

# 沉积温度对化学气相沉积铼涂层性能的影响

赵封林, 胡昌义, 郑旭, 祁小红, 蔡宏中, 魏燕

(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, 云南 昆明 650106)

**摘要:** 利用五氯化铼热分解反应, 采用冷壁式现场氯化化学气相法在钼基体沉积铼涂层, 分析不同沉积温度对铼涂层的物相组成、沉积规律、表面形貌、密度和硬度的影响。实验结果表明: 沉积所得均为纯铼涂层, 晶粒生长方向均以(002)晶面为主; 随着沉积温度的上升, 铼涂层的沉积速率和沉积效率大幅提升, 表面形貌由复杂多面体态变为六棱锥状; 涂层组织致密, 相对密度最高可达 99.9%, 维氏硬度随沉积温度升高而升高, 最高达 6100 MPa。

**关键词:** 铼; 化学气相沉积; 沉积速率; 表面形貌; 密度

中图分类号: TG154.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1399-05

铼(Re)是一种稀有难熔金属,其熔点为 3180 °C,仅次于钨<sup>[1]</sup>。其晶体结构为密排六方结构,在室温以上没有脆性临界转变温度;在高温下的耐热冲击性表现优异,在 2200 °C 的高温下,由铼制造的发动机喷管能够承受多达 100 000 次热疲劳循环而不失效,在此温度下,其拉伸强度仍能到 48 MPa 以上,远超其它金属;除此以外,铼的塑韧性、抗蠕变、抗磨损、耐腐蚀性能也表现优异<sup>[2-5]</sup>。正是由于这些优异性能,使它在国防、航天和电子工业等领域得到广泛应用<sup>[6]</sup>。

化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)是通过气态物质在被加热固体表面进行化学反应从而生成固态沉积物的一种方法,它是以原子为单位在基体上进行沉积,因而具有致密度高、缺陷少和沉积速率快等优点,在涂层材料制备领域应用广泛<sup>[7-9]</sup>。对于难熔金属(如钨、钼、钽、铼等),由于其熔点、硬度和强度均较高,制备和后续加工困难,运用化学气相沉积法可以一次性得到最终成品,能够避免繁琐的机加工工序,大幅提升生产效率<sup>[10,11]</sup>。

Yonggang Tong<sup>[12]</sup>和 Li'an Zhu<sup>[13]</sup>开展了在石墨、C/C 复合物基体上气相沉积 Re 涂层部分研究,李清华<sup>[14]</sup>和 K. T. Kim<sup>[15]</sup>曾使用 CVD 法在 Mo 基体制备 Re 涂层,但他们主要是对某一特定条件下所制备 Re 涂层的组织结构进行分析。在化学气相沉积过程中,影响涂层组织和性能的工艺参数主要由沉积温度、沉积压力、反应气体流量等构成,这其中沉积温度是影响涂层形核与生长的极其重要参数。本实验主要研究在

钼基体上沉积 Re 涂层时沉积温度对沉积速率、物相组成、表面形貌、密度和硬度的影响,为化学气相沉积铼涂层从理论迈向应用提供一定的参考。

## 1 实验

将铼粉(纯度>99.9%)预压成圆柱形铼块,再将其置于钨丝炉(TW-50)在高温真空烧结 4 h 后作为化学气相沉积的原材料。气相沉积的基体是尺寸为 30 mm×30 mm×50 mm 的长方体型金属钼,基体各表面均经过磨抛处理以保证处于相同的表面状态。

试验选用冷壁式开管气流法沉积铼涂层,整个装置由氯化室、沉积室、加热系统和气体供给与排出系统 4 个部分组成(装置效果图如图 1)。由于冷壁式化学气相沉积仅对基体进行感应加热,气相沉积反应只在基体上进行,可大幅提高沉积效率。

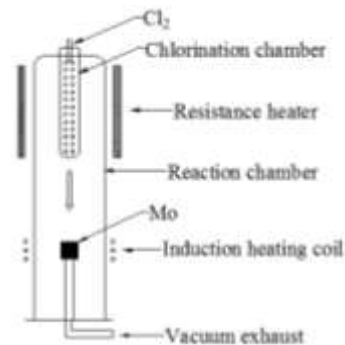


图 1 CVD Re 装置简图

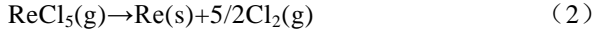
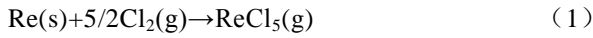
Fig.1 Schematic diagram of CVD Re

收稿日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51201076); 国家自然科学基金(51361014); 云南省应用基础研究(2012FB194); 云南省技术创新人才(2013HB112)

作者简介: 赵封林,男,1990年生,硕士生,昆明贵金属研究所,云南 昆明 650106,电话: 0871-68329170, E-mail: 863863abcd@163.com

试验时, 先将整个装置抽真空, 再将钼基体和氯化室加热至指定温度, 将氯气 (纯度>99.9%) 通入到氯化室发生氯化反应, 随后铼的氯化物进入到沉积室并在基体上发生分解反应, 其具体反应如下:



沉积过程所生成的废气先经液氮冷阱捕集, 再用真空机械泵把残余废气排出整个装置。实验过程中, 基体以较慢的速率自旋转, 以保证基体表面的铼均匀沉积。采用玻璃转子流量计控制  $\text{Cl}_2$  通入量; 通过电阻式电炉对氯化室进行加热; 采用可控硅中频感应加热金属基体钼, 用光学高温计测量沉积温度。本实验中只改变沉积温度这一参数, 固定其它变量, 选定沉积温度分别为 1100, 1200, 1300 °C。

利用扫描电镜(Hitachi, SPM-S3400N)分析 CVD Re 涂层的表面形貌, 利用 X 射线粉末多晶衍射仪(Rigaku, D/max-2200)进行 CVD Re 涂层物相分析, 用显微硬度计(HXS-1000A)来测试铼的维氏硬度。

## 2 结果与分析

### 2.1 X 射线衍射分析

对在不同沉积温度下所得 Re 涂层进行 XRD 分析, 其结果如图 2 所示。可以发现涂层各衍射峰位置与标准卡片一致, 衍射峰没有明显偏移和宽化现象出现, 也无基体钼衍射峰出现, 说明获得的涂层为纯 Re 组成, 且不同温度涂层的最强衍射峰均出现在(002)晶面。

Re 涂层晶粒的择优取向可用织构系数 (texture coefficient, TC) 来表征。根据 Re 涂层晶面峰强度的比值和 Harris 公式可以计算出不同晶面的织构系数<sup>[12]</sup>, 其中 Harris 的计算公式如下:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{1/N[\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}]} \quad (3)$$

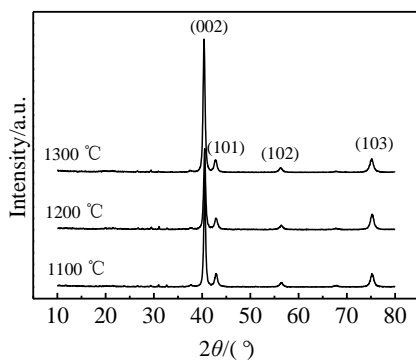


图 2 不同沉积温度所得 Re 的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of Re coating deposited at different temperatures

其中,  $TC_{(hkl)}$ 代表(hkl)晶面的织构系数, N 为衍射峰个数, 而  $I_{(hkl)}$ 和  $I_{0(hkl)}$ 分别代表所测晶面衍射峰强度、对应晶面的标准衍射峰强度。计算时, 根据衍射峰强度考虑(002)、(101)、(102)、(103)这 4 个晶面。表 1 为沉积温度与织构系数的关系。可见随着沉积温度的上升, (002)晶面的织构系数始终保持较大值, 而(101)、(102)和(103)织构系数较小, 这说明在 1100 至 1300 °C 的沉积温度区间内均能形成沿(002)晶面择优取向极强的晶粒, 且在 1300 °C 下最明显。

### 2.2 沉积温度对沉积速率和沉积效率的影响

沉积速率是化学气相沉积过程的重要指标之一, 用沉积涂层厚度除以沉积时间便得到沉积速率。当沉积温度从 1100 °C 提高至 1300 °C, 沉积速率从 14  $\mu\text{m/h}$  增加到 285  $\mu\text{m/h}$ , 即化学气相沉积 Re 沉积速率随沉积温度的上升而大幅提高, 图 3 是将沉积速率做自然对数函数处理值与沉积温度倒数的变化关系图, 沉积速率与沉积温度的倒数呈线性关系, 符合气相沉积动力学规律 Arrhenius 公式, 即  $D=A \exp(-\Delta E/RT)$ , 表现为明显的动力学控制沉积过程的特征, 这也表明分解反应 (式 2) 反应物 ( $\text{ReCl}_5$ ) 的气相饱和度将随沉积温度的上升而急剧降低。经计算, CVD 过程中的平均激活能  $\Delta E$  为 271 kJ/mol, 且整条直线的数学方程为  $\ln D=26.34-32540.89/T$ 。

CVD Re 在实际应用中, 除沉积速率外还应考虑

表 1 沉积温度与织构系数的关系

Table 1 Relationship between deposition temperature and texture coefficient

Temperature/°C	(002)	(101)	(102)	(103)
1100	2.93	0.09	0.25	0.73
1200	2.58	0.10	0.31	1.01
1300	3.07	0.08	0.21	0.64

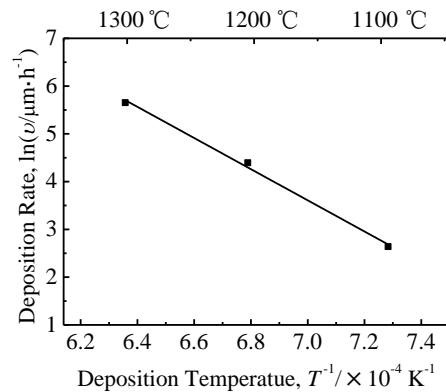


图 3 沉积温度与沉积速率关系

Fig.3 Relationship between deposition temperature and deposition rate

沉积效率, 用沉积铼涂层质量与消耗铼质量的比值乘以 100% 作为此实验的沉积效率, 图 4 是气相沉积铼涂层沉积效率与沉积温度的关系。随着沉积温度从 1100 °C 上升至 1300 °C, 沉积效率也由 42.7% 提升到 75.0%, 这表明化学气相沉积铼涂层有较高的沉积效率, 且随沉积温度的升高沉积效率也有较大幅度提升。

### 2.3 沉积温度对表面形貌的影响

不同沉积温度下得到的 Re 的表面形貌如图 5 所示。气相沉积可以得到连续致密的涂层, 但涂层表面形貌与晶粒尺寸有差异。1100 °C 时, 所得 Re 以复杂多面体型晶粒无规堆叠式生长; 1200 °C 时, 所得 Re 的表面由六棱锥型晶粒组成, 六棱锥底面边长平均为 8 μm, 每个棱锥面均由阶梯式台阶组成; 1300 °C 时, CVD Re 以底面边长平均为 10 μm 的六棱锥形态晶粒

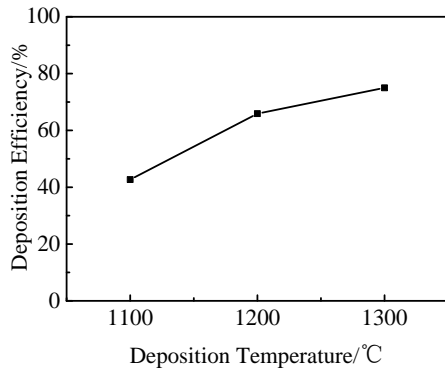


图 4 沉积温度对沉积效率的影响

Fig.4 Relationship between deposition temperature and deposition efficiency

生长。总体上讲, 随沉积温度升高, 表面形貌由复杂多面体型转变为规则的六棱锥型晶粒, 晶粒尺寸也逐渐增大。

在化学气相沉积铼过程中, 晶粒的形核与生长将极大的受到沉积温度和反应气体饱和度的影响。

在沉积温度较低 (1100 °C) 时, 钼基体上的吸附、化学反应和迁移解吸等系列过程比较缓慢, 沉积过程表现为受表面控制。随着沉积时间的增加, 反应物 ( $\text{ReCl}_5$ ) 的气相饱和度大幅上升, 根据微滴形核理论<sup>[7]</sup>, Re 晶粒的临界形核半径不断减小, 这时形核速率增加, 但生长速率较低, 这时涂层表面就呈现大量细小晶粒堆积形貌。当沉积温度较高 (1300 °C) 时, 基体表面的吸附、化学反应和迁移解吸等表面控制过程速率大幅提升, 反应物 ( $\text{ReCl}_5$ ) 的气相饱和度将随着时间的增加而下降, 这个沉积过程表现为扩散控制。而随着气相沉积速率的增加, 整个沉积反应的过饱和度将大幅下降, Re 晶粒的临界形核半径将增加, 这将导致形核速率的降低, 晶核的成长速率上升, 晶粒的聚集融合速率上升, 晶粒的生长更加充分, 故而沉积涂层表面由具有完整六棱锥形貌的晶粒组成。

### 2.4 沉积温度对密度及硬度的影响

用线切割机将化学气相沉积 Re 的基体钼切除可得到独立的 Re 涂层, 其密度按 GB/T 1423-1996 进行测量, 其值见表 2。沉积温度为 1300 °C 时, 样品密度为 20.991  $\text{g cm}^{-3}$ 。将实测密度除以标准密度 (21.02  $\text{g cm}^{-3}$ ) 得到相对密度。在各沉积温度下, Re 涂层均具有很高的相对密度, 均达到 99.4% 以上, 沉积涂层的致密性非常好。

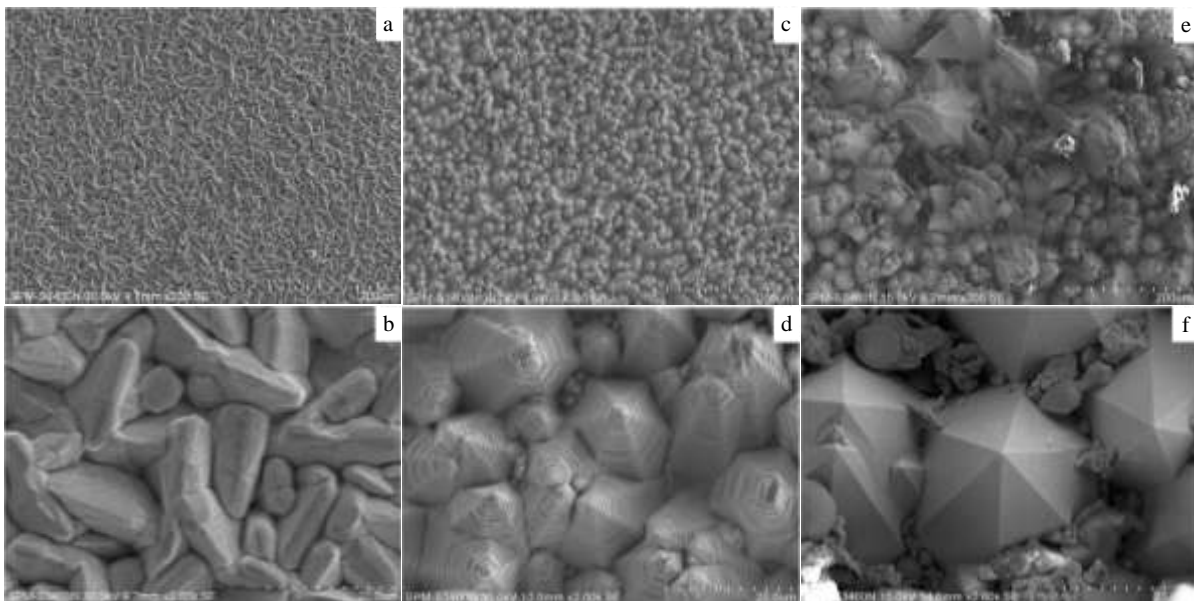


图 5 不同沉积温度下所得 Re 涂层的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of CVD Re coating at different deposition temperatures: (a, b) 1100 °C, (c, d) 1200 °C, and (e, f) 1300 °C

表 2 沉积温度与密度关系

Table 2 Relationship between deposition temperature and density

Deposition temperature/°C	Density/g cm <sup>-3</sup>	Relative density/%
1100	20.900	99.4
1200	20.965	99.7
1300	20.991	99.9

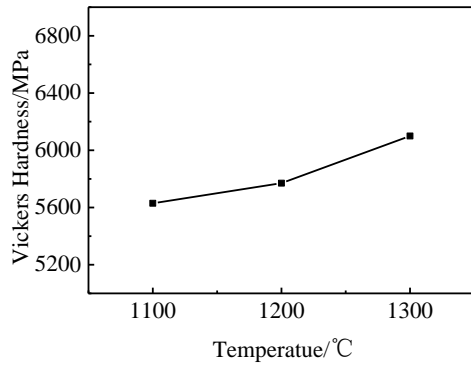


图 6 不同沉积温度下 Re 的维氏硬度

Fig.6 Vickers hardness of Re at different deposition temperatures

沉积过程中，涂层表面原子的扩散能力是随沉积温度的上升而上升，沉积温度越高，Re 原子扩散越充分，致密性越好。

硬度是表征材料软硬程度的重要指标，图 6 描述了化学气相沉积 Re 的维氏硬度与沉积温度的关系。随着沉积温度的上升，Re 的维氏硬度逐渐增加，从 5630 提升到 6100 MPa。Re 的硬度变化趋势与相对密度的变化一致。

### 3 结 论

1) 化学气相沉积 Re 涂层有很强的织构取向，受沉积温度的影响小，主要沿着(002)晶面择优生长。

2) 随着沉积温度的上升，Re 涂层沉积速率大幅上升，且沉积速率与沉积温度的倒数呈直线关系，符合 Arrhenius 公式，表现为明显的动力学控制沉积过程的特征。

3) 随着沉积温度的上升，Re 涂层晶粒的表面形貌由复杂多面体型过渡为六棱锥态，且晶粒尺寸逐渐增加。

4) Re 涂层致密性好，相对密度最高可达 99.9%；Re 涂层的维氏硬度随沉积温度的升高而升高，在沉积

温度为 1300 °C 时达到最高，为 6100 MPa。

### 参考文献 References

[1] Sherman A J, Tuffias R H, Kaplan R B. *JOM*[J], 1991, 43(7): 20

[2] Wang Haizhe(王海哲), Yang Shengliang(杨盛良). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(S): 189

[3] Shi Gang(石刚), Jia Wenjun(贾文军), Cui Peng(崔鹏). *Aerospace Materials and Technology*(宇航材料工艺)[J], 2012, 42(1): 95

[4] Wrona A, Staszewski M, Czepelak M *et al.* *Archives of Materials Science and Engineering*[J], 2010, 45(2): 95

[5] Cheng Tingyu(程挺宇), Xiong Ning(熊宁), Peng Kaiyuan(彭楷元) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 373

[6] Yang Shanglei(杨尚磊), Chen Yan(陈艳), Xue Xiaohuai(薛小怀) *et al.* *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2005, 27(1): 45

[7] Meng Guangyao(孟广耀). *Chemical Vapor Deposition and New Inorganic Material*(化学气相沉积与无机新材料)[M]. Beijing: Science Press, 1984: 3

[8] Pierson H O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications*(Second Edition) [M]. New York: William Andrew Publishing, 1999: 27

[9] Hu Changyi(胡昌义), Li Jinghua(李靖华). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2001, 25(2): 364

[10] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871

[11] Gelfond N V, Morozova N B, Filatov E S *et al.* *Journal of Structural Chemistry*[J], 2009, 50(6): 1126

[12] Tong Yonggang, Bai Shuxin, Zhang Hong *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 390

[13] Zhu Li'an, Bai Shuxin, Chen Ke. *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(23): 4940

[14] Li Jinghua(李靖华), Hu Changyi(胡昌义), Gao Yiqun(高逸群). *Aerospace Materials and Technology*(宇航材料工艺)[J], 2001, 31(4): 54

[15] Kim K T, Wang J J, Welsch G. *Materials Letters*[J], 1991, 12(1-2): 43

## Effect of Deposition Temperature on Properties of Rhenium Coatings Prepared by Chemical Vapor Deposition

Zhao Fenglin, Hu Changyi, Zheng Xu, Qi Xiaohong, Cai Hongzhong, Wei Yan

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Rhenium coatings were prepared by cold-wall chemical vapor deposition on the molybdenum matrix using  $\text{ReCl}_5$  heat decomposition reaction. The effect of deposition temperature on phase composition, deposition rate, surface morphology, density and hardness were studied. The results show that all of the as-prepared coatings have a strong preferential growth orientation of (002). With the increasing of deposition temperature, the deposition rate and efficiency rapidly increase. Meanwhile, the topography of CVD Re coatings changes from complicated polyhedron to hexagonal pyramid. All the coatings are quite dense and the relative density can reach to 99.9%. Vickers hardness increases with the deposition temperature increasing and it can be up to 6100 MPa.

**Key words:** Rhenium; chemical vapor deposition; deposition rate; surface morphology; density

---

Corresponding author: Wei Yan, Senior Engineer, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68329170, E-mail: weiyang@ipm.com.cn