

石墨基材表面铱-锆涂层的氧化性能研究

吴王平¹, 蒋金金¹, 陈照峰², 江 鹏¹

(1. 常州大学机械工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 采用双阴极等离子技术在石墨基材表面制备铱-锆涂层。在不同温度(400、600 和 800℃)环境下, 研究涂层的氧化性能; 以及对不同厚度的涂层的氧化性能进行研究。利用带有电子能谱仪的扫描电子显微镜观察涂层的微观结构和鉴定涂层的成分。结果表明, 涂层表面是致密的, 且由许多球形颗粒组成。高温氧化后, 涂层表面出现起皱和微裂纹, 这是由于表面形成了氧化物以及涂层与基体的热膨胀系数不匹配引起的。随着涂层厚度变厚, 涂层表面起皱有明显改善。随着氧化温度的升高, 涂层氧化性能也发生变化。致密的涂层表面演变成粗糙的、含有缺陷的表面。

关键词: 铱-锆; 双阴极等离子; 涂层; 氧化; 微观结构

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0001-04

Oxidation Behavior of Iridium-Zirconium Coating on Graphite

WU Wangping¹, JIANG Jinjin¹, CHEN Zhaofeng², JIANG Peng¹

(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

2. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Ir-Zr-O coating was produced on graphite substrates by double glow plasma. The effects of the thickness and oxidation temperature on oxidation behavior of the coating were studied. The oxidation behavior of the coating was studied at different temperatures of 400, 600 and 800℃. The microstructure and composition of the coating were determined by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, respectively. The results showed that the coating was dense, and was composed of many sphere-shaped particles. After oxidation, the rumpling and the cracks appeared on the surface of the coating, which was due to the formation of oxide and the thermal expansion mismatch between the coating and the substrate. With increased the thickness of the coating, the rumpling of the coating was improved. With increased of the oxidation temperature, the oxidation behavior of the coating was changed. The dense coating evolved into the rough coating with defects and microcracks on the surface.

Key words: iridium-zirconium; double glow plasma; coating; oxidation; microstructure

石墨材料具有自润滑、硬度低、摩擦小、良好的高温性能、热膨胀系数低、重量轻、腐蚀性强、易于加工、抗热冲击性能优良等特点, 在密封机器装置和冶金企业用的石墨电极有很多方面的应用, 但是它在高温下的突出缺陷是易氧化^[1]。石墨的氧化从 450℃开始, 超过 750℃氧化急剧增加, 且随着温度的升高而加剧。这使石墨材料的应用受到了很

大的限制, 不能使石墨材料的优良特性得以发挥。可通过涂覆一层高温抗氧化涂层保护基体。贵金属铱具有高强度、高熔点、好的化学稳定性、优异的抗氧化性和在低于 2280℃的温度下不和碳反应, 和碳之间有化学兼容性而且能有效的阻碍碳扩散, 这些都符合高温和氧化环境的极端条件下保护涂层的选择标准^[2]。在之前的研究工作中, 采用双阴极等

收稿日期: 2015-08-19

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20150260)和常州大学科研启动基金资助项目(No. ZMF15020070)。

第一作者: 吴王平, 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 贵金属涂层及材料表面改性技术。E-mail: wwp3.14@163.com

离子技术制备的铱涂层经过高温烧蚀或氧化后,涂层表面出现了大量的微孔^[3-6]。目前,通过添加难熔氧化物,氧化锆或氧化钨来填补铱涂层表面出现的微孔。此前笔者^[7-9]已研究了在石墨和钼基体表面采用双阴极等离子法制备的铱-锆涂层的微观结构和力学性能,同时对钼基体表面铱-锆涂层的高温抗氧化性能也进行了研究。本文主要针对石墨基体表面的铱-锆涂层的抗氧化性能及其微观结构进行研究。

1 实验

在真空室中设置一个阳极、两个阴极:基体(阴极)和靶材(源极)。在阳极和阴极、阳极和源极之间各设置一个可调的电源,当真空室抽真空到一定的本底真空之后通入氩气达到工作气压,接通两个直流电源,在阳极和阴极、阳极和源极之间分别产生辉光放电现象。利用辉光放电所产生的氩离子,轰击靶材,溅射出靶材元素,经沉积和扩散在基体上形成涂层。铱-锆涂层的制备过程已详细公开报道^[8]。石墨基体尺寸为 $\varnothing 40 \times 2$ mm,表面用 1000# 金相砂纸处理,经酒精超声清洗,烘干。铱丝($w_{\text{Ir}} \geq 99.95\%$, $\varnothing 1.5 \times 300$ mm)和锆丝($w_{\text{Zr}} \geq 99.5\%$, $\varnothing 1.0 \times 750$ mm)作为靶材材料。靶材制备是将氧化铝陶瓷薄片作为托盘,铱丝和锆丝以不同的比例穿过薄

片悬垂于下方,然后在薄片上方放置一导电的阴极框架,使得其与阴极相连。沉积工艺参数中源极电压为-900 V,阴极电压为-300 V,本底真空度为 4×10^{-4} Pa,工作气压为 25 Pa,极间距为 15 mm,沉积时间为 0.5 和 1 h,沉积过程中最高温度达到 ~ 900 °C,沉积结束后试样随炉冷却。涂层放置在高温炉内分别进行 400、600 和 800 °C 氧化 1 h。涂层表面的显微组织和元素成分观察在扫描电子显微电镜(FEI Co., Quanta200 SEM)上进行观察和测试。

2 结果与讨论

图 1 为铱-锆涂层的扫描电子显微图像和 EDS 能谱图。由图 1(a)可见,涂层表面致密,无微裂纹出现。涂层表面由许多纳米颗粒组成,平均直径尺寸约 100 nm。图 1(b)可见,涂层内含有铱、锆和氧元素,其含量(摩尔分数)分别为 18%、72%和 10%。这是由于靶材设计,锆丝面积大于铱丝面积,所以锆丝溅射量会大于铱丝的溅射量。另外,金属锆能强烈地吸收氢、氧等气体,制备出的铱-锆合金涂层易与空气中的氧相结合。图 1(c)可见,涂层厚度均匀,涂层与基体结合良好,界面处无分层现象,涂层厚度约 2 μm 。由线扫能谱可见,涂层内部氧含量极少,可忽略不计。

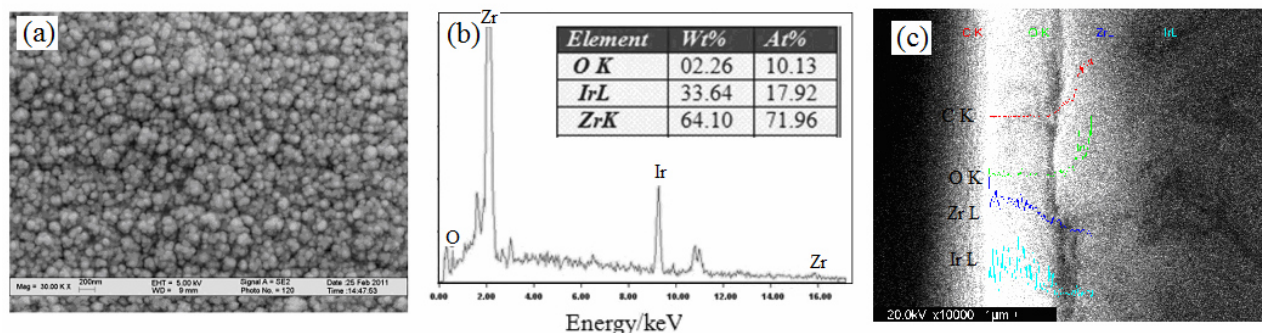


图 1 涂层的表面、断面 SEM 照片和 EDS 能谱图

[(a). 表面 SEM; (b). EDS 能谱图; (c). 断面 SEM]

Fig.1 SEM micrographs and EDS pattern of the composite coating

[(a). Surface SEM; (b). EDS pattern; (c). Fractured SEM]

图 2 给出了不同厚度铱-锆涂层在 800 °C 温度条件下的氧化性能。图 2(a)和 2(b)分别为薄和厚的涂层在氧化后表面和截面扫描电子显微镜。由图 2(a)所示,氧化后涂层表面出现了微孔和大量起皱现象。涂层的截面照片可见,氧化后涂层厚度呈现不均匀,

这是由于涂层表面起皱导致的。由图 2(b)可见,涂层表面出现了微裂纹,然而起皱现象几乎没有。从涂层的截面照片可见,涂层厚度均匀。由于涂层内锆含量较高,高温氧化后体积膨胀,以及涂层与基体热膨胀系数不匹配,易导致涂层表面出现微裂纹。

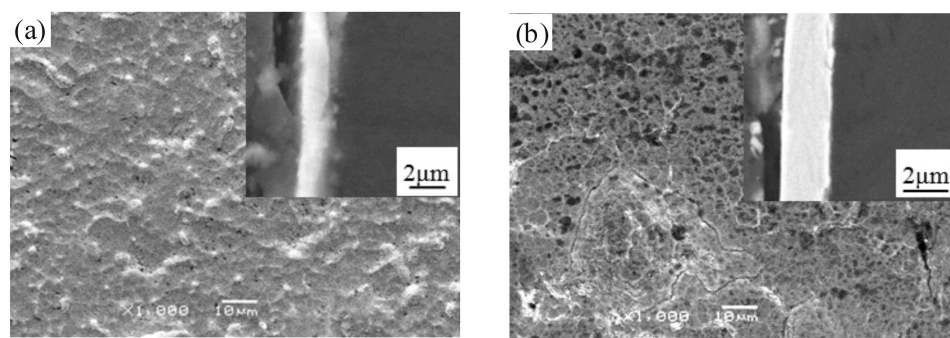


图 2 不同厚度涂层在 800℃氧化后的表面和截面 SEM 照片

[(a). 较薄涂层; (b). 厚涂层]

Fig.2 SEM micrographs of surface and cross-section of the composite coating after oxidation at 800 °C

[(a). Thin coating; (b). Thick coating]

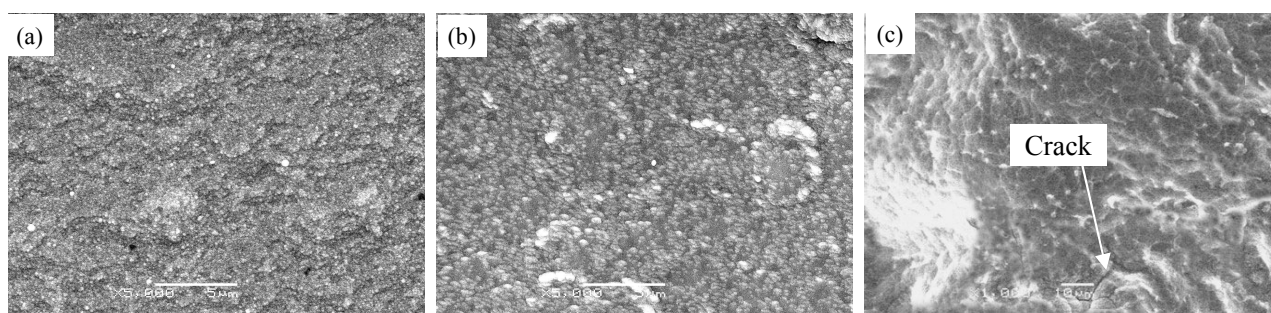


图 3 不同氧化温度氧化涂层的表面 SEM 照片

[(a). 400 °C; (b). 600 °C; (c). 800 °C]

Fig.3 SEM micrographs of surface of the composite coating on graphite after oxidation

[(a). 400 °C; (b). 600 °C; (c). 800 °C]

图 3 为不同温度氧化涂层后的表面扫描电子显微照片。图 3(a)为 400℃氧化涂层后的表面 SEM 照片,许多细小白颗粒呈现在涂层的表面,表面无微裂纹出现;图 3(b)为 600℃氧化涂层后的表面 SEM 照片,涂层表面出现了更多的较大的白颗粒,而且较大的聚集物形成;图 3(c)为 800℃氧化涂层后的表面 SEM 照片,涂层表面出现微裂纹,这些微裂纹的形成与涂层内大量锆与空气中氧气反应生成了氧化物,使涂层体积发生膨胀,且涂层与基体的热膨胀系数不完全匹配,冷却后涂层表面会形成微裂纹。铱在空气中加热 600℃可以形成 IrO_2 , IrO_2 在 1100℃发生分解。Sarkisov 等人^[10]研究了锆在氧气 150~ 800℃环境下的氧化性能。锆氧化后会生成氧化锆,氧化锆呈现单斜相(*m*)、四方相(*t*)和立方相(*c*)三种晶型。在不同的温度范围内,该三种晶型可相互转化,其中 *m*- ZrO_2 与 *t*- ZrO_2 之间的相变过程伴随有 3%~ 5%的体积变化和 1%~7%剪切应变,体积变

化才使得氧化锆增强增韧效果得以实现。常温下氧化锆只以单斜相出现,加热到~1100℃转变为四方相,加热到更高温度 2370℃会转化为立方相。在本文中,氧化温度在 1000℃以下,因此,锆被氧化形成单斜相氧化锆,涂层体积会发生变化;另外在涂层表层的铱成分也会被氧化形成氧化铱。形成的微裂纹,为氧气提供了通道,界面处的石墨会被氧化生成二氧化碳或一氧化碳气体,气体的释放会影响涂层与基体之间的结合强度,使涂层最终失效。

3 结论

(1) 采用双阴极等离子体技术在石墨基体表面制备铱-锆涂层。涂层表面致密,且由许多球形颗粒组成,平均直径约 100 nm。涂层的化学成分(摩尔分数)为铱 18%,锆 78%和氧 10%。

(2) 铱-锆涂层 800℃氧化后,涂层表面出现了

微裂纹和起皱现象。涂层表面起皱现象是由于涂层内钽被氧化形成氧化物造成的, 较厚的涂层表面起皱现象不明显; 微裂纹是由于涂层与基体热膨胀系数的不匹配引起的。

(3) 随着氧化温度的升高, 涂层的氧化性能发生改变。在 400℃时, 出现少量的细小白色氧化物颗粒, 随着温度的升高, 涂层表面出现了大量的较大白色颗粒, 且表面出现了较大的聚集物; 氧化温度升至 800℃, 涂层表面出现微裂纹。

参考文献:

- [1] Wu Wangping, Chen Zhaofeng, Cheng Han, et al. Tungsten and iridium multilayered structure by DGP as ablation-resistance coatings for graphite [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(16): 7295-7304.
- [2] Wu Wangping, Chen Zhaofeng, Lin Xin, et al. Effects of bias voltage and gas pressure on orientation and microstructure of iridium coating by double glow plasma[J]. Vacuum, 2011, 86(4): 429-437.
- [3] Wu Wangping, Chen Zhaofeng, Lin Xin. Microstructure and phase composition of iridium coating on molybdenum after heat treatment at 1400℃[J]. Advanced Materials Research, 2011(189/193): 688-691.
- [4] Chen Zhaofeng, Wu Wangping, Cong Xiangna, et al. Study on iridium coating produced by double glow plasma[J]. Advanced Materials Research, 2011(314/316): 214-218.
- [5] Wang Jinming, Zhang Zhongwei, Xu Zhenghui, et al. Oxidation of double glow plasma discharge coatings of iridium on molybdenum for liquid fueled rocket motor casings[J]. Corr Eng Sci Technol, 2011, 46(6): 732-736.
- [6] Chen Zhaofeng, Wu Wangping, Cheng Han, et al. Microstructure and evolution of iridium coating on the C/C composites ablated by oxyacetylene torch[J]. Acta Astronautica, 2010, 66(5/6): 682-687.
- [7] Cong Xiangna, Chen Zhaofeng, Wu Wangping, et al. A novel Ir-Zr gradient coating prepared on Mo substrate by double glow plasma[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(12): 5135-5140.
- [8] Cong Xiangna, Chen Zhaofeng, Wu Wangping, et al. Co-deposition of Ir-containing Zr coating by double glow plasma [J]. Acta Astronautica, 2012(79): 88-95.
- [9] Wu Wangping, Chen Zhaofeng, Cong Xiangna. Protective Ir-Zr and Ir coatings for refractory metals[C]. SMT 26, Ecully-Lyon, France, 2012.
- [10] Sarkisov E S, Chebotatev N T, Nevzorova A A, et al. Oxidation of zirconium at high temperature and structure of the primary oxide film[J]. The Soviet Journal of Atomic Energy, 1958, 5(5): 1465-1470.