

激光离散预处理钢基铬层的功能梯度界面效应

李怀学¹ 陈光南² 巩水利¹

¹ 北京航空制造工程研究所高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024
² 中国科学院力学研究所, 北京 100080

摘要 为揭示激光离散预处理对镀铬身管的延寿机制, 研究了激光离散预处理钢基铬层的功能梯度界面(FGI)效应。结果表明, 激光离散预处理使钢基体表层形成周期性梯度结构, 初始镀铬层遗传了激光离散预处理基体表层的周期性梯度组织特征。FGI 层因激光离散预处理在钢基体/铬层间形成, 该 FGI 层可降低基体/铬层间的硬度梯度, 大幅提高铬层的抗腐蚀剥落能力。

关键词 激光技术; 铬层; 身管; 激光离散处理; 功能梯度界面

中图分类号 TN249; TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0303005

Functionally Graded Interface Effects of Chromium Electrodeposits with a Laser-Discretely Treated Steel Substrate

Li Huaixue¹ Chen Guangnan² Gong Shuili¹

¹ Science and Technology on Beam Power Processes Laboratory, AVIC Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China
² Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract The functionally graded interface (FGI) effects of a laser discretely treated steel substrate and Cr electroplate are investigated in order to reveal the mechanism that the service life of the chromium coated gun tubes is increased by laser discretely pre treating. The results show that a periodically graded structure is created on the surface layer of steel substrates due to laser discretely pre treating, and the periodically graded microstructural characteristics are inherited by the initially deposited chromium layer. Thus, there is an FGI layer between steel substrates and Cr coatings. The FGI layer can decrease the hardness gradient, and largely improve the corrosive spallation resistance of Cr electrodeposits.

Key words laser technique; chromium coatings; gun tube; laser discretely treating; functionally graded interface

OCIS codes 140.0140; 350.0350; 140.3390

1 引言

身管是机枪、火炮等常规武器的关键部件, 其主要功能为赋予弹丸一定的初速和射向。射击时, 身管内膛不仅承受火药燃气的高温(3000 °C)、高压(350 MPa)、冲刷(800 m/s)和化学腐蚀作用, 而且还受到弹丸导转侧的挤压和磨损作用, 其工况极端恶劣^[1,2]。随着射击发数的增加, 在复杂的热-机械-化学腐蚀反复作用下, 身管内膛的表面逐渐被烧蚀磨损^[3~5]。当烧蚀磨损累积到一定程度时, 身管内

膛尺寸及几何形状的变化致使弹丸的初速、射程和射击精度等弹道性能恶化, 并最终导致身管完全丧失必要的战术技术性能, 直至寿命终止。

由于铬层具有抗烧蚀、耐磨损、摩擦系数低和制造成本低廉等优点, 电镀铬仍是提高身管寿命的主要措施。但随着现代战争对大口径机枪、火炮等身管武器技战术指标(如射程、初速和射击精度等)要求的不断提高, 镀铬身管的寿命问题依然非常突出^[6~12]。在高温、高压、强腐蚀及复杂的机械载荷

收稿日期: 2010-08-04; 收到修改稿日期: 2010-10-27

基金项目: 国防重点实验室基金(2009319)资助课题。

作者简介: 李怀学(1977—), 男, 博士, 工程师, 主要从事激光表面改性和快速制造技术及装备等方面的研究。

E-mail: lhx1022@126.com

工况下, 镀铬层在服役过程中过早地开裂或局部剥落的失效问题长期以来未能有效地解决。近期, 钢基体激光离散预处理后镀铬复合技术被提出并成功地解决我国某型号镀铬身管寿命的长期不达标的关键技术难题, 并对其延寿机理进行了大量基础研究^[13-18]。基于前期研究基础, 本文从功能梯度界面的角度进一步阐述其延寿机理。由于激光处理钢基体已进行过大量研究^[19,20], 本文研究结果对推广激光复合涂层技术具有重要意义。

2 实验材料、方法及设备

身管内膛的激光离散处理及镀铬后示意图如图 1 所示。身管基体材料为调质状态的 30CrNi2MoVA 钢, 在未射击镀铬身管的激光离散处理截取试样。镶嵌试样后, 利用不同粒度型号的耐水砂纸研磨, 随后机械抛光。利用改良的 Murakami 试剂^[21] [其主要成分为:

$K_3Fe(CN)_6, NaOH$ 和 H_2O] 和硝酸乙醇溶液分别腐蚀镀铬层和激光处理基体。利用光学显微镜和 FEI Sirion 400NC 扫描电镜观察界面特征, 利用 MH-6 显微硬度计测试了其相应的硬度值, 其载荷为 0.49 N。

为揭示镀铬预处理对实际身管内膛激光离散处理钢基体表面形貌的影响, 提出利用涂层溶解法揭示基体的表面形貌特征。众所周知, 当均质固体浸泡在腐蚀溶液中时, 固体的边缘部分往往被优先溶解去除。当基体/涂层复合结构浸泡在涂层的溶解液中时, 涂层的边缘部分将优先被溶解去除。涂层溶解前后, 涂层/基体复合结构的几何模型图如图 2 所示。这里将上述现象称为涂层的溶解边缘效应。由图可知, 利用涂层溶解边缘效应可有效揭示镀覆前基体表层的离散结构形貌, 特别是预处理基体后的表面结构形貌特征。

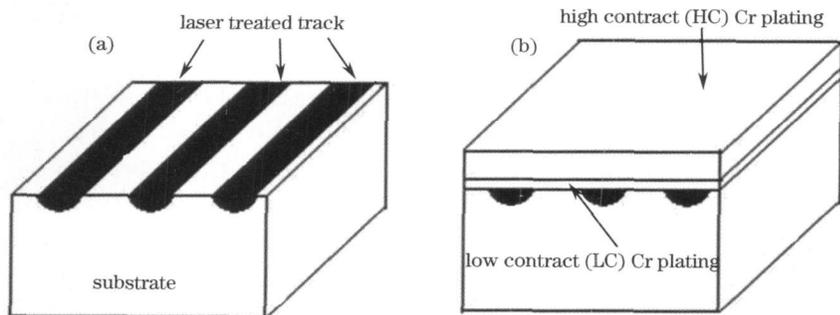


图 1 基体激光离散处理(a)和镀铬层(b)制备示意图

Fig. 1 Schematic of substrate laser discrete treating (a) and chromium electroplating (b)

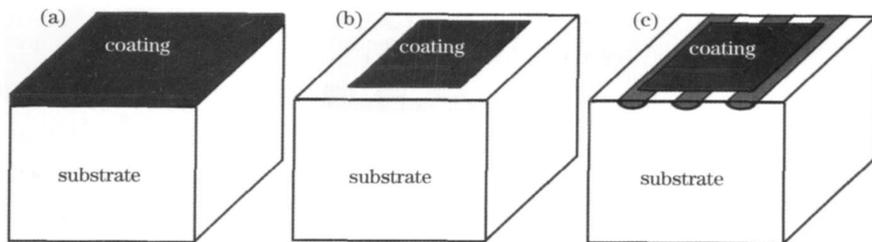


图 2 涂层溶解(a)前,(b)后和(c)基体/涂层结构的几何示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of a substrate/coating system (a) before, (b) after and (c) dissolving of coatings

为理解激光离散处理基体对镀铬层界面的影响, 利用溶解基体法制备初始镀铬层, 揭示基体表层组织结构对初始镀铬层的组织结构的影响。初始镀铬层的制备示意图如图 3 所示。首先制备激光离散预处理钢基铬层薄片, 并在丙酮中清洗去除油脂; 然后利用硝酸乙醇溶液(体积比为 1:3)溶解去除薄片的钢基体; 最后利用超声波在乙醇中清洗试样。

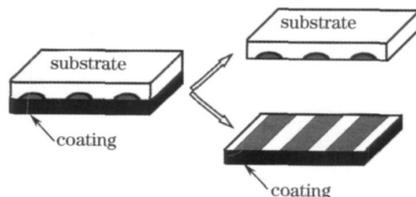


图 3 初始镀铬层的制备示意图

Fig. 3 Preparing schematic of initial Cr layer

在腐蚀介质条件下, 涂层的抗剥落能力与其界

面耐腐蚀性、结合性能密切相关。由于身管铬层的剥落与其界面受火药气体的腐蚀有关, 研究激光离散预处理钢基体铬层的抗腐蚀剥离能力可定性地理理解其界面耐腐蚀性、结合性能的好坏。利用超声溶解腐蚀剥落法评价激光离散预处理基体对镀铬层的耐腐蚀剥落性的影响^[18]。

3 结果及讨论

3.1 截面特征

图4显示了激光离散预处理钢基铬层的截面特征。铬层由两层组成, 其中底层为低收缩性铬(LG-Cr), 顶层为高收缩性铬(HC-Cr); LG-Cr具有较短的微裂纹, 其厚度为30 μm左右; HC-Cr具有较长的微裂纹, 其厚度约为150 μm; 这些微裂纹都镶嵌在铬层中, 并未贯穿整个铬层的厚度。基体表层因激光离散处理形成介观周期性结构, 且“月牙”状激光处理带组织具有梯度分布特征, 这样, 激光离散预处理钢基体铬层具有周期性多层梯度复合结构。

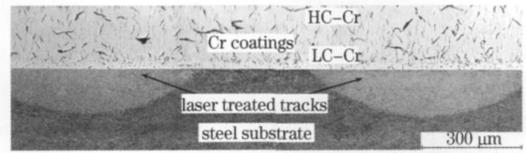


图4 激光离散预处理钢基铬层的截面特征

Fig. 4 Optical microscope views of cross sectional Cr coatings with laser discrete treated steel substrate

3.2 硬度特征

图5给出了激光离散预处理钢基铬层的硬度沿涂层厚度方向的分布特征, 图5(a)给出显微硬度的测试位置示意图, 其中激光处理区的硬度是沿其中心线分布的。顶层HC-Cr的硬度约为960 HV, 底层LG-Cr的硬度约为670 HV; 原始基体的平均硬度为340 HV左右。原始基体与铬层间硬度之差高达300 HV以上, 其界面附近的硬度发生突变。激光处理带的最高硬度约为650 HV, 且其硬度沿着涂层厚度方向呈梯度分布。因此, 激光预处理缓解了基体/铬层间的硬度梯度。

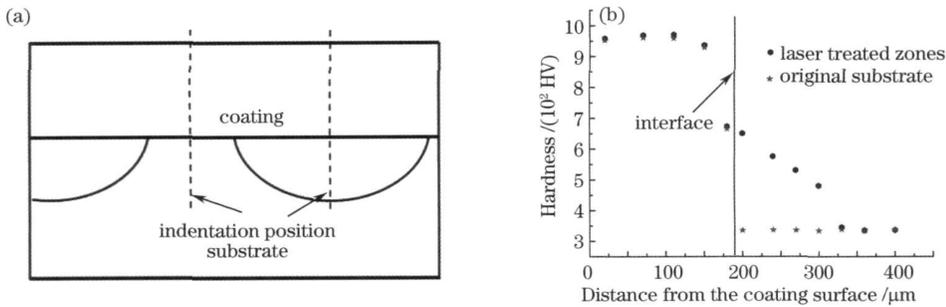


图5 激光离散预处理钢基铬层的硬度特征

Fig. 5 Hardness features of Cr coating with laser discrete treated steel substrate

3.3 基体表面特征

为揭示激光离散预处理对基体表层结构的影响, 图6给出溶解部分铬层后激光离散预处理(LS)

和无激光处理试样(NLS)的表面形貌特征。由图可知, 无论基体是否经过激光处理, 由于溶解边缘效应, 铬层的边角缘部分均优先被溶解去除, 并暴露出边缘附近的基体。与无激光处理基体表层相比, 激光离散处理基体表面呈现周期性结构特征, 它是由激光相变硬化区、过渡区、原始基体组成。这3个区域形貌差异与其组织、耐蚀性以及镀前处理工艺密切相关。

3.4 初始镀铬层特征

图7显示去掉基体后NLS和LS基体所对应的初始镀铬层的特征。由图可知, 无激光处理钢基体上初始镀铬层的组织形态相对较均匀一致, 这是由钢基体的表面组织结构及形貌特征所导致的。激光离散处理钢基体所对应的初始镀铬层呈现周期性梯度特征。

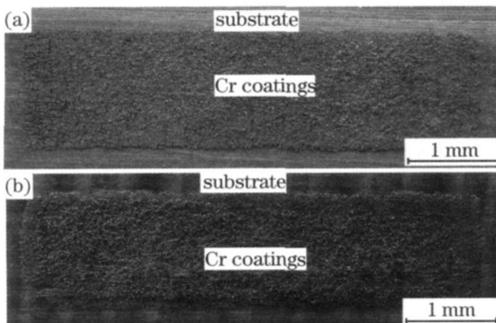


图6 溶解部分铬层后NLS(a)和LS(b)样品的表面形貌
Fig. 6 SEM micrograph of surface features of NLS (a) and LS (b) samples after dissolving partial Cr

图 8 给出图 7(b) 中 A, B, C 3 个区的二次电子像和选区能谱图, 其中 A, B, C 条带区域分别对应着激光相变硬化区、过渡区和原始基体。由图可知, 初始镀铬层的表面未残留钢基体, 且初始镀铬层由周期性条带组成, 即 A 条带, 关于 A 条带成对称分布的 2 条 B 条带, C 条带。该组织及形貌特征恰恰遗传了镀铬前激光离散处理钢基体表面的周期性结构特征[如图 6(b)]。A 条带与 B 条带之间组织结构呈梯度过渡, 这与基体激光处理区的组织梯度分布

相一致; B 条带与 C 条带之间组织分界线泾渭分明, 这与基体激光处理区/原始基体间交界处组织特征相一致。此外, A 条带表面光滑平整; B 条带表面含有许多尺寸不均的颗粒; C 条带表面含有许多微小“凸胞”以及细小颗粒。由于铬层在相同的电镀工艺条件下制备, 初始镀铬层 A, B 和 C 条带组织及形貌的显著差异正是由激光离散处理钢基体的激光相变硬化区、过渡区和原始基体表层不同的组织、形貌以及物理化学性能所导致的。

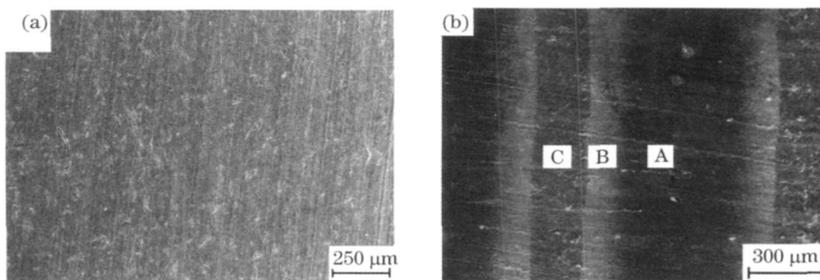


图 7 初始镀铬层的表面宏观特征。(a) 无激光处理, (b) 激光处理

Fig. 7 Surface features of the initial Cr layer. (a) noir laser treating, (b) laser treating

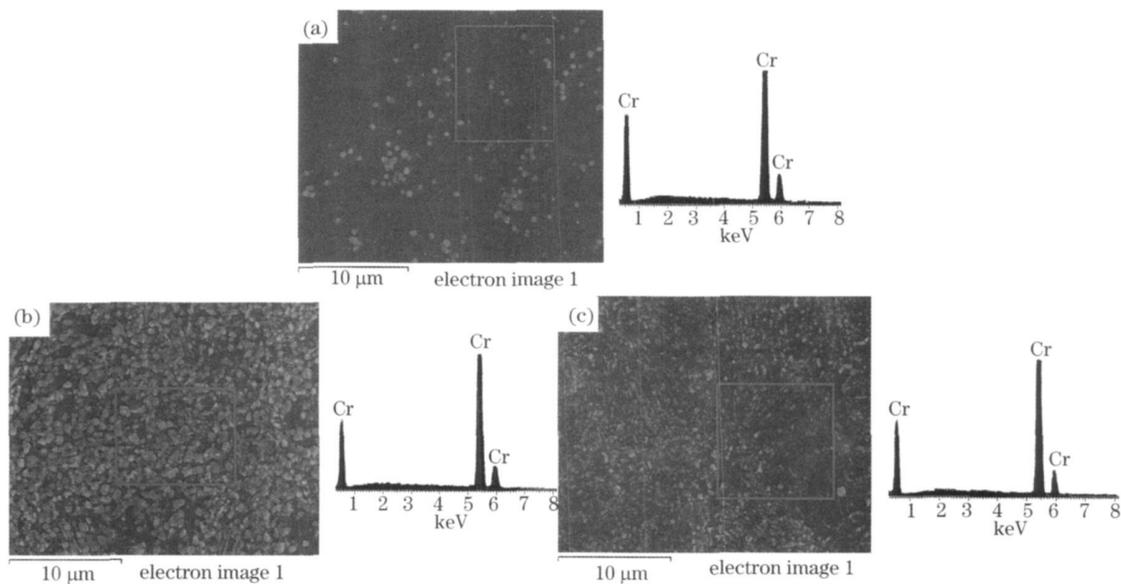


图 8 图 7(b) 中 A (a), B(b), C(c) 区的二次电子像和选区能谱图

Fig. 8 Second electron images and selected area surface scanning energy spectrums of the marked A (a), B (b) and C(c) like strip zones in Fig. 7(b)

3.5 耐腐蚀剥落性

图 9 显示了 LS 和 NLS 的铬层腐蚀剥离面积百分比随超声腐蚀时间的变化特征。在其他条件相同情况下, 在超声腐蚀的前期, 两者的腐蚀剥离面积百分比差距比较小。这是因为由于腐蚀时间较短, 铬层比较厚, 超声空化的“杠杆效应”难以导致铬层与基体剥离。随着超声腐蚀时间的延长, 铬层的边

缘变薄, 且铬层腐蚀液通过贯穿性裂纹到达并腐蚀界面, 超声空化作用加速其剥离, LS 和 NLS 铬层的腐蚀剥离面积百分比差值逐渐增大。因而, 无激光处理铬层易于被腐蚀剥离去除。这样, 周期性梯度界面层大幅提高激光离散预处理钢基体铬层的界面耐腐剥离性能。

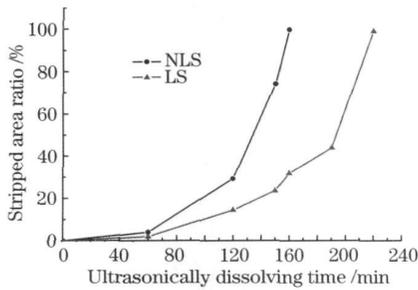


图9 LS和NLS铬层的剥落面积比

Fig.9 Stripped area ratio of Cr electrodeposits of LS and NLS samples

3.6 讨论

根据以上结果可知,从横截面、基体表面和初始镀铬层3个角度可有效揭示激光离散预处理钢基铬层的功能梯度界面特征。由于基体激光相变硬化区、过渡区和原始基体的组织结构及物理化学性能差别较大,镀铬预处理(如酸洗和阳极活化等)导致3个区域呈现不同的表面形貌,即激光离散处理钢基体呈现周期性形貌特征。根据电镀理论^[22],初始镀铬层的组织结构主要由电镀工艺参数和基体表面的性质状态所决定。当电镀工艺参数相同时,基体表面的性质状态将对铬原子的沉积过程及铬层的组织结构起决定性作用。正是激光离散处理钢基体表面的周期性梯度结构导致周期性梯度界面层在基体/铬层间形成,即激光离散预处理导致钢基体/铬层间界面复合材料形成。该周期性梯度界面与大幅度提高我国某型号镀铬身管的寿命密切相关。除缓解基体/铬层间性能失配和提高耐腐蚀剥落能力外,该周期性梯度界面层对涂层的服役行为产生重要影响。

4 结论

1) 激光离散预处理使钢基体表层形成周期性梯度结构,激光处理区缓解基体/铬层间硬度梯度;镀铬前酸洗、活化等工序使钢基体的激光处理区、过渡区、原始区呈现不同的表面形态特征。

2) 初始镀铬层遗传激光离散预处理钢基体表面的周期性梯度特征;激光离散预处理诱致功能梯度界面在钢基体/铬层间形成;该功能梯度界面层可提高铬层的界面耐腐剥离性能。

3) 利用选择性溶解法可有效揭示激光离散预处理钢基铬层的功能梯度界面特征;该功能梯度界面与大幅度提高我国某型号镀铬身管的寿命密切相关。

参考文献

- Zhang Xifa, Lu Xinghua. Interior Ballistics of Cannon Erosion [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001
- 张喜发, 卢兴华. 火炮烧蚀内弹道学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001
- Zhuo Huiru. Collections of Essays about Prediction of Gun Tube Service Life [M]. Beijing: 208 Institute of China Weapon Industry, 1996
- 卓穗如. 机枪枪管寿命预测技术论文集[M]. 北京: 中国兵器工业第二零八研究所, 1996
- J. H. Underwood, A. P. Parker, G. N. Vigilante *et al.*. Thermal damage, cracking and rapid erosion of cannon bore coatings[J]. *J. Pressure Vessel Technology*, 2003, **125**(3): 299~304
- J. H. Underwood, G. N. Vigilante, C. P. Mulligan *et al.*. Thermomechanically controlled erosion in army cannons: a review [J]. *J. Pressure Vessel Technology*, 2006, **128**(2): 168~172
- J. H. Underwood, G. N. Vigilante, C. P. Mulligan. Review of thermomechanical cracking and wear mechanisms in large caliber guns[J]. *Wear*, 2007, **263**(7-12): 1616~1621
- P. J. Cote, M. E. Todaro, G. Kendall *et al.*. Gun bore erosion mechanisms revisited with laser pulse heating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163**164: 478~483
- P. J. Cote, S. L. Lee, M. E. Mark *et al.*. Application of laser pulse heating to simulate thermomechanical damage at gun bore surfaces[J]. *J. Pressure Vessel Technology*, 2003, **125**(3): 335~341
- E. Petipas, B. Campion. Crack propagation in a gun barrel due to the firing thermomechanical stresses[J]. *J. Pressure Vessel Technology*, 2003, **125**(3): 293~298
- A. Hameed, R. D. Brown, J. G. Hetherington. Numerical analysis of the effect of machining on the depth of yield, maximum firing pressure and residual stress profile in an autofrettaged gun tube[J]. *J. Pressure Vessel Technology*, 2003, **125**(3): 342~346
- I. A. Johnston. Understanding and predicting gun barrel erosion [R]. Edinburgh: Weapons Systems Division, DST OTR 1757, Australia, 2005
- S. Sopok, C. Rickard, S. Dunn. Thermal-chemical-mechanical gun bore erosion of an advanced artillery system part one: theories and mechanisms[J]. *Wear*, 2005, **258**(F4): 659~670
- S. Sopok, C. Rickard, S. Dunn. Thermal-chemical-mechanical gun bore erosion of an advanced artillery system part two: modeling and predictions[J]. *Wear*, 2005, **258**(F4): 671~683
- Chen Guangnan, Luo Gengxing, Zhang Kun *et al.*. A new methods improving the service life of chromium plated gun tube [J]. *Acta Armamentaria*, 2003, **24**(suppl.): 6~10
- 陈光南, 罗耕星, 张坤等. 提高镀铬身管寿命的激光强化新方法[J]. 兵工学报, 2003, **24**(suppl.): 6~10
- Zhang Guoxiang, Chen Guangnan, Zhang Kun *et al.*. The mechanical mechanism study on prolonging life of chromium plated gun bore through laser discrete pretreatment [J]. *Acta Armamentaria*, 2006, **27**(6): 978~983
- 张国祥, 陈光南, 张坤等. 激光离散预淬火基体镀铬身管延寿的力学机理研究[J]. 兵工学报, 2006, **27**(6): 978~983
- Xu Xiangyang, Zhang Kun, Chen Guangnan *et al.*. Influence of laser hardening substrate on microstructure and bonding of electroplating chromium coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3): 413~418
- 徐向阳, 张坤, 陈光南等. 激光硬化基体对镀铬层组织和结合的影响[J]. 中国激光, 2006, **33**(3): 413~418
- Chen Xuejun. Effects of Heat Loading on Cracking and Spalling of Cr Coatings in Gun Tube [D]. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2007
- 陈学军. 热载荷对身管内膛铬层开裂与剥落的影响研究[D]. 北

- 京: 中国科学院力学研究所, 2007
- 17 Wu Chenwu. Mechanical Mechanism on Effects of Laser Discretely Quenched Substrate on Coating and Interface Destructive Behavior [D]. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2007
- 吴臣武. 激光离散淬火基体影响涂层及界面破坏行为的力学机制[D]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2007
- 18 Li Huaixue. Mechanism of Service Life Improvement of Laser Discretely Treated Cr Plated Gun Tube [D]. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2008
- 李怀学. 激光离散预处理镀铬身管的延寿机制研究[D]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2008
- 19 Yu Gang, Wang Henghai, He Xiuli. Laser surface hardening using determined intensity distribution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 480~ 486
- 虞 钢, 王恒海, 何秀丽. 具有特定光强分布的激光表面硬化技术[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 480~ 486
- 20 Wang Zhitong, Yang Mingjiang, Shi Mao *et al.*. Surface strengthening of 45# steel by laser guided micro discharge[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2178~ 2181
- 王之桐, 杨明江, 石 茂等. 激光诱导微弧放电对 45# 钢的表面强化[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2178~ 2181
- 21 H. M. Jone, G. M. Kenez, J. Saiddington. Structural features of electrodeposited chromium [J]. *Plating*, 1965, **1**: 39~ 43
- 22 Huang Zixun, Wu Chunsu. Electroplating Theory [M]. Beijing: China Agriculture Mechanical Press, 1982
- 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论 [M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1982

2011 年《中国激光》“激光制造”专题 征 稿 启 事

激光制造技术是国家重点支持和推动的一项高新技术, 近年来在涉及国家安全、国防建设、高新技术产业化和科技前沿等领域已取得多项重大研究成果。《中国激光》在成功组织 2008 年、2009 年“激光制造”专题的基础上, 计划在 2011 年 6 月正刊(EI 核心收录)上推出第三期“激光制造”专题栏目, 现特向国内外广大专家学者征集“激光制造”方面原创性的研究论文, 旨在集中反映该领域最新的研究成果及研究进展。

征稿范围包括:

- 激光制备新材料技术
- 激光表面工程技术
- 激光连接技术
- 激光去除技术
- 激光直接制造技术
- 激光复合制造技术
- 激光微加工技术
- 激光纳米制造技术
- 激光器、光学元器件与加工系统
- 激光宏微观制造过程模拟、检测与控制技术
- 其他

特邀组稿专家:

钟敏霖 教授(《中国激光》常务编委) 清华大学机械工程系激光加工研究中心

E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn 010-62772993

截稿日期: 2011 年 3 月 18 日

投稿方式以及格式:

通过网上投稿系统(<http://www.opticsjournal.net/zgjj.htm>)直接上传稿件(留言中说明“激光制造”专题投稿), 详情请参见中国光学期刊网: www.opticsjournal.net。本专题投稿文体为中文, 其电子版请使用 MS-word 格式, 有任何问题请咨询马沂编辑, E-mail: mayi@sio.ac.cn; 电话: 021-69918427-802。

《中国激光》杂志社

2010-09-22