

化学气相沉积钨铼合金工艺研究*

王芦燕, 王从曾, 马 捷, 侯艳艳

(北京工业大学 材料科学与工程学院 功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 以 ReF_6 、 WF_6 及 H_2 为原料, 用化学气相沉积法, 成功地在铜基体表面沉积出钨铼合金。试验分析表明: 合金成分均匀, 且可由反应气体配比控制, 随 ReF_6 增加, 合金中铼含量增加; 沉积层组织和形貌随沉积温度升高或反应气体中 ReF_6 的增加, 由致密的柱状晶发展为杂乱的树枝晶; 沉积层结构随 ReF_6 的增加由单一固溶体向固溶体+金属间化合物+铼单质发展。

关键词: 化学气相沉积; 钨铼合金; 工艺

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)06-0039-04

The Technics of W-Re Alloy Coating by Chemical Vapor Deposition

WANG Lu-yan, WANG Cong-zeng, MA Jie, HOU Yan-yan

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: W-Re alloys have been deposited successfully on copper substrate by chemical vapor deposition using the mixture of ReF_6 , WF_6 and H_2 . The composition, microstructure and performance of the deposits have been analyzed. The results showed that the deposits are homogeneous, their composition can be controlled by the variation of WF_6 or ReF_6 percentage in the mixture. With the increase of ReF_6 content, rhenium in the alloy increases as well. With the increase of temperature or content of ReF_6 , the microstructure changes from columnar to disordered dendrite crystal. With the increase of ReF_6 , the structure of deposited layer changes from W-Re solid solution to W-Re solid solution+ inter-metallic compound $\text{W}_{0.80}\text{Re}_{0.20}$ +Re particle.

Key words: chemical vapor deposition; W-Re alloys; technics

0 引 言

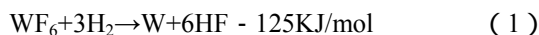
铼熔点高, 弹性模量大, 且没有脆性转变温度, 并具有优良的抗拉强度、蠕变极限、持久强度和抗热冲击能力^[1~3]。在钨中加入 10%~26% 铼, 可显著提高合金的强度、塑性及可焊性, 降低材料的脆性转变温度, 改善抗疲劳和热震能力^[4]。因此, 钨铼合金被广泛应用于宇航、原子能、冶金、电子、石油化学等领域^[5]。目前所使用的钨铼合金, 大多采用粉末冶金法制备。文中以金属钨、铼氟化物为反应源气体, 通过常压下化学气相沉积的方法成功制备了 W-Re 合金膜层。分析研究了膜层成分、组织结构形成机制及反应气体成分和温度对沉积膜层的影响。研究工作为难熔金属合金膜层的制备,

尤其是内管壁耐高温、抗腐蚀难熔金属合金膜层的制备提供了新途径。

1 试验方法

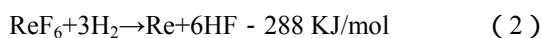
1.1 试验原理

通过六氟化钨被氢气还原反应(1)产生气相沉积钨原子。



常压下, 该反应在温度大于 300 即可发生, 450 后即可获得较快的沉积层生长速度, 600 时化学反应的平衡常数已接近 1^[8]。

化学气相沉积铼基本反应方程式为:



常压下, 该反应在高于 200 时即可发生^[9]。

当沉积温度高于 450 时, 反应(1)和(2)同时发生, 还原生成钨、铼原子在基体表面共沉积, 生成钨铼合金沉积层。

收稿日期: 2006-09-21; 修回日期: 2006-09-22

基金项目: *国家“863”项目(2003AA305990)

作者简介: 王芦燕(1983-), 女(汉), 山西长治人, 硕士研究生。

1.2 化学气相沉积方法

实验装置如图 1 所示：

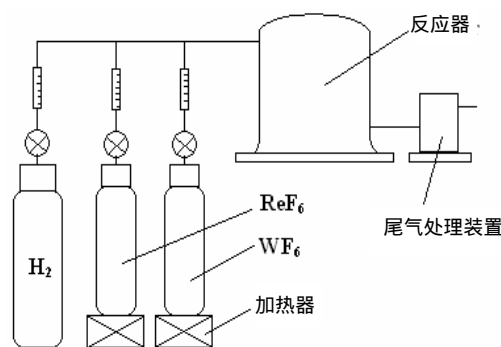


图 1 化学气相沉积 W-Re 合金装置简图

Fig.1 Schematic pic of CVD W-Re alloy equipment

在反应室中加热沉积基体至实验工艺温度， WF_6 、 ReF_6 与 H_2 气体经针阀、流量计控制按比例混合通入反应室发生化学反应，在基体上获得钨铼合金沉积层。改变沉积温度及反应气体成分获得不同结构、成分的沉积层。

1.3 分析测试方法

用 OLYMPUS 金相显微镜进行金相观察；用 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪进行结构分析；利用 SEM、能谱进行沉积层微观形貌及成分分析。

2 试验结果及讨论

2.1 钨铼合金沉积层成分分析

图 2 为工艺温度 600℃ 时沉积获得钨铼合金膜层中钨、铼成分线分布，沉积膜层中钨、铼元素分布均匀。

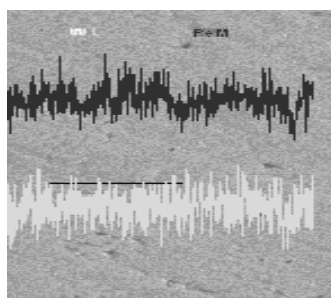


图 2 钨、铼元素在沉积膜层中线分布

Fig.2 Line distribution of W and Re elements in the deposit

改变反应气体 WF_6 、 ReF_6 配比，可获得不同钨铼含量沉积膜层。沉积温度为 600℃，不同反应气体配比获得沉积试样能谱分析结果见表 1。随反应

气体中 ReF_6 相对含量增加，沉积钨铼合金膜层中 Re 含量增加。

表 1 不同沉积工艺所得能谱分析结果

Table 1 EDX analysis results of CVD W-Re alloy coating deposited by different technologies

序号	反应温度/ 度/	气体配比 $WF_6:ReF_6$	膜层成分 w/%	
			W	Re
1	600	10 : 1	95.92	4.08
2	600	6 : 1	66.63	33.37
3	600	3 : 1	59.05	40.95
4	600	1 : 1	23.64	76.36

2.2 钨铼合金沉积层组织形态及分析

2.2.1 反应气体比对钨铼合金沉积层组织的影响

钨铼合金沉积层显微组织随反应气体中 WF_6 、 ReF_6 相对含量不同而不同。沉积温度 600℃，不同反应气体成分配比获得沉积层显微组织如图 3 所示。当反应气体配比为 $WF_6:ReF_6=10:1$ 时， ReF_6 含量较少，化学气相沉积以 WF_6 被 H_2 还原为主。产生少量铼原子在膜层沉积生长过程中排列其中，形成铼溶于钨晶格固溶体结构。此时获得沉积组织形态与在相同条件下化学气相沉积钨基本相同(如图 3(a)所示)，主要由柱状晶构成。随反应气体中 ReF_6 含量升高， $WF_6:ReF_6=6:1$ 时，沉积界面还原产生铼原子增加。这一方面造成沉积层固溶体中铼含量增加；另一方面，还原生成的一些铼原子还可能与钨原子形成钨铼金属间化合物。反应气体中 ReF_6 含量进一步增加，还原反应在气相中即可发生，产生金属铼颗粒并沉降到沉积生长表面。这使沉积层中既包含柱状晶，也包含一些钨铼金属间化合物以及金属铼颗粒，其显微组织如图 3(b)。反应气体中 ReF_6 含量进一步升高到 $WF_6:ReF_6=3:1$ 时，气相还原反应产生金属铼颗粒增加。这些铼颗粒沉降到沉积生长表面，使得反应气体中还原产生钨原子依附其生长，最终获得如图 3(c)所示沉积层，其显微组织形态类似树枝状晶，疏松不致密。当反应气体中 ReF_6 与 WF_6 通入量达到重量比 1 : 1 时，沉积所获得膜层中铼含量高达 76 %。此时沉积层基本由气相中反应生成金属铼颗粒组成，更加松散不致密，其显微组织形态如图 3(d)。

2.2.2 温度对钨铼合金沉积层组织的影响

保持反应气体成分配比不变,不同温度下沉积层显微组织如图 4 所示。沉积温度为 550 时的显微组织如图 4(a)所示,呈比较致密柱状晶组织。

600 沉积试样的显微组织如图 4(b)所示,组织形态依然呈柱状晶,随铼在钨中的溶入量增加及沉积层中产生钨铼间金属间化合物造成沉积层耐蚀性下降。沉积温度为 700 时,沉积层显微组织如图 4(c)所示,其显微组织形态呈柱状晶,晶粒明显粗化。能谱分析显示沉积层中已经基本不含有铼,与相同工

艺条件下钨沉积层组织基本相同。沉积温度为 850 时获得沉积层显微组织图 4(d)与 700 沉积组织基本相同。温度高于 700 后,反应气体分子运动加剧。大量 ReF_6 在气相中被 H_2 还原,在反应气相中产生大量金属铼颗粒。此时沉积界面参与还原的 ReF_6 分子已经很少,造成沉积温度高于 700 后所获得合金沉积层中铼含量很少(一般不超过 2%)。常压下可沉积获得致密钨铼合金的工艺温度区间大致在 500 ~ 600 之间。

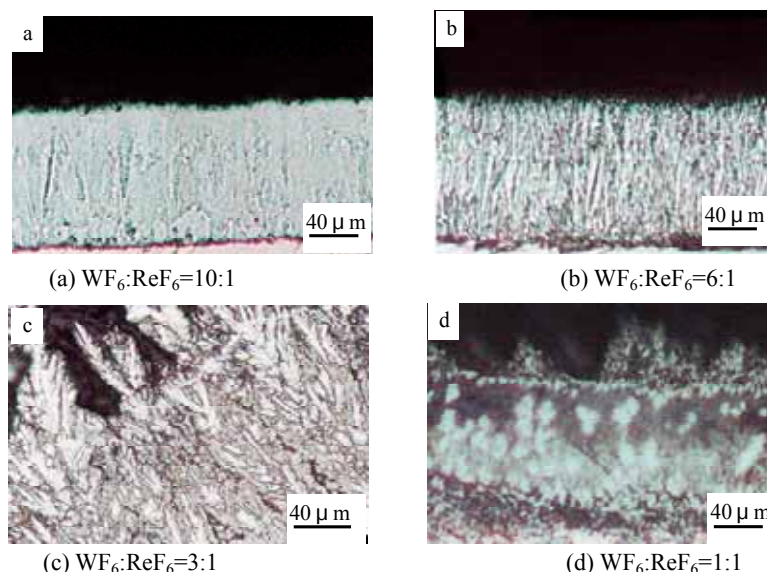


图 3 不同成分的钨铼合金层金相照片

Fig.3 Microstructures of W-Re alloy

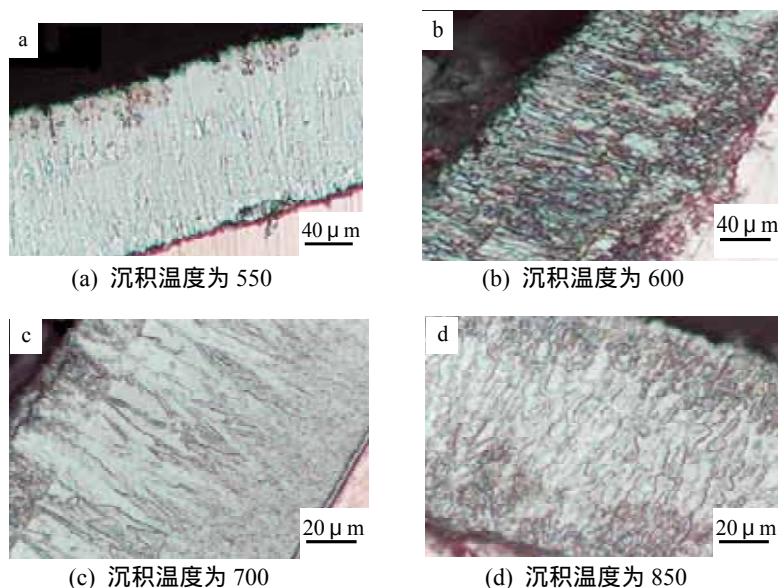


图 4 钨铼合金沉积层显微组织

Fig.4 Microstructures of W-Re by CVD (a) Microstructures at 550 (b) Microstructures at 600 (c) Microstructures at 700 (d) Microstructures at 850

2.3 钨铼合金沉积层结构分析

温度为 600℃, 不同反应气体配比所得膜层的X射线衍射谱图如图 5 所示。其中 1 为纯钨, 2~4 气体配比为 $WF_6:ReW_6=10:1$; $8:1$; $7:1$, 铼含量 $w(Re)$ 分别为 4.08%、14.12%、14.67%。可以看到合金层呈现单一衍射峰, 表明采用CVD法, 在适当的沉积工艺条件下, 可制备出结构为单相固溶体W-Re合金膜层。溶质原子溶入造成晶格常数发生变化, W-Re衍射峰较之纯钨有所偏移。

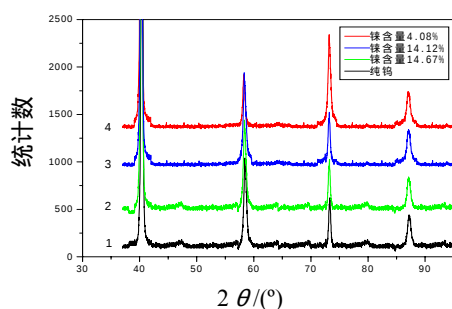


图 5 沉积层 X 射线衍射谱图

Fig.5 The XRD patterns of deposit

随反应气体中 ReF_6 含量增加, 所获得沉积膜层结构趋于复杂。对沉积温度为 600℃, 反应气体配比为 $WF_6:ReF_6=6:1$ 时获得W-Re合金膜进行XRD结构分析, 结果如图 6 所示。

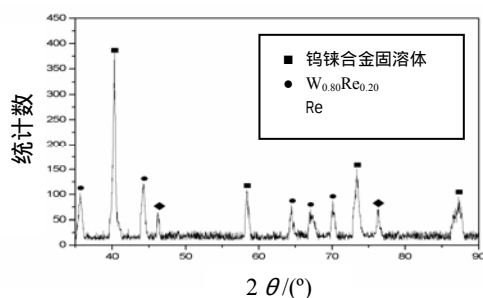


图 6 W-Re 沉积 X 射线衍射谱图

Fig.6 The XRD patterns of W-Re deposit

结果表明, 随膜层中铼含量增加, 晶体结构趋于复杂化。W-Re合金沉积膜层中除钨铼合金固溶体外, 还有钨铼间非平衡金属间化合物 $W_{0.80}Re_{0.20}$, 以及气相中反应生成的金属铼颗粒。随化学气相沉积反应气体中 ReF_6 含量增加, 沉积层生长界面还原生成铼原子数量增加。当其存在量超过该种形成条件铼在钨中最大溶解度时 (平衡条件下可达 36.6%), 钨铼之间可以形成金属间化合物 $\sigma-ReW$ 以及 $\chi-Re_3W$ 。非平衡条件下, 还可能形成非平衡相 $W_{0.80}Re_{0.20}$ 。沉积膜层中钨铼间形成金属间

化合物主要为 $W_{0.80}Re_{0.20}$ 。反应气体中 ReF_6 含量进一步增加, 气相中发生还原反应产生金属铼颗粒并沉降到沉积生长表面, 混入沉积膜层中, 造成XRD分析结果中包含金属铼衍射峰。

3 结 论

(1) 化学气相沉积法可以获得成分分布均匀, 结构为钨铼单相固溶体的钨铼合金沉积层。

(2) 反应气体中 ReF_6 相对含量增加, 沉积层组织由柱状晶向柱状晶+金属间化合物 $W_{0.80}Re_{0.20}$ +金属铼颗粒混合组织方向发展。晶体结构由单一固溶体向包含钨铼金属间化合物 $W_{0.80}Re_{0.20}$ 以及金属铼方向发展。

(3) 化学气相沉积膜层组织和成分与温度有关, 常压下, 制备 W-Re 合金沉积层的理想工艺温度范围在 500~600℃ 之间。

参考文献:

- [1] Carlen J C, Bryskin B D. Rhenium a unique rare metal [J]. Material manufacture process. 1994, 9(6): 1087-1104.
- [2] Sherman A J, et al. The properties and applications of rhenium produced by CVD [J]. Journal of Metals. 1991(7):20-30.
- [3] Bryskin B D. Rhenium and its alloys [J]. Advanced Materials & Processes. 1992, 142(3): 22-27.
- [4] 胡德昌, 胡滨. 航天航空用新材料—难熔金属及其合金 [J]. 航天工艺. 1996, (3): 34-40.
- [5] 谭强. 铼及铼合金在高技术工业中的应用 [J]. 稀有金属与硬质合金. 1992, (110): 48-51.
- [6] Sudarshan T S. 表面改性技术工程师指南 [M]. 范玉殿, 等译. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [7] 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [8] Nausikaa B H, Van Hoornick, Jan A. B, Van Hoeymissen, Marc M Heyns. Recovery of tungsten from the exhaust of a tungsten chemical vapor deposition [J]. Journal of the Electrochemical Society. 2000, 147(6): 4665-4670.
- [9] Ю. М. Королев, В. И. Столяров. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом [M], Москва: Металлургия. 1981: 62-65.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号 100022

Tel: (010)67392171

E-mail: wlybjt@163.com

