

C/C复合材料表面双辉等离子渗铱微观结构分析

陈照峰 王亮兵 张颖 张平则 徐江

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

文 摘 通过双层辉光等离子表面合金化方法,在 C/C复合材料表面成功制得铱涂层,并研究了铱涂层相组成和微观结构。铱涂层呈亮银白色,致密且表面光滑均匀,无明显缺陷。XRD和 SEM研究表明:铱涂层呈多晶态,晶粒呈簇柱状晶并与 C/C复合材料表面垂直,具有嵌入式结构,晶粒平均直径为 0.5 μm,铱涂层截面呈现明显的柱状晶生长,涂层内部有少量裂纹和针孔但并未贯穿。

关键词 铱涂层, C/C复合材料, 双辉等离子, 微观结构

Microstructure of Iridium Coatings Deposited on C/C Composite by Double Glow-Discharge Plasma Technique

Chen Zhaofeng Wang Liangbing Zhang Ying Zhang Pingze Xu Jiang

(College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016,)

Abstract Excellent Ir coating was deposited onto the C/C composite substrate by double glow-discharge plasma technique. The coating microstructure and morphology were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy respectively. The as-prepared Ir coating is poly-crystalline phase, and the coating is composed of a number of irregular shape particles and the average size of these particles is 0.5 μm in diameter. The columnar crystals are observed perpendicular to the surface through cross-section. Some cracks and some pinholes are also observed, but they did not penetrate to the surface.

Key words Iridium coating, C/C composite, Double glow-discharge, Microstructure

1 引言

铱 (Ir) 具有高熔点 (2 443 °C)、高强度、好的化学稳定性、优异的抗氧化性和在低于 2 280 °C 不和 C 反应,并能有效阻碍 C 扩散等一系列优异性能^[1]。Ir 的主要物理性能见表 1。Ir 是目前唯一同时满足高强度、高熔点和优异抗氧化性的难熔金属,因此 Ir 涂层可以作为极端环境下高温材料如 C/C、陶瓷和难熔金属构件的超高温抗氧化涂层,比常规氧化涂层具有更高的使用温度和更长的使用寿命^[2]。因此, Ir 涂层作为高温材料的超高温抗氧化涂层,具有重要的科学意义和应用价值。

目前制备 Ir 涂层最有效的方法主要有两种。一种是三乙酰丙酮铱 [Ir(acac)₃] 金属有机物化学气相沉积法 (MOCVD)^[5]。目前开展 MOCVD Ir 薄膜研究的有美、俄、日、中等少数国家,其中美国已经将 Ir 涂层成功地应用于液体火箭发动机喷管^[6]。用 MOCVD 制备 Ir 涂层的难点在于金属有机物先驱体热解不易控制^[7],导致涂层中含有大量的 C 杂质,对附着性能和抗氧化性能都不利^[8]。传统的方法是通入活性气体 O₂ 和 H₂^[9] 的办法来解决,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,并且沉积过程难以控制^[10]。同时,活性气体对基体材料的限制影响其应用。MOCVD 制备的 Ir 涂层受其生长模式的影响,制备的涂层不够致密或者含有典型的针孔状的缺陷^[11]。另一种是用物理气相沉积 (PVD) 的方法^[12],制备出来的铱涂层纯度高,这是其他方法

表 1 Ir 的物理性能^[3~4]

Tab 1 Properties of Ir element

晶体结构	熔点 / °C	沸点 / °C	密度 / g·cm ⁻³	线胀系数 / 10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	硬度 / GPa	拉伸强度 / GPa
fcc	2443	4130	22.42	6.87	200~250	440

收稿日期: 2007 - 11 - 21; 修回日期: 2007 - 12 - 11

作者简介: 陈照峰, 1969 年生, 博士, 副教授, 主要从事功能涂层及复合材料的研究工作。E-mail: zhaofeng_chen@163.com

无法比拟的。PVD法研究较为充分的为直流溅射(D. C.)和射频溅射(R. F.)的方法^[13], K Mumtaz等人分别用这两种方法在C/C复合材料基片和石墨基片上制备Ir涂层。R. F.磁控溅射方法制备的Ir涂层相对较好,但经过1700 Ar气氛中退火5 h后,与D. C.方法一样也出现了晶粒间的裂纹和涂层翘起现象。另外,在等轴石墨上面的Ir涂层并未发现涂层翘起现象,表明Ir涂层与石墨的结合强度大于与C/C复合材料的结合强度。这主要是因为, Ir的线胀系数与等轴石墨的相近,而与C/C复合材料的线胀系数相差较大造成的。目前,仅有美国的NASA Lewis研究中心、Ultrace和JPL实验室能够制备出致密涂层^[14]。本文采用双辉等离子技术制备高质量的铱涂层。

2 实验

2.1 双辉等离子技术的基本原理

利用双层辉光放电现象,在真空容器中设置阳极、两个阴极:基体(阴极)和靶材(源极)。在阳极和阴极与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Ar达到工作压力,接通两个直流电源,在阳极和阴极以及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。涂层的厚度、表面形貌可以通过调整工作气压、源极电位、阴极电位、极间距和温度等工艺参数来控制^[15-16]。原理如图1所示。

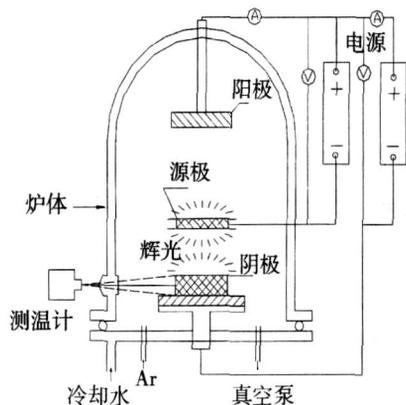


图1 双辉等离子设备示意图

Fig 1 Schematic of double glow-discharge plasma apparatus

2.2 材料及工艺参数

C/C复合材料试样尺寸为16 mm ×16 mm ×3 mm,表面用600#金相砂纸处理,经酒精超声清洗,烘干。

Ir靶纯度为99.95%,尺寸为50 mm ×3.5 mm。

沉积工艺参数中源极电压为-900 V,阴极电压为-300 ~ -350 V,本底真空度为 4×10^{-4} Pa,工作压力为35 Pa,极间距为15 mm,沉积时间为2 h,沉积过程中最高温度达到900,沉积结束后试样随炉冷却。

却。

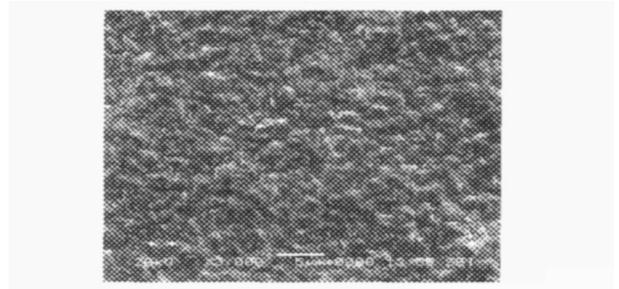
显微组织观察在日本电子JEOL JSM-6360型扫描电镜上进行,相分析在Rigaku D/Max-B衍射仪上进行。

3 结果和分析

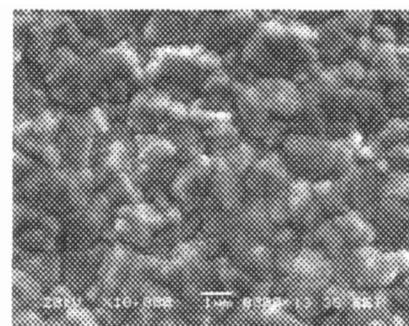
C/C复合材料试样表面、侧面和背面均被Ir涂层包敷, Ir涂层呈亮银白色,有金属光泽,表面致密光滑,没有翘曲、脱落、裂纹等缺陷。靶材和试样产生双辉,形成等离子云团,在沉积过程中,这种包含多种离子、原子的等离子体云团在源极和阴极之间接近于一个稳定的平衡态。随着溅射过程进行,新的等离子气体不断产生,导致该区域粒子密度和压力升高,粒子碰撞的任意性增强, Ir等离子体便向外扩散,使C/C复合材料边缘和背面均处在等离子云团的扩散层中,从而使试样获得全面涂覆。

3.1 铱涂层的表面形貌分析

图2为C/C复合材料基体上制备铱涂层的表面形貌。从图2(a)可见, Ir涂层由形状不规则的颗粒组成,未见有孔隙、裂纹出现,涂层表面平整,粗糙度较小;从图2(b)可见, Ir涂层表面晶粒大小不均匀,小晶粒填充在大晶粒之间,晶粒尺寸大约在0.2 ~ 1.0 μm左右,各晶粒间晶界明显。这主要是因为Ir涂层沉积过程中,等离子体相互撞击使C/C复合材料基体的温度升高,最高可达到900,加剧晶粒之间的聚集和融合,小晶粒开始团聚成簇,形成大晶粒。



(a) 3 000 ×



(b) 10 000 ×

图2 Ir涂层的表面形貌

Fig 2 Micrographs of surface of Ir coating

涂层通常有三种生长方式^[17]: (1)层状生长,当

沉积原子在基体上出现稳定核,并且它的扩展以压倒所有其他方式出现在二维空间,由此平面片层形成,当沉积物中的原子或分子彼此间的结合较之与基体的结合弱得多时,容易出现这种生长模式;(2)三维岛状生长,当沉积原子在基体上出现稳定核后就会出现岛状生长,它在三维尺度生长,最终形成多个岛,这种沉积模式中,沉积物中的原子或分子彼此间的结合强于与基体的结合;(3)先层状生长再三维岛状生长,在这种模式中,形成一层或者更多层后,层状生长不利,从而开始岛状生长,这种生长模式是从二维到三维的转变,这种生长模式比较复杂,任何干扰层状生长的因素都可能引起层岛状生长模式的出现。

Ir原子之间的结合比 Ir和 C之间的结合要强得多, Ir涂层生长属于三维岛状生长,从 Ir涂层的 SEM照片上可以证明这一点。Ir涂层的微观结构和形貌与两个阴极间的等离子云的密度和基体的温度有关。调节工艺参数(源极电压、阴极电压、工作气压、极间距等)可以改变 Ir涂层的微观形貌。XRD图谱分析表明涂层为结晶态 Ir(图 3),图中显示出纯 Ir的 5 个特征峰,分别代表(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面的衍射峰值。由图 3 可以得出, Ir涂层为多晶态结构,没有发生晶面择优生长;没有 C/C复合材料的衍射峰,说明 Ir涂层结构致密,没有基体材料扩散到表面。

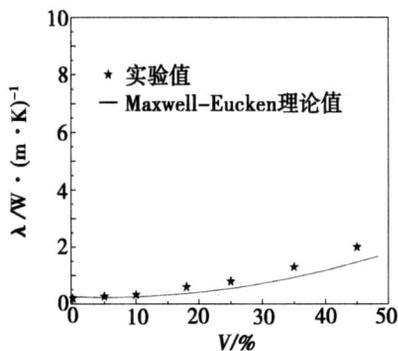


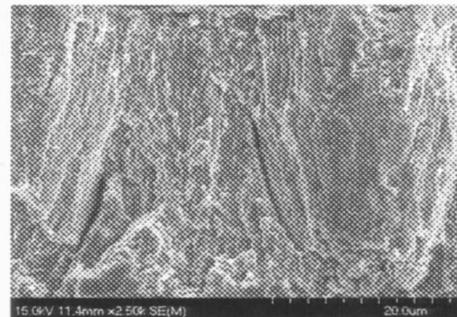
图 3 Ir涂层 XRD图谱

Fig 3 XRD pattern of Ir coating

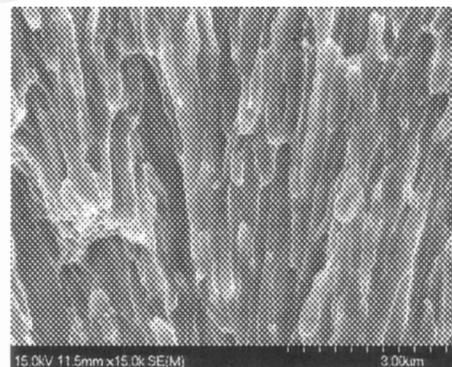
3.2 Ir涂层的截面形貌分析

图 4为 C/C复合材料基体上制备 Ir涂层的截面断口微观形貌。图 4(a)显示 Ir涂层非常致密,尽管内部可见少量微裂纹和针孔状缺陷,但并未贯穿整个涂层。出现这种裂纹和针孔缺陷有两方面原因:一是在随炉冷却的过程中, Ir涂层内部大的晶粒或团聚体之间存在残余应力而导致裂纹产生;二是 Ir涂层以岛状生长,岛的数目达到饱和时,小岛相互合并扩大,此过程中留下一些孤立的孔洞,孔洞扩散聚集形成裂纹或针孔状缺陷。从图 4(b)可见 Ir涂层的晶粒结构为柱状晶粒,与 C/C复合材料表面垂直,具有嵌入

式特点,且断裂方式为晶间断裂。柱状晶粒直径为 0.5 μm左右,晶粒的长径比在 6~10之间,晶粒以互相交叉重叠结构存在,呈簇柱状晶,因此 Ir涂层的致密性得到保证。柱状晶的形成与 C/C复合材料基体温度和 Ir元素沉积速率有关,基体温度升高,柱状晶粒融合成簇柱状晶,图 2(b)中的大晶粒正是这些簇柱状晶的表面形貌。



(a) 2 500 ×



(b) 15 000 ×

图 4 Ir涂层的截面形貌

Fig 4 Micrographs of cross-section of Ir coating

4 结论

采用双层辉光等离子体表面合金化方法,在 C/C复合材料表面成功制得 Ir涂层,涂层呈亮银白色,致密且表面光滑均匀,无明显缺陷。Ir涂层为多晶结构,且呈垂直于 C/C复合材料表面柱状晶。Ir涂层内局部区域有微裂纹和针孔状缺陷,但是都未贯穿到整个涂层。

参考文献

- 1 Strife J R, Sheehan J E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites. *Ceramic Bulletin*, 1988; 67(2): 369~374
- 2 华云峰,陈照峰,张立同等. MOCVD Ir薄膜的制备与沉积效果分析. *稀有金属材料与工程*, 2005; 34(1): 139~142
- 3 王洒颖. *化学元素*. 贵阳: 贵州人民出版社, 1987: 25~42
- 4 Merker J, Echigoya J et al. Investigation of microstructure-property relationships in iridium. metal In: Ohriner E K ed. *Iridium*. Nashville: The minerals metals & materials society, 2000: 109~119
- 5 Tuffias R H, William B E, Kaplan R B. US Patent

5855828, 1999

6 Tuffias R H, Williams B E, Kaplan R B. USA Patent 5855828, 1999

7 Gelfond N V, Tuzikov F V, Igumenov I K. An XPS study of the composition of iridium films obtained by MOCVD. *Surface Science*, 1992; 275: 323 ~ 331

8 Goto T, Vargas J R, Hirai T. Preparation of iridium clusters by MOCVD and their electrochemical properties. *Materials Science and Engineering A*, 1996; 217/218: 223 ~ 226

9 Smith D C, Pattillo S G, Zocco T G et al. Low-temperature chemical vapor deposition of rhodium and iridium thin films. *Mat Res Soc. Symp. Proc.*, 1990; 168: 369 ~ 377

10 Maury F, Senocq F. Iridium coatings grown by metal-organic chemical vapor deposition in a hot-wall CVD reactor. *Surface and Coatings Technology*, 2003; 163 ~ 164: 208 ~ 213

11 Sun Y M, Endle J P, Smith K et al. Iridium film growth with iridium tris-acetylacetonate: oxygen and substrate effects. *Thin Solid Films*, 1999; 346: 100 ~ 107

12 Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T et al. R magnetron sputtered iridium coatings on carbon structural materials. *Materials Science and Engineering A*, 1993; 167: 187 ~ 195

13 Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T et al. Iridium coatings on carbon-carbon composites produced by two different sputtering methods: a comparative study. *Journal of Materials Science Letters*, 1993; 12: 1 411 ~ 1 417

14 Harding J T, Fry V R, Tuffias R H et al. Oxidation resistance of CVD coatings. *Air Force Rocket Propulsion Laboratory (AFRPL)*, Edwards Air Force Base, CA, 1987: 29

15 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展. *中国工程科学*, 2002; 4 (2): 36 ~ 41

16 徐重, 张高会, 张平则等. 双辉等离子表面冶金技术的新进展. *中国工程科学*, 2005; 7 (6): 73 ~ 78

17 Bauer E. Epitaxy of metals on metals. *Applied Surface Science*, 1982; 11 ~ 12: 479 ~ 494

(编辑 李洪泉)

(上接第 20 页)

测试了 I[#]固化树脂的介电性能, 在 7.95 MHz 下为 2.92, tan 为 9.69×10^{-3} 。

4 结论

用 OAPS 和 BM I 制得了 POSS 改性的双马来酰亚胺树脂 (OAPS/BM I), OAPS/BM I 固化树脂具有较好的热性能和介电性能。随着 OAPS/BM I 树脂中 OAPS 含量的提高, 其固化树脂的 T_g 变化不大, 5% 失重温度 T_d^5 呈下降趋势, 800℃ 残重率 Y_c 呈上升趋势。含 5% 质量分数 OAPS 的 OAPS/BM I 固化树脂的 T_g 达到 429℃; T_d^5 达到 475℃, Y_c 为 51.9%; 在 7.95 MHz 下的介电常数为 2.92, tan 为 9.69×10^{-3} 。

参考文献

- 1 黎义, 李建保等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析. *宇航材料工艺*, 2001; 31 (6): 4 ~ 9
- 2 袁海根, 周玉玺. 透波复合材料研究进展. *化学推进剂与高分子材料*, 2006; 4 (5): 30 ~ 36
- 3 Baney R H, Itoh M et al. Silsesquioxanes. *Chem Rev*, 1995; 95: 1 409 ~ 1 430
- 4 Harrison P G. Silicate cages: precursors to new materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997; 542: 141 ~ 183
- 5 Strachota A, Tishchenko G et al. Chitosan-oligo (sil-

esquioxane) blend membranes: preparation, morphology, and diffusion permeability. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2002; 11: 165 ~ 182

6 刘玉荣, 黄玉东等. POSS 改性传统聚合物的研究进展. *宇航材料工艺*, 2005; 35 (2): 6 ~ 9

7 Choi J, Tamaki R et al. Organic/inorganic in situ nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. *Chem Mater*, 2003; 15: 3 365 ~ 3 375

8 Huang J C, He C B et al. Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties. *Polymer*, 2003; 44: 4 491 ~ 4 499

9 Leu C M, Reddy G M et al. Synthesis and dielectric properties of polyimide-chain-end tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Chem Mater*, 2003; 15: 2 261 ~ 2 265

10 Tamaki R, Tanaka Y et al. Octa (aminophenyl) silsesquioxane as a nanoconstruction site. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001; 123: 2 416 ~ 2 417

11 Huang F W, Rong Z X et al. Organic/Inorganic hybrid bismaleimide resin with octa (aminophenyl) silsesquioxane. *Polym Eng Sci*, in press

(编辑 任涛)