

# 熔盐电沉积法制备铱及铱合金涂层的研究进展

白书欣, 朱利安, 张虹, 叶益聪

(国防科学技术大学, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 铱优异的理化性能使其成为高温抗氧化防护领域最重要的涂层材料之一。对制备铱涂层的多种方法进行了比较和分析, 在此基础上, 介绍了熔盐电沉积法制备铱及其合金涂层的装置和沉积前处理, 讨论了熔盐体系、温度、电流密度及波形、环境气氛等工艺参数对涂层制备的影响, 总结了铱及其合金涂层的性能和应用, 指出了尚需研究的若干关键问题。

**关键词:** 铱; 铱合金; 涂层; 熔盐; 电沉积

**中图分类号:** TG146.3<sup>+4</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)07-1815-06

铱(Ir)具有突出的理化性能, 如高熔点、高硬度, 低蒸气压和氧渗透率, 优异的高温稳定性和抗氧化性, 且在温度高达 2280 °C 时仍不与碳发生反应<sup>[1-4]</sup>。这些特点使其非常适合用于难熔金属和碳基材料的高温抗氧化防护, 尤其是温度超过 1800 °C 的场合。目前, Ir 涂层最成功的应用是姿/轨控液体火箭发动机燃烧室内壁的抗氧化防护, 燃烧室基体一般为难熔金属铼(Re)或碳/碳复合材料(C/C), 这类燃烧室(Ir/Re 或 Ir/Re/C/C)最高工作温度可达 2200 °C, 且无需采用液膜冷却, 相比传统的铌合金燃烧室, 其工作温度提高了 800 °C, 发动机比冲提高了 20 s<sup>[5,6]</sup>, 在降低发动机结构复杂性的同时, 大大提高了飞行器的有效载荷、可靠性和工作寿命。

Ir 为面心立方结构, 但多晶 Ir 在其韧脆转变温度以下(1000 °C)却表现出脆性沿晶开裂特性。研究表明, Ir 的脆性并非都是由其晶界上存在的微量杂质所引起, 而是其本身固有的属性<sup>[7]</sup>, 这种固有脆性显然会对 Ir 涂层的高温抗热震性能产生不利影响。另一方面, 纯 Ir 在有氧环境中氧化时, 在较低温度下形成固体氧化物 IrO<sub>2</sub>, 当温度高于 1200 °C 时, 形成气态氧化物 IrO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, 造成 Ir 涂层的挥发减薄。为了改善和提高 Ir 涂层的力学性能和高温抗氧化性能, 使用其他铂族金属和 Ir 形成合金被认为是最有效的方法之一<sup>[9]</sup>。

本研究对制备 Ir 涂层的多种方法进行了比较和分析, 在此基础上, 介绍了熔盐电沉积法制备 Ir 及其合金涂层的装置和沉积前处理, 讨论了工艺参数对涂层制备的影响, 总结了 Ir 及其合金涂层的性能和应用, 指

出了尚需研究的若干关键问题。

## 1 Ir 涂层制备方法比较

Ir 涂层的制备方法包括化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)<sup>[10]</sup>、金属有机化学气相沉积(Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)<sup>[11-15]</sup>、直流/射频磁控溅射(Direct Current/ Radio Frequency Magnetron Sputtering DC/RF- MS)<sup>[16-19]</sup>、离子束增强沉积(Ion Beam Assisted Deposition, IBAD)<sup>[20]</sup>、脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)<sup>[21-23]</sup>、激光诱导化学分解(Laser-induced Chemical Decomposition, LICD)<sup>[24]</sup>、双辉等离子沉积(Double Glow Plasma, DGP)<sup>[25-28]</sup>及电沉积(Electrodeposition, ED)<sup>[29-33]</sup>等。其中 MOCVD、RF-MS、DGP 和 ED 法制备的 Ir 涂层致密、与基体结合良好, 有较大应用前景, 成为各国研究人员的研究重点<sup>[34]</sup>。表 1 从工艺特点、涂层质量及应用状况等方面对这几种方法进行了比较。可以看出, RF-MS 和 DGP 法沉积速率和收缩率较低, 不易在形状复杂的构件表面沉积出均匀涂层, 制备的 Ir 涂层纯度取决于靶材纯度, 目前尚处于实验室研究阶段。MOCVD 法研究较为广泛且已获得实际应用, 可在复杂形状构件上获得厚度均匀、质量良好的 Ir 涂层, 但不足之处是沉积先驱体乙酰丙酮铱价格昂贵, 为获得高纯度的 Ir 涂层, 需要严格控制反应气氛, 工艺难度极高。考虑到水溶液体系中电沉积 Ir 涂层的质量问题<sup>[35]</sup>, 本研究中 ED 法特指熔盐体系中的电沉积, 该方法沉积速度快、

收稿日期: 2014-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(51371196/E0104); 湖南省高校科技创新团队支持计划

作者简介: 白书欣, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 国防科学技术大学航天科学与工程学院, 湖南长沙 410073, 电话: 0731-84573180, E-mail: mr\_zla@163.com

表 1 Ir 涂层制备方法比较  
Table 1 Comparison of various preparation methods of Ir coating

Method	Deposition rate/ $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Coating thickness/ $\mu\text{m}$	Technological characteristics	Coating quality	Application status	References
RF-MS	3.6	1.5~8	Low deposition rate and yield, expensive target material, line-of-sight deposition	Dense, smooth and low uniformity on complex shaped parts	Laboratory research	[1, 3]
DGP	2~6	5~20	Low deposition rate, expensive target material, line-of-sight deposition	Dense, smooth, good adhesion and low uniformity on complex shaped parts	Laboratory research	[27, 39, 40]
MOCVD	0.5~25	5~100	Expensive precursor, complicated deposition atmosphere control	Dense and high uniformity on complex shaped parts	Used on satellites	[15, 41-43]
ED	5~50	10~3000	Low cost, high deposition rate and yield	Dense, high purity, good ductile and high uniformity on complex shaped parts	Flight demonstration	[36, 37, 44, 45]

电流效率高，可以获得较厚的 Ir 涂层，涂层致密、无孔洞缺陷，几乎达到理论密度，通过合理设计象形阳极，可以在复杂形状的构件表面制备厚度均匀的 Ir 涂层<sup>[32,36]</sup>。ED 法和其他方法相比，最大的优点在于 Ir 涂层的制备过程同时也是其纯化过程，这意味着可以使用纯度较低的原料(98.0%~99.5%)获得纯度极高的 Ir 涂层(99.97~99.99%)，由此带来的好处是降低了工艺成本，同时提高了材料的纯度和性能<sup>[37]</sup>。美国国家航空航天局在 2006 年启动的 AMBR(Advanced Materials Bipropellant Rocket)发展项目中对几种 Ir/Re 燃烧室制备技术进行了综合比较，最终选择 ED 法取代成熟的 CVD 法制备 Ir/Re 燃烧室，在整体成本降低 30% 的基础上，获得了令人满意的热试车结果<sup>[38]</sup>。

鉴于 ED 法制备 Ir 涂层重要的发展前景，对该方法制备 Ir 及其合金涂层的研究现状进行了综述，并指出了尚需研究的若干关键问题。

## 2 ED 法制备 Ir 及其合金涂层的装置及沉积前处理

ED 法制备 Ir 及其合金涂层的装置示意图见图 1，熔盐电解质一般置于耐热坩埚中(如石英、氧化铝、石墨等)。电沉积所需的 Ir 及其他铂族金属离子可以采用相应金属阳极溶解或氧化的方法获得，也可直接添加含相应金属离子的主盐<sup>[46,47]</sup>，离子浓度一般控制在 0.5%~8% (质量分数)。阴极为电沉积工件，可以使用铂族金属、难熔金属及合金以及碳材料等。阳极可以采用欲沉积金属或碳材料，使用金属活性阳极可以长时间保持熔体中离子浓度的恒定，以电沉积 Ir 为例，可连续沉积制备厚度达 3 mm 的 Ir 坩埚，而惰性阳极只适合在 Ir 涂层沉积厚度不超过 100  $\mu\text{m}$  的情况下使用<sup>[9,37]</sup>。电极和坩埚置于密闭腔体中，可实现电沉积气氛的控制。电解质熔盐在使用前一般采用真空烘箱进行烘干，有时在盐熔化后，还需向其中通入氯气或氯化氢气体

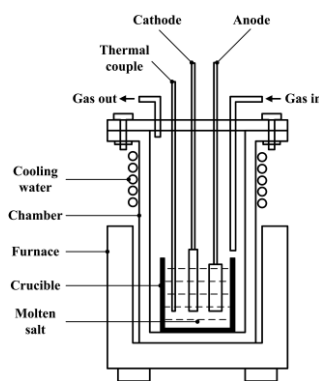


图 1 ED 法制备 Ir 及其合金涂层装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of apparatus for ED of Ir and Ir alloy coatings

进一步消除残留湿气的影响<sup>[48-50]</sup>。在电沉积进行前，采用惰性电极对熔盐进行预电解，除去熔盐中少量的杂质离子<sup>[50]</sup>。电沉积工件在沉积前也要进行预处理，常用的处理步骤包括机械抛光、酸洗、碱洗、水洗、有机溶剂清洗和烘干<sup>[29,48]</sup>，对于有孔隙的材料，还需进行高温除气处理及封孔处理，才能进行熔盐电沉积<sup>[51]</sup>。

## 3 工艺参数的影响

### 3.1 熔盐体系

熔盐体系的选择直接影响到熔体的基本性质，如稳定性、挥发性以及对电极的润湿性等，熔体中阴、阳离子的种类和价态，会对熔体中络合物的形成及结构产生影响，进而影响到沉积涂层的质量。用于 Ir 及其合金涂层制备的熔盐体系包括：氰化物体系、氯化物体系和氟氯化物体系等，研究最多的是氰化物体系和氯化物体系。氰化物体系一般采用 NaCN 熔体或等质量百分比的 NaCN 和 KCN 的混合熔体为支持电解质，通过交流电解 Ir 电极引入 Ir 离子，沉积温度 500~600  $^{\circ}\text{C}$ ，电流密度 10~30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ，由于氰化物熔盐体系中的  $\text{CN}^-$  容易与金

属阳离子产生络合, 提高了沉积金属离子的稳定性。因此, 该体系中获得 Ir 涂层光滑、致密, 与基体结合良好<sup>[52-54]</sup>。然而, 由于该体系毒性大且稳定性差, 现已基本被弃用。

氯化物体系一般由碱金属氯化物的共晶混合盐组成, 如 LiCl-NaCl-KCl、LiCl-KCl、NaCl-KCl 及 NaCl-KCl-CsCl 等。Atkinson 等<sup>[55]</sup>研究了 LiCl-NaCl-KCl 体系在空气气氛中电解精炼铂族金属的过程, 结果表明该体系中铂族金属氯化物不稳定, 极易分解。在 LiCl-KCl 体系中制备的 Ir 涂层质量较差, 通常为树枝晶<sup>[46,50]</sup>。在 NaCl-KCl 体系中, 阴离子对种类 Ir 离子电化学还原过程有显著影响, 阴离子的电负性越强, Ir 离子的还原步骤越少, 反应逐渐由可逆过程转变为不可逆过程<sup>[31,56,57]</sup>。NaCl-KCl-CsCl 的三元共晶体系研究较多, 应用也最成功。研究表明, 该熔盐中 Ir 离子的存在形态为  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ , 由于  $\text{Cs}^+$  与其结合可形成较稳定的络合物, 因此在该体系中制备的 Ir 涂层质量最好。使用该体系, 已在多种基体上成功制备出连续、致密且结合良好的 Ir 涂层及 Ir-Ru、Ir-Pt、Ir-Rh 合金涂层<sup>[9,33,44,58,59]</sup>。CsCl 的加入对熔盐润湿性的影响也十分显著, Baumli 等<sup>[60]</sup>研究发现随碱金属氯化物的阳离子半径增加, 其在碳材料基体上的接触角减小, 润湿性变好。因此, 添加了 CsCl 的 NaCl-KCl-CsCl 共晶熔盐对碳材料基体有更好的润湿性, 更有利于在碳材料基体上制备致密且结合良好的 Ir 及其合金涂层<sup>[49]</sup>。

### 3.2 熔盐温度

熔盐温度对熔体中络合离子的稳定及离子的扩散有影响, 进而影响 Ir 及其合金涂层的电化学还原过程, 最终反映在沉积物质量上。对熔盐温度影响的研究大都集中在 NaCl-KCl-CsCl 体系中, Saltykova 等<sup>[59]</sup>发现, 在 500~650 °C 范围内可以获得致密连续的柱状晶 Ir 涂层, 在更高温度下则形成树枝晶, 随温度升高, Ir 涂层结构逐渐弱化。Zhu<sup>[44]</sup>等研究发现, 在 520~640 °C 范围内, 随熔盐温度的升高, Ir 涂层的表面粗糙度降低, 晶粒尺寸增加, 温度为 580 °C 时阴极电流效率最高(接近 90%), 当温度超过 640 °C 时, 涂层致密性变差。对 Ir-Ru 合金沉积的研究则发现, 形成连续合金涂层的最高温度为 750 °C, 比纯金属高出近 100 °C<sup>[61]</sup>。熔盐温度较低时也会对涂层沉积产生不利影响, 当熔盐温度低至 500~520 °C 时, 阳极电流密度仅为 10 mA/cm<sup>2</sup> 左右时, 就会出现“阳极钝化”现象(阳极电位急剧增加, 电流效率显著下降), 同时阳极表面生成溶解性很差的  $\text{Cs}_2\text{IrCl}_6$  盐膜, 此现象导致熔盐中 Ir 离子浓度下降, 影响涂层质量<sup>[37,44]</sup>。温度对 Ir 及其合金涂层沉积质量的影响实质是对其电化学还原过程的影

响, Saltykova 和 Kuznetsov 等<sup>[31,62]</sup>发现, 在一定范围内, 熔盐温度越高,  $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}$  在电极上的极化电位越低, 极限扩散电流密度越大, 当温度超过一定值时,  $\text{Ir}^{3+}$  的还原过程由不可逆变为可逆, 同时沉积物结构由致密涂层变为疏松的树枝晶。

### 3.3 电流密度及波形

电流密度及波形是电沉积工艺的重要参数, 通过调整电流密度及波形, 可以调整阴极表面的电位及电位张弛, 影响熔体中离子的传质、还原, 以及涂层的形核和结晶生长过程, 最终影响涂层结构和质量。在 NaCl-KCl-CsCl 体系中, Zhu 等<sup>[44]</sup>对电沉积 Ir 涂层时阴极电流密度的影响进行了研究。结果表明当电流密度为 5~50 mA/cm<sup>2</sup> 时, 获得的沉积物为柱状晶 Ir 涂层, 且与基体结合良好, 电流密度越大, 涂层晶粒越小、致密度越高、表面粗糙度越大, 阴极电流效率维持在 80%~95% 且变化不大, 涂层的择优取向随电流密度增加按照  $\langle 111 \rangle$ - $\langle 220 \rangle$ - $\langle 311 \rangle$  的顺序变化。当电流密度增加至 100 mA/cm<sup>2</sup> 时, 获得的沉积物为疏松且结合较差的粉末状树枝晶。Saltykova 等<sup>[63]</sup>对 Ir-Ru 合金涂层沉积的研究显示, 在阴极电流密度不超过极限扩散电流密度时, 可以获得致密的合金涂层, 超过极限扩散电流密度, 获得的沉积物即变为粉末状树枝晶, 且为 Ir 和 Ru 纯金属粉末的混合, 不形成合金。

Saltykova 等<sup>[64]</sup>通过控制电流波形, 采用反转电流电沉积, 使用高达 150 mA/cm<sup>2</sup> 的阴极电流密度制备出光滑的 Ir 涂层, 而在此电流密度下, 恒电流沉积无法获得 Ir 涂层。因此, 采用合适的电流波形可以使用更高的平均电流密度, 获得更快的沉积速度, 同时改善涂层质量, 获得光滑、晶粒细小的 Ir 涂层。采用反转电流工艺制备的 Ir 涂层平均晶粒尺寸只有 3~5 μm, 较直流电沉积工艺制备的涂层晶粒尺寸(10~15 μm)有明显减小。研究发现, 只有当反向电流密度大于一定值时, 这种晶粒细化和涂层平整效果才显著。反转电流沉积工艺对涂层质量的影响还与温度有关, 最佳的细化、平整效果发生在 530~550 °C 间。Shchetkovskiy 等<sup>[58]</sup>采用脉冲反转电流工艺提高了多孔网状玻璃碳电极表面制备 Ir 涂层的均匀性。Zhu 等<sup>[65]</sup>采用低频脉冲电沉积技术在氯化物熔盐体系中制备出了表面光滑、致密、具有  $\langle 111 \rangle$  方向择优取向的层状 Ir 涂层, 层状结构的 Ir 涂层晶界结构复杂, 可以增加裂纹扩展时的偏转路径和氧原子的扩散距离, 其断裂韧性和抗氧化性能相比柱状结构的 Ir 涂层都会增强, 因此受到研究人员的广泛关注<sup>[14,66]</sup>。

### 3.4 环境气氛

熔盐电沉积时的气氛条件可能会对熔盐、电极及电沉积金属产生影响, 因此一般需要在保护性气氛中进行,

但为了简化装置和操作,在不影响涂层质量的情况下,也可以在空气气氛中进行。不同熔盐体系电沉积制备 Ir 涂层所采用的气氛条件也不相同,一般来说,常用的气氛条件包括:惰性气体、氯气及空气。在氰化物体系中,要想获得质量良好的 Ir 涂层,必须采用惰性气体保护,防止熔盐氧化,影响涂层质量<sup>[48]</sup>。氯化物体系中一般采用惰性气体、氯气或二者的混合气体进行气氛保护,在惰性气氛保护下可以在多种基体上制备 Ir 及其合金涂层,制备的 Ir 涂层平均晶粒尺寸 10~15  $\mu\text{m}$ ,具有<111>方向的择优取向。当气氛由惰性气体变为氯气或氯气与惰性气体的混合气体时,制备的 Ir 涂层表面光滑、晶粒细小(3~15  $\mu\text{m}$ ),涂层的择优取向由<111>转变为<220><sup>[37,59]</sup>。在空气气氛下,NaCl-KCl-CsCl 体系中,可以在 Re 基体及覆盖 Re 涂层的石墨基体表面获得致密且结合良好的 Ir 涂层,而在其他难熔金属(W、Mo)及碳材料基体表面制备的 Ir 涂层结合却很差<sup>[67]</sup>。研究发现,在该熔盐体系中,空气气氛对熔盐电沉积 Ir 涂层与基体结合的影响主要取决于空气及熔盐对基体材料的氧化和腐蚀行为,该熔盐体系在空气中比较稳定,空气气氛对熔盐本身并未造成严重影响<sup>[33,44]</sup>。

#### 4 性能和应用

ED 法制备的 Ir 涂层的密度为 22.55~22.58  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,纯度为 99.92~99.99%,主要杂质为 Pt、Rh 和 Ru,采用不同电流波形制备的 Ir 涂层由于晶粒尺寸的差异,其显微硬度分别为 3000~3500 MPa(直流)和 4000~4900 MPa(反转电流)<sup>[32,37]</sup>。ED 法制备的 Ir-Ru 合金涂层随合金元素含量的增加,硬度变大<sup>[61]</sup>。对 ED 法制备的 Ir 涂层与石墨基体和 Re 基体结合强度的测试发现,所有破坏都未发生在涂层和基体的结合界面,破坏时的抗拉强度分别为 11 和 16 MPa,证明 Ir 涂层与 2 种基体结合良好<sup>[33,49]</sup>。在熔盐中长时间电沉积可获得一定厚度的 Ir 构件,一般称该过程为电铸(Electroforming),采用该工艺,可以制备 0.1~3 mm 厚的 Ir 坩埚。对电铸 Ir 试样的高温拉伸结果表明其韧性非常优良。对电铸 Ir-Rh 合金的室温抗拉强度及高温抗氧化性能的测试结果显示,当 Rh 含量为 25%~30%时,合金力学性能最好,而 Rh 含量 12%~33%时,合金抗氧化性最佳,达到纯 Ir 的 2 倍<sup>[9]</sup>。

ED 法制备的 Ir 涂层最成功的应用为 Ir/Re 发动机燃烧室内壁的抗氧化防护。根据 Hamilton 等<sup>[68]</sup>的研究, Ir/Re 复合材料的失效机理为扩散-氧化过程:高温下 Re 向 Ir 中大量扩散,直至 Ir 涂层表面 Re 含量超过 20%时,其抗氧化性能严重恶化,涂层大量氧化挥发而失效。因此,Smirnov 等<sup>[69]</sup>对 ED 法制备的 Ir/Re

复合材料进行了高温扩散行为研究。结果显示,高温下扩散层的生长符合抛物线规律,1950  $^{\circ}\text{C}$ 时的扩散系数为  $1.12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,经过 24 h 退火,扩散层厚度仅为 34  $\mu\text{m}$ 。采用 ED 法制备的 Ir/Re 燃烧室用  $\text{GO}_2/\text{GH}_2$  燃料进行了地面热试车考核,在喉部外壁平均温度为 2093  $^{\circ}\text{C}$ 的条件下共进行了 4.11 h 的考核,试验结束后未发现 Ir 涂层有任何破坏迹象<sup>[36]</sup>。经过多次试车考核后,采用 ED 法制备的 Ir/Re 燃烧室的发动机比冲提高到了 333 s,较之前的最高水平又提高了 5 s<sup>[38,70]</sup>。本研究采用 ED 法在 CVD 法制备的 Re 燃烧室壁面制备了厚度约为 50  $\mu\text{m}$ 的致密 Ir 涂层,采用 2000  $^{\circ}\text{C}$ 的氧乙炔焰对其烧蚀 30 min 后,燃烧室内壁完好,未发现任何破坏迹象,喉部直径保持不变,如图 2 所示。为了进一步检验 ED 法在复杂形状构件上沉积 Ir 涂层的质量和均匀性,选择尺寸为 10 mm×50 mm×100 mm、尖端半径为 1.5 mm 的石墨尖劈构件为沉积基体,分别采用 CVD 和 ED 工艺制备了 Re 过渡层和 Ir 涂层,并对涂层的致密性和抗氧化烧蚀性能进行了测试,样品先后经历了 1800  $^{\circ}\text{C}$ 、300 s 的氧乙炔焰考核及 1700  $^{\circ}\text{C}$ 、600 s 的超音速火焰考核(富氧气流,喷枪出口处气流速度为 6 马赫),考核结束后, Ir 涂层未出现破坏迹象,石墨尖劈尖端保持完好(图 3)。考核结果显示,采用 ED 法可在复杂形状构件表面制备均匀致密、结合良好的 Ir 涂层,涂层抗高温烧蚀性能优异,对石墨基体的高温抗氧化防护效果极佳。

除了发动机燃烧室内壁抗氧化涂层外, Ir 及其合金还可应用于高超声速飞行器头锥及翼前缘的抗烧

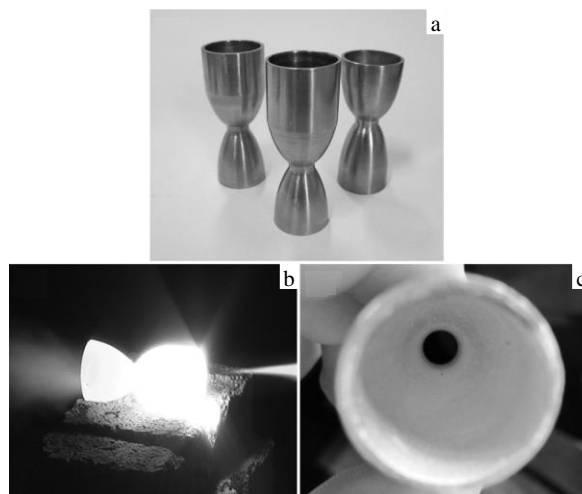


图 2 Ir/Re 燃烧室氧乙炔焰考核照片

Fig.2 Macrographs of Ir/Re combustion chambers for oxyacetylene torch test: (a) as-fabricated Ir/Re combustion chambers, (b) oxyacetylene torch test, and (c) as-ablated Ir/Re combustion chamber

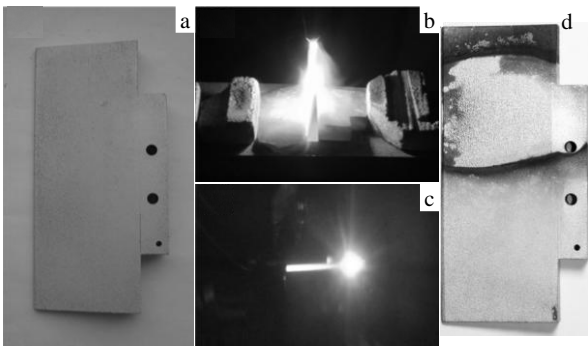


图3 Ir/Re/石墨尖劈高温考核照片

Fig.3 Macrographs of Ir/Re/graphite wedge: (a) as-prepared sample, (b) oxyacetylene torch test, (c) high velocity oxygen-fuel flame test, and (d) as-ablated sample

蚀涂层、高熔点晶体(如激光单晶材料红宝石、钽铝石榴石等)生长用的坩埚、超高温热电偶、高温氧化物熔盐电解的阳极耐腐蚀涂层、高可靠触头、火花塞电极等<sup>[19,22,32,37,58,71]</sup>。

## 5 结 语

Ir 及其合金优异的理化性能使其在军事、航天领域有着极其重要的用途,但 Ir 的储量稀少、价格昂贵。因此,理想的 Ir 及其合金涂层制备方法既要能够获得致密、结合良好的涂层,又要具备高效、低成本的特点,而电沉积(ED)法沉积速度快、收率高、制备的涂层质量好且易于在复杂形状基体表面制备均匀涂层,是一种公认的 Ir 涂层的理想制备方法。目前 ED 法制备 Ir 及其合金涂层的研究主要集中在美国和俄罗斯,由于其应用领域的特殊性和敏感性,关于 ED 法的工艺细节一直处于保密状态。为了克服 ED 法制备 Ir 涂层的技术壁垒,有必要对 ED 法中涉及到的几个关键问题进行深入研究:

1) 对熔盐体系的理化性质(初晶温度、密度、粘度、电导率、表面张力)及离子络合结构进行研究,为选择和优化熔盐体系提供指导。

2) 选择合适的参比电极对电沉积过程中离子的电化学还原机理、涂层的形核及结晶机理进行研究,弄清 ED 工艺参数对涂层沉积过程的影响机制,指导 Ir 及其合金涂层的组织调控。

3) 在不影响涂层质量的前提下,希望实现熔盐的重复利用,进一步降低工艺成本,有必要研究熔盐的维护和回收技术。

## 参考文献 References

[1] Echigoya J *et al. J Mater Sci*[J], 2004, 39: 6215  
 [2] Strife J R *et al. Am Ceram Soc Bull*[J], 1988, 67: 369

[3] Mumtaz K *et al. J Mater Sci*[J], 1995, 30: 465  
 [4] Moffatt W G *et al. The Handbook of Binary Phase Diagrams* [M]. New York: Genium Publishing Corporation, 1981  
 [5] Stechman C *et al. 36th AIAA/ASMA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*[C]. Huntsville: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2000  
 [6] Tuffias R H *et al. US Patent*, 4917968[P], 1990  
 [7] Hecker S S *et al. Metall Trans A*[J], 1978, 9: 481  
 [8] Huang Boyun(黄伯云) *et al. Chinese Material Engineering Dictionary*(中国材料工程大典第5卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006  
 [9] Etenko A *et al. ECS Trans*[J], 2007, 3: 151  
 [10] Ogura Y *et al. Surf Coat Technol*[J], 2006, 200: 3347  
 [11] Gelfond N V *et al. Thin Solid Films*[J], 1993, 227: 144  
 [12] Goto T *et al. J Phys Iv*[J], 1993, 3: 297  
 [13] Vargas R *et al. Appl Phys Lett*[J], 1994, 65: 1094  
 [14] Maury F *et al. Surf Coat Technol*[J], 2003, 163-164: 208  
 [15] Hua Yunfeng(华云峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 139  
 [16] Mumtaz K *et al. J Mater Sci Lett*[J], 1993, 12: 1411  
 [17] ElKhakani M A *et al. J Vac Sci Technol A*[J], 1998, 16: 885  
 [18] Khoa T D *et al. Thin Solid Films*[J], 2002, 419: 88  
 [19] Hagen J J *et al. Plasma Process Polym*[J], 2009, 6: 678  
 [20] Lee I-S *et al. J Mater Sci Lett*[J], 2002, 21: 1859  
 [21] Galeazzi M *et al. Nucl Instrum Meth A*[J], 2004, 520: 293  
 [22] Pergolesi D *et al. Nucl Instrum Meth A*[J], 2004, 520: 311  
 [23] Gong Y *et al. Vacuum*[J], 2008, 82: 594  
 [24] Snell L *et al. Carbon*[J], 2001, 39: 991  
 [25] Wang L *et al. Int J Refract Met H*[J], 2009, 27: 590  
 [26] Wu W *et al. Acta Metall Sin (English Letters)*[J], 2012, 25: 469  
 [27] Wu W P *et al. Plasma Sci Technol*[J], 2012, 14: 909  
 [28] Wu Wangping(吴王平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 435  
 [29] Withers J C *et al. US Patent*, 2929766[P], 1958  
 [30] Saltykova N A *et al. Prot Met*[J], 1978, 14: 185  
 [31] Kuznetsov S A *et al. J Appl Chem Ussr*[J], 1987, 60: 1617  
 [32] Shchetkovskiy A *et al. 2000 TMS Annual Meeting*[C]. Nashville: TMS, 2000: 321  
 [33] Zhu L *et al. Surf Coat Technol*[J], 2011, 206: 1351  
 [34] Hua Yunfeng(华云峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 2059  
 [35] Zhang Xin(张新) *et al. Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2012, 19: 58  
 [36] Toenshoff D A *et al. 36th AIAA/ASMA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*[C]. Huntsville: American Institute of

- Aeronautics and Astronautics, 2000
- [37] Timofeyev N I *et al.* *2000 TMS Annual Meeting*[C]. Nashville, Tennessee, USA: TMS, 2000: 175
- [38] Liou L C *et al.* *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Denver: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009
- [39] Zhang Z *et al.* *J Mater Eng Perform*[J], 2012, 21: 2085
- [40] Wu W *et al.* *Vacuum*[J], 2011, 86: 429
- [41] Hua Y *et al.* *Mater Sci Eng B*[J], 2005, 121: 156
- [42] Hu Changyi(胡昌义) *et al.* *Nonferrous Metals(有色金属)*[J], 2002, 54: 33
- [43] Tuffias R *et al.* *35th Joint Propulsion Conference and Exhibit* [C]. Los Angeles: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1999
- [44] Zhu L *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2013, 265: 537
- [45] Anflo K *et al.* *Acta Astronaut*[J], 2009, 65: 1238
- [46] Notton J H F. *Platinum Met Rev*[J], 1978, 22: 98
- [47] Qian Jiangan(钱建刚) *et al.* *China Patent*, 102776537 A(中国专利)[P], 2012
- [48] Schlain D *et al.* *Platinum Met Rev*[J], 1977, 21: 38
- [49] Sastri S A *et al.* *US Patent*, 5495979[P], 1996
- [50] Qian J *et al.* *2nd International Conference on Materials Science and Engineering*[C]. Jiujiang: Trans Tech Publications, 2013: 162
- [51] Hu Changyi(胡昌义) *et al.* *Precious Metals(贵金属)*[J], 2002, 23: 53
- [52] Withers J C *et al.* *44th Annual Technical Proceedings*[C]. Montreal: American Electroplaters' Society, 1957: 124
- [53] Weser A. *Electroplat Metal Finish*[J], 1976, 29: 6
- [54] Rhoda R N. *Plat*[J], 1962, 49: 69
- [55] Atkinson R H. *T Faraday Soc*[J], 1930, 26: 490
- [56] Qian J G *et al.* *Trans Nonferr Metal Soc (English Edition)*[J], 2012, 22: 2855
- [57] Kuznetsov S A. *Russ J Electrochem*[J], 1993, 29: 1154
- [58] Shchetkovskiy A *et al.* *12th International Conference on Engineering, Science, Construction, and Operations in Challenging Environments-Earth and Space 2010*[C]. Honolulu: American Society of Civil Engineers, 2010: 1039
- [59] Saltykova N A. *J Min Metall*[J], 2003, 39: 201
- [60] Baumli P *et al.* *Mat Sci Eng A*[J], 2008, 495: 192
- [61] Saltykova N A *et al.* *Russ J Electrochem*[J], 2001, 37: 924
- [62] Saltykova N A *et al.* *Melts Mosc*[J], 1990, 4: 474
- [63] Saltykova N A *et al.* *Russ J Electrochem*[J], 2000, 36: 784
- [64] Saltykova N A *et al.* *Sov Electrochem*[J], 1990, 26: 302
- [65] Zhu L a *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2013, 282: 820
- [66] Yang Wenbin(杨文彬) *et al.* *Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭技术)*[J], 2006, 29: 56
- [67] Zhu L *et al.* *20th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering*[C]. Beijing: IFHTSE, 2012
- [68] Hamilton J *et al.* *Metall Mater Trans A*[J], 1992, 23: 851
- [69] Smirnov A. *2000 TMS Annual Meeting*[C]. Nashville: TMS, 2000: 303
- [70] Anderson D J *et al.* *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Denver: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009
- [71] Zhu Li'an(朱利安) *et al.* *Precious Metals(贵金属)*[J], 2009, 30: 58

## Review on Preparation of Iridium and Iridium Alloy Coatings by Electrodeposition in Molten Salt

Bai Shuxin, Zhu Li'an, Zhang Hong, Ye Yicong

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Iridium is one of the most important coating materials in high-temperature oxidation protective field, due to its excellent physical and chemical properties. On the basis of comparison and analysis of various preparation methods of iridium coatings, the preparation of iridium and iridium alloy coatings by electrodeposition in molten salt is reviewed in the present paper. The apparatus and pretreatment procedure of electrodeposition are introduced. The effects of processing parameters of electrodeposition on preparation of the coatings are discussed. The summary of properties and applications of iridium and iridium alloy coatings is presented. Several key issues which need to be studied hereafter are put forward.

**Key words:** iridium; iridium alloy; coating; molten salt; electrodeposition

Corresponding author: Bai Shuxin, Ph. D., Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84573180, E-mail: mr\_zla@163.com