

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛОВ НА НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФЕКТНОСТЬ В СИСТЕМАХ: ВОЛЬФРАМ-СИЛИЦИДЫ, ГРАФИТ-СИЛИЦИДЫ, ГРАФИТ-ВОЛЬФРАМ

А.Д.Осипов

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г.Харьков, Украина; тел. +38 (057) 335-62-93

Исследовано влияние термоциклов на напряжения и дефектность в покрытиях и поверхностных слоях в системах вольфрам-силициды (1), графит-силициды (2), графит-вольфрам (3) в широком интервале температур. Показано, что в системе 1 наблюдаемая дефектность силицидных покрытий, их разрушение при термоциклах определяется, в основном напряжениями, возникающими вследствие разности коэффициентов термического расширения (КТР) покрытия и основы (напряжения КТР). В системе 2 напряжения, возникающие при образовании новой фазы, значительно превышают напряжения КТР.

У систем с покрытиями, которые наносятся путем силицирования металлов и сплавов в вакууме или осаждением из газовой фазы, наблюдаются значительное снижение работоспособности, разрушения при термоциклировании в широком интервале температур.

При этом на разрушение могут влиять много факторов, связанных со свойствами покрытий, напряжениями, возникающими при образовании слоев с изменением объема при диффузии компонент, с разностью коэффициентов термического расширения и др. [1-3].

Возможно также влияние адгезионной прочности, прочностных и пластических свойств, трещиностойкости и др.

Влияние ряда отмеченных факторов у систем, содержащих силициды, графит, газозащитный вольфрам, мало изучено, в особенности при работе систем в экстремальных условиях. Представляет интерес определение основных факторов, влияющих на сопротивление разрушению покрытий, поверхностных слоев при изменении температур в широких пределах. Целью данной работы является изучение влияния термоциклов на напряжения и дефектность в покрытиях и поверхностных слоях в системах W-силициды, W-графит, графит-силициды.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Для измерения температурной зависимости эффективных напряжений $\sigma_n(T)$ в системах основа – покрытие, или поверхностный слой применяли методику, в которой определяли стрелу прогиба f образца с покрытием на одной стороне, или при образовании поверхностного слоя. Использовали образцы с размерами рабочей части $2 \times 4 \times (20 \dots 30)$ мм.

Стрелу прогиба f образца при нагреве регистрировали с помощью датчика. Нагревали образец печью сопротивления. Температуру регистрировали термопарой. Устройство помещали в вакуумную камеру которая откачивалась до давления $\sim 10^{-3}$ Па.

Величина напряжений в покрытии σ_n определяется упрощенным выражением:

$$\sigma_n = C_n \frac{E_2 h_2^2 f}{h_1 L^2}, \quad (1)$$

где h_1, h_2, h – толщины покрытия, основы и их сумма, соответственно; E_2 – модуль упругости основы; L – длина рабочей части образца, $C_n \approx 1,3$. Формула (1) справедлива в случае бездефектного покрытия при $h_1/h_2 \leq 0,1$.

Образование дефектов на поверхности, трещин, изменение адгезионной прочности покрытий и другие факторы влияют на соотношение (1), что можно использовать для изучения влияния термоциклов. На рис.1 показаны температурные зависимости стрел прогиба f образцов системы вольфрам (основа)-силициды вольфрама (покрытие) (система 1) при различных режимах термоциклов.

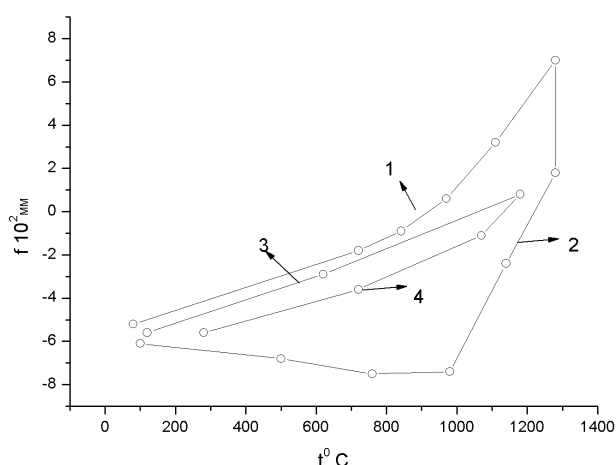


Рис.1. Температурная зависимость стрелы прогиба f в системе вольфрам (основа)-силициды вольфрама (покрытие): 1 - нагрев; 2 - охлаждение; 3 - нагрев; 4 - охлаждение

При нагреве выше $\sim 1100^\circ\text{C}$ в силицидном покрытии происходит переход напряжений растяжения ($-\sigma_n$) в напряжение сжатия ($+\sigma_n$) (кривая 1). Выдержка в области высоких температур ($\sim 1500^\circ\text{C}$) приводит к релаксации напряжений (кривая 2). При охлаждении сильно увеличиваются напряжения растяжения, наблюдается их скачкообразное изменение, связанное с образованием трещин в покрытии.

Термоциклирование в интервале температур $\sim 200 \dots 1500^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению напряжений растяжения и сжатия (кривые 3, 4). Это может определяться увеличением дефектности покрытий, снижением связи покрытия с основой. Проведенные исследования показали, что адгезионная прочность покрытий после термоциклирования уменьшается.

С целью изучения влияния термоциклов на вязкость разрушения силицидных покрытий проводили определение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} путем нагружения покрытия индентором для измерения твердости и регистрации критической нагрузки P_k , приводящей к разрушению края участка покрытия вблизи выреза в нем.

Проведенные исследования показали, что термоциклирование не приводит к существенному снижению трещиностойкости силицидных покрытий.

На рис.2 показаны температурные зависимости стрелы прогиба f образцов системы графит (основа)-силицидный слой (SiC) (система 2).

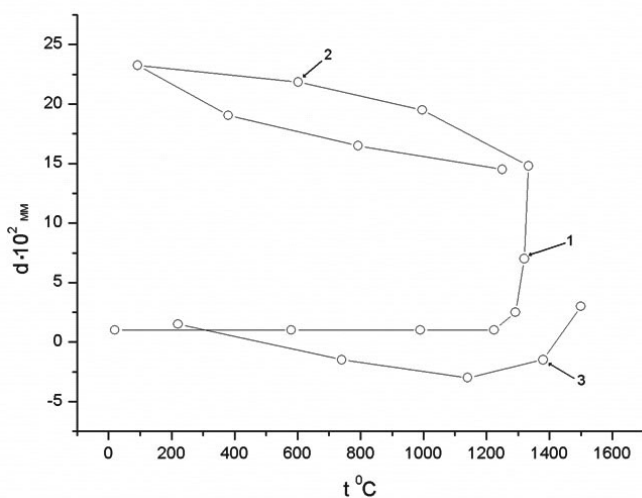


Рис.2. Температурная зависимость стрелы прогиба f в системах: 1 - графит-карбид кремния (точки 1 - нагрев; 2 - охлаждение); 2 - графит-газофазный вольфрам (точки 3 - нагрев)

На основу из графита наносили слой кремния чистотой 99,99%. Использовали графит марки АРВ. При повышении температуры выше температуры $\sim 1200^\circ\text{C}$ сильно увеличиваются напряжения сжатия σ_+ (точки 1). Это может определяться образованием фазы SiC с увеличением объема. При охлаждении и термоциклировании в интервале температур $\sim 20 \dots 1300^\circ\text{C}$ изменение напряжений значительно меньше (точки 2). На рис.2 точки 3 относятся к системе

фторидный вольфрам (покрытие)-графит (основа), (система 3, W-C). Как видно из рис.2 температурная зависимость стрелы прогиба f у системы 3 значительно отличается от температурной зависимости f у системы 2 (графит-Si). Такие температурные зависимости напряжений могут свидетельствовать о том, что температура начала термического взаимодействия в системе 3 (W-C), или температура интенсивного образования соединения WC выше, чем у системы 2 (Si-C). При этом величина напряжений в системе 3 определяется, в основном, разностью КТР W и графита, и в меньшей мере влияют напряжения, возникающие при образовании соединения WC на границе раздела основа-покрытие. Проведенные исследования адгезионной прочности $\sigma_{сн}$ показывают что, величина предельных напряжений σ_n в системе 3 при термоциклах в интервале температур $200 \dots 1500^\circ\text{C}$, в значительной мере определяется прочностью сцепления покрытий газофазного вольфрама с графитовой основой.

При получении систем с покрытиями с участием диффузионных процессов в условиях вакуума осаждением компонент из газовой фазы при пониженном давлении, при изучении влияния температур облучения необходимо учитывать много факторов в частности, изменения атомных связей, энтальпии образования соединений, вакансий, работу адгезии, энергию адсорбции, поверхностную энергию, фазовые превращения, термическое расширение, хрупкое разрушение и др.

Для таких характеристик известны различные зависимости, корреляционные соотношения, которые включают много величин, и представляет интерес определить наиболее существенные из них для рассматриваемых систем, материалов.

Можно показать, что некоторые указанные характеристики у ряда материалов можно оценить используя функции, которые аналогичны содержащимся в эффективном параметре P_{bi} [3,4], имеющем при упрощении вид:

$$P_{bi} = P_{b0} (C_1 Z_b + C_2 F_z(Z)) F_E(E_{vi}) \cdot F_d(d), \quad (2)$$

где P_{b0} – малоизменяющаяся величина; Z_b, Z – числа электронов связи и зарядовые числа атомов; $F_z(Z) \sim Z$, $F_E(E_{vi}) \sim E_i$; E_i – i -я энергия ионизации атомов, эВ [5]; $F_d(d) \sim 1/d$, d – межатомные расстояния; C_1, C_2 – коэффициенты, учитывающие вклад Z_b, Z .

Расчетные температуры плавления T_m^{th} и ряда соединений $A_m B_n$ вольфрама циркония (А) с галогенами (В) определяются выражением, в котором основной вклад составляющей

$$T_m^{th} \sim (P_{bi}^A \cdot P_{bi}^B)^{0,5},$$

где P_{bi}^A, P_{bi}^B относится к металлам (А) и галогенам (В) соответственно при $C_1=1, C_2=0$ в (1).

ВЫВОДЫ

Показано, что у систем на основе тугоплавких материалов вольфрам-силициды (1), графит-силициды (2), вольфрам-графит (3) при термоциклах сильно отличаются напряжения, связанные с обра-

зованием покрытий, поверхностных слоев, и напряжения, возникающие вследствие разности КТР покрытий и основы.

У систем 1 основное влияние на напряжения при термоциклировании определяется разностью КТР основы и покрытия.

У систем 2 напряжения, возникающие при образовании новой фазы, значительно превышают напряжения, возникающие вследствие разности КТР. У систем 3 при нагреве величина напряжений ограничена адгезионной прочностью покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В.Самсонов, Л.А.Дворина, Б.М.Рудь *Силициды*. М.: «Металлургия», 1979, 272 с.
2. В.Е.Иванов, Е.П.Нечипоренко, В.М.Криворучко, В.В.Сагалович. *Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы*. М.: «Атомиздат», 1974, 264с.
3. А.Д. Осипов. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов // *Порошковая металлургия*. 1992, № 7, с.88-91.
4. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др. *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С.Лундквиста и Н.Марча / Пер. с англ. М.: «Мир», 1987, 400 с.
5. *Свойства элементов*. В двух частях. Ч.1. *Физические свойства*: Справочник. М.: «Металлургия», 1976, 600 с.

ВПЛИВ ТЕРМОЦИКЛІВ НА НАПРУЖЕННЯ І ДЕФЕКТНІСТЬ В СИСТЕМАХ: ВОЛЬФРАМ-СІЛІЦИДИ, ГРАФІТ- СІЛІЦИДИ, ГРАФІТ-ВОЛЬФРАМ

О.Д. Осипов

Досліджено вплив термоциклів на напруження і дефектність в покриттях і поверхневих шарах в системах: вольфрам-сіліциди (1), графіт-сіліциди (2), графіт-вольфрам (3) у широкому інтервалі температур. Показано, що в системі 1 дефектність, що виникає в сіліцидних покриттях, визначається, в основному, напруженнями, що виникають внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення покриття і основи (напруження КТР). В системі 2 напруження, що виникають при утворенні нової фази значно перевищують напруження КТР.

THE INFLUENCE OF THERMOCYCLES ON THE STRESS AND DEFECT IN TUNGSTEN - SILICIDE, GRAPHITE-SILICIDE, GRAPHITE-TUNGSTEN SYSTEMS

A.D. Osipov

Studies were made in to the influence of the thermal cycles on the stress and defect structure in coatings and surface layers of tungsten-silicide (1), graphite-silicide (2), graphite-tungsten (3) systems in a wide range, of temperatures. It is shown that in system 1 the defect structure occurring in silicide coatings is mainly determined by stresses that result from the difference between the coefficients of thermal expansion of the coating and the substrate. In system 2 the stresses arising during formation of the new phase are substantially higher than the stresses due to thermal expansion.