

化学气相沉积钨管开裂原因分析

马捷, 蒙丽娟, 魏建忠, 王从曾

(北京工业大学 材料学院, 北京 100124)

摘要: 采用切环测量法及 X 射线应力分析方法对化学气相沉积制备的开裂钨管进行测量与分析。结果表明, 在钨管内表面较大残余拉应力作用下, 裂纹萌生于钨管内表面两个邻近柱状晶的晶界, 沿柱状晶的晶界向钨管外壁扩展; 钨管外表面存在较大的残余压应力对裂纹的继续扩展起阻碍作用。

关键词: 化学气相沉积; 钨管; 开裂; 残余应力

中图分类号: TG174.444;TG146.411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)01-0029-04

Cracking Causes Analysis of CVD Tungsten Tube

MA Jie, MENG Li-juan, WEI Jian-zhong, WANG Cong-zeng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: Cracked tungsten tubes prepared by chemical vapor deposition were investigated by ring machine cutting method and X-ray stress analysis system. The results showed that crack initiating at two neighboring columnar crystal grain boundaries of the internal surface with the action of large residual tensile stress in the internal surface of the tungsten tube, and the propagation expended from columnar crystal grain boundaries to the outer surface of the tungsten tube. The existence of a large residual compressive stress on the outer surface of tungsten tube can arrest propagating cracks.

Key words: CVD; tungsten tube; cracking; residual stress

0 引言

钨是典型的难熔稀有金属, 具有高熔点 (3410 ± 20 °C)、高熔化热 (2.55×10^5 J/kg)、高硬度、高弹性模量 (390~410 GPa), 具有优异的导电性能、良好的导热性和比较稳定的化学性能。钨及其制品, 以其独特的性能已广泛应用于宇航、核电、兵器、化工、电子电器、电光源、电真空、冶金、仪器仪表、耐火纤维及机械制造等行业^[1]。

由于钨的熔点高, 密度高达 19.3 g/cm^3 , 耐磨性好, 硬度高, 脆性大, 一般铸锻工艺难以加工成型。目前钨制品成型方法多采用粉末冶金的办法。但粉末冶金所得钨制品组织不够致密, 而且受到产品尺寸和形状的限制, 无法制备薄壁、复杂形状的制品。化学气相沉积 (CVD) 技术是制备纯钨制品的重要方法^[2]。20世纪80年代末, 国外已有采用CVD技术制备高致密度、高纯度金属钨制品的研究报告^[3],

但在应用方面的研究较少^[4]。近年来, 国内大量开展了CVD制备钨涂层的工艺、组织、结构及性能方面的研究^[5-7], 但CVD钨制品产业化研究还处于起步阶段, 尤其在质量控制方面的研究还比较少。在CVD法沉积制备异型钨制品时, 一些沉积制品中存在裂纹的问题及其控制方法, 仍未见报道。因此, 开展相应钨制品开裂原因分析与研究, 对CVD法沉积制备异型钨制品产业化具有现实的意义。

1 钨管的制备

试验中钨管的沉积采用难熔金属氟化物 WF_6 为反应源气体, 分别恒温加热至 500、600、700 °C 气化与 H_2 混合后通入自制的化学气相沉积室, 在紫铜管基体上发生化学气相沉积反应。还原生成的难熔金属钨原子通过在沉积基体表面的聚集形核以及晶核长大, 形成难熔金属钨沉积层。试验结束后, 用浓硝酸将铜基体溶掉, 获得沉积层厚度均匀、表面平整光滑的钨管。外径分别为 8、10、12、14、

收稿日期: 2010-09-09; 修回日期: 2010-12-24

作者简介: 马捷(1963—), 男(汉), 北京市人, 教授, 博士。

30 mm, 沉积时间为2 h, 壁厚约2 mm, 钨管实物照片如图1所示。



图 1 沉积的钨管实物照片

Fig.1 Practicality picture of CVD W tube

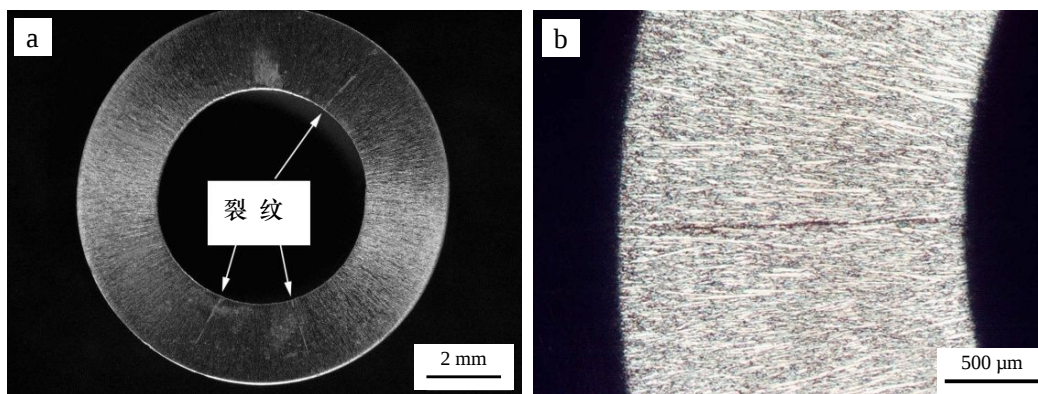
由于沉积后续冷却过程控制不当, 在去除沉积基体或经过去应力退火后, 沉积表面将产生垂直于钨管轴向方向的横向裂纹, 如图 2。

沉积工艺试验研究过程中, 部分沉积工艺获得样品经金相制样通过低倍观察发现有如图3(a)、图3(b)所示裂纹。裂纹开始于钨管内表面低凹处(图4(a)), 裂纹沿着柱状晶晶界向钨管外壁扩展(图4(b))。



图 2 钨管开裂位置及裂纹形貌

Fig.2 The crack position and appearance of the sample

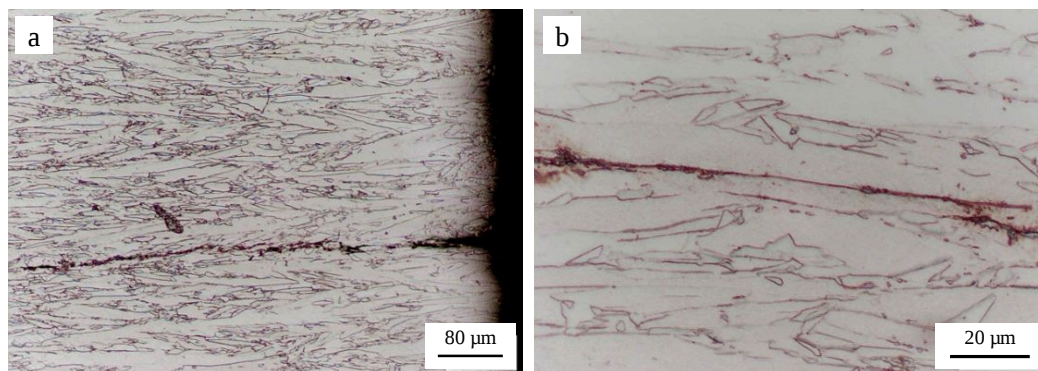


(a) 钨管截面裂纹宏观照片

(b) 钨管截面裂纹形貌

图 3 抛光及腐蚀后炉管截面的宏观组织

Fig.3 Cross-section macrostructure of W tube after brighten and etched



(a) 钨管内表面裂纹

(b) 裂纹沿晶界扩展

图 4 钨管光学裂纹形貌

Fig.4 Optical microscopy crack of tube

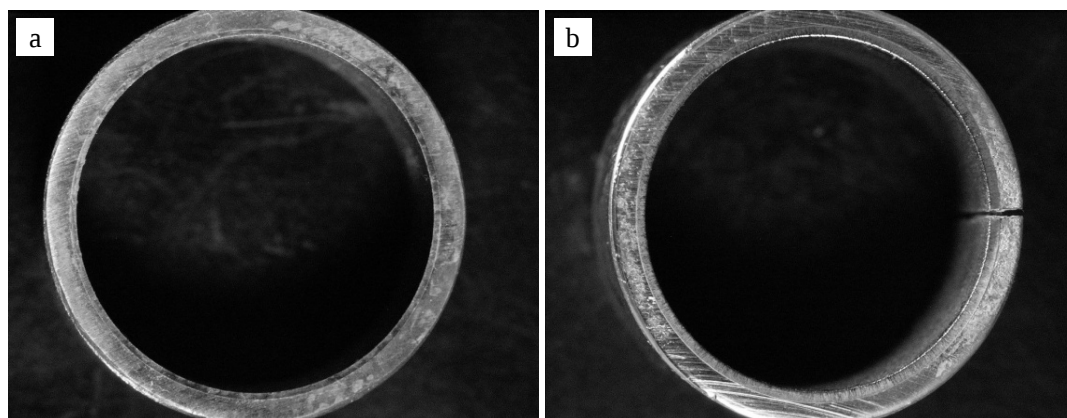
2 钨管残余应力试验结果及分析

化学气相沉积钨管内存在较大的残余应力，其存在不但对沉积制备钨管力学性能产生很大影响，也是沉积制备钨管在沉积过程、后续处理及使用过程中产生裂纹的原因。研究工作通过切环测量法及X射线衍射残余应力法对沉积制备钨管残余应力状态进行测量与分析。

切环法是有损检测残余应力的方法之一，通过测量切环前后的应变变量来测量残余应力，可以从整体上反映残余应力的平均分布状况。沉积样品经线切割取样、金相试样制备、宏观照相以及1150℃真空退火。沉积完成的试样经过取样去除沉积基体后的钨管宏观截面如图5(a)。取样后用线切割沿试样轴向切口后的宏观截面如图5(b)，切口宽度为160 μm。不同工艺沉积钨管测试及应力计算结果如

表1。测量计算结果表明，化学气相沉积制备钨管沿圆周方向存在残余压应力。残余应力大小随沉积工艺温度升高而降低；随沉积制备钨管管径加大而降低。试验对比同一钨管制备切环试样未去除铜基体切口（如图6(a)）与经腐蚀去除铜基体后切口（如图6(b)）宽度。其结果显示，去除沉积基体后切口宽度显著减小。测试分析表明铜基体膨胀系数大于沉积钨，其在后续冷却过程中的收缩大于钨管，是钨管内存在较大残余应力的主要原因。

沉积制备的Φ12 mm钨管的X射线残余应力测量结果见表2。可以看出钨管外表面沿管轴向、切向都残留压应力，沿管径方向残留拉应力。经1150℃真空退火处理后残余应力值下降，应力状态发生变化。钨管外表面沿管轴向、切向、径向均保留一定残余拉应力。

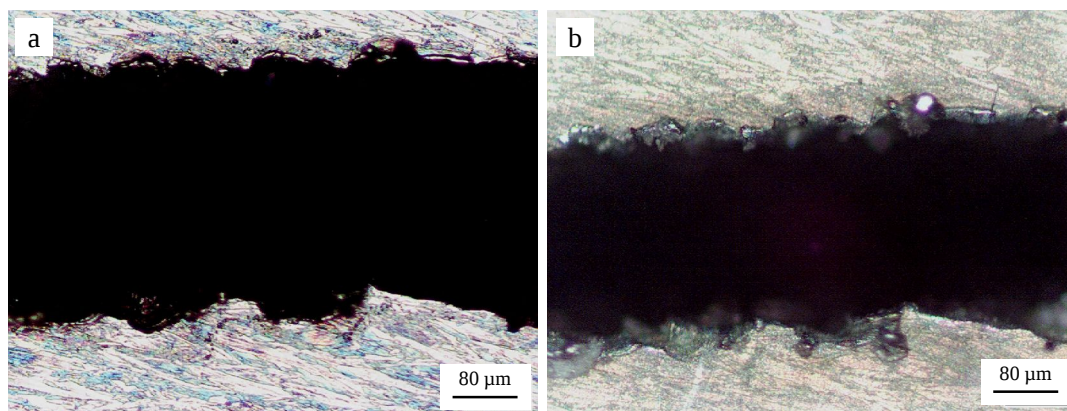


(a) 原始试样宏观截面图

(b) 宏观切口截面图

图5 机加切环法测试 CVD 钨管残余应力的截面照片

Fig.5 Cross-section photos of residual stress of CVD W tube tested by ring machine cutting method



(a) 原始微观切口

(b) 腐蚀基体后的微观切口

图6 机加切环法测试 CVD 钨管残余应力的切口照片

Fig.6 Incision-section photos of residual stress of CVD W tube tested by ring machine cutting method

表 1 机加切环法测量残余应力结果
Table 1 The residual stress examined by ring machine cutting method

样品 直径 Φ	温度 / $^{\circ}\text{C}$	原始直径 D_1/mm	腐蚀后直 径 D_2/mm	直径增 量 δ/mm	残余应力 / MPa
10	500	10.0	9.936	-0.064	-835
10	600	10.0	9.948	-0.052	-678
10	700	10.0	9.961	-0.039	-509
14	500	14.1	14.015	-0.085	-787
14	600	14.1	14.060	-0.040	-372
14	700	14.1	14.068	-0.032	-296

表 2 $\Phi 12\text{ mm}$ 钨管 X 射线衍射法测量残余应力结果(MPa)
Table 2 The results of residual stress measured by XRD on $\Phi 12\text{ mm}$ W tube (MPa)

应力 方向	处理温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$		处理温度 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	退火前	退火后	退火前	退火后
轴 向	-292	155	-677	150
切 向	-635	201	-337	137
径 向	563	37	212	638

3 裂纹原因分析

由于沉积终了冷却过程铜基体收缩造成与之紧邻的钨产生不均匀变形以及残余应力后续释放使得沉积表面产生裂纹。随着向钨管内部深入变形量减小，直至仅发生弹性变形。去除铜基体后，管内部弹性变形的逐渐释放将使表面应力状态发生改变，残余压应力减小甚至变为残余拉应力。当残余拉应力超过其自身强度时将在沉积制品表面产生横向裂纹。沉积基体收缩造成沿轴向产生残余应力普遍存在，避免制品在后续处理、使用中形成表面横向裂纹应从以下方面加以控制：① 降低沉积终了后冷却速度，对于大尺寸、壁厚、形状复杂易产生应力集中的制品沉积制备过程尤为重要。② 基体厚度要均匀并尽可能薄，以减小冷却过程变形应力。③ 选择与基体膨胀系数接近的基体材料，以降低沉积制品内残余应力。④ 基体去除过程腐蚀速度要慢，并尽量避免腐蚀不均匀。⑤ 退火处理升温过程一定要缓慢，以有利于沉积制品内应力的缓慢释放。

钨管内壁存在纵向裂纹与内壁沉积方式及工艺过程控制不当相关。在内壁沉积过程中，通过外壁加热将基体加热至沉积工艺温度。沉积终了冷却过程中，处于加热炉中的外壁降温速度相对缓慢，

管内壁由于不断通入氢气而迅速降温。冷却过程气体通入量大、冷速过快造成管内壁收缩产生拉应力，是钨管沿内表面开裂的根本原因。密排面生长晶粒晶界处应力集中使得这些部位成为易产生裂纹部位，如图7所示。钨管截面沿径向定向生长柱状晶组织，使得已形成裂纹迅速沿晶界向内扩展。

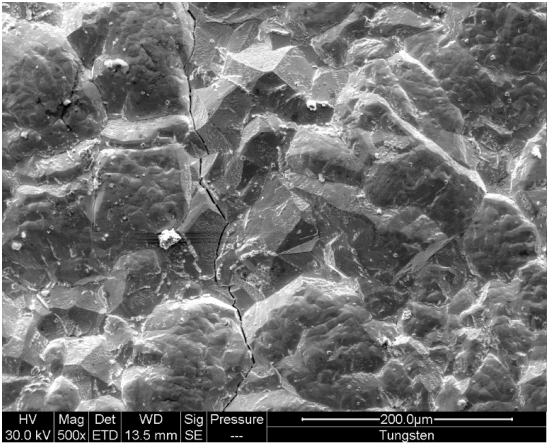


图 7 钨管内表面裂纹 SEM 形貌
Fig.7 Inner surface crack SEM appearance of CVD W tube

4 结 论

- (1) 化学气相沉积制备钨管沿圆周方向存在残余压应力。残余应力大小随沉积工艺温度升高而降低，随沉积制备钨管管径加大而降低。
- (2) 化学气相沉积制备钨管内存在较大的残余应力。经退火处理后残余应力值下降，应力状态发生变化。
- (3) 化学气相沉积制备钨管内表面低凹处萌生裂纹，裂纹沿着柱状晶晶界向钨管外壁扩展。

参考文献:

[1] 常靖华. 化学气相沉积法制备钨耐磨导电涂层工艺及应用研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2007.
[2] 孙红婵, 李树奎, 侯岳翔, 等. CVD-W 晶粒取向和晶界结构的 EBSD 研究 [J]. 中国体视学与图像分析, 2007, 12(4): 286-288.
[3] 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.
[4] 马捷, 常靖华, 王从曾, 等. 化学气相沉积钨铍工艺研究 [J]. 中国表面工程, 2007, 20(6): 19-24.
[5] 马捷, 刘玮玮. CVD 温度对钨沉积层组织性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(5): 21-25.