

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.04.015

电弧离子镀铬涂层对钢 1 000 °C 氧化行为的影响

孙慧贤, 卢旭东*, 迟百城, 郭策安

(沈阳理工大学 装备工程学院, 辽宁 沈阳 100158)

摘要: 为了提高身管钢表面的耐高温氧化性能, 采用电弧离子镀层技术在身管钢表面沉积 Cr 涂层, 研究了 1 000 °C 时 Cr 涂层对身管钢的防护能力。利用纳米压痕仪、扫描电镜、X 射线衍射仪和能量色散光谱仪对身管钢及 Cr 涂层的力学性能、微观形貌、物相组织和元素成分进行了表征分析。结果表明, 当温度为 1 000 °C, 身管钢的氧化物膜发生开裂、剥落、分层现象, Cr 涂层表面形成致密的氧化膜, Cr 涂层氧化膜的厚度远低于身管钢, Cr 涂层的高温防护效果明显优于身管钢。

关键词: 身管钢; Cr 涂层; 高温氧化

中图分类号: : TG174.4 **文献标识码:** A

Arc ion chromium plating coatings on steel oxidation at 1 000 °C behavior

Sun Huixian, Lu Xudong*, Chi Baicheng, Guo Cean

(School of Equipment Engineering, Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110158, China)

Abstract: In order to improve the high-temperature oxidation resistance of the barrel steel surface, Cr coating was deposited on the surface of the barrel steel by arc ion plating technology, and the protective ability of the Cr coating on the barrel steel at 1 000 °C was investigated. The mechanical properties, micro-morphology, physical phase organization and elemental composition of the barrel steel and Cr coating were characterized and analyzed by using nanoindentation instrument, scanning electron microscope, X-ray diffraction instrument, and energy dispersion spectrometer. The results show that when the temperature is 1 000 °C, the oxide film of barrel steel occurs cracking, peeling, delamination phenomenon, Cr coating surface to form a dense oxide film, Cr coating oxide film thickness is much lower than that of barrel steel, Cr coating of high temperature protection effect is significantly better than that of barrel steel.

Keywords: barrel steel; Cr coating; high temperature oxidation

随着现代战争对火炮战性能指标要求的日益提高, 身管服役工况愈加恶劣^[1-2]。火炮身管在弹丸

发射时, 内膛表面处于上千摄氏度的高温环境中, 表面层会出现严重的烧蚀现象^[2-3], 包括热相变、热

收稿日期: 2024-09-23

修回日期: 2024-10-23

作者简介: 孙慧贤(1999—), 女, 硕士, 研究方向为武器系统理论与技术, email: 744485874@qq.com

通信作者: 卢旭东, 男, 教授, 博士, 研究方向为耐热耐腐蚀合金和涂层开发, email: lxd_8181@163.com

基金项目: 辽宁省应用基础研究计划(2022JH2/101300006)

引用信息: 孙慧贤, 卢旭东, 迟百城, 等. 电弧离子镀铬涂层对钢 1 000 °C 氧化行为的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 96-100, 112.

Sun Huixian, Lu Xudong, Chi Baicheng, et al. Arc ion chromium plating coatings on steel oxidation at 1 000 °C behavior[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 96-100, 112.

化学反应、软化和融化等^[4], 这些现象会降低身管钢的硬度和强度, 甚至改变其综合性能, 使其更容易发生变形和破坏, 影响火炮的性能, 导致身管服役寿命减低^[5-7]。为延长身管使用寿命, 在身管内膛表面涂敷耐烧蚀涂层是经验证行之有效的方 法之一^[8-13], 研究发现金属Cr物理、化学性能稳定, 被广泛应用于防护膜层的制备^[14]。此外, Cr在高温环境中生成的 Cr_2O_3 能够承受热冲击^[15], 具有优异的耐高温、耐腐蚀和耐磨损性能^[16]。因此, 将其用作身管内膛的防护膜层, 能够大幅提高身管钢的抗高温及耐磨损性能。近年, 物理气相沉积技术备受关注, 主要包括电镀技术、磁控溅射技术、电弧离子镀技术、化学气相沉积技术, 相较于其他技术, 电弧离子镀技术所制备的膜层致密均匀与基体结合紧密, 且沉积速率快、绕射性好, 施镀过程中无Cr离子污染^[17-18], 满足绿色环保的需求^[19], 因此电弧离子镀技术得到长足的发展, 备受青睐^[20]。

据此, 本实验采用电弧离子镀技术在身管钢表面制备Cr涂层, 并对钢和Cr涂层进行1 000 °C高温氧化实验, 研究和分析钢和Cr涂层的高温氧化行为, 为Cr涂层性能开发与应用提供理论和实验依据。

1 实 验

1.1 预处理阶段

采用线性切割技术将身管钢切割成20 mm×10 mm×1.5 mm片状试样。钢的化学成分为0.4 wt.% C、0.41 wt.% Mn、0.25 wt.% Si、1.28 wt.% Cr、3.14 wt.% Ni、0.037 wt.% Mo、0.20 wt.% V、0.001 wt.% S、0.012 wt.% S、余量为Fe。将片状试样用800[#]、1500[#]、2000[#]水磨砂纸研磨至表面平整, 无明显压痕, 然后用粒度为2.5 μm的 Al_2O_3 研磨膏抛光至表面无划痕, 再用无水乙醇超声波清洗5 min, 吹干备用。

1.2 膜层的制备

依据身管钢和Cr的特性选取合适的工艺参数。采用兰州真空设备有限责任公司生产的DH-7型弧离子镀膜机在处理后的钢试样表面制备Cr涂层。工艺参数: 偏压300V; 弧电压220V/20 A; 磁场30 A; 背底真空度 3×10^{-3} Pa; 靶基间距100 mm; 转速5 r/min; 真空室温度150 °C~250 °C; 气体分压0.1 Pa。

1.3 纳米压痕实验

使用美国安捷伦科技公司生产的Z420型号纳米压痕仪进行力学测试实验, 其中硬度 H 高低是衡量材料的硬软, 弹性模量 E 大小衡量材料抗变形能

力的好坏。为确保数据的准确可靠, 深度设为Cr涂层氧化层厚度的1/3, 即1 000 nm, 并测试5个点并取得平均值。

1.4 高温氧化实验

使用学校自制高温氧化炉进行高温氧化实验, 实验前将氧化炉在1 000 °C预热2 h。将钢试样和涂层试样放置煅烧至恒重的坩埚中, 然后将盛有试样的坩埚放入氧化炉, 在1 000 °C保温10 min, 将坩埚取出, 空冷至室温, 此为一个循环, 共循环12次。

1.5 结构组织表征

使用荷兰帕纳科公司研制的X射线衍射仪(XRD)对试样表面氧化产物进行物相分析, 辐射源Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 28$), 扫描速度3°/min, 步长0.05°, 扫描范围在10°~90°; 使用德国蔡司公司研制的Gemini 1型号扫描电镜(SEM/EDAX)对试样表面氧化产物及横截面进行形貌观察和成分分析, 为保证横截面制备过程中表面氧化产物的完整性, 在磨制前在试样表面进行镀镍处理。

2 结果与讨论

2.1 硬度与弹性模量

钢与Cr涂层1 000 °C高温循环氧化后的表面硬度 H 和弹性模量 E , 见表1。钢的平均硬度2.01 GPa, 平均弹性模量为74.5 GPa, Cr涂层的平均硬度为8.38 GPa, 平均弹性模量为137.5 GPa, Cr涂层的硬度较钢提高了317.2%, Cr涂层的弹性模量较钢提高了84.6%。

表 1 钢和 Cr 涂层的纳米力学性能

Tab.1 Nanomechanical properties of steel and Cr coating

测点	Cr 镀层		钢	
	H/GPa	E/GPa	H/GPa	E/GPa
1	3.4	96.9	0.02	0.6
2	11.42	161.5	2.13	83.4
3	8.37	137.5	2.04	69.8
4	11.57	164.5	2.91	133
5	7.14	127.1	2.93	85.8
平均值	8.38	137.5	2.01	74.5

2.2 涂层试样组织形貌

涂层试样的表面和横截面形貌及其元素分布。

钢表面经电弧离子镀涂敷Cr涂层后, 表明无明显裂纹, 如图1(a)所示, 呈凹凸不平的形貌特征, 局部有少量尺寸约2~5 μm突起物, 其产生原因主要

为电弧放电产生的热量导致靶材区域熔化,金属液滴沉积在薄膜表面,增强了涂层的粗糙度、耐磨性能等。如图1(a)中箭头所示;Cr涂层厚度约30 μm ,涂层结构致密内部无裂纹,与基体结合良好,如图1(b)所示;经EDAX分析,涂层中仅含有Cr元素,涂层与钢基体间无元素互扩散现象,如图(c)和(d)所示。

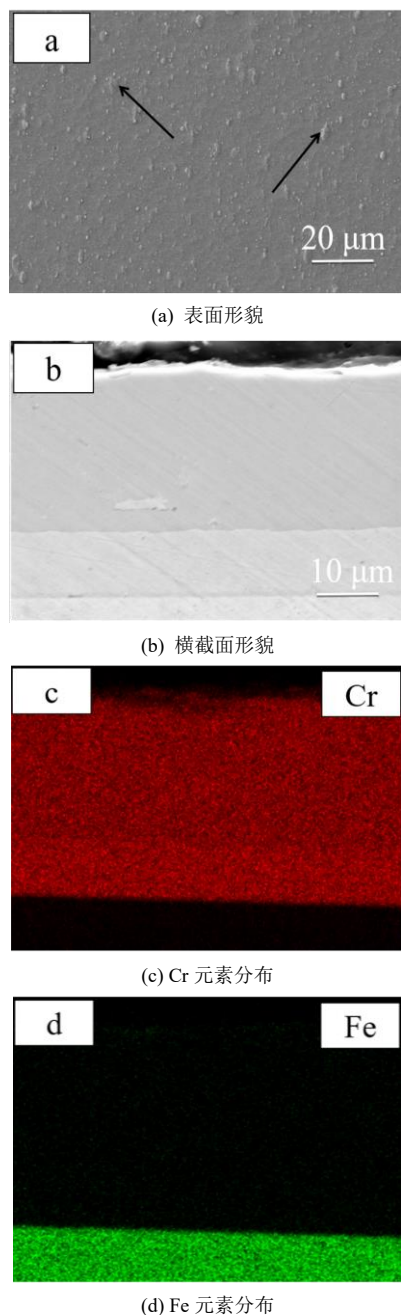


图1 电弧离子电镀 Cr 涂层组织形貌及元素分布

Fig.1 Organizational morphology and elemental distribution of Cr coating by electric arc ion plating

2.3 高温氧化产物

图2为钢和涂层经1 000 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化循环12次后的XRD图谱。由图2(a)可以看出,钢表面生成较多的氧化物,其产物主要为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ;涂层表面仅生成了单一的 Cr_2O_3 氧化产物,如图2(b)所示。

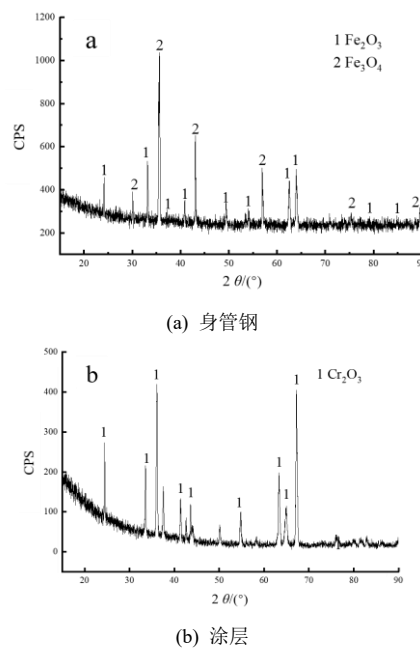


图2 身管钢和涂层 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 氧化循环 12 次后 XRD 图谱

Fig.2 XRD profile of barrel steel and coating after oxidation cycles at 1 000 $^{\circ}\text{C}$ for 12 times

2.4 身管钢和涂层氧化后表面形貌和成分分析

图3为钢和涂层经1 000 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化循环12次后的表面形貌。由图3可以看出,身管钢和Cr涂层经高温氧化后表面生成的氧化物膜形貌存在明显差异。

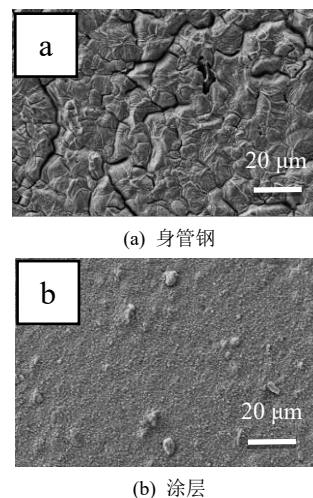


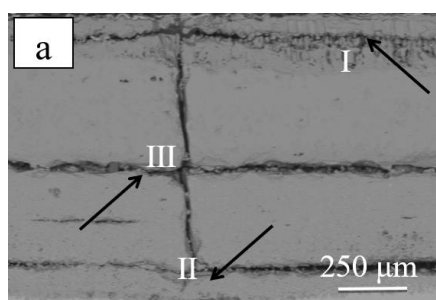
图3 身管钢和涂层 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 氧化循环 12 次后表面形貌

Fig.3 Surface morphology of barrel steel and coating after oxidation cycles at 1 000 $^{\circ}\text{C}$ for 12 times

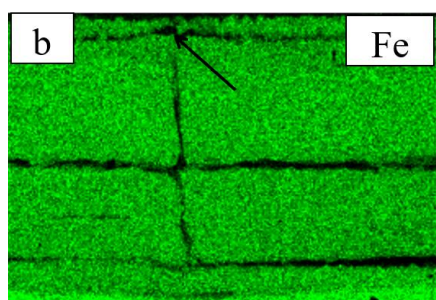
钢试样表面完全被氧化物膜覆盖,且裂纹交错将氧化物膜分割成一个个块状区域,如图3(a)所示;经EDAX分析表面氧化物膜富含Fe、O元素,其中Fe元素含量为65.27%,O元素含量为34.73%,结合XRD分析可知氧化物膜是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 组成的混合氧化物。研究表明,合金氧化生成氧化物后体积发生膨胀,使得氧化物膜中产生热应力;同时合金表面生成的不同氧化物由于热膨胀系数不同,氧化物间也将产生压应力;此外,实验采取循环氧化方式进行,试样频繁经历冷热交替,导致氧化物膜急剧收缩膨胀。随循环氧化次数增加,氧化物膜间的应力和收缩膨胀不断加剧,导致氧化物膜发生开裂,甚至剥落。涂层试样表面生成了细小的氧化物颗粒,并形成了均匀致密的氧化物膜,经EDAX分析富含Cr、O元素,其中Cr元素含量为66.73%,O元素含量为33.27%。经与身管钢试样表面氧化物膜相比较发现,Cr涂层在1 000 °C高温循环氧化后,氧化膜并无明显裂纹,说明氧化膜的防护性能良好,并无失效,膜层防护效果显著。

2.5 身管钢和涂层氧化后横截面形貌和成分分布

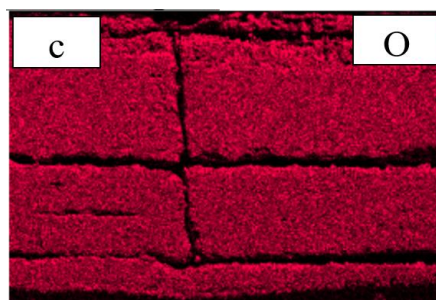
图4为身管钢试样1 000 °C高温氧化循环12次后的氧化物膜横截面相貌及元素分布。由图4(a)可见,身管钢试样经高温氧化后表面覆盖的氧化物厚度约470 μm ,富含O和Fe元素,如图4(b)和4(c)所示,经EDAX分析横截面区域Fe元素含量为81.74%、O元素含量为18.26%。



(a) 截面形貌



(b) Fe 元素分布



(c) O 元素分布

图 4 身管钢 1 000 °C 氧化循环 12 次后横截面形貌及成分分布

Fig.4 Cross-section morphology and composition distribution of barrel steel after oxidation cycles at 1 000 °C for 12 times

氧化物膜内部存在纵横相交、辨别度较高的裂纹,依据特征氧化物膜可分为三层,靠近表面为外氧化层,标注为层I;靠近基体的为底层,标注为层II;外层和底层间为中间层,标注为层III,如图4(a)所示。外氧化层厚度约40 μm ,内部无明显横向裂纹,与中间层氧化物间存在明显的裂纹分层现象,且存在纵向贯通裂纹,并发生翘起,如图4(b)中箭头所示;底层氧化物与基体结合紧密,仅局部有裂纹空洞,厚度约50 μm ,但与中间层氧化物间有明显的裂纹分层,如图4(a)中箭头所示;中间层氧化物厚度约360 μm ,内部存在清晰可辨呈断裂状态的纵横裂纹,其中纵向裂纹贯穿整个中间层,且局部区域有长度约250 μm 的连续裂纹存在。研究表明,钢氧化初期依据热力学和动力学因素Fe元素发生氧化,生成铁氧化物,随氧化时间延长空气中的 O_2 沿氧化物间孔隙向基体扩散,与Fe元素相遇发生氧化反应,导致氧化膜增厚,同时氧化膜内应力增加,引起氧化膜开裂、翘起,甚至产生贯穿性裂痕,为 O_2 向基体扩散提供了通道,进而引起裂痕进一步扩大,与截面形貌观察一致。

图5为Cr涂层试样1 000 °C高温氧化循环12次后氧化物膜横截面相貌及元素分布。由图5(a)可见,涂层氧化后表面生成厚度约3 μm 氧化物膜层,氧化膜结构致密与Cr涂层间无明显缝隙,结合紧密,同时氧化物膜内部没有观察到裂痕存在;此外Cr涂层内部没有氧化物生成,同时也没有发现钢基体中的Fe元素向Cr涂层扩散现象,表明高温氧化过程中Cr涂层对钢基体具有明显保护作用。由于涂层中仅含有单一元素Cr,氧化期间仅元素Cr与 O_2 发生反应生成 Cr_2O_3 ,在涂层表面生成 Cr_2O_3 氧化物膜,由于 Cr_2O_3

颗粒细小(如图3(b)所示)有效填补了 Cr_2O_3 间缝隙,使 Cr_2O_3 氧化物膜呈现致密的结构特征,阻挡了空气中 O_2 向Cr涂层内部扩散,致使氧化相同时间Cr涂层表面氧化物膜的厚度远小于身管钢表面氧化物膜的厚度。

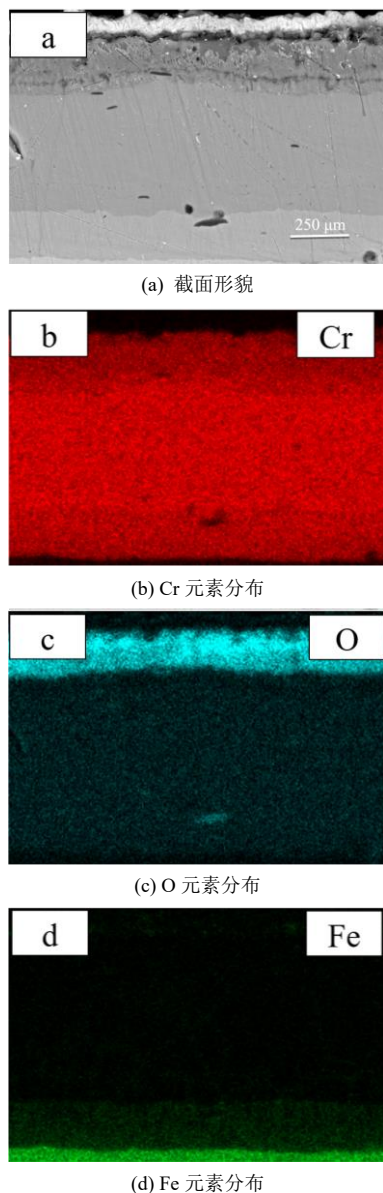


图5 涂层 1 000 °C氧化循环 12 次后横截面形貌及成分分布

Fig.5 Cross-section morphology and composition distribution of coating after oxidation cycles at 1 000 °C for 12 times

3 结论

(1) 氧化期间钢表面形成厚度约470 μm的氧化物膜,氧化物内部产生了纵横相交的裂纹,其中横

向裂纹使氧化物膜出现分层现象,纵向裂纹贯穿氧化物膜直达基体,裂纹的产生导致钢的抗高温氧化性能下降。

(2) Cr涂层的硬度较钢基体提高了317.2%,Cr涂层的弹性模量较钢提高了84.6%。高温氧化后的Cr涂层仍具有更高的硬度和更优异的抗变形能力。Cr涂层经高温氧化表面形成致密的氧化膜,厚度约3 μm,氧化物膜表面和内部无明显裂纹生成,与涂层结合紧密,有效的阻挡了氧化进行,防护效果显著。

参考文献

- [1] 宋彦明, 温钢柱, 张杰. 大口径火炮身管寿命提升技术探讨[J]. 装备环境工程, 2022, 19(7): 1-9.
- [2] 胡士廉, 吕彦, 胡俊. 高强韧厚壁炮钢材料的发展[J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(6): 108-112.
- [3] 黄进峰, 张津, 陈俊宇, 等. 火炮身管失效机理与炮钢的发展[J]. 火炮发射与控制学报, 2023, 44(1): 10-18.
- [4] 李建普, 卢旭东, 陈玉. 船用钛合金及铬涂层抗烧蚀性能研究[J]. 科技创新与应用, 2024, 14(15): 65-69.
- [5] 付佳维, 李延泽, 陈诗雨, 等. 大口径火炮身管损伤机理及寿命提升方法综述[J]. 装备环境工程, 2022, 19(7): 10-17.
- [6] 薛剑博. 关于火炮身管烧蚀磨损与寿命问题的研究[J]. 科技与企业, 2016(7): 209-211.
- [7] 罗天放, 陈荣刚. 火炮身管寿命理论预测方法[J]. 兵工自动化, 2018, 37(6): 28-32.
- [8] 焦贵伟, 胡朝根. 火炮身管寿命评估预测[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(5): 66-69.
- [9] 王栋. 磁控溅射 CrAlN 保护涂层制备工艺及其性能研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2024.
- [10] 郭策安, 蒋鑫, 冯小亮, 等. 温度对炮钢表面镀铬层摩擦磨损性能的影响[J]. 热加工工艺, 2023, 52(22): 11-14.
- [11] 李彩燕, 郭策安, 柳泉, 等. 磁控溅射制备钼铬非晶态合金涂层及其性能研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2022, 41(2): 31-36.
- [12] 蒋鑫. 镀铬炮钢磨损与烧蚀机理研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2022.
- [13] 李彩燕. 真空磁控溅射钼铬合金涂层的制备和性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2022.
- [14] 王曦, 朱春明, 金浩, 等. 炮钢表面电火花沉积 NiCrAlY 涂层的氧化行为[J]. 沈阳理工大学学报, 2021,

下转 112 页