表面形貌和截面形貌

Fig. 2 Surface morphology and cross section morphology of the hard Cr coating

图 3 为软 Cr/硬 Cr 涂层的表面形貌和截面形貌。由图 3(a)可知,软 Cr/硬 Cr 涂层与硬 Cr 层

相比存在些许褶皱和黑斑。由图 3(b)可知,软 Cr/硬 Cr 厚度约 23 μm 。硬 Cr 涂层与软 Cr 涂层紧密连接,涂层与基体结合良好。EDS 分析可知,硬 Cr 涂层上包含 Cr、N 元素,软 Cr 涂层上只包含 Cr 元素。

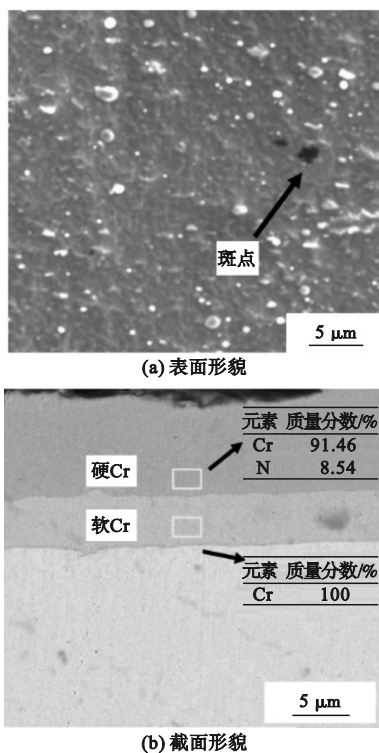


图 3 软 Cr/硬 Cr 涂层的表面形貌和截面形貌

Fig. 3 Surface morphology and cross section morphology of soft Cr/hard Cr coatings

图 4 为硬 Cr 涂层和软 Cr/硬 Cr 涂层的 XRD 图谱。由图 4 可见,硬 Cr 涂层主要出现 3 个明显的衍射峰,分别对应为 Cr_2N 相的 (110)、(111) 面, CrN 相的 (200) 面,软 Cr/硬 Cr 涂层中 Cr_2N 相的 (110)、(111) 面的衍射峰值相对突出,并且向高角度偏移,其原因可能是由于应力引起的晶格畸变造成的。在硬 Cr 涂层和软 Cr/硬 Cr 涂层中发现 Cr_2N 和 CrN 相的存在,可能是氮气氛围的影响。研究发现,涂层在制备过程中随着氮气含量的增加, Cr 涂层逐渐变为 Cr_2N 和 CrN ,最终变为单相 CrN ^[12]。在电弧离子镀制备过程中,通常会使用氮气或氩气作为工作氛围,在放电过程中,氮气分子可发生离解并沉积在基材表面,从而形成 CrN 和 Cr_2N 。

2.2 炮钢和涂层的纳米力学性能

表 3 为炮钢与硬 Cr 涂层、软 Cr/硬 Cr 涂层的纳米力学性能。表中: H 为硬度; E 为弹性模量; W_p 为塑性变形功; W_t 为总变形功; η_p 为变形因子。

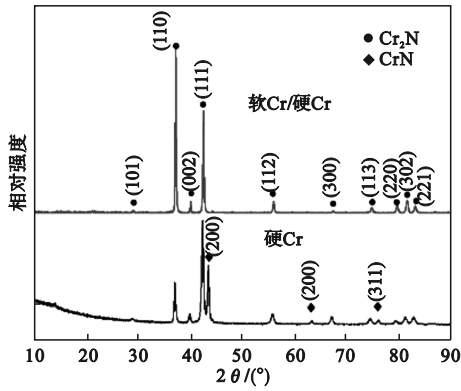


图4 硬Cr涂层和软Cr/硬Cr涂层的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of the hard Cr coating and soft Cr/hard Cr coatings

表3 炮钢和两种Cr涂层的纳米力学性能

Table 3 Nano-mechanical properties of gun steel and two Cr coatings

样品	H/GPa	E/GPa	H/E	H^3/E^2	W_p/J	W_t/J	η_p
炮钢	5.78	214.8	0.026	0.004 1	3 062	3 814	0.803
硬Cr	10.67	203.71	0.049	0.029 2	7 204	10 894	0.665
软Cr/ 硬Cr	15.83	288.46	0.054	0.054 9	215 042	365 098	0.589

由表3可以看出,涂层硬度由低到高依次为:炮钢(5.78 GPa)、硬Cr涂层(10.67 GPa)、软Cr/硬Cr涂层(15.83 GPa)。相较炮钢基体,两种涂层的硬度均有明显提升,提升幅度分别达到84%和173%。软Cr/硬Cr涂层在硬度方面明显高于炮钢和硬Cr涂层。在软Cr/硬Cr涂层中,软Cr层主要由Cr元素组成,其硬度约500~800 HV,由于压头压入过程时软Cr/硬Cr涂层的界面可以形成应力梯度,能够更好地分散压头产生的应力,从而有助于吸收压头的能量。相比之下,硬Cr涂层的界面强度相对较低,在受到压力时容易受损,无法有效地分散和吸收压力。此外,在弹性模量方面,软Cr/硬Cr涂层的数值最高,为288.46 GPa,其次是炮钢,为214.8 GPa,而硬Cr涂层为203.7 GPa。

H/E 值的大小是决定试样耐磨性的重要参考参数, H/E 值增大说明试样的摩擦系数降低,即耐磨性能增大。另外, H^3/E^2 值也是决定材料耐磨性的关键参数之一,表示材料在附加载荷作用下抵抗塑性变形的能力, H^3/E^2 值增大说明试样的耐磨性增强。由表3可知,软Cr/硬Cr涂层 H/E 值最大,其次为硬Cr涂层,最后为炮钢。软Cr/硬

Cr涂层较基体提高107%,表现出较好的减磨效果。在 H^3/E^2 值方面,软Cr/硬Cr涂层远远大于其他两者,分别较硬Cr涂层和炮钢提高88%、123%。 H^3/E^2 值的数据结果与塑性变形功 η_p 相一致,均表明软Cr/硬Cr涂层的抗塑性变形能力要高于硬Cr涂层,表现出良好的耐磨性能。

载荷位移曲线可以评估材料的弹性性能和塑性性能。图5为炮钢及两种Cr涂层的载荷位移曲线。其中, W_p 是加载与卸载曲线及 x 轴围成区域的积分面积^[13], W_t 是加载曲线和 x 轴之间形成三角形区域的积分面积。 η_p ($\eta_p = W_p/W_t$)常用于评估材料的抗塑性变形能力,其值越小,代表抗塑性能力越好。经计算得出炮钢、硬Cr涂层、软Cr/硬Cr涂层的 η_p 分别为0.803、0.665和0.589。

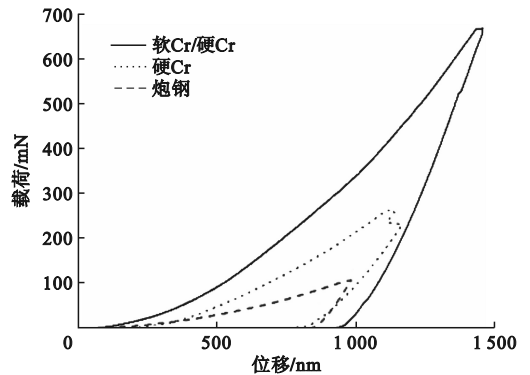


图5 载荷位移曲线

Fig. 5 Load-displacement curves

2.3 炮钢和涂层的摩擦磨损性能

图6为炮钢、硬Cr涂层和软Cr/硬Cr涂层在载荷为10 N下的摩擦系数曲线和磨损量。

由图6(a)可见:在磨损起始时,炮钢和两种Cr涂层在受对磨件持续施加的压力下摩擦系数急剧上升;随后,炮钢和硬Cr涂层的摩擦系数呈现相对稳定,没有明显的波动;最后阶段,软Cr/硬Cr涂层的摩擦系数存在较大波动。炮钢的摩擦系数为0.78~0.85,明显高于硬Cr和软Cr/硬Cr涂层。在1~2 min时间段,炮钢的摩擦系数表现出剧烈波动,产生这种波动的原因可能是随着时间的推移,炮钢与摩擦副的接触方式由点过渡到面,同时炮钢发生了塑性变形,表面粗糙度增加,应力集中明显,导致摩擦系数急剧增大。硬Cr涂层在稳定阶段时的摩擦系数为0.53~0.55,软Cr/硬Cr涂层的摩擦系数较高,为0.68~0.75。摩擦系数不同的原因可能在于涂层成分的差异:硬Cr主要由CrN组成,CrN的热稳定性高,CrN部分不易氧化;软Cr/硬Cr涂层表面主要由

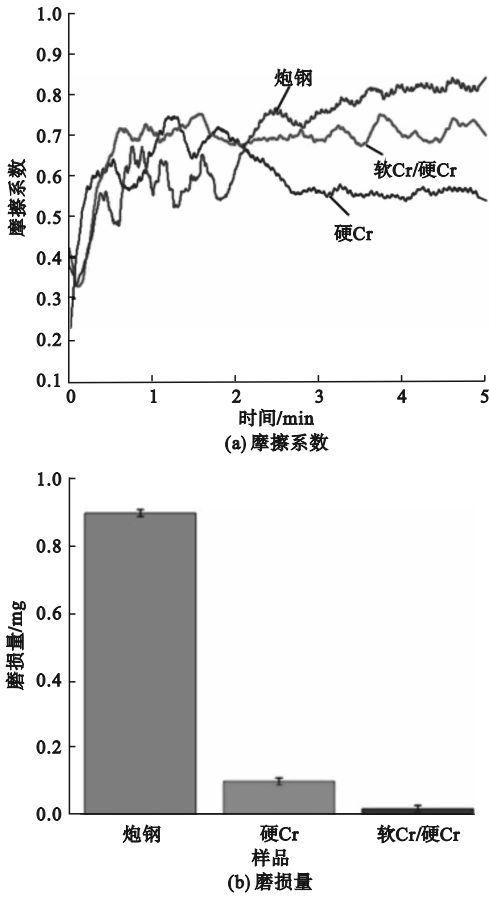


图6 炮钢、硬Cr涂层和软Cr/硬Cr涂层的摩擦系数曲线、磨损量

Fig. 6 Friction coefficient curves and wear amount of gun steel, hard Cr coating and soft Cr/hard Cr coatings

Cr_2N 和 CrN 组成,摩擦过程中产生的热量会使涂层中的 Cr_2N 部分氧化成氧化物,其涂层的氧化物含量相对较高,从而导致摩擦系数增加;对于炮钢,该摩擦试验参数设置转速较低,摩擦速度也相对较低,导致摩擦时产生的热量不足以使炮钢发生氧化。由图6(b)可知:炮钢的磨损量为 0.9 mg;硬Cr涂层磨损量为 0.1 mg;软Cr/硬Cr涂层磨损量为 0.02 mg。可见,软Cr/硬Cr涂层相比硬Cr涂层和炮钢表现出更好的抗磨损能力。

2.4 炮钢和涂层的磨损表面形貌以及成分分析

在 10 N 法向载荷下,炮钢、硬Cr涂层、软Cr/硬Cr涂层的磨损表面形貌如图7所示。

由图7(a)~7(c)可知:炮钢表面上存在着较大的磨损且有明显的剥离情况;与炮钢基体相比,硬Cr涂层的磨损程度较轻,表面上有较浅的刮擦痕迹,并且部分部位有少量的颗粒物;软Cr/硬Cr涂层的两侧出现了较大的划痕,中间部分存在颗粒物和白色粘着物。

由图7(d)可知,炮钢表面上存在着许多大小不一的犁沟和块状粘着物,同时还出现明显的剥落现象,其主要原因是摩擦件硬度大于炮钢。当硬度较低的基体经历了与摩擦件的摩擦磨损后,表面很容易出现粘着连接处的破坏,导致粘着物生成。同时,在较高的周期性应力作用下,炮钢材料会产生循环应变,从而导致亚表层疲劳裂纹的萌生和扩展,最终扩展到表层,形成层片状脱落。炮钢表面上犁沟产生的原因可能是部分硬质相脱落,当硬质相参与摩擦副运动后,会导致基体表面形成犁沟。

由图7(e)可见,硬Cr涂层表面上存在着许多微小的磨粒及形状大小各异的黑色颗粒物,此外还出现了较浅的犁沟。整体上看,硬Cr涂层表面平整,没有出现裂纹和剥落现象。相比基体,硬Cr涂层的磨损程度较轻,主要原因是硬质相 CrN 和 Cr_2N 的硬度高于炮钢,从而使硬Cr具有较强的耐磨性。

由图7(f)可见,软Cr/硬Cr涂层的表面存在着大量的块状粘着物和磨粒,同时还存在着黑色斑点以及微小的剥落坑,并未观察到犁沟生成。

图8为炮钢、硬Cr涂层、软Cr/硬Cr涂层磨损后不同区域的成分分析。对图7(d)的磨损表面A区域进行EDS分析,结果如图8(a)所示。可见,基体表面主要由Fe、N和C元素组成,基体表面并没有发生氧化。基体的磨损机理主要为粘着磨损和磨粒磨损。

对图7(e)中的B区域进行EDS分析,结果如图8(b)所示。可见,硬Cr涂层表面由Cr、O和N元素组成,其中O元素含量为4.86%,说明硬Cr涂层表面发生了轻微的氧化。此外,硬Cr涂层表面上没有发现Fe元素,间接表明在磨损过程中未出现磨头中Fe元素的转移现象。同时,硬Cr涂层表面出现的犁沟表明部分材料发生了脱落,导致涂层本身的重量减轻,间接说明硬Cr涂层的磨损量要高于软Cr/硬Cr涂层。硬Cr的主要磨损机理为轻微的氧化磨损和磨粒磨损。

对图7(f)的磨损表面C、D区域进行EDS分析,结果如图8(c)和图8(d)所示。可见,粘着物由Fe、O和Cr元素组成,Fe元素的存在说明钢球在摩擦作用下部分材料转移到粘着物上。此外,区域D元素组成与硬Cr涂层区域B处成分相似。由此可知,软Cr/硬Cr涂层在摩擦过程中形成了氧化膜。在摩擦过程中,氧化膜会发生裂纹萌生并扩展,同时伴随摩擦产生的颗粒剥离,形

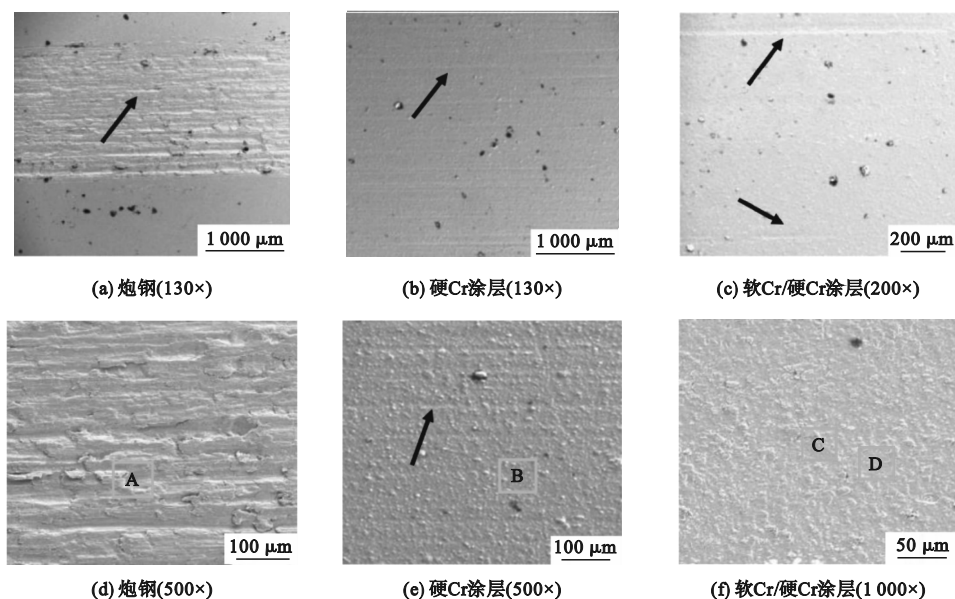


图7 10 N法向载荷下炮钢、硬Cr涂层及软Cr/硬Cr涂层的磨损形貌

Fig. 7 Wear morphology of gun steel, hard Cr coating, and soft Cr/hard Cr coatings under different magnifications under a normal load of 10 N

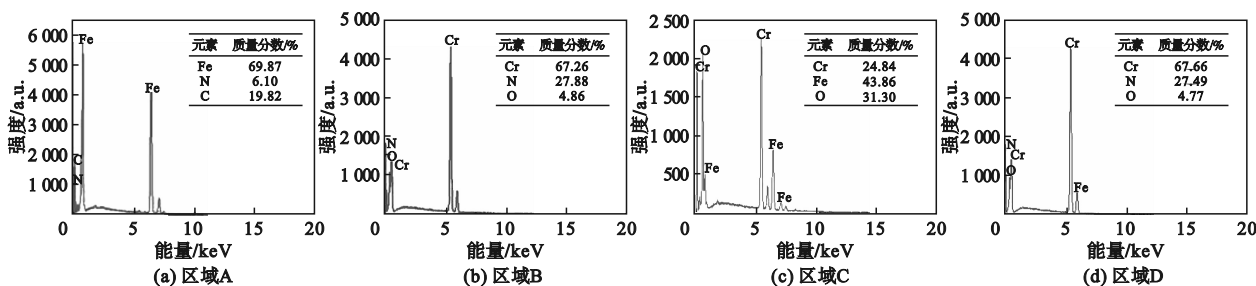


图8 不同区域EDS分析结果

Fig. 8 EDS analysis results of different regions

成混合物。此外,涂层表面附着物的含量较硬Cr涂层更多,这将增加涂层的重量。然而,在低倍放大下,可以清晰地看到两侧存在两道明显的犁沟,减轻了涂层的总重量。因此,软Cr/硬Cr涂层的磨损量相对少于硬Cr涂层。软Cr/硬Cr涂层的磨损机理包括粘着磨损、磨粒磨损和氧化磨损。

3 结论

本文采用电弧离子镀技术在炮钢表面沉积硬Cr涂层和软Cr/硬Cr涂层,得到如下结论。

1) 硬Cr涂层的主要物相为CrN相和Cr₂N相,软Cr/硬Cr涂层的主要物相为Cr₂N相。

2) 硬Cr涂层和软Cr/硬Cr涂层的硬度较基体分别提高了84%和173%。在H/E值方面,软Cr/硬Cr涂层较基体提高107%,硬Cr涂层较基

体提高88%。在H³/E²值方面,软Cr/硬Cr涂层分别较硬Cr涂层和炮钢基体提高了88%和123%。

3) 当载荷为10 N时,炮钢的摩擦系数为0.78~0.85,磨损量为0.9 mg,其磨损机理为粘着磨损和磨粒磨损;硬Cr涂层的摩擦系数为0.53~0.55,磨损量为0.1 mg,其磨损机理为轻微氧化磨损与磨粒磨损;软Cr/硬Cr涂层的摩擦系数为0.68~0.75,磨损量为0.02 mg,其磨损机理则为粘着磨损、磨粒磨损及氧化磨损。

参考文献(References):

[1] 毛保全,赵其进,白向华,等. 火炮身管延寿技术研究现状与展望[J]. 兵工学报,2023,44(3):638-655.

MAO B Q, ZHAO Q J, BAI X H, et al. Review and prospect of life extension technology for Gun barrels[J]. Acta Armamentarii, 2023, 44(3): 638-655. (in Chinese)

(下转第79页)