

DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20240571

温和条件下铼及铼合金涂层制备技术研究进展

王昊彦, 朱利安*, 王震**, 白书欣, 叶益聪, 唐亚国

(国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 铼具有优异的物理化学性能, 作为超高温结构材料、表面散热涂层等在航空航天和军事领域具有重要应用。Re 涂层的制备方法有多种, 但主流制备技术沉积温度高、沉积环境多含有腐蚀性气氛, 对大多数难熔金属基体有腐蚀, 导致主流制备技术无法在难熔金属及合金基体表面获得致密且结合良好的 Re 涂层, 限制了其在难熔金属表面高温防护等方面的应用, 而温和条件下 Re 涂层的制备技术有望解决此问题。本文综述了水溶液电沉积、金属有机化学气相沉积、电子束-物理气相沉积三种温和条件下 Re 涂层制备方法的研究现状, 总结了不同方法制备 Re 涂层的工艺及其典型组织结构特征, 并对下一步研究方向进行了展望。

关键词: 铼; 电沉积; 化学气相沉积; 电子束-物理气相沉积

中图分类号: TG146.4+18

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0??

1 引言

铼 (Re, Rhenium) 作为最稀有的金属之一, 其地壳平均丰度约为 0.4 ppb (part per billion), 是最后一种被发现的天然元素, 自 1925 年被发现后, 被广泛应用于国防、航空航天及其他科技领域^[1]。如第三代液体姿轨控发动机铼/铱 (Re/Ir) 推力室的身部材料即为纯 Re, 其最高使用温度可达 2200°C, 极大提高了推力室的服役温度极限^[2,3]。相较于其他难熔金属 (如 W、Ta、Nb 等), Re 具有高熔点、高强度 (室温下抗拉强度最高可达 2500 MPa、2700°C 下抗拉强度也高达 48 MPa^[4])、优异的高温抗蠕变性能, 且纯 Re 硬度为 170HV、具有金属元素中仅次于钨的耐磨性^[5-8]。同时, Re 是难熔金属中唯一不与 C 生成碳化物的元素, 也是唯一在氢气环境下不会发生严重氢脆的难熔金属。Re 对除氧气外大部分燃气及产生的废气呈现出化学惰性, 是目前证实的唯一可用于固体火箭发动机热结构及抗烧蚀涂层的难熔金属材料^[9-12]。

基于 Re 优异的物理化学性能, 美国从上世纪八十年代开始研制的第三代双组元液体火箭发动机推力室采用 Ir 作为抗氧化涂层, Re 作为高温结构支撑; 九十年代中后期, 美国开始研制以薄壁塑性 Ir/Re 为内壳、C/C 复合材料为支撑结构的 Ir/Re/C-C 复合材料推力室^[13,14]。由于 Ir/Re 材料体系能够承受更高的温度, 其制成的发动机推力室工作温度可以达到 2200°C, 远远高于传统的铌

/硅化物材料做推力室的发动机工作温度 (<1400°C), 发动机比冲也由铌/硅化物推力室的 305 s 提高到 325 s^[15]。

由于 Re 可以对非氧化性的燃气保持化学惰性, Ultramet 公司采用化学气相沉积技术在石墨基体上沉积 Re 涂层, 用于制作固体火箭发动机的燃气舵, 并已经进入实用阶段^[16,17]。Re 不与 C 反应, 是难熔金属中唯一不与 C 生成碳化物的元素, 由于 C 在 Re 中有较大的固溶度 (2200°C 7at.%), Re 能够很好地与石墨以及 C/C 复合材料基体实现较强的扩散结合^[11]。采用 Re 做涂层的石墨或者 C/C 复合材料能够对固体发动机燃气表现出相当好的化学惰性以及优异的抗磨损冲刷性能。目前在美国的“标准-3”动能拦截弹的固体姿/轨控系统中与燃气直接接触的部位大量采用了 Re 或 Re/C-C 结构^[18]。Re 具有优良的抗热氢腐蚀以及较低的氢气渗透率, 因此被美国空军实验室用于制造太阳能火箭的热交换器件^[19], 应用此种热交换器件的火箭发动机工作温度最高可达 2500°C。

目前, Re 在空间推进系统的高温结构件以及耐磨损抗冲刷涂层等领域得到了广泛的应用。但 Re 熔点高, 且加工硬化率很大, 采用传统的机械加工方式进行加工比较困难。鉴于 Re 优异的表面特性, 同时考虑 Re 价格昂贵, 在成本相对较低的难熔金属及其合金表面 (如 Ta 合金等) 制备 Re 及其合金涂层^[20], 可以同时发挥难熔金属优异的高温力学性能及 Re 或 Re 合金优异的表面特性

收到初稿日期:

基金项目: 湖湘青年英才支持计划 (2020RC3034)

作者简介: 朱利安, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-87007210, E-mail: mr_zla@163.com; zhulian07@nudt.edu.cn

(耐磨与耐蚀等),从而降低 Re 的使用量,一定程度上克服其成本劣势。

Re 及 Re 合金的主流制备方法有化学气相沉积法(CVD)和熔盐电沉积法(ED)等^[21]。但两种制备技术的工艺温度高,且存在腐蚀性介质(如熔盐、氯气等),对难熔金属及合金基体存在严重腐蚀,影响 Re 及 Re 合金涂层的沉积质量及涂层与基体的结合。因此,开展温和条件下 Re 及其合金涂层的制备研究具有重要意义。

水溶液电沉积、金属有机化学气相沉积(MOCVD)和电子束-物理气相沉积法(EB-PVD)沉积条件较为温和,沉积环境中不同时存在高温和腐蚀性介质,有望解决 Re 及 Re 合金涂层沉积时沉积环境对基体的腐蚀问题。本文对三种温和条件下 Re 及 Re 合金涂层制备方法进行综述,总结工艺参数对 Re 涂层组织形貌的影响,并对三种制备方法的后续研究方向进行展望。

2 水溶液电沉积 Re 及其合金

水溶液电沉积是金属离子从溶液中以离子态转变为单质沉积在电极的过程,绝大部分金属的电沉积过程至

少包括了金属离子在电极附近的扩散、金属离子在电极表面被还原、晶核的形成与长大等步骤,其最大的特点在于电沉积的形核是受电场作用驱动的,通过改变加载在电极处的电极电势就能改变其形核驱动力,进而实现金属涂层的电沉积。

采用水溶液电沉积技术制备的金属涂层种类较少。一方面,多数金属的还原电位较氢离子更负,电沉积时电极表面产生大量氢气;另一方面,活性金属会与水反应,无法形成稳定的金属单质。但高铼酸盐的还原电位比氢离子更正(表 1),因此水溶液中电沉积 Re 成为可能。

Re 及其合金涂层的电沉积,主要受镀液成分、沉积温度、pH 值、电流密度因素的影响。目前关于水溶液体系电沉积 Re 及其合金涂层的研究重点主要集中在电镀液成分及 pH 值对涂层组织及形貌的影响,主要研究情况如表 2 所示。下文对镀液体系、沉积参数和添加剂三个主要影响因素对 Re 及其合金涂层组织结构的影响规律进行介绍。

表 1 部分常见金属离子和高铼酸离子的标准电极电势(标准氢电极)

Table 1 Standard electrode potential for some common metal ions and perrhenate ions (standard hydrogen electrode)

离子	Eq/V	
	酸性	碱性
Li(I)	-3.0401	—
K(I)	-2.931	—
Na(I)	-2.71	—
Mg(II)	-2.372	-2.690
Al(III)	-2.069	-2.33
Zn(II)	-0.7618	-1.249
Re(VII)	0.368	-0.584
Ag(I)	0.7996	0.342

表 2 水溶液体系电沉积 Re 及其合金涂层的主要结论

Table 2 Main conclusions of electrodeposited coatings of Re and its alloys in aqueous solution system

镀液体系	沉积温度 /°C	阴极电位/电流/电流密度	研究变量	主要结论
碱性溶液 ($\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{NaOH}$) ^[22, 23]	25	$8.6 \pm 0.7 \text{ V}$	pH \approx 13	形成 Re-ReO ₂ -ReO ₃ 沉积混合物
纯 Re 涂层 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{ReO}_4$ ^[24-38]	10~70	-0.75~-1V	H_2SO_4 浓度 pH ReO_4^- 浓度	浓度较低时,沉积产物主要为 ReO ₂ 和 ReO ₃ ,伴有少量沉积 Re ₂ O ₅ ;随浓度增加,Re ₂ O ₅ 成为主要沉积产物;浓度大于 10 M 时,沉积物全部为 Re ₂ O ₅ pH=1,沉积产物为存在裂纹的纯 Re 涂层;pH=3,沉积产物为含有少量 ReO ₃ 的 Re 层;pH=6,Re 难以被还原 较高 ReO_4^- 浓度可以提高电流效率,促进 Re 的沉积

Re 合金 金涂层	柠檬酸体系 Re- Ni 合金共沉积 ^[42-60]	HCl+ ReCl ₅ ^[39-41]	25-40	1 A/cm ²	—	可沉积获得均匀的 Re 层, Re 表面存在二次结晶团簇
			20-80		电流密度	电流密度提高, 涂层中 Re 含量显著降低
					pH	pH=4, 涂层中 Re 含量最高为 99%; pH=5.5, 涂层中 Re 含量降低; pH>5.5, Re 含量保持不变
					Ni ²⁺ 浓度	Ni ²⁺ 对 Re 电沉积有明显催化作用; 调整 Ni ²⁺ 浓度, Ni-Re 涂层中 Re 含量为 16wt% ~ 98wt%
						Ni ²⁺ 浓度为 240 mmol/L 时, Re 沉积电流效率最高, 继续增加 Ni ²⁺ 浓度, Ni 与 Re 的沉积呈竞争关系, Re 沉积电流效率降低
			-0.75~-1V	0.01~0.2A/cm ²		
					添加剂 ^[30, 56, 61-70]	大量 LiCl 的添加可以抑制 H ⁺ 还原, 同时提高沉积速率, 减少涂层裂纹
						明胶/十二烷基硫酸钠/香草素/丙酮等可以提高 Re 涂层沉积的电流效率
						四丁基铵可以降低 Re 沉积过程中的析氢速率, 但同时也降低了 Re 沉积速率

2.1 镀液体系

Fink 等人^[71]的研究表明, 在酸性、碱性以及中性溶液中均可制备 Re 涂层, 并总结了室温下不同电解质溶液中 Re 的最佳沉积 pH 范围(表 3)。酸性镀液体系中, pH 值一般控制在 3 以下, 硫酸、磷酸、草酸溶液的 pH 值范围较窄, 盐酸溶液相对较宽, 但总体而言, 酸性电解液的腐蚀性较强, 可能对基体造成腐蚀。碱性镀液体系中, 以碳酸氢钠和硫酸铵为主要电解质的弱碱性体系 pH 范围相对较宽, 且接近中性, 沉积条件更为温和, 而以 NaOH 为主要电解质的强碱性体系 pH 范围同样较窄, 但碱性体系中一般存在 Re 的氧化物夹杂。此外, 镀液温度影响电镀 Re 涂层的最佳 pH 值范围, 镀液温度越高, 最佳 pH 范围一般越宽。

表 3 Re 涂层在不同电解质溶液中的最佳沉积 pH 范围^[70]

Table 3 Optimum deposition pH range of Re coatings in different electrolyte solutions

电解质	pH
硫酸盐	0.7~1.2
盐酸	1~3
磷酸盐	1.7~2.3
草酸盐	1.2~1.5
碳酸氢钠、硫酸铵	7.5~8.5
氢氧化钠	13-13.5

镀液中电解质类型、pH 值及离子浓度均会影响沉积过程, 进而影响沉积产物的类型和涂层形貌^[24-38]。

Vargas 等^[22, 23]通过实验证明, 在 NH₄ReO₄ + NaOH

(pH=13.3)的碱性水溶液中电沉积铼是一个多步骤过程, 沉积物为 Re-ReO₂-ReO₃ 的混合物, 由细小颗粒堆积而成(图 1)。

硫酸溶液中, 随着 SO₄²⁻浓度的增加, Re 的还原变困难, 沉积产物向高价 Re 的氧化物转变; 较高的酸度和 ReO₄⁻浓度可以提高电流效率, 促进 Re 的电沉积, 当溶液接近中性(pH=6)时, Re 的还原难度变大, 在酸度较低(pH=3)时, 电沉积产物中含有少量 Re 的氧化物(ReO₃), 在酸度较高(pH=1)时, 沉积产物为纯 Re, 但获得的 Re 层表面存在微裂纹^[27, 31-33, 71](图 2)。Cao 等^[25]研究发现, 从硫酸水溶液中还原 Re 是个涉及中间体连续还原的多步骤过程, 可能的还原过程为 ReO₄⁻→ReO₃→Re³⁺→Re, 若 Re 离子浓度过高或 pH 过高时, 还原过程转变为 ReO₄⁻→ReO₃→ReO₂、Re₂O₃。

Chernyshev、Méndez 等^[39-41]在盐酸水溶液中成功电沉积了 Re 层, Re 涂层表面存在二次结晶团簇, 团簇的平均尺寸为 4μm(图 3), 所获得的 Re 涂层可用于在包括熔盐在内的不同介质中进一步沉积 Re。

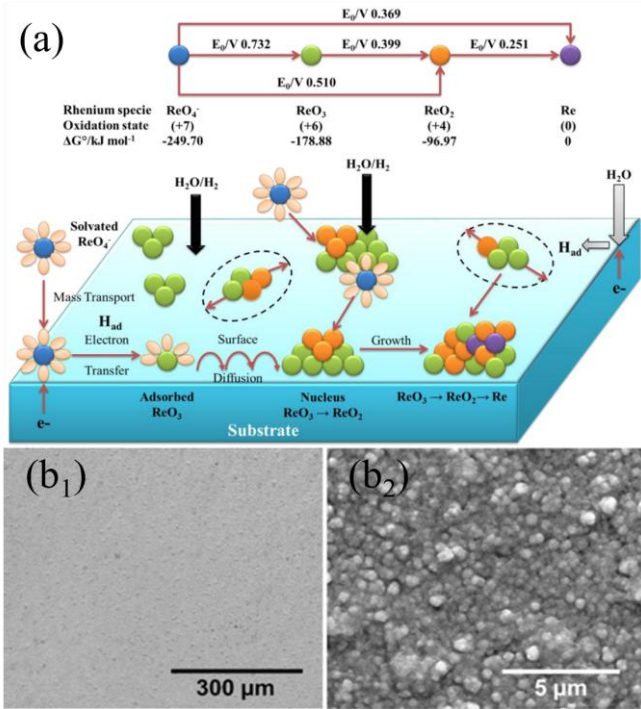


图 1 (a) Re 在碱性水溶液中的电沉积过程示意图及 (b1) 低倍率和 (b2) 高倍率氢氧化钠溶液电沉积 Re 的表面微观形貌^[23]
 Fig.1 (a) Schematic diagram of electrodeposition process of Re in alkaline aqueous solution and surface microstructure of Re electrodeposition in (b1) low rate and (b2) high rate sodium hydroxide solution

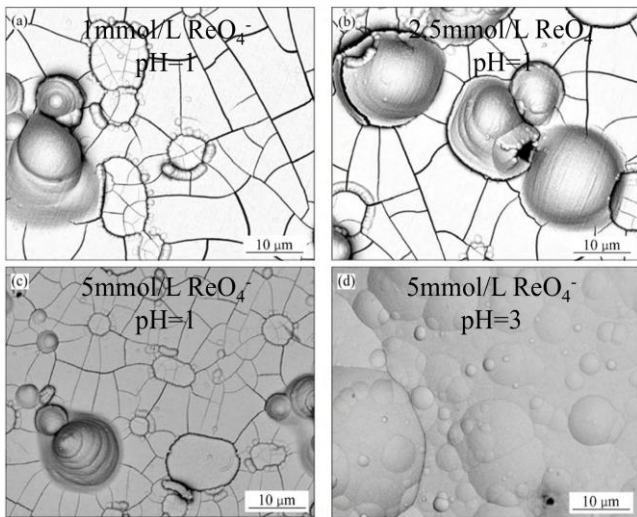


图 2 不同条件下硫酸溶液获得的电沉积产物的 SEM 图像^[27]
 Fig.2 SEM images of electrodeposited products obtained from sulfuric acid solution under different conditions

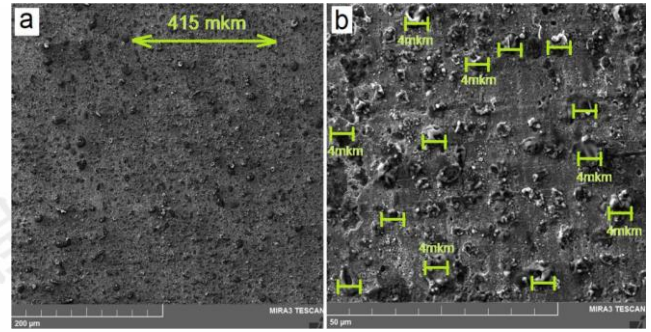


图 3 在 40℃、1 A/cm² 条件下盐酸溶液在 Ni 基底上获得的电沉积 Re 的微观形貌^[39]

Fig.3 The micromorphologies of electrodeposited Re were obtained by hydrochloric acid solution on Ni substrate at 40℃ and 1 A/cm²

对于 Re 合金, 目前的沉积体系主要集中在硫酸、柠檬酸等酸性溶液体系中, pH 值的变化会影响合金涂层中 Re 含量及沉积电流效率^[59]: Re-Ni 体系中, pH=4 时, 涂层中 Re 含量最高为 99%, 此后 Re 含量随电解液 pH 从 4.0 到 5.5 的增加而降低; 沉积电流效率随电解液 pH 从 2.0 到 5.5 的增加而增加, pH=5.5 时达到最大值 45.7%, 并随着 pH 的增加而保持不变。

Naor、Netherton、Nusbaum 和吴王平、嵇海等人^[43, 49-59]均系统研究了 Re 合金体系的电沉积。在高电流密度下, Re 合金涂层中 Re 含量显著降低。离子浓度对于 Re 合金体系具有重要影响作为合金元素的 Fe 族元素 (Fe、Co、Ni) 本身对 Re 沉积具有催化作用。Ni²⁺对 Re 电沉积有明显催化作用, 少量 Ni²⁺ 的加入即可大幅提高 Re 的沉积电流效率。通过调整 Ni²⁺ 浓度, 可以得到 Re 含量为 16wt%~98wt% 的 Ni-Re 涂层; Ni²⁺ 浓度为 240mmol/L 时, Re 沉积电流效率最高为 66.9%, 继续增加 Ni²⁺ 浓度, Ni 与 Re 的沉积呈竞争关系, Re 沉积电流效率降低。

Re 含量是决定涂层结构、形貌的关键因素, Re ≤ 43wt% 时涂层呈晶态结构, 微观表面平整致密, 形成以 Re 为溶质、Ni 为溶剂的置换固溶体, 随 Re 含量增加, 涂层向非晶态转变, 在 Re 大于等于 52wt% 时涂层呈现为非晶态。合金表面由许多微裂纹和球形颗粒组成。这些微裂纹可能是由于电沉积过程中氢的吸附引起的体积变化, 电沉积后不久的氢化物分解引起的, 或者是由于涂层内形成具有不同晶格参数的几个相造成的残余应力造成的。

2.2 添加剂

电沉积纯 Re 涂层的电流效率较低, 涂层质量较差且存在裂纹、鼓包等缺陷。因此, 大量学者研究了添加剂对 Re 及其合金涂层质量及形貌的影响, 以期减少涂层缺陷。

Sides、曹华真^[25, 27, 30, 67-70]等研究了以硫酸为镀液体系时不同添加剂对电沉积 Re 涂层的影响: 添加剂对镀

层的性质有显著影响,采用添加剂丙酮等可以提高沉积 Re 涂层的电流效率;添加四丁基铵可以降低 Re 沉积过程中的析氢速率,但同时降低了 Re 沉积速率;添加 NaSO₄ 等支持电解质可以提高 Re 涂层沉积电流效率、减少析氢反应并改善 Re 涂层的表面粗糙度。这是由于添加剂的加入提高了析氢反应的活化能,从而抑制了析氢反应。

Naor、Cote 等^[42,48,60]采用水溶液电沉积研究制备了 Re-M(Fe、Co、Ni、Pd 等)合金,涂层表面光滑,为非晶态结构,但存在较多微裂纹;添加柠檬酸盐-焦磷酸盐可以提高沉积 Re-Co 合金涂层的电流效率,但会导致涂层中 Re 含量大幅降低。Wu 等^[56,57,73]大量研究了添加剂对于 Re-Ni 合金体系沉积的影响,以明胶、十二烷基硫酸钠、香草醛为组合的添加剂能够使涂层裂纹减少,提高沉积电流效率,但同时也降低了沉积速率。

Huang 及 Sides 等^[30,61-66]在 H₂SO₄ 水溶液中添加 5M LiCl 形成了“盐包水”体系,分别沉积了 Re 及 Re 合金涂层。研究表明,大量 LiCl 的添加有助于抑制 H⁺ 的还原,同时提高沉积速率,这是由于 LiCl 的水合作用使游离水分子减少,从而抑制了 H⁺ 还原反应,减少了析氢导致的涂层开裂。

2.3 沉积参数

影响电沉积过程的沉积参数主要包括了沉积电压/电流密度和 pH 值等,其中 pH 值对于沉积 Re 的影响已在镀液体系中介绍,因此,本节主要介绍电压/电流对于沉积 Re 涂层及其组织结构的影响。

尽管沉积电压/电流密度常被视作影响涂层生长形态的关键参数,但实际起决定性影响的因素是沉积过电位,沉积过电位包括了扩散过电位、反应过电位、电化学过电位和结晶过电位等^[73]。沉积过电位是电沉积的驱动力,只有阴极极化达到金属析出电位时才能发生金属的电沉积,同时,在电沉积过程中,只有达到一定临界尺寸的晶核才能稳定存在^[74],因此需要一定的过电位实现 Re 的电沉积。

电沉积时采用的电压/电流密度大小直接决定了电沉积过程中过电位的大小,电压/电流密度越大,产生的过电位越大。当电压/电流密度过小时,阴极极化作用小,达不到 Re 的析出电位或导致电结晶晶核数量较少,进而导致涂层不连续,出现针孔状缺陷^[75-76];而当电压/电流密度过大时,过电位过大,Re 离子在电极表面还原过快导致在阴极附近的 Re 离子被完全消耗,Re 离子扩散速度难以跟上还原速度,因此形成了浓差极化,电沉积由扩散控制,导致晶粒长大以及枝晶的形成^[32,77]。此外,过电位过大会导致其他金属离子的电沉积,以及 H⁺ 的还原与 Re 离子还原形成竞争关系,降低 Re 电沉积效率和

纯度, H⁺ 还原还会导致大量 H₂ 的产生,进而导致 Re 涂层难以成型或存在内应力和大量鼓包、裂纹^[20]。因此,根据实际镀液成分调整电压/电流密度大小,是控制合适的过电位实现 Re 均匀致密电沉积的关键因素。

总的来说,水溶液中电沉积可以在反应条件更温和的情况下制备 Re 及其合金涂层;但涂层较难增厚,普遍在 10μm 以下,且获取无缺陷的纯 Re 涂层较为困难,沉积产物一般存在结构疏松、均匀性差、尺寸精度不高、表面质量不好等难以完全克服的缺点。此外,Re 合金涂层一般用于耐蚀、耐磨损涂层等方面,由于其熔点等因素限制,难以在难熔金属高温热防护方面发挥作用。

3 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)

MOCVD 法是采用金属有机化合物作为先驱体进行涂层制备的 CVD 方法。MOCVD 的基本原理是气态的金属有机先驱体在加热的基体表面发生化学反应,形成固态沉积物^[78]。MOCVD 工艺一般包括以下三个步骤^[79]:

(1) 产生带有沉积物原子的气态先驱体;(2) 气态先驱体随载气输运至沉积室;(3) 气态先驱体在加热的基体表面发生化学反应,生成固态沉积物。

制备 Re 涂层的金属有机化合物先驱体主要为 Re₂(CO)₁₀ 和 Re(CO)₃(Cp),沉积时气态先驱体直接热分解或与氢气反应在基体表面生成 Re 原子,从而实现 Re 涂层的制备^[21,80]。目前,Re₂(CO)₁₀ 的主要制备方法包括以 H₂/CO 还原 Re₂O₇^[81]、(NH₄)ReO₄^[82]或 K₂ReCl₆^[83]等。此外,部分研究探索了一些潜在的先驱体,如二聚二乙酰丙酮氧铼^[84]等,待进一步完善研究与分析后,有望作为 MOCVD 法制备 Re 涂层的先驱体使用。

Gefond 等^[85]系统研究了 Re₂(CO)₁₀ 和 Re(CO)₃(Cp) 在真空及 D₂/D₂O 气氛中的热分解行为(分解温度及产物见表 4)。Re₂(CO)₁₀ 在真空条件下 140℃ 开始分解,在 140-260℃ 范围内,分解的气相产物为比例接近 1:1 的 CO、CO₂,分解机制为机制 I (图 4),分解不完全易导致 Re 涂层中不可避免的含有 C 及 Re 的碳化物夹杂;温度高于 260℃ 时,分解机制转变为机制 II,Re₂(CO)₁₀ 分解加速,Re-CO 均裂导致 Re 层中 C 含量大幅降低,CO₂ 浓度降低,CO 浓度升高;加入 D₂ 后,Re₂(CO)₁₀ 同样在 140℃ 开始分解,但 160℃ 即开始分解加速,分解的气相产物为 CO、CO₂ 和 D₂O, D₂O 的产生导致 Re 涂层中 C 含量增加;在 D₂O 气氛中,Re₂(CO)₁₀ 在 130℃ 开始分解,分解的气相产物为 CO、CO₂ 和 D₂。Re(CO)₃(Cp) 在真空条件下 440℃ 开始分解,分解的气相产物为 CO、CO₂ 和环戊二烯基离子;加入 D₂ 后,Re(CO)₃(Cp) 分解温度降低为 375℃,分解产物为 CO、CO₂ 和 D₂O;当温度大于

680℃时, CO₂ 基本不存在; 在 D₂O 气氛中, Re(CO)₃(Cp) 的分解温度进一步降低, 在 366℃开始分解, 分解产物为 CO、CO₂、H₂O、HDO 以及少量的 H₂ 和 HD, 当温度为 506℃时, 分解产物中 CO₂ 消失。由此可知, 在真空环境下加入 H₂ 及 H₂O 气氛可以促进 Re₂(CO)₁₀ 和 Re(CO)₃(Cp) 分解, 尽管加入 H₂O 可以相较于 H₂ 进一步降低先驱体分解温度及涂层中 C 含量, 但同时会导致涂层中 O 的夹杂。因此, 合适的先驱体分解气氛为真空条件下通入少量 H₂。

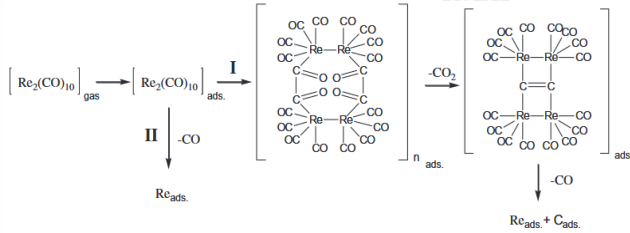


图 4 Re₂(CO)₁₀ 分解机制^[85]

Fig.4 Decomposition mechanism of Re₂(CO)₁₀

Gefond^[86]以 Re₂(CO)₁₀ 和 Re(CO)₃(Cp) 为先驱体, 在 H₂ 气氛下在钢和 C/SiC 复合材料表面制备了微米级厚度的 Re 涂层, 研究了沉积基体种类、沉积温度、先驱体类型及蒸发温度对 Re 涂层显微组织结构的影响(见表 5)。当以 Re₂(CO)₁₀ 为先驱体沉积 Re 涂层时, 随着基体温度的升高, 钢和陶瓷样品上的涂层都呈柱状晶, 沿[0 0 2]方向取向, Re 晶粒尺寸逐渐减小。在钢基体上由 Re(CO)₃(Cp) 沉积 Re 涂层时, 蒸发温度变化 10℃, 涂层结构会发生较大变化。当蒸发温度为 120℃时, 涂层具有致密的非分层结构; 当蒸发温度为 110℃时, 涂层结构特性随生长时间延长而变化, 在生长初期为致密涂层, 随后逐渐转变为柱状结构, 最后在表面形成粉末层。在相同的蒸发温度(110℃)下, 陶瓷基板上形成的 Re 层更加致密。

表 4 不同含 Re 先驱体在不同介质及温度下的分解产物^[85]

Table 4 Different Re-containing precursors' decomposition products in different media and temperatures

先驱体	环境介质	分解温度/℃	气相产物
Re ₂ (CO) ₁₀	真空	140-260	CO:CO ₂ = 1:1
		>260	CO>CO ₂
	D ₂	140	CO、CO ₂ 、D ₂ O
	D ₂ O	130	CO、CO ₂ 、D ₂
Re(CO) ₃ (Cp)	真空	440	CO、CO ₂ 、环戊二烯基离子
	D ₂	375-680	CO、CO ₂ 、D ₂ O
		>680	CO、D ₂ O
	D ₂ O	366	CO、CO ₂ 、H ₂ O、HDO、少量 H ₂ 和 HD
		506	CO、H ₂ O、HDO、少量 H ₂ 和 HD

表 5 MOCVD 法不同因素对 Re 涂层组织结构的影响^[86-88]

Table 5 The effects of different factors of MOCVD on the microstructure of Re

先驱体	基体	蒸发温度/℃	沉积温度/℃	涂层厚度	涂层组织结构	
Re(CO) ₃ (Cp)	钢	110	550	7.8	致密层→柱状层→粉末状层	
				3.2	致密、非分层柱状晶	
	C/SiC	110	7.1	致密的精细涂层		
Re ₂ (CO) ₁₀	钢	90	550	350	7.0	
				400	6.0	
				450	3.8	
	C/SiC	90	550	350	3.4	柱状晶, 晶粒取向 [002]
				400	6.1	
				450	5.8	
				550	5.9	
			550	3.3		

			500	带圆顶表面的细纤维
	石墨	70	600	颗粒
			700	柱状晶, 晶粒取向 [110]

Isobe^[87,88]以 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 为先驱体在真空条件下在石墨基体上沉积 Re 涂层, 研究了沉积温度对涂层组织结构及性能的影响, 先驱体蒸发温度为 70°C 。不同温度下涂层表面及截面微观形貌如图 5。500 $^\circ\text{C}$ 以下, Re 涂层为带圆顶表面的细纤维颗粒, 600 $^\circ\text{C}$ 以上出现多面形柱状晶生长, 较高的沉积温度有利于 [110] 择优取向。Re 涂层晶粒尺寸和表面粗糙度随沉积温度的升高而增大, Re 涂层的显微硬度随沉积温度的升高而降低。这些涂层组织形貌及性能随温度变化而产生的变化是由于涂层中 C 元素夹杂的变化, 温度较低时, Re 涂层中 C 含量较高, 随着沉积温度升高, 涂层中的 C 含量也逐渐减少。

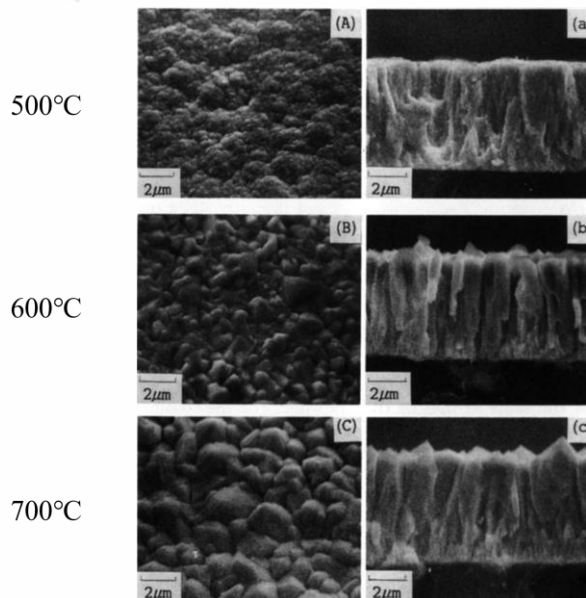


图 5 不同沉积温度下制备的铼涂层的微观形貌^[87]
表面((A),(B),(C))和横截面((a),(b),(c))

Fig.5 Microstructure of rhenium coatings prepared at different deposition temperatures

Surfaces ((A),(B),(C)) and cross sections ((a),(b),(c))

敬禹^[89-91]以 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 为先驱体在 Mo 基体上进行了 Co-Re 共沉积, 涂层成分均匀, 组织结构致密。研究了 H_2 流量对涂层形貌的影响, 当 H_2 流量为 50 mL/min 时, 涂层表面存在贯穿表面的裂纹, 且涂层表面有颗粒生成; 当 H_2 流量为 100 mL/min 时, 沉积涂层均匀致密, 且涂层呈现层状结构; 当 H_2 流量为 150 mL/min 时, 涂层表面的层状结构消失, 涂层变得光滑平整, 但涂层表面存在大量裂纹; 当 H_2 流量为 200 mL/min 时, 涂层表面疏松, 呈现为絮状结构, 表面存在大量孔

洞。不同 H_2 流量下涂层表面微观形貌如图 6。 H_2 流量较低时, 先驱体无法完全发生反应, 导致部分先驱体气体吸附在基体表面上形成颗粒, 同时涂层出现开裂; 随着 H_2 流量增加, 先驱体充分反应, 涂层均匀致密; H_2 进一步增加, 过量的 H_2 在生成涂层的过程中, 由于高温的作用, 渗透到涂层内部, 导致局部应力增加, 从而导致涂层形成微裂纹乃至变得疏松多孔。

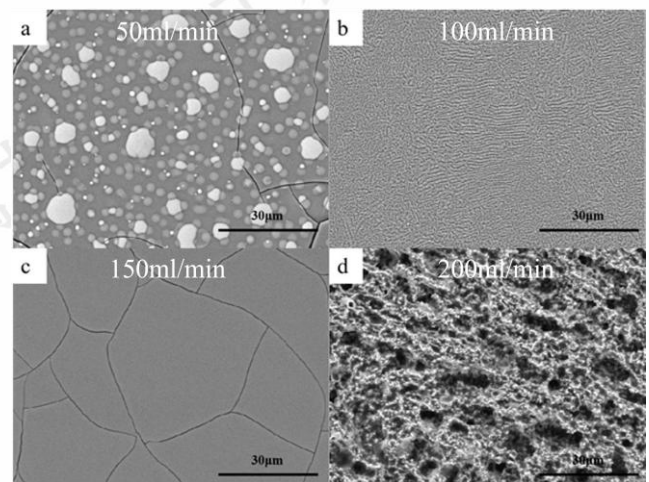


图 6 不同 H_2 流量沉积 Co-Re 合金涂层表面形貌^[89]

Fig.6 Surface morphology of Co-Re alloy coatings deposited by different H_2 flow rates

总的来说, MOCVD 法对于 Re 涂层的组织结构及性能的影响因素主要为沉积温度、 H_2 流量、基体类型等。沉积温度主要影响 Re 涂层的结晶与生长, 沉积温度升高, Re 涂层晶粒长大, 表面粗糙度增大, 同时涂层中 C 含量降低, 进而导致涂层显微硬度下降。 H_2 流量影响反应充分程度, 进而影响涂层组织结构, H_2 流量较低时, 先驱体无法完全发生反应, 涂层存在裂纹, H_2 流量增加, 先驱体充分反应, 涂层均匀致密, H_2 流量进一步增加, 过量的 H_2 导致涂层形成微裂纹, 甚至变得疏松多孔。不同的基体类型则会影响涂层晶粒取向, C/SiC 基体上制备的 Re 涂层晶粒取向为 [002], 而石墨基体上 Re 涂层的晶粒取向为 [110]。

MOCVD 法的优点是降低了 Re 的沉积温度, 且分解产物为 CO 、 CO_2 等腐蚀性小的气体, 对基体腐蚀性较弱, 可适用基体选择范围宽, 扩大了基体的选择范围, 且副产物不会对设备产生腐蚀。但该工艺沉积速率较低, 涂层增厚困难, 故所制备的 Re 涂层较薄 (一般小于 $10\mu\text{m}$), 且沉积的 Re 涂层难以避免 C 及 Re 的碳化物夹

杂,影响其在高温下的服役性能。

4 EB-PVD

EB-PVD 是制备高质量 Re 涂层的一种有效方法,其沉积过程为在真空环境下将高能聚焦电子束打在 Re 靶材上,挥发出的靶材原子经过扩散沉积于基材表面(图 7),通过形核和生长两个阶段在基材表面生长,最终形成 Re 涂层。其沉积效率取决于沉积时间、靶材种类、沉积室压力、靶材和基体的距离以及电子束功率等^[92,93]。

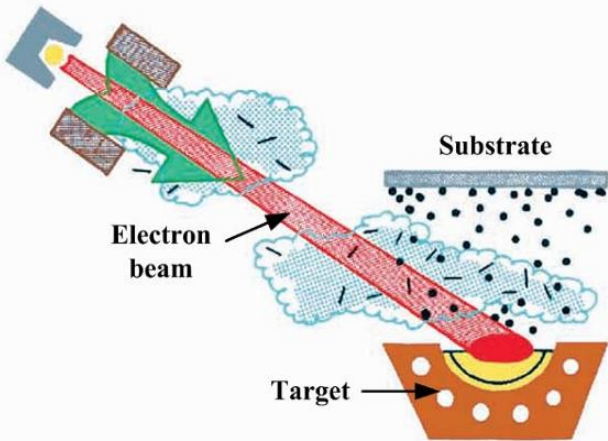


图 7 EB-PVD 技术原理示意图^[94]

Fig.7 Schematic diagram of EB-PVD

通过控制 EB-PVD 的靶材,同时蒸发多个靶材或者分批次蒸发靶材,可以实现多元合金涂层或梯度涂层的制备(图 8),从而实现涂层的组分及结构的灵活调控。同时,通过调节沉积时间、电子束功率等参数,可以在较宽范围内调节涂层的沉积速率(0.01~150 $\mu\text{m}/\text{min}$)及沉积厚度(1 μm ~>2mm)^[95]。

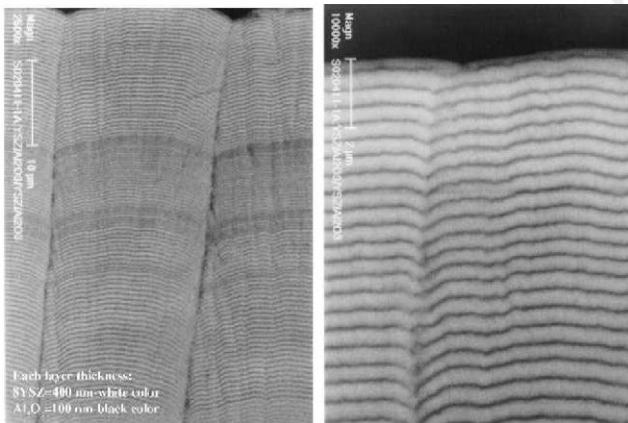


图 8 EB-PVD 制备的多层复合梯度涂层^[95]

Fig.8 Multilayer composite gradient coating prepared by EB-PVD

美国宾夕法尼亚州立大学 Singh 等^[94-99]采用 EB-PVD 技术成功在多种不同形状的基体表面沉积获得了 Re 涂层,如石墨球和 Mo 管等(图 9)。由于 EB-PVD 可以一次性制备多个样品,因此大幅提高了制备效率。与

CVD 法制备的 Re 涂层相比,EB-PVD 制备得到的 Re 涂层具有亚微米和纳米尺寸的微观结构,晶粒更加细小(图 10),同时涂层具有较高的硬度和强度。此外,结合基体腐蚀消除技术,Re 的薄壁构件可以采用 EB-PVD 技术加工制备。在这一加工制备过程中,首先将较厚的 Re 涂层沉积在 Mo 基体表面,然后采用电化学腐蚀方法将 Mo 基体除去,便可获得 Re 的薄壁构件。由于 Re 成本较高,宾州大学采用 Ti 作为蒸发材料代替 Re 研究和优化沉积工艺和芯模设计,在石墨芯轴上成功制备了镀 Ti 推力器(图 11),涂层厚度均匀。

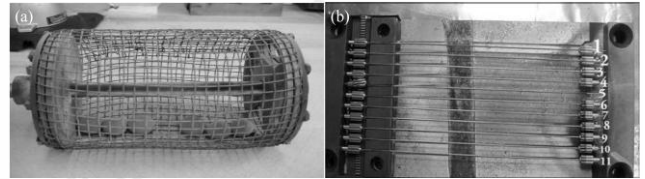


图 9 EB-PVD 在不同形状的基体上同时制备 Re 涂层^[98]

(a)石墨球;(b)Mo 管

Fig.9 EB-PVD simultaneously prepared Re coatings on different shapes of substrates

(a) graphite spheres; (b)Mo tube

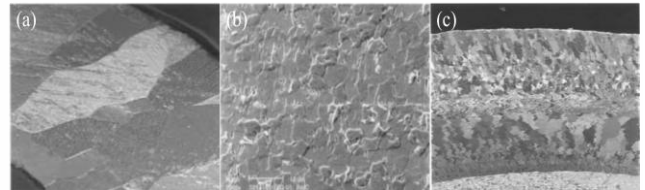


图 10 不同方法制备的 Re 涂层微观截面^[96]

(a)CVD 法;(b),(c)EB-PVD 法

Fig.10 Microscopic cross-sections of Re-coating prepared by different methods

(a)CVD;(b),(c) EB-PVD

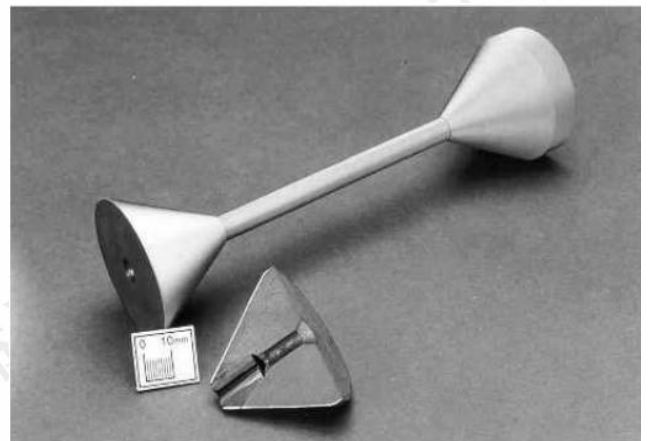


图 11 镀 Ti 石墨芯棒推力器^[97]

Fig.11 Ti coated graphite core rod thruster

目前 EB-PVD 制备 Re 涂层的文献报道较少,且几乎不涉及沉积参数对 Re 涂层组织结构影响的研究。考

虑到 EB-PVD 法的沉积原理,其沉积工艺对涂层组织结构的影响规律受涂层种类影响不大,可通过分析其他涂层体系的沉积工艺研究,侧面反映该方法沉积参数对涂层组织结构的影响规律。以 YSZ 涂层为例,相关研究表明,沉积温度^[100-103]、基体旋转速度^[103-106]、沉积角度^[107]等因素会对 EB-PVD YSZ 涂层组织结构产生影响。

Ustinov、Du Guangyu 等^[100-103]研究了沉积温度对于涂层组织结构的影响,沉积温度主要影响沉积原子在基体表面的扩散速率,沉积温度较低时,原子扩散速率较慢,涂层易形成倒棱锥型晶粒;温度较高时,原子扩散速率增大,涂层一般形成柱状晶结构,且随温度升高,晶粒变大。Wang Bo、Nikhil 等^[103-106]研究了基体旋转速度对 YSZ 涂层组织结构及性能的影响,静止基体表面沉积的涂层具有致密且细小的晶粒,随转速增加,涂层晶粒增大,孔隙率也随之增大,涂层硬度则逐渐降低。蔡书汉^[87]的研究表明,基体温度与旋转速度对 EB-PVD 涂层微观结构的影响存在相互竞争,基体温度较低时,基体旋转的影响占主导地位,此时涂层易形成分支较多的羽毛柱状晶结构;基体温度较高时,基体温度的影响占主导地位,此时涂层更易形成笔直且分支少的柱状晶结构。这是由于基体温度较低时,沉积离子或原子表面迁移速率较低,无法充分迁移与扩散,导致晶体生长方式主要受基体转速控制;反之,基体温度较高时,涂层主要受离子或原子表面迁移情况控制,基体转速的影响变小。沉积角度(沉积原子相对基体的入射角度)同样影响涂层组织结构及性能。Nikhil 等^[107]的研究表明,相较沉积角度为 60°,沉积角度为 90°时,制备的 8YSZ 涂层更加致密,晶粒更加细小,孔隙率更低,得到的涂层硬度也更高。

总体来看,EB-PVD 可以通过调整靶材和沉积参数,来灵活的控制涂层的成分和组织,其制备的 Re 涂层晶粒细小均匀、致密度高、力学性能优异、表面光洁度好。EB-PVD 技术沉积均匀性好,可同时在多种不同形状的基体表面沉积 Re 涂层,以提高生产效率。由于 Re 的熔点较高,该方法对设备依赖程度过高;同时,所用的 Re 靶材价格昂贵,也无法实现对样品的选择性沉积,沉积收率较低,EB-PVD 法制备 Re 涂层主要用于生产大批量、少品种的零件,如涡轮叶片,由于其高昂的设备成

本,不适合多品种小批量的生产^[95]。这使其推广应用受到极大限制。

5 结论与展望

温和条件下制备 Re 涂层,减少基体腐蚀,提高工件服役性能,是目前 Re 涂层制备研究发展的特殊需求。本文综述的三种沉积工艺(水溶液电沉积、金属有机化学气相沉积、电子束-物理气相沉积)都有望用作温和条件下制备无腐蚀或轻微腐蚀工件的备选工艺。水溶液电沉积可以实现致密 Re 涂层的制备,不同的溶液体系及添加剂可以实现涂层质量的提高,但获取无缺陷的纯 Re 涂层较为困难,沉积产物一般存在结构疏松、均匀性差等难以克服的问题;MOCVD 法能够制备致密均匀 Re 涂层,可适用基体选择范围宽,且副产物不会对设备产生腐蚀,但该工艺沉积速率较低,涂层增厚困难;EB-PVD 法制备的 Re 涂层晶粒细小均匀、致密度高、力学性能优异、表面光洁度好,且沉积均匀性好,但 Re 靶材价格昂贵,也无法实现对样品的选择性沉积,沉积收率较低。

目前这些工艺还存在一些关键问题亟待解决:

(1) 水溶液电沉积 Re 涂层的裂纹及鼓包问题。目前,关于水溶液电沉积 Re 涂层的研究已基本趋于完善,但由于析氢反应的发生,Re 涂层表面裂纹及鼓包难以避免,涂层与基体结合较差,难以进一步用于工程应用。通过添加添加剂、形成饱和“盐包水”体系等方法可以减少涂层裂纹,但如何实现基本消除涂层裂纹,达到工程应用需求,是研究水溶液电沉积 Re 涂层的当务之急。

(2) 金属有机化学气相沉积制备的 Re 涂层增厚及纯度问题。通过 MOCVD 法可以制备致密均匀的 Re 涂层,但沉积涂层较薄,一般小于 10 μm ,难以加厚,沉积速率较低,且沉积的 Re 涂层基本难以避免夹杂 C 及 Re 的碳化物,影响了涂层性能。减少涂层中的 C 含量以及提高制备涂层厚度是 MOCVD 法的研究重点。

(3) 电子束-物理气相沉积法靶材利用率及成本控制问题。由于 Re 是稀有金属,价格高昂,而 EB-PVD 对靶材的利用率较低,因此单纯采用 EB-PVD 法制备 Re 涂层成本过高,难以推广应用。因此,如何实现靶材利用率的提高,提高沉积收率,降低制备成本,实现工程化应用,是 EB-PVD 法未来发展的重中之重。

参考文献

- [1] Wolany W, Dobrzariska-Danikiewicz A D. Archives of Materials Science and Engineering [J],2016,Vol.82(No.2): 70-78.
- [2] Reed B. 31st Joint Propulsion Conference and Exhibit[J],1995.
- [3] Reed B D, Biaglow J A. Materials and Manufacturing Processes[J],1998, Vol.13(No.5): 757-771.
- [4] Wang Yin, Wang Congyang. Chinese Chemical Letters[J],2018, Vol.29(No.3): 345-352.
- [5] Xiong Y, Song Y, Tong Q et al. Separation and Purification Technology[J],2017, Vol.177(No.0): 142-151.
- [6] Jin S, Seo B B, Jahed Z et al. Materials Letters [J],2015, Vol.149(No.0): 113-115.
- [7] Nikonova O A, Capron M, Fang G. Journal of Catalysis[J],2011, Vol.279(No.2): 310-318.
- [8] Hans-Joachim Lunk; Dmitry V Drobot, Hans Hartl. ChemTexts[J],2021, Vol.7(No.1):1-21.
- [9] Sabisch J E C, Minor A M. Materials Science and Engineering: A[J],2018, Vol.732(No.0): 251-258.
- [10] Yagi Ryohei, Okabe Toru H. International Materials Reviews[J],2024, Vol.69(No.2): 142-177.
- [11] Pang Qingqing, Fan Xizheng, Sun Kaihang et al. Journal of Materials Chemistry A[J],2023, Vol.11(No.27):14451-14468.
- [12] Naor A, Eliaz N, Gileadi E et al. Department of Materials Science and Engineering[J],2010, Vol.5(No.1): 11-13.
- [13] Tuffias R, Williams B, Kaplan R. 31st Joint Propulsion Conference and Exhibit[R].Pacoima: Ultramet, 1995.
- [14] Mumtaz K, Echigoya J, Enoki H, Hirai T, Shindo Y. Journal of Materials Science[J],1995, Vol.30(No.2):465-472.
- [15] Wooten J R, Lansaw P T. Cleveland: NASA[R]. 1990.
- [16] Harding J T, Sherman A J, Tuffias R H. Cleveland: NASA[R].1989.
- [17] Mittendorf D. Huntsville: NASA[R]. 2000.
- [18] Balling N R, Batista R I. Cleveland: NASA[R]. 1968.
- [19] Shoji J M, Kaith I, Pard A G. Huntsville: NASA [R].1994.
- [20] 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, Vol.22(No.02): 48-55.
- [21] Wang Jiangfan(王江帆). Research on Key Preparation Technologies of Iridium/Rhenium/Carbon-Carbon Thrust Chamber(铱/铼/碳-碳推力室身部关键制备技术研究)[D].Hunan: National University of Defense Technology, 2013.
- [22] Uscategui A V, Mosquera E, Cifuentes L. Materials Letters[J],2013, Vol.94(No.0): 44-46.
- [23] Vargas-Uscategui A, Mosquera E, Cifuentes L. Electrochimica Acta[J],2013, Vol.109(No.0): 283-290.
- [24] Kamal Ahammed, Lok-Kun Tsui, Shianne Carroll et al. Journal of Alloys and Compounds[J],2023, Vol.960(No.0): 170808.
- [25] Cao H, Chai D, Wu L et al. Journal of the Electrochemical Society[J],2017, Vol.164(No.13): D825-D827.
- [26] Cordova R, Schrebler R, Dalchiele E A et al. Electrochimica Acta[J],2001, Vol.46(No.28): 4309-4318.
- [27] Fujita, Hong Biao(洪标), Wang Youbin(王友彬) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal(中国有色金属学报)[J],2021, Vol.31(No.3): 748-755.
- [28] Schrebler R, Cury P, Suárez C et al. Thin Solid Films[J],2005, Vol.483(NO.1): 50-59.
- [29] Schrebler R, Gómez H, Córdova R. Electrochimica Acta[J],1989, Vol.34(No.10): 1405-1410.
- [30] Sides W D, Hassani E, Pappas D P et al. Journal of Applied Physics[J],2020, Vol.127(No.8): 085301.
- [31] Szabó S L, Bakos I. Journal of Electroanalytical Chemistry[J],2000, Vol.492(No.2): 103-111.
- [32] Zerbino J O, Castro Luna A M, Zinola C F et al. Journal of the Brazilian Chemical Society[J],2002, Vol.13(NO.4): 510-515.
- [33] Zerbino J O, Castro Luna A M, Zinola C F et al. Journal of Electroanalytical Chemistry[J],2002, Vol.521(NO.1-2): 168-168.
- [34] Kei HIGASHI(敬 东). Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan[J],1979, Vol.95(No.1098): 467-471.

- [35] Gómez J, Gardiazábal J I, Schrebler R et al. Journal of Electroanalytical Chemistry[J],1989, Vol.260(No.1): 113-126.
- [36] Netherton L E, Holt M L. Journal of The Electrochemical Society[J],1949, Vol.95(No.6): 324-328.
- [37] Szabó S,Bakos I. Journal of Solid State Electrochemistry[J],2004, Vol.8(NO.3): 190-194.
- [38] Kanamura S, Mizuguchi K, Fujita R et al. Journal of the Electrochemical Society[J],2014, Vol.161(No.3): D92-D96.
- [39] Chernyshev A, Novikov A, Shmygalev A et al. International Journal Of Electrochemical Science[J],2019, Vol.14(No.12): 10456-10464.
- [40] Eduardo Méndez, Ana M. Castro Luna, Carlos F. Zinola et al. Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence[J],2003, Vol.263(No.1): 119-132.
- [41] Orozco G, Rivera J. Journal of Colloid and Interface Science[J],2022, Vol.106(No.1): 181.
- [42] Naor A, Eliaz N, Burstein L et al. Electrochemical and solid-state letters[J],2010, Vol.13(No.12): D91-D93.
- [43] Naor A, Eliaz N, Gileadi E. Electrochimica Acta [J],2009, Vol.54(No.25): 6028-6035.
- [44] Naor A, Eliaz N, Gileadi E. Journal of The Electrochemical Society[J],2010, Vol.157(No.7): D422-D427.
- [45] Naor A, Eliaz N, Gileadi E. ECS Transactions[J],2009, Vol.25(No.29): 137.
- [46] Naor A, Eliaz N, Gileadi E. Electrochimica Acta [J],2011, Vol.56(No.18): 6361-6370.
- [47] Gamburg Y, Drovosekov A, Puryaeva T. Russian Journal of Electrochemistry[J],2015, Vol.51(No.4): 376-379.
- [48] Cote P J, Capsimalis G P, Greco V P. Journal of The Electrochemical Society[J],1974, Vol.121(No.6): 776-777.
- [49] Franczak A, Zabinski P, Kowalik R. Archives of Metallurgy and Materials[J],2012, Vol.57(No.2): 495-501.
- [50] Gamburg Y, Zhulikov V, Lyakhov B. Russian Journal of Electrochemistry[J],2016, Vol.52(No.1): 78-82.
- [51] Jolanta N, Magdalena P, Dorota K et al. Reviews on Advanced Materials Science[J],2021, Vol.60(No.1): 784-793.
- [52] Netherton L E, Holt M L. Journal of the Electrochemical Society[J],1951, Vol.98(No.12): 515.
- [53] Nusbaum T, Rosen B A, Gileadi E et al. Journal of the Electrochemical Society[J],2015, Vol.162(No.7): D250-D225.
- [54] Rybalka K V, Beketaeva L A, Davydov A D et al. Russian Journal of Electrochemistry[J],2018, Vol.54(No.5): 451-455.
- [55] Sagiv M, Eliaz N, Gileadi E. Electrochimica Acta[J],2013, Vol.88(No.0): 240-250.
- [56] Wu W, Eliaz N, Gileadi E. Thin Solid Films[J],2016, Vol.616(No.0): 828-837.
- [57] Wu W, Huang J, Näther J et al. Russian Journal of Electrochemistry[J],2023, Vol.59(No.5): 419-429.
- [58] Ji Hai(嵇海). Study on Electroplating Technology and Electrochemical Behavior of Ni-Re Alloy(镍铼合金电镀工艺及电化学行为研究)[D].Jiangxi: Nanchang Hangkong University, 2019.
- [59] Wu Wangping(吴王平), Jiang Jinjin(蒋金金), Jiang Peng(江鹏) et al. The 15th National Conference on Organic Electrochemistry and Electrochemical Industry(第十五届全国有机电化学与电化学工业学术会议)[C]. 2016.
- [60] Yapontseva Y S, Maltseva T V, Kublanovsky V S et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J],2021, Vol.96(No.0): 105469.
- [61] Huang Q, Lyons T W. Electrochemistry Communications[J],2018, Vol.93: 53-56.
- [62] Malekpouri B, Ahammed K, Huang Q. Journal of Alloys and Compounds[J],2022, Vol.912:165077
- [63] Malekpouri B, Huang Q. ECS Meeting Abstracts[J],2021,Vol.MA2021-02(No.58):1714.
- [64] Huang Q, Sides W D, De S et al. ECS Meeting Abstracts[J],2019, Vol.MA2019-02(No.46): 2116.
- [65] De S, Sides W D, Brusuelas T et al. Journal of Electroanalytical Chemistry[J],2020, Vol.860(No.0): 113889.
- [66] Huang Q, Hu Y. Journal of the Electrochemical Society[J],2018, Vol.165(No.16): D796-D801.
- [67] Cao H, Hu L, Zhang H et al. International Journal of Electrochemical Science[J],2020, Vol.15(No.7):

- 6769-6777.
- [68] Wang Y W, Weng Zhihao, Wang Xuchen et al. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry[J],2019, Vol.380(No.0): 111823.
- [69] Wu W, Lin S, Wang Q. Journal of Vacuum Science & Technology B[J],2023, Vol.41(No.4): 044003.
- [70] Wu Wangping(吴王平). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2021, Vol.50(No.12): 4319-4326.
- [71] Fink C G, Deren P. Transactions of the Electrochemical Society[J],1934, Vol.66(No.1): 471.
- [72] Szabo S, Bakos I. Studies in Surface Science and Catalysis[J],1998, Vol.118(No.1): 269-276.
- [73] Wu W. Applied Physics A-Materials Science & Processing[J],2016, Vol.122(No.12): 1-8.
- [74] Vetter K J. Electrochemische Kinetik[M].Springer Verlag, 2013.
- [75] Li Di(李荻),Li Songmei(李松梅). The Principles of Electrochemistry(电化学原理)[M].Beijing: Beihang University Press, 2021.
- [76] Wang Jiangfan(王江帆). Preparation and Performance of Rhenium Electrodeposited from Molten Salts(熔盐电沉积铼制备技术与性能研究)[D].Hunan: National University of Defense Technology, 2018.
- [77] Kamal Ahammed; Lok-Kun Tsui; Shianne Carroll et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J],2023, Vol.33(No.8): 1-8.
- [78] Dey S K,Goswami J,Wang* C-G et al. Japanese Journal of Applied Physics[J],1999, Vol.38 Part2 (No.9 A-B): L1052-L1054.
- [79] Pan Shuiyan(潘水艳). Preparation of Ir coatings by MOCVD(MOCVD 制备铱膜层工艺研究)[D].Hunan: National University of Defense Technology, 2004.
- [80] Hu Changyi(胡昌义), Hu Jinqun(胡晋铨), Wei Yan(魏燕) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2023, Vol.52(No.6): 2287-2295.
- [81] Marchionna M, Lami M, Raspolli Galletti A M et al. Gazzetta Chimica Italiana[J],1993, Vol.123.
- [82] Top S, Morel P, Pańkowski M et al. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions[J],1996, Vol.1(No.17): 3611-3612.
- [83] Klahn A H, Beatriz Oelckers A T, Godoy F. Journal of Organometallic Chemistry[J],1997, Vol.548(No.2): 121-122.
- [84] Wang Wei(王薇). The Exploration on Chemical Vapor Deposition Precursor of Rhenium(铼的化学气相沉积前驱体的合成探究) [D].Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [85] Gelfond N V, Morozova N B, Zherikova K V et al. The Journal of Chemical Thermodynamics[J],2011, Vol.43(No.11): 1646-1651.
- [86] Gelfond N V, Morozova N B, Filatov E S et al. Journal of Structural Chemistry[J],2009, Vol.50(No.6): 1126-1133.
- [87] Isobe Y, Tanaka M, Yamanaka S et al. Journal of the Less Common Metals[J],1989, Vol.152(No.1): 177-184.
- [88] Isobe Y, Yazawa Y, Son P et al. Journal of the Less Common Metals[J],1989, Vol.152(No.2): 239-250.
- [89] Jing Yu(敬瑀). Development of Chemical Vapor Deposition Equipment and Characterization of Co-Re Alloy Coating(制备 Co-Re 合金涂层的化学气相沉积设备研制与涂层表征)[D].Sichuan: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [90] Jing Yu(敬瑀),Gong Wei(龚伟), Wang Enze(王恩泽). Journal of Functional Materials(功能材料)[J],2019, Vol.50(No.3): 3170-3173, 3178.
- [91] Jing Yu(敬瑀), Gong Wei(龚伟), Zhu Liming(朱黎明). Machine Design & Research(机械设计与研究)[J],2019, Vol.35(No.3): 195-198.
- [92] Process Engineering[J],2002, Vol.83(No.4): 13.
- [93] Zhang Yingming(张英明). Rare Metal Letters(稀有金属快报)[J],2003, (No.4): 20-21.
- [94] Singh J. Advanced Materials and Processes[J],2002, Vol.160(No.4): 39-42.
- [95] Singh J, Wolfe D E. Materials and Manufacturing Processes[J],2003, Vol.18(No.6): 915-927.
- [96] Singh J, Wolfe D E. Journal of Materials Engineering and Performance[J],2006, Vol.14(No.4): 448-459.
- [97] Prabhu V V, Fuke I V, Cho S et al. Rapid Prototyping Journal[J],2005, Vol.11(No.2): 66-73.
- [98] Singh J, Wolfe D E. AIP Conference Proceedings[J],2004, Vol.699(No.1): 728-732.

- [99] Singh J, Wolfe D E. Journal of Materials Science [J],2005, Vol.40(No.1): 1-26.
- [100] Du G, Li Z, Tan Z et al. Surface Engineering [J],2019, Vol.35(No.1): 22-28.
- [101] Ustinov A I, Demchenkov S A, Melnychenko T V et al. Journal of Alloys & Compounds[J],2021, Vol.887(No.0): 161408.
- [102] Ustinov A I, Polishchuk S S, Demchenkov S A et al. Surface & Coatings Technology[J],2020, Vol.403(No.0): 126440.
- [103] Cai Shuhan(蔡书汉). Study on the Influence of EB-PVD Preparation Process of Thermal Barrier Coating on its Microstructure and Performance (EB-PVD 制备热障涂层工艺对其微观结构与性能影响的研究) [D].Hunan: Xiangtan University, 2021.
- [104] Wang B, Jiang C, Guo H. Ceramics International[J],2023, Vol.49(No.9 Part A): 13559-13569.
- [105] Kadam N R, Karthikeyan G, Kulkarni D M. Materials Today: Proceedings[J],2020, Vol.28(Part 2): 678-683.
- [106] Teng X, Peng H, Li L et al. Journal of the European Ceramic Society[J],2023, Vol.43(No.12): 5373-5380.
- [107] Kadam N R, Karthikeyan G, Kulkarni D M. Materials Today: Proceedings[J],2021, Vol.44(Part 1): 1111-1117.

Research progress on the preparation of rhenium and rhenium alloy coatings under mild conditions

Wang Haoyan, Zhu Li'an, Wang Zhen, Bai Shuxin, Ye yicong, Tang Yaguo

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Rhenium has excellent physical and chemical properties, and has important applications in aerospace and military fields as ultra-high temperature structural material and surface cooling coating. There are many preparation methods for Re coating, but the mainstream preparation technology has high deposition temperature and corrosive atmosphere, which corrodes most refractory metal substrates. As a result, the mainstream preparation technology can not obtain dense and well-bonded Re coating on refractory metal and alloy substrate surface, which makes its application in high temperature protection of refractory metal surface limited. The preparation technology of Re coating under mild conditions is expected to solve this problem. This paper reviews the research status of Re coating preparation methods under three mild conditions: aqueous electrodeposition, MOCVD and EB-PVD. The preparation processes and typical structure characteristics of Re coating by different methods are summarized, and the future research direction is prospected.

Key words: Rhenium; Electrodeposition; CVD; EB-PVD

Corresponding author: Zhu Li'an, Ph. D., Associate Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-0731-87007210, E-mail: mr_zla@163.com; zhulian07@nudt.edu.cn