

化学气相沉积法制备铼材料的研究进展

胡昌义, 胡晋铨, 魏 燕, 王 献, 蔡宏中, 陈 力, 张贵学, 高勤琴

(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: 铼具有优异的物理力学性能, 作为功能材料及超高温结构材料获得广泛应用。铼材料的制备方法有多种, 化学气相沉积 (CVD) 是其主要的制备方法之一。本文简要介绍了化学气相沉积制备铼材料的反应类型、沉积条件及沉积效果, 综述了 CVD Re 材料的沉积动力学、组织结构特征、力学性能的研究现状和典型应用, 并与粉末冶金铼进行了对比分析。最后指出了目前 CVD Re 材料研究亟待解决的关键问题, 并对进一步研究的方向和推广应用前景进行了展望。

关键词: 铼; 化学气相沉积; 显微结构; 力学性能; 应用

中图分类号: TG146.4⁺18

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2287-09

铼 (Re) 是一种六方结构的高熔点 (3180 °C) 稀有金属, 具有硬度高、化学惰性、催化性能好、热功函及热辐射系数高等一系列优良性能, 主要作为功能材料及合金添加元素使用, 如石化重整催化剂、耐磨与抗腐蚀涂层、热电发射与热辐射器涂层材料^[1], 以及作为合金元素制备超耐热合金 (如 W-Re、Re-Ni 或 Re-Mo 合金)^[2] 和镍基高温合金^[3]。与其他难熔金属 (W、Ta、Mo、Nb) 相比, 纯铼具有最高的抗拉强度性能和蠕变强度, 纯铼在 2200 °C 时的蠕变强度甚至高于 W-25Re、Mo-50Re 合金^[4]。近年来, 随着航天航空及能源工业的发展, 铼作为超高温下使用的结构材料及热辐射涂层材料引起了人们极大的兴趣, 促使铼材料在相关领域的应用研究有了很大的发展^[5-6]。例如在航天领域, 20 世纪 90 年代美国研制成功工作温度超过 1800 °C 的 Re/Ir 推力器喷管材料, 并实现了飞行应用^[7-9], 是目前国际上性能最高的姿/轨控发动机。

铼的主要制备方法有多种, 包括化学气相沉积 (CVD)、粉末冶金 (PM)、电沉积 (ED) 以及真空等离子沉积 (VPD) 等。这些技术方法在制备工艺流程、铼材料组织结构、机械性能及加工成型等方面各有其特点, 但研究与应用的主体技术的还是 CVD 和 PM 方法。粉末冶金法制备铼材料的烧结温度很高, 且制得的铼材料的密度不高。进一步提高 PM Re 材料的致密度需要经过多道次冷加工与热处理或热等静压处理, 进程较长。与 PM 方法相比, CVD 法制备铼具

有材料制备温度低 (500~1300 °C)、近净成型、组织致密高 (超过 99%) 及材料纯度高等特点, 特别适合高熔点材料及复杂器件的制备成型, CVD 法成为制备薄壁、小尺寸形状复杂元器件的首选^[10]。本文简要介绍了铼的 CVD 制备方法、组织结构特征, 总结了 CVD Re 材料的性能特点和典型应用场景, 指出了目前研究存在的薄弱环节, 以及未来的研究与应用方向。

1 铼的 CVD 制备及组织结构特征

化学气相沉积是利用气态的前驱体反应物, 通过原子、分子间的化学反应途径生成固态物质的技术。通过沉积工艺的优化调控, 可以获得高纯、高密度的 Re 材料。Re 的化学气相沉积反应类型主要包括以下 2 类: (1) 热分解反应: 包括氯化物分解、氟化物分解、金属有机化合物分解等, 通过前驱体的热分解沉积形成单质, 前提是反应物必须形成气态。(2) 还原反应: 某些元素的卤化物、氟化物热稳定性较高, 需要适当的还原剂才可以将这些元素置换还原出来。此外加入还原剂还可以降低沉积反应的温度。

采用 CVD 技术制备 Re 材料最早可追溯至 20 世纪 60 年代末期^[11]。Re 的 CVD 前驱体主要采用氯化物 (ReCl₅)、氟化物 (ReF₆) 和金属有机化合物 (如 Re₂(CO)₁₀ 等)。CVD Re 的各种反应类型、主要的沉积条件和沉积速率如表 1 所示^[12-19]。氟化物沉积温度最低, 500 °C 即可发生沉积反应。基体温度及沉积源的浓

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 云南省创新引导与科技型企业培育计划 (202104AR040017); 云南省基础研究计划优秀青年项目 (2019FI020); 云南省科技厅基础研究计划重点项目 (202001AS070048)

作者简介: 胡昌义, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 昆明贵金属研究所研发中心, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68328945, E-mail: hcy@ipm.com.cn

度对晶粒组织有着明显的影响，微观结构以柱状晶为主，由于氟化物具有较强的毒性，目前较少采用^[12]。Isobe^[13]以 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 为前驱体沉积 Re 涂层，500 °C 以下，Re 涂层以细晶生长为主，600 °C 以上出现柱状晶生长，形成<110>择优取向；Gefond^[14]以 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Cp})$ 为前驱体，制备了微米级厚度的 Re 薄膜，观察到 CVD Re 中出现了<002>方向的沉积织构。但以 $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ 等 Re 的金属有机化合物为前驱体，Re 涂层的沉积速度慢，得到的涂层较薄。氯化法仍然是目前 CVD

制备 Re 材料的主流技术路径，采用该方法沉积的 Re 可沿沉积方向形成柱状晶结构，沉积速度和组织结构均较为理想。氯化法又包括现场氯化法和直接使用 ReCl_5 挥发物作为前驱体 2 种方法。由于 ReCl_5 粉末的高活性，易与空气、水发生反应，直接使用 ReCl_5 粉末作为前驱体的 CVD 试验操作难度很大。而采用金属 Re 原料与通入的 Cl_2 反应现场形成 ReCl_5 气体，则可以避免直接使用 ReCl_5 粉末的问题^[15]。典型的现场氯化法制备 Re 材料的 CVD 装置示意图如图 1 所示^[10]。

表 1 化学气相沉积铼的主要沉积工艺

Table 1 Main deposition process of rhenium by chemical vapor deposition

Precursor	Substrate	Deposition temperature/°C	Carrier gas	Purity	Deposition rate (or thickness)	References
ReF_6	Mo	500-1000	H_2	High	0.07-0.20 $\mu\text{m}/\text{h}$	[12]
ReF_6	Al_2O_3	1000-1500	H_2	High	-	[12]
ReF_6	Cu	200-800	H_2	High	-	[12]
$\text{HRe}(\text{CO})_5$	Si, SiO_2	130	H_2, Ar	30%C+O	-	[12]
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	Graphite	500-700	-	High	6 μm	[13]
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	SiC, steel	350-550	H_2	High	3.3-7 μm	[14]
ReCl_5 (in situ)	Mo	1150	Ar: 500 mL/min, Cl_2 : 1 mL/min; chlorination temperature: 800 °C	High	200 $\mu\text{m}/\text{h}$	[15]
ReCl_5 (prepared in situ)	Graphite	1200	Cl_2	High	2000 μm	[16]
ReCl_5 (prepared in situ)	Mo, Graphite, C/SiC	1080-1180	Ar: 700 mL/min, Cl_2 : 30-120 mL/min; chlorination temperature: 630-760 °C	High	8-36 $\mu\text{m}/\text{h}$	[17]
ReCl_5 (prepared in situ)	Graphite	1070-1220	Cl_2 : 30-120 mL/min, Chlorination temperature: 730-760 °C	High	20-100 $\mu\text{m}/\text{h}$	[18]
ReCl_5	Mo	1000-1300	Sublimation temperature: 220-390 °C	High	100 μm	[19]

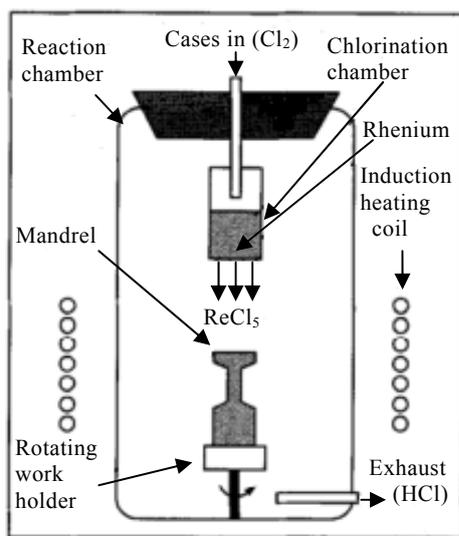


图 1 现场氯化 CVD 法制备铼材料的装置示意图

Fig.1 Schematic of the apparatus for the CVD of rhenium^[10]

针对铼在热离子发射器方面的应用，Glaski^[20]和 Yang^[21]采用 ReCl_5 热分解法在钼基体上于 1200 °C 获得了无孔隙、具有<002>取向的 Re 涂层和 Re 离子发射器的沉积条件，并建立了真空功函数与 CVD Re 织构取向程度的关联。Sherwood^[22]发现 CVD Re 沿沉积方向形成的粗柱状晶结构对沉积条件非常敏感，并测量了 CVD Re 的弯曲强度及显微硬度。Kim^[15]以钼为基体，采用现场氯化法，在氯化温度为 800 °C、沉积温度为 1150 °C 的条件下制备出薄壁型 Re 管，Re 材料形成了择优生长方向为[0001]的柱状晶组织(图 2)，在 2000 K 热处理 4 h 后 CVD Re 晶粒明显长大(图 3)。

国内的相关科研院所和高校对 CVD Re 材料进行了研究。昆明贵金属研究所胡昌义团队^[23-27]较早开展了 Re 材料现场氯化 CVD 制备技术研究。系统研究了 Re 的沉积动力学规律、形貌与组织结构特征、再结晶行为及物理力学性能。发现 CVD Re 形成了靠近基体的细晶区和生长柱状晶区，随着热处理温度的上升，晶粒明显长大，

但 2 个晶区的再结晶呈现出不同的长大规律^[23]。在 1100~1300 °C 的沉积温度下, Re 的沉积速率随着沉积温度的上升而提高, 符合 Arrhenius 方程, 表面形貌由复杂多面体形态转变为六棱锥状(图 4)。CVD Re 材料形成了以(002)晶面为主的沉积结构组织, 相对密度达到 99.4%~99.9%^[25]; 国防科技大学白书欣教授团队^[28-32]采用氯化 CVD 法在石墨、碳/碳复合材料异型基体上沉积 Re 涂层, 通过调控沉积温度、前驱体浓度等工艺参数, 实现了异型基体表面 Re 涂层的均匀沉积。研究发现(002)择优取向的柱状晶 CVD Re 比<001>取向的纤维状 ED Re 具有更好的热稳定性^[32]; 北京理工大学的 Yang^[33]以 ReCl_5 原料为前驱体, 在钼基体上沉积 Re 材料。发现当沉积温度为 1150~1200 °C 时, 沉积过程为反应控制, 沉积速率与 ReCl_5 的分压呈 1.5 次方关系; 低于 1100 °C, ReCl_5 与基体 Mo 发生反应, 导致涂层质量下降。当沉积温度超过 1300 °C 时, 沉积速率随 ReCl_5 分压的增加而降低, 主要是由于气相中的反应降低了沉积区域 ReCl_5 的浓度所致。

2 CVD 铼材料的力学性能

2.1 不同方法制备铼材料的强度及断裂机制

Re 具有很高的室温和高温强度, 良好的塑性及无脆-韧转变温度等突出的力学性能特征, 作为高温结构材料

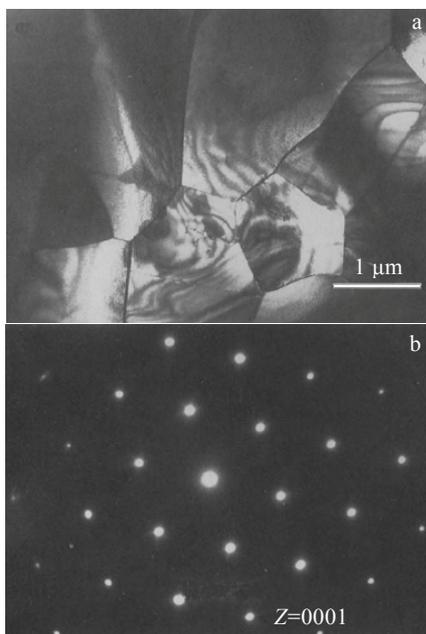


图 2 垂直于柱状晶生长方向的 CVD Re 层 TEM 像及对应的 SAED 花样

Fig.2 TEM image (a) and corresponding SAED pattern (b) of cross section perpendicular to the growth direction through columnar CVD rhenium layer^[15]

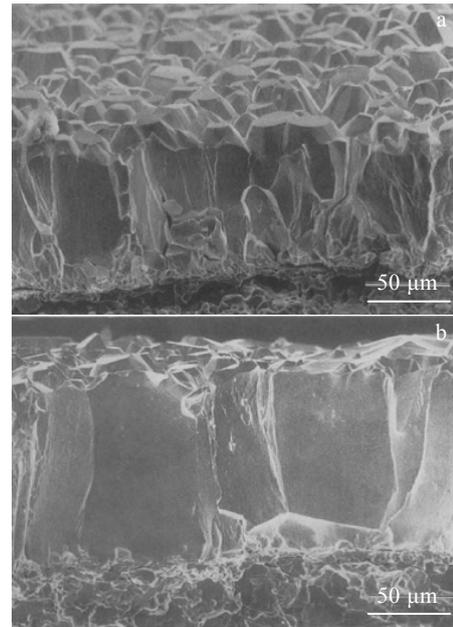


图 3 CVD Re 横截面断口的 SEM 形貌

Fig.3 SEM fracture morphologies of CVD Re at 2000 K for 4 h: (a) as-deposited and (b) after annealing^[15]

使用极具潜力。CVD 和 PM 是制备 Re 材料的 2 种主要技术。20 世纪 90 年代以来, 出于研制 Re/Ir 航天发动机的需要, 美国航空航天局(NASA)下属的 Lewis 研究中心、TRW 空间技术部及 Ultramet 公司等研发机构对 CVD Re 和 3 种状态的 PM Re 材料的室温和高温力学性能进行了测试与对比分析^[34-37]。3 种状态的粉末冶金铼分别是: 轧制片材(RS)、热等静压(HIP)和压制烧结(PM)。国内昆明理工大学的魏燕^[38]对 CVD Re 的力学性能进行了系统的测试及研究分析。

几种不同技术方法制备的 Re 材料的室温和高温抗拉强度试验数据列于表 2 中^[35-36]。比较这些数据可以发现, Re 的室温极限抗拉强度值分布范围广泛, 由 CVD Re 的 663 MPa 到轧制 Re 片的 943 MPa 不等, Re 在 815 °C 和 1371 °C 时的测试强度数据亦呈现出类似的现象。不同方法制得的 Re 材料的强度值在宽范围内变化表明, 制备工艺和预处理强烈影响 Re 材料的力学性能。从表 2 还可以看出, 轧制 Re 片具有最高的屈服强度和抗拉强度。CVD Re 的屈服强度明显高于 PM Re 及 HIP Re。CVD Re 同时具备较高的强度和塑性, PM Re 的力学性能和延伸率最低。魏燕^[38]测试研究了不同沉积温度制备的 CVD Re 在室温和 1400~1800 °C 高温下的力学性能(表 3)。可以发现, 随着沉积温度的升高, CVD Re 的室温强度变化并不明显, 而高温强度则有明显提高。在沉积温度为 1300 °C 时制备的 CVD Re 在 1800 °C 时强度达到 160.1 MPa, 远高于 PM Re 的 116.8 MPa。

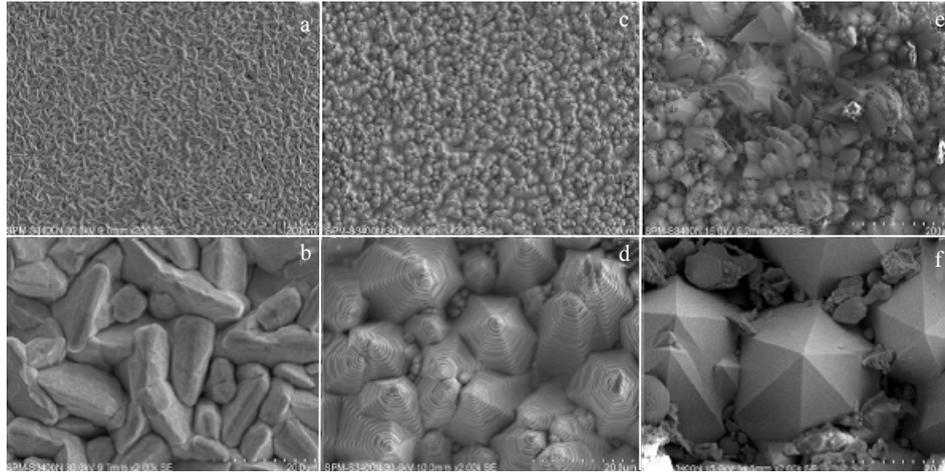


图 4 不同沉积温度的 CVD Re 表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of CVD Re at different deposition temperatures^[25]: (a, b) 1100 °C, (c, d) 1200 °C, and (e, f) 1300 °C

Mittendorf^[34]从晶粒尺寸、晶向和应变强化的角度对不同方法制备的铼材料的力学性能差异及断裂特征进行了详细的解释。认为 RS 和 CVD Re 材料存在不同程度的应变储能和择优取向，因而具备较高的强度性能。CVD Re 样品表现出明显的塑性变形，断口表面呈锯齿状，可观察到细长的柱状晶特征，断裂方式以沿晶断裂为主，并出现较多韧窝。PM Re 样品，由室温至 815 °C 亦呈沿晶断裂，815 °C 以上转变为韧窝型断裂。1371 °C 下，RS Re 试样的外表面为沿晶断裂，试样内部为沿晶

和穿晶混合断裂。HIP Re 并不具备纤维状或冰糖状断口形貌，而是呈现细小均匀颗粒状结构，表明 HIP Re 不像其他 PM 材料发生沿晶断裂，而是穿晶断裂^[36]。

2.2 高温蠕变性能

蠕变是高温材料主要的变形方式，蠕变性能对材料高温工作的高温稳定性及使用寿命具有重要影响。表 4 列出了 CVD Re 和 PM Re 的蠕变性能数据^[36]。在温度为 1649 °C、应力为 27.56 MPa 的实验条件下，对 2 个 CVD Re 和 4 个 PM Re 样品进行了蠕变试验，材料均成功经

表 2 不同方法制备铼材料的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of rhenium prepared by different processes^[36-38]

Process	0.2% yield strength/MPa			Ultimate strength/MPa			RT strain to failure/%
	RT	815 °C	1371 °C	RT	815 °C	1371 °C	
CVD	307	400	345	688	484	456	21.9
CVD	284	390	267	698	445	290	19.4
CVD	310	358	200	674	430	367	16.7
CVD	297	317	193	663	440	344	19.0
CVD	403	308	197	722	432	377	17.6
RS	566	533	367	922	611	419	16.4
RS	591	516	370	943	612	443	17.2
HIP	236	254	180	911	562	216	17.2
HIP	232	264	191	916	498	252	18.5
PM	227	207	152	678	462	208	9.8
PM	207	221	145	758	482	202	13.2

表 3 不同沉积温度制备 CVD Re 的力学性能

Table 3 Mechanical properties of CVD Re prepared at different deposition temperatures^[38]

Testing temperature/°C	Deposition temperature/°C					
	1100		1200		1300	
	UTS/MPa	Ductility/%	UTS/MPa	Ductility/%	UTS/MPa	Ductility/%
25	741	23.6	739	32.2	738	22.5
1400	236.3	12	294	5.8	338.8	8
1600	>181.8*	-	215	15.6	222.2	9.8
1600	>172.0*	-	118.4	1.9	>176.3 ⁽¹⁾	-
1800	130.9	18	88	-	160.1	11.4

*: the specimen was not broken but detached from the holding position

受了5 h的蠕变应变，CVD Re样品未发生蠕变失效行为。特别应引起高度关注的是高温蠕变应变变量：在相同的试验温度和时间，PM Re材料的蠕变应变变量是CVD Re的9倍。蠕变量过大将导致喷管材料的蠕变变形，如喉部尺寸的持续扩大，甚至断裂而失效。

2.3 变形机制

针对Re材料的变形机制，前人开展了相关研究。Jeffery^[39]对室温拉伸后的铼单晶进行了观察，发现在较大剪切变形样品中出现了机械孪晶，而低剪切变形单晶中并没有观察到孪晶，并给出了理论解释。Koeppel^[40]研究了PM Re和CVD Re在单向压缩和冷轧变形条件下的组织结构和应力-应变行为，2种方法制备的Re的屈服强度均随着应变的增加而上升。加工后的PM Re出现了强烈的(0002)基面织构，沉积态CVD铼则出现明显的(0002)、(1011)宏观沉积织构组织。压缩形变CVD Re组织中出现了丰富的机械孪晶(图5)，而PM Re中则没有发现孪晶组织，但并未将材料的强度变化与其微观结构进行关联分析。Kacher^[41]、Julian^[42]和Sabisch^[43]采用EBSD和TEM分析研究了PM Re在单向压缩和拉伸过程中的微结构，发现材料屈服后大量机械孪晶的形成和扩展。孪晶与晶界的交互作用与晶界的错配角度有关：错配角小于25°时，孪晶可穿过晶界移动；高错配度晶界则是孪晶扩展的强烈障碍。

表4 不同方法制备铼材料的蠕变应变变量

Table 4 Creep strains of rhenium prepared by different processes^[36]

Sample	Temperature/°C	Stress/MPa	Strain
CVD B-3	1649	27.56	0.22
CVD B-4	1649	27.56	0.24
PM-2	1649	27.56	3.6
PM-3	1649	27.56	1.75
PM(Qual)	1649	27.56	1.17
PM-2N	1649	27.56	1.8

Note: creep time is 18 000 s

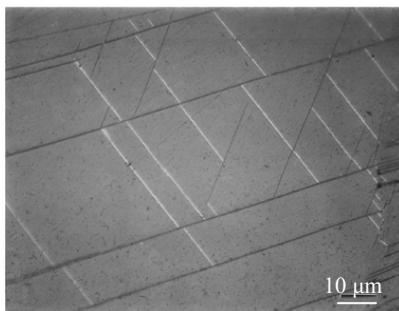


图5 形变CVD Re中的孪晶组织

Fig.5 Deformation twinning in CVD rhenium^[40]

3 CVD铼材料的发射率

热辐射性能极大地影响热器件的工作效能及使用寿命，进行航天发动机的热防设计时还需考虑发动机材料的热辐射能力。传热学理论认为，在低温阶段，热交换以对流传热为主，而在高温阶段则以辐射传热为主^[44]。辐射能力的大小主要取决于材料表面发射率，Re材料无论作为高温结构材料使用或是喷管表面热辐射改性涂层使用，其发射率将是选材的重要参考数据和进行温度场模拟计算的关键参数。高发射率涂层材料是一类有着很强热辐射性能的材料，具有增加热辐射，强化散热的功能^[45]。对于航天发动机的喷管，通常需要在喷管的外表面制备高发射率的涂层，发射率越高，表面温度越低。为了降低Re/Ir喷管的外表面温度，通常在外表面涂覆高发射率的Re涂层。

Desplat^[46]和Bosch^[47]研究了多晶Re与CVD Re的表面形貌及热功函，发现具有(0001)择优取向的CVD Re涂层的热功函较高。这一研究表明，材料的表面结构对其辐射性能具有明显的影响，通过表面改性可以提高金属材料的表面发射率。

CVD Re的表面形貌与沉积工艺参数密切相关。通过调整沉积温度和前驱体气体的过饱和度可获得从外延生长、枝晶到非晶的各种形貌结构的Re层^[10]。图6为美国Ultramet公司采用CVD法制备的表面形貌呈树枝状结构的辐射涂层(黑铼涂层)，由于改变了材料的表面状态，从而大幅度提高了材料表面的辐射效率^[48]。测试结果表明：具有枝晶状形貌的CVD Re涂层在1100 °C的表面发射率达到0.8以上^[49]，远远超过PM Re材料的发射率0.245和金属通常的表面发射率(0.1~0.4)^[50]。

魏燕^[38]研究了沉积温度和表面状态对CVD Re半球全发射率的影响，并与PM Re进行了对比分析。研究表明，1100 °C温度下沉积的CVD Re发射率最高(超过

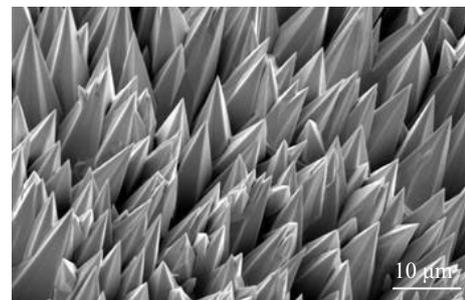


图6 CVD Re的典型树枝状SEM表面形貌

Fig.6 SEM morphology of a typical dendritic surface of CVD Re^[48]

0.83), 达到文献报道黑铼的发射率的水平, 且 CVD Re 的发射率远高于 PM Re (图 7); 对 CVD Re 表面进行抛光处理, CVD Re 抛光后发射率显著下降, 且低于同样抛光后的 PM Re 材料 (图 8)。研究结果再次验证了 CVD Re 材料的表面高发射率是与其表面形貌结构相关性, 并从理论上分析了材料本征性能、表面状态及组织结构对 CVD Re 沉积层发射率的影响, 并认为高发射率并不是金属 Re 的本征属性。

4 CVD 铼材料的典型应用

20 世纪 80 年代中期开始, 美国 NASA 持续资助 Re/Ir 材料及发动机技术研究^[51]。采用多种技术制备喷管 Re 基体, 主要包括 CVD (Ultramet)、PM (TRW) 和 EF 技术 (Engelhard) ^[52-54]。各种技术制备的铼喷管均有地面试车成功的报道, 但获得飞行应用的是 Ultramet 公司采用 CVD 法制备的 Re/Ir 发动机^[55-56]。

图 9 为 CVD 法制备的铼/铱喷管及工艺过程简图^[55]。首先将金属 Mo 加工成喷管内表面形状的芯模, 然后利

用 CVD 法在 Mo 芯模表面沉积 50~100 μm 的 Ir 涂层, 然后在 Ir 涂层上沉积所需要厚度的 Re 基体及 Re 辐射涂层, 最后利用化学或电化学方法将 Mo 芯模去除即得到 Re/Ir 复合材料喷管。为了解决发动机的组装问题, 还需要在 Re/Ir 喷管的两端沉积 Nb 层, 再通过电子束焊接方法实现 Re 喷管与喷注器及喷管延伸段的连接。图 10 为已组装的推力为 445 N 的铼/铱发动机^[57]。

采用 CVD 法制备 Re/Ir 喷管的关键是适用的 CVD 装置的设计和最佳 CVD 工艺参数的确定^[55]。这些条件包括: 前驱体化合物及基体材料的选择、气体种类与流速、基体温度、前驱体加热温度, 以及沉积室几何形状与尺寸等。Ultramet 公司采用 CVD 技术制备了 100 多只 Re/Ir 喷管, 推力从 22~490 N 不等。利用各种推进剂对 Re/Ir 发动机进行热试车, 累计点火试验时间超过 200 h。发动机工作温度超过 1800 $^{\circ}\text{C}$, 最高达 2200 $^{\circ}\text{C}$, 真空比冲性能达 322 s, Re/Ir 发动机的工作温度和性能较铝合金发动机均有大幅提升。

1999 年, R-4D-14 型 Re/Ir 发动机首次应用于休斯 601HP 卫星推进系统^[57], 由于发射装置故障, 卫星未能准确进入近地点轨道。2000 年在 702 推进系统进行了第二次飞行, 成功地将卫星送入远地点轨道。CVD 法制备的 Re/Ir 发动机在后续多种卫星的条件系统中得到推广应用^[58]。英国也曾开展铼/铱发动机的研究, 但未获成功^[59]。

本世纪初以来, 我国相关单位也开展了 Re/Ir 喷管的研制工作^[60-61]。分别采用 CVD (昆明贵金属研究所)、EF (国防科技大学) 和 PM (航天材料及工艺研究所) 法制备了 Re/Ir 材料喷管, 并进行了热试车验证。虽然在发动机设计、喷管制备成型及连接技术等方面取得了进展, 但目前仍处于研制的起步阶段^[56], 距工程应用仍有较大差距。

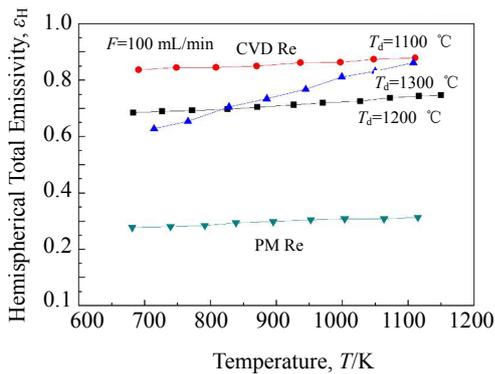


图 7 沉积态 CVD Re 和 PM Re 的半球全发射率

Fig.7 Hemispherical total emissivity (ϵ_H) of deposited CVD Re and PM Re^[38]

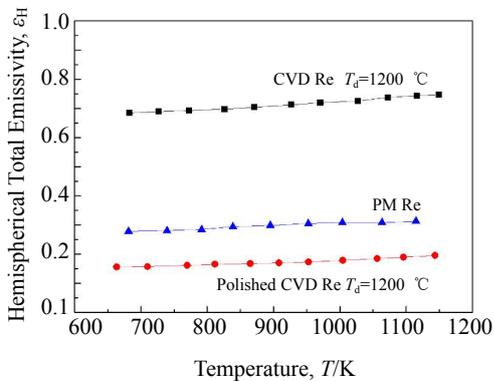


图 8 表面抛光 CVD Re 的半球全发射率

Fig.8 Hemispherical total emissivity (ϵ_H) of polished CVD Re^[38]

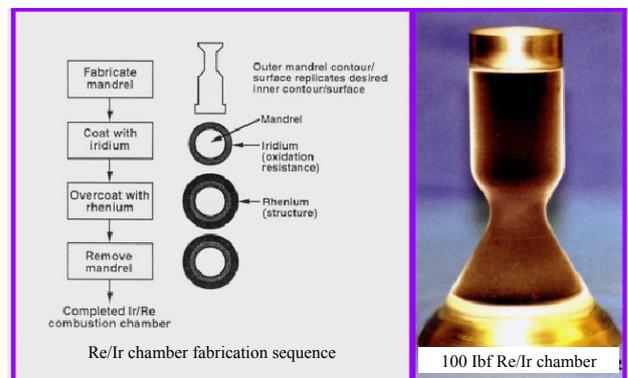


图 9 Re/Ir 制备工艺过程及喷管

Fig.9 Re/Ir fabrication sequence and chamber^[55]



图 10 R-4D-14 型 445 N 高性能液体远地点 Re/Ir 发动机

Fig.10 Model R-4D-14 445 N high performance liquid apogee Re/Ir engine^[57]

5 结果与展望

CVD 是制备小型复杂铼构件的主要技术方法。CVD Re 材料具有优异的高温力学性能，在航天航空等高技术领域应用前景非常广泛。但目前针对 CVD Re 的研究和应用还存在一些关键问题亟待解决：

1) CVD Re 的强韧化机制。目前的研究表明，CVD Re 的屈服强度明显高于 PM Re 及 HIP Re，特别是 CVD Re 在高温下的蠕变应变量显著低于 PM Re，仅从晶粒组织结构的角度还不足以解释这一现象。目前关于 CVD Re 的研究主要集中于制备工艺、沉积动力学、形貌与晶粒组织及工程应用层面，缺乏更精细的结构表征及强韧化机制研究。

2) 超高温力学性能数据积累。目前对 CVD Re 的力学性能测试主要集中于室温力学性能及 1650 °C 以下的高温力学性能，而在 1800 °C 以上的高温力学性能数据极度匮乏，这种局面对技术性能指标要求极高的超高温应用的航天承力结构材料极为不利。开展 1800~2300 °C 超高温温度范围的力学性能及失效机制的系统性研究是当务之急。

3) 低成本层状复合材料研究及推广应用。Re 是一种高熔点稀有金属，价格较高，导致器件产品成本高。采用 CVD 技术，将 Re 与价格低廉的难熔金属（如 Nb、W、Ta、Mo）进行层状复合，研发低成本的复合材料是值得探索的方向。本研究团队利用 CVD 法制备的 Nb/Re 层状复合材料的力学性能与纯 Re 相当，而成本下降了 70%^[26,27]；金属 Re 与 Sc₂O₃、Y₂O₃、Lu₂O₃ 等稀土氧化物不发生化学反应，是目前制备高品质难熔氧化物激光晶体最好的坩埚材料。CVD Re 及其复合材料可以推广应用于提拉法制备高熔点稀土氧化物晶体的坩埚等超高温领域。

参考文献 References

[1] Carlen J C, Bryskin B D. *Materials and Manufacturing*

Processes[J], 1994, 9(6): 1087

- [2] Wu Wangping(吴王平), Jiang Peng(江鹏), Hua Tongshu(华同曙). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2015, 22(2): 48
- [3] Zhang Jian(张健), Wang Li(王莉), Wang Dong(王栋) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(9): 1077
- [4] Jassowski D M. *US Patent*, NASA CR-195349[P], 1993
- [5] Dobrzańska-Danikiewicz A D, Wolany W. *Archives of Materials Science and Engineering*[J], 2016, 82(2): 70
- [6] John D. *Rhenium—A Rare Metal Critical to Modern Transportation*, Fact Sheet 2014-3101[R]. Reston: United States Geological Survey, 2015: 6
- [7] Tuffias R H, Brockmeyer J W, Fortini A J et al. *Engineering Issues of Iridium /Rhenium Rocket Engines Revisited*, AIAA 99-2752[R]. Pacoima CA: Ultramet, 1999
- [8] Diane L L. *A Rocket Engine for Mars Sample Return Using in Situ Propellants*, AIAA-97-0893[R]. Cleveland Ohio: Lewis Research Center, 1997
- [9] Wu P K, Woll P, Stechman C et al. *37th Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Salt Lake City, UT, USA: AIAA, 2001
- [10] Sherman A J, Tuffias R H, Kaplan R B. *JOM*[J], 1991, 43(7): 20
- [11] Donaldson J G, Hoertel F W, Cochran A A. *J. Less-Common Met*[J], 1968, 14(1): 93
- [12] Kodas T T, Hampden-Smith M J. *The Chemistry of Metal CVD*[M]. John Wiley & Sons, 2008: 392
- [13] Isobe Y, Tanaka M, Yamanaka S et al. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1989, 152(1): 177
- [14] Gelfond N V, Morozova N B, Filatov E S et al. *Journal of Structural Chemistry*[J], 2009, 50(6): 1126
- [15] Kim K T, Wang J J, Welsch G. *Materials letters*[J], 1991, 12(1-2): 43
- [16] Li Jinghua(李靖华), Hu Changyi(胡昌义), Gao Yiqun(高逸群). *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2001, 31(4): 54
- [17] Wang Haizhe(王海哲). *Study on the Performance and Technology CVD Re* (CVD 铼的工艺及性能研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005
- [18] Zhu L, Bai S X, Chen K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(23): 4940
- [19] Yang S R, Tan C W, Yu X D et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 265(15): 38
- [20] Glaski F A. *IEEE Conference Record of 1970 Thermionic Conversion Specialist Conference*[C]. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc, 1970: 128
- [21] Yang L J, Hudson R G, Ward J J et al. *Proceedings of the Third International Conference on Chemical Vapor Deposition*[C]. Salt

- Lake City, Utah, USA: The Materials Science and Technology Division of the American Nuclear Society, 1972: 253
- [22] Sherwood P J. *Proceedings of the Third International Conference on Chemical Vapor Deposition*[C]. Salt Lake City, Utah, USA: The Materials Science and Technology Division of the American Nuclear Society, 1972: 728
- [23] Chen Song(陈松), Hu Changyi(胡昌义), Yang Jiaming(杨家明). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(3): 267
- [24] Chen Song(陈松), Hu Changyi(胡昌义), Yang Jiaming(杨家明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(4): 617
- [25] Zhao Fenglin(赵封林), Hu Changyi(胡昌义), Zhen Xu(郑旭) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1399
- [26] Li C, Yan W, Zhu S W et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 536: 1
- [27] Li C, Yan W, Cai H Z et al. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(10): 1
- [28] Zhu L, Bai S X. *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(23): 4940
- [29] Tong Y G, Bai S X, Zhang H et al. *Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 390
- [30] Zhu L, Bai S X, Zhang H et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 258: 524
- [31] Bai S X, Zhu L, Zhang H. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2013, 41(11): 563
- [32] Wang J F, Bai S X, Ye Y C et al. *Rare Metals*[J], 2020, 40(1): 1
- [33] Yang S R, Tan C W, Yu X D. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 265: 38
- [34] Mittendorf D. *The Effect of Manufacturing Processes on the Mechanical Integrity of Rhenium*, AIAA 97-2675[R]. Redondo Beach: TRW Space and Technology Division, 1997
- [35] Melvin L, Chazen. *Materials Property Test Result of Rhenium*, AIAA 95-2938[R]. Redondo Beach: TRW Space and Technology Division, 1995
- [36] Biaglow J A. *Rhenium Material Properties*, AIAA 95-2398[R]. Cleveland, OH: NASA-Lewis Research Center, 1995
- [37] Reed B D, Biaglow J A. *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Lake Buena Vista, FL, USA: AIAA, 1996
- [38] Wei Yan(魏燕). *Study on Formation Mechanism and Properties of Rhenium Prepared by Chemical Vapor Deposition* (化学气相沉积铼的组织结构形成机制及性能研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018
- [39] Jeffery R A, Smith E. *Philosophical Magazine*[J], 1966, 13(126): 1163
- [40] Koeppel B J, Subhash G. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(10): 2641
- [41] Kacher J, Minor A M. *Acta Materialia*[J], 2014, 81: 1
- [42] Julian E C, Sabisch, Minor A M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 732: 251
- [43] Sabisch J E C, Minor A M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 732: 259
- [44] Mi Zhengyu(糜正瑜), Chu Yide(褚诒德). *The Infrared Radiation Heating Drying Principle and Application*(红外辐射加热干燥原理与应用)[M]. Beijing: China Machine Press, 1996: 57
- [45] Zhang Jianxian(张建贤), Zou Yongjun(邹永军), Xu Lei(徐蕾) et al. *Infrared Technology*(红外技术)[J], 2007, 29(8): 491
- [46] Desplat J L. *Space Technology and Applications International Forum*[C]. Melville, NY: STAI, 2005: 910
- [47] Bosch D R, Jacobson D L. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 1993, 2(1): 97
- [48] Sharafat S, Aoyama A, Williams B et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): S302
- [49] Cockeram B V, Measures D P, Mueller A J. *Thin Solid Films*[J], 1999, 355-356: 17
- [50] Ge Shaoyan(葛邵岩), Na Hongyue(那鸿悦). *Thermal Properties and Measurement*(热辐射性质及其测量)[M]. Beijing: Science Press, 1989: 203
- [51] Reed B D. *34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*[C]. Cleveland, Ohio: AIAA, 1998: 3355
- [52] Toenshoff D A, Lanam R D, Ragaini J et al. *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*[C]. Huntsville, Alabama: AIAA, 2000: 3166
- [53] Lanam R D, Shchetkovskiy A, Smirnov A et al. *37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*[C]. Salt Lake City, Utah: AIAA, 2001
- [54] Toenshoff D A, Lanam R D, Ragaini J. *Iridium Coated Rhenium Rocket Chambers Produced by Electroforming*, AIAA 2000-3166[R]. Carteret, New Jersey: Engelhard-CLAL LP, 2000
- [55] Tuffias R H, Brockmeyer J W, Fortini A J et al. *35th Joint Propulsion Conference*[C]. Los Angeles, California: AIAA, 1999: 2752
- [56] Yan X B, Xu F T, Zhang X H et al. *2017 8th International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering*[C]. USA, ICMAE, 2017: 145
- [57] Stechman C, Woll P, Fuller R et al. *A High Performance Liquid Rocket Engine for Satellite Main Propulsion*, AIAA 2000-3161[R]. Cleveland, OH: NASA-Lewis Research Center, 2000
- [58] Wu P K, Woll P, Stechman C et al. *Qualification Testing of A 2nd*

- Generation High Performance Apogee Thruster*, AIAA 2001-3253[R]. Redmond, WA: Space Propulsion Systems, 2001
- [59] Wood R S. *29th Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Monterey, CA: AIAA, 1993
- [60] Liu C G, Chen J, Hongyin H Y. *Acta Astronautica*[J], 2004, 55: 401
- [61] Hu C Y, Zhou S P. *The 30th Annual Conference of International Precious Metals Institute*[C]. Las Vegas, Nevada: 2006: 10

Research Progress of Rhenium Prepared by Chemical Vapor Deposition

Hu Changyi, Hu Jinquan, Wei Yan, Wang Xian, Cai Hongzhong, Chen Li, Zhang Guixue, Gao Qinqin

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Rhenium is widely used as functional materials and ultrahigh temperature structural materials due to its excellent physical and mechanical properties. A variety of methods have been applied to prepare rhenium materials, among which chemical vapor deposition (CVD) is one of the main techniques. The reaction type, deposition condition and effect of rhenium by CVD were introduced in the present paper. Then, the deposition dynamics, microstructure characteristics, mechanical properties and typical applications of CVD rhenium were reviewed, and compared with those of powder metallurgical rhenium. Finally, several key issues which need to be solved were put forward, and the research directions and application foreground was prospected.

Key words: rhenium; chemical vapor deposition; microstructure; mechanical property; application

Corresponding author: Gao Qinqin, Senior Engineer, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68328065, E-mail: gqq@ipm.com.cn