

05.1

© 1991

ХРУПКОПЛАСТИЧНЫЙ ПЕРЕХОД У СИЛИЦИДОВ  
ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

А.Д. С с и п о в

Соединения тугоплавких металлов с кремнием широко используются как жаро-, коррозионностойкие покрытия [1], а также в микроэлектронике [2]. Однако возможности их использования значительно ограничиваются вследствие хрупкого разрушения, малой пластичности таких материалов.

Физико-механические свойства силицидов существенно зависят от условий их получения. В частности, силициды  $MoSi_2$ ,  $WSi_2$ , полученные методом вакуумного силицирования металлов, значительно в меньшей мере подвержены крупному разрушению при окислении, чем полученные методом горячего прессования, литья и др. [3]. Такие силициды имеют высокую чистоту, малую пористость. Механические свойства их, однако, мало изучены.

Ранее исследовалось хрупкое разрушение силицидных покрытий в системах металл-покрытие при различных условиях нагружения [3]. В данной работе продолжены исследования хрупкопластичного перехода (ХПП) у силицидов, полученных методом вакуумного силицирования, изучены температурные зависимости упругой и пластической деформаций. Рассмотрены также факторы, которые могут определять ХПП у силицидов и других материалов, имеющих значительную долю ковалентной составляющей межатомной связи.

Для исследований использовались образцы силицидов размером 0.2–0.5 x 10 x 20 мм, полученные путем диффузионного насыщения кремнием пластин металлов на всю толщину в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Торр при температурах 1200–1300 °С. Содержание примесей  $< 0.05\%$ , плотность и стехиометрический состав близки к теоретическим значениям, текстура слабо выражена. Исследование ХПП, температурной зависимости предела текучести, пластической и упругой деформаций проводилось при чистом изгибе. Модуль упругости  $E$  определялся статическим методом с точностью  $\sim 5\%$ .

Температура хрупкопластичного перехода  $T_x$ , определенная по предельной пластической деформации, углу изгиба до разрушения, у силицидов изменяется в широких пределах, в частности, у  $MoSi_2$   $\sim 1200 - 1700$  °С в зависимости от скорости деформирования. При этом в определенном интервале температур наблюдается сильное изменение скорости пластической деформации, упругих свойств, предела текучести. На рис. 1 показана температура зависимость модуля упругости  $E$  у  $MoSi_2$  (1),  $WSi_2$  (2),  $WSi_2$  (3) и предела текучести  $\sigma_{0.02}$  у  $WSi_2$  (4) и  $YSi_2$  (5), полученных

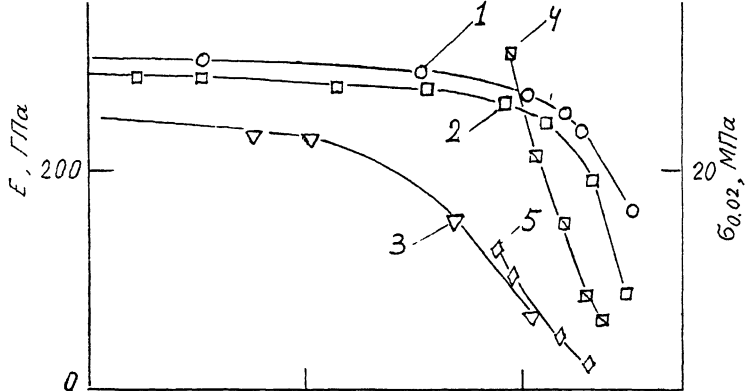


Рис. 1. Температурная зависимость: модуля упругости  $E$ : у 1 -  $MoSi_2$  (1), 2 -  $WSi_2$  (2), 3 -  $VSi_2$  (3); предела текучести  $\sigma_{0.02}$  у  $WSi_2$  (4),  $VSi_2$  (5).

методом вакуумного силицирования. Значения  $E$  у исследованных  $MoSi_2$ ,  $WSi_2$  меньше, чем у полученных спеканием [4]. Температуры сильного изменения предела текучести соответствуют  $0.6-0.7 T_{пл}$ . Как видно из рис. 1, вблизи этих температур также сильно изменяется модуль упругости силицидов.

На ХПП могут влиять много факторов, связанных, в частности, с изменением межатомного взаимодействия, влиянием на движение дислокаций различных препятствий, барьеров, примесей, структуры, и др. [5]. Известен ряд выражений, определяющих ХПП, установлены корреляции для оценки склонности к хрупкому разрушению различных материалов [5, 6]. Представляет интерес выяснить наиболее существенные факторы, определяющие температуру ХПП у силицидов.

При рассмотрении ХПП с учетом влияния атомных характеристик полуэмпирически получено выражение, определяющее температуру сильного изменения напряжений течения  $T_K$  у силицидов и ряда других материалов, имеющих значительную долю ковалентной составляющей межатомной связи, в виде:

$$T_K = A [D(Z_3 J_i)^{2/3} + LF]. \quad (1)$$

Для исследованных материалов  $F = Z_{эф}^{2/3} \left( \frac{L_0}{l_i} \right)^2$ , где  $Z_{эф}$  - эффективное число электронов связи, которое определяется валентностью элементов, или, в случае соединений  $M_m X_n$ , выражением:

$$Z_{эф} = \frac{m Z_m + n Z_n}{m + n}, \quad (2)$$

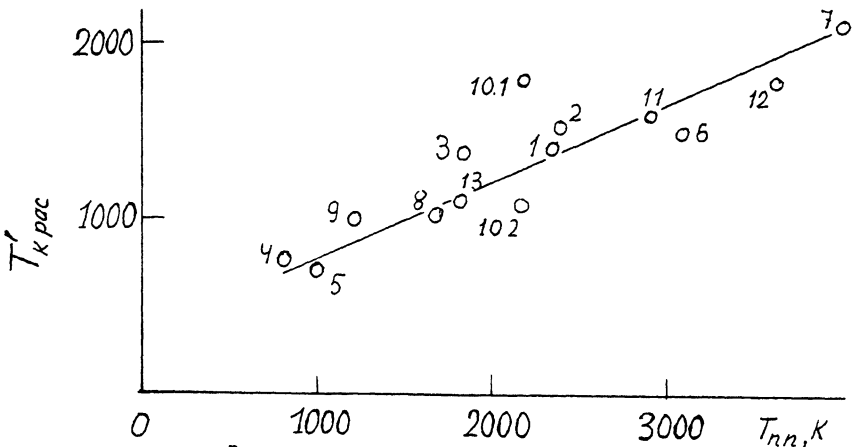


Рис. 2. Связь  $T_{к\text{ рас}}^I$  с  $T_{пл}$  у 1 -  $MoSi_2$ , 2 -  $WSi_2$ , 3 -  $VSi_2$ , 4 -  $Cu_3Si$ , 5 -  $Cu_5Si$ , 6 -  $SiC$ , 7 -  $C$ , 8 -  $Si$ , 9 -  $Ge$ , 10.1 -  $Cr$  ( $Z_{эф}=6$ ), 10.2 -  $Cr$  ( $Z_{эф}=3$ ), 11 -  $Mo$ , 12 -  $W$ , 13 -  $Fe$ .

$l_0 = 0.124$  нм. В случае элементов:  $z_i = 0.62 V_a^{1/3}$ , где  $V_a$  - атомный объем элементов [7],  $J_i = \frac{J_{z+1}}{J_0}$ , где  $J_{z+1}$  - ( $Z_{эф}+1$ )-й потенциал ионизации атомов [8],  $J_0 = 1$  эВ,  $Z_3$  - заряд ядер элементов.

В случае соединений используются усредненные значения  $J_{z+1}$ ,  $Z_3$ , которые определяются аналогично (2), и средний объем атомов в соединениях [9]. Величина  $A$  включает некоторые структурные факторы, при этом принимается, что  $A \approx const = 1$  К, где К - градус Кельвина.  $D$ ,  $L$  - численные постоянные, равные соответственно 1, 2 и 600.

В таблице представлены значения  $T_{к}$ , рассчитанные по (1), и экспериментальные данные у силицидов и других материалов с ковалентной составляющей межатомной связи [5, 6, 10-12]. Для  $Cu_3Si$ ,  $Cu_5Si$  использованы средние значения  $l_i$ , вычисленные аналогично (2). В выражении (1) можно выделить температуры  $T_{к\text{ рас}}^1$  и  $T_{к\text{ рас}}^2$ , рассчитанные для случаев, соответственно, когда  $F \neq 0$  и  $F = 0$ .

Как видно из таблицы, имеется определенная корреляция величин  $T_{к\text{ рас}}^I$  и экспериментальных значений температур сильного изменения напряжений течения  $T_{к\text{ экс}}^I$  у силицидов,  $C$ ,  $Si$ ,  $Ge$ , а также у ряда металлов в области высоких температур  $0.6-0.8 T_{пл}$  [4-6, 10-12]. В случае  $Fe$  величина  $T_{к\text{ рас}}^I$  близка к температуре полиморфного превращения  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  [8]. Величина  $T_{к\text{ рас}}^I$  у

Т а б л и ц а

Экспериментальные и расчетные значения температур  
сильного изменения напряжений течения

№	Материал	$Z_{эф}$	$Z_i \cdot 10^{-1}$ нм	$J_{Z+1}$ , эВ	$T_{к рас}^1$ К	$T_{к рас}^2$ К	Примечание
					$T_{к экс}^1$ К	$T_{к экс}^2$ К	
1	$MoSi_2$	4.67	1.474	154.8	$\frac{1470}{1600-1700}$		Данная работа
2	$WSi_2$	4.67	1.475	154.5	$\frac{1550}{1600-1700}$		"
3	$VSi_2$	4.33	1.451	154.1	$\frac{1390}{1400-1500}$		"
4	$Cu_3Si$	1.75	1.412	56.9	$\frac{765}{753}$		[10]
5	$Cu_5Si$	1.5	1.457	44.7	$\frac{705}{823}$		"
6	$SiC$	4	1.35	279.4	$\frac{1510}{1200-1500}$		[12]
7	$C$	4	1.106	392	$\frac{2110}{1500-1700}$		[11]
8	$Si$	4	1.683	166.7	$\frac{1030}{1100}$		[5]
9	$Ge$	4	1.754	93.4	$\frac{1000}{800-900}$		"
10.1	$Cr$	6	1.419	161.1	$\frac{1800}{1000-1100}$	$\frac{300}{300-400}$	[5, 6]
10.2	$Cr$	3		51	$\frac{1090}{1000-1100}$	$\frac{140}{300-400}$	
11	$Mo$	6	1.549	131	$\frac{1640}{1450-1600}$	$\frac{370}{300-400}$	"
12	$W$	6	1.557	(130)	$\frac{1800}{1800-2000}$	$\frac{540}{500-700}$	"
13	$Fe$	3	1.410	56	$\frac{1120}{1183^*}$	$\frac{155}{200}$	"

\* Полиморфное превращение.

исследованных материалов также коррелирует с их  $T_{пл}$ , как это видно из рис. 2. Значения температур  $T_k^2$  рас близка к температурам сильного изменения напряжений течения  $T_k^2$  экс в области температур ХПП у рассматриваемых металлов [5, 6]. В случае Cr лучшее соответствие получено при  $Z_{эф} = 3$ .

Наблюдаемые корреляции могут свидетельствовать о том, что величины, использованные в (2), в значительной мере определяют ХПП, сильное изменение напряжений течения у силицидов и ряда других материалов, имеющих значительную долю ковалентной составляющей межатомной связи.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Ефименко Л.Н., Юрченко М.И. // Защита вольфрама от окисления при высоких температурах. М.: Атомиздат, 1968. 158 с.
- [2] Силициды тугоплавких металлов в технологии изготовления мощных приборов и ИС. // Экспресс-информация по зарубежной электронной технике. Вып. 18/19 (5180/5181) от 25/28 января 1991.
- [3] Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Змиий В.И. и др. // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 10. С. 1685-1688.
- [4] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986.
- [5] Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. // Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975. С. 316.
- [6] Разрушение. Т. 6. Разрушение металлов. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1976.
- [7] Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. Т. 1. М.: Мир. 1967.
- [8] Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. М.: Металлургия. 1976.
- [9] Матюшенко Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. М.: Металлургия. 1969.
- [10] Новиков И.И., Шашков Д.П. // ДАН СССР. 1965. Т. 164. № 2. С. 307-310.
- [11] Борисенко В.А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. Киев: Наукова думка. 1984. 212 с.
- [12] Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия. 1974. 232 с.

Поступило в Редакцию  
23 июля 1991 г.