

Ir/HfO₂ 复合涂层的制备及性能研究

王 献, 魏 燕, 蔡宏中*, 汪星强, 张贵学, 胡昌义
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 利用化学气相沉积(CVD)技术制备了 HfO₂ 涂层和 Ir/HfO₂ 复合涂层, 采用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)对涂层的性能进行分析。结果表明: 在沉积 Ir 时, 沉积室升温速率 ≤ 10 °C/min 时, 制备出的 Ir/HfO₂ 复合涂层经真空高温热处理后可获得表面质量良好的 Ir 层, 且 Ir 层纯度达到 99.77%; 真空热处理有益于提高 Ir/HfO₂ 复合涂层之间的结合程度, 且热处理温度越高, 结合效果越好; 表面制备有 HfO₂ 涂层的 Ir 棒在 1980 °C 氧化 10 h 的条件下, HfO₂ 涂层对 Ir 的保护效果显著, 可将 Ir 的氧化深度由毫米级降至数十微米。

关键词: 化学气相沉积; Ir/HfO₂ 复合涂层; 氧化性能

中图分类号: TG146.3+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)01-0001-06

Preparation and properties of Ir/HfO₂ composite coatings

WANG Xian, WEI Yan, CAI Hongzhong*, WANG Xingqiang, ZHANG Guixue, HU Changyi
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: HfO₂ coatings and Ir/HfO₂ composite coatings are prepared by chemical vapor deposition (CVD). The properties of the coatings are analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). The results show that a good surface quality on Ir/HfO₂ composite coating can still be maintained after heat treatment when the heating rate of the deposition chamber is less than 10 °C/min, and the purity of Ir layer can reach 99.77%. Vacuum heat treatment is beneficial to improve the bonding degree between Ir/HfO₂ composite coatings, and the bonding effect increases with the rise of heat treatment temperature. When Ir rod with HfO₂ coating on the surface was oxidized at 1980 °C for 10 h, HfO₂ coating had a remarkable protective effect on Ir, and the oxidation depth of Ir was reduced from millimeter level to tens of microns.

Key words: chemical vapor deposition (CVD); Ir/HfO₂ composite coating; oxidation properties

随着航空航天工业的不断发展, 先进飞机、运载火箭、导弹、卫星等对超高温材料的综合性能提出了越来越苛刻的要求^[1-2]。目前, 国内外使用或正在研究的航空航天领域用超高温结构材料主要有难熔金属和碳基复合材料^[3-5]。但在氧化环境中, 难熔金属在 1000 °C 时抗氧化性能变差, 未达到服役温度就开始发生氧化, 迅速生成不具备高温防护能力

的挥发性氧化物或易剥落氧化物层^[6-7]。碳基复合材料在 370 °C 时开始氧化, 500 °C 时氧化明显加快。为了提高难熔金属和碳基复合材料的服役温度, 往往需要在其表面制备一层高温抗氧化涂层。

铱(Ir)熔点高, 具有良好的耐蚀性和高温抗氧化性, 在高温下具有较强的阻氧能力, 是目前 1800 °C 以上条件下最理想的抗氧化涂层材料^[8]。20 世纪 60

收稿日期: 2022-04-12

基金项目: 云南省创新引导与科技型企业培育计划(202104AR040017); 云南省重点研发计划(202203ZA080001); 云南省重点研发计划(202203ZA080001)

第一作者: 王 献, 男, 硕士, 助理工程师; 研究方向: 贵金属高温合金; E-mail: wangxian@ipm.com.cn

*通信作者: 蔡宏中, 男, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 贵金属材料; E-mail: chz@ipm.com.cn

年代美国空军材料实验室(AFML)就采用不同的方法对在石墨上制备 Ir 涂层进行了系统的研究^[9-10]。Lloyd 等^[11]利用激光脉冲分解技术在 C/C 复合材料上成功制备了 Ir 涂层,但涂层截面出现贯穿的微裂纹。Mumtaz 等^[12]采用直流磁控溅射技术在抛光和沉积过热解碳的 C/C 复合材料表面获得了涂覆较好的 Ir 涂层。1999 年美国 NASA 研制的 Re/Ir 复合材料喷管成功应用于 601HP 卫星^[13]。我国对 Ir 涂层的研究起步较晚,吴王平等^[14]采用双辉等离子技术在抛光的 C/C 复合材料表面制备了覆盖良好的 Ir 涂层。胡昌义等^[15]在国内首次采用 CVD 技术制备的 Re/Ir 复合材料喷管,工作寿命达到 47.6 h。然而纯 Ir 价格昂贵,高温使用时存在氧化挥发、推进剂的冷端腐蚀和热辐射率偏低等问题^[16]。所以,如何减少 Ir 的挥发,提高 Ir 涂层的使用寿命,一直是人们研究和关注的重点。

氧化铪(HfO₂)熔点高达 2810 °C,化学稳定性好,相变温度高。相对贵金属 Ir 价格低廉,可作为 Ir 涂层的保护材料。美国 Ultramet 公司就采用 HfO₂ 来保护 Re/Ir 喷管的 Ir 涂层^[17],但由于国外技术封锁,相关研究报道较少。基于此,本文采用 CVD 技术制备 Ir/HfO₂ 复合涂层,并对其性能进行研究,为后续 Ir/HfO₂ 复合涂层的研究提供一定的参考。

1 实验

实验中使用的钼芯(Mo, 纯度≥99.95%)由洛阳栾川铝业集团股份有限公司提供;结晶铪(Hf, 纯度≥99.95%)由宝鸡腾丰金属材料科技有限公司提供;乙酰丙酮铱(Ir(acac)₃, 纯度为 99.35%, 含 Ir 39.26%)由昆明贵金属研究所提供;Cl₂气、H₂气、Ar 气、CO₂(纯度均≥99.95%)均由昆明梅塞尔气体产品有限公司提供。

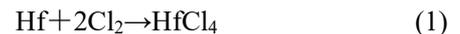
沉积参数如表 1 所示(t 表示氯化室温度, t_{sub} 表示沉积温度, F_{Cl_2} 、 F_{H_2} 、 F_{CO_2} 和 F_{Ar} 分别表示通入相应气体的流量)。

表 1 化学气相沉积工艺参数

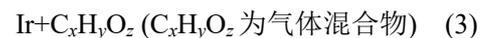
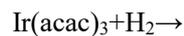
Tab.1 Process parameters of CVD

沉积成分	$t/^\circ\text{C}$	$t_{\text{sub}}/^\circ\text{C}$	气体流量/(mL/min)			
			F_{Cl_2}	F_{H_2}	F_{CO_2}	F_{Ar}
HfO ₂	235	1300	30	400	200	/
Ir	235	700	/	400	200	300

沉积装置由氯化室(气化室)、沉积室、加热系统和气体供给与排除系统 4 个部分组成,如图 1 所示。HfO₂ 沉积时先将整个装置抽真空,在保持 H₂ 通入的状态下,将 Mo 基体和氯化室加热到指定温度,最后将 Cl₂ 和 CO₂ 同时通入(图 1(a)所示),发生如下反应:



Ir 沉积时(图 1(b)所示),先将整个装置抽真空。在通入 Ar 气作为保护气体的过程中,将气化室、沉积室加热到指定温度,分别达到设定温度后通入 H₂ 气,乙酰丙酮铱与 H₂ 反应开始热分解,载气 Ar 作为保护气体的同时,把还原得到的 Ir 原子输送到基体,并在基体材料上沉积形成薄膜。发生的具体反应如下:



采用 XJP-6A 型金相显微镜和 S3400N 型扫描电镜观察 Ir/HfO₂ 复合涂层材料组织形貌,6746A-3UUS-SN 型电子探针进行成分分析,采用 GTL-8-2Z 型高通量高温烧结炉进行氧化试验。

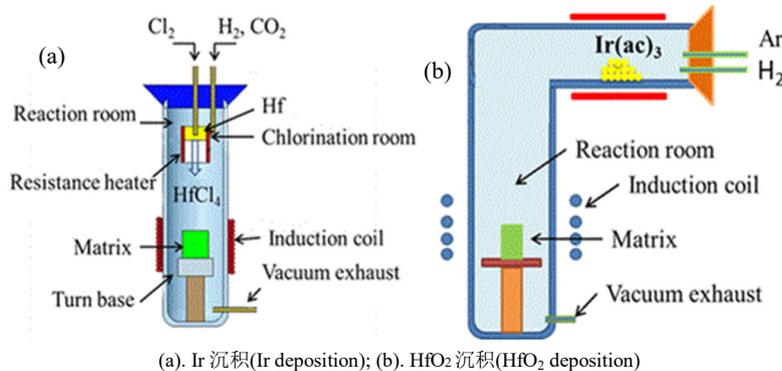


图 1 CVD 装置图示意图

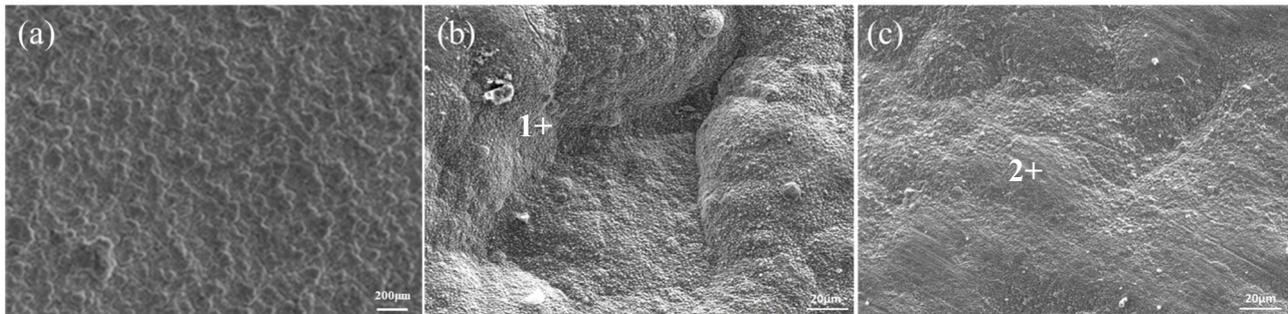
Fig.1 Schematic diagram of CVD

2 结果与讨论

2.1 Ir/HfO₂ 复合涂层形貌特征及组成

HfO₂ 沉积完毕, 得到的 HfO₂ 涂层表面质量好, 如图 2(a)所示。在沉积 Ir 时, 经过反复试验发

现当沉积室升温速率 > 10 °C/min 时, 制备得到的 Ir/HfO₂ 复合涂层在真空热处理后, 其表面的 Ir 会出现鼓泡或开裂现象, 如图 2(b)所示。当沉积室升温速率 ≤ 10 °C/min 时, 制备得到的 Ir/HfO₂ 复合涂层在高温真空热处理后, 依然能够获得表面质量良好的 Ir 涂层, 如图 2(c)所示。



(a). HfO₂; (b). Ir/HfO₂(>10 °C/min); (c). Ir/HfO₂(≤10 °C/min)

图 2 不同升温速率制备的涂层表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the coating at different heating rates

出现开裂和鼓泡现象主要是因为制备得到的 HfO₂ 层存在一定的孔隙, 在制备 Ir 层时, 当升温速率过快, HfO₂ 层中的气体排出不干净, 在对 Ir/HfO₂ 复合涂层进行高温热处理时, HfO₂ 层所吸附的气体在升温过程中被释放, 所释放的气体在高温条件下急剧膨胀, 导致 Ir 层出现鼓泡或开裂、致密度变差、成分不均匀。对图 2(b)凹凸不平、鼓泡处(点 1)和图 2(c)平整处(点 2)进行电子探针测试, 结果列于表 2。

表 2 不同位置元素含量

Tab.2 Content of the elements in different positions

位置	质量分数/%			
	C	O	Hf	Ir
点 1	0.46	32.12	56.88	10.54
点 2	—	0.23	—	99.77

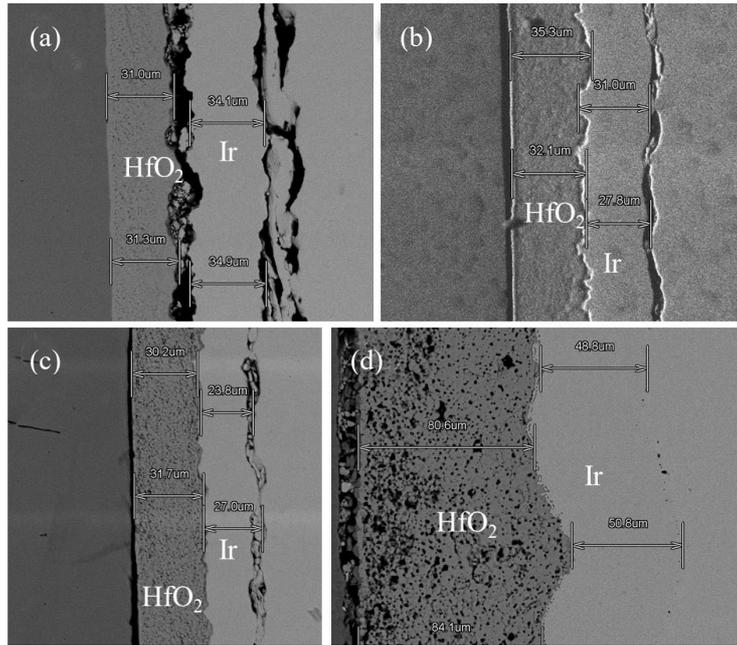
从表 2 中可以看出, 点 1 除表层 Ir 元素外, 还具有 Hf、O、C 元素的存在, Hf 和 O 为底层制备的 HfO₂ 涂层, C 元素可能由于升温速率过快, HfO₂ 涂层中残存的微量 CO、Cl₂ 等还原气体未全部释放, 乙酰丙酮铱热分解出的 Ir 和 C 共沉积在 HfO₂ 表面产生。文献[18-19]中就报道有采用活性气体除 C 的方法。点 2 处 Ir 元素质量百分数达到 99.77%。在沉积 Ir 涂层的过程中, 降低升温速率, 可以尽量排除 HfO₂ 孔隙中所吸附的气体, 使制备的 Ir 涂层致密度

更高, 成分更加均匀, 纯度更高。

2.2 热处理温度对 Ir/HfO₂ 复合材料组织结构的影响

图 3 为 Ir/HfO₂ 复合涂层沉积态及在真空条件下(真空度不低于 10⁻² Pa)不同温度热处理 2 h 后的组织结构图。

从图 3(a)可以看出, 沉积态下, HfO₂ 层与 Ir 层间的结合不是特别紧密, 彼此间还存在一定的间隙。经过高温热处理后, HfO₂ 层与 Ir 层间出现相互扩散的情况, 且随着热处理温度的升高, 涂层间的互扩散现象越明显。当热处理温度达到 1400 °C 时(图 3(b)), HfO₂ 层与 Ir 层之间间隙已经不再明显, 界面结合效果良好, 涂层间的结合程度较沉积态时有了很大的改善。这是因为沉积态界面上有应力存在, 导致界面间出现间隙, 热处理有助于界面应力释放, 促进界面间的元素扩散。当热处理温度达到 1600 °C 时(图 3(c)), HfO₂ 层与 Ir 层界面元素得到充分扩散, 扩散元素填充了 HfO₂ 层与 Ir 层界面空隙与孔洞, 涂层结合状态得到优化。但当热处理温度达到 1800 °C 时, HfO₂ 层表面出现了大量的孔洞(图 3(d)), 这是由于热处理温度过高, 先前所制备的氧化铪涂层所吸附的气体在升温过程中被释放出, 在 HfO₂ 层形成孔洞。所以 Ir/HfO₂ 复合涂层真空热处理温度不宜太高, 在本研究中 Ir/HfO₂ 复合涂层适宜的热处理温度为 1600 °C。



(a). 沉积态(The as-deposited); (b). 1400 °C×2 h; (c). 1600 °C×2 h; (d). 1800 °C×2 h

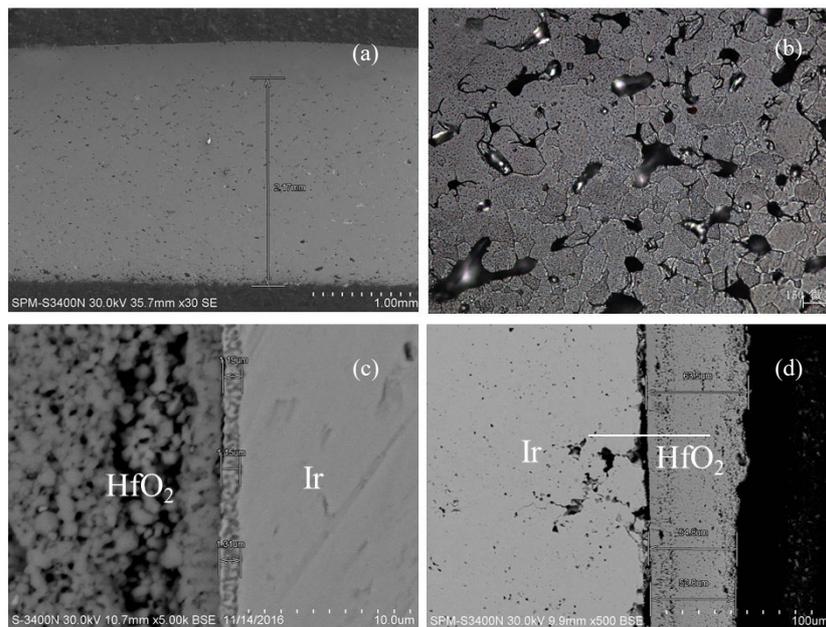
图 3 Ir/HfO₂ 复合材料组织结构图

Fig.3 Microstructure of Ir/HfO₂ composite

2.3 HfO₂ 涂层保护下 Ir 棒氧化性能研究

把实心 Ir 圆棒和外圈沉积了 HfO₂ 层的 Ir 圆棒自端面切下约 2~3 mm 厚的样品, 在 1980 °C 下保温 10 h 进行氧化试验。试验结束后, 观察纵向截面, 结果如图 4 所示。

从图 4(a)和 4(b)中可以看出, 经过长时间的高温氧化后, Ir 的氧化挥发严重, 几乎在整个样品深度范围内都能观察到氧化孔洞, 氧化深度达到 2.17 mm, 有的部位的氧化孔洞甚至相互融合聚集, 形成了贯穿孔。由 4(c)可知, 氧化前 Ir 基体完好, 无



(a). 纯 Ir 的氧化深度(The oxidation depth of pure Ir); (b). 纯 Ir 氧化后的金相组织(The microstructure of pure Ir after oxidation);

(c). Ir/HfO₂ 氧化前金相组织(The microstructure of Ir/HfO₂ before oxidation); (d). Ir/HfO₂ 氧化后金相组织(The microstructure of Ir/HfO₂ after oxidation)

图 4 纯 Ir 及 Ir/HfO₂ 复合材料表面形貌

Fig.4 Surface morphology of pure Ir and Ir/HfO₂ composite

缺陷及氧化孔洞, Ir 及 HfO₂ 之间结合紧密, 两者间形成了约 1.3 μm 的扩散层。氧化实验结果如图 4(d) 所示, 图中可以看出, HfO₂ 涂层较氧化前有所疏松, 孔洞增加, 靠近 HfO₂ 层的 Ir 也发生了氧化, 出现了一些氧化孔洞, Ir 及 HfO₂ 之间的扩散层消失, 结合也不如氧化前牢固, 部分区域出现了开裂现象, 距离 HfO₂ 较远的部位, Ir 几乎未见明显的氧化。尽管有 HfO₂ 涂层的保护, Ir 也发生了氧化, 出现了氧化孔洞。但在有 HfO₂ 涂层保护的情况下, Ir 的氧化情况显然要轻得多, 氧化深度仅为数十微米, 氧化形成的孔洞也要少的多。纵观整个样品, 未发现氧化钨涂层的脱落。

对氧化后的 Ir/HfO₂ 复合涂层进行元素扫描, 扫描位置见图 4(d) 中白色线段区域, 得到的复合涂层中 O 元素扩散情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出, HfO₂ 层对阻隔外部氧元素扩散有明显积极影响, 整个复合涂层内 O 元素的含量都很低。特别由于 HfO₂ 涂层的保护, 阻挡了 Ir 与 O 的直接接触, Ir 中的 O 含量明显低于 HfO₂ 中的 O 含量。

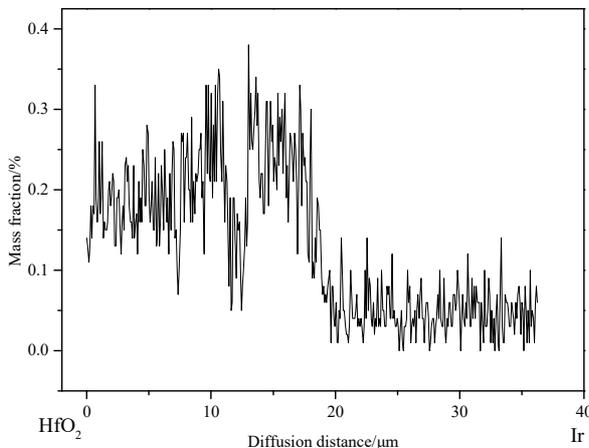


图 5 Ir/HfO₂ 氧化后氧元素的扩散情况

Fig.5 Diffusion of O element after Ir/HfO₂ oxidation

在 Ir 外沉积一层 HfO₂ 涂层, 一方面阻挡了 Ir 与 O 的直接接触, 降低了 Ir 的氧化挥发速率, 另一方面, HfO₂ 涂层还可以起到密封氧化烧蚀过程中出现的微孔、裂纹等缺陷的作用, 极大的减缓 Ir 的氧化失效。此外, HfO₂ 涂层还具有较低的热导率和较高的热辐射率, 可有效降低涂层的表面温度, 显著提高涂层对环境的耐受能力和整体使用温度。但受 HfO₂ 涂层本身脆性的影响, 所制备的 HfO₂ 涂层厚度不宜过厚, 否则容易出现升温过程中热应力无法及时释放, 而导致涂层开裂剥落的情况。

3 结论

1) 采用 CVD 技术制备 Ir/HfO₂ 复合涂层, 在 HfO₂ 涂层制备完毕, Ir 涂层制备时沉积室升温速率须 ≤ 10 °C/min, 这样制备得到的 Ir/HfO₂ 复合涂层经过真空高温热处理后, 涂层表面质量良好, 纯度可达 99.77%。

2) 对 Ir/HfO₂ 复合涂层进行真空热处理, 随着热处理温度的升高复合涂层的结合程度越好, 但当热处理温度为 1800 °C 时, HfO₂ 层出现较多的孔洞, 所以本研究中热处理温度选 1600 °C 为宜。

3) 表面有 HfO₂ 涂层的铱棒在 1980 °C 下保温 10 h 的氧化条件下, HfO₂ 涂层对 Ir 的保护效果显著, 可将 Ir 的氧化深度由数毫米降至数十微米。

参考文献:

- [1] 赵传东, 李金燕, 张欢. 耐高温材料在航空发动机上的应用研究[J]. 内燃机与配件, 2021, 18: 55-56.
ZHAO C D, LI J Y, ZHANG H. Research on application of high temperature materials in aero-engine[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2021, 18: 55-56.
- [2] 付青峰, 杨细莲, 刘克明. 航空发动机高温材料的研究现状及展望[J]. 热处理技术与装备, 2018, 39(3): 69-73.
FU Q F, YANG X L, LIU K M. Current status of research and prospect of high temperature materials for aeroengine [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2018, 39(3): 69-73.
- [3] 胡昌义, 魏燕, 袁晓虹, 等. 贵金属高温结构材料的强化及应用[J]. 贵金属, 2021, 42(1): 70-78.
HU C Y, WEI Y, YUAN X H, et al. Strengthening mechanism and application of precious metals high temperature structural materials[J]. Precious Metals, 2021, 42(1): 70-78.
- [4] 张勇, 何新波, 曲选辉, 等. 超高温材料的研究进展及应用[J]. 材料导报, 2007, 21(12): 60-64.
ZHANG Y, HE X B, QU X H, et al. Research progress and application of ultra high-temperature materials[J]. Materials Review, 2007, 21(12): 60-64.
- [5] 全永刚, 白书欣, 张虹, 等. 碳/碳复合材料超高温抗氧化铱涂层研究现状[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 64-68.
TONG Y G, BAI S X, ZHANG H, et al. Review of the study on ultra-high temperature anti-oxidation iridium coating on C/C composites[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 64-68.
- [6] ALMA M Z, VENKATARAMAN B, DAS D K. MoSi₂

- coating on Mo substrate for short-term oxidation protection in air[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487: 335-340.
- [7] 孙佳, 王玉, 付前刚. 铌合金高温热防护及其抗氧化硅化物涂层[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(10): 817-829.
SUN J, WANG Y, FU Q G. Thermal protections and silicide coatings on niobium alloy[J]. *Materials China*, 2018, 37(10): 817-829.
- [8] 吴王平, 陈照峰, 丛湘娜, 等. 难熔金属高温抗氧化铱涂层的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(2): 435-440.
WU W P, CHEN Z F, CONG X N, et al. Review on high-temperature oxidation-resistant iridium coating for refractory metals[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(2): 435-440.
- [9] HARMON D P. Iridium-base alloys and their behavior in the presence of carbon[R]. Technical Report ML-TR-66-290, 1966.
- [10] MACKLIN B A, LAMAR P A. Development of improved methods of depositing iridium coatings on graphite[R]. AD843766. 1968.
- [11] LLOYD S, SVERY N, Molian P. A novel laser technique for oxidation-resistant coating of carbon-carbon composite [J]. *Carbon*, 2001, 39(7): 991-999.
- [12] MUMTAZ K, ECHIGOYA J, TAYA M. Preliminary study of iridium coating on carbon/carbon composites[J]. *Journal of Material Science*, 1993, 28(20): 5521-5527.
- [13] STECHMAN C, WOLL P, FULLER R, et al. A high performance liquid rocket engine for satellite main propulsion[R]. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit 2000, Huntsville, ALAIAA, 2000: 3161.
- [14] 吴王平, 陈照峰, 丛湘娜. C/C 复合材料表面铱涂层的研究[J]. *贵金属*, 2012, 33(3): 10-21.
WU W P, CHEN Z F, CONG X N. Studies on iridium coating on C/C composite[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(3): 10-21.
- [15] 胡昌义, 陈松, 杨家明, 等. CVD 法制备的 Ir/Re 涂层复合材料界面扩散研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 10(32): 796-798.
HU C Y, CHEN S, YANG J M, et al. Diffusion study in interface of iridium/rhenium composite prepared by CVD [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 10(32): 796-798.
- [16] 杜广报, 白书欣, 朱利安, 等. 高温抗氧化铱涂层改性技术研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2017, 47(2): 5-9.
DU G B, BAI S X, ZHU L A, et al. Recent progress in modification technology of high temperature oxidation resistant iridium coating[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2017, 47(2): 5-9.
- [17] FORTINI A, TUFFIAS R. Advanced materials for chemical propulsion oxide-iridium rhenium combustion chambers [C]. 35th AIAA/ ASME/SAE/ ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1999.
- [18] 戴姣燕, 胡昌义, 万吉高, 等. MOCVD 法制备 Ir/C 簇膜的成分与结构研究[J]. *贵金属*, 2006, 27(1): 21-26.
DAI J Y, HU C Y, WANG J G, et al. Composition and microstructure of Ir/C clusters prepared by MOCVD[J]. *Precious Metals*, 2006, 27(1): 21-26.
- [19] SMITH D C, PATTILLO S G, ELLIOTT N E, et al. Low-temperature chemical vapor deposition of rhodium and iridium thin films[J]. *MRS Online Proceeding Library Archive*, 1989, 168: 369-37.