

# Re/Ir 高温抗氧化性能

李海庆 陈道勇 徐方涛 贾中华 张绪虎

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 采用电弧离子镀技术在 Re 金属表面制备 Ir 涂层,研究沉积态 Ir 涂层的微观形貌、成分和相结构以及在不同温度区域的高温抗氧化性能。通过分析表明,利用电弧离子镀方法,可以在 Re 金属基体表面制备出连续、致密和均匀的 Ir 涂层。Re/Ir 试样的抗氧化寿命,1 800℃ 可达到 4 h;2 000℃ 可达到 2 h。在 1 950℃ 条件下,进行 120 次热震试验,试验后 Ir 涂层表面光滑致密,表面没有发现任何剥离现象。

**关键词** Ir 涂层,电弧离子镀,微观形貌,高温抗氧化性能

## Resistant Oxidation of Re/Ir at High Temperature

Li Haiqing Chen Daoyong Xu Fangtao Jia Zhonghua Zhang Xuhu

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The compact and even surface of iridium coating was deposited on the rhenium metal by arc ion plating. The microstructure and composition of as-deposited iridium coating were analyzed, and the oxidation resistance of the iridium coating at different temperature was also studied. The isothermal oxidation resistance of the iridium coating kept well up to 4 hours at 1 800℃ and up to 2 hours at 2 000℃, respectively. After 120 times of the cyclic oxidation test at 1 950℃, the surface and cross-section of the Re/Ir kept compactly and no peeling is detected.

**Key words** Iridium coating, Arc ion plating, Microstructure, Resistance oxidation

### 0 引言

Re 具有很高的强度、良好的延展性、可焊性和优良的耐腐蚀性能,适用于高温、高压、耐腐蚀等工作环境,可用作火箭发动机、导弹巡洋舰涡轮机等工作的基体材料,但在 1 700℃ 以上使用时,合金表面发生严重氧化,最终导致合金力学性能下降,降低其使用寿命<sup>[1]</sup>。为解决 Re 抗氧化性能差,提高合金在高温下的使用寿命,本文利用电弧离子镀技术在 Re 基体表面沉积 Ir 涂层,防止 Re 基体氧化。由于 Ir 的熔点高(2 443℃),同时在 2 100℃ 时仍能保持低的氧渗透率,低的氧化速率等优异性能,是唯一拥有极高熔点同时具有很强抗氧化性的金属<sup>[2]</sup>。同时, Ir 在 2 200℃ 弱氧化性气氛和高速气流冲刷下可长期工作,在空间飞行器轨道导入和姿态控制液体火箭发动机上使用的喷管抗氧化涂层,不需要燃料液膜冷却,在降低喷管结构质量和复杂性,提高卫星有效载荷、可靠性和寿命上有重大应用前景。

### 1 实验

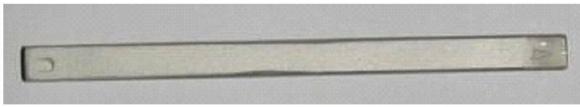
利用电弧离子镀方法在 Re 表面沉积 Ir 涂层。试样尺寸为  $\Phi 3 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。试样在沉积涂层之前,首先经过酸性去除表面氧化物,然后利用丙酮清洗去除表面油污,空气中晾干。将清洗好的试样装入电弧离子镀的炉体内,抽真空至  $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  时,开始引弧,并沉积 Ir 涂层。利用电阻加热法对 Re/Ir 试样进行恒温氧化和热震试验。利用扫描电镜对沉积态和氧化后的试样显微形貌观察,利用 XRD 对样品进行组织结构分析。

### 2 结果与分析

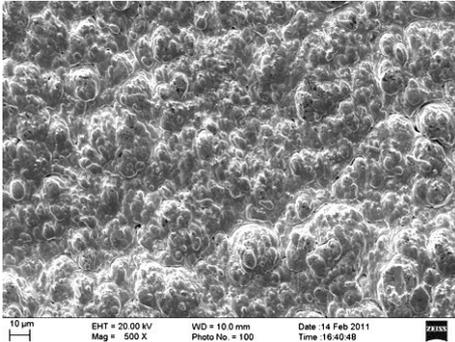
#### 2.1 沉积态 Ir 涂层分析

图 1 为 Re/Ir 试样沉积态的宏观和微观形貌图。从图 1(a) 可以看出,电弧离子镀可以在 Re 表面沉积一层均匀、连续的 Ir 涂层。通过表面微观形貌分析,如图 1(b) 所示,沉积态的 Ir 涂层表面是由金属小颗粒组成,十分均匀致密;通过 EDS 分析可以看出沉积的涂层为纯 Ir 涂层。从图 1(c) 可以看出, Ir 涂层厚度约为 50  $\mu\text{m}$ , 涂层和金属基体界面结合较好,同时

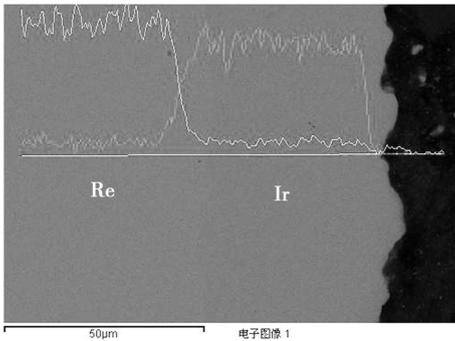
在界面处有 5  $\mu\text{m}$  左右的扩散层,这是由于在沉积过程中,离子能量较高,使部分离子注入 Re 基体中;基体温度较高,使涂层和金属基体之间产生一定的互扩散。扩散层的产生可以提高涂层和基体的界面结合力。从图 2 可以看出沉积态涂层为纯 Ir 相结构。



(a) 宏观照片



(b) 表面微观形貌



(c) 截面微观形貌

图 1 Re/Ir 试样沉积态照片

Fig. 1 Images of as-deposited Ir coating

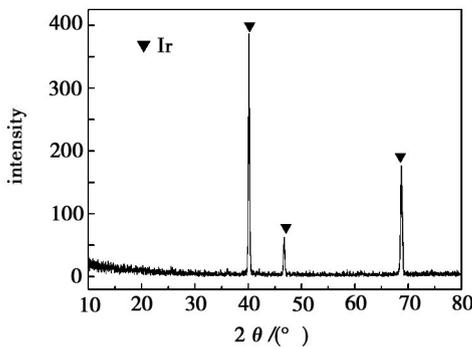


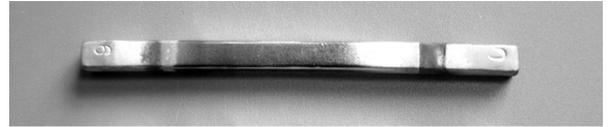
图 2 沉积态 Ir 涂层 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-deposited Ir coating

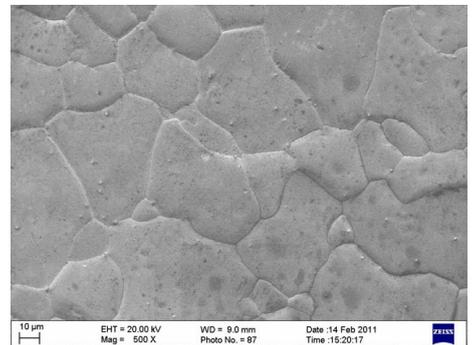
## 2.2 Re/Ir 试样恒温氧化试验

将 Re/Ir 试样在 1 800 和 2 000 $^{\circ}\text{C}$  条件下分别进行氧化试验。从图 3(a)可以看出,试样经过 1 800 $^{\circ}\text{C}$  氧化 4 h 后,仍然保持完好。通过表面微观分析,从宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 6 期

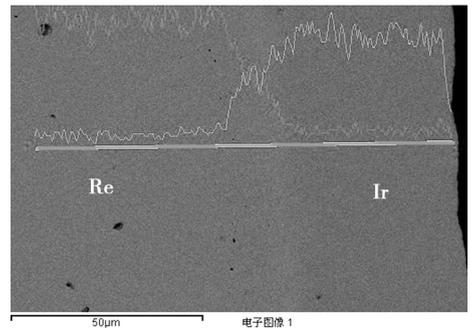
图 3(b)可以看出 Ir 涂层表面保持致密,与沉积态表面相比较,涂层表面晶粒发生长大,这是由于在高温下长时间保温所导致;通过 EDS 分析涂层表面有少量的氧,说明 Ir 涂层表面有轻微氧化或少量的氧溶解与 Ir 涂层表面。通过对样品进行截面分析,从图 3 (b)可以看出涂层和基体界面结合较好,涂层保持十分致密。通过线扫描成分分析,涂层和基体之间发生一定的互扩散,互扩散区大约为 20  $\mu\text{m}$ ;剩余纯 Ir 涂层厚度约为 40  $\mu\text{m}$ ,仍然能为 Re 基体提供较好的抗氧化防护。



(a) 宏观照片



(b) 表面微观形貌

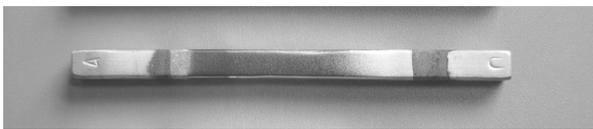


(c) 截面微观形貌和线扫描

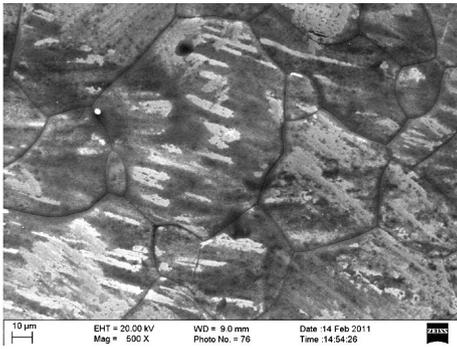
图 3 Re/Ir 试样 1 800 $^{\circ}\text{C}$  条件下恒温氧化 4 h 后照片

Fig. 3 Images of Re/Ir specimens after 4 h isothermal oxidation at 1 800 $^{\circ}\text{C}$

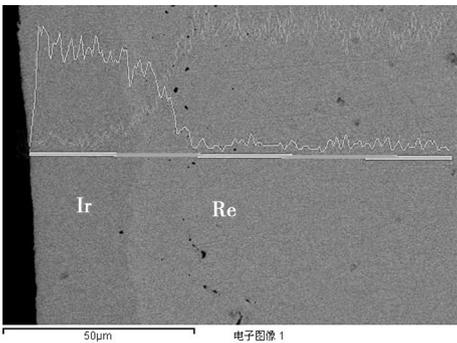
图 4 为 Re/Ir 试样在 2 000 $^{\circ}\text{C}$  条件下恒温氧化试验 2 h 的宏观和微观形貌图。从图 4(a)可以看出 Ir 涂层保持完好。通过表面微观形貌分析,从图 4(b)可以看出,与 1 800 $^{\circ}\text{C}$  条件下形貌相似,但晶粒长大较为严重;通过 EDS 分析涂层表面有少量的氧,说明 Ir 涂层表面有轻微氧化或少量的氧溶解与 Ir 涂层表面。从图 4 (c)可以看出,在界面附近的 Re 金属基体中出现较多的孔洞,这是由于涂层和基体之间的互扩散导致;通过线扫描成分分析,互扩散区域较 1 800 $^{\circ}\text{C}$  条件下厚,约为 30  $\mu\text{m}$ ;剩余纯 Ir 涂层厚度约为 25  $\mu\text{m}$ 。



(a) 宏观照片



(b) 表面微观形貌



(c) 截面微观形貌和线扫描

图4 Re/Ir 试样在大气环境中 2 000℃ 条件下恒温氧化 2 h 后图片

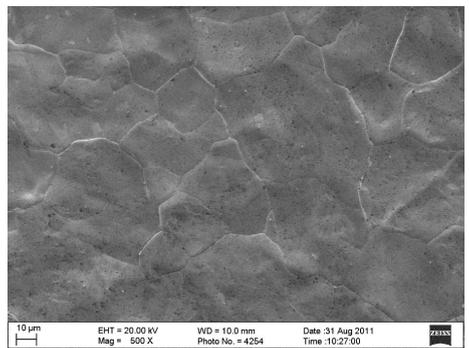
Fig.4 Images of Re/Ir specimens after 2 h isothermal oxidation at 2 000℃

### 2.3 Re/Ir 试样热震试验

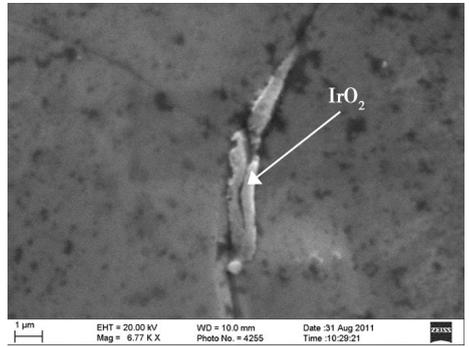
图5为Re/Ir试样在1950℃条件下热震120次后宏观和微观形貌图。从图5(a)可以看出,涂层和基体没有发现破坏,Ir涂层无剥落、翘起等现象,表面没有发现明显氧化迹象。通过微观形貌观察,从图5(b)可见Ir涂层表面晶粒发生长大,在Ir涂层晶粒表面没有发生氧化,通过EDS检测没有发现氧元素。通过SEM微观放大形貌,从图5(c)可以看出在Ir涂层晶界处发现Ir的氧化物,通过EDS成分分析,该氧化物成分为Ir为28.17at%、O为71.27at%,说明Ir涂层在晶界处发生轻微氧化。结合XRD相结构分析,如图6所示,该氧化物为 $\text{IrO}_2$ 。



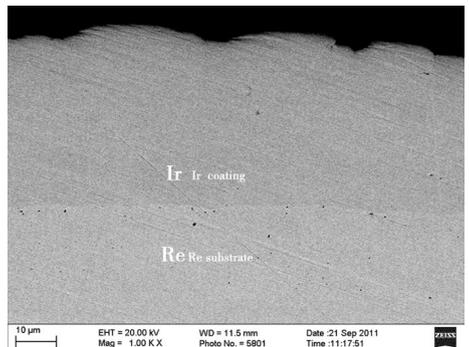
(a) 宏观照片



(b) 表面微观形貌



(c) 表面放大微观形貌



(d) 截面微观形貌

图5 Re/Ir 试样在大气环境中 1 950℃ 条件下循环氧化 120 次后图片

Fig.5 Images of Re/Ir specimens after 120 times cyclic test at 1 950℃

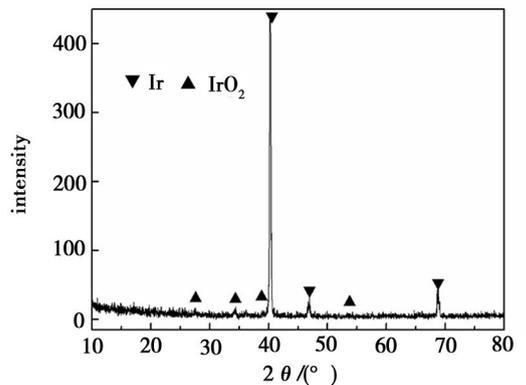


图6 1 950℃ 条件下热震 120 次后表面涂层 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of Re/Ir specimens after 120 times cyclic oxidation 1 950℃

从图 5(d)可以看出,涂层与基体结合较好,在界面处没有发现孔洞、裂纹等缺陷。在 Ir 涂层和 Re 基体内部没有发现任何氧元素,说明材料内部没有发生氧化,由于高温保温时间短,涂层和基体之间元素互扩散区较小。

### 3 结论

(1)通过电弧离子镀的方法,可以在 Re 基体上制备出连续均匀致密的 Ir 涂层。

(2)制备有 Ir 涂层的 Re 在 1 800 和 2 000℃ 下分别可经受 4 h 和 2 h 的抗氧化考验。

(3)在 1 950℃ 条件下,进行热震试验,试验后 Ir

涂层表面光滑致密,表面未发现剥离现象。

(4)Ir 涂层在 1 800 ~ 2 000℃ 保持低的氧渗透率,为 Re 基体提供较好的高温抗氧化防护。

### 参考文献

1 James A B. High temperature rhenium material properties. AIAA98-3354

2 Brian D R. High temperature oxidation behavior of iridium-rhenium alloys. AIAA94-2893

(编辑 任涛)

(上接第 57 页)

### 参考文献

[1] 罗道明. 改性耐高温(180℃)环氧玻璃纤维布层压板[C]. 全国绝缘材料与绝缘技术专题研讨会论文集. 南京, 2007:130-136

[2] 刘锋,许自贵,赵成,等. F 级高强度环氧玻璃布层压板的研制[C]. 第八届全国绝缘材料与绝缘技术学术交流会议论文集,昆明,2002:97-100

[3] 张晓明,刘雄亚. 纤维增强热塑性复合材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007

[4] Gao Y, Robetson G P, Guiver M D, et al. Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends[J]. Solid State Ionics, 2005, 176 (3):409-415

[5] Sun Y M, Wu T C, Lee H C. Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membranes in direct methanol fuel cells[J]. J. Membr. Sci., 2005, 265(1): 108-114

[6] Jian X G, Dai Y, Zeng L, et al. Application of poly

(phthalazinone ether sulfone ketone)s to gas membrane separation [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71(14):2385-2390

[7] 郑亮. 玻璃纤维增强 PPBES 复合材料性能[J]. 工程塑料应用, 2012(2):25-27

[8] 王锦艳,刘程,王守立,等. 新型覆铜箔玻璃纤维布增强聚芳醚腈酮层压板[J]. 绝缘材料, 2012, 45(4):9-13

[9] 胡福田,杨卓如. 改性聚四氟乙烯覆铜板的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(2):54-56

[10] 温变英. 高分子材料与加工[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2011

[11] 郑林,张驰,王洲一,等. 一种改性苯并噁嗪树脂及其玻璃纤维布层压板[J]. 航空材料学报, 2011, 31(1):62-66

[12] 王明晶. 含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳醚腈的研究[D]. 大连理工大学, 2007

[13] 郭茂,凌鸿,等. 苯并噁嗪和双马来酞亚胺共混树脂性能的研究[J]. 热固性树脂, 2008, 3(1):4-7

(编辑 任涛)