

火炮身管内壁等离子渗镀 Ta-W 合金层 及性能研究

石龙¹, 魏东博^{1*}, 谷佳慧¹, 陈小虎², 徐永东², 张平则¹

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;

2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

摘要: **目的** 通过等离子渗镀技术制备 Ta-W 合金层, 提高火炮身管内壁的耐磨损和抗烧蚀性能。**方法** 采用等离子渗镀技术在炮钢试样表面制备 Ta-W 合金层, 通过在恒温 500 °C 下进行摩擦磨损试验, 对比分析基体和 Ta-W 合金层的耐磨性能, 采用氧乙炔烧蚀试验评价 Ta-W 合金层的抗烧蚀性能。**结果** Ta-W 合金层表面致密均匀, 截面合金层元素呈梯度分布, 合金层与基体间实现了冶金结合。Ta-W 合金层主要为 α -Ta 相, 存在(211)面择优取向。在 500 °C (恒温)、15 min、3 种载荷条件下, 基体的磨损率分别为 7.49×10^{-5} 、 4.2×10^{-5} 、 $7.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 Ta-W 合金层的磨损率分别为 1.77×10^{-5} 、 1.53×10^{-5} 、 $3.38 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; Ta-W 合金层的摩擦因数在同一载荷下变化不大, 而摩擦因数的上下波动程度明显降低。通过氧乙炔烧蚀 15 s 后, 炮钢基体的质量损失和质量烧蚀率分别为 5.78 mg 和 0.34 mg/s, Ta-W 合金层的质量损失和质量烧蚀率分别为 5.02 mg 和 0.28 mg/s。Ta-W 合金层的烧蚀产物主要为 WO_3 、 Ta_2O_5 。**结论** Ta-W 合金层的磨损率分别为炮钢基体的 23.63%、36.00%、43.84%, 耐磨性能显著提高, 磨损机理为磨粒磨损和氧化磨损。通过表面等离子渗镀 Ta-W 合金层, 有效提升了炮钢基体的抗烧蚀性能, Ta-W 合金层的烧蚀失效机制为高温气流侵蚀导致的 WO_3 、 Ta_2O_5 熔化-脱落过程的反复循环。

关键词: 火炮身管; 等离子渗镀; Ta-W 合金层; 微观结构; 高温磨损; 氧乙炔烧蚀

中图分类号: TG174.445 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)05-0106-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.05.008

Preparation and Properties of Plasma Diffusion Ta-W Alloy Layer on the Inner Wall of Gun Barrel

SHI Long¹, WEI Dongbo^{1*}, GU Jiahui¹, CHEN Xiaohu², XU Yongdong², ZHANG Pingze¹

(1. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance, Zhejiang Ningbo 315103, China)

ABSTRACT: In the process of artillery use, friction and wear often occur in high pressure and high temperature environment. The inner wall needs to withstand the impact of high-speed projectiles and the erosion of high temperature and high pressure

收稿日期: 2024-05-17; 修订日期: 2024-10-14

Received: 2024-05-17; **Revised:** 2024-10-14

基金项目: 国家科技重大专项基础研究项目 (Y2022-III-0004-0013); 南京航空航天大学“前瞻布局科研专项”重点培育项目 (ILB23015)

Fund: Basic Research Project of National Science and Technology Major Projects (Y2022-III-0004-0013); Nanjing University of Aeronautics and Astronautics 'Forward-Looking Scientific Research Special Project' Key Cultivation Project (ILB23015)

引文格式: 石龙, 魏东博, 谷佳慧, 等. 火炮身管内壁等离子渗镀 Ta-W 合金层及性能研究[J]. 表面技术, 2025, 54(5): 106-115.

SHI Long, WEI Dongbo, GU Jiahui, et al. Preparation and Properties of Plasma Diffusion Ta-W Alloy Layer on the Inner Wall of Gun Barrel[J]. Surface Technology, 2025, 54(5): 106-115.

*通信作者 (Corresponding author)

gas, resulting in a significant reduction in the firing accuracy and strength of the artillery after multiple launches and severely limiting the service life. After W is added to pure Ta, the alloy exhibits good combination properties, such as high strength, high melting point and good high temperature ductility, which can significantly improve wear resistance and ablation resistance. In addition, according to the Ta-W phase diagram, no brittle intermetallic compounds are formed between Ta and W. The related preparation technologies mainly include magnetron sputtering technology, arc ion plating technology, electro-spark deposition technology, plasma spraying technology, etc.

The wear resistance and ablation resistance of the inner wall of gun steel barrel were improved by plasma diffusion Ta-W alloy layer. Ta-W alloy coating was prepared on the inner wall of gun steel barrel by plasma diffusion technology. The wear resistance of the Ta-W alloy layer was analyzed by friction and wear test at 500 °C. The erosion resistance of the Ta-W alloy layer was evaluated by oxyacetylene ablation test.

The surface of the Ta-W alloy layer was dense and uniform, and the elements of the cross-section alloy layer were gradually distributed. The metallurgical bonding between the alloy layer and the substrate was realized. The Ta-W alloy layer was composed of a single α -Ta and had a (211) preferred orientation. The wear rates of the substrate under three loads at 500 °C for 15 min were 7.49×10^{-5} , 4.2×10^{-5} and $7.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively, while the wear rates of the Ta-W alloy layer were 1.77×10^{-5} , 1.53×10^{-5} and $3.38 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. The average friction coefficient of the Ta-W alloy layer did not change much under the same load, but the overall fluctuation range of the friction coefficient was obviously reduced. Oxygen-acetylene ablation after 15 seconds, the mass loss and mass ablation rate of the gun steel substrate were 5.78 mg and 0.34 mg/s, respectively, and the mass loss and mass ablation rate of the Ta-W alloy layer were 5.02 mg and 0.28 mg/s, respectively. WO_3 and Ta_2O_5 phases were produced during the ablation process of Ta-W alloy layer. The wear rate of Ta-W alloy layer was only 23.63 %, 36.00 % and 43.84 % of that of gun steel substrate, and the wear resistance was significantly improved.

The Ta-W alloy layer is characterized by abrasive wear and oxidation wear. The Ta-W alloy layer shows abrasive wear and oxidation wear. The thermal erosion resistance of the Ta-W alloy layer is significantly improved.

The thermal erosion resistance of the Ta-W alloy layer is significantly improved, and the ablation failure mechanism of the Ta-W alloy layer is the repeated cycle of the melting-shedding process of WO_3 and Ta_2O_5 caused by high temperature airflow erosion.

KEY WORDS: gun barrel; plasma diffusion; Ta-W alloy layer; microstructure; high temperature wear; oxyacetylene ablation

随着近现代武器装备的不断发展,射程远、威力大的火炮成为现代兵器工业追求的目标。现阶段,火炮身管用材主要为 Cr-Ni-Mo-V 中碳低合金钢,这类炮钢的淬透性十分优异,同时可通过调质处理获得强韧性配合,被认为是最理想的炮管材料钢种^[1]。由于火炮弹药的发射通常伴随着高达 2 500~3 500 K 的高温,300~800 MPa 的尾焰,以及复杂气体的侵蚀(如 H_2S 、 CO 、 O_2 、 H_2 、 N_2 等),因此火炮身管在发射弹丸过程中需应对极其苛刻的环境,这对炮管的性能提出了更高的要求。

研究表明,热烧蚀成为影响炮管身管寿命的主要因素, Cr-Ni-Mo-V 钢在耐磨损、抗烧蚀及长寿命方面略显不足。为了满足未来高性能火炮的需求,一方面,各国依托高新技术及新工艺改善传统炮钢的生产技术,优化其性能,同时发展出身管内壁电镀 Cr 技术,极大地提高了其抗烧蚀性能^[2-3]。由于电镀 Cr 涂层存在诸多不足(如强度低、脆性高、膜/基结合力差等),同时在制备过程中会产生致癌物质 Cr^{6+} ,这会严重危害人体健康及生态环境^[4],因此部分国家将目光转向新型复合材料,用以替代传统炮管,同时大力发展绿色身管内壁抗烧蚀涂层技术。

国内外学者针对抗烧蚀涂层的研究较多,特别是

Ta、W、Nb、Mo 等难熔金属合金涂层,表现出良好的应用前景^[5]。研究发现,基于物理气相沉积技术制备的 Ta 涂层与炮钢的物性匹配良好,涂层结合好,不易剥落,被认为是替代电镀 Cr 技术的理想选择^[6-7]。W 具有高熔点(3 410 °C)、高硬度及良好的化学稳定性等优点,也是理想的抗烧蚀磨损材料^[8-9]。在纯 Ta 中加入 W 后,合金表现出更优异的性能^[10],如高强度、高熔点及良好的高温延展性,这些特性显著提高了合金的耐磨性和抗烧蚀性能^[11-12]。此外,根据 Ta-W 相图, Ta 与 W 之间无脆性金属间化合物。相关的制备技术主要有磁控溅射技术、电弧离子镀技术、等离子喷涂技术等^[13]。其中,采用磁控溅射制备 Ta-W 层,可以替代电镀 Cr 涂层。Lee 等^[14]采用三极管溅射系统在内径 20 mm 的身管内腔表面制备了 Ta 层,涂层的厚度为 50~125 μm ,该涂层在射击 1 500 次后仍未发生剥落,表现出极佳的抗烧蚀性能。美国 TPL 公司采用爆炸包覆焊接技术在大口径(120 mm)火炮身管内腔表面成功制备了厚度为 1.6 mm 的纯钽涂层和厚度 0.69 mm 的 Ta-2.5W 合金层,并通过了射击试验^[15]。Myers 等^[16]采用磁控溅射技术制备的 Ta-W 层易产生 β -Ta 相,在使用过程中易开裂或剥落。

近年来,笔者所在课题组基于双层辉光等离子表

面合金化技术,发展并形成了等离子渗镀技术,具有易于实现难熔金属表面合金化、膜/基结合强度高、绿色环保等优点^[17-20],已在钢、钛合金等表面成功制备了钽钨渗镀合金层,部分成果实现了工程化应用。本文采用等离子渗镀技术在火炮身管内壁试样表面制备 Ta-W 合金层,分析 Ta-W 合金层的相结构和组织形貌,同时对比分析基体和 Ta-W 合金层的高温摩擦性能和抗烧蚀性能,以期对提高火炮身管性能方面提供一种新的技术途径。

表 1 PCrNi3MoVA 钢主要化学成分
Tab.1 Main chemical composition of PCrNi3MoVA steel

Element	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	V
Mass fraction/%	0.41	0.32	0.45	0.02	1.3	3.21	0.42	0.21

将样品放入等离子渗镀炉腔内,该炉由 2 个电极(靶材、工件)和 1 个阳极(炉体)组成,将靶材和基体工件分别作为源极和阴极,靶材中 Ta 与 W 元素的质量分数之比为 9:1,工作气体为氩气。当炉内真空度低于 10^{-5} Pa 时,充入氩气,将阴极和源极的电压调至 300 V,此时源极与阴极之间会发生空心阴极放电现象。空心阴极放电是由较小的极间距或低气压造成的辉光重叠现象,此时辉光重叠放电,电流会成倍增加。空心阴极放电一方面可以提高合金元素供给能量,增加欲渗原子的渗入率,还可以提高离子化率、增大溅射量^[21],这也是等离子渗镀技术的一个显著特征。本试验的工艺参数如表 2 所示。

表 2 等离子 Ta-W 合金化工艺参数
Tab.2 Plasma Ta-W alloying process parameters

Source voltage/V	Cathodic voltage/V	Gas pressure/Pa	Polarity distance/mm	Soaking time/h
800-850	500-530	38	15-20	4

1.2 表征与性能分析

1) 采用 Scios2 HiVac 型聚焦离子束扫描电子显微镜(SEM)观察 Ta-W 合金层的微观形貌。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪测定物相,测试参数:工作电压为 45 kV,工作电流为 40 mA,扫描区间为 20° ~ 90° ,步长为 0.02° ,射线源为 Cu-K α ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),扫描速率为 $1.5\ (^{\circ})/\text{min}$ 。采用 SEM 配备的能谱仪(EDS)对合金层的元素分布和成分进行定性和定量表征分析。本研究采用英国 MML 公司的 Nano test Vantage 纳米压痕测试仪进行试验,选用尖锐的 berkovich 三棱锥压头及静态载荷控制模式,载荷为 25 mN,保载时间为 20 s。

2) 采用 HT-500 型高温摩擦仪对 Ta-W 合金层和炮钢基体进行 $500\ ^{\circ}\text{C}$ 高温摩擦磨损试验(重复 3 次),选用 $\phi 4\ \text{mm}$ 的 Si_3N_4 小球作为摩擦副,旋转半径为

1 试验

1.1 涂层制备

采用 PCrNi3MoVA 中碳钢为基体材料,其成分见表 1。采用等离子渗镀技术在 PCrNi3MoVA 钢表面制备 Ta-W 合金层,试样尺寸为 $15\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ 。在制备涂层前,需将基体试样磨至光滑镜面,并置于无水乙醇中超声清洗 5 min。

2 mm,试验时间为 15 min,转速为 560 r/min,载荷分别为 4.3、6.3、8.3 N。由于火炮身管的实际服役环境较为复杂,受到设备条件的限制,希望采用上述参数对比合金层与基体的摩擦性能。采用 SEM、EDS 观察磨痕形貌,根据式(1)计算磨损率。

$$K = \frac{V}{p \cdot S} \quad (1)$$

式中: K 为磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$; S 为滑动距离, m; p 为法向载荷, N。

3) 采用 TL-323A 型氧乙炔烧蚀机对基体和 Ta-W 合金层进行烧蚀试验,试验参数:氧气流量为 $1\ 512\ \text{L/h}$,乙炔流量为 $1\ 116\ \text{L/h}$,乙炔与氧气流量的比为 1:1.35,氧乙炔火焰喷口距离试样约 10 mm,烧蚀角度为 90° 。采用 SEM、EDS 观察烧蚀后的微观形貌,并分析局部元素的含量,采用 XRD 分析其相结构。

2 结果与讨论

2.1 沉积态 Ta-W 合金层

沉积态 Ta-W 合金层的 XRD 图谱如图 1 所示,可以看出, Ta-W 合金层仅存在 BCC 结构的 α -Ta 衍射峰,表明 Ta 与 W 形成了[Ta, W]固溶体。Ta 的主要衍射峰位于 38.56° 、 55.68° 、 69.69° ,分别对应 α -Ta 的(110)、(200)、(211)晶面,其中(211)面衍射峰强度最高,表现出明显的择优生长取向。由于 W 原子部分取代了 Ta 原子,造成 Ta 原子发生晶格畸变,所产生的应力场导致衍射峰向较高角度偏移。通常情况下钽有 2 种相: α -Ta 相和亚稳 β -Ta 相,亚稳 β -Ta 相硬度较高、较脆且稳定性差;相较于 β -Ta, α -Ta 相具有良好的延展性、良好的机械加工性能及低电阻率,比亚稳态 β -Ta 更适合在烧蚀气氛中使用^[22]。同时,由于 W 可无限互溶在 α -Ta 中,形成 W 与 Ta 的冶金结合层,在两者的共同作用下,提高了 Ta-W 合金层与

基体的结合。相较于 β -Ta, α -Ta 的形成能量更高, 导致 α -Ta 的沉积过程更加困难。在沉积过程中, 沉积电压、基体温度和离子轰击等因素显著促进了粒子的迁移, 进而促进 α -Ta 的形成^[23-24]。

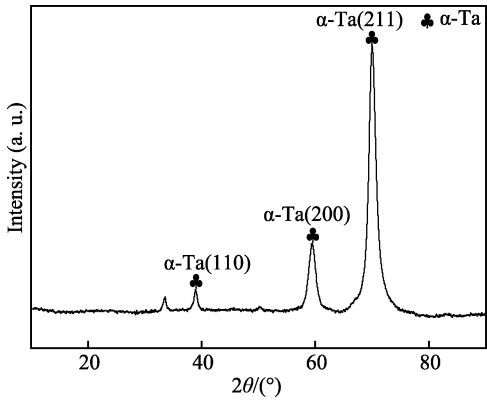


图 1 Ta-W 合金层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of Ta-W alloy layer

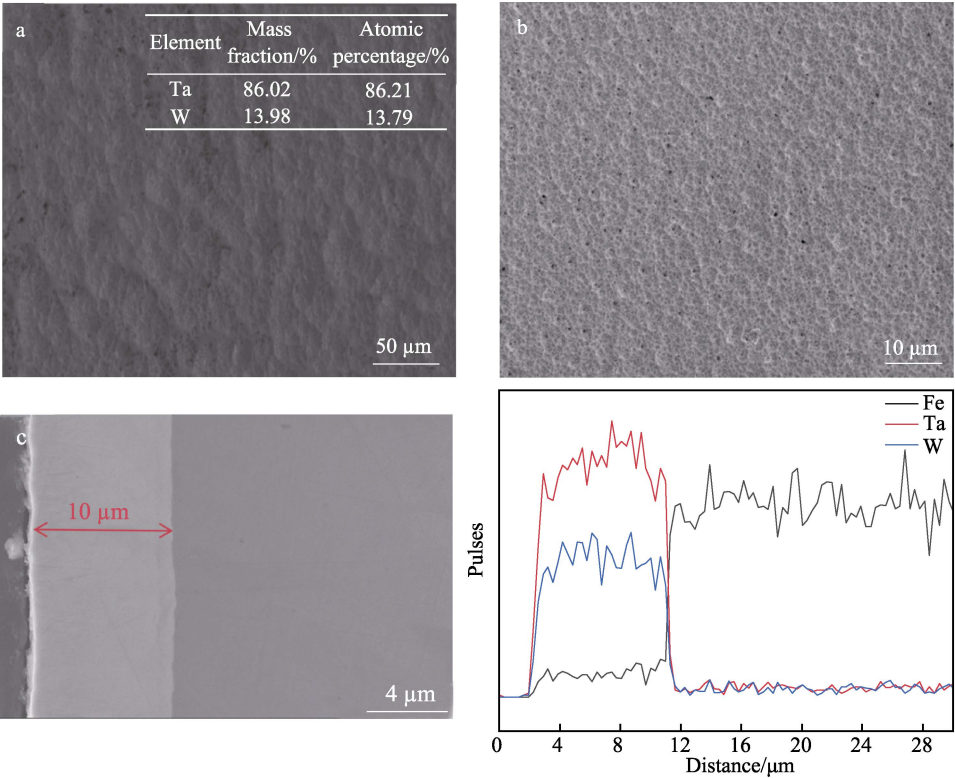


图 2 Ta-W 合金层的表面形貌 (a~b)、截面形貌 (c) 及截面线扫描图谱 (d)
Fig.2 Surface morphology (a-b), cross-sectional morphology (c) and cross-sectional line scanning diagram (d) of the Ta-W alloy layer

2.2 纳米压痕

炮钢基体和 Ta-W 合金层的载荷-位移曲线如图 3 所示, 可知, 在载荷 25 mN 下炮钢基体和 Ta-W 合金层的最大压入深度 h_p 分别为 382.54、271.43 nm, 卸载后残余压入深度分别为 312.55、162.33 nm, 更小的压入深度表明 Ta-W 合金层的接触刚度更高, 具有

沉积态 Ta-W 合金层的显微组织及截面线扫描图谱如图 2 所示。从图 2a~b 来看, Ta-W 合金层表面致密, 无裂纹和孔洞等明显缺陷, 表现出良好的胞状结构。从图 2b 可观察到少量黑色斑点, 其产生的主要原因是身管材料基体组织表面局部粗糙或清洁度较低, 致使局部难以沉积, 或在溅射沉积过程中欲沉积元素反溅射严重。涂层表面经 EDS 取样分析可知, Ta-W 合金层中的 W、Ta 的原子数分数之比约为 1:9, 分析结果如图 2a 所示。Ta-W 合金层截面如图 2c 所示, Ta-W 合金层结构致密, 各界面结合牢固, 未出现明显裂纹、孔洞等微观缺陷。从截面线扫描图 (图 2d) 可以看出, Ta-W 合金层的厚度约为 10 μm , 同时有 1~2 μm 的扩散层, 表明 Ta-W 合金层与基体之间发生了元素的互扩散, 涂层与基体之间呈现冶金结合, 大大提高了界面结合强度。这种表面平整且无明显组织缺陷的合金层在烧蚀等苛刻环境中往往表现出更好的性能, 这也是等离子渗镀技术的优势之一。

良好的抵抗塑性变形的能力。同时可知, 炮钢基体和 Ta-W 合金层的表面纳米硬度分别为 7.80、19.39 GPa, Ta-W 合金层的纳米硬度是基体的 2.49 倍; 炮钢基体和 Ta-W 合金层的弹性模量分别为 264.61、283.42 GPa。Ta-W 合金层显著地提高了基体的表面硬度, 更高的弹性模量也表明其表面刚度增加, 抵抗弹性变形的能力更强。由此可见, 通过 Ta-W 渗镀可以显著提升炮

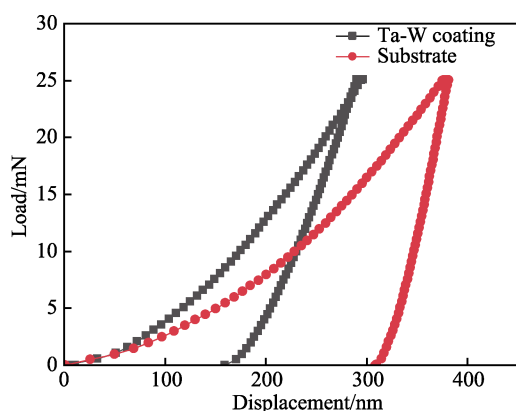


图 3 炮钢基体和 Ta-W 合金层的载荷-位移曲线

Fig.3 Load-displacement curves of gun steel substrate and Ta-W alloy layer

钢的表面硬度和弹性模量。

2.3 高温摩擦磨损性能分析

在载荷 4.3、6.3、8.3 N 下，基体和 Ta-W 合金层的摩擦因数曲线如图 4 所示，可以观察到，随着载荷的增加，基体和 Ta-W 合金层的摩擦因数出现不同程度的变化。由于等离子渗镀技术制备的涂层表面存在微小凸起，且 Ta-W 合金层的表面硬度较大，因此在低载荷阶段受到硬质颗粒的作用，Ta-W 合金层的摩擦因数高于基体。在载荷 4.3 N 下，经历 2 min 定，

摩擦后，基体和 Ta-W 合金层的平均摩擦因数趋于稳定且分别维持在 0.5、1.3 左右。在载荷 4.3 N 下，Ta-W 合金层的摩擦因数在开始阶段升至最高值后逐渐降低，在二次上升后，最终达到稳定。该现象可能是因为 500 °C 下 Ta-W 合金层表面生成了一层粗糙且薄的疏松的氧化物，在加载后产生了较大的摩擦阻力，摩擦因数增加。当疏松氧化物层在磨损过程中被快速磨损后，导致底下的致密氧化物层暴露，氧化物具有一定的润滑效果，此时的摩擦因数降至最低值，在经历二次上升后，最终达到稳定。基体的摩擦因数呈现先升高后降低再缓慢升高的趋势，前期其摩擦因数的上升是因此阶段处于短暂磨合期，之后摩擦因数逐渐稳定且下降，表明磨损未加剧，随着磨屑的逐渐堆积，摩擦因数缓慢增大。在载荷 6.3 N 作用下，基体的摩擦因数逐渐增加，表明在磨损过程中，硬度较大的陶瓷磨球破坏了基体的表面结构，摩擦力逐渐增大，磨损逐渐剧烈。Ta-W 合金层的摩擦因数在前 5 min 内出现了大的波动，这是因为试样表面存在多个微凸点，且涂层不均匀，所以在载荷 6.3 N 下硬质颗粒被快速剪切堆积，使得阻碍作用增大，试样表面变得粗糙，摩擦加剧，平均摩擦因数增至 1.4 左右。在载荷 8.3 N 下，基体和涂层的摩擦因数波动较小，更快地趋于平稳状态。同时，随着载荷的增加，基体和 Ta-W 合金层的摩擦因数皆降低，基体的摩擦因数降至 0.9

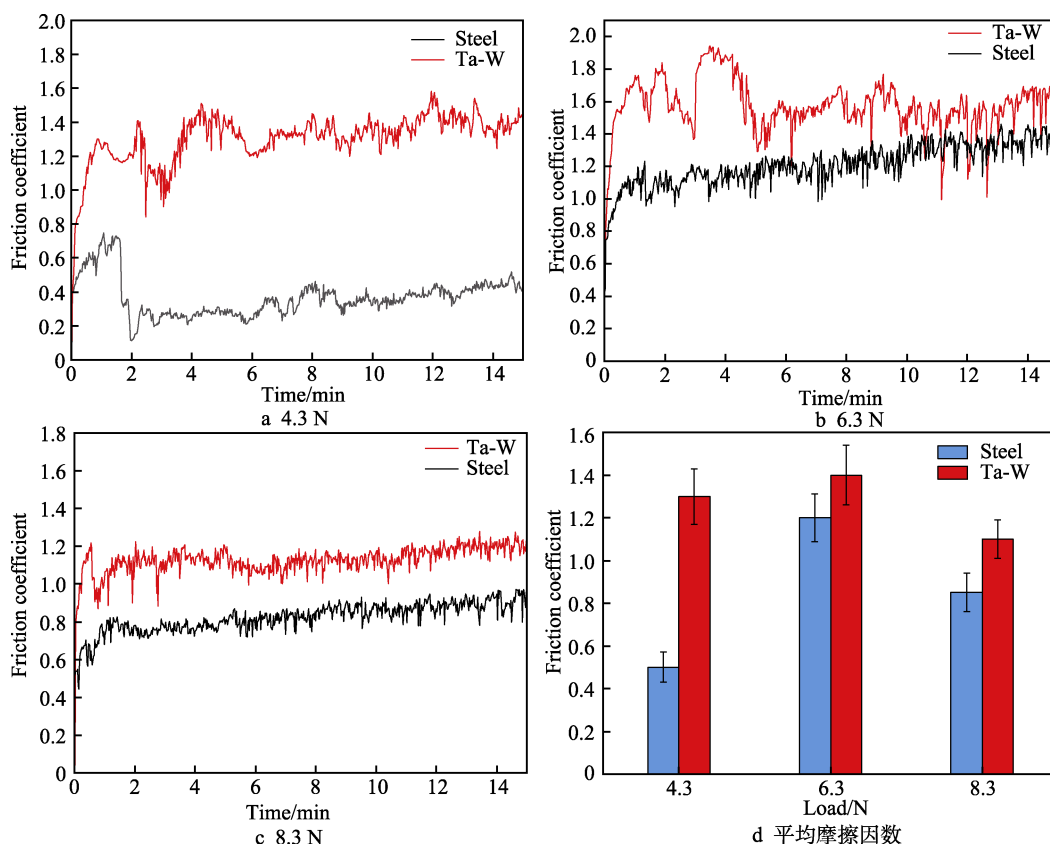


图 4 Ta-W 合金层的摩擦因数曲线和平均摩擦因数

Fig.4 Friction coefficient curve of Ta-W alloy layer: a) 4.3 N; b) 6.3 N; c) 8.3 N; d) average friction coefficient

左右, Ta-W 合金层的平均摩擦因数降至 1.1 左右。

在不同载荷下, Ta-W 层和基体的磨损率如图 5 所示。结果表明, 在 3 种载荷下基体的磨损率分别为 7.49×10^{-5} 、 4.25×10^{-5} 、 7.71×10^{-5} mm³/(N·m), 而 Ta-W 合金层的磨损率分别为 1.77×10^{-5} 、 1.53×10^{-5} 、 3.38×10^{-5} mm³/(N·m), 分别约为基体的 23.63%、36.00%、43.84%, 可见 Ta-W 合金层显著提高了基体材料的摩擦磨损性能。

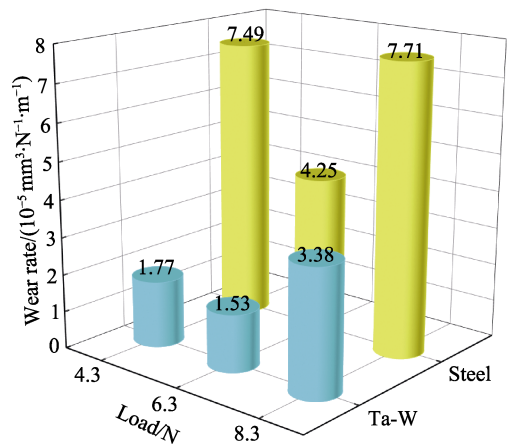


图 5 不同载荷下基体和 Ta-W 合金层的磨损率
Fig.5 Wear rate of substrate and Ta-W alloy layer under different loads

在不同载荷下, Ta-W 合金层的磨痕 SEM 图如图 6 所示。可以看出, 在较小载荷 (4.3 N) 下, Ta-W 合金层的磨痕宽度约为 200 μm; 在较大载荷 (6.3、8.3 N) 下, 其磨痕宽度约为 300 μm, 且可见磨削和犁沟, 这主要是因涂层的硬度大、弹性模量高。在较小载荷下, 摩擦小球与合金层的接触面积较小、应力较大, 硬质凸起和粗糙峰在摩擦过程中被挤压剪切,

较大磨屑从磨痕处排出, 而较小的磨屑继续留在磨痕处, 被粉碎、压实、氧化, 形成堆积的釉质层结构, 釉质层的形成在很大程度上降低了合金层的摩擦因数。在磨损过程中, 氧化物层不断再生和破碎, 构成了动态循环机制^[25], 此时发生了磨粒磨损和氧化磨损。列出了不同载荷下部分区域的 EDS 分析结果, 见表 3。可以看出, 点 1、点 2、点 3 处磨屑颗粒 O 元素的原子数分数分别为 29.57%、54.25%、43.55%, 氧含量均增大, 可推断摩擦过程中发生了氧化磨损, 可能是因高温生成了 Ta、W 氧化物。同时可以看到, Si 含量明显增加, 这是由于 Ta-W 合金层与摩擦副 Si₃N₄ 之间发生了传质现象, 且随着载荷的增加, 传质现象更加明显。

在低载荷下, Ta-W 合金层的磨粒磨损特征明显, 磨痕表面存在轻微犁沟。同时, 因为 Ta-W 合金层表面的硬度高于摩擦副小球, 使得摩擦副小球上脱落的磨屑无法嵌入合金层中, 反而在外加载荷的作用下被压实并粘在改性层上, 形成了如图 6a 中所示的黑色区域。从图 6b、b1 来看, 随着载荷的增加, Ta-W 合金层表面氧化磨损特征逐渐变得明显。在载荷 6.3 N 下, 磨痕中间的氧化膜出现断裂, 且其上存在磨屑聚集, 在磨痕外侧出现沿滑动方向的磨屑聚集。根据 EDS 结果可知, 氧含量的增加, 说明随着载荷的增加, Ta-W 合金层表面氧化现象加重, 产生的氧化物磨屑增多。当载荷继续增至 8.3 N 时, 传质现象和氧化现象更加严重, 磨损机制转变为氧化磨损和磨粒机制。由于 Ta-W 合金层的表面硬度较高, 所以无论是在低载荷下还是在重载下的摩擦过程中 Ta-W 合金层皆出现了传质现象。Ta-W 合金层表面未发生剥落, 对基体具有良好的防护效果, 并有效提高了基体的耐磨性能。

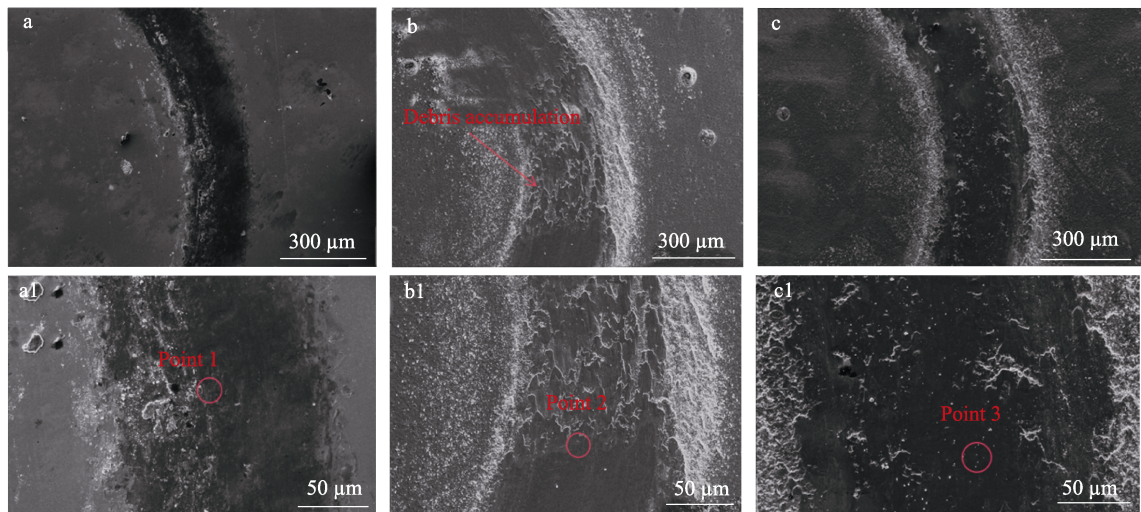


图 6 在 4.3 N (a、a1)、6.3 N (b、b1)、8.3 N (c、c1) 载荷下 Ta-W 合金层的磨损形貌
Fig.6 Wear morphology of Ta-W alloy layer under 4.3 N (a, a1), 6.3 N (b, b1) and 8.3 N (c, c1) load

表 3 Ta-W 合金层磨痕 EDS 图谱分析
Tab.3 EDS spectrum analysis of Ta-W alloy layer wear scar

Point	Atomic percentage/%					
	Ta	W	O	Fe	C	Si
1	42.76	8.25	29.57	2.65	12.70	0.51
2	22.28	8.07	54.25	0.34	8.11	4.53
3	33.11	7.78	43.55	1.81	6.10	7.64

2.4 氧乙炔烧蚀性能分析

在不同烧蚀时间下 Ta-W 合金层的宏观形貌如图 7 所示。在烧蚀 5 s 后，Ta-W 合金层的整体形貌变化不大，样品表面发黑可能是因高温下 C 在样品表面沉积扩散。经过较长时间烧蚀后（即 10、15 s 后），样品表面发黑程度减轻，样品中心区域凹陷严重，同时形成了褶皱状环形纹路，改变了样品表面的整体形状，在 15 s 后尤为明显。此外，大量材料向远离中心区域的方向蠕动堆积。

经不同时间氧乙炔烧蚀后，Ta-W 合金层和钢基体的质量烧蚀率和质量损失如图 8 所示。可以看到，在烧蚀过程中，Ta-W 合金层和钢基体的质量先增加后减小，表明烧蚀过程分为 2 个阶段：质量增加和质

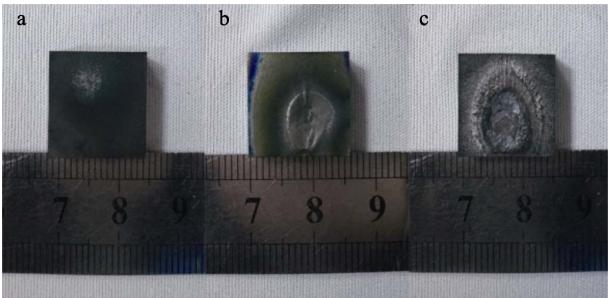


图 7 Ta-W 合金层在烧蚀 5 s (a)、10 s (b)、15 s (c) 后的宏观示意图
Fig.7 Macroscopic schematic diagram of Ta-W alloy layer after ablation after 5 s (a), 10 s (b) and 15 s (c)

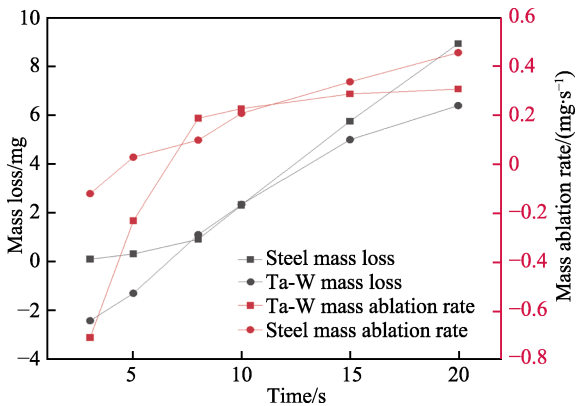


图 8 基体和 Ta-W 合金层在氧乙炔烧蚀后的质量烧蚀率和质量损失
Fig.8 Mass ablation rate and linear ablation rate of substrate and Ta-W alloy layer after oxyacetylene ablation

量减小阶段。随着时间的增加，质量烧蚀率经历了由负到正的变化。根据烧蚀率的定义^[26]，在烧蚀时间为 5 s 时，Ta-W 合金层的质量烧蚀率为负值，表明经 Ta-W 合金化后，炮钢的抗烧蚀性能得到增强。炮钢基体和 Ta-W 合金层在烧蚀 15 s 后的质量损失分别为 8.97、6.42 mg，平均质量损失分别为 0.60、0.43 mg/s，质量烧蚀率降低了约 28%。由此可见，经 Ta-W 合金化后，材料的烧蚀性能得到显著提高。

经氧乙炔烧蚀后，部分时间点（5、10、15 s）基体和 Ta-W 合金层的表面形貌如图 9 所示。可以看到，在氧乙炔烧蚀 5 s 后，基体表面形成了一层脆性层，并逐渐断裂而脱落，炮钢内部暴露在氧乙炔火焰下，加快了烧蚀腐蚀。经氧乙炔烧蚀 5 s 后，Ta-W 合金层生成了致密的氧化物薄膜，未发生明显的破损剥落现象，在合金层表面出现类似液体飞溅形成的点滴，对基体具有良好的保护作用。在对基体和 Ta-W 合金层进行 10 s 氧乙炔烧蚀后，可以看到，随着烧蚀时间的延长，基体的表面温度逐渐升高，最先形成的脆性层大部分已剥落，露出的基体部分在高温下再次与氧乙炔火焰反应，部分新形成的氧化膜发生破裂剥落，形成了剥落坑。与 5 s 烧蚀相比，Ta-W 合金层在经历 10 s 氧乙炔烧蚀后，其表面未出现明显变化，Ta-W 合金层未出现明显的裂纹和脱落现象，从表 4 的 EDS 结果可以推断，主要原因是 Ta-W 合金层表面生成了致密的氧化膜。可以看到，其表面生成了更多的孔洞和气泡，这可能是由于烧蚀中心的温度过高，导致低熔点的氧化物脱落，形成了孔洞。根据烧蚀率可以推断，在氧乙炔烧蚀 10 s 后，Ta-W 合金层依然对基体起着有效的保护作用，Ta-W 合金层具有良好的抗烧蚀性能。

经氧乙炔烧蚀 15 s 后，基体和 Ta-W 合金层的表面形貌如图 9e~f 所示。可以看出，基体表面出现了较大变化，脆性氧化层完全脱落，基体表面在热应力作用下烧蚀严重，同时形成了聚集的裂纹，其表面形成了凹凸不平的小丘。从图 9f 来看，Ta-W 合金层在经 15 s 烧蚀后，出现了部分剥落（黑色区域），但仍有大部分区域的 Ta-W 合金层未剥落。这是由于合金层的表面温度过高，生成的 Ta、W 氧化物不够致密，在高温高速的氧乙炔冲蚀下熔融汽化并脱落，同时 Ta、W 氧化物的热膨胀系数与基体的热膨胀系数差距过大^[27]，在温度急剧升高时会在基体与涂层之间产生应力而变形，最终导致涂层脱落。从表 4 中 O 元素的分布来看，合金层剥落区域的含氧量较低。这可能是在烧蚀 15 s 的过程中，Ta-W 合金层在较晚的时间时才发生剥落，暴露的基体受到氧乙炔火焰冲蚀作用的时间较短，因此其表面烧蚀程度较轻。

炮钢基体和 Ta-W 合金层氧乙炔烧蚀后的 XRD 图谱如图 10 所示。可以看到，炮钢基体经氧乙炔烧蚀后的产物 XRD 图谱中均存在 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃

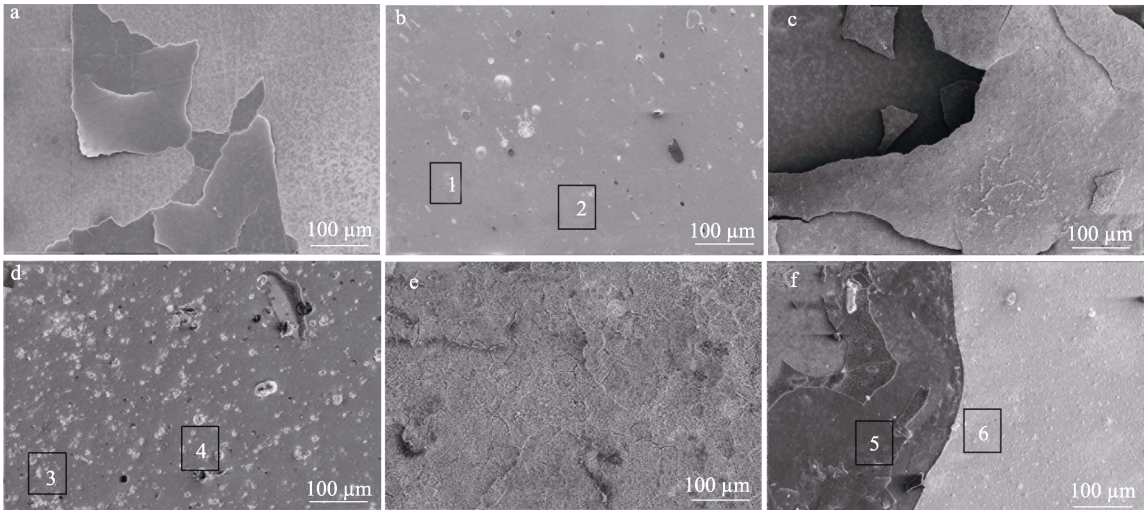


图 9 基体 (a、c、e) 和 Ta-W 合金层 (b、d、f) 在氧乙炔烧蚀 5、10、15 s 后的表面形貌
Fig.9 Surface morphology of the substrate (a, c, e) and Ta-W alloy layer (b, d, f) after oxyacetylene ablation after 5, 10 and 15 s

表 4 图 9 中各点处的 EDS 图谱分析
Tab.4 EDS spectrum analysis at each point in Fig.9

Point	Atomic percentage/%		
	Ta	W	O
1	68.32	10.35	9.21
2	60.67	10.44	8.11
3	23.34	2.38	19.31
4	21.17	2.34	18.81
5	8.11	1.23	23.45
6	6.27	1.44	28.27

峰, 且 Fe_2O_3 的峰最强, $\alpha\text{-Fe}$ 的出现可能是因为基体的暴露。这些低熔点产物的存在, 在一定程度上降低了基体的抗烧蚀性能。对比基体的 XRD 图谱可以看到, Ta-W 合金层在不同时间烧蚀后的产物主要为 Ta、W 的氧化物, 以及未被完全氧化的 $\alpha\text{-Ta}$, 还有部分基体表面氧化后出现的 Fe_2O_3 。在烧蚀时间为 5 s 的条件下, 由于烧蚀时间较短, 未能形成 Ta、W 氧化物, 其表面产物主要为 $\alpha\text{-Ta}$, 随着烧蚀时间的延长,

逐渐生成了 Ta_2O_5 、 WO_3 。同时, 由于这些氧化物在高温下熔化, 并被冲蚀带走, 就会在表面形成孔洞, 甚至裂纹, 在一定程度上降低了合金层的抗烧蚀性能。与基体烧蚀情况相比, 在相同氧乙炔烧蚀时间下, 钢基体的烧蚀程度比 Ta-W 合金层严重得多。

综上所述, 在氧乙炔烧蚀过程中, Ta-W 合金层的抗烧蚀性能主要受到氧化反应的影响, 其过程主要为氧化—熔化—脱落的循环过程, 逐渐由表及里腐蚀涂层, 最终导致基体与 Ta-W 合金层全部氧化, 造成结构破坏。

2.5 Ta-W 合金层的烧蚀机理

在 3 000 ℃ 下烧蚀 10 s 期间, Ta-W 合金层样品的合金层与氧发生了复杂的非均相反应。当 Ta-W 合金层被氧乙炔火焰烧蚀时, 中心区域很快被加热到高于 3 000 ℃ 的温度。 Ta_2O_5 和 WO_3 达到分解和升华温度, 形成了由气体和高温蒸汽组成的热混合物。根据 XRD 结果、已有的数据及基本的热力学原理可知, Ta-W 合金层烧蚀过程的反应可以用式 (1)~(5) 来描述。

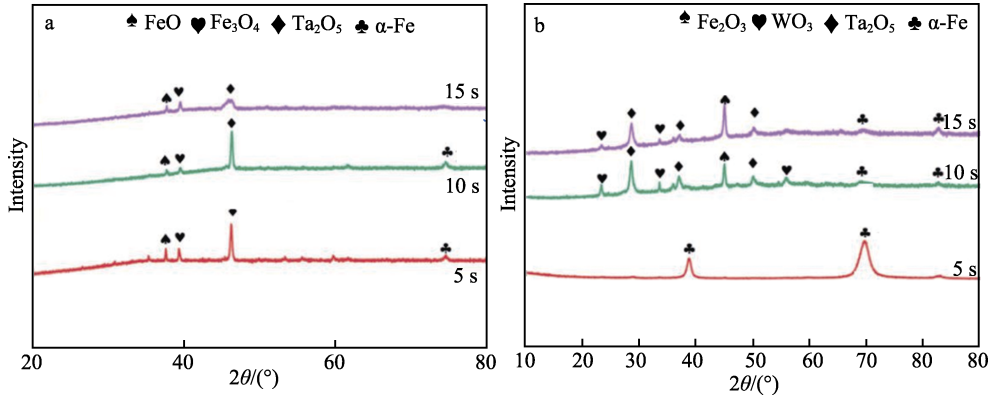
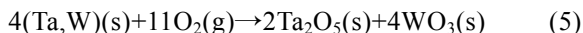
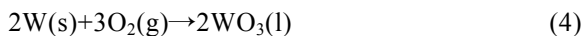
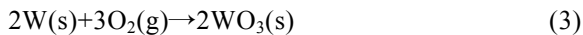
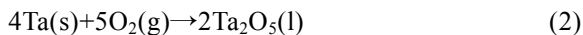
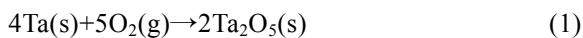


图 10 在不同烧蚀时间下基体 (a) 和 Ta-W 合金层 (b) 的 XRD 图谱
Fig.10 XRD patterns of substrate (a) and Ta-W alloy layer (b) after different ablation time



在烧蚀过程中, Ta-W 合金层主要由 3 个区域组成, 分别为中心区域、过渡区域和边缘区域。中心区域的温度最高, 由蒸汽和低熔点化合物升华所致。过渡区的温度较低, 未升华的 WO_3 及 Ta_2O_5 在火焰冲刷作用下向两边堆积, 形成了黏稠状的过渡区, 过渡区的存在大大增强了基体的高温烧蚀性能。在长时间烧蚀后, Ta、W 逐渐减少, 保护性逐渐降低, 质量损失显著。

Ta-W 合金层在 3 000 °C 氧乙炔火焰下的烧蚀示意图如图 11 所示。当氧乙炔火焰到达样品表面时, Ta-W 合金层中的 Ta、W 同时被迅速加热至高温。由于晶格畸变较大, 同时 Ta_2O_5 的生成自由能最负 (Ta_2O_5 的 ΔG 为 -154 kJ/mol , WO_3 的 ΔG 为 -54 kJ/mol), 因此氧化初期的 Ta-W 合金层表面在高温下优先形成了一层致密的 Ta_2O_5 膜, 致密的 Ta_2O_5 膜能够有效阻挡 O 元素向基体的扩散^[28]。在 3 000 °C 下, 随着时间的延长, Ta_2O_5 逐渐增加, 由于在温度高于 1 500 °C 时 Ta_2O_5 易升华, 导致 Ta 元素快速被消耗。根据 Ta-O 相图可知^[29], 在烧蚀过程中, O 与 $\alpha\text{-Ta}$ 可形成固溶体 $[\text{Ta}, \text{O}]$, 同时合金层中部分 W 与 $\alpha\text{-Ta}$ 脱溶, 并向外扩散至氧化膜表面, 形成了 WO_3 。同样, WO_3 在高温下易升华, 导致样品中心区域的 Ta-W 合金层快速被消耗, 在外力的冲刷下, Ta-W 合金层的消耗进一步加剧。在烧蚀后期强烈气流的侵蚀下, 远离火焰中心区域也逐渐被氧化侵蚀。由于温度较低且无外力干扰, 因此氧化物在样品边缘聚集, 形成了厚厚的氧化层。

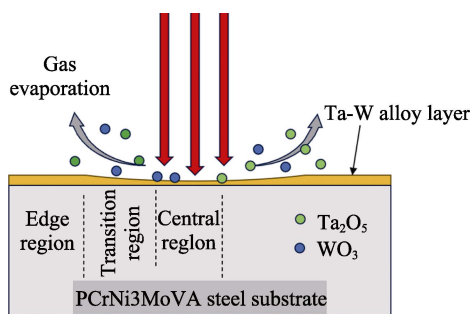


图 11 在 3 000 °C 氧乙炔烧蚀下 Ta-W 合金层的示意图
Fig.11 Schematic diagram of Ta-W alloy layer under oxyacetylene ablation at 3 000 °C

3 结论

1) 采用等离子渗镀技术, 在身管内壁试样表面制备了 Ta-W 合金层。Ta-W 合金层表面致密均匀, 截面合金层元素呈梯度分布, 合金层与基体间实现了

冶金结合。Ta-W 合金层主要为 $\alpha\text{-Ta}$ 相, 存在(211)面择优取向。

2) 不同载荷下的摩擦磨损实验结果表明, 在载荷 6.3 N 下 Ta-W 合金层的引入使得基体的高温比磨损率由原来的 $6.57 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降至 $1.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 耐磨性得到显著提高, Ta-W 合金层的磨损机理为磨粒磨损和氧化磨损。

3) 氧乙炔烧蚀性能试验结果表明, 合金层和基体均会出现熔融、气化过程, Ta-W 合金层削弱了氧乙炔对基体的直接热冲蚀, 同时会在合金层表面生成白色的 Ta_2O_5 氧化物, 有效阻止了氧乙炔火焰对基体的腐蚀, 显著提高了炮钢基体的抗烧蚀性能。

参考文献:

- [1] 袁晓冬, 高灵清, 张海峰. 炮管材料的发展现状与趋势[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(5): 98-104.
YUAN X D, GAO L Q, ZHANG H F. Development and Prospect of Gun Barrel Materials[J]. Development and Application of Materials, 2017, 32(5): 98-104.
- [2] HU M, TANG Y Y, HAN X, et al. Failure Behavior of Cr Coating on PCrNi3MoVA Steel under Thermal-Mechanical Factors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 312: 128691.
- [3] VAN PHUONG N, KWON S C, LEE J Y, et al. The Effects of pH and Polyethylene Glycol on the Cr(III) Solution Chemistry and Electrodeposition of Chromium[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(21): 4349-4355.
- [4] CARTER R H, UNDERWOOD J H, SWAB J J, et al. Material Selection for Ceramic Gun Tube Liner[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2006, 21(6): 584-590.
- [5] KOIVULUOTO H, NÄKKI J, VUORISTO P. Corrosion Properties of Cold-Sprayed Tantalum Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(1): 75-82.
- [6] SUH Y, CHEN W, MAENG S, et al. Synthesis and Characterization of Plasma Assisted Chemically Vapor Deposited Tantalum[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(19): 5452-5456.
- [7] 彭小敏, 夏长清, 吴安如, 等. 火炮身管烧蚀及其防护研究进展[J]. 四川兵工学报, 2014, 35(3): 11-17.
PENG X M, XIA C Q, WU A R, et al. Development of the Ablation Behavior and Protection of Gun Barrel[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2014, 35(3): 11-17.
- [8] WANG D Z, LI K L, YU C F, et al. Cracking Behavior in Additively Manufactured Pure Tungsten[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2019, 32(1): 127-135.
- [9] PENG X M, XIA C Q, ZHOU L, et al. Study of Arc Ion Plated Ta-W Coating on a Titanium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 622-635.
- [10] PÉREZ-PRADO M T, HINES J A, VECCHIO K S.

- Microstructural Evolution in Adiabatic Shear Bands in Ta and Ta-W Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(15): 2905-2917.
- [11] CHEN C, WANG M P, WANG S, et al. The Evolution of Cold-Rolled Deformation Microstructure of {001} $\langle 110 \rangle$ Grains in Ta-7.5wt%W Alloy Foils[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 208-212.
- [12] 张邦维, 廖树帜. 合金固溶度理论的进展(二)[J]. *上海金属*, 1999, 21(3): 3-10.
- ZHANG B W, LIAO S Z. Progress on the Theories of Solid Solubility of Alloy (Part 2)[J]. *Shanghai Metals*, 1999, 21(3): 3-10.
- [13] DANG B, TIAN T, YANG K, et al. Wear and Deformation Performance of W/Ta Multilayer Coatings on Pure Cu Prepared by Double Glow Plasma Alloying Technique[J]. *Coatings*, 2020, 10(10): 926.
- [14] LEE S L, WINDOVER D, AUDINO M, et al. High-Rate Sputter Deposited Tantalum Coating on Steel for Wear and Erosion Mitigation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 149(1): 62-69.
- [15] BARNETT B, TREXLER M, CHAMPAGNE V. Cold Sprayed Refractory Metals for Chrome Reduction in Gun Barrel Liners[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 53: 139-143.
- [16] MYERS S, LIN J L, SOUZA R M, et al. The β to α Phase Transition of Tantalum Coatings Deposited by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 214: 38-45.
- [17] WEI D B, ZHANG P Z, YAN Y Q, et al. High-Temperature Oxidation of Double-Glow Plasma Tantalum Alloying on Γ -TiAl[J]. *Oxidation of Metals*, 2019, 92(3): 337-351.
- [18] LI J L, QIN L, YANG K, et al. Materials Evolution of Bone Plates for Internal Fixation of Bone Fractures: A Review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 36: 190-208.
- [19] WEI D B, GAO Z Y, LV X M, et al. Study on the Structure, Growth Pattern and Corrosion Behavior of CoCrFeNiAl High Entropy Alloy Coatings-Base on Hollow Cathode Effect[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024: 130967.
- [20] WEI D B, LIU J H, LV X M, et al. Design and Preparation of Ta₃₃W₃₅Cr₁₅V₁₇/Al₂O₃ Nano Multilayer Film Based on Multi-Level Construction Strategy and Its Radiation Resistance Behavior[J]. *Corrosion Science*, 2024, 237: 112303.
- [21] XU Z, HUANG J, WU H Y, et al. A Modern-Day Alchemy: Double Glow Plasma Surface Metallurgy Technology[J]. 2022, 12(3): 030702.
- [22] 吕绪明, 江涛, 张云汉, 等. 纯铜表面 Ta-W 合金层的抗高温氧化及摩擦行为[J]. *材料导报*, 2022, 36(23): 104-108.
- LYU X M, JIANG T, ZHANG Y H, et al. High Temperature Oxidation Resistance and Wear Property of Ta-W Coating on Pure Copper[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(23): 104-108.
- [23] ZUO J D, WANG Y Q, WU K, et al. Composition-Mediated Abnormal Phase Evolution in Ta-W Films with Cr Buffer Layers[J]. *Scripta Materialia*, 2024, 238: 115759.
- [24] NIU Y S, CHEN M H, WANG J L, et al. Preparation and Thermal Shock Performance of Thick A-Ta Coatings by Direct Current Magnetron Sputtering (DCMS)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 321: 19-25.
- [25] 王升. 钽涂层的制备及其磨损与烧蚀性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015: 43-44.
- WANG S. Preparation and Wear and Ablation Properties of Tantalum Coating[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015: 43-44.
- [26] ZENG Y, WANG D N, XIONG X, et al. Ablation-Resistant Carbide Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} for Oxidizing Environments up to 3 000 °C[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15836.
- [27] DING Z L, ZHOU Q, WANG Y, et al. Microstructure and Properties of Monolayer, Bilayer and Multilayer Ta₂O₅-Based Coatings on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 1133-1144.
- [28] CHANELIERE C, AUTRAN J L, DEVINE R A B, et al. Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅) Thin Films for Advanced Dielectric Applications[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1998, 22(6): 269-322.
- [29] SHABALIN I L. Ultra-High Temperature Materials I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.