



学术专著 · 材料科学与工程

Nanrong Cailiao Biaomian Shuanghuichenji Yituceng Yanjiu



难熔材料表面双辉 沉积铱涂层研究

陈照峰 吴王平 著

西北工业大学出版社

学术专著·材料科学与工程

难熔材料表面双辉沉积铱涂层研究

陈照峰 吴王平 著

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书根据国家自然科学基金资助项目的研究内容编写。书中介绍了采用双层辉光等离子技术在碳材料、碳/碳复合材料、碳化钨陶瓷,以及钼、铌、钨等难熔金属表面制备铱涂层的原理和方法,并采用氧-乙炔焰烧蚀法对铱涂层的高温性能进行考核。

本书介绍的仅是采用双辉等离子技术在不同的高熔点导电基体上制备铱涂层的一种探索研究,其中揭示的机制和规律还有待商榷。但是经过系统研究后,发现了一些规律性的科学问题,即铱涂层强烈的择优取向问题,柱状铱涂层高温转化成等轴晶时产生的大量纳米孔问题,牺牲难熔金属保护内部涂层问题等均有待深入研究。

本书是为从事材料科学研究和生产的人员编写的,同时也可作为高等院校有关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

难熔材料表面双辉沉积铱涂层研究/陈照峰,吴王平著. —西安:西北工业大学出版社,2012.4

ISBN 978-7-5612-3318-4

I. ①难… II. ①陈…②吴… III. ①难熔稀有金属—铱—涂层技术—研究
IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 063949 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:727 mm×960 mm 1/16

印 张:9

字 数:157 千字

版 次:2012 年 4 月第 1 版 2012 年 4 月第 1 次印刷

定 价:25.00 元

前言

贵金属铱(Ir)的熔点高达 $2\,443\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因其饱和蒸气压低、氧渗透率低而具有优良的高温抗氧化性能, 是唯一在 $1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的空气中仍有很好机械性能的金属, 且在 $2\,280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下不与碳发生反应。因此, 铱被认为是碳材料、难熔金属材料和高熔点碳化物陶瓷材料的优选抗氧化涂层。本书所反映的研究项目受到了国家自然科学基金资助。我们采用双层辉光等离子技术在碳材料、C/C 复合材料、碳化钨陶瓷, 以及钼、铌、钨等难熔金属表面制备了 Ir 涂层, 并采用氧-乙炔火焰烧蚀法对 Ir 涂层高温性能进行了考核; 通过光学显微镜、扫描电镜、X-射线衍射仪、透射电镜等对 Ir 涂层形貌、结构和物相进行了表征; 通过划痕法和纳米压入法对涂层的结合强度、硬度和弹性模量等力学性能进行了测量, 得到了颇有价值的结果, 并希望在后期的研究中进一步针对其中的科学问题深入研究, 最终实现其工程化。

研究得到以下结论:

双层辉光等离子技术制备 Ir 涂层是一个多因素交叉作用的极其复杂的物理化学过程。靶材电压、工件电压、气压、温度、时间以及基材状态和靶材状态等参数互相作用, 对 Ir 涂层的形成及性能均有较大影响。通过多次实验比较, 总结出了优化的工艺参数: 靶材偏压 $-800\sim-950\text{ V}$, 工件偏压 $-300\sim-350\text{ V}$, 极间距 15 mm , 气压 $35\sim45\text{ Pa}$, 沉积温度 $800\sim950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 沉积时间根据所需涂层的厚度以及沉积速率来确定。

Ir 涂层具有柱状晶结构, 而且涂层沿 (220) 晶面方向择优生长, 铌合金表面几乎生成了单晶 Ir 涂层。其机制在于, 在沉积过程中, 较低能量 (200) 晶面和最低能量 (111) 晶面被剧烈的高能量离子轰击而劈开, 持续性的破坏使其无法生长。高能量的 (220) 晶面则优先形成并生长, 最终获得 (220) 择优取向涂层。在涂层生长过程中, 不断遭受高能等离子体的轰击, 使得金属原子向最稳定的方向生长。在屈服涂层中, 晶体的择优取向朝着应变能密度低的方向生长, 而在面心立方结构的晶体中, (220) 方向的应变能密度最小, 因此 (220) 晶面的生长最容易。

在难熔金属表面制备的 Ir 涂层, 其界面存在一个成分共混区。共混区内涂层

元素与基体元素呈梯度分布,甚至形成合金,从而提高了涂层与基体的结合强度。共混区的形成主要有两方面的因素。一是涂层制备初期靶材与基体共溅射,在基体表面形成了一个多元素共存的沉降层;二是在涂层制备过程中,由空位机制、涂层与基体元素之间的热扩散造成沉降层的增厚,从而形成共混层。

在碳化物,尤其是碳化钨表面获得了结合良好的 Ir 涂层。不同于绝缘陶瓷,碳化钨优良的导电性为双层辉光等离子制备 Ir 涂层提供了可能。在沉积过程中,由于沉积温度较高,因而碳化钨与铱发生化学反应,界面产生了 WIr 化合物新相。研究表明,在沉积过程中,难熔金属与碳化物相比,对应的难熔金属更易生成铱合金。在 2 000℃高温氧化焰烧蚀条件下,碳化钨表面单层 Ir 涂层出现严重破裂,然而多层 Ir 涂层有效地保护了碳化钨基体的高温烧蚀。

在 C/C 复合材料表面制备了沿(211)晶面方向择优生长的 W 涂层,涂层与基体之间呈蜂窝状过渡。研究表明,碳基钨涂层在 1 200℃以下热处理过程中,W,C 元素扩散占主导地位,温度越高扩散速度越快。当温度达到 1 200℃时,W,C 元素发生反应,随着温度的升高,W,C 的反应占主导地位。要增大 W 在 C/C 复合材料中的渗透深度以及结合强度,则需要在 1 200℃以下长时间处理,充分扩散后再升高热处理温度到 1 300℃以上使 W,C 发生反应。

在 2 000℃氧乙炔焰高温烧蚀条件下,Ir 涂层发生重结晶,柱状晶断裂形成等轴晶,晶界处产生纳米孔。当以碳材料为基底时,燃气中存在的大量二氧化碳进入到纳米孔中,起到了一定的氧化抑制作用,碳材料得到较好的保护,氧化不明显。当以难熔金属为基底时,燃气中氧、水蒸气和二氧化碳等都对难熔金属有强的氧化作用,生成的氧化钼、氧化钨和氧化铌挥发逸出,难熔基体表面被破坏,但是相比无涂层难熔金属,烧蚀要小得多。

在碳材料或者 C/C 复合材料表面制备 W/Ir 多层涂层,从碳元素依次向外为 W,Ir,W/Ir 涂层。在 2 000℃烧蚀过程中,尽管表面的 Ir 涂层晶粒发生转换,晶界产生大量纳米孔,但是,由于中间钨的氧化消耗,保护了中间 Ir 涂层以及界面 W 涂层。在高温作用下,界面 W 涂层与碳元素发生反应生成碳化钨。实验结果表明,W/Ir 多层涂层烧蚀中碳材料得到了很好的保护,是一种先进的抗烧蚀涂层,有转化为工程应用的潜力。

本书介绍的仅是采用双辉等离子技术在不同的高熔点导电基体上制备 Ir 涂层的一种探索研究,提出了一些新的观点和看法,其中揭示的机制和规律还有待商

榷。但是经过系统研究后,笔者发现了一些规律性的科学问题,即 Ir 涂层沿(220)晶面强烈的择优取向问题,柱状 Ir 涂层高温转化成等轴晶时产生的大量纳米孔问题,牺牲难熔金属保护内部涂层问题等都有待深入研究。

笔者才疏学浅,书中疏漏之处在所难免,敬请广大读者和专家给予批评指正。

著 者

2011 年 10 月

第 1 章 Ir 的性质及其涂层制备方法

1.1 Ir 的性质	1
1.2 Ir 涂层制备方法	3

第 2 章 C 基体表面沉积 Ir 涂层

2.1 引言	17
2.2 实验过程	19
2.3 工艺参数对涂层表面形貌的影响	19
2.4 等离子体的绕射现象	21
2.5 Ir 涂层的微观结构	22
2.6 Ir 涂层的生长方式	24
2.7 Ir 涂层的断裂方式	26
2.8 Ir 涂层的力学性能	27
2.9 涂层的高温氧化	31
2.10 小结	37

第 3 章 双辉等离子法在 Mo 基体表面沉积 Ir 涂层

3.1 引言	38
3.2 实验过程	39
3.3 Ir 涂层的组织结构及形貌表征	39
3.4 共温区形成机理	46
3.5 涂层的力学性能	50
3.6 涂层高温处理	52
3.7 涂层高温氧化	54
3.8 小结	55

第 4 章 双辉等离子法在 Nb 基体表面沉积 Ir 涂层

4.1 引言	58
4.2 实验过程	59

目 录

第 1 章 Ir 的性质及其涂层制备方法	1
1.1 Ir 的性质	1
1.2 Ir 涂层制备方法	3
第 2 章 C 基体表面沉积 Ir 涂层	17
2.1 引言	17
2.2 实验过程	19
2.3 工艺参数对涂层表面形貌的影响	19
2.4 等离子体的绕射现象	21
2.5 Ir 涂层的微观结构	22
2.6 Ir 涂层的生长方式	24
2.7 Ir 涂层的断裂方式	26
2.8 Ir 涂层的力学性能	30
2.9 涂层的高温烧蚀	31
2.10 小结	37
第 3 章 双辉等离子法在 Mo 基体表面沉积 Ir 涂层	38
3.1 引言	38
3.2 实验过程	39
3.3 Ir 涂层的组织结构及形貌表征	39
3.4 共混区形成机理	46
3.5 涂层的力学性能	50
3.6 涂层高温处理	52
3.7 涂层高温烧蚀	54
3.8 小结	55
第 4 章 双辉等离子法在 Nb 基体表面沉积 Ir 涂层	58
4.1 引言	58
4.2 实验过程	59

4.3	Ir 涂层的形貌表征	59
4.4	Ir 涂层的力学性能	61
4.5	涂层高温烧蚀	62
4.6	小结	63
第 5 章	双辉等离子法在 W 基体表面沉积 Ir 涂层	65
5.1	引言	65
5.2	实验过程	66
5.3	涂层组织结构与表面形貌分析	67
5.4	涂层高温烧蚀	70
5.5	W/Ir 复合涂层	70
5.6	小结	78
第 6 章	双辉等离子法在 WC 基体表面沉积 Ir 涂层	79
6.1	引言	79
6.2	实验过程	80
6.3	涂层的形貌与结构	80
6.4	涂层的力学性能	83
6.5	Ir 涂层高温烧蚀	91
6.6	小结	95
第 7 章	双辉等离子法在 C/C 基体表面沉积 W 涂层	96
7.1	引言	96
7.2	实验过程	99
7.3	C/C 复合材料表面双辉等离子制备 W 涂层工艺优化	100
7.4	涂层的形貌表征	104
7.5	涂层的力学性能	107
7.6	涂层的高温处理	107
7.7	小结	118
参考文献		120
支持本研究课题的学术论文		131
支持本研究课题的专利		134
致谢		135
后记		136

第 1 章 Ir 的性质及其涂层制备方法

铂族金属包括铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、铱(Ir)和锇(Os)等 6 种,具有非常特殊的性能且资源稀缺,所以也称为贵金属。除铑和钌为钢灰色外,其余均为银白色。铂族金属普遍具有熔点高,强度、电热性稳定,抗电火花蚀耗性高,抗腐蚀性优良,高温抗氧化性能强,催化活性良好等优点。除铑外,其他铂族金属均具有良好的延展性,能适应基体弹性、塑性变形及高温蠕变造成的应力变形^[1]。铂族金属的抗氧化能力由强到弱的顺序依次为 $Rh > Pt > Ir > Pd > Ru > Os$ 。铱元素具有高强度、高熔点、好的化学稳定性、优异的抗氧化性,且在低于 2 280℃ 温度下不与碳反应,这些都符合高温氧化环境下保护性涂层的选择标准^[2],因此被认为是碳和氧的有效阻挡层。

1.1 Ir 的性质

表 1.1 所示为 Ir 的基本物理性质,其密度高达 22.7 g/cm³。表 1.2 所示为部分高温热电偶材料特性,其中 Ir/Re 热电偶在 2 200℃ 的氧化速率仅为 10 μm/h。如图 1.1 所示为部分单质元素和氧化物陶瓷的氧渗透率,在 2 200℃ 的温度下,Ir 具有较低的氧渗透率和极低的氧化物挥发速率,是目前 1 800℃ 以上最理想的抗氧化涂层候选材料。从氧的扩散率角度来看,在温度为 1 800℃ 时,1 μm 厚的 Ir 涂层相当于 1 mm 厚的 SiO₂ 或 Al₂O₃ 涂层^[3]。虽然在高于 1 100℃ 以下 Ir 被氧化生成挥发性的 IrO₃,但是更高温下 Ir 的氧化损失量极少。

表 1.1 Ir 的主要物理性能

晶格常数(Å)	熔点/℃	泊松比	密度/(g·cm ⁻³)	杨氏模量/GPa	硬度(HV)
3.839 0	2 447	0.246	22.7	540	500
导热系数 J·m ⁻¹ ·℃ ⁻¹	线膨胀系数 10 ⁻⁶ ·℃ ⁻¹	剪切模量 GPa	压缩模量 GPa	拉伸强度 MPa	电阻率 μΩ·cm ⁻¹
58.8	6.87	217	371	440	1.111

表 1.2 高温热电偶材料特性

材料	熔点/℃	最高使用温度/℃		氧化速率*/ $(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	备注
		惰性气氛	氧化气氛		
W	3 410	2 500			高纯 H_2
Re	3 180	2 500			高纯 H_2
ReSi ₂ /Re	1 980 ⁺		1 800	400℃时为~1.0	
Ir/Re	2 410 ⁺		2 200	1 800℃时为~1.0 2 200℃时为~10.0	

注：* 在 1atm 的静止空气中；+ 涂层。

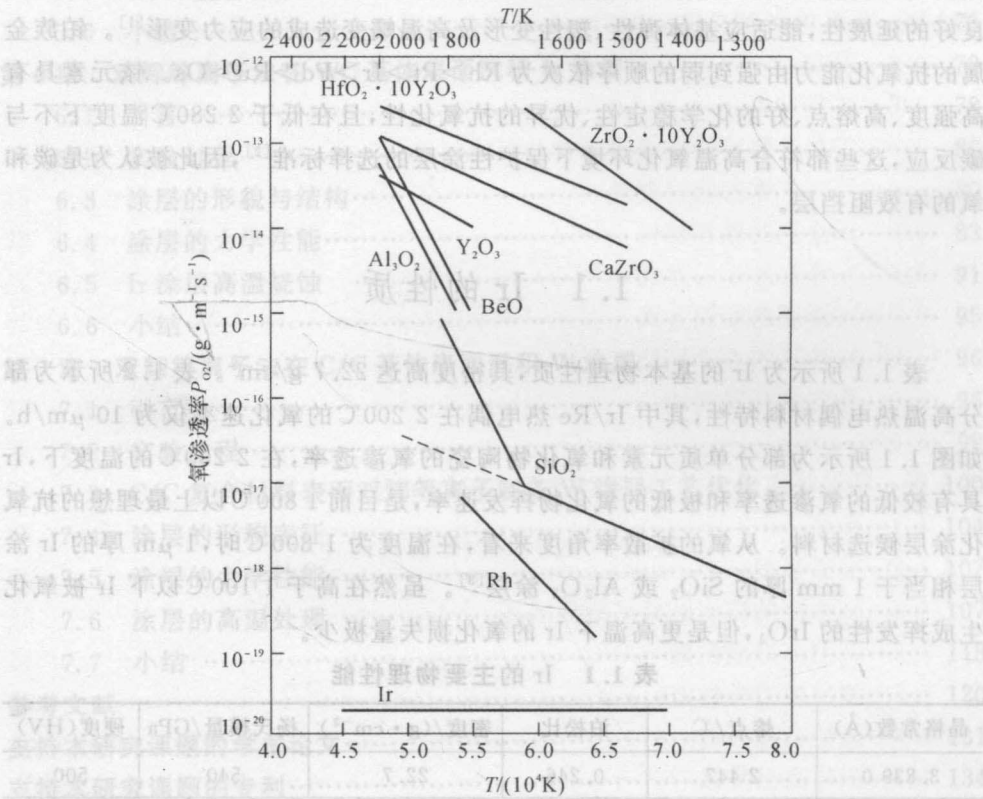


图 1.1 氧渗透率

断口组织研究表明^[4-5],块体 Ir 单晶在相当大的塑性变形后出现穿晶开裂破坏,块体 Ir 多晶在-196~1 000℃之间的拉伸实验中,断裂主要是晶界脆裂造成

的。在一定温度范围内, Ir 具有韧性-脆性转变的力学特性。Ir 在很宽的温度范围内显示脆性开裂, 各国学者对上述两种破裂的形式进行大量的研究工作。1 000℃以下, Ir 的断裂方式主要是晶间断裂, 研究发现晶间断裂是 Ir 本身的性质, 而不是晶粒间的微量杂质引起的。另外, Ir 在 1 600~2 000℃具有优异的延展性和韧性^[6]。Ir 在热处理过程中, 重结晶用来在旋转过程中降低断裂。尽管块体 Ir 存在着难加工性和脆性等缺点, 但微米级厚度的 Ir 涂层显现出一定程度的韧性^[7], 在显著降低成本的同时, 满足了 2 200℃长时间服役的要求^[8]。因此 Ir 涂层在许多领域取得应用, 尤其在高温抗氧化涂层方面一直受到重视。

1.2 Ir 涂层制备方法

根据国内外公开的文献资料报道, Ir 涂层的制备方法一般包括以下几种: 物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)法、化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)法、金属有机物化学气相沉积(Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)法、电铸/电化学沉积(Electroformed/ Electrochemical Deposition, EF/ECD)法、脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)法、激光还原化学分解(Laser-induced Chemical Decomposition, LICD)法等。表 1.3 分别给出了 Ir 涂层常见制备方法之间的比较。国外早在 20 世纪 60 年代就对 Ir 涂层的制备方法和评价进行研究, 其中以美国、俄罗斯、日本的研究处于领先水平。我国 Ir 涂层的研究还属于起步阶段, 特别在 Ir 涂层的制备方面, 只有少数几个研究单位, 如昆明贵金属研究所、国防科技大学、西北工业大学和南京航空航天大学等开展了研究工作。

表 1.3 Ir 涂层制备方法比较

制备方法	涂层厚度	沉积速率	沉积温度	涂层质量	文献
d. c. 溅射	4 μm	0.02 μm/s	— 室温	晶间有孔洞和涂层翘起现象	[9-13]
r. f. 溅射	4.5 μm	1 μm/s	室温~800℃	较好的均匀涂层	[13-14]
LICD	100 μm		300~400℃	涂层有裂纹、厚度不均匀	[15]
EF/ECD	50~100 μm	20 μm/h	约 570℃	涂层内应力大、空隙多	[16-17]

续表

制备方法	涂层厚度	沉积速率	沉积温度	涂层质量	文献
CVD	10 μm	1~2 $\mu\text{m/s}$	700~800 $^{\circ}\text{C}$	涂层质量较好,沉积速率较慢	[18-22]
MOCVD	50 nm~5 μm	0.05~0.5 nm/s	500~600 $^{\circ}\text{C}$	涂层不致密、有针孔状的缺陷	[23-25]
PLD	约 100 nm		室温~400 $^{\circ}\text{C}$	晶粒小、低的粗糙度薄膜	[26-27]

1.2.1 PVD 法制备 Ir 涂层

PVD 法一般包括真空蒸镀、离子镀和磁控溅射三种方法,其中磁控溅射法制备 Ir 涂层得到研究者的普遍认可。磁控溅射的显著特点是对靶材的高溅射率、高沉积速率、溅射膜的高黏附性和制备高纯度膜^[28-29]。磁控溅射的基本原理是:电子在电场的作用下加速飞向基体的过程中与氩原子发生碰撞,电离出大量的氩离子和电子,电子飞向基体,氩离子在电场的作用下加速轰击靶材,溅射出大量的靶材原子,溅射出的靶材原子沉积在基体上成膜。图 1.2 为溅射成膜的原理图。

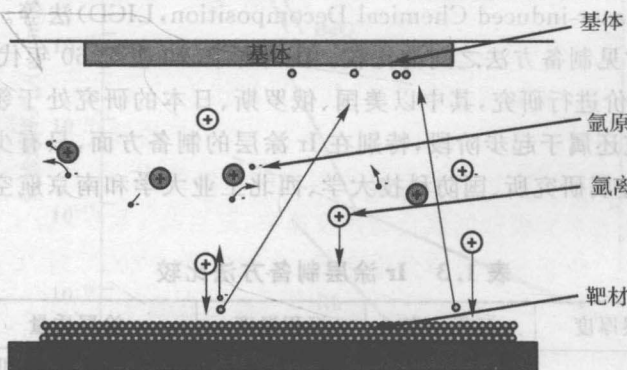


图 1.2 溅射成膜的原理图

目前,溅射法制备 Ir 涂层的方法主要分为直流磁控溅射(d. c.)和射频磁控溅射(r. f.)^[10-11]。Mumtaz K. 等人分别采用这两种方法在 C/C 复合材料基体和石墨基体上制备 Ir 涂层。在 Ar 气氛中 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5 h。研究结果表明:d. c. 方法制备 Ir 涂层出现晶间裂纹和涂层翘起现象;r. f. 方法相对较好,但由于涂层与基体存在较大的热膨胀系数(CTE)失配以及退火温度较高,因而涂层也出现了与 d. c.

方法制备 Ir 涂层相同的晶间裂纹和少量翘起等现象。采用 r. f. 方法在均质石墨上制备 Ir 涂层并经热处理, 研究表明, 高温处理使 Ir 涂层更加致密, 涂层整体未发生翘起现象, Ir 涂层与石墨的结合强度高于与 C/C 复合材料的结合强度。溅射方法制备出柱状多晶 Ir 涂层, 涂层含有晶间缝隙和孔洞, 涂层对基材材料热膨胀系数的匹配要求较高。

Yan L. 和 Woollam J. A.^[30] 用直流磁控溅射法制备 Ir 薄膜, 所用基体为熔融硅片, 在基体上预先沉积了 24nm 厚的 Cr 作为过渡层, 沉积的 Ir 膜致密光滑, 且因 Cr 的作用, Ir 膜与熔融硅片间的黏附较好。

1.2.2 CVD 法制备 Ir 涂层

CVD 法制备涂层材料的基本原理是: 气态物质在作为基材的固体表面进行化学反应, 并在固体表面生成固态沉积物。CVD 法的工艺过程一般包括三个步骤: ①产生带有沉积物原子的气态化合物; ②将气态化合物输运到沉积室; ③气态化合物在热的基体表面发生化学反应, 并生成固态沉积物。常见的化学气相沉积反应有热分解反应、化学合成反应和化学传输反应等^[31]。如图 1.3 所示为 CVD 法制备涂层的原理图。

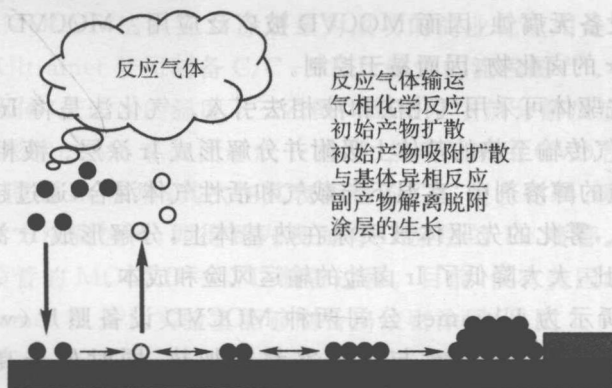


图 1.3 CVD 法制备涂层的原理图

CVD 技术的优点在于可制备大量的单质材料、化合物或者混合物材料, 可制备薄膜、涂层或独立结构材料, 编织网状或接近于网状的复杂结构, 极高纯度沉积 (纯度 > 99.995%), 连续均匀地覆盖在基体表面周围, 具有接近理论的沉积密度、可控厚度和形貌结构, 低压 CVD 能渗透到纤维预成型和泡沫结构, 甚至高的长径比内孔道中还可以多组分共沉积。

CVD 法是目前制备具有优异性能 Ir 涂层的有效方法之一, 通过控制沉积参

数,既可以沉积出致密、结合良好以及厚度可控的 Ir 涂层,又可以不受基体形状的限制在复杂形状的基体表面沉积 Ir 涂层。

20 世纪 60 年代美国空军材料实验室(AFML)就以 Ir 的卤化物为先驱体,采用 CVD 法在石墨以及难熔金属表面制备 Ir 涂层,并获得较大成功。选用的先驱体主要有 IrCl_3 , IrF_6 及各种羰基化合物或羰基氯化物,研究表明,相比之下 IrCl_3 作为先驱体沉积效率较低, IrF_6 是一个较为有效的先驱体。采用以上先驱体进行 CVD 试验时,虽然制备 Ir 涂层的质量较好,但 Ir 涂层的沉积速率较慢,沉积反应副产物 HCl , HF 等对设备的腐蚀严重^[32]。在以后的研究中,AFML 主要采用 CVD 法在石墨表面沉积薄的 Ir 密封层,防止随后的熔盐电解沉积时熔盐向石墨表面孔隙中渗透。

目前,MOCVD 法是最受关注的一种制备 Ir 涂层的方法^[23-25]。MOCVD 法不仅具有 CVD 法的全部特征,而且以金属有机物为蒸发源,表现出许多独有的特点。如所用的先驱体为挥发性较高的金属有机化合物,无毒、活性较高,受热容易分解,故沉积过程中初始挥发、金属有机源分解以及金属单质或其氧化物涂层形成均可以在较低的温度下完成。沉积组分多元化,并且可在较大面积、长径比大的孔洞内壁上获得厚度均匀的涂层,还可以在较低温度的近常压条件下沉积涂层,分解产物对基体和设备无腐蚀,因而 MOCVD 被广泛应用。MOCVD 用 Ir 的醇盐的挥发温度低于 Ir 的卤化物,因而易于控制。

MOCVD 先驱体可采用气化法和液相法引入。气化法是将 Ir 先驱体加热至升华温度,经载气传输至热的基体上吸附并分解形成 Ir 涂层。液相法是基于 Ir 醇盐可溶解在相应的醇溶剂中,室温下与载气和活性气体混合,通过超声雾化或压力喷雾的形式引入,雾化的先驱体被喷涂在热基体上,分解形成 Ir 涂层。MOCVD 法与 CVD 法相比,大大降低了 Ir 卤盐的输运风险和成本。

如图 1.4 所示为 Ultramet 公司两种 MOCVD 设备照片(www.ultramet.com)。热壁 MOCVD 中,基片与沉积室都被加热,同时处于高温环境;冷壁 MOCVD 是通过中高频线圈感应加热,导电的基底材料或构件发热,升温到先驱体分解反应所需的温度,沉积室内壁温度较低。

MOCVD 法制备 Ir 涂层的难点在于金属有机物先驱体热解不易控制,导致涂层中含有显著数量的 C 杂质,其对 Ir 薄膜的附着性能和抗氧化性能都不利^[24]。传统的方法是通过通入活性气体 O_2 和 H_2 ^[33] 的办法来减少 Ir 涂层中的 C 杂质。但研究表明,活性气体虽然能消除 Ir 涂层中 C 杂质,但会引入氧化物杂质^[34]。同时,活性气体可能对基体材料有害。另外,MOCVD 法沉积温度较低,有机基团分解较慢,涂层生长非柱状,而是等轴状为主,因生长模式的影响,制备的涂层不够致

密或者含有典型的针孔状的缺陷^[35]。

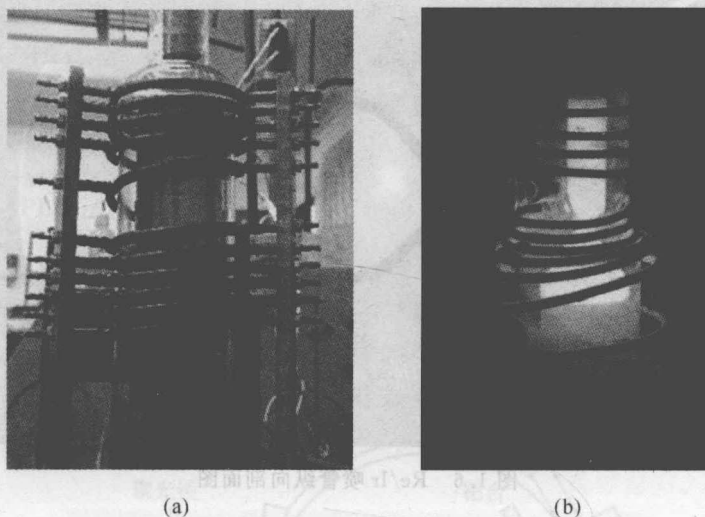


图 1.4 MOCVD 沉积炉照片

(a)热壁 MOCVD; (b)冷壁 MOCVD

迄今为止, MOCVD 法制备 Ir 涂层最为成功的商业化应用是 Re/Ir 喷管。如图 1.5 所示为 Ultramet 公司制备 C/C-Re/Ir 喷管的流程图^[36]。首先, 采用三乙酰丙酮铱为先驱体, 在适当的温度下三乙酰丙酮铱发生热分解反应析出活性 Ir 原子, 沉积在喷管形状的 Mo 芯表面形成 Ir 涂层; 然后再采用 CVD 法在 Ir 涂层表面沉积超过 1mm 厚的 Re 涂层; 其次在其表面制备 C/C 复合材料、碳化物涂层; 最后将 Mo 芯用化学方法腐蚀掉, 即得到内表面有 Ir 涂层的 Re 喷管。文献[31]详细叙述了 Re/Ir 喷管的 MOCVD-CVD 制备过程。目前, 仅有美国的 NASA, Lewis 研究中心、Ultramet 和 JPL 实验室能够制备出致密涂层(见图 1.6)。

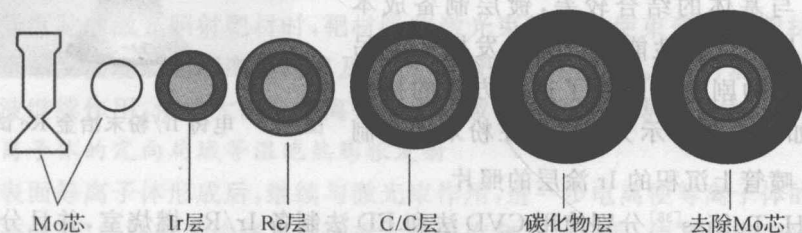


图 1.5 Ultramet 公司制备 C/C-Re/Ir 喷管的流程图

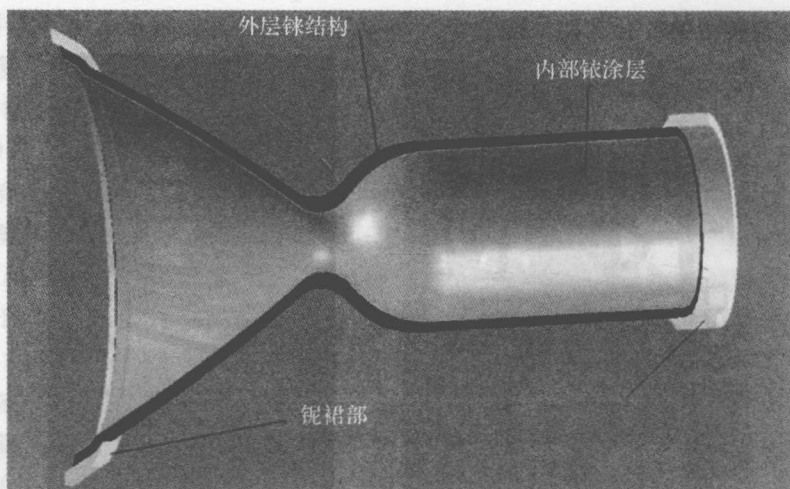


图 1.6 Re/Ir 喷管纵向剖面图

1.2.3 ED 法制备 Ir 涂层

20 世纪 60 年代,美国 NASA 采用熔盐电镀的方法制备 Ir 涂层^[16],这种方法能够在复杂结构部件表面沉积 Ir 涂层。以氧化铝或石墨坩埚作为电解池,电解液是熔融状态下的 70% 的氰化钠和 30% 的氰化钾。但是当时制备技术不成熟,沉积过程中的电化学参数对涂层结合性和连续性的影响不明确。电镀获得的 Ir 涂层不理想,Ir 涂层内部应力太大、空隙过多,与基体的结合较差,镀层制备成本高,Ir 涂层的优良性能难以充分发挥^[17]。另外,电解液的剧毒也限制了这种方法的持续研究。如图 1.7 所示为 ED 法在粉末冶金制备的 Re 喷管上沉积的 Ir 涂层的照片。

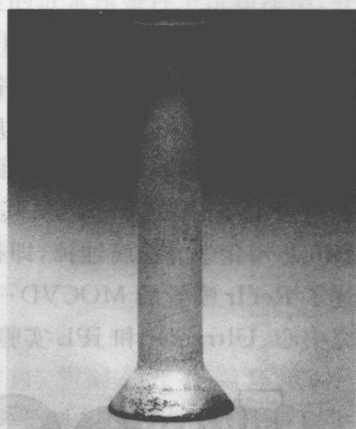


图 1.7 电铸 Ir/粉末冶金 Re 试样^[37]

R. H. Tuffias^[38]分别使用 CVD 法和 ED 法制备 Ir/Re 燃烧室,并且分别进行了高温试验,以比较两种方法制备的 Ir 涂层质量效果。CVD 法制备的铱涂层厚度为 51~76 μm ,微观分析表明,涂层致密无孔洞。ED 法制备的铱涂层覆盖了 Re 管内外表面。CVD Ir/Re 燃烧室在 O_2/H_2 混合比例为 3~5.42 条件下,烧蚀

14.2 h, 涂层没有破坏; ED Ir/Re 燃烧室在 O_2/H_2 比例为 3.2 时烧蚀 9 h, 比例为 4.2 时烧蚀 2.4 h, 内部的铱和铼都出现了损坏。CVD Ir/Re 燃烧室的测试试验环境在 O_2/H_2 混合比为 4.2 时, 烧蚀时间 6 倍于 ED Ir/Re 燃烧室, 然而涂层并没有出现损坏。报告指出, 其原因是 ED 法制备的铱涂层内部存在杂质, 影响了涂层的质量。

1.2.4 PLD 法制备 Ir 涂层

PLD 法是将脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶体材料表面, 使靶体材料表面产生高温及熔蚀, 并进一步产生高温高压等离子体, 这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜。PLD 法的原理图如图 1.8 所示。

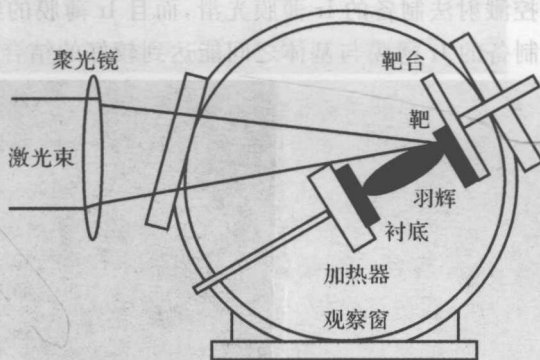


图 1.8 PLD 的原理图

一般认为 PLD 的沉积过程可以分为三步。

1. 激光表面熔蚀及等离子体产生

高强度脉冲激光照射靶材时, 靶材吸收激光束能量并使束斑处的靶材温度迅速升高至蒸发温度以上而产生高温及熔蚀, 使靶材汽化蒸发。瞬时蒸发汽化的气与光波继续作用, 使绝大部分电离并形成区域化的高浓度等离子体。

2. 离子体的定向局域等温绝热膨胀发射

靶表面等离子体形成后, 继续与激光束作用, 进一步电离使等离子体的温度和压力迅速升高, 并在靶面法线方向形成大的温度和压力梯度, 使其沿靶面法线方向向外作等温(激光作用时)和绝热膨胀(激光中止后)发射。此时, 电荷云的非均匀分布也会形成相当强的加速电场。在这些极端条件下, 高速膨胀过程发生于数十纳秒瞬间, 具有微爆炸性质以及沿靶面法线方向发射的轴向约束性, 可形成一个沿