

熔盐电镀钽及其耐磨损烧蚀性能^{*}

王 升, 熊党生, 李建亮, 何 勇

(南京理工大学 材料学院, 南京 210094)

摘 要: 为提高火炮身管的磨损、腐蚀和烧蚀性能, 在炮钢表面进行熔盐电镀钽正交试验。采用极差分析法研究时间、温度、电流密度和镀件粗糙度对镀层厚度的影响, 并对镀钽的工艺参数进行优化。利用硬度仪、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)等分析技术对钽镀层硬度、物相、微观形貌以及化学成分进行了表征; 模拟身管内磨损、烧蚀与腐蚀 3 种工况, 分别利用高温摩擦磨损试验机(HT1000)、脉冲激光(YAG-M50)和综合电化学测试方法对钽镀层与铬镀层耐磨损性能、耐烧蚀性和耐腐蚀性能进行对比研究。结果表明: 在 750 ℃, 0.08 A/cm² 时可获结晶度不高的硬钽镀层, 退火后得到 α 相钽, 硬度下降; 表面耐磨性增加, 摩擦因数与磨损量较铬镀层分别降低 33.3% 与 55.6%; 腐蚀电位相对于铬镀层正移了 365 mV, 大幅提高了其耐蚀性能; 脉冲激光测试结果也表明耐烧蚀性能有所提高。

关键词: 熔盐电镀; 钽镀层; 耐磨损; 耐蚀性能; 激光烧蚀

中图分类号: TG174.441

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)02-0101-07

Wear and Erosion Resistance Properties of Electroplating Ta Coating in Molten Salt

WANG Sheng, XIONG Dang-sheng, LI Jian-liang, HE Yong

(Department of Material Science & Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: Tantalum (Ta) coating was electroplated from Fluoride for better coating of the barrel with orthonal test. The composition, microstructure and morphologies of the coating were analyzed by SEM, EDS, XRD and microhardness tester. Compared with chromium (Cr) coating, the wear resistance, ablation resistance and corrosion properties of Ta coatings on barrel surface were analyzed by high temperature friction wear tester (HT1000), laser pulse (YAG-M50) and potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. The results show that the Ta coating has good properties when the temperature is 750 ℃. The sample is compact and uniform, and binds well with the substrate. Compared with those of the Cr coating, the friction coefficient and the wear volumes decrease by 33.3% and 55.6%, respectively. The surface activity is reduced, and the corrosion potential shifts 365 mV than that of the Cr coating, which significantly enhances the corrosion properties. At the same time, the laser pulse analysis indicats that the ablative property is also better than the Cr coating.

Keywords: electroplating in molten salt; Ta coating; wear resistance; corrosion property; laser ablation

0 引 言

身管镀铬可以提高火炮身管的耐磨蚀性能^[1-4]。但镀铬层固有微裂纹易扩展, 以至形成贯穿界面的大裂纹, 基体形成脆性的灰区和白

区^[5-8], 最终镀层剥落^[9-11]。更高性能的镀层需要满足: 高熔点、良好的高温强度、可抵抗反应性火药气体的烧蚀、热机械性能与基体相匹配、结合良好, 且需一定厚度以保护身管由于热作用引起

收稿日期: 2014-09-20; 修回日期: 2014-12-02; 基金项目: * 国家自然科学基金(51101087)

通讯作者: 熊党生(1960—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 熔盐电镀钽镀层的磨损烧蚀; Tel: (025) 8431 5325; E-mail: xiongd@163.com

网络出版日期: 2015-02-14 11:13; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1009.009.html>

引文格式: 王升, 熊党生, 李建亮, 等. 熔盐电镀钽及其耐磨损烧蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 101-107. Wang S, Xiong D S, Li J L, et al. Wear and erosion resistance properties of electroplating Ta coating in molten salt [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 101-107.

的机械强度降低^[12]。钽以高熔点著称,应用广泛。钽及其氧化物的高温力学性能也符合身管工况要求^[13]。但钽的还原电位较负,不能直接从水溶液获得,而熔融盐电镀(Molten salt electroplating, MSE)是一种可行的方法^[14-16]。早在 1965 年, S. Senderoff^[17-18] 等首先研究了 FLI-NAK(LiF-NaF-KF)-K₂TaF₇ 体系的熔盐镀钽,提出反应由扩散控制的可逆步骤和非扩散控制的不可逆步骤组成。I. Ahmad^[19] 等在 800 ℃ 下用 72 h 来使得电镀介质 FLINAK 与钽盐 K₂TaF₇ 混合均匀。C. P. Mulligan 等^[20] 通过模拟实验(Vented Erosion Simulator, VES)研究了耐烧蚀性能, B. Lawton^[21] 则研究了身管表面的化学腐蚀。P. J. Cote 等^[22] 则研究了激光热烧蚀作用。但都没有对摩擦、腐蚀热、烧蚀这 3 种身管工况作出全面评测。

文中提出固相混料方式,简化工艺,首次在 PCrNi3Mo 表面熔盐镀钽,并退火处理提高镀层 α 相结晶度。此外模拟身管内磨损、烧蚀与腐蚀 3 种工况,分别利用高温摩擦磨损试验机(HT1000)、脉冲激光(YAG-M50)和综合电化学测试方法对钽镀层与铬镀层耐磨损性能、耐烧蚀性和耐腐蚀性能进行对比研究。

1 试 验

1.1 材料与试剂

阴极待镀材料为 PCrNi3Mo 钢(0.36% C, 1.14% Cr, 2.78% Ni, 0.36% Mo), Φ 400 mm × 4 mm。阳极为 99.95% Ta, Φ 400 mm × 4 mm。摩尔比为 46.5 : 11.5 : 42 的 LiF-NaF-KF (FLINAK) 为电镀溶液,质量分数为 11% 的 K₂TaF₇ 为电解质。

1.2 电镀工艺

熔盐电镀钽装置示意图如图 1 所示。电镀按公式(1)或(2)进行,第一步可逆而第二步不可逆,析出金属的步骤是最慢的电化学控制步骤时,能够获得致密平整镀层。将 LiF-NaF-KF 在 500 ℃ 保温 30 min,凝固形成三元共晶 FLI-NAK。将其与质量分数为 11% 的 K₂TaF₇ 球磨,使之均匀,得到电解液的粉末。预先放好电极,再抽真空到 10⁻² MPa、通氩气、通冷却水。然后进行正交试验,镀钽工艺正交试验选用 L₉(3⁴) 的正交试验表,试验水平与因素如表 1 所示。

[TaF₇]²⁻ + 3e = TaF₂(s) + 5F⁻ (1)

TaF₂(s) + 2e = Ta + 2F⁻ (2)

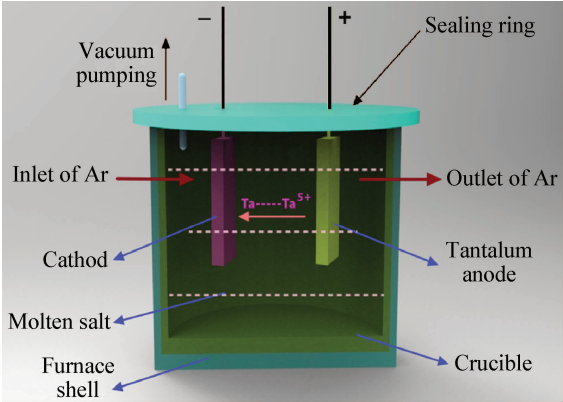


图 1 熔盐电镀钽装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the MSE process of Ta

表 1 熔盐电镀试验因素与水平
Table 1 Test factors and levels of MSE process

Level	Time <i>t</i> /h	Temperature <i>T</i> /℃	Current density <i>J</i> /(A · cm ⁻²)	Roughness/ μm
1	1	750	0.01	0.5
2	3	850	0.08	0.05
3	5	950	0.15	0.02

1.3 测试方法

硬度测量用 HVS-1000 型硬度计,负荷 200 g, 时间 10 s;采用 D/MAX III 型 X 射线衍射仪对镀层分析物相,测试条件为: CuKα 辐射, 35 kV, 30 mA,扫描速率 0.2 °/s,扫描范围 15°~80°;采用 Quanta 650FEG 扫描电子显微镜对样品的微观结构进行表征。

高温高速摩擦试验机型号 HT1000,摩擦副为 Φ 4 mm 的 Si₃N₄ 小球,载荷 100 g,转速 200 r/min,时间 15 min。采用分辨率为 0.000 1 g 的分析天平称量磨损前后质量,计算磨损率。采用波长 1 064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器(YAG-M50),将激光聚焦于样品表面,脉冲光斑直径约 1 mm,能量密度约 200 MW/m²、脉冲持续时间 5 ms。脉冲时间与能量密度分别对应火炮发射的热冲击时间与能量密度。采用 PARSTAT 2273 电化学综合测试系统,测试该钽镀层的耐蚀性。测试过程中,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为大面积铂片。在饱和 NaCl 溶液中进行动电位的扫

描试验,扫描范围-2.5~1 V。测试前在开路电压下稳定 30 min,保证测试体系处于稳定状态。

2 结果与讨论

2.1 极差分析

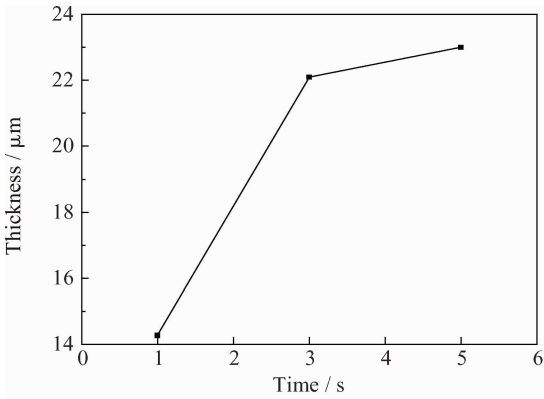
用极差分析法对镀钽正交试验结果进行计算,其结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,工艺主次因素为:时间>温度>电流密度>粗糙度。然后按序对各因素做出分析(见图 2)。

图 2(a)中厚度随时间增加而增加,但在 3 h 后增加率变小。这是由于钽沉积的同时也是溶解的过程,在前期由于阴极附件溶解出来的钽原子浓度低,所以沉积速率大于溶解速率,厚度增加较快。当沉积一定厚度后,溶解速率加快,沉积速率降低。鉴于电镀时间越长,对基体的热影响越大,所以选择 3 h 最佳。对于温度,主要通过影响电流密度从而影响镀层生长。温度越高自由移动的离子浓度越高,电流密度越大,镀层越容易变厚。但电流密度过大则镀层的晶粒变大,

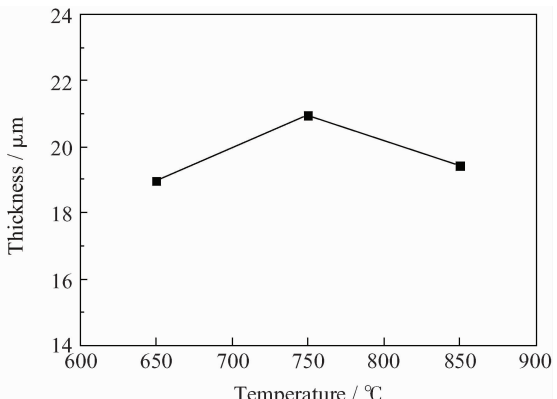
表 2 试验方案与结果

Table 2 Programme and results of the orthogonal test

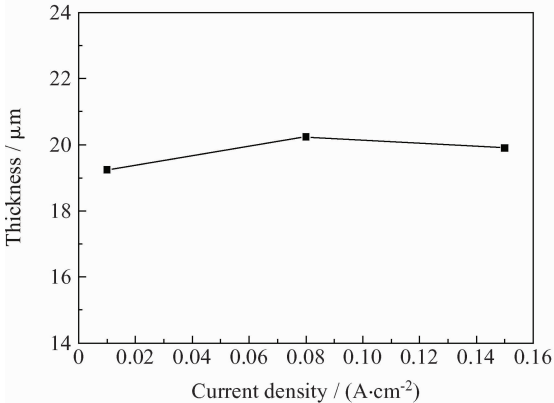
No.	t/h	$T/^\circ\text{C}$	$J/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Roughness/ μm	Thick/ μm
1	1	1	1	1	13.2
2	1	2	2	2	15.7
3	1	3	3	3	13.9
4	2	1	2	3	21.6
5	2	2	3	1	23.7
6	2	3	1	2	21.0
7	3	1	3	2	22.1
8	3	2	1	3	23.5
9	3	3	2	1	23.4
K_1	14.27	18.97	19.23	20.10	
K_2	22.10	20.97	20.23	19.60	
K_3	23.00	19.43	19.90	19.67	
R	8.73	2.00	1.00	0.50	



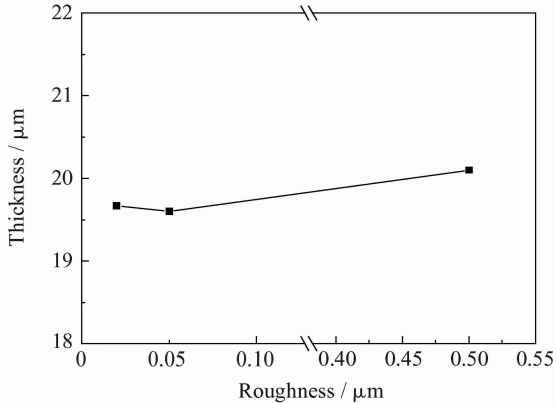
(a) Time



(b) Temperature



(c) Current density



(d) Roughness

图 2 各因素对镀层厚度的影响

Fig. 2 Effects of the factors on the thickness of Ta coating

甚至出现枝晶,而粗大的晶粒或枝晶都容易在熔盐中溶解,所以,电镀中存在最佳的温度与电流密度,由图 2(b)(c)所示为 750 ℃ 和 0.08 A/m² 最佳。对于镀件粗糙度,如图 2(d)所示粗糙度越大镀层越厚,这可能是粗糙度高使得形核率更高,所以镀层越厚。在 Ra 为 0.05 μm 时,镀层厚度下降并不明显,而镀层光洁度更佳,所以 0.05 μm 最佳。最优方案即为电镀时间 3 h,温度 750 ℃,电流密度 0.08 A/cm²,基体粗糙度为 Ra 为 0.05 μm。

2.2 硬度分析

熔盐钽镀层截面显微维氏硬度分布见图 3。Ta-1 为 750 ℃ 电镀结束后迅速出炉的钽镀层, Ta-2 为 750 ℃ 所得镀层并在 800 ℃、10⁻² MPa 下真空退火 5 h。Ta-1 在界面处升高至 400 HV_{0.2}, 镀层高达 950 HV_{0.2},而回火后 Ta-2 镀层硬度 300 HV_{0.2}。这可能电镀中形成非晶钽,回火后结晶度提高、硬度下降。

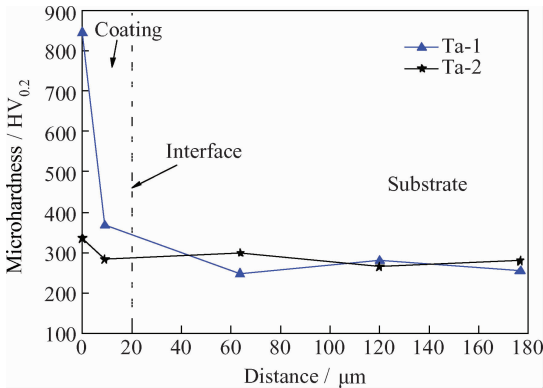


图 3 镀层截面显微硬度
Fig. 3 Microhardness of the cross section of the Ta coating

2.3 物相分析

图 4 从下往上为原钽镀层以及镀层在两种真空

度下退火后的 XRD 图谱,真空度 10⁻¹、10⁻² MPa, 800 ℃,退火 5 h,自然冷却。原镀层只出现了 α 钽的主峰(110),强度较低且宽化,鉴于结晶过程以及冷却方式可能形成了细小的非晶钽。非晶态钽结构的存在恰好可以解释镀层高硬度的现象。退火后,结晶度提高^[23],但在较低真空度 10⁻¹ MPa 条件下出现了 TaO 与 Ta₂O₅ 的峰位,这一点与钽在 200 ℃ 以上容易氧化相对应。而在较高真空度 10⁻² MPa 退火后与标准卡片相对比,各衍射峰位置和与体心立方的 α 相其标准卡片(JCPDS 88-2388)一致。后续的性能测试均在退火后的镀层上进行。

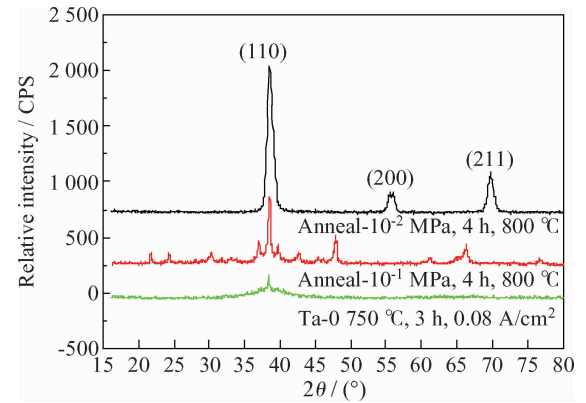


图 4 钽镀层及不同真空度退火处理后镀层 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the Ta coating before and after annealing under different vacuums

2.4 扫描与能谱分析

钽镀层截面形貌如图 5(a)所示,出现明显的界面层,是对镀层结合不利的氧化层。对镀层局部放大后,图 5(b)可以观察到明显的柱状晶,晶粒生长方向垂直于基体,这与柱状 α 钽生长方式

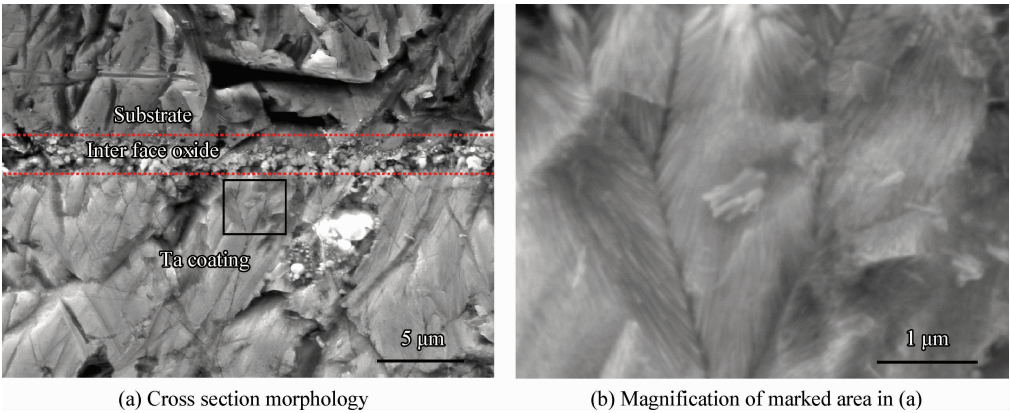


图 5 钽镀层的截面形貌 (10⁻² MPa)
Fig. 5 Cross section morphologies of the Ta coating (10⁻² MPa)

一致。为了提高镀层的界面结合性能,必须通过提高电镀过程中的本低真空度来实现。在原有 10^{-2} MPa 基础上提高至 10^{-3} MPa 基本可以消除界面氧化层(图 6(a)截面基本消除了氧化层)。

为了进一步确定镀层元素分布,对镀层截面进行线扫描,选区如图 6(a)所示,值得注意的是由于电镀真空度提高至 10^{-3} MPa,所以界面氧化

物的厚度明显下降,但仍然没有完全消除。由图 6(b)可知,钽与铁的互扩散层的厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。这种扩散层的形成对镀层结合是非常有利的。镀层截面线扫描元素的定量分析结果如表 3 所示,钽和铁的质量分数为 91.93%,其余占据最多的为碳,这对应基体 PCrNi₃Mo 本身的含碳量。

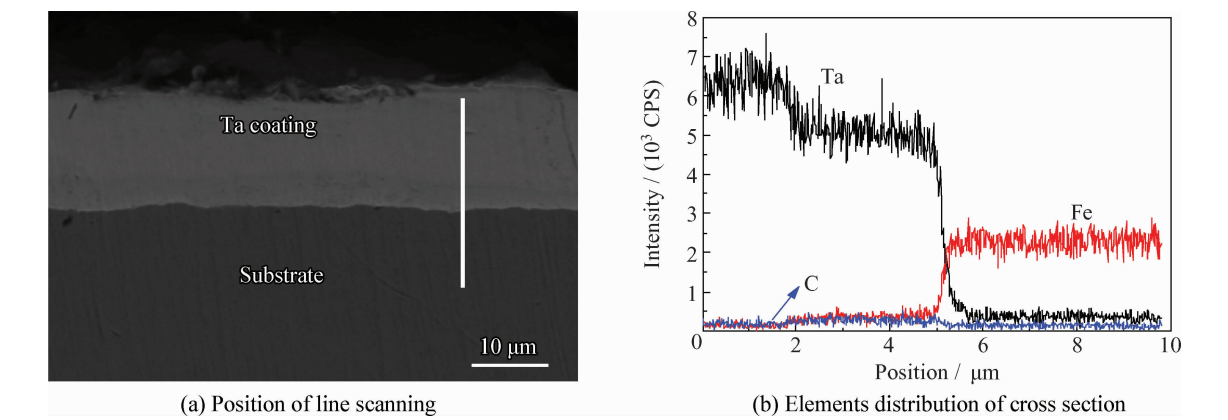


图 6 钽镀层截面的线扫描结果

Fig. 6 Line scanning results of cross section of the Ta coating

表 3 镀层截面线扫描元素成分

Element	$w/\%$	$a/\%$
C	7.74	40.36
Fe	35.61	39.79
Ta	56.32	19.47

Table 3 Elements distribution of cross section of the coating

2.5 摩擦学分析

图 7 为钽、铬镀层及基体在室温下的摩擦学性能。基体、铬镀层以及钽镀层稳定后摩擦因数分别为 1.1、0.9 和 0.6。钽镀层惰性极大,摩擦因数较低;相应的磨损量分别为 0.017、0.009 和 0.004 g。摩擦因数和磨损量都降低了。钽容易在摩擦过程中氧化,而氧化物也具有良好的力学性能,氧化层充当了保护层,使得摩擦学性能优于铬。

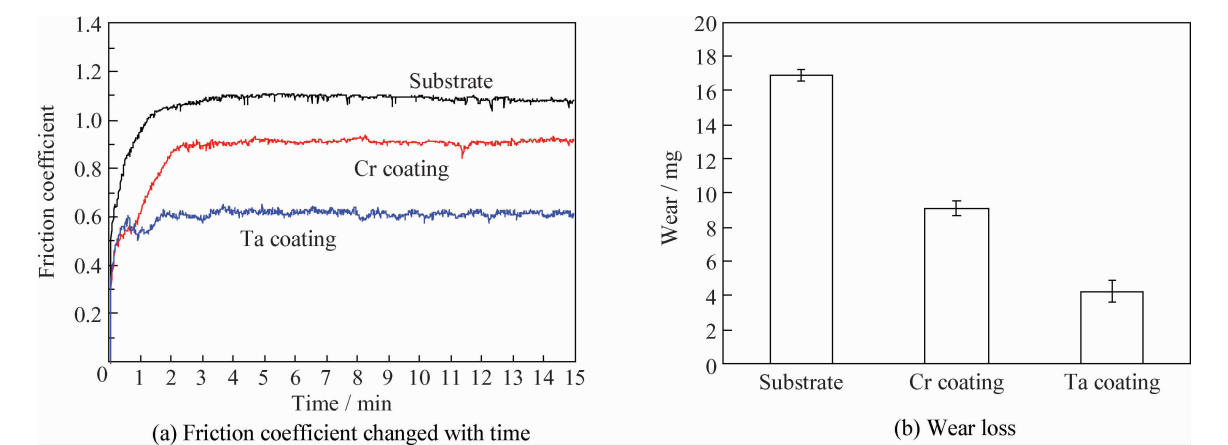


图 7 钽、铬镀层及基体在室温下的摩擦学性能

Fig. 7 Friction properties of the Ta coating, Cr coating and substrate at room temperature

2.6 电化学腐蚀

不同镀层电化学腐蚀如图 8 所示,纯钽、钽镀层、铬镀层以及基体的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为: -429 mV 、 $0.43\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; -545 mV 、 $0.85\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; -910 mV 、 $53\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; $-1\text{ }006\text{ mV}$ 、 $192\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。钽镀层耐腐蚀性能较铬提高 365 mV ,已经比较接近纯钽(α 相)。这是由于铬本身的反应活性较钽高,所以腐蚀电位比钽低;另外,铬镀层的固有裂纹,使得腐蚀液体能够渗透到未受保护的基体上,从而腐蚀电位下降。所以,钽镀层良好的耐腐蚀性能,可以抵御身管内的反应性气体的,从而对易腐蚀的基体起到很好的保护作用。

2.7 激光烧蚀

脉冲激光可以很好的模拟火炮发射过程中的一些与热有关的现象。脉冲激光烧蚀结果如图 9 所示。图 9(a)为烧蚀后的基体,由于激光作用的瞬间温度超过 $2\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$,所以基体部分产生如陨石坑一样的烧蚀痕迹;图 9(b)为镀铬层的烧

蚀痕迹,可见烧蚀较严重,以及微裂纹的扩展;图 9(c)为钽镀层烧蚀痕迹。由于钽的高熔点,未出现明显的烧蚀痕迹,但是由于镀层与基体间存在疏松氧化层,所以在激光冲击力的作用下不可避免的产生了裂纹。因此下一步的工作就是在过程中提高钽与基体界面结合。

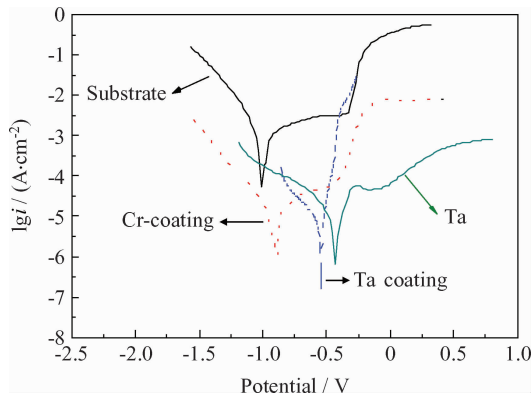


图 8 纯钽、钽镀层、铬镀层以及基体的塔菲尔曲线
Fig.8 Polarization curves of the pure Ta, Ta coating, Cr coating and substrate

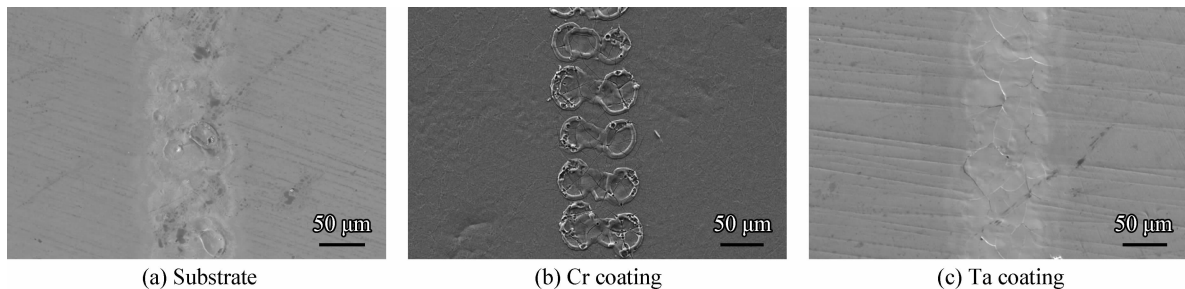


图 9 基体与钽、铬镀涂层的脉冲激光烧蚀后形貌
Fig.9 Morphologies of substrate, Ta and Cr coatings after laser ablation

3 结 论

(1) 电镀时间 3 h , 温度 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电流密度 $0.08\text{ A}/\text{cm}^2$, 镀件粗糙度 R_a 为 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 时最优电镀工艺, 可获得连续钽镀层。镀层硬度镀层高 $950\text{ HV}_{0.2}$, 只出现 α 相钽的 (110) 晶面。退火后出现硬度下降并且出现了 α 相的三强峰。原因是可能出现非晶态钽, 退火后结晶度得以提升。

(2) 钽镀层的室温摩擦性能优于镀铬层, 摩擦因数与磨损量较铬镀层分别降低 33.3% 与 55.6% 。电化学腐蚀表明钽镀层的耐腐蚀性能有所提高, 腐蚀电位增加 365 mV 。脉冲激光测试结果也表明耐烧蚀性能有所提高。

(3) 在身管内常见的 3 种环境下, 钽镀层的摩擦磨损、腐蚀、热烧蚀性能都优于镀铬层。进一步改善界面氧化层提高镀层性能并应用于身管, 对提高火炮耐磨蚀性能具有实际意义。

参考文献

- [1] 张振山, 吴永峰. 炮管内膛烧蚀磨损现象的分析 [J]. 装甲兵工程学院学报, 2003, 17(2): 67-70.
Zhang Z S, Wu Y F. The analysis of the rubbing abrasion and erosion on the barrel bore [J]. Journal of Armored Forces Engineering Institute, 2003, 17(2): 67-70 (in Chinese).
- [2] Fedrizzi L, Rossi S, Bellei F, et al. Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings [J]. Wear, 2002, 253 (11): 1173-81.
- [3] Tyler J M. Automotive applications for chromium [J].

Metal Finishing, 1995, 93(10): 11-14.

[4] Wang D Q, Shi Z Y, Kou T S. Composite plating of hard chromium on aluminum substrate [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191(2): 324-329.

[5] Cote P J, Rickard C. Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores [J]. Wear, 2000, 241(1): 17-25.

[6] Cote P J, Todaro M E, Kendall G, et al. Gun bore erosion mechanisms revisited with laser pulse heating [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 163: 478-483.

[7] Peng X M, Xia C Q, Dai X Y, et al. Ablation behavior of NiCrAlY coating on titanium alloy muzzle brake [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232: 690-694.

[8] Turley D M. Erosion of a chromium-plated tank gun barrel [J]. Wear, 1989, 131(1): 135-150.

[9] Underwood J H, Witherell M D, Sopok S, et al. Thermo-mechanical modeling of transient thermal damage in cannon bore materials [J]. Wear, 2004, 257(9): 992-998.

[10] 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): 413-416.

Xu X Y, Zhang K, Chen G N, et al. Influence of laser hardening substrate on microstructure and bonding of electroplating chromium coating [J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(3): 413-416 (in Chinese).

[11] Underwood J H, Troiano E. Critical fracture processes in army cannons: A review [J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2003, 125(3): 287-292.

[12] Lee S L, Cipollo M, Windover D, et al. Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 120: 44-52.

[13] Grabatin H, Schlett V, Stuke H, et al. Resistance of tantalum and columbium coatings to propellant gas erosion [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1985, 3(6): 2545-50.

[14] Dupont J, Souza R F de, Suarez P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis [J]. Chemical Reviews, 2002, 102(10): 3667-92.

[15] Fray D J. Emerging molten salt technologies for metals production [J]. Journal of Metals, 2001, 53(10): 27-31.

[16] Sato T, Masuda G, Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(21): 3603-11.

[17] Senderoff S, Mellors G W, Reinhart W J. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals II. The electrode reactions in the deposition of tantalum [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1965, 112(8): 840-845.

[18] Mellors G W, Senderoff S. Hexavalent fluorides of tantalum and niobium [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1965, 112(6): 642-643.

[19] Ahmad I, Spiak W A, Janz G J. Electrodeposition of tantalum and tantalum-chromium alloys [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1981, 11(3): 291-297.

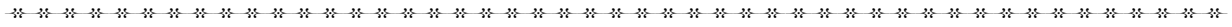
[20] Mulligan C P, Smith S B, Vigilante G N. Characterization and comparison of magnetron sputtered and electroplated gun bore coatings [J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2006, 128(2): 240-245.

[21] Lawton B. Thermo-chemical erosion in gun barrels [J]. Wear, 2001, 251(1): 827-838.

[22] Cote P J, Kendall G, Todaro M E. Laser pulse heating of gun bore coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 146: 65-69.

[23] El Abedin S Z, Farag H K, Moustafa E M, et al. Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005, 7(11): 2333-9.

(责任编辑: 常青)



• 本刊讯 •

《中国表面工程》举办 2014 年度优秀论文评选活动

为加强学术交流,提高期刊质量,促进表面工程的学科发展,《中国表面工程》编辑部于 2015 年 3 月 18 日~4 月 18 日举行“《中国表面工程》2014 年度优秀论文评选”活动。根据文章质量和年度下载排名,编辑部初选出 10 篇文章,由广大专家和读者从中选出最有学术价值的 3 篇文章。

投票方式:专家评选+网络投票(期刊网站+微信公众平台)

奖项设置:一等奖 1 篇,奖金 800 元;二等奖 1 篇,奖金 600 元;三等奖 2 篇,奖金 400 元/篇;参与投票奖,若干人。

该活动获得了各位专家、作者和读者的广泛关注与支持,引起了极大地反响。评选结果将于近期在《中国表面工程》期刊采编平台和微信公众平台公布,敬请期待。

(本刊编辑部 供稿)