

УДК 538.951

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФТОРИДНОГО ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА НА СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОВЫХ САМОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОПИТКИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. Т. Н. Букатин^{1,*}, Д. Ю. Карпенков¹, В. В. Душик², Д. В. Тен¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук», Москва, Россия

* E-mail: bukatin.t@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучено влияние параметров процесса химической инфильтрации из газовой фазы порошка вольфрама на глубину его пропитки, механические свойства и плотность полученных заготовок. Обнаружено, что глубина пропитки зависит от скорости осаждения вольфрама из газовой фазы, а максимальная прочность на изгиб достигается на образце, полученном при температуре 450 °С и давлении газа 133 мбар. Метод химической пропитки из газовой фазы перспективен для разработки технологии аддитивного формирования деталей из вольфрама и композитов на его основе.

Ключевые слова: вольфрам, химическое осаждение из газовой фазы, химическая пропитка из газовой фазы

DOI: 10.31857/S0367676524050112, **EDN:** OWWIZF

ВВЕДЕНИЕ

В неустанным стремлении к прогрессу в будущих энергетических системах и оптимизации рентгеновского и лазерного оборудования на первый план научных исследований выходит необходимость в разработке технологий, направленных на производство необходимых для этого материалов [1]. Значительное место в этом поиске занимают методы получения материалов на базе тугоплавких систем, в частности на основе вольфрама, который обладает рядом уникальных характеристик, в том числе высокой температурой плавления и прочностью при высоких температурах [2]. Эти свойства определили его широкое применение в промышленности в качестве термостойкого и высокотемпературного защитного материала для электронных вакуумных устройств, высокотемпературных термопар, обращенных к плазме элементов в термоядерных реакторах и других применений в топливно-энергетическом комплексе [3–11].

При использовании вольфрама и материалов на его основе в качестве конструктивных компонентов к ним предъявляется ряд требований, в числе которых высокая теплопроводность, прочность и стабильность при высоких температурах, а также высокая температура рекристаллизации.

Оксидно-дисперсионное упрочнение, как метод упрочнения сплавов, позволяет снизить плотность материала по сравнению с чистым вольфрамом, повышая при этом его прочность. Однако следует отметить, что в некоторых случаях расположение частиц оксида вдоль границ зерен может сделать сплав более восприимчивым к охрупчиванию [12] и усилить межкристаллическое разрушение в вольфраме [13].

Получение композиционных материалов на основе вольфрама также является перспективным направлением повышения прочности вольфрамовых материалов. Горячее изостатическое прессование является одним из наиболее распространенных методов получения таких композитов на основе порошковых и волокнистых материалов. Применение высоких давлений позволяет достичь плотности композита близкой к теоретической, однако метод не пригоден для получения сложнопрофилированных изделий.

Процесс химической пропитки из газовой фазы (ХПГФ) порошка вольфрама вольфрамом, полученным химическим осаждением из газовой фазы (ХОГФ), также является перспективным методом для улучшения его внутренних характеристик [14]. В основе метода лежит технология химического осаждения из газовой фазы. Следует отметить, что

ХОГФ-вольфрам часто демонстрирует характерную столбчатую структуру зерен и шероховатую текстуру поверхности, что подтверждается предыдущими исследованиями [15–17]. Внутри этой структуры величина поперечного сечения зерен в верхнем слое обычно превышает 10 мкм, и эти особенности поверхности могут оказывать негативное влияние на механические свойства материала. Метод ХОГФ является важным инструментом для получения вольфрамовых слоев различных конфигураций, включая покрытия, листы и объемные изделия (тигли, трубки), а также обращенные к плазме элементы [18,19]. Несмотря на длительность процессов химического газозафазного осаждения вольфрама [20], материал, полученный данным методом, обладает теоретической плотностью или, иначе говоря, низкой пористостью, высокой теплопроводностью и химической чистотой.

Композиты на основе вольфрама, армированные вольфрамовыми волокнами, сочетают в себе высокую плотность и температуру плавления вольфрама с прочностью вольфрамовых волокон. В исследовании [21] представлен метод создания вольфрамовых композитов типа $W_{\text{волокно}}/W_{\text{ХОГФ}}$ на основе вольфрамового волокна и вторично осажденного из газовой фазы вольфрама, а также представлена теоретическая модель процесса получения этого материала. Таким образом, показана эффективность нового подхода к созданию композитов на основе вольфрама, что

открывает перспективы исследований в данном направлении. Настоящее исследование посвящено изучению процесса химической пропитки из газовой фазы вольфрамовых порошков вторичным вольфрамом, осаждаемым из газовой фазы, с целью получения композиционных материалов на основе вольфрама.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов исследования выбраны образцы порошка вольфрама свободно насыпной плотности марки ПВТ, как материал более доступный на рынке, чем сфероидизированный порошок, предназначенный для селективного плавления. С целью контроля глубины засыпки порошки размещали в цилиндрических кюветах из меди марки М1 диаметром 25 мм и высотой 3 мм, в которых выточены глухие цилиндрические отверстия глубиной 200, 400 и 600 мкм.

Осаждение вольфрама проводилось методом химического осаждения из смеси газов гексафторида вольфрама и водорода на установке для химического газозафазного осаждения, схема которой представлена на рисунке 1. Химический процесс, лежащий в основе синтеза вольфрама из его фторида, может быть представлен следующей реакцией (1):

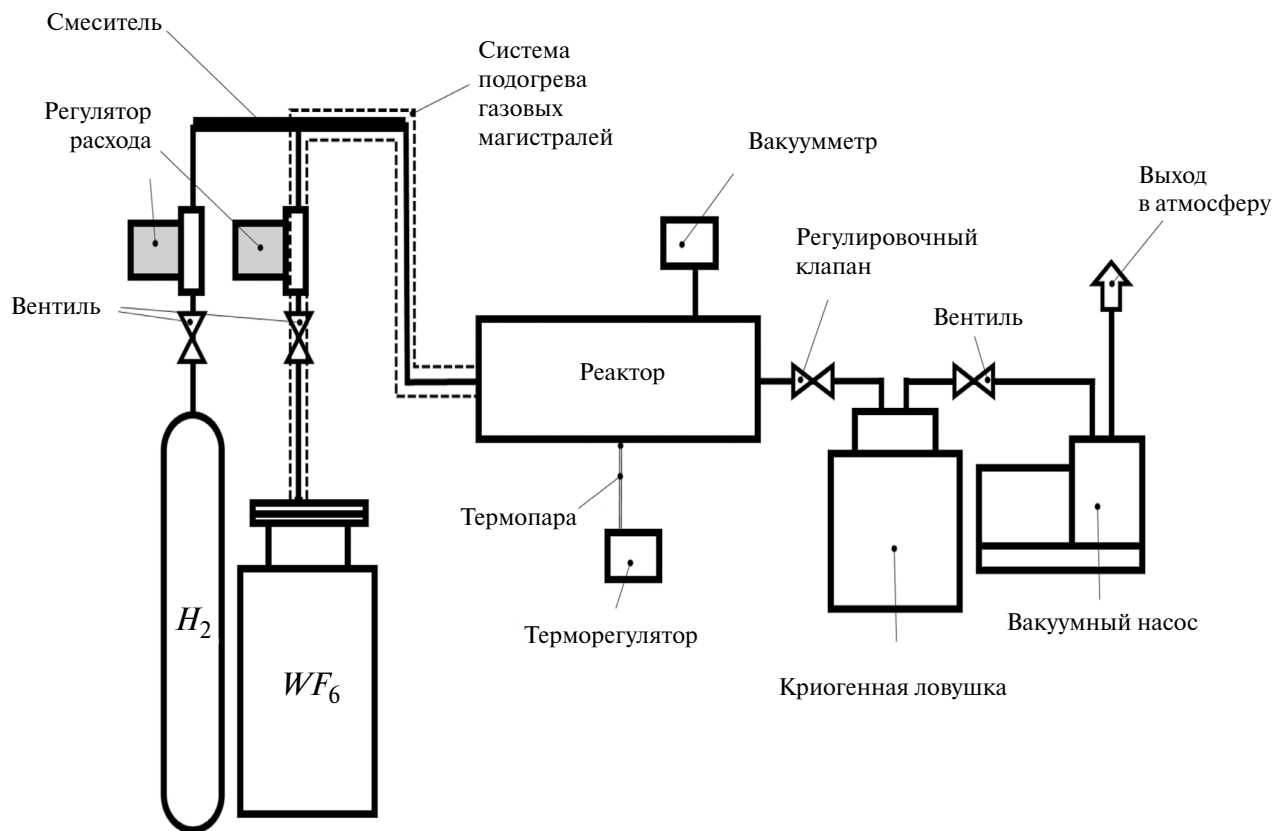
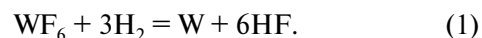


Рис. 1. Схема установки для химического газозафазного осаждения вольфрама.

В качестве источников реагентов использованы: баллон с водородом и термостатируемый баллон-испаритель с гексафторидом вольфрама. Контроль расхода газов осуществлялся посредством регуляторов расхода газа «Элточприбор РРГ-12». Компоненты в газовой фазе попадали в смеситель и доставлялись по газовой магистрали, оборудованной электроннагревом, в реактор, где внутри рабочей камеры протекал процесс осаждения покрытия. Наблюдение за температурным режимом реакционной камеры осуществлялось хромель-алюмелевой термопарой марки КТХАС/1-0001-1-ХА(К) и микропроцессорным регулятором температуры ОВЕН ТРМ10-Щ2-У-ИР, оснащенным термокомпенсацией холодного спая термопары. Нагрев зоны реактора проводился нагревателями электросопротивления. Далее продукты реакции отводились из реакционной зоны через контрольный вентиль и утилизировались в криогенной ловушке. Требуемое разрежение создавалось посредством форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ производства «Вакма» (Казань) с выходом в систему вытяжной вентиляции.

Основными параметрами эксперимента по осаждению покрытия являются: температура, °С — температура в камере; расход WF_6 , л — расход гексафторида вольфрама, то есть объем газообразного гексафторида вольфрама, выраженный в литрах при нормальных условиях, прошедший через измерительный прибор за единицу времени; расход H_2 , л — расход водорода; давление, мбар — общее давление в реакционной камере; время, мин — время стадии осаждения покрытия без учета технологических операций нагрева и охлаждения.

Режимы осаждения вольфрама состояли из двух серий давления 0.13 мбар и 133 мбар (0.1 и 100 мм. рт. ст. соответственно). Каждая серия состояла из трех режимов температуры 450, 475 и 500 °С, расходов водорода и гексафторида вольфрама 1.5 и 5 л/ч соответственно, время осаждения — 240 мин.

Для исследования глубины и качества пропитки проб из полученных образцов изготовлены поперечные шлифы. Поверхность поперечного среза исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3. Механические свойства осажденного вольфрама оценивались с помощью трехточечных тестов на изгиб на универсальной испытательной машине Instron 5966 с расстоянием между опорами 10 мм. Для анализа механических характеристик полученных спеченных образцов они извлекались из медных кювет путем растворения меди в растворе азотной кислоты. В качестве материалов для сравнения характеристик полученных проб выбраны вольфрамовые образцы, полученные методом порошковой металлургии, селективного лазерного плавления и химического осаждения из газовой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлен внешний вид поперечных шлифов двух серий образцов, полученных при температурах 450, 475 и 500 °С и давлениях внутри камеры 0.13 и 133 мбар. На микрофотографиях также приведена средняя скорость осаждения вольфрамового слоя, определенная по толщине вольфрамового слоя на образцах-свидетелях, покрытых в тех же условиях с учетом общего времени осаждения, и максимальная глубина пропитки, полученная за время проведения обработки. Установлено, что при давлении 0.13 мбар максимальная глубина пропитки достигается при температуре 500 °С и достигает полной глубины порошковой засыпки в 600 мкм. При температурах 450 и 475 °С глубина пропитки не превышает 15 мкм, что связано с низкой скоростью осаждения, а следовательно, и малым количеством осаждаемого вещества, которого недостаточно для проникновения вглубь засыпки. При давлении 133 мбар, напротив, максимальная глубина пропитки обнаружена на образце с наименьшей температурой осаждения вольфрама 450 °С. Результаты его осаждения при температурах 475 и 500 °С обусловлены образованием плотной корки вольфрамового осадка на поверхности засыпки, которая препятствует проникновению газовой среды вглубь образца. Таким образом, для достижения максимальной глубины пропитки должны учитываться два фактора: достаточное количество осажденного вещества и отсутствие образования изолирующих слоев на поверхности порошка. С учетом того, что глубина пропитки от 400 мкм достигается как при низком, так и при высоком давлении, основным параметром, учитывающим оба фактора, является средняя скорость осаждения, которая в рамках данного эксперимента должна быть не ниже 4 мкм/ч и не выше 10 мкм/ч.

Для механических испытаний выбраны образцы с максимальной глубиной пропитки, полученные при следующих параметрах: 0.13 мбар/500 °С, 133 мбар/450 °С. Сравнительный анализ механических свойств проводился с использованием дополнительных образцов вольфрама, полученных методами порошковой металлургии, селективного лазерного плавления и химического осаждения из газовой фазы. Результаты эксперимента показаны на рисунке 3. Видно, что наибольшую прочность имеет образец спеченного вольфрама, разрушение которого наступает при нагрузке свыше 1000 МПа. Образец вольфрама, полученный методом ХОГФ, разрушается при нагрузке порядка 400 МПа. Наименьшую прочность имеет образец самокомпозиата, полученный при давлении инфильтрации 0.13 мбар, предел прочности которого на изгиб не достигает 100 МПа. Следует отметить, что величина предела прочности на изгиб образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы при давлении газа 133 мбар, оказалась сопоставимой с прочностью образца, полученного методом селективного лазерного плавления.

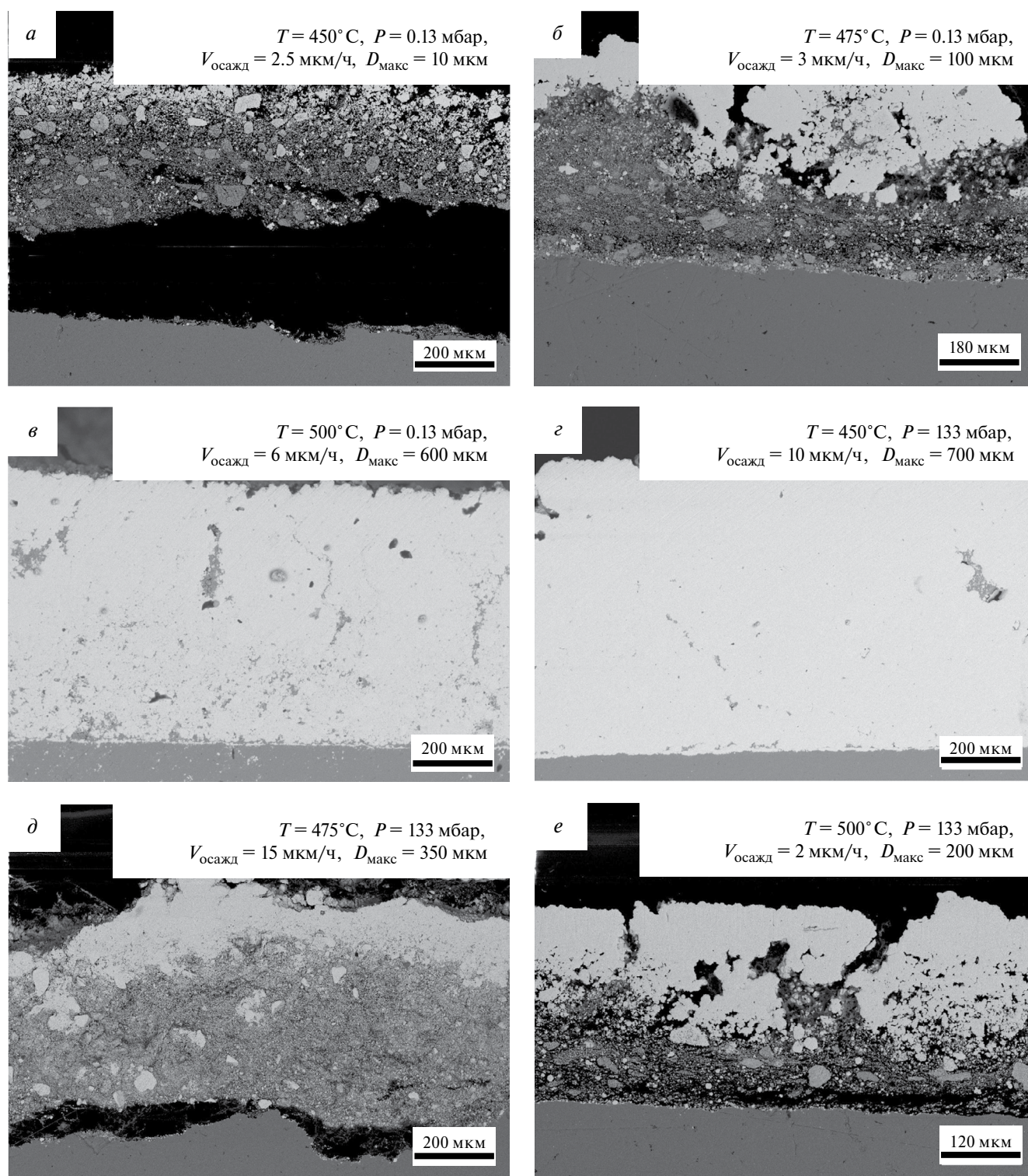


Рис. 2. СЭМ изображения поперечных шлифов изготовленных образцов самокомпозитов.

Для анализа полученных результатов по механическим испытаниям проведены исследования изломов всех образцов, микрофотографии представлены на рисунке 4. На изломах образца, полученного методом селективного лазерного плавления (рис. 4в),

наблюдаются поры размером до 10 мкм, слоистая структура, которая обусловлена образованием ванн расплава, характерных для данного метода производства. Низкий предел прочности на изгиб данных образцов обусловлен сетью микротрещин, которые

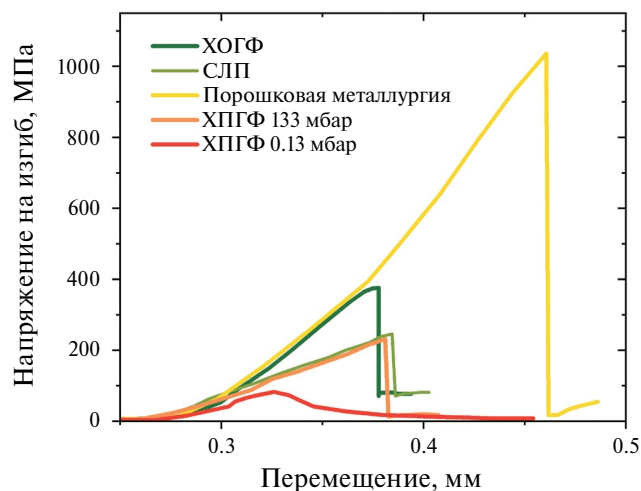


Рис. 3. Результаты испытаний образцов на трехточечный изгиб.

возникают из-за сильных локальных перегревов, необходимых для получения расплава.

В изломе образцов, полученных методами порошковой металлургии, наблюдается слоистая структура (рис. 4г). В изломе обнаружена разнотолщинность слоев от 2 до 8 мкм. Разрушение проходит по телу зерна, видны характерные ручьи на фасетках. На изломе образцов, полученных методом ХОГФ, обнаружена столбчатая структура (рис. 4д). При этом столбчатые зерна идут по толщине всего

образца. Разрушение образца происходит как по телу столбчатых зерен, так и по границам зерен.

Наконец, на изломах образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы вольфрамового порошка при давлении газа 0.13 и 133 мбар, видны поры (рис. 4а и 4б). Разрушение образцов проходит по границам зерен. При этом для образца, изготовленного при давлении газа 0.13 мбар, наблюдаются многочисленные трещины по границам зерен, а количество пор превышает их содержание во втором

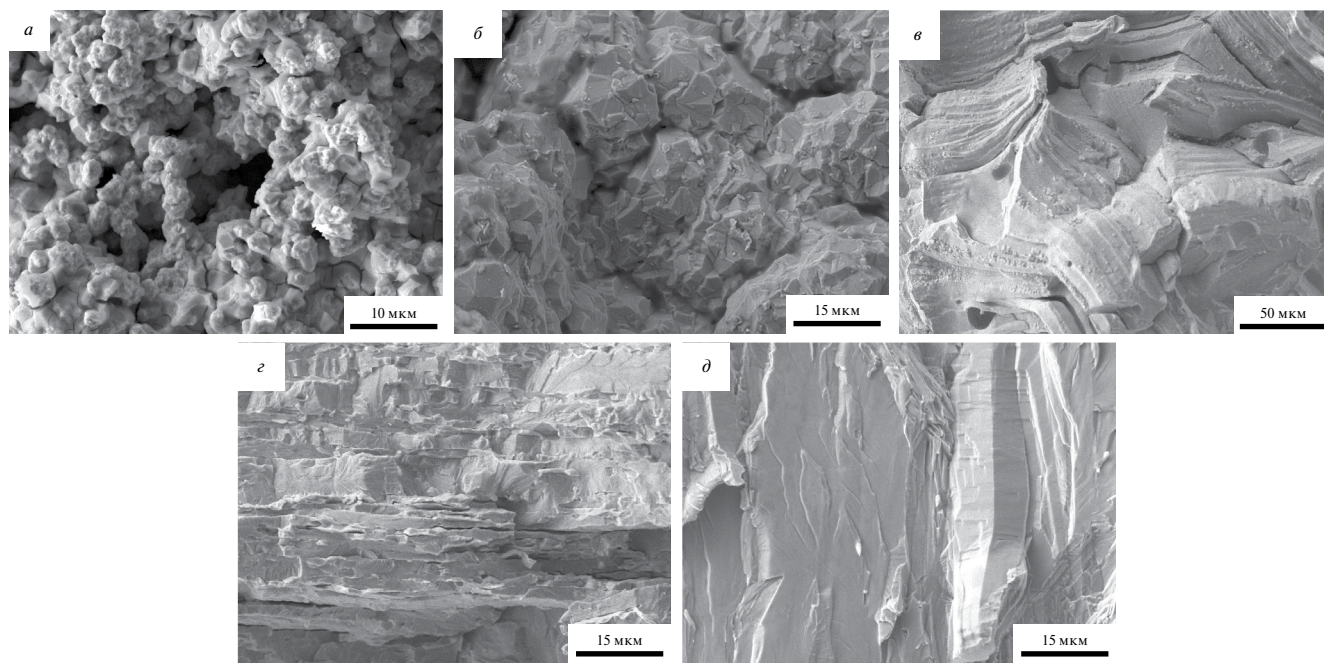


Рис. 4. Изображения изломов образцов после испытания на трехточечный изгиб: пропитанного порошка вольфрама при давлении смеси газов 0.13 мбар (а) и при давлении смеси газов 133 мбар (б); вольфрама, изготовленного методом селективного лазерного плавления (в); вольфрама, выполненного по технологии порошковой металлургии (г); вольфрама, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (д).

образце из данной серии, что, в свою очередь, объясняет низкую прочность на изгиб данного образца.

Для определения пористости образцов путем измерения плотности проведены испытания методом гидростатического взвешивания. Исследования показали, что плотность спеченных образцов и образцов, полученных методом ХОГФ, примерно одинакова и составляет 19.2 г·см^{-3} , что близко к теоретической плотности вольфрама. Плотность образца, изготовленного методом селективного лазерного плавления ниже, и составляет 15.8 г·см^{-3} . Плотность образцов, полученных пропиткой порошка вольфрама, составляет 15.5 и 14.8 г·см^{-3} , при давлении газовой смеси 133 и 0.13 мбар соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование демонстрирует перспективность метода химической пропитки из газовой фазы порошка вольфрама для получения вольфрамовых самокомпозигов. Экспериментальные результаты показали, что глубина пропитки вольфрамового порошка зависит от температуры в камере и давления газа. При этом наибольшая равномерная глубина пропитки вольфрамового порошка в исследованных условиях достигается при скорости осаждения вторично осажденного вольфрама от 4 до 10 мкм . При большей скорости роста на поверхности порошка образуется газонепроницаемый слой вторично осажденного вольфрама, при меньшей скорости роста осажденного вольфрама недостаточно для пропитки всего объема порошка.

Механические свойства пропитанного порошка вольфрама также зависят от этих параметров. Максимальная прочность достигнута для образцов, пропитанных при температуре 500°C и давлении газа 133 мбар. Плотность инфильтрованного порошка вольфрама ниже, чем у спеченного вольфрама, и соотносится с аналогичной для образцов, полученных методом селективного лазерного плавления. Поскольку пористость материала оказывает прямое влияние на его механические характеристики, образец ХПГФ вольфрама, полученный при давлении газов 0.13 мбар, демонстрирует наименьшую прочность, так как данные параметры процесса осаждения вольфрама недостаточны для получения образца с близкой к теоретической плотности.

Следует отметить, что метод химической пропитки из газовой фазы порошка вольфрама перспективен для разработки на его основе технологии аддитивного формирования деталей из вольфрама и вольфрамовых композигов. Представленный подход получения вольфрамовых материалов позволяет уменьшить расход гексафторида вольфрама и на порядок увеличить скорость роста образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zohm H. // Fusion Eng. Des. 2013. V. 88. No. 6—8. P. 428.
2. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tungsten>.
3. Kim H., Lee H.J., Kim S.H., Jang C. // Fusion Eng. Des. A. 2016. V. 109—111. P. 590.
4. Gallardo J.A.G., Giménez M.A.N., Gervasoni J.L. // Ann. Nucl. Energy. 2020. V. 147. Art. No. 107739.
5. Xie J., Lu H., Lu J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 409. Art. No. 126884.
6. Pitts R.A., Bonnin X., Escourbiac F. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 20. Art. No. 100696.
7. Хорьков К.С., Абрамов В.Д., Кочуев Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1619; Khorkov K.S., Abramov V.D., Kochuev D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1429.
8. Bachmann C., Arbeiter F., Boccaccini L.V. et al. // Fusion Eng. Des. 2016. V. 112. P. 527.
9. Harutyunyan Z., Ogorodnikova O., Gasparyan Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2022. V. 567. No. 153811.
10. Marinelli G., Martina F., Lewtas H. et al. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 45.
11. Крам С.А., Фефелова Е.А., Пришвицын А.С. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 627; Krat S.A., Fefelova E.A., Prishvitsyn A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. P. 521.
12. Jasper B., Coenen J.W., Riesch J. et al. // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 825. P. 125.
13. Dong Z., Ma Z., Yu L. et al. // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 5052.
14. Rieth M., Dudarev S.L., De Vicente S.G. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 432. No. 1—3. P. 482.
15. Puma G.L., Bono A., Krishnaiah D., Collin J.G. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 157. No. 2—3. P. 209.
16. Fotovvati B., Namdari N., Dehghanhadikolaei A. // J. Manuf. Mater. Process. 2019. V. 3. No. 1. P. 28.
17. Tamura S., Tokunaga K., Yoshida N. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307. P. 735.
18. Song J., Yu Y., Zhuang Z. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 442(1—3). P. S208.
19. Murphy J.D., Giannattasio A., Yao Z. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 386. P. 583.
20. Angelescu D.E., Schroeder R.J. Технология изготовления металлических устройств со встроенными оптическими элементами, оптическими устройствами или оптическими и электрическими вводами. Патент США № 20100041155A1. 2008.
21. Raumann L., Coenen J.W., Riesch J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. Art. No. 124745.

The influence of the fluoride process of tungsten deposition parameters on the properties of tungsten self-composites obtained by chemical vapor infiltration

T. N. Bukatin^{1,*}, D. Yu. Karpenkov¹, V. V. Dushik², D. V. Ten¹

¹*The National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071, Russia*

** e-mail: bukatin.t@gmail.com*

The influence of the parameters of the chemical vapor infiltration process of tungsten powder on the depth of its impregnation, mechanical properties and density of the obtained blanks is studied. It was found that the depth of infiltration depends on the rate of chemical vapor deposition of tungsten, and the maximum bend strength is achieved the sample, obtained at temperature of 450 °C and a gas pressure of 133 mbar. The method of chemical vapor infiltration is promising for the development of technology of additive manufacture of the items made of tungsten and composites based on it.

Keywords: tungsten, chemical vapor deposition, chemical vapor infiltration