化学气相沉积钨涂层的研究现状与进展

张福林，王旋，宋凯强，李忠盛，丛大龙，何庆兵

（西南技术工程研究所，重庆 400039）

摘 要：化学气相沉积钨涂层具有工艺简单、技术成熟度高、涂层综合质量优异等特点，广泛应用于国防、航天、核工业等领域。首先介绍了化学气相沉积钨涂层的原理和特点，重点讨论了化学气相沉积钨涂层的工艺及应用研究现状，包括化学气相沉积钨涂层微观组织控制工艺及在耐辐射、耐磨耐蚀和高温防护领域的应用，同时对新型化学气相沉积钨涂层技术的发展进行了展望。一是改善现有工艺存在的反应气源与反应产物毒性大等问题，满足绿色环保的发展要求；二是改善现有工艺存在的沉积温度高、沉积速率偏低等问题，实现在不同衬底表面的高效、高质量沉积；三是改善现有化学气相沉积钨涂层结构与功能单一等问题，满足构件对钨涂层高性能和多功能的需求。

关键词：化学气相沉积；钨涂层；微观组织；耐辐射；耐磨；耐蚀；高温防护

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)09-0141-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.015

Research Status and Development of Chemical Vapor Deposition Tungsten Coating

ZHANG Fu-lin, WANG Xuan, SONG Kai-qiang, LI Zhong-sheng, CONG Da-long, HE Qing-bing

(Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Tungsten coating by chemical vapor deposition has the characteristics of simple process, high technological maturity, and excellent overall quality and is widely used in the fields of national defense, aerospace and nuclear industry. The principles and characteristics of chemical vapor deposition tungsten coating were introduced firstly and the research status of process and application of chemical vapor deposition tungsten coating was analyzed emphatically, including the microstructure control process and the application in the fields of radiation resistance, abrasion and corrosion resistance and high temperature protection. At the same time, the development of new chemical vapor deposition tungsten coating technology was prospected. The first is to solve the problems of the existing process that the reaction gas source and the reaction product have high toxicity, and to meet the development requirements of green environmental protection. The second is to solve the problems of high deposition temperature, low deposition rate, etc., so that the deposition high-efficiency and high-quality can be achieved on different substrates surface. The third is to solve the problems that the existing chemical vapor deposition tungsten coating only has a single structure and function, to meet the requirements of components for high performance and multi-function of tungsten coating.

收稿日期：2020-06-17；**修订日期：**2020-09-11

Received：2020-06-17；**Revised：**2020-09-11

作者简介：张福林（1963—），男，高级工程师，主要研究方向为工程管理。

Biography：ZHANG Fu-lin(1963—), Male, Senior engineer, Research focus: engineering management.

通讯作者：何庆兵（1981—），男，正高级工程师，主要研究方向为表面工程。邮箱：heqingbing@sina.com

Corresponding author：HE Qing-bing(1981—), Male, Professor-level senior engineer, Research focus: surface engineering. E-mail: heqingbing@sina.com

引文格式：张福林，王旋，宋凯强，等. 化学气相沉积钨涂层的研究现状与进展[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 141-148.

ZHANG Fu-lin, WANG Xuan, SONG Kai-qiang, et al. Research status and development of chemical vapor deposition tungsten coating[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 141-148.

KEY WORDS: chemical vapor deposition; tungsten coating; microstructure; radiation resistance; abrasion and corrosion resistance; high temperature protection

金属钨具有熔点高、硬度大、热膨胀系数低等特点[1]，其主要物理特性如表 1 所示。钨的应用可追溯到 20 世纪初，美国学者 Coolidge 采用粉末冶金技术首次制备出可以取代白炽灯碳丝的高延展性钨丝[2]，从此开启了钨金属制品和钨涂层工业化应用的篇章。

表 1 钨的物理性能
Tab.1 Physical properties of tungsten

Density/(g·cm^{-3})	Melting point/℃	Vickers hardness/MPa	Coefficient of thermal expansion/(×10^{-6} ℃$^{-1}$)	Modulus of elasticity/MPa
19.3	3410	3000~7000	4.4~6.2	396 000

目前，作为一种关键材料，钨在国防、航天及核工业等战略领域有着不可替代的作用，尤其是通过各种技术手段制备的功能性钨涂层正在被广泛应用。例如：钨涂层具有高熔点、低蒸汽压和较高的表面真空功函数特性，是高温加热元件、核反应堆能量转换装置发射极涂层材料的最佳候选材料之一[3-4]；钨涂层具有较高的密度、良好的射线发射和吸收能力，可作为 X 射线阳极靶材涂层和 γ 射线、中子辐射的屏蔽材料[5-6]；钨涂层具有良好的抗烧蚀和抗冲刷能力，可为火箭发动机热端部件提供良好的热防护作用[7]。

钨涂层的制备工艺较多，主要有等离子喷涂（Plasma Spraying，PS）、物理气相沉积（Physical Vapor Deposition，PVD）、化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，CVD）等。物理气相沉积主要的方法有真空蒸镀、离子镀膜和溅射镀膜，其中最常见的制备钨涂层的方法是溅射镀膜，但是其制备的钨涂层较薄，均一性较差，受衬底材料尺寸和形状制约严重；另外，其沉积速率低，一般只适用于制备纳米和微米的薄膜，最厚也只能到几十微米，这样的涂层难以适用于高温、强冲刷等恶劣工况。等离子喷涂可快速制备较厚的钨涂层，但是喷涂过程中涂层表面易被氧化，形成疏松多孔结构，导致钨涂层的结合强度和热载荷性能变差；另外，涂层中会产生较大残余应力，同样会降低涂层与衬底的结合强度，使涂层产生翘曲和表面开裂。而化学气相沉积技术可以制得高纯、高密度的钨涂层，表面缺陷少，均一性好，与衬底材料结合强度高；同时，技术成熟度高，沉积效率快，尤其适用于尺寸小、形状复杂的腔体零件；因此，在科学研究和工业应用上得到极大的关注。

1 化学气相沉积钨涂层的原理

化学气相沉积钨是一种利用加热、等离子或光辐射激发等方式，在一定温度和压力的反应空间内使反应前驱气体发生化学反应，反应生成的钨原子在衬底表面沉积，形成钨涂层的技术[8]。化学气相沉积钨技术有不同的分类方式：按照反应物激发能源的不同，可分为热化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、激光化学气相沉积等；按照金属源前驱体的种类不同，可分为金属卤化物化学气相沉积和金属有机物化学气相沉积等；按照反应体系的压力大小，可以分为低压、常压和超高真空化学气相沉积等。目前工业上制备钨涂层最常用的工艺为以金属卤化物为前驱气源的热化学气相沉积，其原理如图 1 所示。

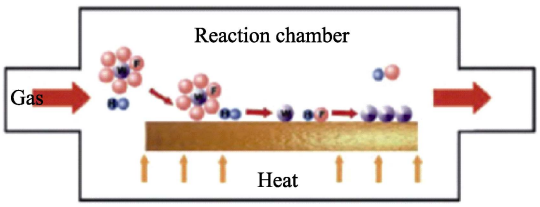


图 1 化学气相沉积钨涂层的原理[8]
Fig.1 Principle of CVD-W[8]

化学气相沉积钨涂层最常用的金属源前驱体为卤化钨（主要是 WCl_6 和 WF_6）和羰基钨（$W(CO)_6$）两类。在卤化钨沉积体系中，六氟化钨和氢气的反应体系应用最为广泛，并且工艺技术也最为成熟，这主要是因为六氟化钨的沸点仅为 17.1 ℃，在较低温度就能挥发，不仅在较低温度下实现了钨涂层的沉积，还降低了杂质的引入，可获得高纯度的钨涂层。其反应原理见式(1)。

$$WF_6(g)+3H_2(g)=W(s)+6HF(g) \quad (1)$$

化学气相沉积钨中另一个比较成熟的工艺是羰基钨（$W(CO)_6$）体系。羰基钨作为固相金属源前驱体，经加热后挥发成羰基钨气体，在 150 ℃下发生热分解反应，生成钨原子和一氧化碳气体，在 375 ℃时就能在衬底表层沉积。生成钨涂层[9]。相对于前驱气体为卤化钨的制备工艺，通过热解羰基钨来制备钨涂层，其反应温度更低，沉积速率更快，但沉积过程中易吸附碳，影响涂层的综合性能。该工艺的反应原理见式(2)。

$$W(CO)_6(g)=W(s)+6CO(g) \quad (2)$$

2　化学气相沉积钨涂层的特点

化学气相沉积钨通过使卤化钨前驱气体被激活还原或分解金属前驱气体来形成钨原子，在衬底表面吸附生长形成涂层，相比于等离子喷涂或溅射等制备工艺，具有如下显著特点[10-11]。

1）反应温度低，可在不同种类衬底上实现沉积。采用卤化钨制备钨涂层的反应温度一般在 400~600 ℃，采用羰基钨所需的反应温度更低。较低的反应温度不仅可以降低生产成本，同时还可以避免一些低熔点或活泼金属衬底在沉积过程中发生氧化，可在钢、铜、硅以及镁合金等材料表面实现涂层沉积。

2）涂层纯度高，均一性好。化学气相沉积钨工艺中引入的杂质极少，并且反应产物不会与钨涂层发生反应，制备出的涂层纯度高，均一性好。陈志刚等[12]采用化学气相沉积工艺制备了多种钨系列产品，检测显示钨制品或涂层的纯度高达 99.9999%，显微组织为柱状晶或多层柱状晶结构，未发现明显缺陷瑕疵，展现出良好的均一性。

3）涂层孔隙率低，与衬底结合强度高。化学气相沉积钨涂层是通过原子间的吸附、堆垛形成，其孔隙率低，与衬底之间的结合较好。练友运等[12-13]采用化学气相沉积工艺制备钨涂层，经排水法测得的密度为 19.1~19.3 g/cm^3，达到纯钨理论密度的 98.5%以上，远高于传统粉末冶金法制备的钨制品密度，同时采用胶粘法测得 W 涂层与 Cu 衬底的结合强度大于 50 MPa。

4）绕镀性好，可实现小、异形内腔涂层制备。化学气相沉积钨是反应气源向钨涂层转变的过程，理论上反应气体所到之处均可实现涂层沉积，可在小尺寸、异形内腔表面实现涂层制备，这是传统热喷涂工艺所不能达到的[14]。

5）反应气源、产物毒性大，对环境危害大。六氟化钨是目前应用最为广泛的金属源前驱体，其毒性较大，当暴露浓度达到一定值时，对呼吸道和皮肤会产生强烈的刺激和腐蚀作用[15]，同时沉积产生的氟化氢气体也是一种腐蚀性物质，这两种气体对人体、设备和环境都会产生极大的危害。

3　化学气相沉积钨涂层的工艺与应用研究

3.1　化学气相沉积钨涂层的工艺研究

化学气相沉积钨涂层的形貌、晶粒尺寸和晶体取向与沉积过程的气体氛围、反应温度、供气工艺等条件有很大的关系，而晶粒尺寸、晶体取向等特征又决定了钨涂层的综合性能。要获得综合性能优异的钨涂层，需要对化学气相沉积工艺进行不断优化。对此，国内外学者做了大量研究。

马捷等[16]采用氢气还原六氟化钨，研究了沉积温度对所制备钨涂层的晶体结构、生长速率和涂层致密度的影响。钨涂层在温度较低时成柱状晶生长，当温度升高时，向树枝晶转变。在高于 500 ℃的反应区间时，沉积速率较高，沉积速率的上升变缓（见图 2a）。当沉积温度为 500 ℃时，制备的涂层密度最高，并且密度随沉积温度的升高而下降（见图 2b）。过高的沉积温度会导致钨涂层趋向树枝晶，组织杂乱且不致密，而且密度也会下降，不利于制备均匀致密的钨涂层。

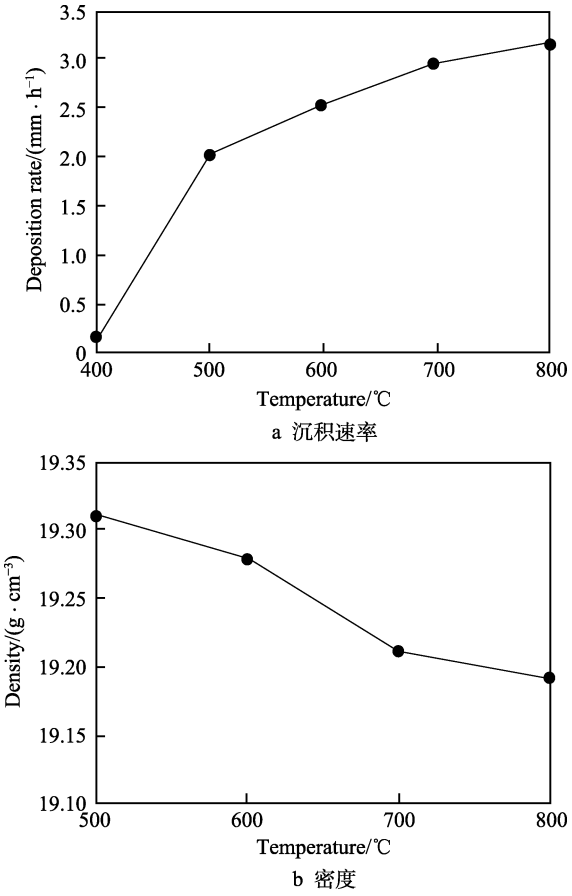
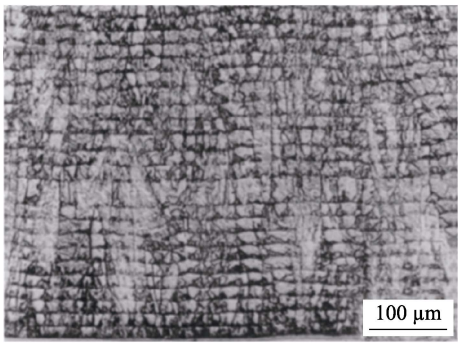


图 2　沉积温度与涂层沉积速率和密度的关系[16]

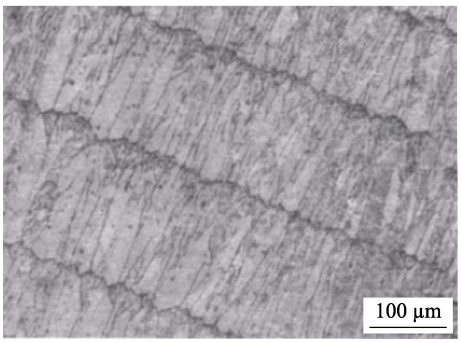
Fig.2 Relationship between deposition temperature and coating deposition rate (a) and density (b)[16]

通过调节供气工艺，也可以实现对钨涂层组织的调控，不同的供气工艺下制备的钨涂层的组织形貌如图 3 所示。国外学者 Wittenaurer、Nieh 以及国内学者马捷等[17-19]的研究中介绍了通过多次中断六氟化钨前驱气体和氢气的供应，缩短沉积周期，使沉积反应间歇性进行，从而制备出晶粒尺寸约为 10 μm 的小柱状晶 CVD-W 涂层，十分接近等轴晶结构。并且涂层残余应力显著下降，同时还能起到阻止裂纹扩展的作用。侯岳翔等[20]采用断续沉积的方法制备的钨涂层呈现分层的大柱状晶结构，由此说明，通过缩短供气周期，可以打断钨涂层的柱状晶生长模式，一定程度上实现细晶作用。沈艳波等[21]通过调节沉积反应的气体反应物流量比例来调控钨涂层的显微组织晶体结

构。当 $n(WF_6)$ ∶ $n(H_2)$≥1 ∶ 3 时，钨涂层为均匀的柱状晶组织，而随着反应气中六氟化钨含量继续降低，所沉积的钨涂层开始出现晶粒细化，呈现层状细晶层、混合晶层和柱状晶层的分层结构。混合层状结构不利于得到高硬度、致密性的钨涂层，因此应当控制反应气浓度比 $n(WF_6)$ ∶ $n(H_2)$≥1 ∶ 3。



a 间断供气(沉积周期1 min)[19]



b 断续沉积(垂直晶粒生长方向)[20]

图 3　不同工艺下 CVD-W 涂层组织形貌

Fig.3 Microstructure of CVD-W coating under different processes: a) intermittent gas supply (1 min deposition period)[19]; b) intermittent deposition (vertical grain growth direction)[20]

化学气相沉积钨涂层的晶粒取向很大程度上决定了其特殊性能，例如(111)择优取向的钨涂层具有最大的电子发射电流密度，而钨涂层真空电子功函数最高的取向则是(110)[22]。对此，有大量学者通过控制沉积工艺，获得特定晶粒取向的钨涂层，进而应用在特定的领域。北京理工大学的孙红禅[23]使用体积比 3 ∶ 7 的氟化钨和氢气制备得到取向指数 p 为 1.7 的(100)择优取向钨涂层。高广睿等[24]使用氯化钨体系，通过改变反应气体成分，在钼衬底上定向制备了(110)晶面择优取向的钨涂层。先让氯气与钨片反应生成六氯化钨气体，随后三种混合气体进入反应室，研究发现，当氢气和氯气流量相同且反应压强为 430 Pa 时，最有利于(110)晶向生成。J. Q. Shi 等[25]研究了不同金属源前驱体制备的钨涂层的表面微观形貌，通过 H_2 还原 WF_6 和 WCl_6 两种方法制成的钨涂层均具有(100)择优取向的柱状显微组织，但是后者表现出更大的柱状晶粒。沉积后的涂层表面由微小的金字塔组成，且通过热分解 WCl_6 沉积的钨涂层上的金字塔在其四个面上包含小的(110)面。因此，通过热分解 WCl_6 制得的 W 涂层是热离子燃料元件的较好候选者，因为(110)面的较高功函数可实现更好的输出效率。

3.2　化学气相沉积钨涂层的应用研究

3.2.1　钨涂层在耐辐射领域的应用

钨涂层具有抵抗高热载荷和高通量等离子体辐射的特点，可作为耐辐射屏蔽材料。例如核聚变设备中的面向等离子材料（PFMs）须承受极端运行条件的稳态和瞬态高热载荷、高通量等离子体和高能中子辐射[26]，而钨涂层具有低溅射速率、极佳的抗热冲击抗力和高热负荷能力，同时不易与氚反应存留[27]，是目前极具潜力的一种 PFMs，国内外学者在该方面做了大量研究。

Y. Z. Jia 等[28,29]采用线性等离子体发生器，对轧制的钨和钨涂层进行了等离子体辐照对比研究，两种样品暴露在氘等离子体中，峰值通量和注量分别为 1.5×10^{24} 和 6×10^{24}，氘等离子体诱导温度在 250~290 ℃。研究结果表明，无论是轧制钨，还是化学气相沉积的钨涂层，都观察到一定的氘辐照起泡，且[111]晶面上的起泡情况更加严重，这说明[001]方向的抗辐照能力要优于[111]方向。而由于化学气相沉积钨涂层具有很高的[001]择优取向，所以化学气相沉积钨涂层中出现的起泡都集中在[111]取向区域，这也使得在钨涂层的整个表面只观察到少量的氘辐照起泡现象。由此得知，可以通过调控化学气相沉积工艺实现[001]方向钨涂层的定向制备，从而提升钨涂层的抗氘等离子体辐照能力。

基于钨涂层的耐辐射特性，国内外一些学者进一步研究了钨涂层晶粒取向与其耐辐射特性之间的关系。Chen Z.等[30-32]研究发现，钨涂层暴露于 H、He 或其他等离子体后的退化行为（如辐射起泡）与其晶粒取向有很强的依赖性，例如 He 或 D 等离子体诱导(100)晶面钨涂层起泡的形成阈值就比(110)和(111)晶面涂层大得多，说明(100)晶面的钨涂层对一些等离子体具有更强的辐照抗性。

3.2.2　钨涂层在耐磨耐蚀领域的应用

化学气相沉积钨涂层具有较高的硬度和致密度，理论上可应用于轻合金的耐磨耐蚀防护，不过目前这方面的研究相对较少，可能是因为化学气相沉积钨的温度超过了铝、镁合金的时效温度，会引起衬底力学性能的恶化。贾平平等[33]采用冷喷涂技术先在镁合金表面制备一层铜涂层，再在 440 ℃下沉积一层钨涂层，由此制备出均匀致密且与衬底结合良好的 Cu/W 复合涂层。相比于直接沉积的钨涂层，这种复合工艺制备的复合涂层结合性能的临界载荷有了很大提升，耐磨性能显著提高，并且腐蚀电位由−1.49 V（Mg 衬底）增加到−0.19 V（Cu/W 复合涂层），耐蚀性也有了明显提升。李思思等[34]研究了化学气相沉积钨对镁

合金耐磨耐蚀性能的改善，研究发现，沉积钨涂层后的摩擦磨损量明显减少，耐腐蚀电位相比于镁合金衬底有大幅提高。Dushik 等[35]在氢气和六氟化钨气氛下，通过添加一定含量的丙烷，在镍衬底上，分别沉积得到了 α-W 和 β-W 涂层。XRD 显示，当丙烷含量为零时，涂层为 α-W；当引入碳源（丙烷），涂层均呈现亚稳相 β-W。同时研究发现，钨涂层的硬度和腐蚀速率（5%NaCl 溶液中）呈现明显的正相关，硬度较高的亚稳相 β-W 涂层耐腐蚀性能明显较弱，腐蚀速率最大时能达 60 μm/a，而硬度最低的 α-W 涂层腐蚀速率较低，优于亚稳相 β-W 涂层。涂层在 5%NaCl 溶液中暴露 10 d 的腐蚀情况见表 2，不同钨涂层硬度和腐蚀速率之间的关系如图 4 所示。

表 2　镍衬底上不同的钨涂层的腐蚀速率[35]

Tab.2 Corrosion rates of different W coatings on nickel substrates[35]

Mode	Coating microhardness/GPa	Carbon content/at%	K/ (μm·a^{-1})	ΔpH
1	4.5±0.8	0	10	1.5
2	42.6±2.0	2.0	60	2.0
3	35.2±1.9	2.4	30	2.2
4	38.0±1.5	2.9	50	2.0

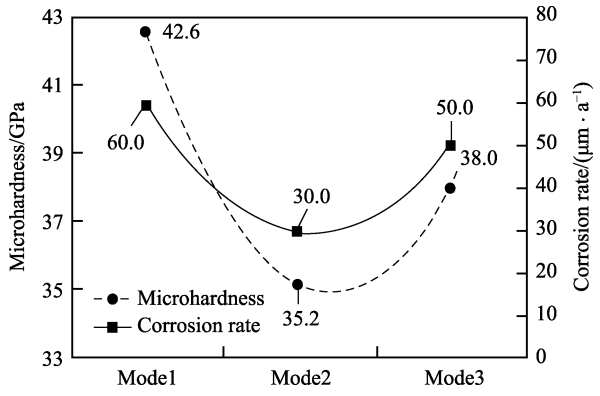


图 4　β-W 涂层硬度和腐蚀速率之间的关系[35]

Fig.4 Relationship between β-W coating hardness and corrosion rate[35]

3.2.3　钨涂层在高温防护领域的应用

化学气相沉积钨涂层具有较高的熔点、强度以及良好的高温力学性能，可应用于高温防护领域，为装备关键部件和关键材料提供较好的热防护。高广睿等[24]在钼衬底上制备钨涂层，在氢气气氛下进行高温热震循环测试，20 次循环后，涂层未脱落，界面未发生明显变化。这是由于涂层与基体发生扩散，形成固溶体。高温热震测试后的截面形貌如图 5 所示。

张丹华等[36]采用化学气相沉积和热等静压工艺在无氧铜表面制备了均匀平整的钨涂层，测试得出其界面结合强度大于钎焊法连接的钎焊结合强度，在 970 ℃氢气气氛下热循环 5 次未发现明显破坏，具有良好的抗热震性能。热循环前后界面微观组织如图 6 所示。

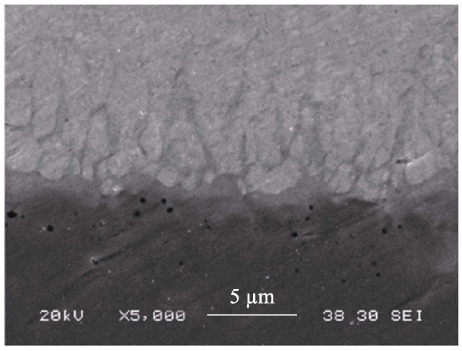
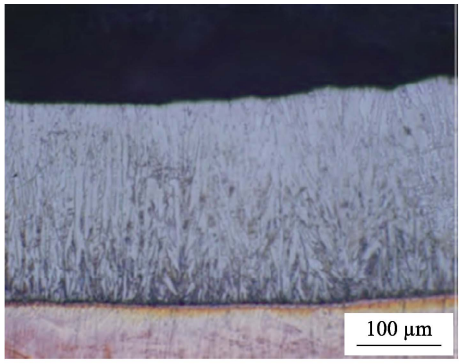
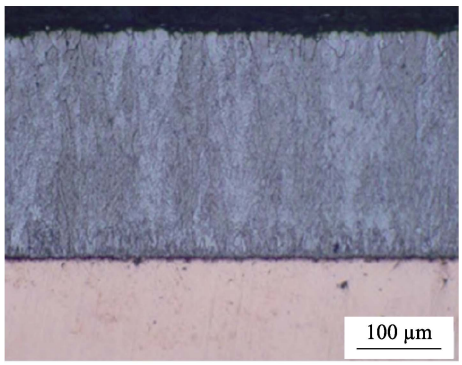


图 5　20 次高温热震循环后钨涂层截面形貌[24]

Fig.5 Cross-sectional morphology of W coating after 20 times of high-temperature thermal shock cycles[24]



a 热循环前



b 5次热循环后

图 6　热循环前后钨涂层界面微观组织[36]

Fig.6 Microstructure of W coating interface before and after thermal cycle: a) before thermal cycle; b) after 5 times of thermal cycles[36]

Song 等[37]在镀有应力缓解层的石墨和铜铬锆合金表面制备了钨涂层，热屈服测试表明，在不使用外加冷却装置的条件下，给石墨衬底上的钨涂层施加 4.62 MW/m^2 的能量，经过 200 次“5 s 加载+25 s 卸载”的循环，钨涂层表面未产生任何裂纹；而施加一定冷却措施后，在能量为 2.2 MW/m^2 下，经过连续 100 次的 50 s 加载和卸载循环，未发生失效。You yun Lian 等[38]利用电子束装置对化学气相沉积钨涂层进行了热冲击试验，在室温到 600 ℃之间的不同温度

下，重复施加热冲击载荷，脉冲持续时间为 1 ms，发现吸收功率密度高达 1 GW/m^2。试验结果表明，钨涂层的表面形貌和柱状晶结构对材料的表面裂纹阈值和裂纹扩展有显著影响，与表面粗糙的涂层相比，表面抛光的钨涂层表现出优越的抗热震性能。此外，还有学者[39-40]采用电子束装置模拟钨涂层的热冲击实验，发现钨涂层的裂纹扩展阈值要大于传统的锻造和粉末冶金钨制品，究其原因可能是裂纹产生时，倾向于沿着柱状晶结构的钨涂层晶体生长方向扩展。

4　新型化学气相沉积钨涂层工艺的发展

4.1　环保型化学气相沉积

传统化学气相沉积钨工艺毒性大，不满足绿色环保的发展要求。目前最为成熟的化学气相沉积钨工艺的金属源前驱体是 WF_6 和 WCl_6。前者对设备腐蚀性大，反应产物 HF 对半导体衬底破坏性尤其强，并且反应后尾气毒性大，处理复杂[41]；后者的反应体系在还原过程中所需温度较高，容易使衬底材料氧化，并且反应产物 HCl 会对环境造成破坏。对此，国内外很多学者开始不断研究开发新型环保化学气相沉积钨工艺，有代表性的是使用羰基钨作为金属源，其沉积温度低、沉积速度快，并且反应物和产物对环境的破坏较小。例如研究人员通过热分解羰基钨，在 Cu 和 Si 衬底表面成功合成均匀致密的钨涂层[42-44]；章婀君和 K. A. Gesheva 等[45-46]以 $Mo(CO)_6$ 和 $W(CO)_6$ 为金属源，在 Al_2O_3 陶瓷上制备了具有超细晶粒结构的 Mo/W 合金涂层，涂层经过退火处理后，拥有超高的模量和硬度。但需要指出的是，有机金属体系可能会导致 C 原子与衬底发生反应[47]，降低涂层性能，因此该工艺还需要进一步改进完善。

4.2　增强型化学气相沉积

传统的热化学气相沉积钨工艺虽然技术成熟度高，但其沉积速率仍相对较慢，并且要求的反应温度较高，一方面会影响基材力学性能，另一方面容易引起金属衬底，特别是轻合金衬底的氧化。对此，国外有研究者尝试采用增强型化学气相沉积工艺制备钨涂层，例如等离子增强化学气相沉积钨、激光增强化学气相沉积钨等，以达到降低沉积温度和提高沉积速率的目的。国外 Kyunghoon Jeong 等[48]使用 355 nm 的脉冲激光和 $W(CO)_6$ 前驱气体在玻璃衬底上沉积钨膜，通过控制激光功率实现了对钨涂层晶粒大小的调控，不但实现了钨涂层的高效沉积，同时还制备出具有极低电阻率的钨/氧化钨复合涂层。增强型化学气相沉积钨工艺虽然可以在一定程度上改善传统化学气相沉积钨存在的不足，但其起步较晚，技术壁垒较高，目前只是在国外有少量研究。

4.3　复合型化学气相沉积

现有的化学气相沉积钨工艺制备出的涂层以单质为主，其性能越来越难满足未来结构件对涂层高性能和多功能的需求，因此目前有很多研究者开始着力于开发具有复合型结构的钨涂层，即在制备单一钨涂层的基础上，通过甄选金属源前驱体种类，调节比例和沉积工序，实现多种钨复合涂层的制备。复合型化学气相沉积钨涂层的实现路径主要有两种。一是加入其他金属源气体，如铼、钼等其他难熔金属的卤化钨或羰基化合物，实现共沉积，获得成分连续均匀的钨合金涂层。目前国外已有研究者通过在石墨衬底表面按配比沉积出了 W/Re 合金涂层，并用于 X 射线阳极钨涂层靶[49]。二是可以使不同的金属源气体先后沉积，得到层状结构的复合涂层，后续经过特殊热处理技术（如热等静压），形成冶金结合的复合型涂层。例如祁小红等[50]以 WCl_6 和 $TaCl_5$ 为金属源前驱体，制备得到 CVD-Ta/W 的层状结构复合涂层。此外，其他的复合涂层（如 W/Diamond、W/WC 等）也在大量研究中。

5　结语

化学气相沉积钨具有工艺简单、沉积效率高、涂层致密、综合性能优异等特点，被广泛应用在航空、航天、核工业、电子信息等领域，在国家战略规划实施中扮演着至关重要的角色。传统的化学气相沉积工艺已比较成熟，但仍存在沉积温度高、沉积速率偏低、对环境污染严重等问题，迫切需要开发新型化学气相沉积钨工艺。对此，未来的化学气相沉积钨工艺还需要从以下几方面努力：加强环保型气相沉积工艺的研发，减小对人体和环境的损害；加强增强型气相沉积工艺的开发，降低涂层沉积温度并提高涂层的综合质量；加强复合型气相沉积工艺的研发，满足构件对钨涂层多功能的需求。

参考文献：

[1] 殷为宏, 汤慧萍. 难熔金属材料与工程应用[M]. 北京: 北京冶金工业出版社, 2012.
YIN Wei-hong, TANG Hui-ping. Refractory metal materials and engineering application[M]. Beijing: Beijing Metallurgical Industry Press, 2012.

[2] COOLIDGE W D. Tungsten and method of making the same for use as filaments of incandescent electric lamps and for other purposes: US, 1082933[P]. 1912-6-19.

[3] 刘春佳. 粉末烧结法制备钨发热涂层元件及性能研究[J]. 世界有色金属, 2018(2): 17-18.
LIU Chun-jia. Preparation and performance of tungsten heating coating components by powder sintering method[J]. World nonferrous metals, 2018(2): 17-18.

[4] 张秀红. 高温长时服役钨单晶涂层的微观组织演化[D].

北京: 北京理工大学, 2016.
ZHANG Xiu-hong. Microstructure evolution of tungsten single crystal coatings after long-term service at high temperature[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.

[5] 颜彬游, 吕延伟, 宋久鹏, 等. 化学气相沉积法制备和修复 X 射线管旋转阳极靶面材料[J]. 真空电子技术, 2016(1): 1-4.
YAN Bin-you, LYU Yan-wei, SONG Jiu-peng, et al. Preparation and repair of X-ray tube rotating anode target surface material by chemical vapor deposition method[J]. Vacuum electronic technology, 2016(1): 1-4.

[6] 韩仲武, 栾伟玲, 韩延龙, 等. 钨、镍组合及钨镍合金的辐射屏蔽性能模拟[J]. 核技术, 2015, 38(1): 25-30.
HAN Zhong-wu, LUAN Wei-ling, HAN Yan-long, et al. Simulation of radiation shielding performance of tungsten, nickel combination and tungsten nickel alloy[J]. Nuclear techniques, 2015, 38(1): 25-30.

[7] 朱阳, 孙建涛, 闫联生, 等. 固液火箭发动机钨渗铜喉衬的烧蚀形貌及性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 06206-06210.
ZHU Yang, SUN Jian-tao, YAN Lian-sheng, et al. Study on the ablation morphology and performance of tungsten copper infiltration throat lining of solid-liquid rocket motor[J]. Functional materials, 2019, 50(6): 06206-06210.

[8] CHOY K L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. Progress in materials science, 2003, 48(2): 57-170.

[9] 李一, 柳学全, 李楠, 等. 羰基金属化学气相沉积制备金属钨/钼膜材料研究及应用进展[C]//中国工程科技论坛第 151 场——粉末冶金科学与技术发展前沿论坛论文集. 北京: [出版者不详], 2012.
LI Yi, LIU Xue-quan, LI Nan, et al. Research and application progress of metal carbonyl tungsten/molybdenum film materials prepared by chemical vapor deposition of metal carbonyls[C]//China engineering science and technology forum No. 151——Proceedings of frontier forum of powder metallurgy science and technology development. Beijing: [s. n.], 2012.

[10] DOI Y, 刘光俊. 高纯钨和化学气相沉积钨的特性和应用[J]. 中国钨业, 1995(5): 21-23.
DOI Y, LIU Guang-jun. Properties and applications of high pure tungsten and chemical vapor deposition[J]. China tungsten industry, 1995(5): 21-23.

[11] 杜继红, 李争显, 周慧, 等. 氟化物气相沉积制备钨涂层[J]. 硬质合金, 2003, 20(3): 165-167.
DU Ji-hong, LI Zheng-xian, ZHOU Hui, et al. Fluorides CVD method for tungsten films[J]. Cemented carbide, 2003, 20(3): 165-167.

[12] 陈志刚, 颜彬游, 冯振雷. 化学气相沉积法制备钨系列产品特点及工艺分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013(6): 17-21.
CHEN Zhi-gang, YAN Bin-you, FENG Zhen-lei. Characteristics and technology analysis of tungsten series products produced by chemical vapor deposition by chemical vapor deposition[J]. Rare metals and cemented carbides, 2013(6): 17-21.

[13] 练友运, 刘翔, 许增裕, 等. 铜衬底表面化学气相沉积制备钨涂层的组织与性能[C]//中国核学会 2011 年年会论文集. 北京: [出版地不详], 2011.
LIAN You-yun, LIU Xiang, XU Zeng-yu, et al. Microstructure and properties of tungsten coating prepared by chemical vapor deposition on the surface of copper substrate[C]//Proceedings of the 2011 Annual Meeting of the Chinese Nuclear Society. Beijing: [s. n.], 2011.

[14] LI F. Applicationand manufacture technology of special superfine powder[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.

[15] 王占卫, 张长金, 柳彤, 等. 六氟化钨的应用及产业前景[J]. 舰船防化, 2011(6): 45-48.
WANG Zhan-wei, ZHANG Chang-jin, LIU Tong, et al. Application and prospect of tungsten hexafluoride[J]. Chemical denfence on ships, 2011(6): 45-48.

[16] 马捷, 张好东, 毕安园, 等. 化学气相沉积法制取异型钨制品研究[J]. 兵工学报, 2006, 27(2): 315-319.
MA Jie, ZHANG Hao-dong, BI An-yuan, et al. Study on the preparation of special-shaped tungsten products by chemical vapor deposition method[J]. Acta armamentarius, 2006, 27(2): 315-319.

[17] ELWELL W T, WOOD D F. Tungsten and its alloys[J]. Analysis of the new metals, 1966, 142: 254-260.

[18] NIEH T G, WADSWORTH J. Recent advances and developments in refractory alloys[J]. MRS online proceeding library archive, 1993, 1: 315-322.

[19] 马捷, 张永志, 魏建忠, 等. CVD 钨沉积层组织控制[J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 24-27.
MA Jie, ZHANG Yong-zhi, WEI Jian-zhong, et al. Microstructure control of CVD tungsten deposition layer[J]. China surface engineering, 2011, 24(6): 24-27.

[20] 侯岳翔, 李树奎, 孙红婵, 等. 化学气相沉积钨的组织与力学性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2008, 31(5): 54-57.
HOU Yue-xiang, LI Shu-kui, SUN Hong-chan, et al. Study on the structure and mechanical properties of chemical vapor deposition of tungsten[J]. Ordnance material science and engineering, 2008, 31(5): 54-57.

[21] 沈艳波, 于晓东, 谭成文, 等. 化学气相沉积钨显微组织缺陷的形成与控制[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1648-1654.
SHEN Yan-bo, YU Xiao-dong, TAN Cheng-wen, et al. Formation and control of microstructure defects in chemical vapor deposition of tungsten[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(6): 1648-1654.

[22] 杜继红, 李争显, 高广容. 钼衬底上化学气相沉积钨功能涂层的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 2013-2016.
DU Ji-hong, LI Zheng-xian, GAO Guang-rong. Research on chemical vapor deposition of tungsten functional coating on molybdenum substrate[J]. Rare metal materials and engineering, 2005, 34(12): 2013-2016.

[23] 孙红婵, 李树奎, 于小东, 等. 化学气相沉积高纯钨的择优取向与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(8): 1415-1418.
SUN Hong-chan, LI Shu-kui, YU Xiao-dong, et al. Study on the preferred orientation and performance of chemical vapor deposition of high purity tungsten[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(8): 1415-1418.

[24] 高广睿, 杜继红, 李争显, 等. 化学气相沉积方法制备定向 W 涂层研究[J]. 硬质合金, 2010, 27(1): 33-36.
GAO Guang-rui, DU Ji-hong, LI Zheng-xian, et al. Research on oriented W coating prepared by chemical vapor deposition method[J]. Cemented carbide, 2010, 27(1): 33-36.

[25] SHI J Q, YAO S Y, WANG F, et al. Microstructures of

chemical vapor deposited high-purity tungsten achieved by two different precursors[J]. Materials characterization, 2017, 134: 1-8.

[26] LINSMEIER C, RIETH M. Development of advanced high heat flux and plasma-facing materials[J]. Nuclear fusion, 2017, 57(9): 092007.

[27] 罗凤凤. 低活化钢和钨辐照损伤的透射电镜研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2015.
LUO Feng-feng. Transmission electron microscopy study on radiation damage of low activation steel and tungsten[D]. Wuhan: Wuhan University, 2015.

[28] TEMMERMAN G D, ZIELINSKI J J, DIEPEN S V, et al. ELM simulation experiments on pilot-PSI using simultaneous high flux plasma and transient heat/particle source[J]. Nuclear fusion, 2011, 51(7): 073008.

[29] JIA Y Z, LIU W, XU B, et al. Mechanism for orientation dependence of blisters on W surface exposed to D plasma at low temperature[J]. Journal nuclear materials, 2016, 477: 165-170.

[30] MIYAMOTO M, NISHIJIMA D, UEDA Y, et al. Observations of suppressed retention and blistering for tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasmas[J]. Nuclear fusion, 2009, 49(6): 065035.

[31] CHEN Z, NIU L L, WANG Z, et al. A comparative study on the in situ helium irradiation behavior of tungsten: coarse grain vs. nanocrystalline grain[J]. Acta mater, 2018, 147: 100-105.

[32] CHEN Z, HAN W, YU J, et al. Effect of 800 keV argon ions predamage on the helium blister formation of tungsten exposed to 60 keV helium ions[J]. Journal nuclear materials, 2016, 472: 110-114.

[33] 贾平平, 马捷, 王晓光, 等. 镁合金表面沉积铜钨复合涂层工艺及涂层性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 43-47.
JIA Ping-ping, MA Jie, WANG Xiao-guang, et al. Study on the copper-tungsten composite coating process and coating properties on magnesium alloy surface[J]. Surface technology, 2015, 44(5): 43-47.

[34] 李思思, 马捷, 贾平平, 等. AZ31 镁合金表面化学气相沉积钨涂层工艺及其耐蚀性和耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 40-44.
LI Si-si, MA Jie, JIA Ping-ping, et al. Abrasive resistance and corrosion resistance of tungsten coating prepared on AZ31 magnesium alloy by chemical vapor deposition[J]. China surface engineering, 2014, 27(1): 40-44.

[35] DUSHIK V V, REDKINA G V, ROZHANSKII N V, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of hard β-W based CVD coatings in aqueous NaCl solution[J]. Protective coatings, 2019, 55(7): 1341-1344.

[36] 张丹华, 秦思贵, 熊宁, 等. 无氧铜表面钨涂层制备及性能研究[J]. 中国钨业, 2018, 33(3): 37-40.
ZHANG Dan-hua, QIN Si-gui, XIONG-ning, et al. Preparation and interfacial strength of tungsten coating oxygen-free copper substrate[J]. China tungsten industry, 2018, 33(3): 37-40.

[37] SONG J, YU Y, ZHUANG Z, et al. Preparation of W-Cu functionally graded material coated with CVD-W for plasma-facing components[J]. J Nucl Mater, 2013, 442: S208-S213.

[38] LIAN Y Y, LIU X, WANG J, et al. Influence of surface morphology and microstructure on performance of CVD tungsten coating under fusion transient thermal loads[J]. Applied surface science, 2016, 390: 167-174.

[39] NAKAMURA K, SUZUKI S, TANABE T, et al. Disruption erosions of various kinds of tungsten[J]. Fusion eng des, 1998, 39(40): 295-301.

[40] LV Y, SONG J, LIAN Y, et al. The thermal properties of high purity and fully dense tungsten produced by chemical vapor deposition[J]. J Nucl Mater, 2015, 457(1): 317-323.

[41] SNIATYNSKY R, CEDEO D L. A density functional theory benchmark of the formation enthalpy and first CO dissociation enthalpy of hexacarbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten[J]. Journal of molecular structure, 2004, 711: 123-131.

[42] LAI K K, LAMB H H. Tungsten chemical vapor deposition using tungsten hexacarbonyl: Microstructure of as-deposited and annealed films[J]. Thin solid films, 2000, 370: 114-121.

[43] 李一, 李金普, 贾成厂, 等. 金属有机化学气相沉积 W 薄膜[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29(5): 334-338.
LI Yi, LI Jin-pu, JIA Cheng-chang, et al. Metal organic chemical vapor deposition of W films[J]. Powder metallurgy technology, 2011, 29(5): 334-338.

[44] REN X N, ZHOU H, GE C C, et al. Proposal and research on using tungsten carbonyl-CVD process for making W-coating PFMs and W-tubes[J]. Journal of nuclear materials, 2014, 455: 582-585.

[45] 章婀君, 王显祥. 羰基金属气相沉积方法进行 Al_2O_3 基片表面合金化研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2002, 27(4): 521-523.
ZHANG Xian-jun, WANG Xian-xiang. Research on Al_2O_3 substrate surface alloying by carbonyl metal vapor deposition method[J]. Journal of Southwest China Normal University (natural science edition), 2002, 27(4): 521-523.

[46] GESHEVA K A, ABROSIMOVA V, BESHKOV G D. CVD carbonyl thin films of tungsten and molybdenum and their silicides a good alternative to CVD fluoride tungsten technology[J]. Journal de physique IV (Coloque), 1991, 1(2): 865.

[47] 张小锋, 刘维良, 郭双全, 等. 羰基钨的应用及研究重点[J]. 中国表面工程, 2011, 24(1):73-78.
ZHANG Xiao-feng, LIU Wei-liang, GUO Shuang-quan, et al. Application and research focus of tungsten carbonyl[J]. China surface engineering, 2011, 24(1): 73-78.

[48] JEONG K, LEE J, BYUN I, et al. Pulsed laser chemical vapor deposition of a mixture of W, WO_2, and WO_3 from $W(CO)_6$ at atmospheric pressure[J]. Thin solid films, 2017, 626: 145-153.

[49] 阿赛德简单股份公司. 转轻阳极 X 射线管的创新解决方案[EB/OL]. [2020-09-09]. http://www.acerde.com/home.
SAS ACERDE. Innovative solution to light anode X-ray tube[EB/OL]. [2020-09-09]. http://www.acerde.com/home.

[50] 祁小红, 胡昌义, 蔡宏中, 等. CVD Ta/W 复合材料的力学性能及影响因素[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(1): 197-201.
QI Xiao-hong, HU Chang-yi, CAI Hong-zhong, et al. Mechanical properties of the Ta/W composite prepared by CVD and their influencing factors[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(1): 197-201.