

钢基身管内镀铬层下的激光淬火 基体界面腐蚀与铬层剥落

张国祥^{1,2,3}, 张 坤¹, 陈光南¹, 罗耕星¹, 李怀学^{1,3}

1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2. 山东理工大学, 淄博 255000;
3. 中国科学院研究生院, 北京 100080

摘要:钢基身管镀铬层在高温腐蚀性气体中服役, 采用 YAG 激光器对身管内表面作螺旋线状离散淬火预处理后再电镀铬的复合工艺, 形成了基体界面呈激光淬火区/激光未处理区周期性变化的铬层/基体结构。对该身管进行高温腐蚀介质为火药气体的靶场实验。对实验后的基体界面腐蚀形貌与铬层剥落的关系研究表明: 次界面裂纹的形成是基体界面高温气体腐蚀的根本原因, 基体界面腐蚀的结果是形成基体烧蚀坑, 烧蚀坑上的铬层以断裂形式剥落。激光淬火预处理钢基体通过抑制次界面裂纹的形成避免了基体界面高温气体腐蚀损伤, 提高了铬层的抗剥落能力。

关键词:腐蚀; 铬层; 激光淬火; 基体界面; 剥落

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)06-0418-04

INTERFACIAL CORROSION AND SPALLSTION OF Cr-PLATED COATING ON A GUN BARREL STEEL SUBSTRATE PRE-TRATED BY LASER SPIRALY QUECHING

ZHANG Guo-xiang^{1,2,3}, ZHANG Kun¹, CHEN Guang-nan¹, LUO Geng-xing¹, LI Huai-xue^{1,3}

1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;

2. The Technology University of Shandong, Zibo 255000; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

ABSTRACT: To meet the technical requirement for service in hot corrosive gases environment of Chromium-plated coatings of gun barrel, a complex technology was developed to improve the performance of the coatings that YAG laser was used to pre-quench the inner surface of gun barrel in mode of helix and then chromium-coating was plated to fabricated the Cr-coating/ substrate structure with periodically dispersed substrate interface with laser quenched zones and original ones. Thereafter, the treated gun barrels were experienced for field firing test. The hot gasous environment is real firing gases. The analysis of corrosion morphology at interface of coating/ substrate shows that the main reason of hot gases corrosion of substrate at the interface is the sub-interfacial crack formation in the substrate, which may induce erosion hole at the initial cracks of substrate. Thereby Cr-coatings on the erosion hole would spall in mode of fracture. Laser pre-quenched substrate may surpress the interface corrosion damage by supressing the sub-interfacial crack forming, for this reason, the spallation resistance of Cr-coatings is enhanced.

KEY WORDS corrosion; Cr-coating; laser quenchin; substrate interface; spallation

由于铬的低摩擦系数和高熔点以及耐腐蚀等优点, 几十年来, 采用镀铬方法对炮钢身管基体进行防护成为提高其寿命的主要手段之一。然而, 铬层质地硬脆、易开裂, 开裂后形成的铬层表面裂纹进入基体, 导致铬层剥落, 失去对基体的

保护作用, 致使镀铬身管寿命急剧下降, 为此提高铬层的抗剥落能力成为镀铬身管延寿的关键难题之一^[1,2]。对 120 mm 加农炮实物解剖^[3]和利用脉冲激光器进行的热载荷模拟实验表明^[4~6]: 靠近界面的基体存在一个热影响层, 当铬层中的裂纹进入基体后, 热影响层内形成烧蚀坑。在烧蚀坑边缘处存在含有化学反应物的硫化铁白层和氧化铁灰层。J. H. Underwood^[7~9]等人利用界面剪滞力学模型分析了热环境下的铬层剥落机理, 建议在铬层和基体之间增加中间层以便提高铬层抗剥落能力。前者主要研究镀铬身管在高温气

收稿日期: 2006-05-22 初稿; 2006-08-08 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50471087, 50531060)

作者简介: 张国祥 (1963 -), 男, 博士生, 研究方向为涂层破坏力学。

Tel: 010-62547527 E-mail: zgx20021@sina.com

体环境下基体产生的化学反应物的问题,没有分析烧蚀坑的形成过程和有烧蚀坑情况下的铬层剥落机理;而后者从力学角度分析镀铬层剥落问题,但未考虑基体界面的高温气体腐蚀对铬层剥落的影响,忽略了烧蚀坑的存在。实际上,铬层的剥落起源于铬层表面裂纹进入基体^[1,2,7~9],铬层剥落后,高温火药气体通过已进入基体的裂纹对基体金属进行化学腐蚀^[3~6,10~11],被腐蚀掉的基体架空了铬层,铬层失去基体的支撑,最后铬层剥落,这构成了铬层开裂和剥落与基体高温气体腐蚀相互影响的内在联系,这和其他环境下工作的涂层失效与涂层下面的基体腐蚀关系^[12~15]有相似之处。

陈光南等人^[16]提出了激光淬火预处理基体内表面提高镀铬身管寿命的新工艺方法,从材料学角度给出了身管延寿的初步实验结论^[16~18]是:铬层与基体的硬度平缓过渡、铬层与基体之间的界面结构和表面主裂纹形貌的改变。为了进一步揭示激光淬火预处理基体提高镀铬身管寿命的机理,本文从镀铬层下的基体界面高温气体腐蚀的角度出发,按照有关射击标准,进行 3000 发实弹射击试验,分析基体界面腐蚀损伤与铬层剥落的关系。

1 实验方法

1.1 初始试样制备

为了保证激光淬火预处理和未处理试样的试验环境完全一致,采用激光离散淬火预处理基体的办法加工试样。基体材料为某种型号高射机关枪身管,先利用功率密度为 $10^4 \sim 6 \text{ W/cm}^2$ 的 YAG 固体激光器、专用加工设备^[19]对基体内表面进行螺旋式淬火预处理,然后进行镀铬。沿着阳线方向,用线切割设备,取与激光扫描线相垂直的轴向试样,进行磨、抛光,得到了如图 1 所示的基体界面呈激光淬火区/未处理区周期性变化的镀铬层/基体结构轴截面图。图 1 中的椭圆和两个椭圆之间区域分别为激光淬火区和未处理区。

1.2 靶场试样取样

为了揭示铬层下的基体界面高温气体腐蚀与铬层剥落的关系,取靠近烧蚀区,没有铬层剥落的部位为分析试样。具体取样位置如图 2 所示。利用线切割设备取样后,对试样进行磨、抛光。

2 结果与讨论

对抛光后的试件,用 0.3 % 的硝酸酒精溶液(体积比)进行轻腐蚀,能够显示出激光淬火区即可,得到图 3 所示的光学图片。图 3 表明:激光淬火区和未处理区上的铬层都断裂,并且断裂后的铬层表面裂纹沿铬层厚度方向扩展和进入基体,这些进入基体的裂纹为火药气体对基体界面的腐蚀提供

了通道。

为了分析铬层表面裂纹进入基体后,火药气体对基体界面高温腐蚀的影响,对上述铬层中的裂纹在界面处的形貌进行放大,其结果如图 4a、b 所示:未处理区形成了次界面裂纹,而激光淬火处理区则没有形成次界面裂纹。这说明在同样的热载荷、弹丸挤压力作用下,激光淬火处理基体避免了次界面裂纹的形成。由于身管失效是一个低周疲劳过程^[20],因此次界面裂纹的形成也是多次载荷作用的结果。激光淬火处理区之所以没有形成次界面裂纹,是由于激光淬火处理金属表面可以提高材料疲劳强度的缘故^[21~24]。

为了进一步比较激光淬火区和未处理区界面高温气体腐蚀的区别,采用同样的硝酸酒精溶液,对界面附近基体作进一步腐蚀,得到的图 5 表明:在裂纹表面上存在和 120 mm 加农炮同样的白层^[3~6],则说明利用低比例的硝酸酒精溶液腐蚀基体不影响裂纹表面的形貌。比较图 5a、b 可知:尽管二者在铬层上的裂纹宽度有一定的差异,但在界面处,未处理区的裂纹要明显宽于激光淬火区的,特别是在铬层中的裂纹与界面相交的尖角处,未处理区的金属几乎已经完全被腐蚀掉,说明次界面裂纹根部是基体金属耐腐蚀的薄弱环节,为此形成了图 5a 所示的烧蚀坑。而激光淬火区的尖角处完好无损,延续了铬层表面裂纹的宽度。这说明由于激光淬火基体没有形成次界面裂纹,未给高温气体提供腐蚀路径,为此提高了基体界面的耐腐蚀能力。

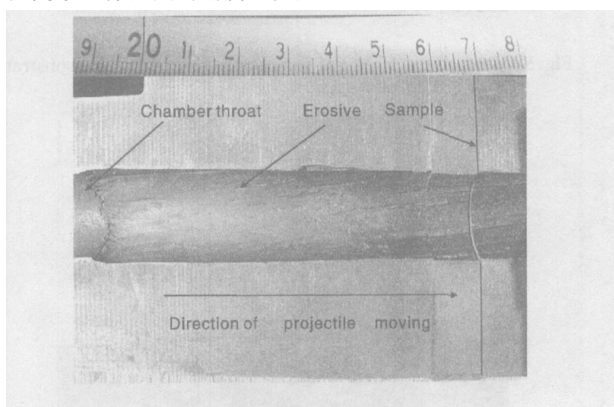


Fig. 2 Location of sample selected

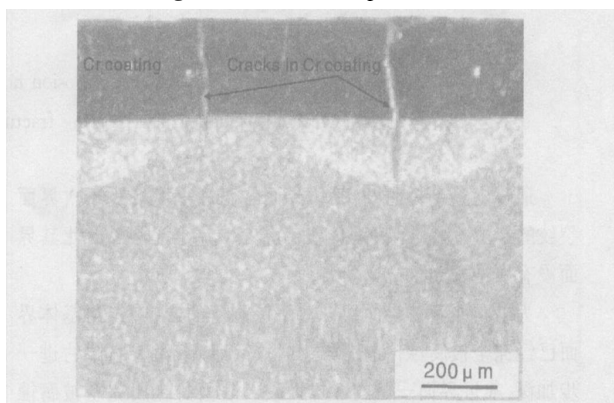


Fig. 3 Morphology of cracks extending from Cr-coating into substrate

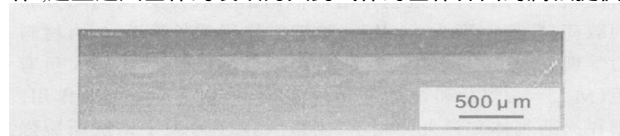


Fig. 1 Axial section of chromium coating on a steel substrate pre-treated by laser

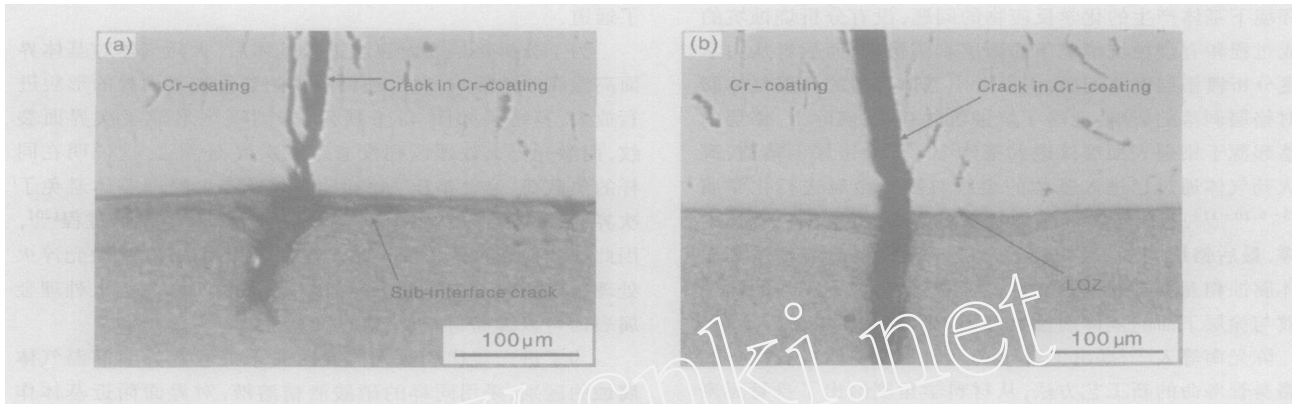


Fig. 4 Sub - interface crack (a)Original substrate ,(b) Laser quenched zone(LQZ)

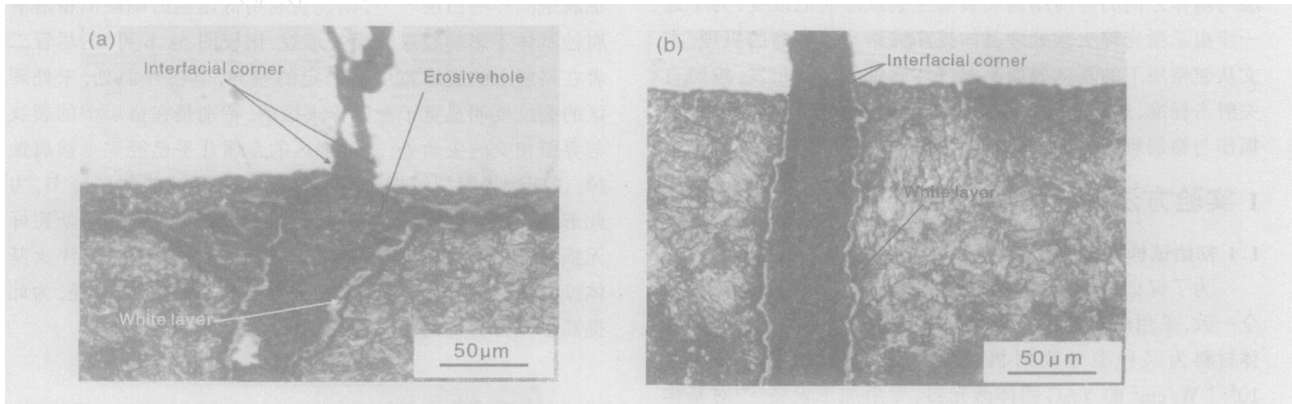


Fig. 5 Comparison of hot gas corrosion resistance of the substrate at interface. (a) Original substrate) ,(b) Laser quenched zone(LQZ)

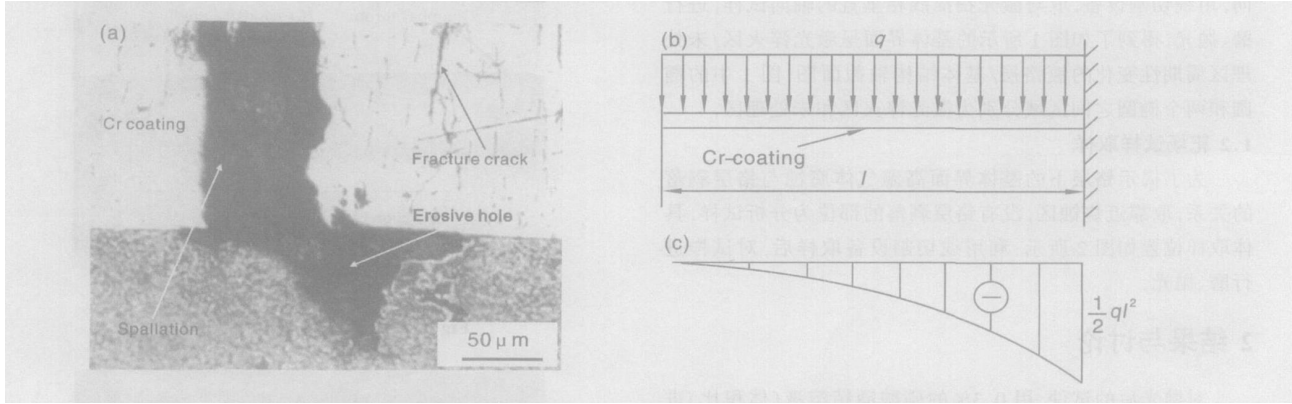


Fig. 6 Cr-coating spallation on erosion hole (a) A schematic of Cr-coating spallation ,
(b) Mechanical model of Cr-coating fracture and spallation ,(c) Bending moment graph

通过上述分析可知,基体界面的腐蚀程度取决于次界面裂纹的形成.激光淬火基体没有形成次界面裂纹,因此其界面没有腐蚀损伤.

为了阐明基体界面腐蚀对铬层剥落的影响,选用基体界面已经完全被腐蚀掉的试样.如图 6a 所示:随着腐蚀的进一步加深,靠近界面一侧的次界面裂纹表面的金属完全被腐蚀掉,最后只剩下被架空的铬层.为了分析如图 6a 所示的被架空的铬层剥落机理,将被架空的铬层模拟成一个悬臂梁,其

力学分析示意图如图 6b 所示.当考虑火药气体压力和弹丸挤压联合作用时,将这些作用近似用沿梁长度方向均匀分布的载荷(载荷密度为 q)表示,被架空铬层的长度为 l .由材料力学理论^[25]和图 6c 可知:在固定端处的铬层存在最大负弯矩($M_{\max} = ql^2/2$)和该处的铬层表面受到最大拉应力作用,则在火药气体和弹丸作用下,当最大拉应力大于铬层断裂强度时,铬层表面先断裂,后铬层完全断裂导致铬层剥落,形成了图 6a 左侧的剥落部分.

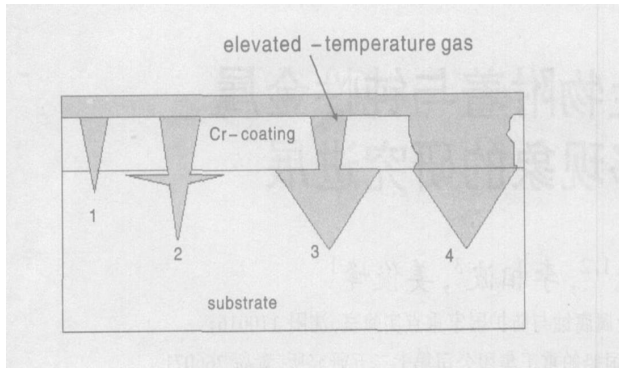


Fig. 7 Schematic of substrate erosion and Cr-coating spalling

为了进一步明确基体界面腐蚀与铬层剥落过程,结合上述分析,给出图 7 所示的基体烧蚀与铬层剥落示意图,图中阴影部分为高温火药气体。图 7 表明:在高温火药气体、弹丸挤压作用下,先导致铬层表面裂纹,表面裂纹扩展成铬层中裂纹并扩展入基体,高温火药气体通过该裂纹和基体接触(图中 1);随着上述裂纹在基体内进一步扩展,在基体内形成次界面裂纹,高温气体腐蚀对铬层中裂纹和次界面裂纹的表面(图中 2);当基体界面金属完全被腐蚀掉后,在基体内形成烧蚀坑(图中 3);最后烧蚀坑上的铬层发生了断裂剥落(图中 4)。这和忽略高温气体腐蚀作用的界面剪切剥落^[9]情况完全不同。

由于激光淬火处理基体可以抑制次界面裂纹的形成(不出现图 7 中 2 所示的现象),避免了基体界面被腐蚀,故没有形成烧蚀坑,基体仍然对铬层起到支撑作用,故提高了铬层的抗剥落能力。

3 结论

1. 镀铬层下的基体烧蚀坑起源于次界面裂纹的形成,次界面裂纹为基体界面高温气体腐蚀提供了通道。在高温气体腐蚀作用下,次界面裂纹演化成了烧蚀坑。
2. 烧蚀坑上的铬层剥落是涂于断裂剥落。
3. 激光淬火预处理基体抑制了次界面裂纹的形成,其原因在于该基体界面抗高温气体腐蚀能力得以提高,有助于提高铬层的抗剥落能力。

参考文献:

- [1] 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: 659.
- [2] 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: 671.
- [3] P J Cote, Christopher Rickard. Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores[J]. Wear, 2000, 241: 17.
- [4] P J Cote, G Kendall, M E Todaro. Laser pulse heating of gun bore coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 65.
- [5] P J Cote, Sabrina, L Lee, M E Todaro, et al. Application of Laser Pulse Heating to Simulate Thermomechanical Damage at Gun Bore Surfaces[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2003, 125: 335.
- [6] P J Cote, G Kendall, M E Todaro, et al. Gun bore erosion mechanisms revisited with laser pulse heating[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164: 478.
- [7] J H Underwood, M D Witherell, S Sopok, et al. Thermomechanical modeling of transient thermal damage in cannon bore materials[J]. Wear, 2004, 257: 992.
- [8] J H Underwood, Edward Troiano. Critical Fracture Processes in Army Cannons: A Review[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2003, 125: 291.
- [9] J H Underwood, Anthony P Parker, Gregory N. Vigilante, et al. Thermal Damage, Cracking and Rapid Erosion of Cannon Bore Coatings[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2003, 125: 299.
- [10] B Lawton. Thermochemical erosion in gun barrels[J]. Wear, 2001, 251: 827.
- [11] 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. 6.
- [12] E O Cobo, R A Suarez Baldo, J B Bessone. Corrosion of chromium plated rotor in drilling fluid[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 39.
- [13] 徐永祥, 严川伟, 高延敏, 等. 表面状态和处理对涂层下 A3 钢腐蚀和涂层失效的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(4): 208.
- [14] 徐永祥, 严川伟, 高延敏, 等. 可溶盐污染对涂层下 A3 钢腐蚀和涂层失效的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 137.
- [15] 林海潮, 李谋成. 涂层下金属的腐蚀过程[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 180.
- [16] 陈光南, 罗耕星, 张坤. 提高镀铬身管寿命的激光强化新方法[J]. 兵工学报(增刊), 2003, 12: 6.
- [17] HuaiXue Li, Guangnan Chen, Guoxiang Zhang, et al. Characteristics of the interface of a laser-quenched steel substrate and chromium electroplate[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 902.
- [18] 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.
- [19] 陈光南, 武晓雷, 罗耕星, 等. 管状工件内表面激光强化方法与装置[P]. 中国. ZL99116728. 7.
- [20] 曾志银, 张军岭, 吴兴波. 火炮身管强度设计理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 46.
- [21] Pedro De la, Cruz Maguns. Effect of laser hardening on the fatigue strength and fracture of a B-Mn steel[J]. Int. J. Fatigue, 1998, 20(5): 389.
- [22] M Heitkemper, C Bohne, A Pyzalla, et al. Fatigue and fracture behaviour of a laser surface heat treated martensitic high-nitrogen tool steel[J]. Int. J. Fatigue, 2003, 25: 101.
- [23] E Altus, E Konstantino. Optimum laser surface treatment of fatigue damaged Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302: 100.
- [24] Yahong Sun, Satoshi Hanaki, Masato Yamashita, et al. Fatigue behavior and fractography of laser-processed hot work tool steel[J]. Vacuum, 2004, 73: 655.
- [25] 胡国华. 材料力学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1992. 94.