

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ДОБАВОК РЕНИЯ В СЛОЯХ ФТОРИДНЫХ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.Д. Осипов, Б.М. Широков

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

Исследовано влияние температур осаждения и добавок рения во фторидных сплавах вольфрам-рений, осажденных при пониженном давлении $\sim 2 \cdot 10^3$ Па из фторидов, на их прочность, хрупкопластичный переход, адгезионную прочность, трещиностойкость. Показано, что добавки рения, введенные в вольфрам при совместном осаждении из газовой фазы их фторидов, приводят к повышению прочности при изгибе от ~ 340 МПа у вольфрама до ~ 800 МПа у слоев вольфрам-рений с содержанием рения $\sim 11\%$. Температура хрупкопластичного перехода T_x при этом снижается от ~ 600 до $\sim 200^\circ\text{C}$. Влияние температуры совместного осаждения T_{oc} слоев в интервале $\sim 450 \dots 650^\circ\text{C}$ выражено в меньшей мере.

Для получения многих материалов, используемых в ядерной энергетике, применяются методы осаждения из газовой фазы при пониженных давлениях с различным активированием процесса, которые позволяют удовлетворять высоким требованиям по чистоте, физико-механическим свойствам [1, 2].

Значительным достоинством методов осаждения из газовой фазы является возможность получать изделия сложной формы и покрытия из многих материалов, сплавов, соединений при относительно низких температурах с большой скоростью и плотностью, близкой к теоретической.

При этом можно получать сплавы и соединения однородные в нанобъемах.

На характеристики материалов, осаждаемых из газовой фазы, могут влиять много факторов, таких как температура получения, давление, концентрации компонент, параметры потока, аппаратное оформление и другие [1- 3].

Газодинамика потока компонент влияет на однородность свойств осадков и зависит от формы, размеров подложки, конфигурации реакционной камеры.

При получении многих соединений из газовой фазы возникают значительные трудности, связанные с различной зависимостью скорости осаждения компонент от давления, температуры, концентрации компонент, водорода.

Одними из важных и перспективных материалов для многих областей науки и техники являются сплавы вольфрама с рением, которые получают путем водородного восстановления их фторидов при пониженных температурах и давлениях [1, 2].

Известно много работ по изучению влияния условий получения разных добавок на свойства таких сплавов [1- 3].

В то же время многие свойства покрытий, сплавов вольфрам-рений с различной концентрацией рения, полученные при совместном осаждении компонент из газовой фазы фторидов, влияние на них условий осаждения недостаточно исследованы.

Целями данной работы является изучение влияния условий совместного осаждения из газовой

фазы фторидов вольфрама и рения при пониженном давлении, добавок рения на прочностные свойства, хрупкопластичный переход конденсатов, их адгезионную прочность.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ФТОРИДНЫХ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ

Эксперименты по осаждению вольфрамовых и вольфрам-рениевых конденсатов проводились при давлении в реакционной камере $\sim 2 \cdot 10^3$ Па, незначительном расходе водорода ~ 45 л/ч и соотношении $\text{H}_2: \text{MeF}_6 = 10:1$.

Чисто вольфрамовые осадки получали при подаче в качестве металлосодержащего газа WF_6 .

Конденсаты с содержанием рения $\sim 3\%$ осаждались из газовой фазы $97\% \text{WF}_6 + 3\% \text{ReF}_6$.

Вольфрам-рениевые сплавы с содержанием Re более 10% получали из газовой фазы, содержащей $88\% \text{WF}_6$ и $12\% \text{ReF}_6$.

Анализ полученных данных показывает, что скорость осаждения чистого вольфрама и вольфрама с небольшой добавкой рения практически совпадает, а скорость осаждения вольфрам-рениевого сплава с содержанием рения более 10% выше во всем исследуемом диапазоне температур.

Изменение температуры влияет только на скорость осаждения вольфрама и практически не влияет на скорость осаждения рения.

Это связано с тем, что коэффициент конденсации молекул ReF_6 очень высок и восстановление его происходит очень быстро.

Поэтому скорость роста слоя рения существенно зависит от доставки ReF_6 к поверхности осаждения.

Максимальная скорость роста при совместном осаждении вольфрама и рения значительно выше, чем скорость осаждения чистого вольфрама в этих условиях.

Микроструктура осадков чистого и малолегированного вольфрама типичная для газофазных материалов – столбчатая, размеры зерен практически одинаковы по всему осадку.

У осадков, полученных из газовой фазы состава $\text{H}_2 + (88\% \text{WF}_6 + 12\% \text{ReF}_6)$ при температуре осаждения $T_{oc} = 550^\circ\text{C}$, наблюдается нарушение столб-

чатости, границы изрезаны, но микроструктура остается одинаковой на всех участках подложки.

Для конденсатов, полученных при других температурах, сохраняется однородность.

Микротвердость, размер зерен практически одинаковы для сплавов, полученных на разных подложках. Плотность конденсатов $\sim 19,16 \dots 19,38$ г/см³.

При получении сплавов вольфрам-рений с высоким содержанием рения более $\sim 9\%$ возникает фаза, близкая по составу к W_3Re . Эта фаза возникает от сплава богатых вольфрамом, но она отличается от твердого раствора рения в вольфраме в области, богатой вольфрамом (β -фаза, А-15).

Микротвердость такой фазы значительно выше, чем β -фаза.

Анализ работ по получению вольфрам-рениевых сплавов с высоким содержанием рения показывает, что фаза А-15 является метастабильной, и при температуре выше ~ 1300 °С эта фаза превращается в $\beta + \sigma$ [1, 2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

ХРУПКОПЛАСТИЧНОГО ПЕРЕХОДА

У конденсатов, осажденных из газовой фазы разного состава, определялись прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$) и температура хрупкопластичного перехода T_x . Эти величины измеряли на образцах, осажденных на цилиндрических и плоских подложках при температурах 450, 550, 650 °С.

Испытание механических свойств образцов проводили на вакуумной разрывной машине конструкции ХФТИ. Измерение прочности $\sigma_{изг}$ проводили при изгибе по схеме трехточечного нагружения.

Образцы подвергались шлифовке и электрополировке. При испытании цилиндрических образцов прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ определяется формулой:

$$\sigma_{изг} = \frac{8PL}{\pi d^3}, \quad (1)$$

где P – нагрузка, L – расстояние между опорами, d – диаметр образца.

Точность определения прочности $\sim 5\%$. Температуру хрупковязкого периода T_x определяли при изгибе образцов по схеме трехточечного нагружения, скорость движения нагружающего захвата ~ 2 мм/мин. Образцы нагревались печью сопротивления в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Температуру измеряли термопарой В-ВР 5/20. Использовали образцы прямоугольной формы с размерами $(2 \dots 4) \times 3 \times 30$ мм и цилиндрической – диаметром 3 мм, длиной 30 мм. За величину T_x принимались температура, при которой угол изгиба α образца до разрушения составлял $\sim 45^\circ$.

Проведенные исследования показали следующее. Температура осаждения и форма подложки мало влияет на прочность конденсатов. Так $\sigma_{изг}$ при 20 °С для чистого вольфрама находится в пределах $\sim 330 \dots 410$ МПа для всех температур осаждения на подложки цилиндрической и плоской форм. Прочность и пластические характеристики фторидного

вольфрама значительно улучшаются при внесении добавок рения.

Для вольфрама с добавками 3% Re $\sigma_{изг} \sim 750 \dots 810$ МПа, для вольфрама с добавками 11% Re $\sigma_{изг} \sim 710 \dots 920$ МПа.

При добавке 3% Re прочность при изгибе возрастает в среднем примерно в 2 раза.

Температура хрупкопластичного перехода T_x снижается от $\sim 550 \dots 680$ °С у вольфрама до $\sim 180 \dots 220$ °С при добавлении $\sim 3\%$ Re.

Увеличение добавок рения приводит к дальнейшему улучшению прочности и пластических свойств, но в меньшей мере.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ

При нанесении покрытий на различные подложки, в частности вольфрам-рениевые, на химически активные материалы, одним из основных факторов, определяющих возможности использования изделий, их надежность, является адгезионная прочность покрытий.

Добавки рения могут приводить как к изменению прочностных и пластических свойств покрытий, так и к их адгезии.

При этом возможно также влияние добавок в реакционной камере, примесей на границах раздела основа-покрытие и между слоями в покрытиях, напряжений в них и др.

При осаждении покрытий из газовой фазы, изменении параметров процесса возможно образование ряда слоев, разделенных прослойками, в которых отличаются структура, содержание компонентов примесей.

В связи с этим необходимо изучение адгезионной прочности покрытий, учет возможного влияния различных неоднородностей, состояния границы раздела.

Покрытия, получаемые осаждением из газовой фазы могут значительно отличаться по физико-механическим свойствам, структуре, толщине, что затрудняет применение известных методов определения адгезионной прочности. С целью повышения надежности, расширения возможностей испытаний использована методика определения адгезионной прочности покрытий, которые значительно отличаются по физико-механическим свойствам, структуре, толщине. Суть методики в следующем.

В покрытии выполняют вырезы до границы раздела основа-покрытие так, что выделяется участок, имеющий размеры параллельные основе и близкие к толщине покрытия. К выделенному участку покрытия прикладывают нагрузку сдвига P_c с помощью резца, который вводится в вырезы. Определяют критическую нагрузку P_{ck} , которая приводит к разрушению выделенного участка покрытия. По критической величине нагрузки P_{ck} , отнесенной к площади S_k выделенного участка, определяют прочность сцепления $\sigma_{сц}$ покрытия с основой при сдвиге.

Проведенные исследования показали следующее. У покрытий вольфрам-рений с содержанием рения ~3...11%, осажденных при 450, 550, 650 °С на подложки из вольфрама, прочность сцепления $\sigma_{сч}$ находится в пределах ~10...30 МПа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ КОНДЕНСАТОВ

Возможности использования изделий и покрытий при получении их методом осаждения из газовой фазы во многих случаях в большей мере определяются их вязкостью разрушения.

Для определения характеристики вязкости разрушения, трещиностойкости – критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} тонких слоев, покрытий используются методики, основанные на вдавливании в поверхность индентора для измерения твердости и регистрации длин трещин, образующихся вблизи отпечатка индентора при приложенной нагрузке P_k .

Проведенные исследования показали, что методики, основанные на вдавливании индентора в поверхность, не позволяют определить трещиностойкость фторидных покрытий вольфрам-рений, которые имеют повышенную вязкость разрушения.

В связи с этим для оценки значений K_{Ic} использовали методику испытаний образцов с надрезом в средней части при трехточечном нагружении. Значение K_{Ic} определяется известным выражением:

$$K_{Ic} = \frac{3P_k \cdot l^{0.5}}{2hb^2} \cdot F(\alpha), \quad (2)$$

где L – расстояние между опорами; h , b – ширина и толщина образца; l – длина выреза в образце; P_k – критическая нагрузка; $\alpha=l/b$,

$$F(\alpha) = 1,93 - 3,07\alpha + 14,53\alpha^2 - 25,1\alpha^3 + 25,8\alpha^4.$$

Величину K_{Ic} определяли на образцах, имеющих размеры ~3×4×30 мм.

Вырез в средней части образца выполняли на электроискровой машине, глубина выреза ~1 мм, ширина 0,2 мм, радиус закругления в вершине выреза ~ 0,06 мм. У образцов W-3%Re величина K_{Ic} имеет значение ~ 8...12 МПа·м^{1/2}.

ВЫВОДЫ

Совместным осаждением из газовой фазы при пониженном давлении и при водородном восстановлении фторидов вольфрама и рения получены слои сплавов вольфрам-рений больших размеров, имеющие плотность, близкую к теоретической, высокую прочность, низкую T_x . Показано, что введение добавок рения ~3...11% приводит к значительно большему повышению прочности и снижению T_x , чем изменение температуры совместного осаждения сплавов.

Адгезионная прочность слоев вольфрам-рений, осажденных на вольфрам, имеет значение ~10...30 МПа. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} у образцов W-3%Re ~8...12 МПа·м^{1/2}.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Красовский и др. *Фторидный процесс получения вольфрама*. М.: «Наука», 1981, 260 с.
2. В.Е.Иванов, Е.П.Нечипоренко, В.М.Криворучко, В.В.Сагалович. *Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы*. М.: «Атомиздат», 1974, 264 с.
3. Ю.В.Лакоткин, А.И.Красовский. Закономерности осаждения сплавов W-Re из смеси их гексафторидов с водородом // *Металлы*, 1982, №3, с.27-31.

ВПЛИВ УМОВ ОДЕРЖАННЯ І ДОМІШКІВ РЕНІЮ У ПРОШАРКАХ ФТОРИДНИХ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМ-РЕНІЙ НА ЇХ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

О.Д. Осипов, Б.М. Широков

Вивчено вплив температур осадження і домішків ренію у фторидних сплавах вольфрам-рений, осаджених при низькому тиску ~2·10³ Па із фторидів на їх міцність, крихкопластичний перехід, адгезійну міцність, тріщиностійкість. Показано, що домішки ренію, додані до вольфраму при спільному осадженні із газової фази їх фторидів, приводять до підвищення міцності при згинанні від ~340 МПа у вольфраму до ~800 МПа у прошарках вольфрам-рений з вмістом ренію. Температура крихкопластичного переходу T_x при цьому знижується від ~600 до ~200 °С. Вплив температури спільного осадження $T_{ос}$ прошарків в інтервалі ~450...650 °С виражено в меншій мірі.

THE INFLUENCE OF PRODUCTION CONDITIONS AND RHENIUM ADDITIONS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF FLUORIDE TUNGSTEN-RHENIUM ALLOYS

A.A. Osipov, B.M. Shirokov

Studies were made into the influence of deposition temperature and rhenium additions on the strength, brittle-to-ductile transition, adhesive strength of fluoride tungsten-rhenium alloys, which were produced by deposition of respective fluorides at a reduced pressure of ~ 2·10³ Pa. It is shown that rhenium additions introduced into tungsten at vapor-phase codeposition of Re/W fluorides lead to the increase in the bending strength from ~340 MPa of tungsten up to ~800 MPa of tungsten-rhenium layers that include about 11% of rhenium. The brittle-to-ductile transition temperature T_x decreases in this case from ~ 600 °C down to ~200 °C. The influence of the codeposition temperature T_{dep} in the 450...650 °C range is less pronounced.