

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»**

На правах рукописи

Букатин Тимофей Николаевич

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОПИТКИ
ВОЛЬФРАМОВОГО ПОРОШКА ВТОРИЧНО ОСАЖДЁННЫМ
ВОЛЬФРАМОМ**

Специальность 2.6.17 Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры ФНСиВТМ Карпенков Дмитрий Юрьевич

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	11
1.1 Начало изучения процесса осаждения вольфрама из газовой фазы	13
1.2 Разработка теории химического передела вольфрама	16
1.3 Использование и применение вольфрамовых и вольфрамсодержащих покрытий	18
1.4 Применение аддитивных материалов в производстве изделий из вольфрама	26
1.4.1 Методы аддитивного производства изделий из вольфрама	26
1.4.2 Преимущества аддитивных технологий для изделий из вольфрама	26
1.4.3 Области применения изделий из вольфрама, изготовленных с использованием аддитивных технологий	28
1.4.4 Перспективы использования химической пропитки из газовой фазы....	29
1.5 Разработка технологии аддитивного формования деталей методом химического осаждения из газовой фазы	31
Глава 2. Объекты исследования, методика эксперимента и описание модели	34
2.1 Материалы исследования	34
2.2 Методы экспериментальных исследований.....	35
2.3 Моделирование процесса химической пропитки из газовой фазы	38
2.3.1 Кинетика процесса химической пропитки из газовой фазы.....	39
2.3.2 Гидродинамика процесса химической пропитки из газовой фазы	39
2.3.3 Диффузия в процессе химической пропитки из газовой фазы.....	41
Глава 3. Химическая пропитка из газовой фазы в реакторе с общим нагревом и общей подачей газовой смеси	42

3.1 Результаты экспериментальных исследований по пропитке порошкового слоя.....	42
3.2 Моделирование процесса газовой пропитки из газовой фазы.....	53
3.2.1 Термодинамика процесса химической пропитки из газовой фазы	53
3.2.2 Моделирование парциальных давлений	56
3.2.2 Моделирование потока смеси газов	59
3.2.3 Моделирование скорости осаждения.	60
3.2.4 Моделирование изменения остаточной пористости.....	62
3.3 Эксперименты по пайке изделий из вольфрама	63
3.4 Заключение по третьей главе	68
Глава 4. Химическая пропитка из газовой фазы в реакторе с локальным нагревом и локальной подаче газовой смеси.....	70
4.1 Разработка реактора с локальным нагревом образца и локальной подачей газовой смеси.....	70
4.2 Моделирование процесса с локальным нагревом образца.....	77
4.2.1 Моделирование нагрева образца.....	78
4.2.2 Моделирование парциального давления в реакторе с локальным нагревом	78
4.2.3 Моделирование остаточной пористости	80
4.2.4 Моделирование остаточной пористости при локальной подаче газа	84
4.3 Проведение экспериментов по локальной пропитке порошка	93
4.4 Заключение по четвёртой главе.....	108
Основные результаты и выводы.....	112
Список использованных источников.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ А	129

Введение

Актуальность темы

Актуальность темы заключается в том, что метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) является одним из перспективных методов получения материалов с уникальными свойствами, в том числе высокой температурой плавления и прочностью при высоких температурах [1-3]. Эти свойства вольфрама определяют его широкое применение в промышленности в качестве термостойкого и высокотемпературного защитного материала для электронных вакуумных устройств, материала для высокотемпературных термопар и для обращенных к плазме элементов в термоядерных реакторах и других применений в топливно-энергетическом комплексе [4-5].

В настоящее время метод CVD широко используется для получения покрытий из вольфрама и его соединений, однако для получения монолитных изделий методом CVD требуется длительная и дорогостоящая обработка, что ограничивает его применение в ряде отраслей промышленности [6-7].

Разработка технологии аддитивного формования деталей методом CVD позволит существенно сократить время и стоимость производства вольфрамовых изделий, а также расширить номенклатуру получаемых материалов [8-9].

Ввиду выше сказанного, **целью** данной работы является разработка научных основ процесса химической пропитки из газовой фазы порошковой засыпки вторично осаждённым вольфрамом.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Разработка и создание установок для химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя с общей и локальной подачей газовой смеси
2. Установление экспериментальных зависимостей глубины пропитки и остаточной пористостью от параметров процесса химического осаждения из газовой фазы (температура, давление, длительность процесса)

3. Проведение моделирование методом конечных элементов процесса химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя для:

- i) определения основных параметров, влияющих на процесс;
- ii) установления стадий процесса пропитки;
- iii) выбора оптимальных режимов, обеспечивающих минимальную остаточную пористость изделий, максимальную глубину пропитки и локальность осаждения вторичного вольфрама.

Научная новизна диссертационной работы

1) Впервые экспериментально и теоретически показано, что определяющим фактором глубины и равномерности химической пропитки из газовой фазы порошкового вольфрама является не термодинамическая вероятность реакции, а кинетические условия осаждения.

2) При помощи математического моделирования определены режимы химической пропитки из газовой фазы порошка, обеспечивающие минимальную остаточную пористость получаемых образцов и локальность пропитки.

3) Была разработана и изготовлена оснастка для осаждения вольфрама в поры порошковой засыпки вольфрама, обеспечивающая локальную подачу смеси газов к заготовке. Установлены закономерности формирования монолитного слоя в зависимости от технологических параметров процесса пропитки.

Теоретическая и практическая значимость работы

1) Полученные данные о немонотонной зависимости остаточной пористости от температуры и состава смеси расширяют теоретические представления о диффузионно-контролируемых стадиях процесса. Обоснована роль парциального давления продукта реакции как ключевого фактора, лимитирующего глубину пропитки за счёт образования запирающего газового слоя и поверхностной корки.

2) Разработанная и верифицированная численная модель в среде COMSOL Multiphysics позволяет прогнозировать распределение пористости, скорости осаждения и парциальных давлений газов в зависимости от

технологических параметров. Данная модель вносит вклад в теоретическое обоснование перехода от «общего» нагрева к «локальному» аддитивному принципу выращивания изделий из тугоплавких металлов.

3) Метод химической пропитки из газовой фазы является основой для создания технологии аддитивного формирования изделий из вольфрама и композитов на его основе.

Методология и методы исследования

В настоящей работе исследования структуры и элементного состава проводили взаимодополняющими современными методами оптической металлографии, растровой электронной микроскопии (с возможностью анализа элементного состава) на Tescan Vega3, механические свойства были оценены с помощью трёхточечных тестов на изгиб на универсальной испытательной машине Instron 5966, математическое моделирование было осуществлено в среде COMSOL Multiphysics, измерения плотности образцов осуществлялись методом гидростатического взвешивания, рентгенографический анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Tongda TD-3700, обработку полученных данных проводили с использованием стандартных методик статистического анализа.

Положения, выносимые на защиту

1) В качестве ключевого фактора, определяющего эффективность химической пропитки порошкового слоя из газовой фазы, следует рассматривать кинетические условия осаждения, а не термодинамические характеристики процесса. Установлено, что именно скорость формирования вторично осаждённого вольфрама контролирует глубину и равномерность пропитки. Максимальная и однородная пропитка вольфрамового порошка реализуется в ограниченном интервале скоростей осаждения от 4 до 10 мкм/ч. При повышенных скоростях рост осаждённого вольфрама локализуется преимущественно на внешней поверхности порошкового слоя с образованием газонепроницаемого покрытия. При пониженных скоростях суммарного количества осаждённого вольфрама оказывается недостаточно для заполнения всего объёма порошка.

2) Установленные закономерности влияния условий химического осаждения вольфрама из газовой фазы на аддитивное формирование изделий из вольфрамового порошка.

3) На основе EBSD-анализа доказано, что вторично осаждённый вольфрам формируется в высокодефектном состоянии с преобладанием субструктурированных зёрен и малоугловых границ, а не рекристаллизованной структуры. Обнаружено, что в объёме композита отсутствует сильная кристаллографическая текстура в отличие от покрытий, полученных методом газозооного осаждения, что связано со условиями роста в пористой среде.

Степень достоверности полученных результатов.

Результаты, представленные в диссертации, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик, воспроизводимостью получаемых результатов и согласованием получаемых результатов с имеющимися в литературе данными других научных групп. Также, полученные результаты исследований опубликованы в индексируемых журналах и апробированы на тематических международных конференциях и воркшопах.

Личный вклад автора.

Все результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке и исследованиям образцов, полученных с помощью метода аддитивного формования деталей путём химического осаждения из газовой фазы, представленные в диссертационной работе, являются оригинальными, апробированными и получены автором лично или при его непосредственном содействии. Постановка целей и ключевых задач, методик экспериментов, обработка данных, их интерпретация и формулировка выводов выполнялись автором под руководством научного руководителя. Подготовка публикаций

и научных докладов по результатам научных исследований в рамках диссертационной работы осуществлялась совместно с соавторами.

Апробация результатов исследования.

Основные результаты исследования по теме диссертации были представлены на научных конференциях:

Функциональное покрытие для электродов проточных редокс-батарей и топливных элементов 18–21 ноября 2021 РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Разработка технологии создания толстых покрытий из монокристаллического вольфрама на подложке методом CVD 21–23 марта 2023 «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, респ. Беларусь

Пропитка порошка вольфрама вторично осаждённым вольфрамом методом CVD для увеличения толщины слоя сплошного вольфрама 10–21 апреля МГУ им. Ломоносова XXX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов».

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа Букатина Т. Н. «Разработка метода формования деталей из вольфрама путём химической пропитки из газовой фазы» соответствует паспорту научной специальности 2.6.17 «Материаловедение»:

- формуле паспорта специальности, т. к. в диссертации рассматриваются вопросы Компьютерного проектирования композиционных материалов и функциональных покрытий. Компьютерный анализ и оптимизация процессов получения и эксплуатации металлических и неметаллических материалов и функциональных покрытий и вопросы создания металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др;

- областям исследования паспорта специальности, в частности: «8. Развитие научных основ, проектирование, прогнозирование, оптимизация структуры

и свойств, применение, исследование и испытание материалов бытового и технического назначения.

Внедрение результатов работы

Результаты диссертации достигнуты при финансовой поддержке программы стратегического развития Приоритет-2030 в НИТУ МИСИС.

На базе полученных данных, на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) был разработан патент RU2828910C1 Способ аддитивного формирования изделий из вольфрама и композитов на его основе.

В сотрудничестве с АО «НПО Луч» были проведены совместные работы, направленные на исследование процессов осаждения вольфрама из газовой фазы на графитовую основу. В рамках данной работы была реализована серия экспериментов по формированию вольфрамового покрытия на графитовых подложках с целью повышения толщины слоя осаждённого вольфрама с плотностью более 90 процентов (Приложение А).

Публикации

A1. T.N. Bukatin, D.Yu. Karpenkov, V.V. Dushik, D.V. Ten. Studying the Effect of the Parameters of the Fluoride Process of Depositing Tungsten on the Properties of Tungsten Self-Composites Obtained via Chemical Vapor Infiltration, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2024, Vol. 88, No. 5, pp. 733–738. <https://doi.org/10.1134/S1062873824706500>

A2. Т.Н. Букатин, О.Д. Куцемако, Д.Ю. Карпенков, В.В. Душик, Моделирование и экспериментальные исследования процесса химической пропитки из газовой фазы вольфрамовых самокомпозитов, Челябинский физико-математический журнал, 2025, Т.10, вып.1, С.135-146. <https://doi.org/10.47475/2500-0101-2025-10-1-135-146>

A3. Piskarev, P.Y., Rulev, R.V., Mazul, I.V., Krasilnikov A.V., Pisarev A.A., Kuteev B. V., Kolesnik M.S., Dushik V.V., Bobrov S.V., Montak N.V., Rybikov A.A., and Bukatin

T. N. Coatings on a First Wall Plasma-Facing Surface: Analysis and High Heat Flux Testing on the Tsefey-M E-Beam Facility. Phys. Atom. Nuclei 87 (Suppl 1), S118–S128 (2024). <https://doi.org/10.1134/S1063778824130076>

А4. Душик В.В., Рубан Е.А., Шапоренков А.А., Карпенков Д.Ю., Букатин Т.Н. ФГБУН ИФХЭ РАН Способ аддитивного формирования изделий из вольфрама и композитов на его основе. Патент RU 2828910 С1 Дата подачи заявки 27.04.2024, опубл. 21.10.2024, Бюл. № 30.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Вольфрам (W) и его сплавы обладают уникальными свойствами благодаря высокой температуре плавления ($3422\text{ }^{\circ}\text{C}$), превосходным механическим характеристикам (предел прочности на разрыв более 900 МПа и модуль Юнга более 400 ГПа), низкому коэффициенту термического расширения (менее $4\text{ мкм}/(\text{м}\cdot\text{K})$), высокой теплопроводности (более $150\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$) [1] и высокой химической стабильности (например, высокая стойкость к дуговой эрозии [2]). Эти свойства делают вольфрам идеальным материалом для использования в условиях высоких температур и радиационного воздействия [3], таких как коллиматоры, материалы тепловых экранов [2], мощные интегральные схемы [3, 4], электрические контакты выключателей [5] и ракетные сопла [6].

Эти области применения неизбежно требуют гибкого проектирования геометрии, а также улучшенного межфазного соединения и адгезии, достигаемых за счёт «интегрированного формования». В связи с этим, по сравнению с традиционной порошковой металлургией для материалов на основе вольфрама, современные технологии аддитивного производства демонстрируют более значительный потенциал для достижения цели изготовления деталей из вольфрама гибким и интегрированным способом, поскольку эти методы не требуют предварительного использования форм.

Тем не менее, несмотря на все перечисленные преимущества, производство и обработка вольфрама и связанных с ним материалов аддитивными методами остаются сложными задачами, и лишь немногие успешные примеры демонстрируют высокий коэффициент уплотнения и устранение дефектов (например, микротрещин) [7].

Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) – это один из лучших способов производства наноматериалов, в том числе нанопорошков (сферических и одномерных, например, нанотрубок, нановолокон и наноусов) [8]. Преимущество химического осаждения из газовой фазы перед физическими методами синтеза

заключается в возможности получения наноматериалов при относительно низких температурах и давлении. С помощью метода химического осаждения из газовой фазы можно создавать слабоагрегированные порошки из различных элементов и химических соединений, контролируя их размер и форму [9]. Но для получения высококачественного ультрадисперсного порошка необходимы точные условия синтеза: температура, парциальное давление паров реагентов и инертных газов, а также скорости нагревания и охлаждения [10].

Данная технология широко применяется не только для получения наноразмерных материалов, но и для нанесения износостойких покрытий на режущем инструменте, а также в других областях техники, где требуется получение слоев покрытия и пленок из кристаллических материалов с высокой чистотой и заданной структурой. Процесс химического осаждения из газовой фазы для нанесения покрытий на режущий инструмент, был впервые применен компанией Sandvik Coromant (Швеция) [11]. Эта фирма в дальнейшем сделала ряд серьезных улучшений первоначальной технологии, как впоследствии в не меньшей мере компании Hertel (Германия), Kennametal Hertel (США), Walter (Германия) и ряд других производителей инструмента [12].

Значимость процесса химического осаждения из газовой фазы как технологии нанесения покрытий была обнаружена благодаря созданию промышленности для изготовления осветительных приборов [13]. Для покрытия нити накала лампы графитом, пары бензина вводили в камеру накала. Нагрев разлагает молекулы углеводородов в парах бензина, в результате чего образуется слой графита на поверхности нити. Этот процесс оптимизировал сопротивление нити и коэффициент излучения [14]. В 1925 году был разработан процесс очистки металлов от загрязнения их азотом и кислородом, основанный на разложении летучих йодидов металлов, полученных путём реакции окисления металла в йодоводородной кислоте, в результате нагрева, что приводит к осаждению чистого металла (Ti, Hf, Zr) [15]. Позже, в пятидесятые годы, локомотивом развития технологии химического осаждения из газовой фазы становится электроника –

технологии применяют для создания тонких пленок высокой чистоты, необходимых для производства интегральных схем [16].

1.1 Начало изучения процесса осаждения вольфрама из газовой фазы

В середине 1950-х годов развитие ракетно-космической техники и вооружений сопровождалось активным поиском материалов, способных сохранять работоспособность в условиях высоких температур, интенсивных тепловых потоков и агрессивных газовых сред [17]. В этот период значительное внимание уделялось созданию более совершенных и надёжных систем вооружений, в том числе твердотопливных ракет, эксплуатация которых предъявляла повышенные требования к материалам теплонагруженных узлов [18].

Одним из направлений таких исследований стало химическое осаждение вольфрама из газовой фазы. Интерес к этому процессу был связан с необходимостью получения термостойких защитных покрытий для элементов твердотопливных ракет. Вольфрам рассматривался как один из наиболее подходящих материалов для подобных покрытий благодаря высокой температуре плавления, составляющей 3422 °С, и способности сохранять термическую устойчивость при воздействии высокотемпературных газовых потоков [1].

Вместе с тем применение вольфрама в конструкциях ракетных двигателей и других высокотемпературных узлов ограничивается его хрупкостью при комнатной температуре [19]. Для многих вольфрамовых сплавов характерна температура перехода в хрупкое состояние, находящаяся в области сотен градусов Цельсия. Это существенно затрудняет механическую обработку таких материалов и снижает технологичность их использования в практических изделиях [20].

Химическое осаждение вольфрама из газовой фазы стало одним из возможных технологических подходов к преодолению указанных ограничений. Процесс основан на подаче газообразных прекурсоров, например гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ или гексафторида вольфрама WF_6 , в реактор, где при заданных

температурных условиях происходит их разложение или восстановление на поверхности подложки с образованием вольфрамового слоя [21].

Данный метод позволяет формировать тонкие и относительно однородные покрытия вольфрама на поверхности подложек, повышая их термостойкость и защитные свойства [22]. Существенным преимуществом процесса является возможность регулирования толщины и структуры осаждённого слоя за счёт изменения температуры, давления, состава газовой смеси и времени обработки. Благодаря этому химическое осаждение из газовой фазы стало применяться в высокотехнологичных областях, включая производство элементов ракетной и космической техники [23].

Исследования химического осаждения вольфрама из газовой фазы внесли значительный вклад в развитие материаловедческого обеспечения ракетно-космической техники середины XX века [24]. Они позволили не только расширить представления о способах защиты вольфрамовых и вольфрамсодержащих деталей, но и повысить применимость таких материалов в высокотемпературных и химически активных средах [25]. Одним из направлений повышения пластичности вольфрама является удаление примесных элементов, прежде всего кислорода и азота. Такая очистка способна улучшить пластические свойства материала, однако достижение концентраций примесей, необходимых для заметного повышения пластичности, как правило, требует длительной и дорогостоящей обработки [26].

В связи с этим сохраняется необходимость в разработке методов, позволяющих улучшать механические характеристики чистого вольфрама и его сплавов без чрезмерного усложнения технологического цикла. Высокая температура плавления вольфрама по сравнению с большинством конструкционных металлов существенно ограничивает выбор методов получения его сплавов и изделий [27]. Дуговая плавка обеспечивает температуру, достаточную для расплавления вольфрамовых сплавов, однако полученные литые материалы часто характеризуются недопустимо крупным зерном. Поэтому такие заготовки

требуют последующей термомеханической обработки для формирования приемлемого комплекса механических свойств, что увеличивает продолжительность и стоимость изготовления, а также не всегда позволяет обеспечить требуемое качество соединения и адгезии [28].

Методы порошковой металлургии имеют преимущество перед указанными способами, поскольку позволяют получать компоненты заданной формы непосредственно из порошковых материалов. Изделия, изготовленные таким способом, обычно требуют меньшего объёма последующей термомеханической обработки и характеризуются сравнительно равноосной зеренной структурой [29]. Однако традиционное спекание вольфрама часто требует введения металлических добавок, таких как железо, никель или медь, для реализации жидкофазного спекания. Это может приводить к снижению плотности и изменению свойств получаемых компонентов [30].

В 1961 году в Институте физической химии Академии наук СССР (ИФХ АН СССР) была запущена работа по изучению процессов химического осаждения металлов из газовой фазы. Данное направление стало принципиально новым для института, потребовало разработки теоретических основ, экспериментальных методик и технологических решений. В рамках первых исследований внимание было сосредоточено на изучении механизмов протекания реакций, влиянии параметров процесса (температуры, состава газовой смеси, давления) на структуру и свойства осаждённых покрытий, а также на возможностях регулирования кинетики осаждения для формирования материалов с заданными характеристиками. [31].

Физико-химическая часть исследований была выполнена под руководством к.х.н. А.И. Красовского. Она состояла из термодинамического анализа возможных реакций, приводящих к выделению W и исследования макрокинетики его осаждения из смеси гексафторида вольфрама и водорода (определение зависимости скорости роста от парциального давления гексафторида вольфрама, водорода, фтористого водорода, от температуры подложки, от скорости потока; определение

энергии активации, порядка реакции) [32]. Здесь определенную роль играла оригинальная методика, заключающаяся в осаждении вольфрамового слоя внутри равнонагретой медной трубки и разрезании вольфрамовой трубки, которая образовалась после стравливания медной оболочки в растворе HNO_3 , на определенные кольца и взвешивания каждого кольцевого образца. Учитывая то, что каждая кольцевая зона образуется при определенных физико-химических условиях (парциального давления гексафторида вольфрама, водорода, фтористого водорода) можно получить массив экспериментальных данных. Таким образом, можно получить зависимости скорости роста вольфрама от парциального давления гексафторида вольфрама, водорода, фтористого водорода, общего давления (если реакционная смесь откачивается насосом), температуры подложки и линейной скорости подачи смеси. Исследования этих макрокинетических зависимостей позволили развить некоторые представления о механизме процесса кристаллизации и осаждения вольфрама из газовой фазы. Необходимо отметить рекордные параметры процесса осаждения и свойств вольфрамового покрытия.

Полученные данные по свойствам вольфрамового покрытия, подробное изучение их физических и механических свойств привело к созданию лабораторной технологии их нанесения на промышленные сопловые вкладыши ракет на твердом топливе. Практическая ценность данного направления научных работ привело к организации промышленного производства осаждения вольфрамовых покрытий на сопла твердотопливных ракет [33].

1.2 Разработка теории химического передела вольфрама

Детальное исследование химического превращения реагентов было продолжено Ю.В. Лахоткиным. Он впервые разработал спектроскопический метод «*in situ*». На основании экспериментальных и теоретических данных был предложен путь протекания элементарных стадий химического превращения гексафторида вольфрама и водорода, который подтверждается ростовыми

и макрокинетическими результатами [34]. Полученные результаты позволили существенно развить теорию химической кристаллизации, где определяющим моментом является создание модели образования активных центров кристаллизации, свойственной только химическим процессам [35]. Показано, что химическая кристаллизация протекает в плотном хемосорбированном слое, где акту кристаллизации предшествует процесс травления растущего слоя и образования центров кристаллизации [36].

Детальное исследование химического превращения реагентов, начатое в середине 20 века, получило новый импульс благодаря работе доктора химических наук Ю.В. Лахоткина. Был внесён значительный вклад в понимание механизмов химического осаждения вольфрама из газовой фазы. Эти исследования привели к разработке нового спектроскопического метода «*in situ*», который позволил в реальном времени наблюдать и анализировать химические реакции [37].

Метод «*in situ*» предоставил возможность детально исследовать элементарные стадии химических превращений гексафторида вольфрама и водорода. В этом методе применяется спектроскопия для мониторинга реакции непосредственно в ходе её протекания, что обеспечивает высокую точность полученных данных [38]. Спектроскопические исследования расписали путь протекания элементарных стадий реакции осаждения, который был подтвержден экспериментальными и теоретическими данными [39,40].

На основании полученных данных была разработана детальная модель этой химической реакции, путь её протекания реакций был подтвержден результатами роста кристаллов и макрокинетическими наблюдениями. Результаты исследований показали, что химическая кристаллизация в данном случае протекает в плотном хемосорбированном слое, что является ключевым аспектом для понимания механизма осаждения вольфрама [41].

Эти исследования вторичного осаждения вольфрама из газовой фазы расширили теорию химической кристаллизации, показав новую модель образования активных центров кристаллизации. Эти центры, как было показано,

формируются исключительно в ходе химических процессов. В отличие от физических методов кристаллизации, где центры образования кристаллов могут возникать из-за механических или термических воздействий, в химической кристаллизации активные центры образуются в результате химических взаимодействий между молекулами реагентов [42].

Модель объясняет, что вольфрам осаждается в плотном хемосорбированном слое, где молекулы гексафторида вольфрама и водорода реагируют на поверхности подложки, создавая условия для образования и роста кристаллов вольфрама [43]. Этот процесс является высокоорганизованным и хорошо контролируемым в области реакции, что позволяет получать покрытия с уникальными свойствами [44].

Эти работы внесли свой вклад в развитие теории химической кристаллизации и технологии химического осаждения вольфрама из газовой фазы. Данные исследования показали развитие элементарных стадий химических превращений и предложили новые методы для контроля и оптимизации процессов осаждения. Что имеет большое значение для различных высокотехнологичных областей, таких как микроэлектроника, материаловедение и ракетно-космическая промышленность [45].

Самоорганизация в высокоэнергетическом хемосорбированном слое совместно с растущим кристаллом способствует образованию практически беспористого (пористость менее 0,2 %) осадка вольфрама с высокой скоростью роста [46].

1.3 Использование и применение вольфрамовых и вольфрамсодержащих покрытий

Вольфрамовые покрытия находят широкое применение не только в высокотемпературной ракетной технике и сверхмощных электронных приборах, но и в области тонкопленочных интегральных схем [47]. В частности, они

используются для формирования надежных омических контактов, которые необходимы при производстве диодов с барьером Шоттки [48]. Такие покрытия обеспечивают высокую стабильность контакта, долговечность и эффективное функционирование диодов даже в условиях высоких температур и интенсивных электрических нагрузок. Вольфрамовые или вольфрам-рениевые покрытия на вращающихся анодах из молибдена используются для получения рентгеновского излучения в современные медицинских томографах и других рентгеновских аппаратах [49].

В ядерной энергетике вольфрам зарекомендовал себя как эффективный и надёжный материал для создания оболочек на частицах ядерного горючего. Это объясняется его исключительной способностью предотвращать диффузию топлива через оболочку благодаря низкой диффузионной проницаемости [50]. Применение вольфрама в данной области связано с необходимостью обеспечения стабильной работы элементов ядерных реакторов в условиях высоких температур и воздействия химически активных сред [51].

Вольфрамовые плёнки также используют для модификации термокатодов, входящих в состав термоэмиссионных преобразователей энергии [52]. В таких устройствах электрическая энергия вырабатывается за счёт термоэмиссии электронов. Использование вольфрама позволяет сохранять работоспособность эмиссионных элементов при высоких температурах и увеличивать срок их службы [53].

Для эксплуатации в расплавах солей и металлов применяют покрытия на основе фторидного вольфрама и вольфрам-рениевых сплавов [54]. Такие материалы сохраняют работоспособность в условиях, характерных для высокотемпературных теплоносителей, используемых в энергетических установках. Их применяют, в частности, в тепловых трубах с литиевым теплоносителем и отдельных узлах ядерных энергетических систем [55].

Вольфрамовые изделия широко используются в высокотемпературной технике благодаря сочетанию высокой температуры плавления, стойкости

к химическому воздействию и термоэмиссионных свойств [56]. К числу таких изделий относятся тигли, капилляры и другие элементы лабораторного оборудования, предназначенные для работы при повышенных температурах.

Подобные изделия применяют при выплавке высокочистых металлов, выращивании монокристаллов, синтезе тугоплавких соединений и проведении материаловедческих исследований. Вольфрамовые тигли сохраняют механическую прочность и устойчивость к коррозионному воздействию в условиях длительного нагрева и контакта с химически активными средами [57].

Капилляры из вольфрама находят применение в ряде высокоточных процессов, включая дозирование и транспортировку агрессивных жидкостей и газов при высоких температурах. Их высокая термическая стойкость и стойкость к химическим реакциям делают их подходящими для использования в вакуумных системах, спектроскопических исследованиях, а также в устройствах для доставки реактивных газов в условиях высоких температур [58].

Создание таких изделий методом химического осаждения из газовой фазы представляет собой эффективный и гибкий способ формирования плотных и чистых вольфрамовых структур с необходимыми геометрическими параметрами. Распространённые методы позволяют получать как массивные изделия, так и тонкостенные структуры, что значительно расширяет возможности их применения в различных высокотемпературных устройствах [25, 59].

Соединения вольфрама имеют широкую область применения. Карбидовольфрамовые композиции, полученные по фторидной технологии, занимают самостоятельное место среди защитных покрытий толщиной от 10 до 100 мкм и представляют интерес с точки зрения упрочнения поверхностных слоёв материалов. Применение таких покрытий связано с особенностями термического химического осаждения из газовой фазы, которое позволяет формировать твёрдые слои на деталях сложной геометрии, включая участки, труднодоступные для

физического осаждения из газовой фазы или плазменного напыления карбидных порошков со связкой [60].

Карбидные покрытия используют для повышения износостойкости и коррозионной стойкости элементов нефтегазового и бурового оборудования. К числу таких элементов относятся насосы, узлы трения, детали исполнительных механизмов, а также компоненты, работающие в условиях интенсивного эрозионного воздействия [61].

При эксплуатации оборудования в скважинах срок службы деталей во многом определяется совместным действием нескольких факторов: сероводородной коррозии, изнашивания подвижных сопряжений и эрозионного разрушения неподвижных элементов. Наиболее характерно такое сочетание повреждающих воздействий для буровых долот, шарошек и исполнительных механизмов, эксплуатируемых при повышенных механических и химических нагрузках [62].

Высокая стоимость ремонта и замены подобных компонентов обуславливает необходимость применения защитных покрытий, способных увеличить ресурс оборудования и снизить эксплуатационные расходы. В этом отношении карбидные покрытия представляют практический интерес, поскольку обладают высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, в том числе в растворах, содержащих неорганические кислоты. Благодаря этому они могут применяться для защиты оборудования, контактирующего с химически активными средами.

Технологии нанесения карбидных покрытий позволяют формировать защитные слои как на внутренних поверхностях цилиндров, так и на внешних участках деталей центробежных и поршневых нефтяных насосов. За счёт этого повышается долговечность рабочих поверхностей и стабильность работы оборудования в условиях длительной эксплуатации.

Таким образом, применение карбидных покрытий в нефтегазовой промышленности направлено на снижение износа оборудования, повышение его коррозионной стойкости и увеличение срока службы критически нагруженных узлов [63].

Ещё одним направлением использования таких покрытий является изготовление металлических уплотнений с контактом типа «металл–металл» для запорной и регулирующей арматуры высокого давления. Рабочие поверхности шаровых кранов в подобных условиях подвергаются не только коррозионному, абразивному и эрозионному износу, но и склонны к «схватыванию» при совместном воздействии высокого давления и температуры. Нанесение плотных покрытий системы W–C позволяет снизить вероятность такого повреждения и повысить надёжность работы узла [64].

В настоящее время на основе предыдущих работ по исследованиям фторидного метода газофазного осаждения покрытий из вольфрама и его соединений ведутся работы по изучению механических и противокоррозионных свойств покрытий на основе вольфрама (β -W), получаемых методом низкотемпературного химического газофазного осаждения из фторсодержащих сред [65].

Для попыток прогресса в будущих энергетических системах и оптимизации рентгеновского и лазерного оборудования, на первый план научных исследований выходит необходимость в разработке технологий, направленных на производство требуемых материалов [66]. Значительное место в этом поиске занимают методы получения материалов на базе тугоплавких систем, в частности на основе вольфрама, который обладает рядом уникальных свойств, в том числе высокой температурой плавления и прочностью при высоких температурах [67]. Эти свойства определили его широкое применение в промышленности в качестве термостойкого и высокотемпературного защитного материала для электронных вакуумных устройств, материала для высокотемпературных термопар и для обращенных к плазме элементов в термоядерных реакторах и других применений в топливно-энергетическом комплексе [68–73].

При использовании вольфрама и материалов на его основе в качестве конструкционных 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 [74] и усилить межкристаллическое разрушение в вольфраме [75].

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 [76]. Применение высоких давлений позволяет достичь плотности композита близкой к теоретической, однако этот 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 [77]. 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 [78]. Внутри этой структуры зерна на верхнем слое обычно превышают 10 мкм в поперечном сечении, и эти особенности поверхности могут оказывать негативное влияние на механические свойства материала. Метод химического осаждения из газовой фазы является важным инструментом для получения вольфрамовых слоев различных конфигураций, включая покрытия, листы и объемные изделия (тигли, трубки), а также обращенные к плазме элементы [79]. Несмотря на длительность процессов химического газофазного осаждения вольфрама [22], 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, прочность и температуру плавления вольфрама с прочностью вольфрамовых волокон. В исследовании [80] 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, была показана эффективность нового подхода к созданию композитов на основе вольфрама, что открывает перспективы исследований в данном направлении.

Химическое осаждение из газовой фазы используется для получения тонких пленок и покрытий на подложке из газообразных прекурсоров. Этот процесс широко используется в микроэлектронике, оптике и материаловедении для создания полупроводниковых, металлических и диэлектрических слоев [81].

Принцип работы: процесс химического осаждения из газовой фазы основан на химических реакциях, происходящих на поверхности подложки. Газообразные прекурсоры (реагенты) вводятся в реактор, где они подвергаются термическому разложению или взаимодействию с подложкой, образуя твердый осадок.

Подготовка подложки: подложка очищается и помещается в реактор.

Введение прекурсоров: газообразные прекурсоры вводятся в реактор.

Реакция: под воздействием температуры, давления, излучения или плазмы происходит химическая реакция, образующая твердый слой на подложке.

Удаление продуктов реакции: побочные продукты реакции удаляются из реактора.

Существуют различные методы химического осаждения из газовой фазы, которые отличаются по способу активации химических реакций:

1. Термическое химическое осаждение из газовой фазы (ТХОГФ): Реакция инициируется нагревом подложки [82].

2. Фотонное химическое осаждение из газовой фазы (ФХОГФ): используются ультрафиолетовые (УФ) лучи для активации прекурсоров [83].
3. Плазменно-усиленное химическое осаждение из газовой фазы (ПУХОГФ): Плазма используется для активации газообразных прекурсоров, что позволяет снизить температуру процесса [84].
4. Металлорганическое химическое осаждение из газовой фазы (МОХОГФ): Используются металл-органические соединения в качестве прекурсоров [85].

Преимущества: высокая степень однородности покрытия; возможность контроля толщины и состава пленки; подходит для осаждения различных материалов.

Недостатки: требует сложного оборудования; возможность загрязнения из-за побочных продуктов реакции.

Применение: ХОГФ используется в различных областях таких как:

- микроэлектроника для производства транзисторов и интегральных схем [86];
- оптика для создания антиотражающих покрытий и оптических фильтров [87];
- материаловедение для получения защитных и функциональных покрытий [88].

Химическое осаждение из газовой фазы важный метод получения тонких плёнок и покрытий, играющий ключевую роль в современных технологиях [86]. Его разнообразие методов позволяет адаптировать процесс под конкретные задачи, обеспечивая высокую точность и качество получаемых материалов [44].

1.4 Применение аддитивных материалов в производстве изделий из вольфрама

Сейчас аддитивные технологии получили широкое распространение при изготовлении изделий в промышленности благодаря их способности создавать сложные геометрические формы [89]. Аддитивные методы производства позволяют значительно улучшить процесс изготовления изделий из вольфрама, характеризующегося высокой температурой плавления и термической стойкостью. В данной главе приведены основные методы аддитивного изготовления изделий из вольфрама, а также их преимущества и области применения.

1.4.1 Методы аддитивного производства изделий из вольфрама

Для изготовления изделий из вольфрама наиболее распространены следующие методы аддитивного производства:

- Селективное лазерное плавление (SLM): лазер для послойного плавления подготовленного вольфрамового порошка. Основное преимущество – это высокая точность [90].
- Электронно-лучевое плавление (EBM): электронный луч для плавления порошка вольфрама. EBM обеспечивает хорошие механические свойства конечных изделий [91,92].
- Металлургия порошков с аддитивными технологиями (PBF-AM): улучшение контролируемого процесса спекания порошка [93].

1.4.2 Преимущества аддитивных технологий для изделий из вольфрама

Аддитивные технологии представляют интерес для изготовления изделий из вольфрама, поскольку позволяют снизить расход материала, расширить

возможности проектирования формы детали и уменьшить объём последующей механической обработки.

Одним из основных преимуществ является экономия материала. Послойное формование снижает количество отходов, образующихся в виде обрезков и стружки, что особенно важно при работе с дорогостоящими тугоплавкими металлами [94].

Другим преимуществом является возможность получения изделий сложной геометрии. Селективное лазерное плавление и электронно-лучевое плавление позволяют изготавливать детали с внутренними каналами, тонкостенными элементами и пространственно сложными участками, получение которых традиционными методами связано с существенными технологическими трудностями и высокой стоимостью [95].

Сокращение числа технологических операций также может снижать производственные затраты. При использовании аддитивного подхода часть операций механической обработки, сборки и доработки может быть исключена или сведена к минимуму, что уменьшает продолжительность производственного цикла [96].

При корректном подборе режимов печати возможно получение изделий с высокой плотностью материала. Это положительно влияет на механические свойства, снижает количество внутренних дефектов и повышает долговечность вольфрамовых компонентов [19].

Таким образом, основной эффект применения аддитивных технологий при изготовлении изделий из вольфрама связан не только с уменьшением расхода материала, но и с возможностью получать детали сложной формы без многостадийной механической обработки. В ряде случаев это позволяет снизить трудоёмкость изготовления и уменьшить производственные затраты.

1.4.3 Области применения изделий из вольфрама, изготовленных с использованием аддитивных технологий

Изделия из вольфрама, полученные аддитивными методами, могут применяться в тех областях, где требуется сочетание высокой температуры плавления, жаропрочности, плотности, теплопроводности и устойчивости к внешним воздействиям.

В аэрокосмической промышленности аддитивное производство рассматривается как способ изготовления вольфрамовых компонентов для ракетных двигателей и других узлов, работающих при экстремальных температурах и высоких механических нагрузках. В таких условиях особенно важны жаропрочность материала и его способность сохранять эксплуатационные характеристики при длительном нагреве [97].

В медицинской технике высокая плотность вольфрама определяет его применение в защитных экранах и других элементах оборудования, предназначенного для работы с источниками ионизирующего излучения [98].

В электронике и энергетике интерес представляет возможность получения изделий сложной геометрии, изготовление которых традиционными методами связано с технологическими ограничениями. Аддитивные технологии расширяют конструкционные возможности при сохранении высоких значений электро- и теплопроводности вольфрама. Кроме того, устойчивость материала к высоким температурам делает его перспективным для устройств, работающих в жёстких эксплуатационных условиях [99].

В полупроводниковых устройствах вольфрам используют в качестве материала контактов и межсоединений. Такие элементы характеризуются высокой устойчивостью к электромиграции, что повышает надёжность и срок службы полупроводниковых устройств. Кроме того, вольфрам применяется для формирования барьерных слоёв и контактных областей, способствующих улучшению электрических характеристик и снижению сопротивления [100].

В тепловыделяющих устройствах вольфрам, полученный с применением аддитивных технологий, может использоваться в тепловых интерфейсных материалах и радиаторах, предназначенных для отвода тепла от высокопроизводительных электронных компонентов [101].

В элементах термоэлектрических генераторов аддитивные изделия из вольфрама используются для преобразования тепловой энергии в электрическую. Высокая термостойкость и химическая стабильность вольфрама делают его идеальным материалом для использования в экстремальных условиях, таких как космические аппараты и ядерные реакторы [102].

Солнечные панели и термопары используют вольфрам в высокотемпературных термопарах [103]. Также в солнечных панелях вольфрам используется в качестве материала для электрических контактов, из-за своей высокой проводимости и устойчивости к коррозии.

1.4.4 Перспективы использования химической пропитки из газовой фазы

Химическая пропитка из газовой фазы может рассматриваться как один из способов снижения пористости и повышения плотности вольфрамовых структур. На основании опубликованных данных для данного подхода можно выделить несколько ожидаемых эффектов, имеющих значение при получении изделий из вольфрама и материалов на его основе.

Одним из основных направлений применения химической пропитки из газовой фазы является уменьшение остаточной пористости. Заполнение пор вольфрамом, осаждаемым из газовой фазы, способствует формированию более плотной и однородной структуры [104]. В результате можно ожидать повышения механической прочности и долговечности изделий [105], что особенно важно для материалов, работающих в условиях, где надёжность и сопротивление разрушению являются критическими требованиями [106].

Дополнительным следствием заполнения порового пространства является улучшение межзёренных связей. При более полном связывании частиц порошкового материала возрастает вероятность повышения твёрдости и износостойкости вольфрамовых изделий. Такие изменения структуры могут быть полезны для компонентов, эксплуатируемых при высоких механических нагрузках, включая элементы реактивных двигателей и защитные покрытия для невоенной техники [107].

Ещё одним преимуществом химической пропитки из газовой фазы является возможность более равномерного распределения вольфрамового материала по поверхности частиц порошка. Это способствует формированию более однородной структуры конечного изделия и, соответственно, более равномерного распределения его свойств по объёму. Для вольфрамовых структур такой эффект может иметь значение с точки зрения повышения теплопроводности и электрической проводимости [108].

Химическая пропитка из газовой фазы также обеспечивает возможность регулирования структуры и толщины осаждаемого вольфрамового слоя. Управление параметрами процесса позволяет адаптировать свойства получаемого материала под конкретные требования и условия эксплуатации [9]. Кроме того, на основе данного подхода возможно формирование многослойных структур с градиентными свойствами, применимых, например, в термоэлектрических генераторах и многослойных защитных покрытиях [109].

Таким образом, перспективность химической пропитки из газовой фазы связана с возможностью снижения пористости, повышения плотности, улучшения механических характеристик и управления структурой осаждённого слоя. Эти особенности делают данный метод значимым направлением для развития технологий получения вольфрамовых изделий и покрытий на их основе.

1.5 Разработка технологии аддитивного формования деталей методом химического осаждения из газовой фазы

Научной проблемой, которая сейчас активно решается в методе газофазного осаждения покрытий из вольфрама и его соединений, является существенное снижение температуры процесса получения монолитного вольфрама по сравнению с имеющимися методами создания изделий из вольфрама [110]. Кроме того, важной задачей является расширение ассортимента создаваемых материалов на основе вольфрама, что включает не только монолитные покрытия, но и пористые, композиционные и многослойные структуры, обладающие заданными физико-механическими свойствами. Используемые сейчас методы в данном плане создают проблемы, среди которых наиболее значимыми являются:

- Высокие энергозатраты: Процесс, требующий нагрева до высоких температур, сопровождается значительными затратами энергии, что существенно увеличивает стоимость конечного продукта [111].
- Ограничение применения различных подложек: Множество подложек, особенно тех, которые выполнены из неметаллических или чувствительных к нагреву материалов, не могут быть использованы при высокотемпературном осаждении [112].
- Ускоренное зарастание поверхности: При повышенных температурах процесс осаждения протекает настолько быстро, что может привести к образованию плотных внешних слоёв, препятствующих равномерному распределению осаждённого материала в глубинные области [113].

Другой важной задачей, стоящей перед исследователями, является создание новых материалов на основе вольфрама. На сегодняшний день существует потребность в расширении номенклатуры создаваемых структур, включая:

- Монолитные покрытия: Однородные слои вольфрама, обладающие высокой плотностью и прочностью. Их применение особенно актуально в высокотемпературной технике, электронике и ядерной энергетике [78].

- Пористые материалы: структуры с регулируемой или заранее заданной пористостью, предназначенные для фильтров, катализаторов и теплообменников, где требуется сочетание высокой термостойкости и проницаемости [114].
- Композиционные покрытия: материалы, в которых порошковый наполнитель объединён с матричной фазой. Такой подход обеспечивает сочетание механических и физических свойств компонентов, а также способствует получению покрытий с высокой плотностью и стабильностью при сравнительно низких температурах осаждения [115].
- Многослойные структуры: покрытия, состоящие из чередующихся слоёв вольфрама и других материалов. Формирование таких структур может повышать механические характеристики и устойчивость материала к термическим нагрузкам [116].

Создание новых композиционных материалов требует тщательного выбора условий осаждения, включая температуру, давление, состав газовой смеси и продолжительность процесса. Особое значение имеет управление ходом осаждения, поскольку именно оно определяет степень заполнения пор в порошковых структурах и, как следствие, прочность и стабильность получаемого материала.

Решение научной проблемы, связанной с химическим осаждением вольфрама из газовой фазы и расширением возможностей данного метода, включает снижение температуры процесса и управление характеристиками формируемых покрытий. Достижение результатов в этом направлении откроет новые возможности для применения вольфрама в различных отраслях, включая ядерную энергетику, аэрокосмическую технику, электронику и материалы для экстремальных условий эксплуатации.

Актуальность развития данного метода обусловлена разработкой высокоэкономичного низкотемпературного способа получения монокристаллического и пористого вольфрама в виде простых и фасонных изделий, а также

композиционных материалов с вольфрамовой матрицей, востребованных в научных исследованиях (ядерные исследования, включая прикладные задачи ЦЕРН, энергетика, металлургия и др.), различных отраслях современного производства (высокотемпературные процессы, двигателестроение, сварка и др.), космические исследования и др. Таким образом, данный метод имеет обособленную проблему, историю её решения, связанную с другими частями физики, текущее применение на практике и перспективы дальнейших исследований в рамках исследований, полученных на основе этого метода, что показывает на актуальность исследования данной проблемы, её связь с физикой, решением имеющихся недостатков и перспективой дальнейшего развития данного направления.

Глава 2. Объекты исследования, методика эксперимента и описание модели

2.1 Материалы исследования

Для проведения процесса нанесения покрытий и пропитки подготовленного порошка вольфрама были использованы следующие реактивы:

1. гексафторид вольфрама WF_6 , 5.0 (чистота 99,99 %);
2. водород H_2 газообразный, особо чистый, марки Б (чистота 99,9999 %) ТУ 2114–016–78538315–2008 [117];
3. порошок вольфрамовый технический ПВТ ТУ 48–19–72–92 [118].

В качестве подложки для нанесения покрытий были использованы следующие материалы:

- медь листовая марки М1 ГОСТ 859–2014 [119];
- графит для производства электроугольных изделий ГОСТ 10274–79 [120].

Для подготовки поверхности образцов под покрытие и для исследований были использованы следующие реактивы и материалы:

1. спирт изопропиловый ГОСТ 9805–84 [121];
2. кислота азотная ГОСТ 4461–77 [122];
3. набор электрокорундовых наждачных бумаг зернистостью от Р250 до Р1200;
4. пасты алмазные зернистостью 24/20, 17/10, 7/3, 1/0

Микрофотография используемого порошка вольфрама ПВТ приведена на рисунке 1.

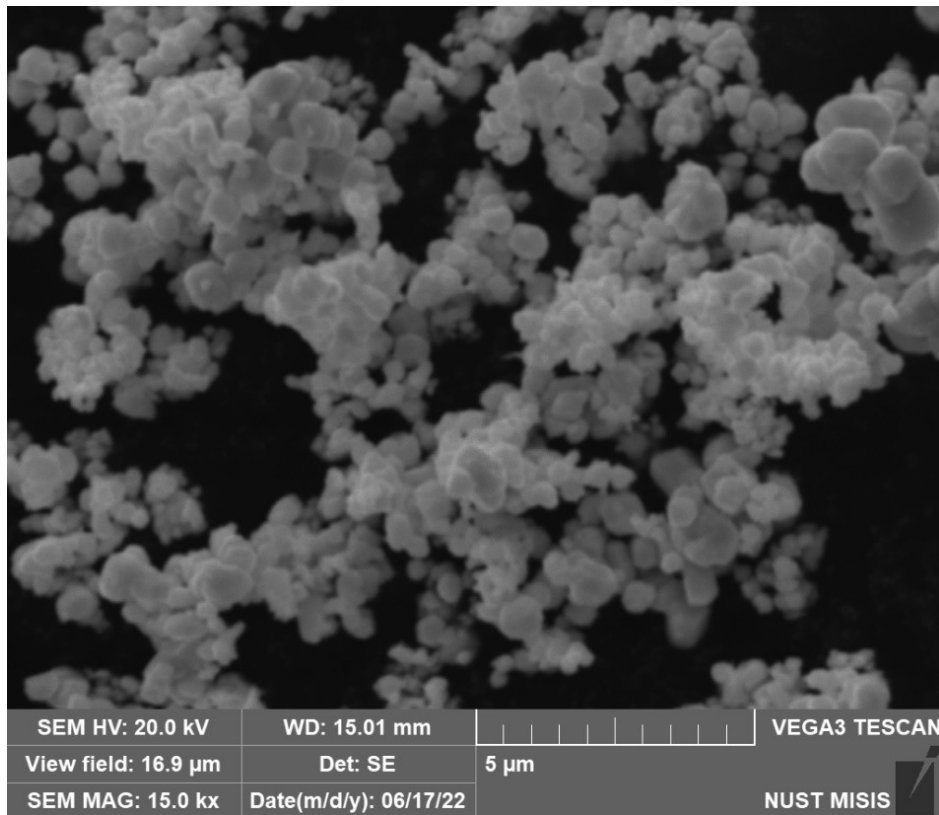


Рисунок 1 – Микрофотография используемого в работе порошка вольфрама ПВТ

2.2 Методы экспериментальных исследований

Для проведения получения образцов пропитанного вторично осаждённым из газовой фазы вольфрамом порошка вольфрама и исследования полученных образцов порошки были размещены в цилиндрических кюветах, изготовленных из меди марки М1 или прямоугольных пластинах из графита. Диаметр кювет составлял 25 мм, высота 3 мм. В медных кюветах были выполнены глухие плоскодонные цилиндрические отверстия глубиной 200, 400 и 600 мкм, что обеспечивало возможность исследования проникновения газовой смеси и формирования покрытий на различной глубине порошкового слоя. Для исследования глубины и качества пропитки проб из полученных образцов были изготовлены поперечные шлифы. Поверхность поперечного среза исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3. Исследования выполнялись

на поверхности поперечных срезов образцов для оценки морфологии частиц, характера контактов между ними, а также особенностей распределения вторично осаждённого из газовой фазы вольфрама по толщине порошкового слоя. Полученные микрофотографии использовались для количественного анализа структуры, оценки размеров частиц и пор, равномерности осаждения вторично осаждённого вольфрама и его максимальной глубины.

Для анализа механических характеристик полученных спечённых в медных кюветах образцов они извлекались из медных кювет путём растворения меди в растворе азотной кислоты. Для анализа полученных спечённых образцов графитовая подложка, служившая основанием при осаждении вольфрама, удалялась путём шлифования на абразивно-шлифовальном станке до полного отделения металлического слоя от подложки. Процесс шлифования осуществлялся с использованием мелкозернистого шлифовального круга при низкой скорости вращения шпинделя. После удаления графитовой основы образцы дополнительно очищались от абразивных частиц сжатым воздухом и промывались в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне модели PS-20A при 40 °C в течение пяти минут.

Для оценки механических свойств осаждённого вольфрама были проведены трёхточечные испытания на изгиб. Испытания выполнялись на универсальной испытательной машине Instron 5966, с тензометрическим датчиком нагрузки и системой автоматической регистрации кривой «нагрузка–перемещение». Оборудование обеспечивало стабильность скорости перемещения траверсы и высокую точность измерения приложенной силы и прогиба образца. Испытания проводились при комнатной температуре (25 °C) с расстоянием между опорами 10 мм. Нагрузка прикладывалась посередине пролёта с постоянной скоростью перемещения траверсы 0,5 мм/мин, что позволило обеспечить квазистатический режим деформации. В качестве испытуемых образцов использовались прямоугольные пластины из осаждённого вольфрама, отделённые от подложки, предварительно шлифованные до получения ровной поверхности. Геометрические

размеры образцов обеспечивали отношение длины к толщине не менее 10:1, что соответствует требованиям трёхточечной схемы изгиба.

Плотность полученных образцов была определена методом гидростатического взвешивания, выполняемым в соответствии с требованиями ГОСТ 15139–69 «Пластмассы. Методы определения плотности». Данный метод предусматривает измерение массы образца в воздушной среде и в жидкости с известной плотностью, что позволяет рассчитать истинную плотность материала, включая заполненные и незаполненные поры. Перед измерением образцы подвергались термической сушке при температуре 120 °С в течение часа. Взвешивание проводилось при температуре $(20 \pm 0,5)$ °С в дистиллированной воде, плотность которой 0,9982 г/см³.

Рентгенофазовый анализ выполнялся с помощью дифрактометра Tongda TD-370. Съёмка дифрактограмм проводилась в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° с шагом сканирования 0,02° и временем экспозиции 0,2 с на шаг, для получения детализированных дифракционных картин с оптимальным для анализа отношением сигнал/шум. Напряжение на рентгеновской трубке при съёмке составляло 40 кВ, сила тока — 30 мА. Ширина щели коллиматора была установлена равной 0,6 мм, для нахождения оптимального баланса между интенсивностью излучения и разрешающей способностью прибора. При подготовке порошковых образцов для дифракционного анализа они равномерно распределялись по металлическому держателю и уплотнялись вручную для устранения текстурных эффектов, связанных с ориентацией частиц. Для пропитанных вторично осаждённым из газовой фазы образцов съёмка выполнялась с поверхности, предварительно подготовленной методом шлифования и полирования до зеркального состояния, чтобы исключить влияние микронеровностей на интенсивность дифракционных пиков. Температура в камере при проведении измерений поддерживалась на уровне от 24 до 26 °С.

2.3 Моделирование процесса химической пропитки из газовой фазы

Моделирование процесса пропитки вольфрамового порошка вторично осаждённым вольфрамом проводилось в программном комплексе COMSOL Multiphysics, являющейся оптимальным с точки зрения качества и доступности. В модели рассматривалась двумерная геометрия порошкового слоя, размещённого в цилиндрической кювете, соответствующей реальным экспериментальным условиям. Пористая среда задавалась в виде случайно распределённой совокупности сфероидальных частиц с заданной средней пористостью 44 %. Результаты моделирования представлены в виде распределений концентраций, полей температур и локальной скорости осаждения вольфрама, остаточной пористости пропитанных образцов, что позволило оценить влияние геометрии слоя и режима подачи реагентов на равномерность пропитки.

Для моделирования процесса химического осаждения вольфрама на пористую поверхность (насыпку порошка) была использована модель, описанная в [88], с внесением ряда модификаций, необходимых для корректного описания взаимодействия газовой фазы с порошковым слоем. В частности, в модели был заменён наполнитель: вместо вольфрамовой проволоки использовался порошок вольфрама свободно насыпной плотности, что потребовало пересчёта параметров газодинамики и теплообмена. Кроме того, в расчётах использовалась насыпная плотность порошкового слоя, составляющая 44 %, что позволило учесть реальные пористые свойства насыпки и их влияние на диффузию газовой смеси.

Ключевыми параметрами моделирования стали:

- Перенос массы реагентов в пористом слое, с учётом ограничения по скорости проникновения газов и постепенного зарастания пор;
- Теплообмен между газовой фазой и порошковым слоем, влияющий на скорость реакции осаждения;
- Кинетика осаждения вольфрама, включающая зависимость скорости роста слоя от локальной концентрации гексафторида вольфрама и восстановителя;

В ходе численного моделирования были протестированы два сценария: осаждение вольфрама в реакторе с общим нагревом и с локальным нагревом.

2.3.1 Кинетика процесса химической пропитки из газовой фазы

В процессе химической пропитки из газовой фазы (ХПГФ) глубина пропитки материала определяется рядом факторов, включающих термодинамические и кинетические параметры системы. К основным параметрам, влияющим на глубину пропитки, относятся изменение энергии Гиббса, зависимость скорости осаждения от температуры, и парциальное давление образующегося фтористого водорода (HF).

Выражения для расчёта скорости реакции были выбраны из литературы [23], упрощённые соотношения, соответствующие формуле 2, определение

Скорость осаждения

$$V = k_2 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \times p(H_2)^{1/2} p(WF_6)^{1/6} \quad (2)$$

$K_2 = (45,79 \pm 1,28) \times 10^{-9} \text{ м}/(\text{с} \times \text{Па}^{2/3})$, p – парциальные давления газов

Зависимость энергии активации от парциального давления HF выражается формулой 3 [43].

$$E_p = E_0 + \frac{84P_{HF}}{1+56P_{HF}} \quad (3)$$

$E_0 = 64 \text{ кДж/моль}$

2.3.2 Гидродинамика процесса химической пропитки из газовой фазы

По формуле (4) было определено число Рейнольдса, которое было менее 2000, поэтому поток газов принимался ламинарным.

$$R_e = du\rho/\mu, \quad (4)$$

Где d – диаметр камеры;

u – скорость течения;

ρ – плотность;

μ – динамическая вязкость.

Поскольку в реакторе можно выделить две основные зоны: зона свободного течения газа и зона пористой среды, в ходе процесса осуществляется пропитка которой, для описания потоков в этих зонах использовались уравнения Навье-Стокса и приближение Брикмана для уравнения Навье-Стокса, соответственно (формулы 5 и 6).

$$\rho(u\nabla)u = \nabla[-pl + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F, \quad (5)$$

где p – давление, Па

$$\nabla(u\rho) = 0. \quad (6)$$

В случае пористой среды уравнения принимают вид, приведённый в формулах 7 и 8:

$$\frac{\rho}{\epsilon_p}(u\nabla)u = \nabla[-pl + \frac{\mu}{\epsilon_p}(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\epsilon_p}(\nabla u)I] - \{\mu k^{-1} + \beta_F |u| + \frac{Q_m}{\epsilon_p^2}\}u + F \quad (7)$$

$$\nabla(u\rho) = Q_m, \quad (8)$$

где Q_m – источник, связанный с протекающей в ходе процесса химической реакцией

ϵ_p – динамическая пористость насыпки

2.3.3 Диффузия в процессе химической пропитки из газовой фазы

Для описания конвективной диффузии использовались уравнения 9 и 10

$$N_i = -D_i C_i + C_i u, \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = R_i \quad (10)$$

Для расчёта бинарных коэффициентов диффузии использовалось выражение, описанное в формуле 11

$$D_{ij} = \sum_{k=0}^2 \frac{a_k T^k}{p_{tot}}, \quad (11)$$

где a_k – полиномы для расчёта бинарных коэффициентов диффузии

p_{tot} – общее давление.

В пористой среде эффективные коэффициенты были рассчитаны по формуле 12

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau} D_{ji}, \quad (12)$$

где τ – извилистость, рассчитываемая по формуле Миллингтона-Квирка

Глава 3. Химическая пропитка из газовой фазы в реакторе с общим нагревом и общей подачей газовой смеси

3.1 Результаты экспериментальных исследований по пропитке порошкового слоя

Создание самокомпозита на основе вольфрама представляет собой перспективный подход для получения материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, высокой устойчивостью к износу, коррозии и термическому воздействию. Такой композитный материал состоит из порошка вольфрама, используемого в качестве наполнителя, и вторично осаждённого вольфрама, осаждённого из газовой фазы, который играет роль матрицы, связывающей частицы наполнителя и обеспечивающей равномерное заполнение матрицей всего свободного объёма для создания сплошного слоя вольфрама.

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

Подготовка порошка вольфрама: перед осаждением необходимо подготовить порошок вольфрама. Подготовка включала в себя очистку порошка от загрязнений и определение оптимального размера частиц порошка.

Подготовка газа WF_6 : для осаждения вольфрама на порошок был подготовлен газ гексафторид вольфрама, был использован стандартный газ, чистотой 99 %, но для дополнительной очистки была проведена дополнительная перегонка газа.

Осаждение вольфрама на порошок: после подготовки оснастки, порошка вольфрама и гексафторида вольфрама, проводится процесс осаждения

в регулируемых условиях. Процесс должен проходить в контролируемых условиях температуры, расхода используемых газов, давления и времени.

Химический процесс, лежащий в основе синтеза вольфрама из его фторида, может быть представлен следующей реакцией (1):



Зависимость теплового эффекта и изменения энергии Гиббса для этой реакции показаны на рисунке 2 [104], кинетика осаждения вольфрама в зависимости от температуры и давления приведены на рисунке 3 [123].

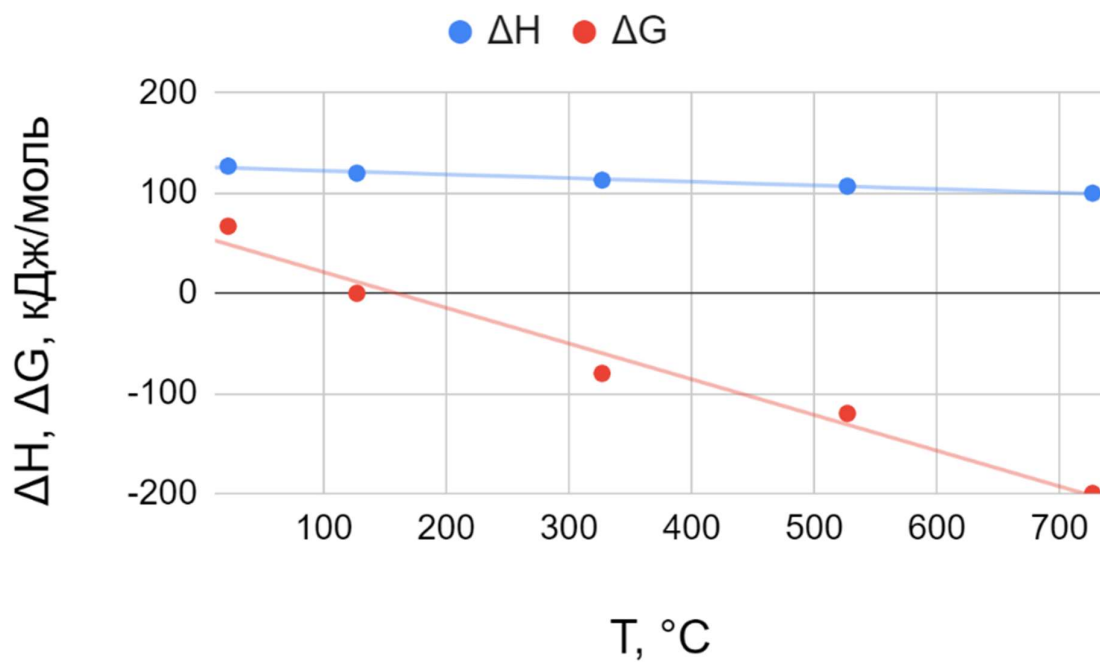


Рисунок 2 – Зависимость теплового эффекта и энергии Гиббса от температуры для реакции (1)

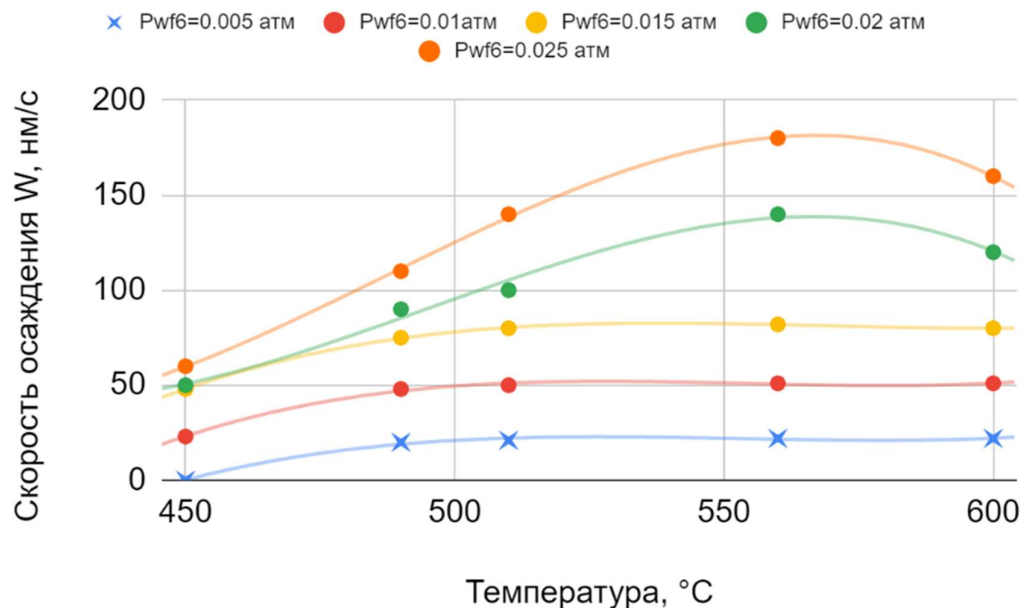


Рисунок 3 – Зависимость скорости осаждения вольфрама от температуры при различных давлениях гексафторида вольфрама

Осаждение вольфрама вели методом химического осаждения из смеси газов гексафторида вольфрама и водорода на установке для химического газофазного осаждения, схема которой представлена на рисунке 4. В качестве источников реагентов были 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 электронагревом, в реактор, где внутри рабочей камеры протекал процесс осаждения покрытия. Наблюдение за температурным режимом реакционной камеры осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой марки КТХАС/1-0001-1-ХА(К) и микропроцессорным регулятором температуры ОВЕН ТРМ10-Щ2-У-ИР, оснащённым термокомпенсацией холодного спая термопары. Нагрев зоны реактора проводили нагревателями электросопротивления. Далее, продукты реакции отводились из реакционной зоны через контрольный клапан и утилизировались в криогенной ловушке. Требуемое разрежение создавали

посредством форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ производства Вакма (Казань) с выходом в систему вытяжной вентиляции.

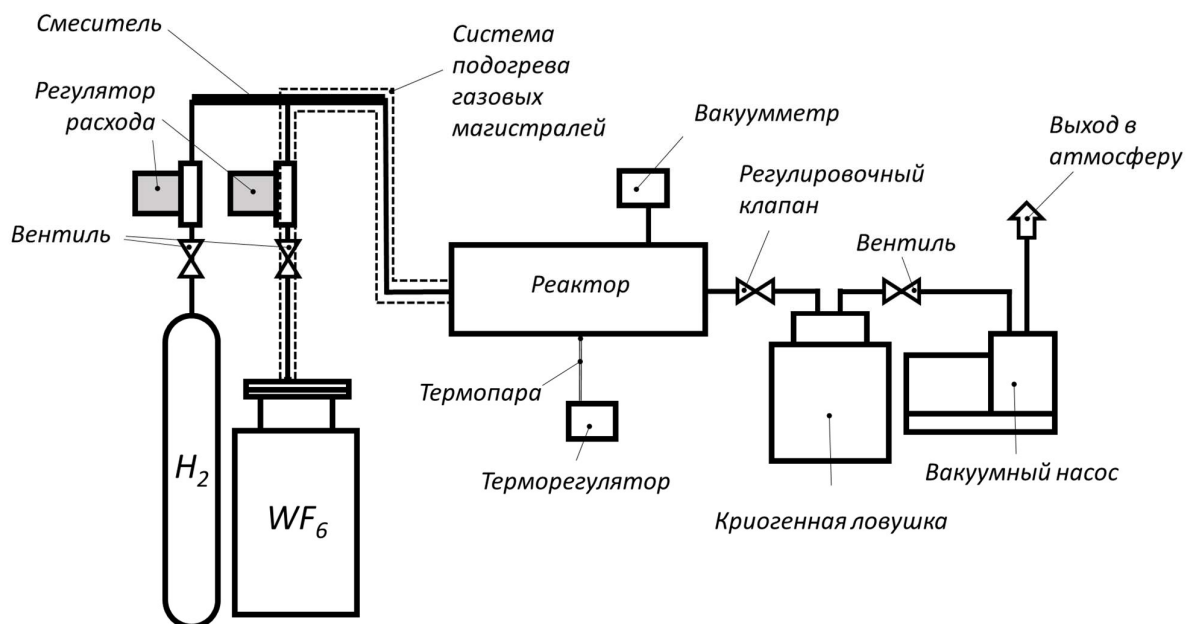


Рисунок 4 – Схема используемой установки

Основными параметрами эксперимента по осаждению покрытия являются:

- температура, °C – температура в камере;
- расход WF_6 , л/час – расход гексафторида вольфрама, то есть объём газообразного гексафторида вольфрама, выраженный в литрах при нормальных условиях, прошедший через измерительный прибор за единицу времени;
- расход H_2 , л/час – 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: давление 0,13 мбар и давление 133 мбар (0,1 и 100 мм.рт.ст. соответственно). Каждая серия состояла из трёх режимов: температура 450 °C, 475 °C и 500 °C, расходы водорода

и гексафторида вольфрама 5 л/час и 1,5 л/час соответственно, время осаждения было 240 минут.

Полученные результаты глубины пропитки и скорости осаждения, рассчитанные на образцах-свидетелях, приведены в таблице 1, рассчитанная скорость осаждения в таблице 2.

Таблица 1: Глубина пропитки

Давление	0,13 мбар			133 мбар		
Толщина порошкового слоя	450 °C	475 °C	500 °C	450 °C	475 °C	500 °C
200 мкм	10	95	200	200	150	170
400 мкм	15	88	400	400	160	165
600 мкм	18	100	600	600	180	200

Таблица 2: скорость осаждения, мкм/ч

0,13 мбар			133 мбар		
450 °C	475 °C	500 °C	450 °C	475 °C	500 °C
2,5	3	6	10	20	15

Для исследования глубины и качества пропитки проб из полученных образцов были изготовлены поперечные шлифы. Поверхность поперечного среза исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3.

Фотография используемых образцов приведена на рисунке 5 (а), фотография образцов после покрытия вторично осаждённым вольфрамом приведена на рисунке 5 (б).

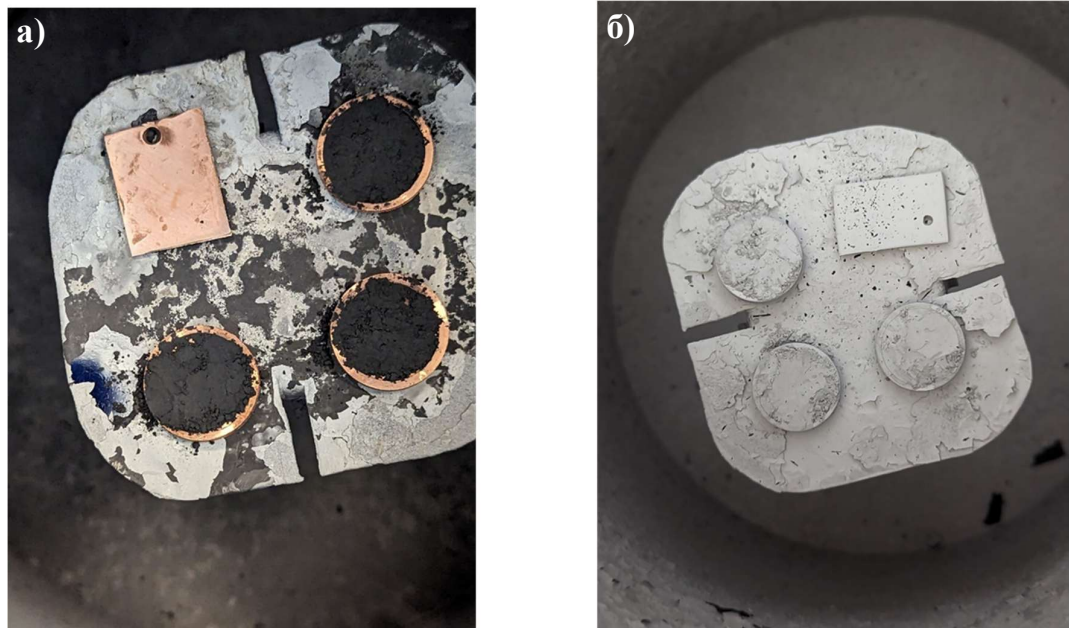


Рисунок 5 – Фотография подготовленных образцов: а) до проведения опыта;
б) после его окончания

На рисунке 6 представлен внешний вид поперечных шлифов двух серий образцов, полученных при температурах 450 °С, 475 °С и 500 °С и давления внутри камеры давлениях 0,13 и 133 мбар. В микрофотографиях также приведена средняя скорость осаждения вольфрамового слоя, определенная по толщине вольфрамового слоя на образце-свидетелях, покрытых в тех же условиях с учетом общего времени осаждения, и максимальная глубина пропитки, полученная за время проведения обработки. 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 °С 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.

Таким образом для достижения максимальной глубины пропитки необходимо учитывать два фактора: достаточное количество осаждённого вещества

и отсутствие возникающих в ходе процесса изоляционных слоёв на поверхности насыпанного порошка вольфрама [124].

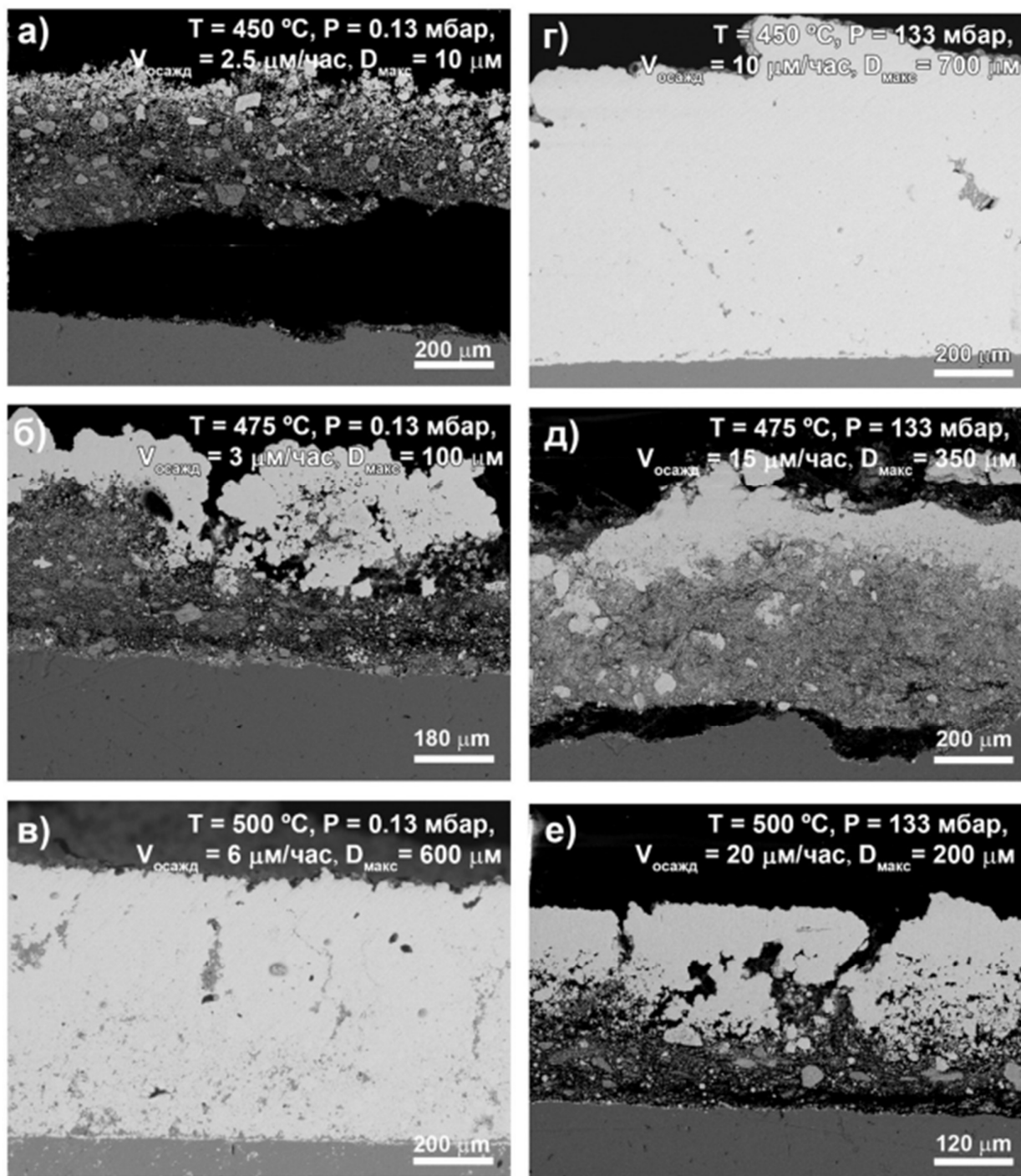


Рисунок 6 – Микрофотографии изломов пропитанного порошка вольфрама

Для механических испытаний были выбраны образцы с максимальной глубиной пропитки, полученные при следующих параметрах: 0,13 мбар / 500 °С и 133 мбар / 450 °С. Сравнительный анализ механических свойств проведен с использованием дополнительных образцов вольфрама, полученных методами порошковой металлургии, селективного лазерного плавления и химического осаждения из газовой фазы. Результаты эксперимента представлены на рисунке 7. Видно, что образец спеченного вольфрама обладает наивысшей прочностью и разрушается при нагрузке свыше 1000 МПа. Образец вольфрама, полученный методом химического осаждения из газовой фазы, разрушается при нагрузке около 400 МПа. Образец самокомпозита, полученный при давлении инфильтрации 0,13 мбар, обладает наименьшей прочностью, предел прочности на изгиб не достигает 100 МПа. Стоит отметить, что величина предела прочности на изгиб для образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы при давлении 133 мбар, сопоставима с прочностью образца, полученного методом селективного лазерного плавления.

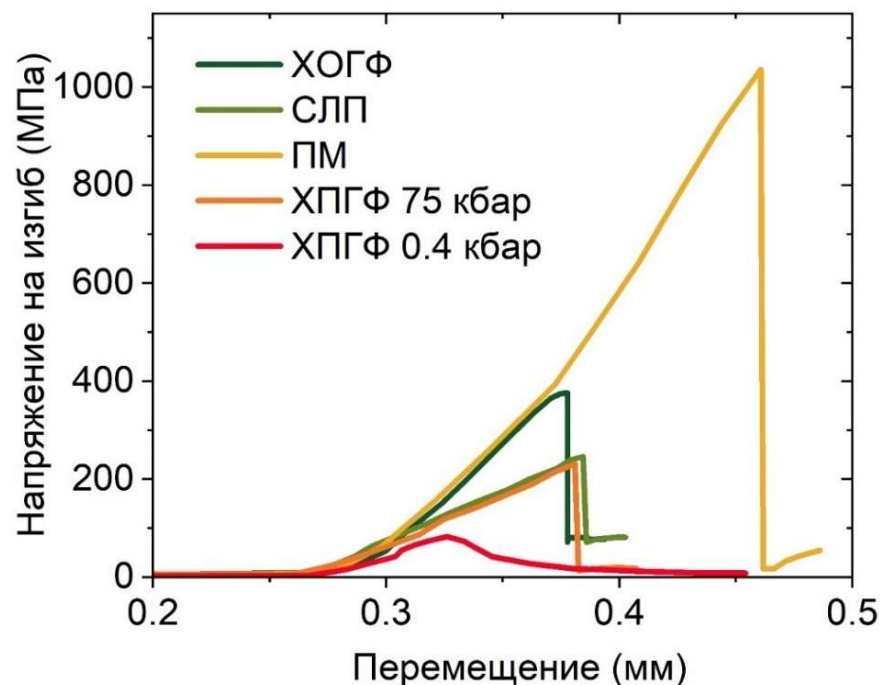


Рисунок 7 — Сравнительный анализ механических свойств образцов

Для более детального анализа проведены исследования изломов всех образцов, микрофотографии представлены на рисунке 8. На изломах образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы вольфрамового порошка при давлении газа 0,13 мбар и 133 мбар, видны поры (рисунок 8(а) и 8(б)). Разрушение образцов происходит вдоль границ зерен. Образец, изготовленный при давлении газа 0,13 мбар, характеризуется многочисленными трещинами вдоль границ зерен, а количество пор превышает второй образец из данной серии, что объясняет низкую прочность на изгиб данного образца. Излом образца, полученного методом селективного лазерного плавления (рисунок 8(в)), показывает наличие пор размером до 10 мкм и слоистую структуру, обусловленную формированием ванн расплава, характерных для данного метода. Низкая прочность на изгиб связана с сетью микротрещин, вызванных сильными локальными перегревами, необходимыми для образования расплава. Излом образцов, полученных методами порошковой металлургии, показывает слоистую структуру (рисунок 8(г)) с разнотолщинными слоями от 2 до 8 мкм. Разрушение происходит по телу зерна, причем на фасетках видны характерные ручьевидные узоры. Излом образцов, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, обнаруживает столбчатую структуру (рисунок 8(д)) с зернами, охватывающими всю толщину образца. Разрушение происходит как по телу столбчатых зерен, так и вдоль границ зерен.

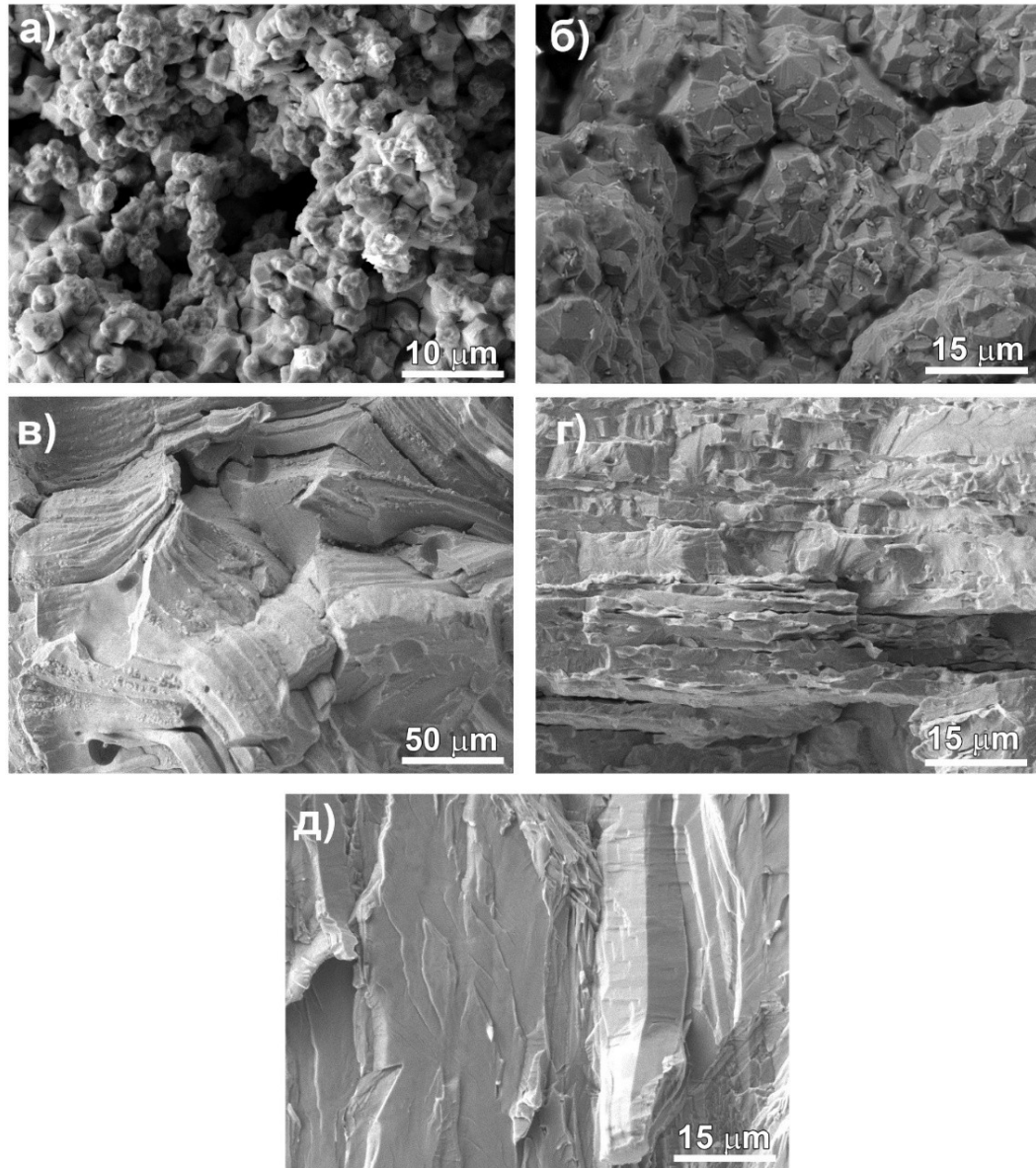


Рисунок 8 – а) образец, полученный методом химической пропитки из газовой фазы при давлении газа 0,13 мбар; б) образец, полученный методом химической пропитки из газовой фазы при давлении газа 133 мбар; в) образец, полученный методом селективного лазерного плавления; г) образец, полученный методами порошковой металлургии; д) образец, полученный методом химической пропитки из газовой фазы

Для определения пористости образцов проведены испытания методом гидростатического взвешивания. Плотность спечённых образцов и образцов, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, оказалась

приблизительно одинаковой и составила $19,2 \text{ г/см}^3$, что приблизительно соответствует теоретической плотности вольфрама. Плотность образца, полученного методом селективного лазерного плавления, ниже и составляет $15,8 \text{ г/см}^3$. Плотность образцов, полученных пропиткой порошка вольфрама, составляет $15,5 \text{ г/см}^3$ и $14,8 \text{ г/см}^3$, при давлении газовой смеси 133 мбара и 0,13 мбар, соответственно.

Была снята дифрактограмма вольфрама, осажденного на образец-свидетель, дифрактограмма, снятая на рентгеновском дифрактометре Tongda TD-3700 приведена на рисунке 9.

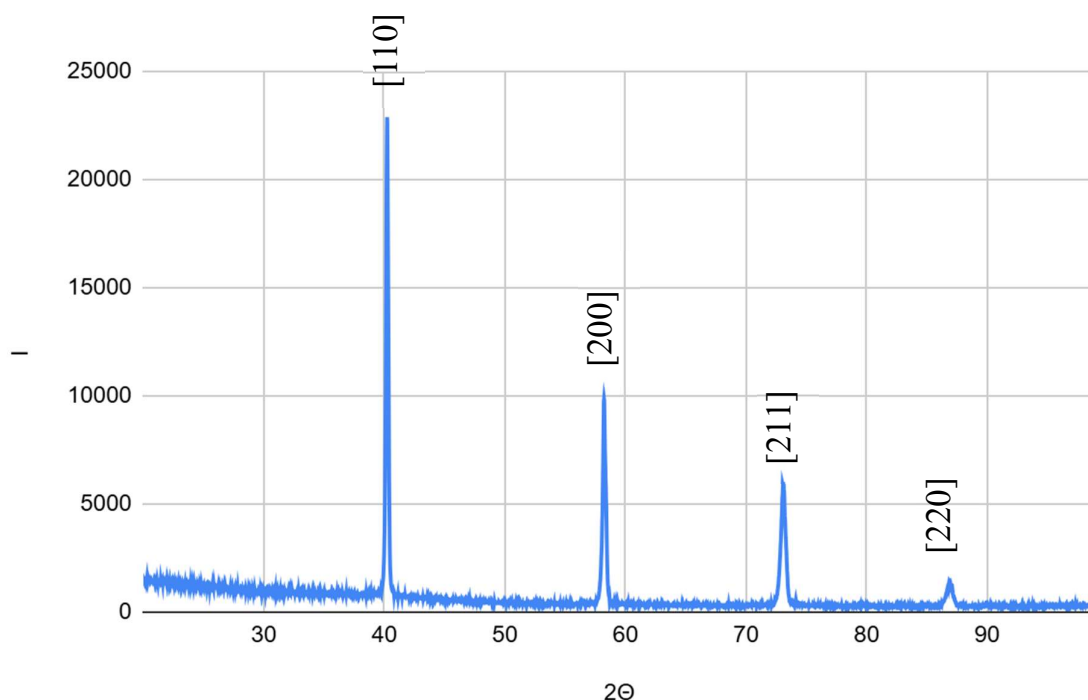


Рисунок 9 – Дифрактограмма химически осаждённого из газовой фазы на медный образец-свидетель вольфрама

3.2 Моделирование процесса газовой пропитки из газовой фазы

3.2.1 Термодинамика процесса химической пропитки из газовой фазы

На рисунке 2 приведены литературные данные [109] по изменению энергии Гиббса реакции, на всём диапазоне исследованных температур, ΔG монотонно растёт по модулю и отрицательна, что говорит о том, что ход изменения скорости реакции не связан с термодинамическими параметрами.

В процессе химической пропитки из газовой фазы (ХПГФ) глубина пропитки и скорость осаждения вольфрама зависят от различных факторов, таких как температура, парциальное давление реагентов и продуктов реакции. На основании литературных данных, [34], что указывает на стабильную зависимость скорости осаждения от температуры. Важную роль в этом процессе играет образование фтористого водорода (HF), что влияет на значение энергии активации реакции. Литературные данные подтверждают, что реакция осаждения вольфрама в данном температурном диапазоне идет в прямом направлении, это указывает на то, что в этом диапазоне температур зависимость скорости осаждения от температуры не изменяет своего знака. Это означает, что скорость осаждения увеличивается с повышением температуры без изменения лимитирующей стадии реакции. Образование фтористого водорода играет ключевую роль в процессе осаждения вольфрама. Молекулы фтористого водорода, образующиеся в результате реакции, занимают энергетически выгодные положения на поверхности осаждаемого вольфрама, что влияет на энергию активации реакции. В частности, присутствие фтористого водорода может стабилизировать промежуточные состояния и снижать общую энергию активации реакции, однако, для осаждения вольфрама необходимо превысить эту стабилизирующую энергию, связанную с присутствием фтористого водорода. В этом контексте изменение энергии активации определяется не только исходными реагентами (гексафторид вольфрама и водород), но и концентрацией образующегося фтористого водорода. Высокое парциальное давление фтористого

водорода может увеличить требуемую энергию для осаждения вольфрама, так как молекулы фтористого водорода создают энергетический барьер, который необходимо преодолеть.

По измеренным экспериментально скоростям осаждения вольфрама была рассчитана константа равновесия реакции (1), что позволило проверить соответствие кинетики процесса предполагаемой модели. Для решения этой задачи использовали логарифмическую форму выражения. В таблице 2 приведены данные скорости осаждения вольфрама, полученные в серии экспериментов по пропитке порошка вольфрама. На рисунке 10 представлен график рассчитанной константы скорости осаждения.

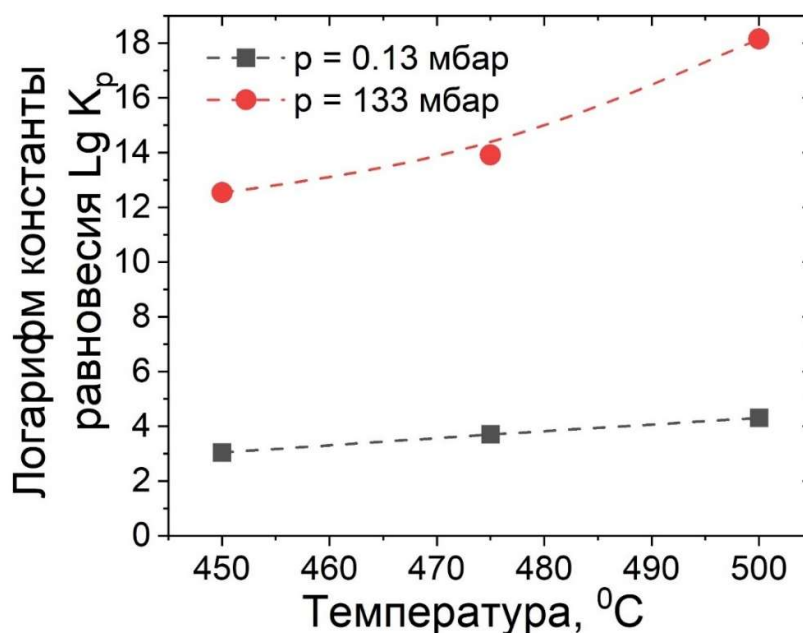


Рисунок 10 — Обратная температурная зависимость логарифма константы равновесия

Как видно из данного графика, зависимость константы равновесия от обратной температуры имеет линейный характер, следовательно, во всем исследуемом температурном интервале при заданных давлениях сохраняется постоянный характер реакции. Наблюдаемый характер реакции свидетельствует об отсутствии

фазовых и механистических изменений в процессе химического осаждения вольфрама при изменении температуры. При этом кинетика процесса осаждения соответствует модели прямой реакции разложения гексафторида вольфрама и выделения твёрдого вольфрама в присутствии восстановителя. Угол наклона графика (рис. 10) позволяет определить энергию активации процесса, что служит дополнительным подтверждением корректности полученных экспериментальных данных.

Установлено, что в диапазоне температур от 450 до 500 °С механизм химического осаждения вольфрама из газовой фазы не изменяется. Во всём исследованном интервале повышение температуры сопровождается увеличением скорости осаждения, что указывает на сохранение положительной температурной зависимости процесса.

Влияние образующегося фтористого водорода проявляется в изменении кинетических условий осаждения. Накопление фтористого водорода в реакционной зоне способно изменять эффективную энергию активации и создавать дополнительные энергетические ограничения для выделения металлического вольфрама. Значение энергии активации было определено по наклону экспериментальной зависимости, что дополнительно подтверждает согласованность полученных данных с принятой кинетической моделью.

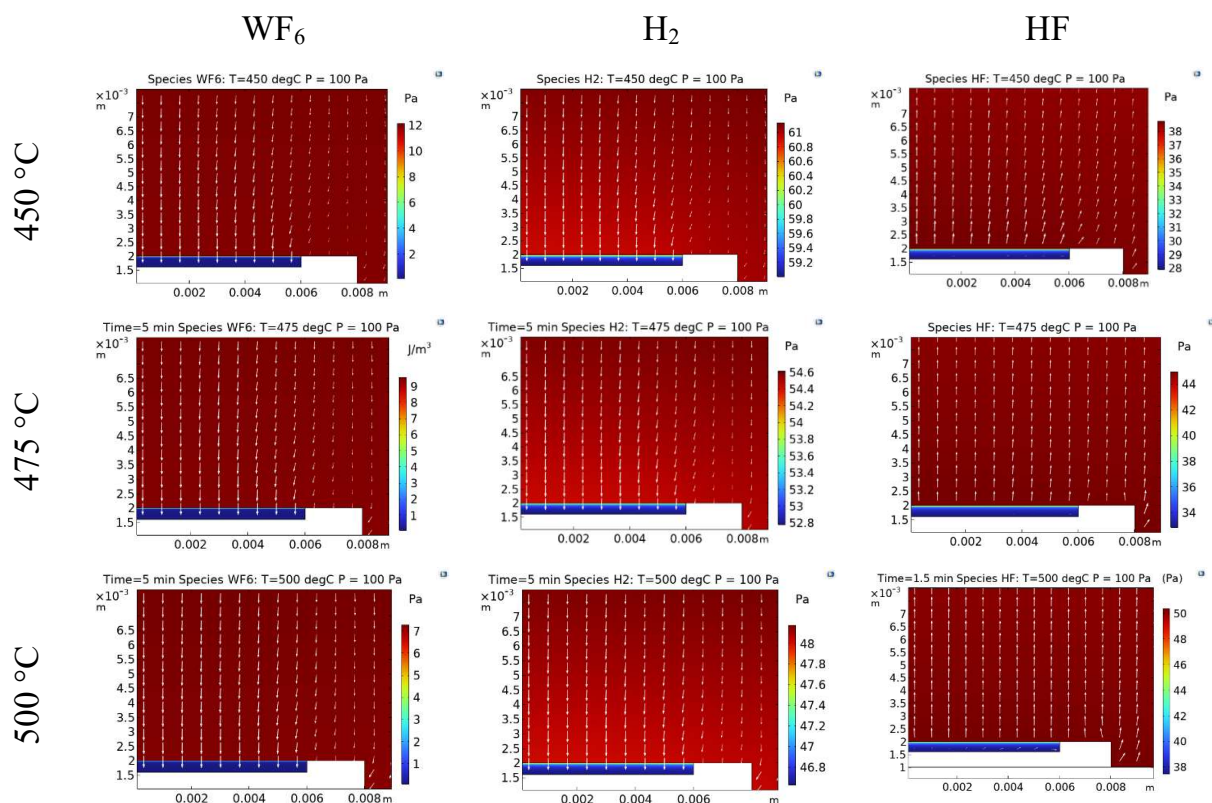
Таким образом, проведённый анализ показывает, что в исследованном температурном диапазоне от 450 до 500 °С химическое осаждение вольфрама из газовой фазы протекает без смены механизма реакции. Скорость осаждения остаётся положительно зависящей от температуры, а фтористый водород выступает одним из факторов, влияющих на кинетику процесса за счёт изменения энергетических условий осаждения.

3.2.2 Моделирование парциальных давлений

По результатам поставленной серии опытов проведено моделирование парциального давления трех газов, участвующих в процессе химического осаждения вольфрама. В таблице 3 приведены рассчитанные значения парциальных давлений смеси газов (гексафторид вольфрама, водород и фтористый водород) в установке с общим нагревом реактора во время проведения эксперимента по пропитке вольфрамового порошка. Как можно видеть, модельное предсказание скорости осаждения меди вольфрама при различных температурных режимах является верным, соответственно, изменения парциальных давлений рассматриваемых газов учтены правильно. Важно отметить, что полученные в ходе моделирования теоретические значения скорости осаждения вольфрама в высокой степени согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает корректность выбора рассматриваемой модели для предсказания и оптимизации технологического процесса химической пропитки вольфрама из газовой фазы. Полученные результаты позволят усилить контроль управления процессом, и, как следствие, улучшить качество и однородность осаждаемых вольфрамовых покрытий.

Наиболее хорошо в ходе эксперимента показали себя следующие режимы осаждения: температура 500 °С, давление 0,13 мбар и температура 450 °С, давление 133 мбар, соответственно. В этой связи на втором этапе моделирования проверку разработанной модели проводили путем сравнительного анализа толщины формирующихся покрытий.

Таблица 3 Парциальные давления газовых прекурсоров и продуктов реакции



Парциальное давление каждого газа определяется его концентрацией и температурой. В процессе химической пропитки из газовой фазы, где гексафторид вольфрама и водород взаимодействуют с образованием вольфрама и фтористого водорода, понимание изменений парциальных давлений имеет решающее значение для контроля процесса. Гексафторид вольфрама является основным источником вольфрама в процессе химической пропитки из газовой фазы. При повышении температуры парциальное давление данного газа изменяется в соответствии с уравнением состояния идеального газа и законами химической кинетики. Важно контролировать это давление, чтобы обеспечить стабильное осаждение вольфрама на поверхности порошка. Водород (H_2) используется в процессе химической пропитки из газовой фазы в качестве восстановителя для гексафторида вольфрама. Парциальное давление водорода также зависит от температуры и должно быть достаточно высоким для эффективного восстановления гексафторида вольфрама до металлического вольфрама. Рост

температуры может приводить к увеличению парциального давления водорода, что необходимо учитывать при настройке процесса. В результате химической реакции между гексафторидом вольфрама и водородом образуется фтористый водород. В таблице 3 показано, что парциальное давление фтористого водорода увеличивается с ростом температуры. Этот рост давления может оказывать влияние на равновесие реакции и на конечное качество осаждаемого вольфрама.

Анализ парциальных давлений по толщине образца. Из исследования видно, что по толщине образца распределение парциальных давлений гексафторида вольфрама, водорода и фтористого водорода остаётся однородным. Это указывает на равномерное протекание химической реакции по всей толщине образца, что важно для получения однородного покрытия и высоких механических свойств конечного изделия.

С увеличением температуры наблюдается рост парциального давления фтористого водорода, в то время как давления гексафторида вольфрама и водорода также изменяются, но с меньшей степенью. Рост давления фтористого водорода при повышении температуры может быть объяснён увеличением скорости реакции и повышенной диссоциацией реагентов. Эти изменения важны для настройки и оптимизации процесса химической пропитки из газовой фазы, так как они влияют на скорость осаждения вольфрама и качество покрытия.

3.2.3 Моделирование потока смеси газов

Было проведено моделирование скоростей потоков газовой смеси в камере и внутри порошковой засыпки. Результаты моделирования показаны на рисунках 11. Карты распределения позволили объяснить радиальное распределение глубины пропитки порошкового слоя, поскольку в краевых областях увеличивается расход газа.

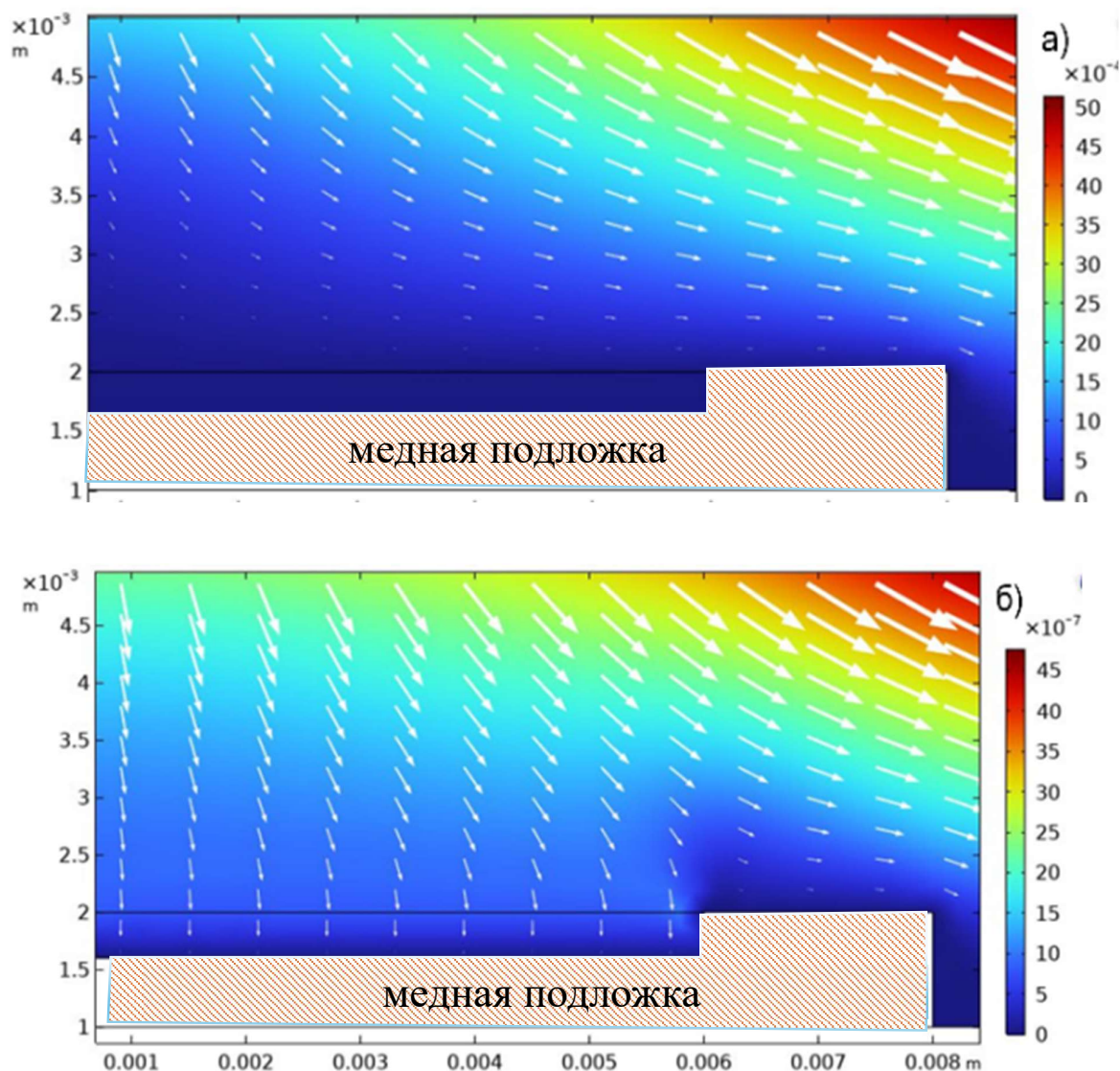


Рисунок 11 – Карта распределения скоростей газа: а) при температуре 450 °С, давление 133 мбара, б) при температуре 500 °С, давление 4 мбара

3.2.4 Моделирование скорости осаждения.

На основании экспериментальных данных по парциальным давлениям газов (гексафторид вольфрама, водород и фтористый водород) и их изменениям с температурой была проведена модельная оценка скорости осаждения вольфрама. Моделирование основывалось на кинетических уравнениях, описывающих взаимодействие между гексафторидом вольфрама и водородом, ключевыми параметрами модели являлись:

- парциальное давление гексафторида вольфрама;
- парциальное давление водорода;
- парциальное давление образующегося в ходе реакции фтористого водорода;
- температура процесса;
- концентрации реагентов;
- коэффициенты диффузии;
- коэффициенты реакционной способности.

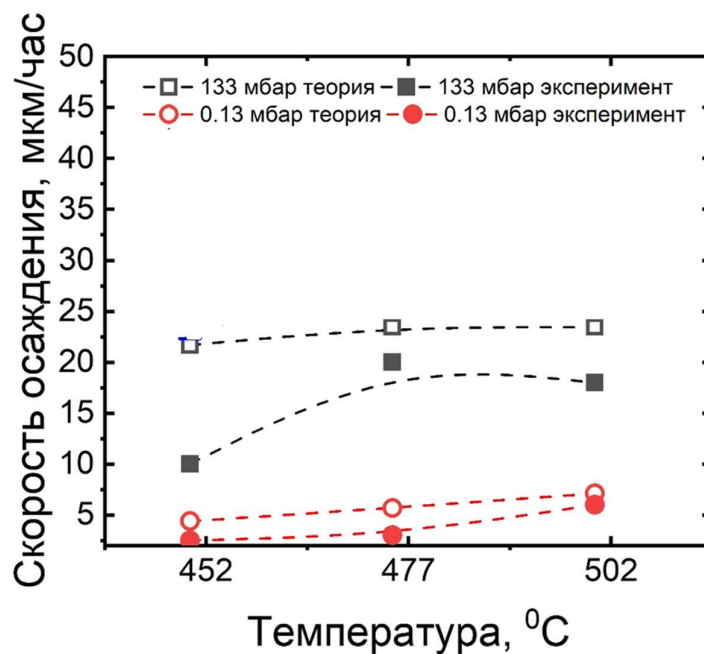


Рисунок 12 – Рассчитанная и измеренная скорость осаждения

Сравнение результатов моделирования со скоростями осаждения, полученными в ходе экспериментальных исследований, показало высокую степень совпадения. Рассчитанные значения скорости осаждения вольфрама находились в пределах погрешности экспериментальных данных, представленных на рисунке 12. Максимальное расхождение между расчётными и измеренными величинами не превышало 5 %, что подтверждает применимость выбранной модели для описания исследуемого процесса.

При моделировании учитывались изменения парциальных давлений основных компонентов газовой смеси: гексафторида вольфрама (WF_6), водорода (H_2) и фтористого водорода (HF). На основе этих расчётов были получены значения скорости осаждения вторично осаждённого вольфрама в исследованном температурном диапазоне. Характер изменения расчётных скоростей соответствует экспериментальным данным: в обоих случаях повышение температуры сопровождается увеличением скорости процесса.

Полученные зависимости использованы для оценки влияния технологических параметров на кинетику осаждения вольфрама. Согласование расчётных и экспериментальных данных позволяет применять разработанную модель при выборе режимов химической пропитки из газовой фазы.

На втором этапе моделирования была проведена проверка разработанной модели путём сравнительного анализа толщины при двух режимах осаждения из имеющихся: температура 500 °С, давление 0,13 мбар и температуре 450 °С, давлении 133 мбар, как наиболее хорошо показавшие себя режимы в ходе эксперимента. Результаты моделирования показали применимость модели к условиям: скорость осаждения в первом и втором случае, соответственно, по данным моделирования 9,5 мкм/час и 15,5 мкм/час, по данным опыта 6 и 10 мкм/час.

3.2.5 Моделирование изменения остаточной пористости

Было смоделировано изменение остаточной пористости порошка вольфрама в ходе эксперимента, результаты которого представлены на рисунке 13. В ходе моделирования учитывались различные температурные режимы и их влияние на процессы осаждения и отвода продуктов реакции. Полученные данные показали, что остаточная пористость демонстрирует немонотонную зависимость от температуры, что указывает на сложное взаимодействие между скоростью осаждения вольфрама и скоростью отвода фтористого водорода. При определённых температурах наблюдается оптимизация условий осаждения, что приводит к минимальной пористости, в то время как при других температурах эффективность процесса снижается, увеличивая остаточную пористость. Данная немонотонная зависимость от температуры была подтверждена экспериментальными данными, что свидетельствует о корректности проведённого моделирования.

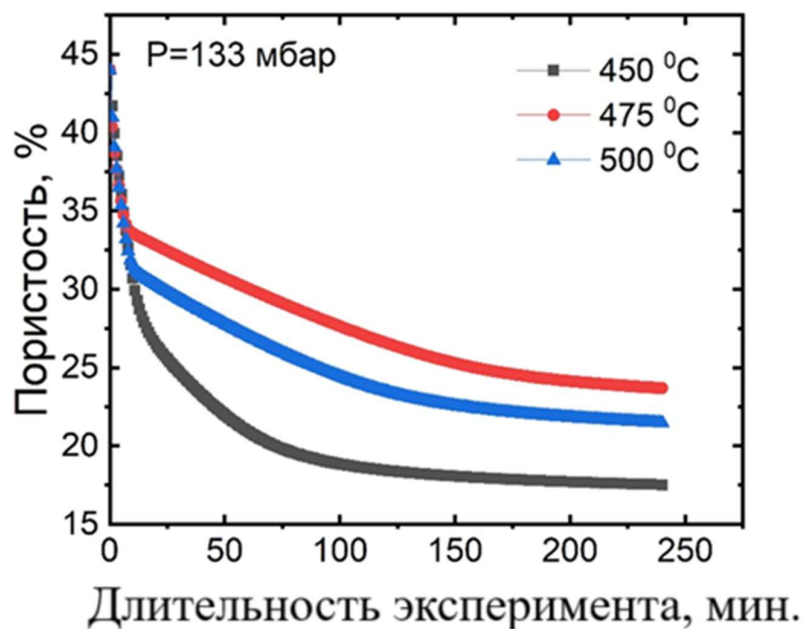


Рисунок 13 – Моделирование остаточной пористости в ходе эксперимента

Полученная модель хорошо описывает химическую пропитку из газовой фазы порошка вольфрама при пропитке в реакторе с нелокальным нагревом и общей подачей газовой смеси в реактор, позволяя её использовать для получения информации об ожидаемой плотности из остаточной пористости образцов [125].

3.3 Эксперименты по пайке изделий из вольфрама

Сварка вольфрама осложнена его высокой температурой плавления и склонностью к растрескиванию при термоциклировании. [126]. Основные трудности при сварке вольфрама:

- высокая температура плавления требует высокоэнергетических источников нагрева;
- при резком охлаждении из-за наличия примесей возможно образование пор и микротрещин;
- требуется защитная (аргоновая) атмосфера при сварке;
- загрязнения поверхности (оксиды, масла) значительно ухудшают качество шва, поэтому перед сваркой требуется механическая и химическая очистка кромок.

В качестве альтернативы традиционной сварке была рассмотрена низкотемпературная пайка вольфрама, основанная на формировании соединительного слоя из вольфрама, осаждённого из газовой фазы. Такой подход направлен на снижение ограничений, связанных с высокой температурой плавления вольфрама и его склонностью к растрескиванию при термоциклировании, при сохранении возможности получения прочного соединения вольфрамовых пластин. Формирование соединительного слоя методом химического осаждения из газовой фазы позволяет получать плотные вольфрамовые швы при температурах от 350 до 600 °C с использованием оборудования сравнительно небольшой мощности.

Рассматриваемая технология была выделена как самостоятельный этап изготовления изделий из вольфрама, поскольку она может расширить область

применения процессов химического осаждения из газовой фазы при получении деталей сложной формы. Плотность осаждённого вольфрама при этом может приближаться к плотности монокристаллического материала, составляющей 19,25 г/см³. Это имеет значение для повышения механической прочности, термостойкости и коррозионной стойкости соединений в агрессивных средах, что особенно важно для компонентов ядерной и аэрокосмической техники, работающих при высоких температурах и радиационном воздействии.

Дополнительным преимуществом данного подхода является возможность формирования швов и соединений сложной конфигурации. Локализация осаждения в пределах заданной геометрии позволяет получать соединительные участки с высокой точностью. Кроме того, технология может применяться для соединения порошковых, литых и аддитивно полученных заготовок без промежуточной термообработки и значительной механической доработки.

Пайка с использованием химического осаждения вольфрама из газовой фазы может рассматриваться как один из способов замены традиционных методов соединения тугоплавких металлов. Её преимущества связаны с пониженной температурой процесса и возможностью управляемого формирования шва. Это особенно актуально для аддитивного производства, где требуется не только высокая точность соединения, но и возможность объединения элементов из нескольких материалов при минимальном термическом воздействии.

В рамках экспериментальных исследований по разработке технологии соединения металлических изделий с использованием химического осаждения вольфрама из газовой фазы была проведена серия опытов, направленных на оценку возможности применения осаждённого вольфрама в качестве материала для пайки вольфрамовых пластин. Основное внимание уделялось проверке прочности полученных соединений и оценке возможности осаждения вольфрама на элементы сложной геометрии.

В первой серии опытов были использованы плоские образцы в виде вольфрамовых пластин, расположенных параллельно друг другу с небольшим

зазором между ними, предназначенным для последующего заполнения осаждённым вольфрамом. Сборка представляла собой регулярную решётчатую структуру – сетку из квадратных каналов, расположенных в шахматном порядке, внутренняя структура со сквозными каналами, сложенная в форме прямоугольного параллелепипеда из пластин вольфрама толщиной 350 мкм с продольными вырезами для сборки в форму параллелепипеда со сквозными каналами 3×3. Газовая смесь гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2), подавалась в реактор с нижней стороны, а осаждение осуществлялось при равномерном нагреве всей реакционной камеры. Температура осаждения составляла 500 °С. Визуальный и микроструктурный анализ полученных соединений показал, что при значительной длине образца происходит постепенное истощение реакционной способности газовой смеси по ходу её движения вдоль канала, что приводит к резкому уменьшению скорости осаждения и, соответственно, толщины осаждённого вольфрама в зоне выхода газовой смеси из реакционной камеры. В результате толщина осаждённого слоя вольфрама в дальней части образца оказалась существенно ниже, чем в начальной, и во многих случаях была недостаточной для формирования прочного неразъёмного соединения между пластинами (см. рис. 25). Это указывает на наличие выраженного градиента реакционной активности вдоль потока и ограниченность односторонней подачи газов в протяжённые реакционные объёмы.

В ответ на полученные данные была проведена вторая серия экспериментов, в ходе которой конструкция оснастки была модернизирована: направление подачи газовой смеси было изменено — теперь реакционноспособные газы вводились в реактор с верхней части. Кроме того, была реализована система направленного распределения потока с помощью специально разработанных распределительных каналов и регулирующих заслонок, позволявших оптимизировать течение газа вдоль всей длины обрабатываемой зоны. Как показали результаты второго опыта, такое изменение конфигурации подачи позволило добиться увеличения средней толщины осаждённого слоя вольфрама по длине образца, а прочность соединений

в удалённых зонах существенно возросла. Однако, несмотря на положительный эффект в части увеличения массы отложенного материала, сохранялась проблема неравномерности осаждения: толщина слоя всё ещё варьировалась вдоль оси образца, что снижало воспроизводимость результатов и мешало переходу к устойчивому технологическому режиму (см рисунки 14, 15).

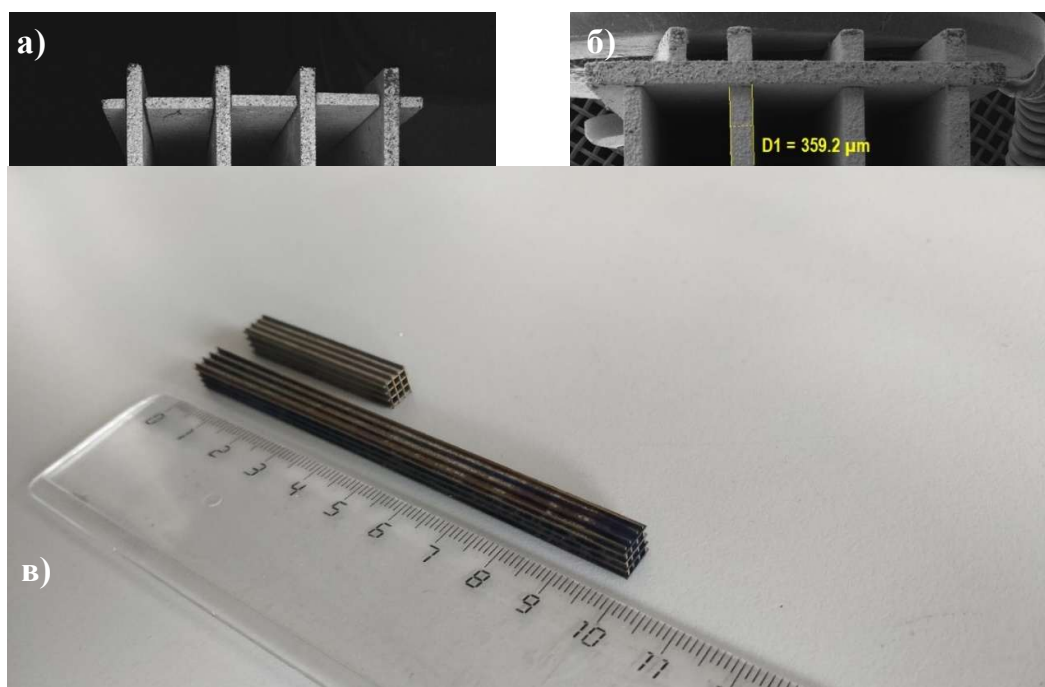


Рисунок 14 – Микрофотографии исходного образца (а) и после осаждения (б).

Образцы после осаждения вольфрама (в).

Эксперименты проводили с помощью специально разработанной лабораторной установки, предназначенной для химического осаждения вольфрама. Конструкция установки оснащена камерой с общим нагревом (нагрев идёт с внешней стороны) и системой подачи газовой смеси, что позволяет поддерживать постоянный температурный режим и обеспечивает высокую точность регулировки состава и расхода газовой смеси.

Как известно, одними из ключевых факторов, которые влияют на равномерность состава формирующегося соединения, являются наличие градиентов температур и химического состава, а также характеристики

распределения газового потока в зоне осаждения. На изображении микроструктуры можно увидеть полное, бесшовное покрытие соединения в зоне входа газового потока и неполное, неравномерное в зоне выхода.

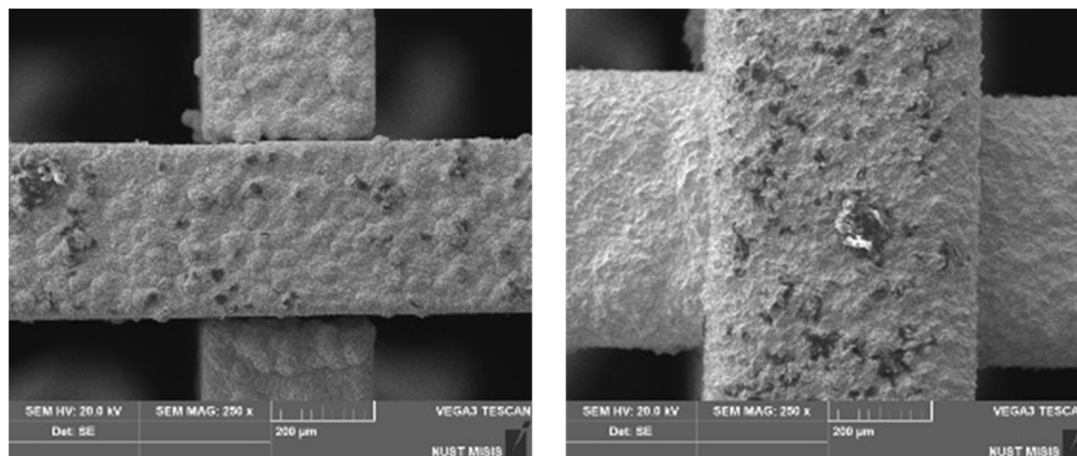


Рисунок 15 – Микроструктура исследуемых образцов после пайки осаждённым вольфрамом: а – в зоне выхода; б – в зоне входа газового потока.

На основании полученных результатов можно заключить, что существует необходимость дальнейшей оптимизации параметров газодинамических условий с применением локального нагрева или с использованием поэтапной подачи реагентов.

С целью сокращения истончения гексафторида вольфрама вдоль оси образца перспективным является применение систем модульной подачи или динамической рециркуляции газов.

Таким образом, на основании проведённой серии экспериментов можно выделить главные ограничения используемых параметров процесса, а также некоторые направления для дальнейшего улучшения существующей технологии пайки и соединения деталей с помощью химического осаждения вольфрама из газовой фазы.

Полученные результаты указывают на необходимость дальнейшей оптимизации газодинамических условий, возможно с использованием локального

нагрева или поэтапной подачи реагентов. Также представляется перспективным внедрение систем динамической рециркуляции газов или модульной подачи для компенсации истощения гексафторида вольфрама вдоль оси образца. Таким образом, текущая серия экспериментов позволила выявить как основные ограничения существующей конфигурации процесса, так и направления для дальнейшего совершенствования технологии пайки и соединения деталей с помощью химически осаждённого из газовой фазы вольфрама.

3.4 Заключение по третьей главе

Проведенные в третьей главе экспериментальные и теоретические исследования процесса химической пропитки из газовой фазы порошкового вольфрама позволили установить фундаментальные зависимости процесса. Глубина пропитки определяется совместным влиянием температуры и давления. Два режима обеспечивают максимальную глубину пропитки: низкое давление и высокая температура (0.13 мбар / 500 °C) и, напротив, высокое давление и низкая температура (133 мбар / 450 °C). Это обусловлено противодействием двух факторов: необходимости поддержания достаточного потока смеси газов и предотвращения образования плотной поверхностной корки, препятствующей диффузии реагентов. Глубина пропитки более 400 мкм достигается при средней скорости осаждения в диапазоне от 4 до 10 мкм/час.

По прочности образцы ХПГФ достигают примерно 400 МПа, что сопоставимо с изделиями, полученными селективным лазерным плавлением, но их плотность (от 14,8 до 15,5 г/см³) и прочность меньше, чем у спечённого вольфрама. Ограничивающим фактором служат остаточная пористость и трещины по границам зёрен.

Термодинамический анализ подтвердил, что во всем исследованном температурном диапазоне процесс восстановления гексафторида вольфрама возможен, а немонотонный характер скорости химической пропитки был объяснён

с позиций кинетики. Немонотонность скорости пропитки связана с изменением кинетики процесса и парциальных давлений реагентов. Разработанная и успешно верифицированная математическая модель, основанная на методах конечных элементов. Она описывает экспериментальные данные и раскрывает механизм радиального неоднородного пропитки, связывая его с газодинамическими особенностями течения в пористом слое.

Полученные результаты служат основанием для дальнейшей оптимизации технологии химической пропитки из газовой фазы. Для формования изделий сложной геометрии целесообразно рассматривать направления, связанные с управлением газодинамическими условиями, применением локального нагрева и использованием систем рециркуляции газовой смеси. Проведённые исследования позволили не только установить основные закономерности процесса химической пропитки из газовой фазы, но и определить технологические параметры, за счёт которых возможно управление глубиной пропитки, остаточной пористостью и равномерностью формирования вольфрамовой матрицы.

Глава 4. Химическая пропитка из газовой фазы в реакторе с локальным нагревом и локальной подачей газовой смеси

Для повышения эффективности пропитки порошка вольфрама вторично осаждённым вольфрамом было разработано устройство, обеспечивающее локальный нагрев образца и локальную подачу газовой смеси. Такой подход был выбран с учётом ограничений, выявленных при использовании реактора с общим нагревом и общей подачей реагентов.

Реактор для химического осаждения вольфрама на порошковый слой представляет собой рабочую камеру, в которой осуществляется подвод газовой смеси к поверхности порошка и формирование вторично осаждённого вольфрама. Для повышения равномерности и управляемости процесса необходимо обеспечить такие условия, при которых реагирующая газовая смесь поступает к образцу направленно и распределяется над его поверхностью без существенного истощения по пути движения потока.

4.1 Разработка реактора с локальным нагревом образца и локальной подачей газовой смеси

Для этого был разработан реактор с локальным нагревом образца. Это означает, что область, содержащая порошок вольфрама, подвергается нагреву на определённую температуру. Это может быть достигнуто с помощью нагревательных элементов, расположенных вблизи образца, внутри реактора.

Также важной частью данного реактора является локальная подача газовой смеси. Это означает, что газы, необходимые для осаждения вторичного вольфрама, поступают в реактор вблизи образца, что позволяет более равномерно распределить их над поверхностью порошка. Это может быть достигнуто с помощью специальных систем подачи газов, таких как распылители, установленные вблизи образца.

Для проектирования оснастки, предназначенной для осаждения вольфрама на порошковый слой с использованием гексафторида вольфрама, был принят следующий технический подход.

Проектирование оснастки предусматривало создание конструкции, обеспечивающей возможность осаждения вольфрама из газовой фазы при подаче гексафторида вольфрама. Оснастка была изготовлена из нержавеющей стали, устойчивой к коррозионному воздействию и не вступающей в реакцию с гексафторидом вольфрама в условиях проведения процесса. При разработке конструкции также учитывалось, что осаждение должно осуществляться при повышенной температуре, находящейся в диапазоне от 300 до 700 °С, и при пониженном давлении.

1. Выбор материала оснастки. Материал для изготовления оснастки должен обладать коррозионной стойкостью и химической инертностью по отношению к гексафториду вольфрама.
2. Размеры и форма оснастки. Геометрические параметры оснастки должны соответствовать требованиям процесса осаждения. К таким параметрам относятся объём рабочей зоны, форма конструкции, а также размеры и расположение отверстий, предназначенных для подвода газовой смеси и размещения порошка вольфрама.
3. Подача газовой смеси и порошка вольфрама. Для равномерного распределения смеси гексафторида вольфрама и водорода в зоне обработки, а также для стабильного размещения порошка вольфрама внутри оснастки была предусмотрена соответствующая система подачи и фиксации материала.
4. Защита оператора и оборудования. В конструкции была предусмотрена система защиты, направленная на снижение риска воздействия гексафторида вольфрама и других опасных веществ, используемых или образующихся в процессе осаждения.

Таким образом, разработка реактора с локальным нагревом образца и локальной подачи газовой смеси направлена на повышение эффективности химической пропитки порошка вольфрама вторично осаждённым вольфрамом. Применённые технические решения должны обеспечить более равномерное формирование вольфрамового слоя на поверхности порошка и повысить качество получаемого материала.

Для нанесения вторично осаждённого вольфрама на изделия сложной формы, особенно для пропитки лома и порошка вольфрама, были предложены следующие значимые изменения оборудования, указанного на рисунке 16:

- создание локального нагрева образца снизу, что предположительно позволит создать градиент температуры, который будет приводить к лучшей пропитке вольфрамового порошка или лома газовой смесью;
- разбавление газовой смеси инертным газом для снижения парциального давления смеси гексафторида вольфрама и водорода, что приводит к осаждению вторично осаждённого вольфрама на большей площади осаждаемого образца;
- локальный нагрев образца снизу в разряжённой атмосфере предположительно позволит избавиться от проблемы осаждения вторично осаждённого вольфрама на подводящем смесь газов сопле;

В итоге работы по проектированию установки с локальным нагревом образца, было предложено создание нового реактора, схема которого приведена на рисунке 17. В качестве нагревателя был использован сварочный инвертор Калибр СВИ 205 с подаваемым диапазоном сварочных токов от 10 до 205 А и постоянное реле однонаправленного тока GDH10023DD3 и микропроцессорным регулятором температуры ОВЕН ТРМ10-Щ2-У-ИР, оснащённым термокомпенсацией холодного спая термопары.

В данном эксперименте для нагрева использовались графитовые пластины, так как нихромовый нагреватель не выдерживает проведение опыта без изоляции от фтористого водорода, образующегося в процессе [127]. Графитовые пластины размерами 28×8 мм и толщиной 1 мм были выбраны из-за их устойчивости

к химическому воздействию фтористого водорода, а также хорошей теплопроводности и электропроводности, что позволяет эффективно управлять нагревом нанесённого вольфрамового порошка в ходе всего процесса осаждения вольфрама в том числе со слоем осаждённого вольфрама на нагревателе.

Пластины подключались к токовводам из нержавеющей стали, что обеспечивало механическую прочность конструкции, отсутствие неразъёмного слоя вторично осаждённого вольфрама на токовводах и устойчивость к коррозии. Электрический контакт между графитовыми пластинами и токовводами обеспечивался с помощью медной проволоки.

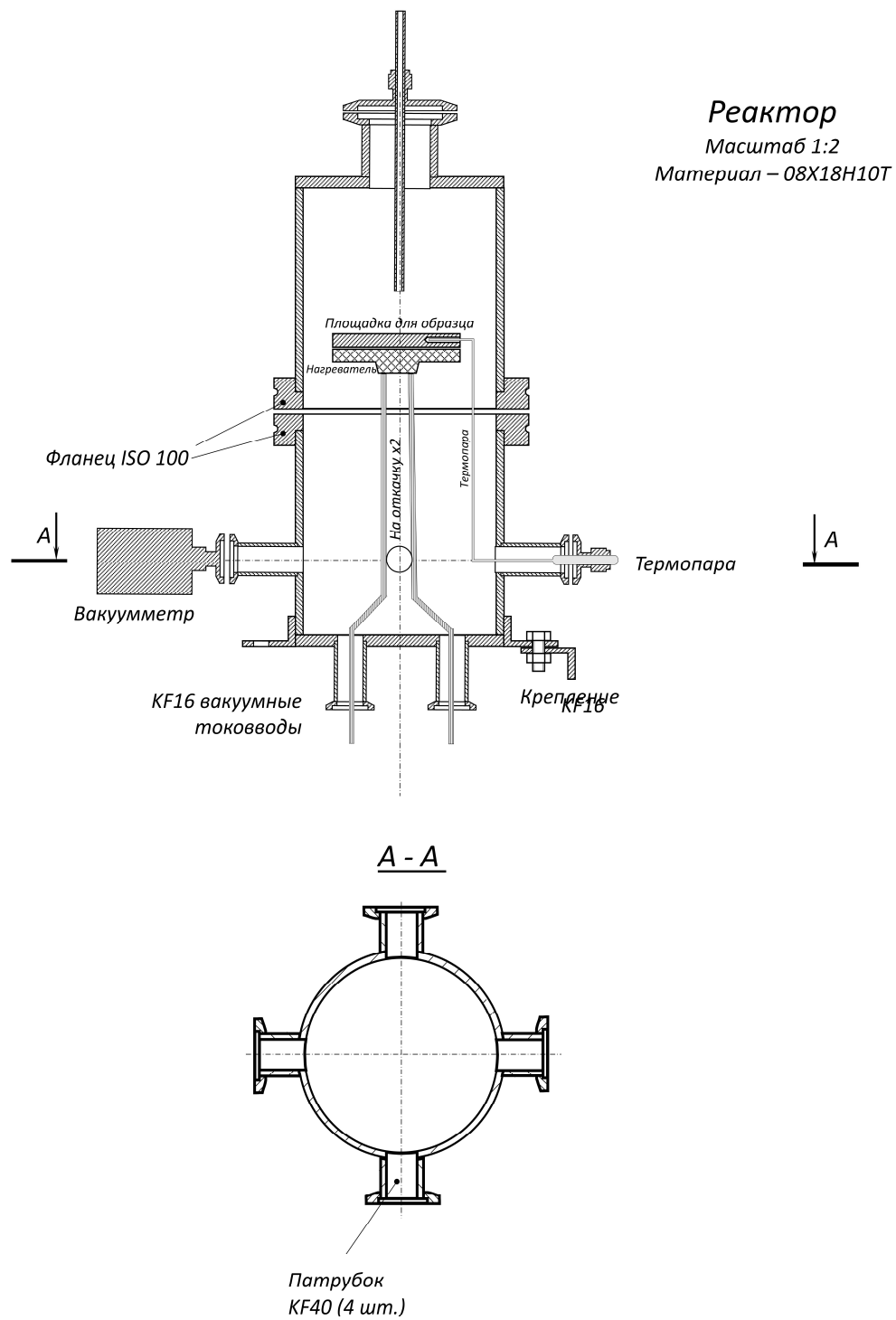


Рисунок 16 – Схема реактора с локальным нагревом

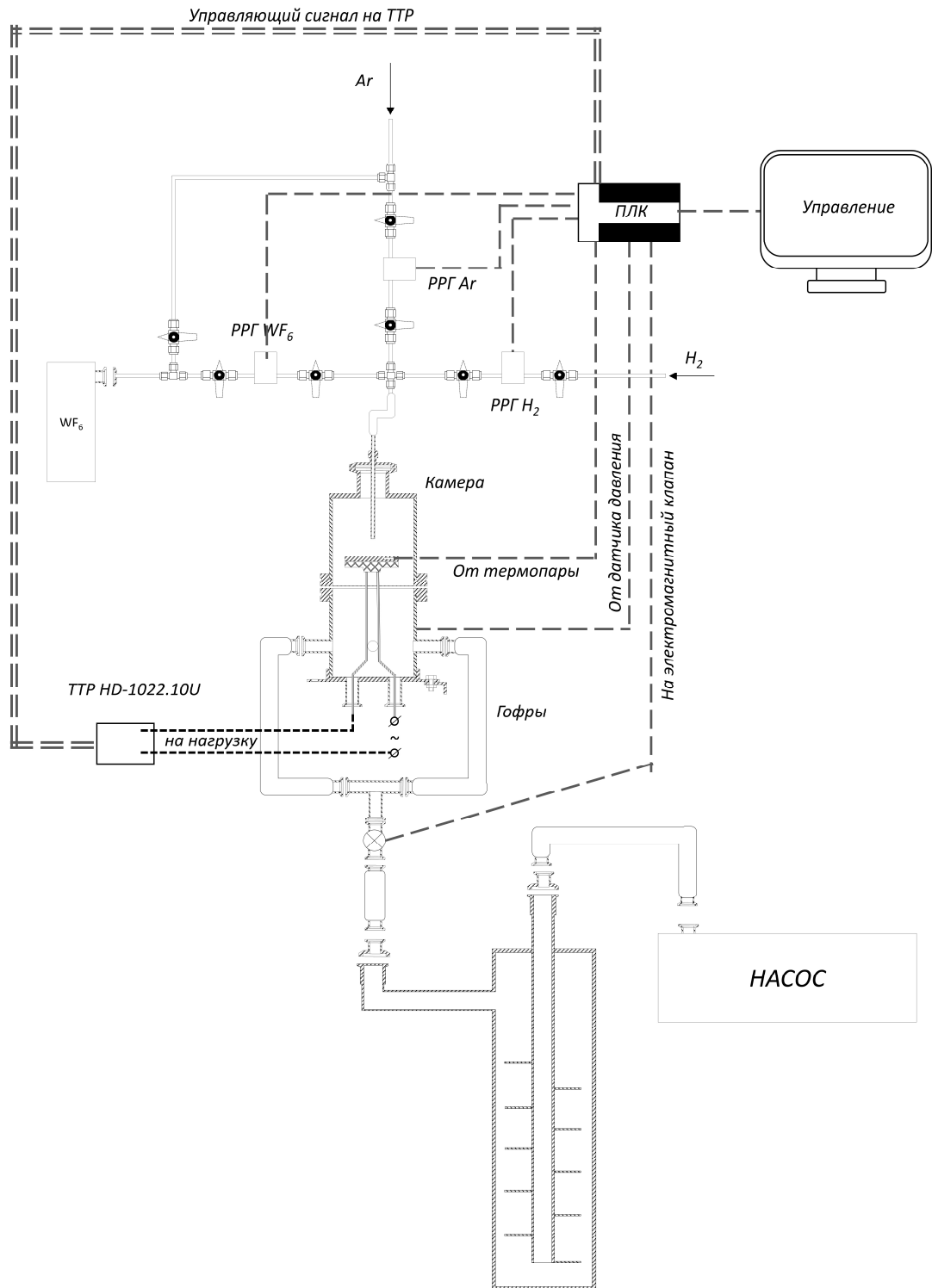


Рисунок 17 – Схема управления установки с локальным нагревом

Для контроля температуры к центру графитовой пластины была подключена термопара, которая лишь слегка касалась её поверхности. Такой способ установки исключал повреждение графита и позволял сохранить его электрические свойства. При подаче электрического тока через нержавеющие токовводы и медные проводники графитовые пластины нагревались за счёт джоулева тепловыделения. Температурный градиент по поверхности пластины оставался незначительным, что снижало вероятность локального перегрева в зоне проведения опыта.

Температура образца контролировалась в реальном времени с использованием термопары. Применённая схема нагрева сохраняла работоспособность в атмосфере фтороводорода и обеспечивала непосредственный контроль температурного режима образца.

В ходе реакции образуется фтороводород, а часть гексафторида вольфрама не вступает в реакцию восстановления и выводится из реакционной зоны вместе с газовым потоком. Для предотвращения выброса токсичных фторсодержащих соединений в систему была включена криогенная ловушка, охлаждаемая жидким азотом до температуры минус 196 °С. При прохождении через охлаждаемую зону фтороводород и остаточный гексафторид вольфрама конденсировались и удерживались в ловушке до последующей нейтрализации.

Криогенная ловушка предназначена для улавливания газообразных реагентов и продуктов реакции, образующихся при осаждении вольфрама из смеси водорода и гексафторида вольфрама. Её использование необходимо для безопасного отвода фторсодержащих соединений из рабочей зоны и предотвращения их попадания в окружающую среду.

Конструктивно ловушка состоит из резервуара с жидким азотом и контейнера из нержавеющей стали, в котором происходит конденсация газов и продуктов реакции. Контейнер размещается внутри охлаждаемого резервуара и поддерживается при температуре, достаточной для конденсации гексафторида вольфрама и других выделяющихся соединений, то есть ниже минус 83 °С.

Принцип работы криогенной ловушки основан на охлаждении газового потока до температуры жидкого азота. Газы и продукты реакции, поступающие из зоны осаждения, попадают в контейнер, где охлаждаются и конденсируются на его поверхности. В данной схеме жидкий азот выполняет функцию хладагента, а нержавеющий контейнер служит поверхностью для осаждения и удержания конденсированных веществ. После накопления отложений контейнер может быть извлечён для последующей очистки и нейтрализации содержимого.

Таким образом, применение криогенной ловушки с контейнером из нержавеющей стали и охлаждением жидким азотом обеспечивает безопасное удаление фторсодержащих газов и продуктов реакции, образующихся в процессе химического осаждения вольфрама, и предотвращает их выброс в окружающую среду.

Криогенная ловушка, используемая при осаждении вольфрама из газовой смеси водорода и гексафторида вольфрама, оснащена разъёмами KF40 на входном и выходном отверстиях. Эти разъёмы обеспечивают быструю установку ловушки в вакуумную линию и её снятие после завершения процесса. Разъёмы KF40 относятся к стандартным вакуумным соединениям и широко применяются в оборудовании для вакуумной обработки благодаря надёжному уплотнению при работе в условиях разрежённой атмосферы.

4.2 Моделирование процесса с локальным нагревом образца

Для оценки возможной глубины пропитки порошка и изменения остаточной пористости в процессе химической пропитки из газовой фазы (ХПГФ) было проведено моделирование. Моделирование включало в себя локальный нагрев образца и локальную подачу газовой смеси, что позволяет более точно контролировать и оптимизировать процесс осаждения.

4.2.1 Моделирование нагрева образца

Локальный нагрев образца предполагал создание необходимых температурных условий для эффективного осаждения вольфрама, результаты приведены на рисунке 18. Показано, что по толщине образца градиент температуры достигает 5 °С.

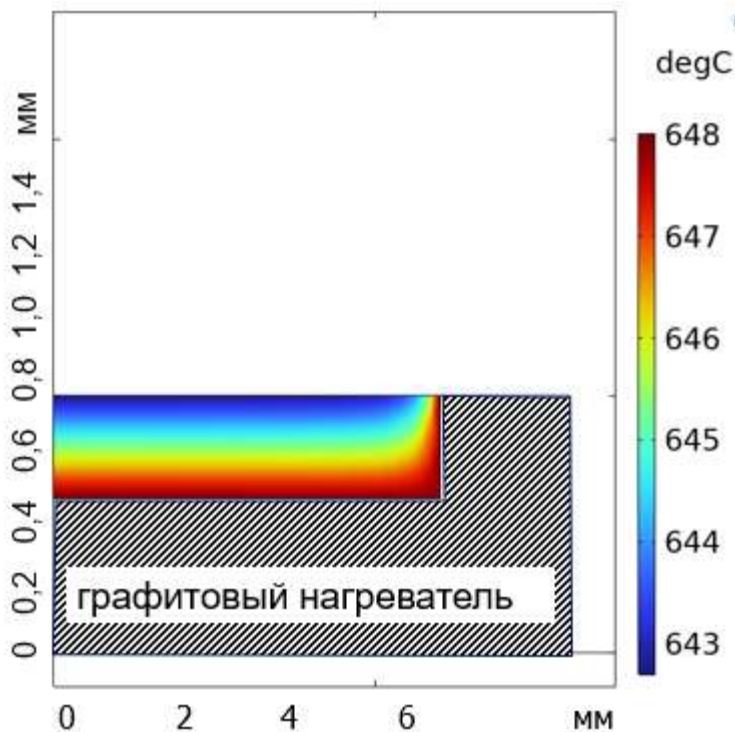


Рисунок 18 – Распределение температуры по толщине образца

4.2.2 Моделирование парциального давления в реакторе с локальным нагревом

В результате моделирования, учитывая данные опытов, по пропитке вольфрамового порошка в реакторе с общим нагревом и общей подачей газовой смеси, показано, что основным параметром, влияющим на пропитку порошка методом химического осаждения из газовой фазы, является парциальное давление образующегося фтористого водорода. Для его эффективного отвода подходит

разработанная установка для локальной пропитки, сравнительные расчёты парциального давления фтористого водорода приведены на рисунках 19 и 20. Результаты моделирования указывают на то, что при экспериментах с общей подачей газовой смеси в объём реактора и общим его нагревом, парциальное давление фтористого водорода в объёме порошковой засыпки сильно превышает парциальное давление фтористого водорода в объёме реактора снаружи порошковой насыпки. Это указывает на торможение процесса пропитки вольфрамового порошка вторично осаждённым вольфрамом.

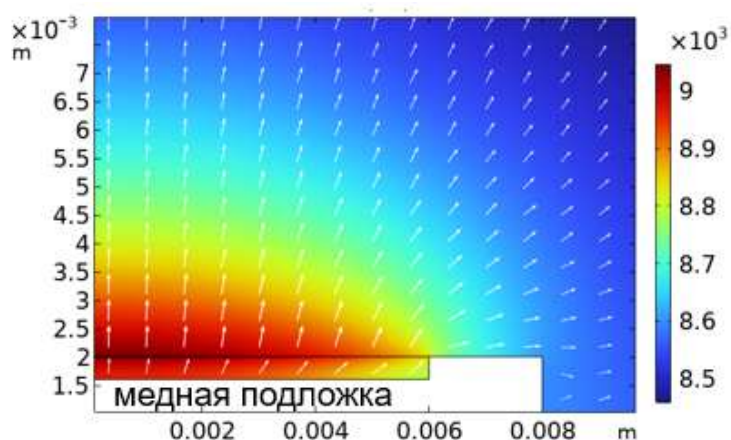


Рисунок 19 – Распределение парциального давления фтористого водорода при общем нагреве объёма реактора

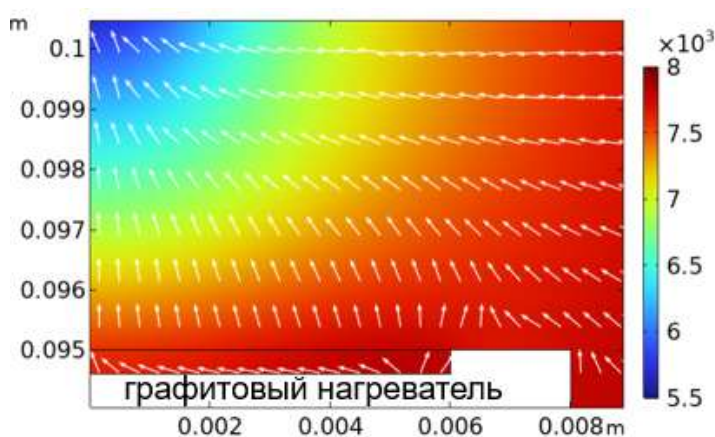


Рисунок 20 – Распределение парциального давления фтористого водорода при локальном нагреве образца

Результаты моделирования показывают, что процесс химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя определяется прежде всего соотношением скорости осаждения металлического вольфрама и скорости отвода продуктов реакции. Именно эти параметры влияют на равномерность заполнения порового пространства и конечную плотность получаемого материала. При чрезмерно интенсивном осаждении на поверхности порошкового слоя может формироваться плотный вольфрамовый слой, ограничивающий поступление газовой смеси во внутренние поры. Дополнительным ограничивающим фактором является недостаточно быстрый отвод продуктов реакции, в том числе фтористого водорода. Его накопление способствует образованию запирающего газового слоя, который снижает эффективность проникновения реагентов в глубину порошковой засыпки. В результате пропитка становится менее равномерной, а плотность получаемого изделия уменьшается.

4.2.3 Моделирование остаточной пористости

Поскольку модель пропитки порошка не учитывает возможность создания газонепроницаемых слоёв, препятствующих дальнейшему проникновению смеси газов в объём вольфрамового порошка, необходимо уменьшать температуру нагревателя для более полной пропитки вольфрамового порошка, при локальном нагреве образца. Для оценки характера изменения пористости образца от состава газовой смеси, было проведено моделирование остаточной пористости порошка при одинаковом соотношении газов гексафторида вольфрама и водорода в смеси, но разном объёме поступающих газов. Расчёты остаточной пористости образца от расхода газа при температурах процесса 330, 450 и 500 °C приведены на рисунке 21.

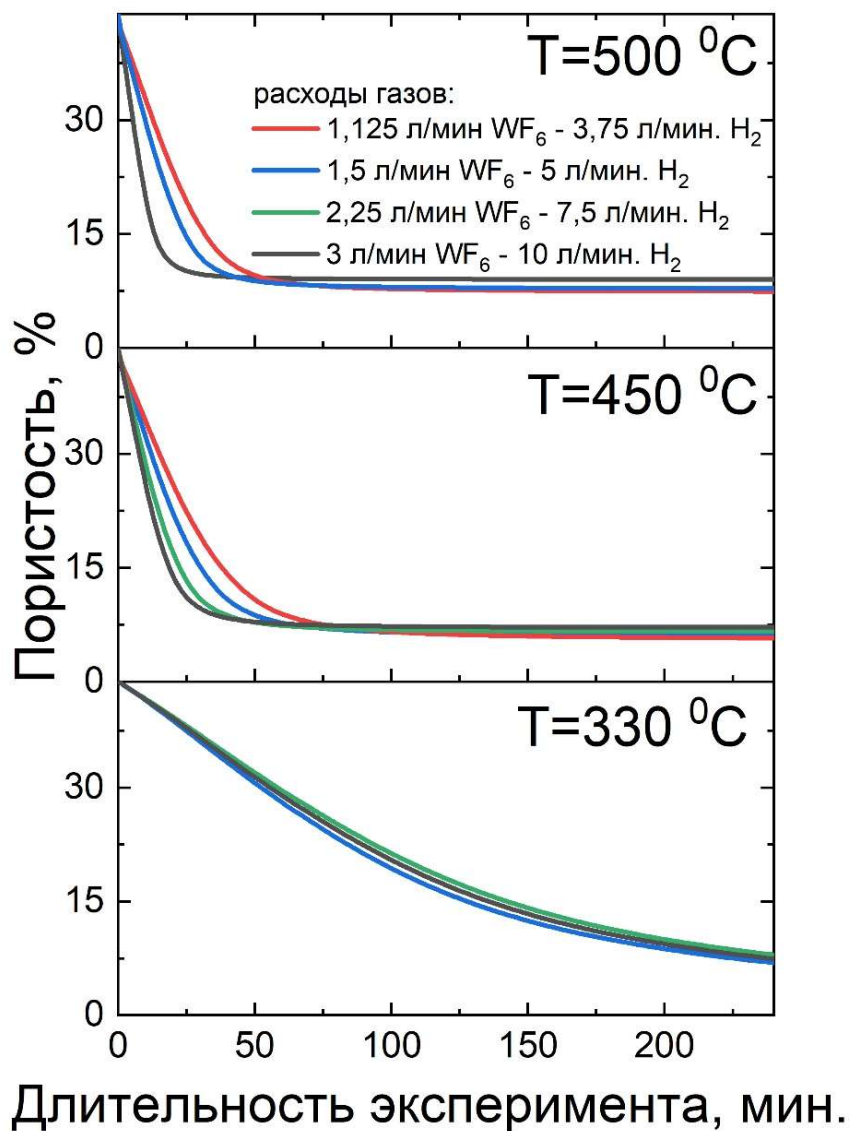


Рисунок 21 – Моделирование остаточной пористости образцов от расхода газов

Моделирование влияния общего расхода газовой смеси предсказывает, что увеличение объёмной скорости подачи газов существенно сокращает расчётное время пропитки при температурах выше 400 °C, при этом величина остаточной пористости изменяется незначительно (Показано на рисунке 22 (а)).

Для того чтобы оценить время, необходимое для проведения процесса пропитки порошка вольфрама вторично осаждённым вольфрамом, полученным методом химического осаждения из газовой фазы, было выполнено моделирование процесса при пониженной температуре. Основная цель моделирования заключается в изучении изменения остаточной пористости материала в зависимости от времени при разных скоростях потока газовой смеси при пониженной температуре. Для оценки времени проведения эксперимента было проведено моделирование остаточной пористости при разном соотношении газов при пониженной по сравнению с исследованными ранее температуре 330 °С. График результатов моделирования приведён на рисунке 22 (а).

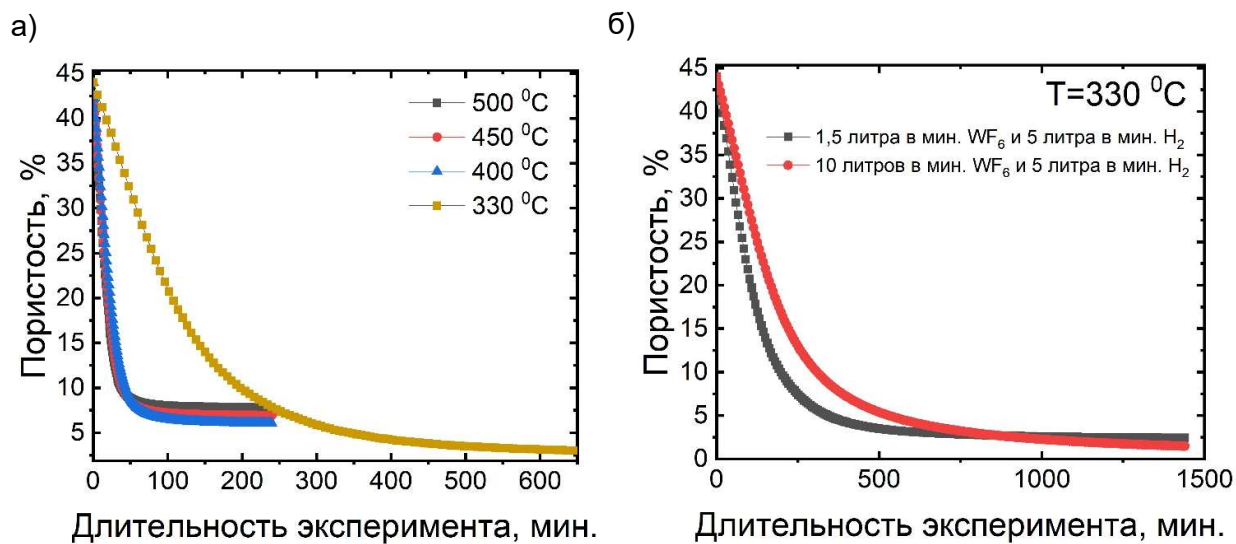


Рисунок 22 – Моделирование остаточной пористости от температуры проведения эксперимента и состава газовой смеси

Проведено математическое моделирование процесса химического осаждения из газовой фазы с целью сравнения высокотемпературного (450 °С и выше) и низкотемпературного (330 °С) режимов. Согласно результатам моделирования, снижение температуры до 330 °С позволяет существенно замедлить скорость осаждения вольфрама. Ключевым прогнозируемым следствием данного эффекта является более равномерное распределение осаждённого материала по объёму порошкового слоя. В модели этот эффект объясняется тем, что при высоких

температурах реакция протекает чрезвычайно быстро на внешней поверхности частиц, что, согласно расчётам, приводит к формированию плотного, газонепроницаемого слоя, блокирующего диффузию реагентов вглубь слоя.

Расчётные данные указывают, что при 330 °С снижается парциальное давление побочного продукта реакции — фтористого водорода, что в модели снижает вероятность быстрого образования сплошной плёнки и способствует более глубокой пропитке.

Однако модель также предсказывает негативный аспект снижения температуры: экспоненциальное замедление скорости химической реакции. Для достижения прогнозируемых значений плотности свыше 90% и низкой остаточной пористости расчётное время процесса составляет не менее 6 часов (Рисунок 21(а)).

С помощью модели исследовано влияние состава газовой смеси на прогнозируемую пористость. Моделирование проведено для двух составов газовой смеси:

- 1,5 л/ч WF_6 + 5 л/ч H_2
- 10 л/ч WF_6 + 5 л/ч H_2

Результаты моделирования, представленные на рисунке 22(б), показывают, что при температуре 330 °С обеднение газовой смеси водородом приводит к монотонному снижению расчётной плотности образцов в течение первых 6 часов процесса. В рамках применяемой модели такой характер изменения связан с кинетическими ограничениями, возникающими при недостатке водорода в реакционной смеси.

При моделировании более длительных процессов, продолжительностью до 24 часов, для состава газовой смеси с повышенным содержанием гексафторида вольфрама прогнозируется снижение остаточной пористости до 1,5 %. Для смеси с меньшей концентрацией гексафторида вольфрама расчётная зависимость выходит на плато на уровне 2,5 % после 10 часов процесса. Преимущество обогащённой смеси по расчётной плотности осаждённого слоя начинает проявляться примерно после 14,5 часов обработки.

Полученные расчёты показывают теоретическую возможность формирования плотного осаждённого слоя вольфрама при увеличенной продолжительности процесса и изменении состава газовой смеси. Вместе с тем модель не учитывает экономические ограничения, прежде всего высокую стоимость гексафторида вольфрама, что снижает практическую значимость режима с повышенным расходом данного реагента.

Таким образом, результаты математического моделирования указывают, что снижение температуры осаждения до 330 °C может рассматриваться как перспективный способ уменьшения вероятности образования газонепроницаемой корки и зарастания поверхности. Однако реализация такого режима требует выбора компромисса между равномерностью пропитки и длительностью технологического цикла. Оптимизация состава газовой смеси в модели позволяет управлять кинетикой процесса и конечной остаточной пористостью материала.

На основании расчётных данных был сформирован план работ по верификации модели. На первом этапе целесообразно проведение серии экспериментов с локальным нагревом при температурах 500 °C, 475 °C и 450 °C для сравнения с данными моделирования и литературными данными [125]. В случае удовлетворительного соответствия модели и экспериментальных данных, а также для исследования прогнозируемых режимов с высокой плотностью, исследования могут быть продолжены в области пониженных температур (425 °C, 400 °C, 375 °C, 330 °C) с целью окончательного определения оптимального режима.

4.2.4 Моделирование остаточной пористости при локальной подаче газа

Локальная подача газовой смеси гексафторида вольфрама и водорода обеспечивает контролируемое поступление реагентов к поверхности порошка, была промоделирована остаточная пористость образцов при двух разных способах подачи газовой смеси: сопло подачи диаметром 4 мм находится в 10 мм над поверхностью засыпки и в 20 мм. была изучена возможность локальной пропитки

порошкового слоя путём моделирования радиального распределения пористости в образце при различном расстоянии между соплом и образцом. Результаты моделирования приведены на рисунках 23 и 24, показано, что остаточная пористость по окончании процесса не различается от расстояния от сопла до образца, поскольку характер изменения остаточной пористости в зависимости от времени не меняется от расстояния от сопла, подающего газовую смесь, до образца, характер изменения остаётся монотонный. На рисунках 25 и 26 показаны численные графики смоделированной остаточной пористости.

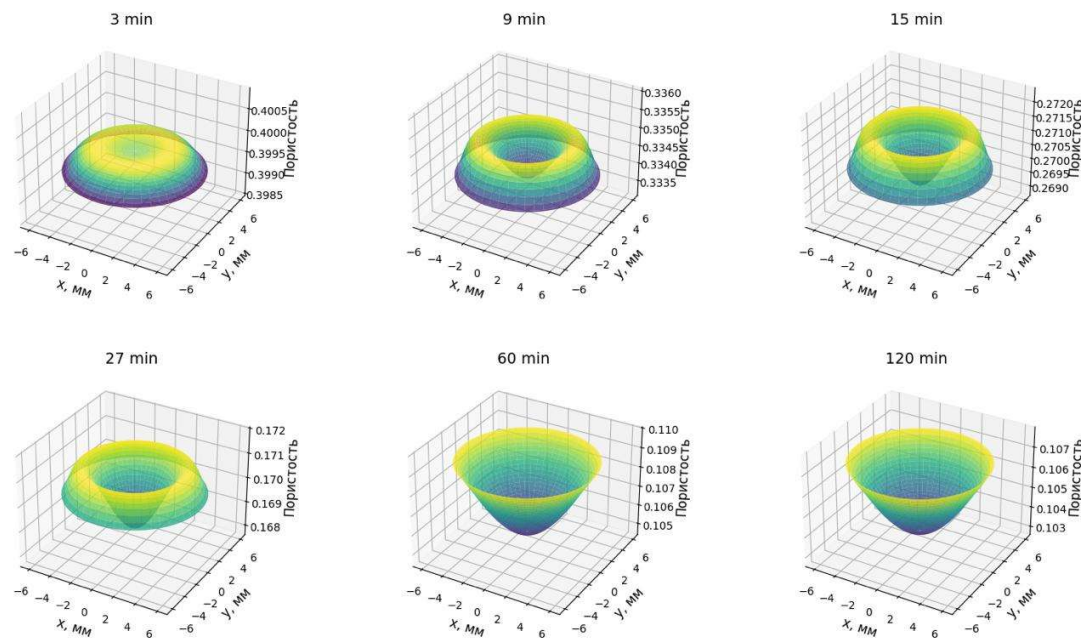


Рисунок 23 – Моделирование остаточной пористости при расстоянии от сопла до образца 10 мм

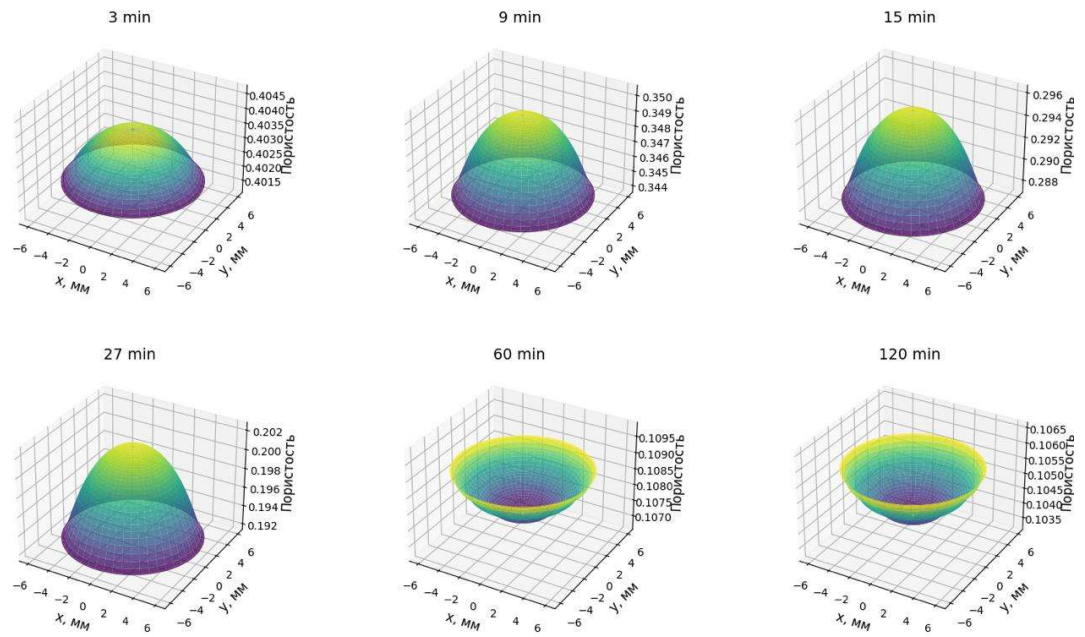


Рисунок 24 – Моделирование остаточной пористости при расстоянии от сопла 20 мм

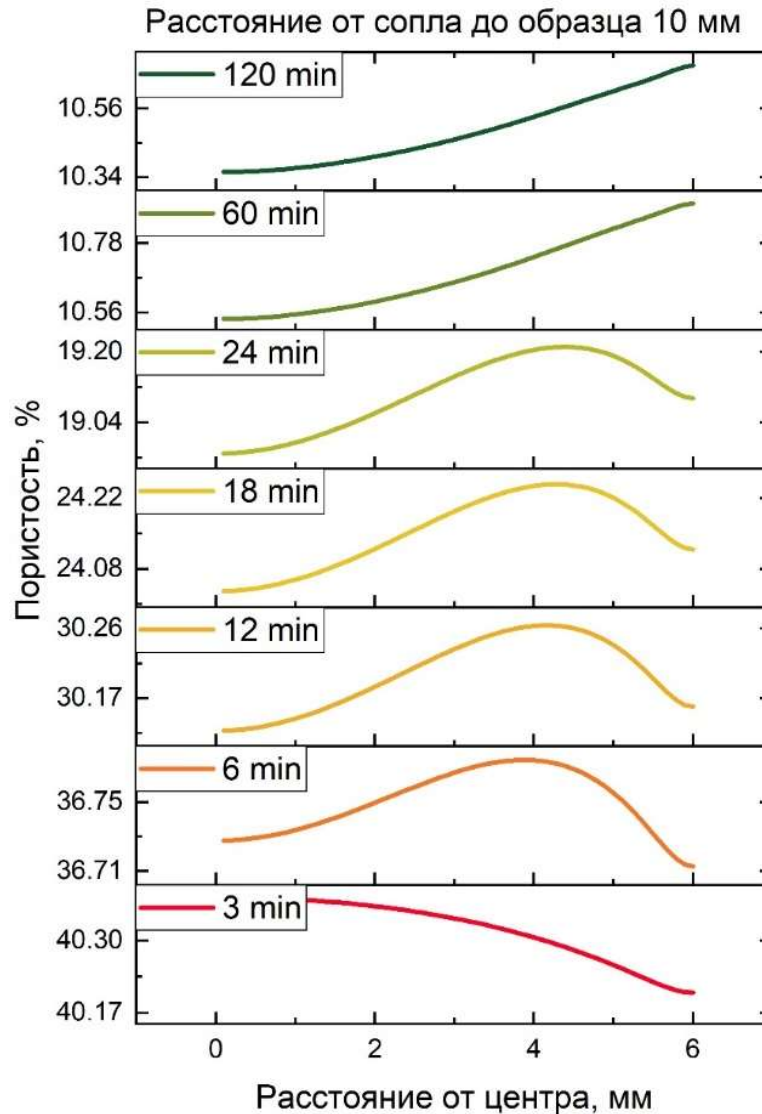


Рисунок 25 – Смоделированный график зависимости остаточной пористости в зависимости от времени опыта при расстоянии от сопла до образца 10 мм

Как видно из графиков остаточная пористость по окончании процесса не различается от расстояния от сопла до образца, поскольку характер изменения остаточной пористости в зависимости от времени не меняется от расстояния от сопла, подающего газовую смесь, до образца, характер изменения остаётся монотонный. При этом величина пористости от расстояния от центра заготовки изменяется незначительно.

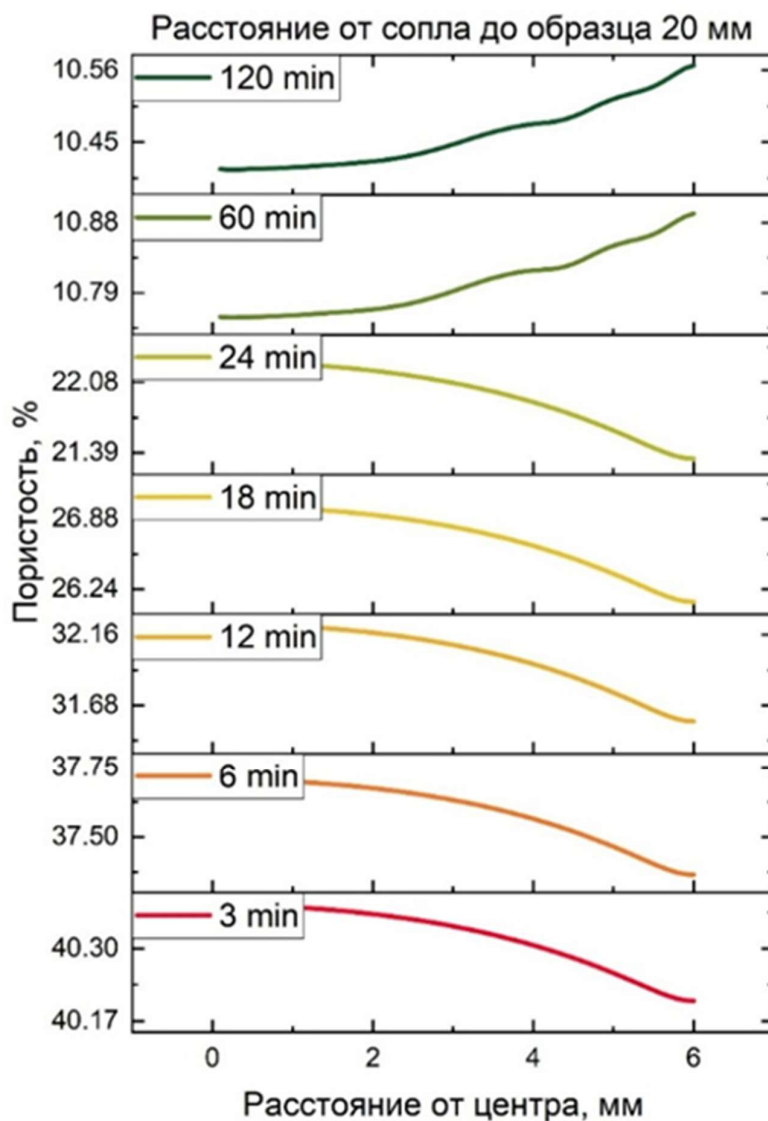


Рисунок 26 – Смоделированный график зависимости остаточной пористости в зависимости от времени опыта при расстоянии от сопла до образца 20 мм

Уменьшение расстояния меньше 10 мм будет приводить к нагреву подводящего сопла, что уменьшит его диаметр, что скажется на скорости проходящей газовой смеси вплоть до её полной остановки из-за закупоривания сопла. Увеличение расстояния больше 20 мм в пределах камеры не приведёт к существенному изменению остаточной пористости с учётом ранее промоделированного распределения скоростей в объёме реактора. Радиальное распределение пористости по сечению заготовки также изменяется несущественно,

а характер изменения пористости с течением времени сохраняет монотонную тенденцию вне зависимости от положения сопла. Таким образом, положение сопла в пределах указанного диапазона не является критическим параметром процесса, что позволяет варьировать его без существенного влияния на равномерность и эффективность пропитки.

На втором этапе расчетов для увеличения локальности пропитки диаметр сопла был уменьшен до 0,5 мм, расстояние до образца сокращено до 0,75 мм. В качестве базового режима для сравнения использовался процесс, показанный на рисунке 27 (расход H_2 – 5 л/мин, WF_6 – 10 л/мин, температура 330 °C). Как видно из графиков, после 30 минут процесса в области диаметром 8 мм образуется непроницаемая корка из вольфрама, препятствующая как выводу продуктов реакции, так и подводу газов прекурсоров. При этом остаточная пористость остаётся на уровне 15% у нижнего края порошкового слоя.

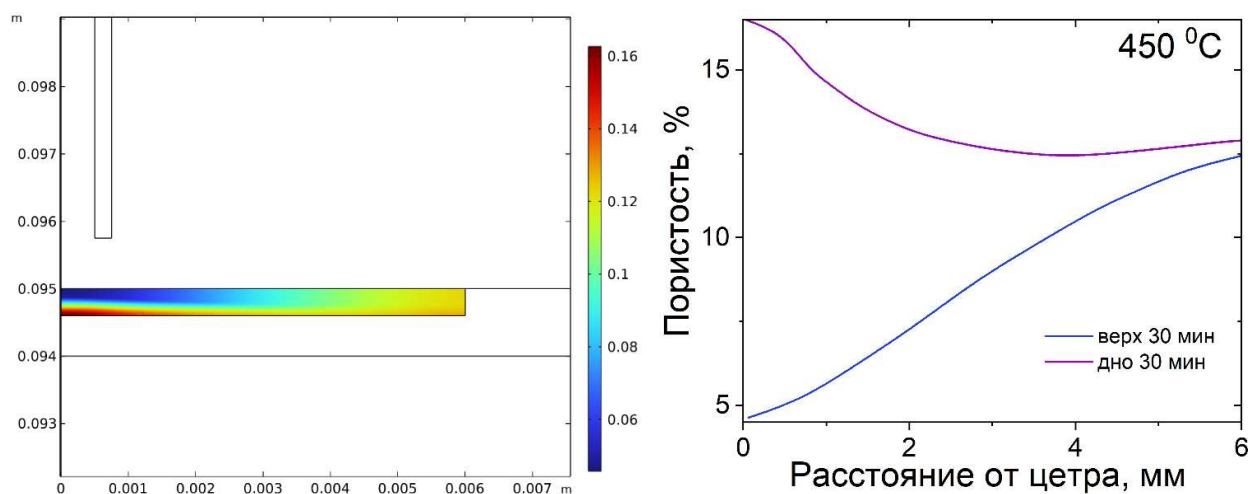


Рисунок 27 – Моделирование остаточной пористости при температуре 450 °C

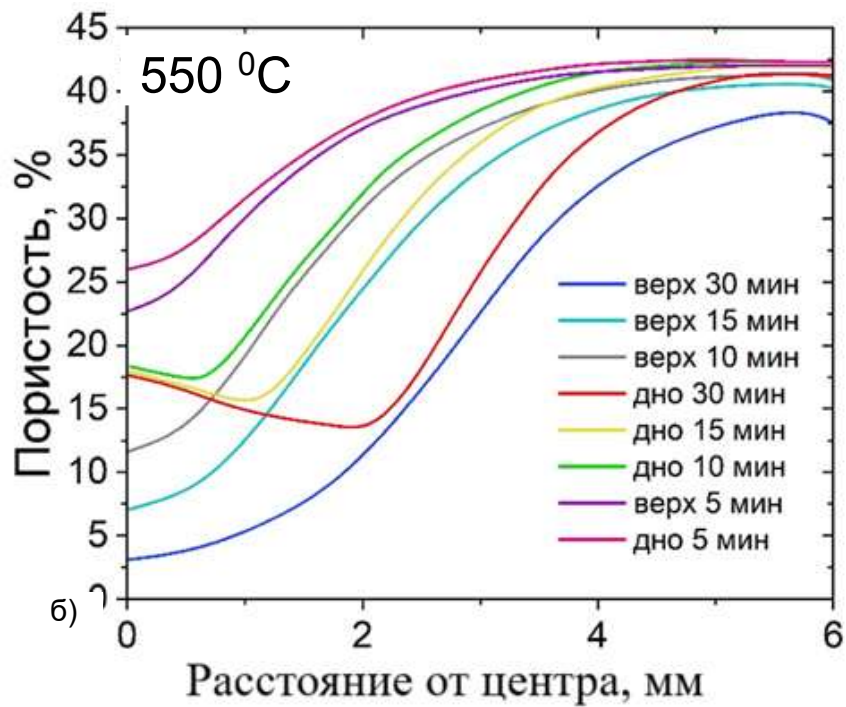
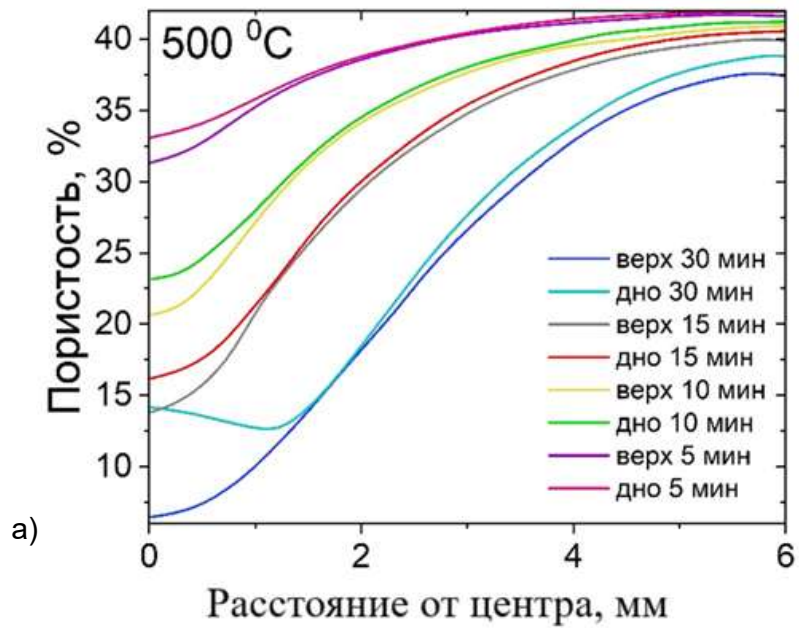


Рисунок 28 – Моделирование остаточной пористости образца при расстоянии до сопла 10 мм (а) и 20 мм (б)

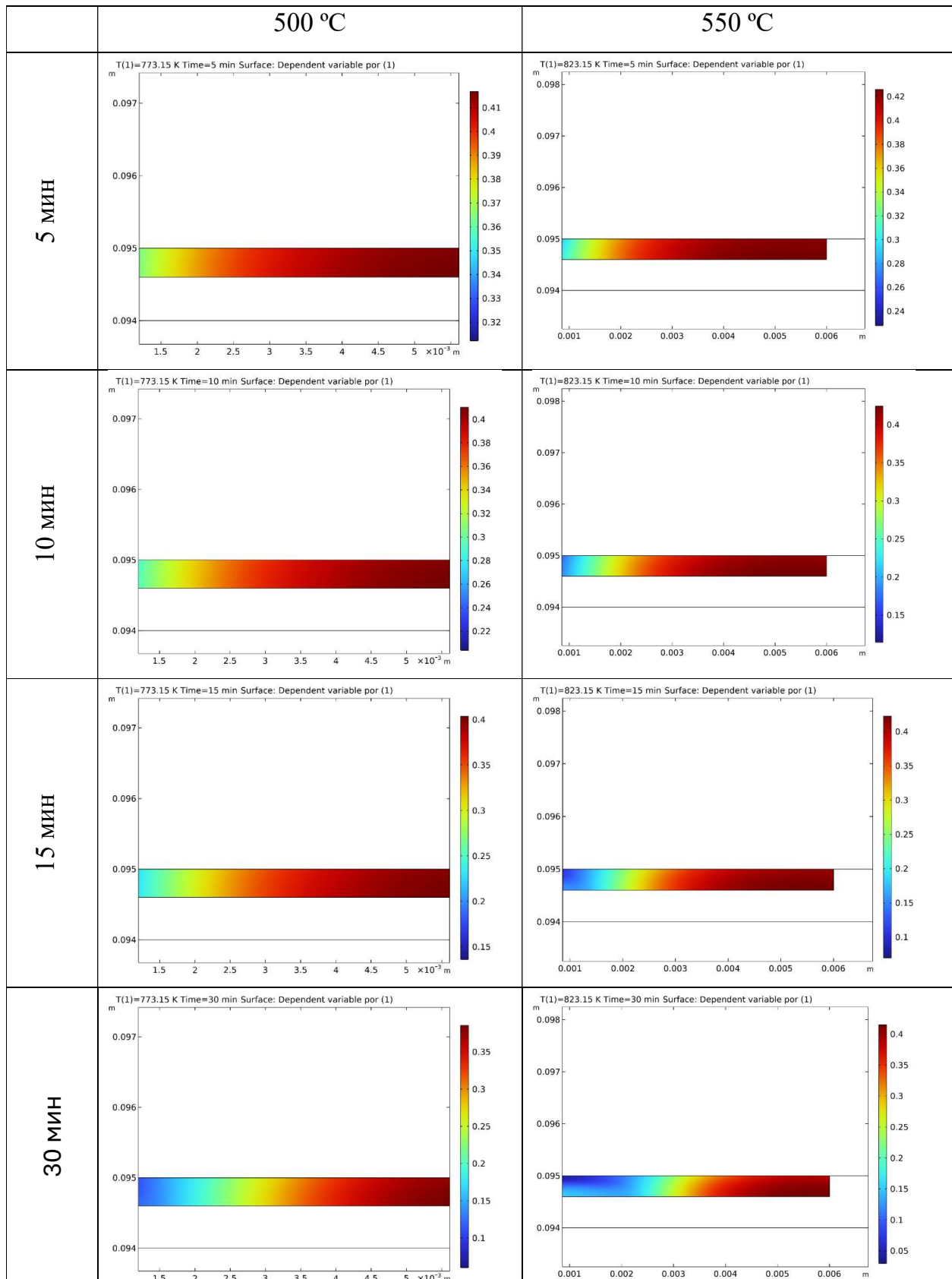
Для изучения возможности локализации процесса было проведено моделирование с уменьшенной в 10 раз подачей газовой смеси (0,5 л/ч H_2 и 0,15 л/ч

WF₆) при сохранении геометрии образца. Для интенсификации процесса пропитки и получения высокоплотного вольфрама путём пропитывания порошка вторично осаждённым вольфрамом было принято решение промоделировать пропитку при повышенной температуре. Для этого было проведено моделирование при температуре 500 °С, при разном времени проведения процесса (5 минут, 10 минут, 15 минут и 30 минут) для оценки локальности осаждения и размеров его области. Результаты моделирования приведены в таблице 4.

Проведённое моделирование показывает, что при высокой температуре процесса (550 °С) происходит ускоренное осаждение вольфрамового соля на поверхности, что создаёт газонепроницаемый сплошной слой уже через десять минут процесса (см. рисунок 28(б)). Процесс осаждения на вольфрамовый порошок при данной температуре является диффузионно контролируемым: при такой температуре реакция на поверхности протекает настолько быстро, что реагенты не успевают диффундировать вглубь пор, образовавшаяся корка с пористостью менее 5 % блокирует доступ к внутренним слоям, делая невозможным формирование сплошного плотного покрытия на большей глубине. При температуре 500 °С виден благоприятный баланс скорости осаждения и диффузии, что позволяет за 30 минут сформировать зону диаметром 4 мм и глубиной не менее 0,4 мм с равномерно низкой остаточной пористостью (менее 10 %). Проведённое моделирование подтвердило возможность использования локальной химической пропитки из газовой фазы для послойного наращивания плотных вольфрамовых структур на порошковых заготовках. Последовательное перемещение зоны обработки позволяет получать образцы большой площади без длительной одновременной обработки всей поверхности.

На основании анализа данных, оптимальным режимом для формирования сплошного слоя с остаточной пористостью менее 10% на глубину более 0,4 мм является: температура – 500 °С; расход газов: H₂ – 0,5 л/ч, WF₆ – 0,15 л/ч; время осаждения – 30 минут, диаметр зоны обработки – 4 мм.

Таблица 4 Моделирование остаточной пористости при температуре



Получаемый материал характеризуется минимальным количеством дефектов, что обуславливает высокие механические свойства, термостойкость, стойкость к эрозии и снижает потребность в последующей механической обработке.

4.3 Проведение экспериментов по локальной пропитке порошка

Для улучшения сцепления порошкового слоя вольфрама с графитовым нагревателем и предотвращения его осыпания при вакуумировании был предварительно нанесен подслой вольфрама. На нагреватель в течение 20 минут осаждали слой вольфрама из газовой фазы. Благодаря минимальной шероховатости поверхности около 1,95 мкм [127], данный подслой не ухудшает однородности последующего нанесения порошка, но обеспечивает его лучшую фиксацию. После охлаждения на подготовленный подслой наносили просушенный порошок вольфрама и проводили основной эксперимент.

На первом этапе была проведена серия опытов по пропитке порошка вольфрама при температурах 450 °С, 475 °С и 500 °С и давлении 0,13 мбар для сравнения с результатами, полученными в реакторе с общим нагревом и общей подачи газовой смеси [119]. Микрофотографии поперечных шлифов вольфрамовых самокопозитов представлены на рисунках. Результаты визуализированы на рисунках 29–31.

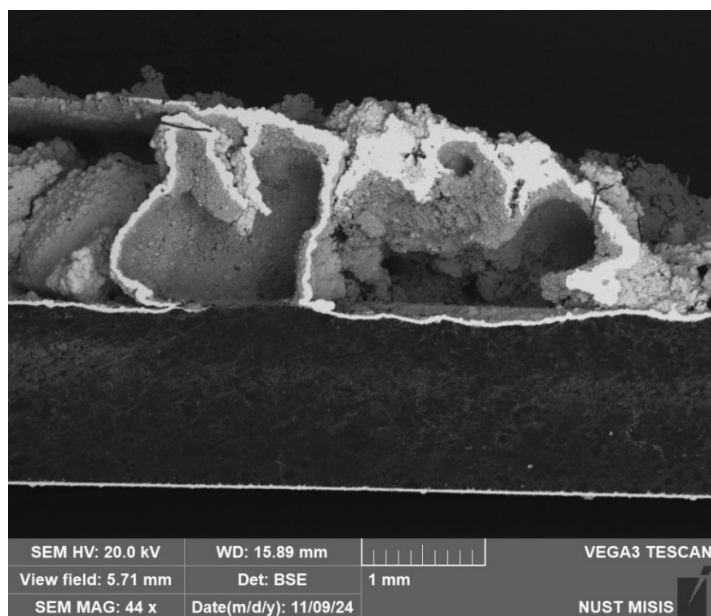


Рисунок 29 – Микрофотография поперечного шлифа порошка вольфрама, пропитанного при локальном нагреве и температуре 500 °С

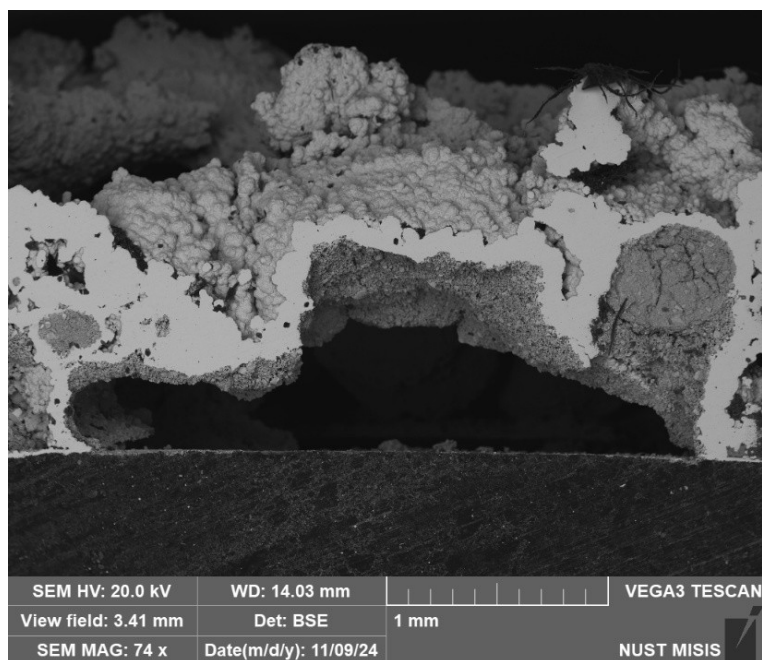


Рисунок 30 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при локальном нагреве и температуре 475 °С

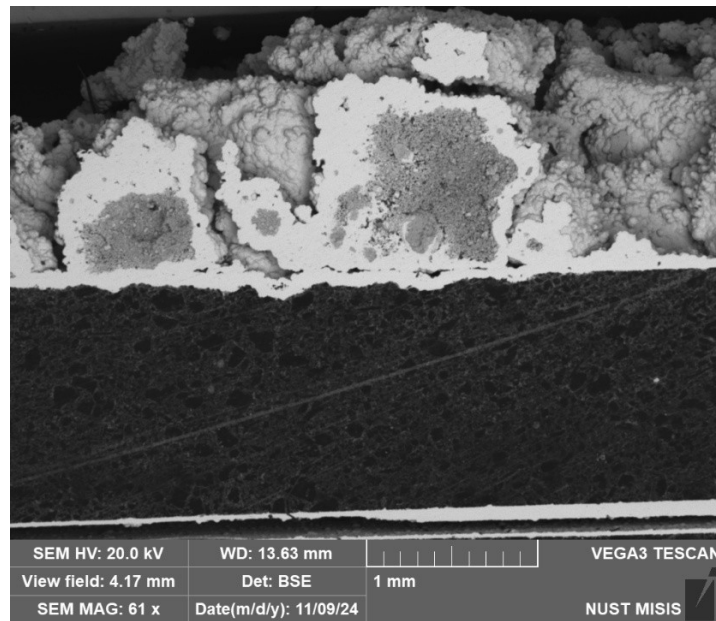


Рисунок 31 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при локальном нагреве и температуре 450 °С

На основании анализа модели была сформулирована гипотеза о том, что снижение температуры процесса позволит уменьшить скорость поверхностного осаждения, тем самым ограничить образование газонепроницаемой корки и обеспечить более глубокую и равномерную пропитку порошкового слоя. Для проверки данного предположения была проведена серия экспериментов в низкотемпературном диапазоне, нижняя граница которого составляла 320 °С.

Первый эксперимент с локальным нагревом был выполнен при температуре 425 °С. Анализ микрофотографии излома, представленной на рисунке 32, показал формирование сплошной плотной вольфрамовой матрицы на глубину до 0,3 мм. На большей глубине наблюдалось резкое увеличение пористости, что свидетельствует о сохранении эффекта блокировки газового потока.

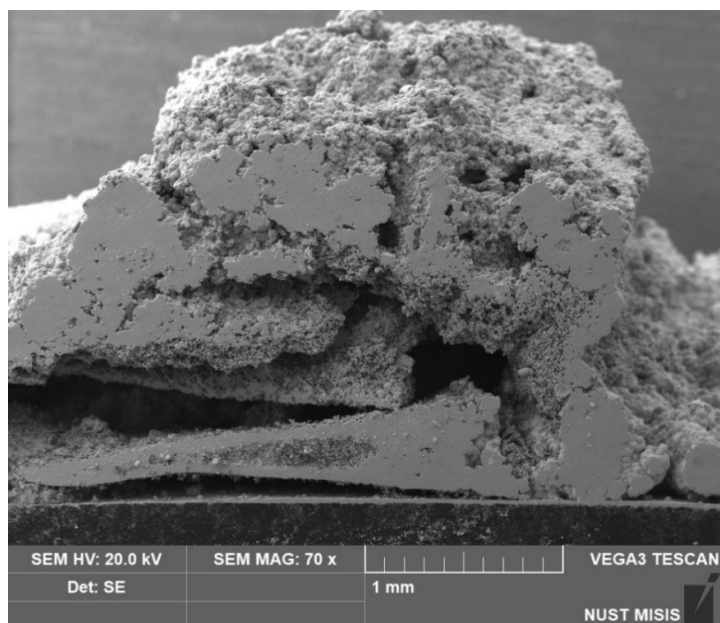


Рисунок 32 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при 425 °С при локальном нагреве

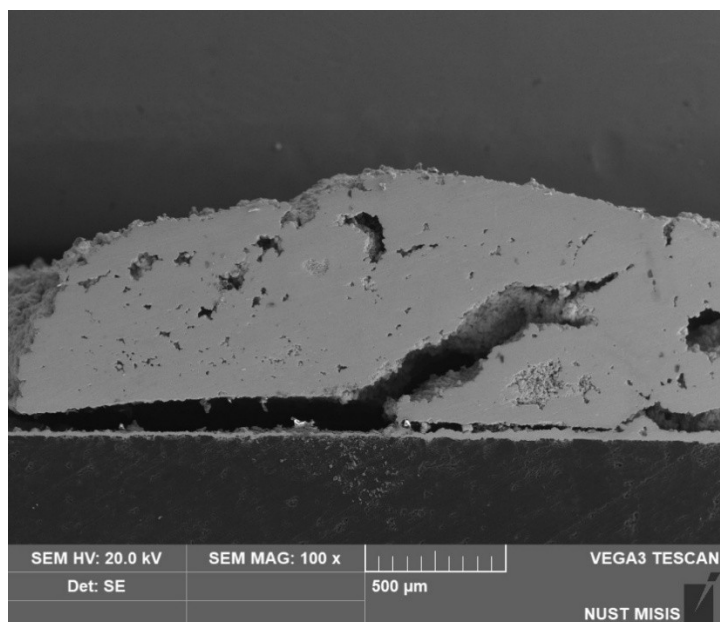


Рисунок 33 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при 400 °С при локальном нагреве

Последующее снижение температуры до 400 °С, как показано на рисунке 33, позволило увеличить глубину пропитки до 500 мкм. Однако для данного режима

было характерно отсутствие сцепления осаждённой матрицы с графитовой подложкой, а также наличие крупных полостей. Эти особенности делают режим непригодным для получения цельного вольфрамового композита.

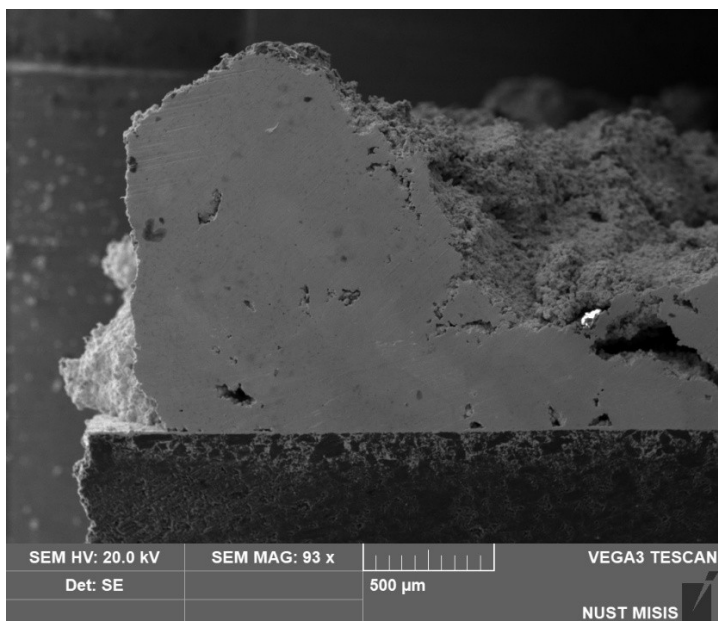


Рисунок 34 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при 375 °С при локальном нагреве

При температуре 375 °С глубина пропитки увеличилась до 1,2 мм. Микроструктурный анализ выявил неравномерное распределение осаждённого материала по объёму образца: внешняя зона имела плотное и монолитное строение, тогда как в глубине сохранялись хаотично расположенные незаполненные поры. Такой характер структуры указывает на наличие локальных градиентов давления и газодинамических ограничений, затрудняющих поступление реагентов в узкие поровые каналы.

Полученные результаты подтвердили применимость локального нагрева для подавления образования газонепроницаемой корки. Вместе с тем для достижения высокой плотности при пониженных температурах была установлена необходимость увеличения продолжительности процесса. В связи с этим время осаждения было увеличено до 6 часов.

Эксперимент при 330 °С с увеличенной продолжительностью обработки, результат которого представлен на рисунке 35, показал возможность полной пропитки слоя толщиной до 600 мкм. Наблюдаемые на изображении крупные дефекты и раковины были связаны не с процессом осаждения, а с особенностями методики нанесения порошка. После её коррекции, включающей сушку порошка при 130 °С и просеивание, был проведён финальный опыт. Его результат представлен на рисунке 36. Было установлено формирование равномерного пропитанного слоя вольфрама глубиной не менее 500 мкм.

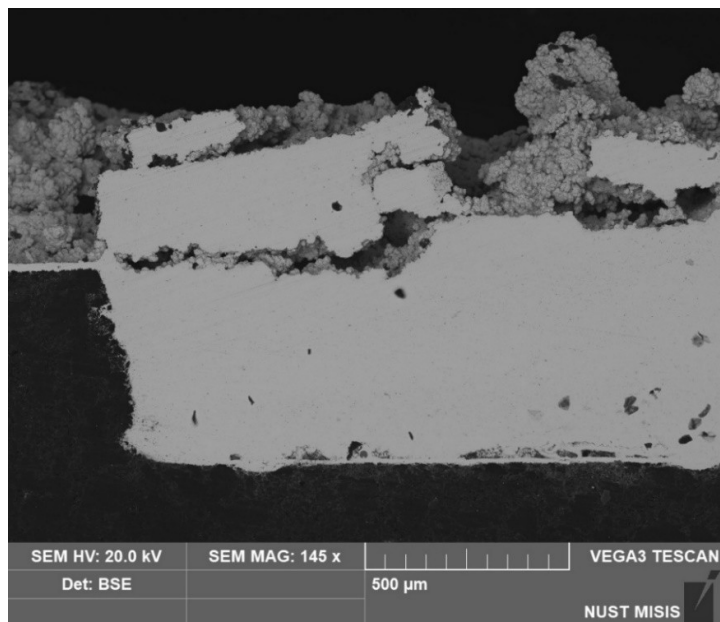


Рисунок 35 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при 330 °С при локальном нагреве

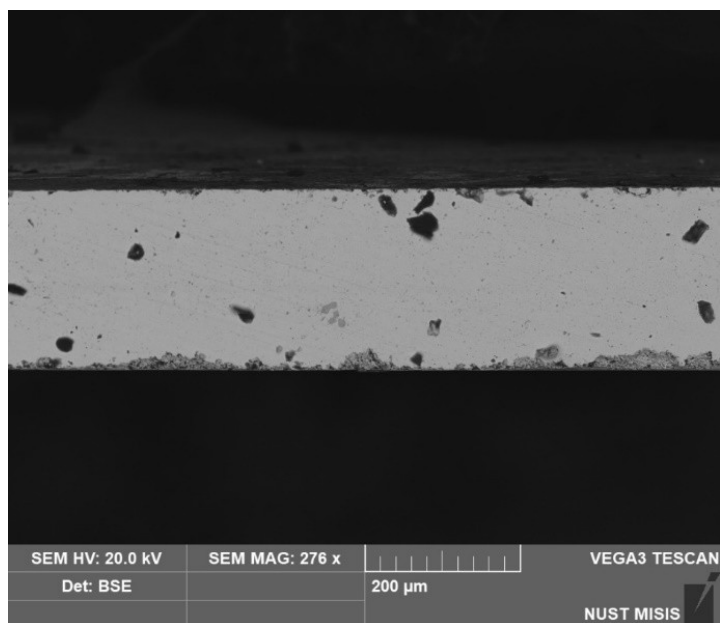


Рисунок 36 – Микрофотография поперечного шлифа порошка, пропитанного при 320 °С при локальном нагреве

Был проведён дифрактометрический анализ полученного образца, результат показан на рисунке 37.

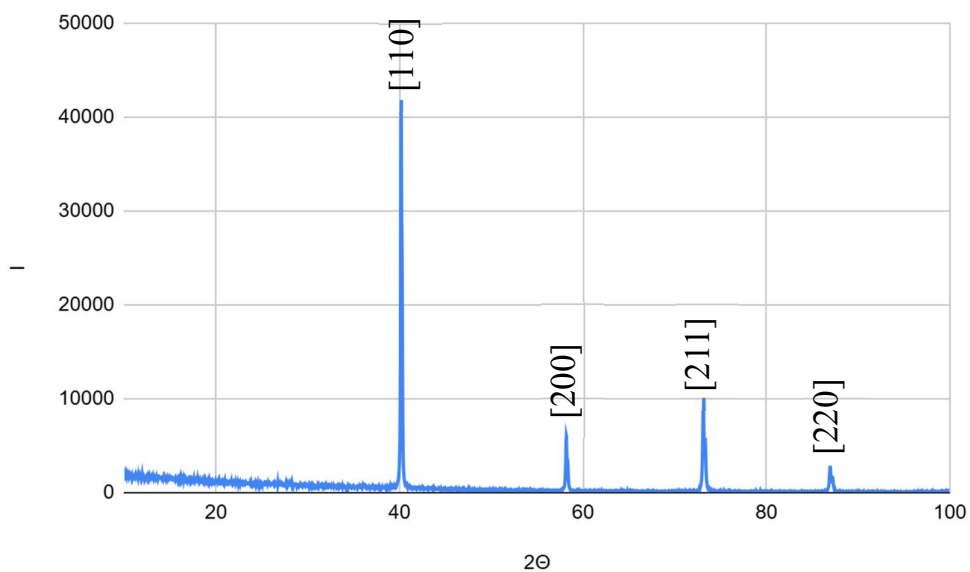


Рисунок 37 – Дифрактограмма пропитанного методом химического осаждения из газовой фазы порошка вольфрама

Сравнение дифрактограммы полученного образца с дифрактограммой химически осаждённого из газовой фазы вольфрама (см. рисунок 9) показывает снижение интенсивности пика линии [200], изменение предпочтительной ориентации зёрен указывает на отсутствие ярко выраженной кристаллографической текстуры, возникающей в ОЦК-решётке (α -W, кубическая решётка типа A2, группа Im3m [128]) при химическом осаждении из газовой фазы тонкой плёнки вольфрама. В осаждённой из газовой фазы плёнке осаждение происходит в условиях, при которых формируется определённая предпочтительная ориентация кристаллитов, что приводит к усилению отдельного пика [200]. При этом в исследованном образце, структура которого представляет собой смесь вольфрамового порошка и химически осаждённого из газовой фазы вольфрама, присутствует порошковая фаза, где зерна ориентированы случайным образом, что вносит вклад в дифракционную картину, снижая выраженную текстуру. Это размывает преимущественную ориентацию CVD-вольфрама, снижая интенсивность пика [200].

Ключевым этапом подготовки образцов к исследованиям являлось удаление графитовой подложки, применявшейся в процессе осаждения вольфрама. Для этого использовался метод механического сошлифовывания, который обеспечил селективное удаление графита без повреждения лежащего слоя. Указанный слой представлял собой сплошной самокомпозит, образованный вторично осаждённым вольфрамом, пропитавшим исходный порошковый прессовку. Данный подход позволил получить доступ к исследуемому материалу для последующих измерений, в первую очередь – для точного определения его плотности.

Для определения плотности полученного образца использовался метод гидростатического взвешивания, выполняемый в соответствии с требованиями ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности». В рамках рассматриваемого метода осуществляется измерение массы образца в воздушной среде и в жидкости с известной плотностью. Это позволяет рассчитать истинную

плотность материала с учётом заполненных и незаполненных пор [129]. По результатам эксперимента установлено, что плотность полученного композита составляет 17 г/см^3 , а плотность полученного образца при указанных параметрах осаждения вольфрама составляет 88,3 %, соответственно. Данные значения плотности являются достаточно высокими для материала, полученного путём пропитки вольфрамового порошка вторично осаждённым вольфрамом.

Установлено, что настоящие результаты согласуются с рассчитанным в ходе моделирования методом конечных элементов значением остаточной пористости, которая составила 8 % (рис. 22). Относительно низкое значение остаточной пористости свидетельствует об успешном заполнении значительной части пор и тем самым подтверждает результативность выбранных параметров процесса (температурного режима и увеличенного времени пропитки) в сравнении с ранее исследованными образцами с максимальной глубиной пропитки, полученные при нелокальной подаче газовой смеси и общем нагреве реактора со следующими параметрами: температура $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и давление 0,13 мбар, температура $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и давление 133 мбар [120]. Таким образом, использование выбранной модели является корректным и адекватно описывает механизм формирования структуры материала в рассматриваемом диапазоне параметров эксперимента. Это подтверждает применимость разработанной модели для описания формирования структуры материала и прогнозирования характеристик осаждённых слоёв вольфрама при изменении условий процесса в пределах исследованного диапазона. Для рассматриваемой системы данный диапазон включает температуры от 320 до $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и составы газовой смеси от 1,5 л/ч гексафторида вольфрама и 5 л/ч водорода до 10 л/ч гексафторида вольфрама и 5 л/ч водорода.

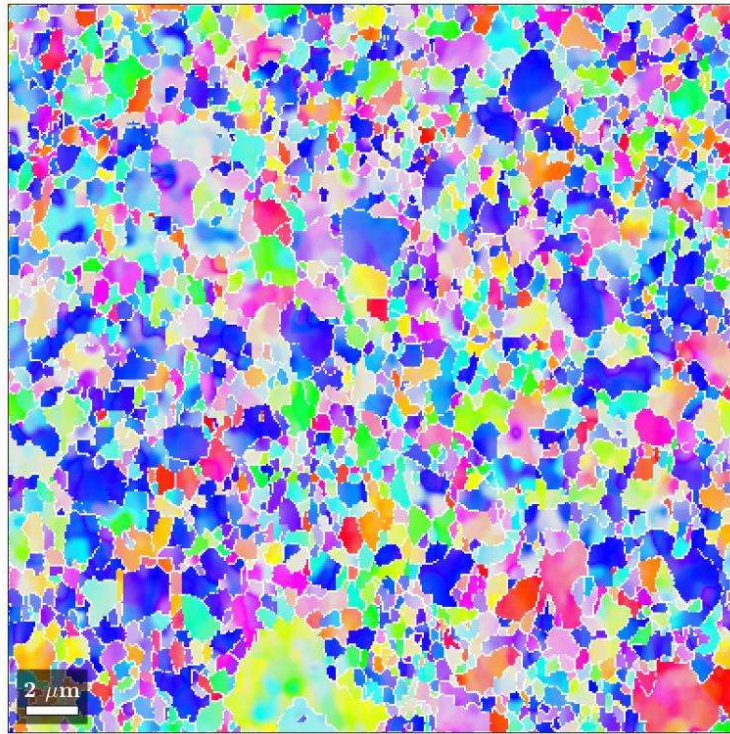


Рисунок 38 – Ориентационная карта зёрен вторично осаждённого вольфрама, полученная по данным EBSD-анализа.

На основании данных EBSD-анализа была построена карта распределения ориентаций зёрен в исследуемом образце (рисунок 38). Структура материала преимущественно представлена равноосными зёрнами размером от 1 до 5 мкм. Пространственное распределение ориентаций характеризуется однородностью; отдельные укрупнённые области с единой кристаллографической ориентацией не выявлены. Характер распределения близок к случайному, что указывает на отсутствие выраженной кристаллографической текстуры и макроскопической анизотропии в образце.

С учётом кубической симметрии кристаллической решётки вольфрама, имеющего объёмно-центрированную кубическую структуру с пространственной группой $Im\bar{3}m$, полученное распределение ориентаций свидетельствует об отсутствии выраженной преимущественной ориентации зёрен. В частности, не наблюдается сформированной текстуры типа $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$.

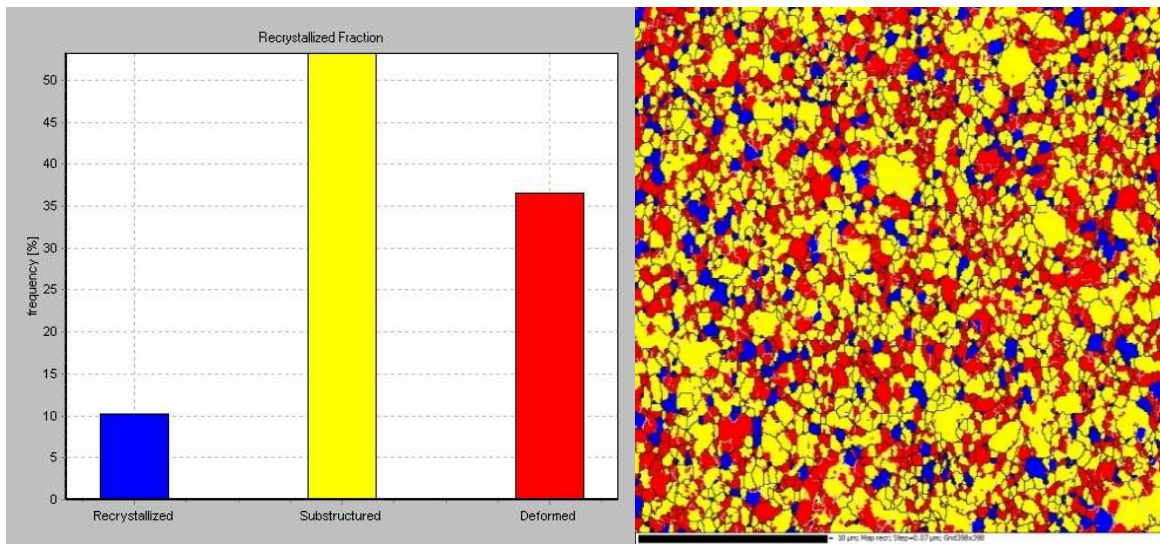


Рисунок 39 – Количественная оценка структурного состояния зёрен и карта распределения их

Количественная оценка структурного состояния зёрен (приведена на рисунке 39) показала следующее соотношение: рекристаллизованные зёрна – около 10 %, субструктурированные – около 54 %, деформированные – около 36 %. Преобладание субструктурированного состояния указывает на развитую дислокационную субструктуру, сформированную в процессе газофазного осаждения. В структуре сохраняется высокая плотность дефектов кристаллического строения. Высокая доля деформированных (36%) и субструктурированных (54%) зерен говорит о том, что материал далёк от равновесного состояния. Материал находится в наклёпанном / неотожжённом состоянии.

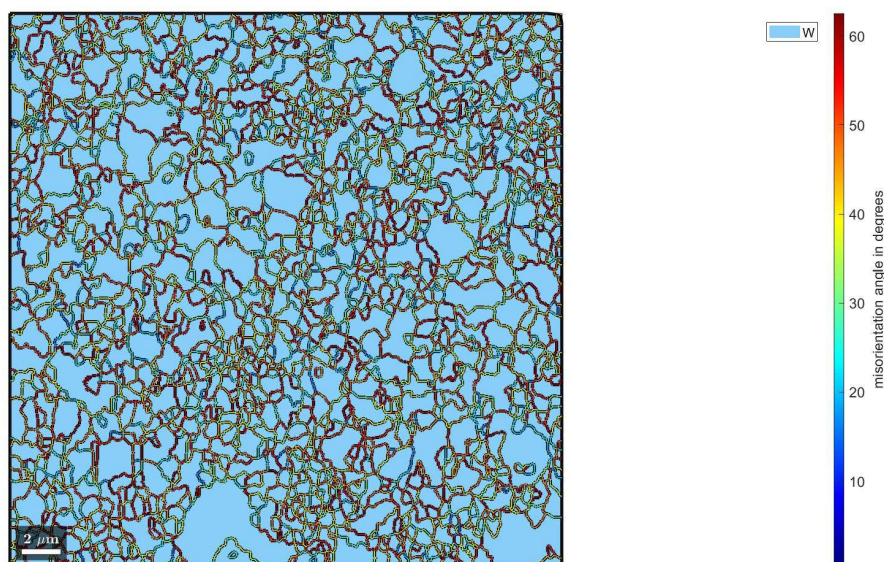


Рисунок 40 – Карта межзёренных границ

На рисунке представлена карта межзёренных границ, построенная по результатам EBSD-анализа. Наблюдаемая структура характеризуется значительной долей малоугловых межзёренных границ, что указывает на формирование развитой субзёренной структуры в процессе химической пропитки из газовой фазы вольфрамового порошка. Кроме этого, можно заметить и высокоугловые границы (более 50 градусов), формирующие замкнутые контуры отдельных зёрен. Преобладание малоугловых границ указывает на высокую плотность дислокационной субструктуры, сформированной в процессе газофазного осаждения. Высокоугловые границы распределены более разреженно и соответствуют границам между сформировавшимися зёрнами. Характер распределения углов разориентации согласуется с данными функции распределения разориентаций для соседних зёрен, что подтверждает повышенную долю малоугловых границ, как и визуальная оценка, и наличие выраженной субзёренной структуры. Наличие замкнутых высокоугловых границ указывает на то, что зёрна всё же сформированы, но внутри них находятся субзёрна.

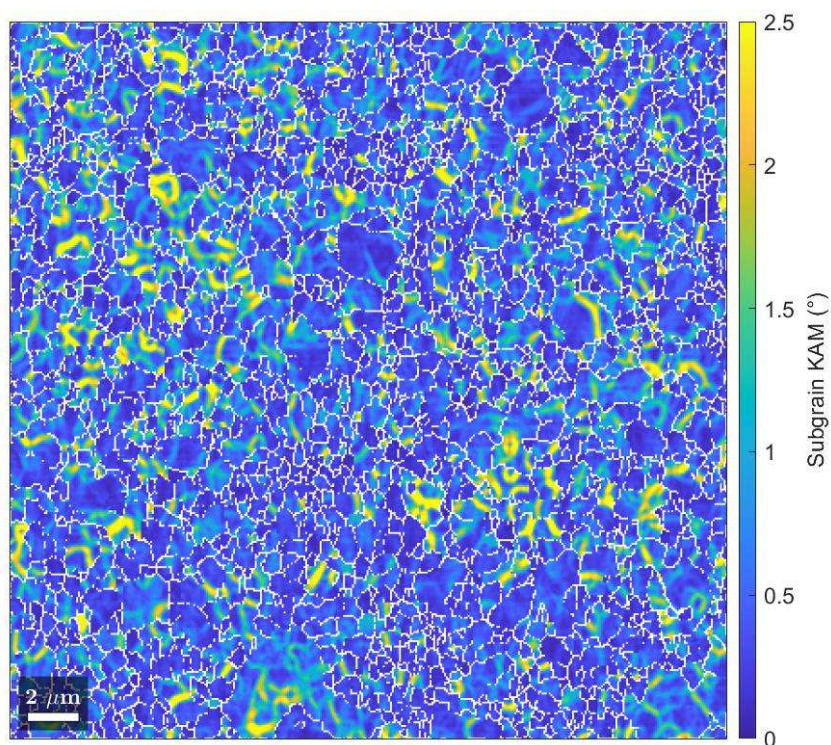


Рисунок 41 – Карта локальной разориентации вольфрамового самокомпозиата, полученного методом ХПГФ

Наблюдаемое распределение локальной разориентации, показанное на рисунке 41, свидетельствует о неоднородном накоплении локальных искажений решётки и коррелирует с наличием протяжённой сети малоугловых границ, показанных на рисунке 40, что подтверждает формирование субструктурированного состояния материала, отмеченного в гистограмме на рисунке 39. Области с высокой локальной разориентацией соответствуют деформированным зёрнам (36 % из рис. 39)

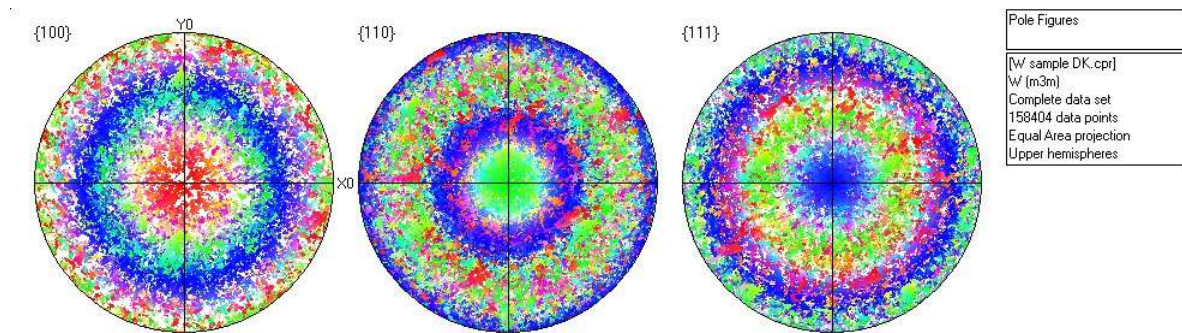


Рисунок 42 – Прямые полюсные фигуры $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ вторично осаждённого вольфрама.

Прямые полюсные фигуры $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ приведены на рисунке 42, характеризуются преимущественно равномерным заполнением проекционного круга. Для плоскостей $\{100\}$ и $\{110\}$ распределение близко к уровню случайной текстуры, не было обнаружено выраженных максимумов. Для плоскостей $\{111\}$ визуально и аналитически заметно умеренное повышение полюсной плотности в центре фигуры, что соответствует увеличенной вероятности ориентации плоскостей $\{111\}$ параллельно поверхности образца. При этом абсолютное значение полюсной плотности невелико, что указывает на слабую степень текстурированности материала. Максимум в центре $\{111\}$ означает, что плоскости $\{111\}$ параллельны поверхности — это текстура осаждения из газовой фазы (типа $\{111\} \parallel \text{поверхности}$).

Статистическая обработка выполнена по 158 404 измеренным точкам при шаге сканирования 0,07 мкм. Покрытие индексации составило около 60 %, что согласуется с мелкозернистостью структуры и повышенной плотностью дефектов кристаллического строения, полученным в ходе осаждения вольфрама из газовой фазы.

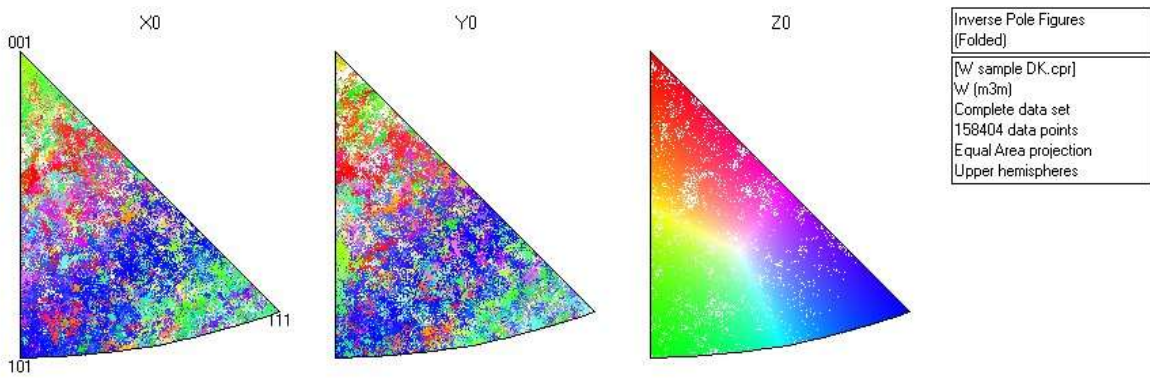


Рисунок 43 – Обратные полюсные фигуры для направлений X_0 , Y_0 и Z_0 , полученные по данным EBSD-анализа, проекция равных площадей, верхняя полусфера.

Обратные полюсные фигуры для направлений X_0 , Y_0 и Z_0 показаны на рисунке 43 построенные в пределах стандартного треугольника, подтверждают данные, полученные на прямых полюсных фигурах. Для направлений X_0 и Y_0 распределение ориентаций является практически равномерным и соответствует случайному распределению. В направлении Z_0 фиксируется локальный максимум вблизи ориентации $\langle 111 \rangle$, что указывает на небольшую слабую склонность к формированию текстуры типа $\langle 111 \rangle \parallel Z$. Отсутствие интенсивных локализованных максимумов свидетельствует об отсутствии сильной аксиальной текстуры.

Для направлений X_0 и Y_0 значения плотности ориентаций близки к уровню случайного распределения, карты плотности показаны на рисунке 44, выраженные текстурные максимумы отсутствуют, что свидетельствует об отсутствии предпочтительной кристаллографической ориентации в плоскости образца. Для направления Z_0 фиксируется локальный максимум в области, соответствующей направлению $\langle 111 \rangle$. При этом максимальное значение плотности ориентаций относительно невысокое (5,36 относительные единицы), что указывает на формирование лишь слабовыраженной текстуры. Показано, что в исследованном образце отсутствует сильная кристаллографическая текстура; выявленная ориентационная анизотропия носит ограниченный характер.

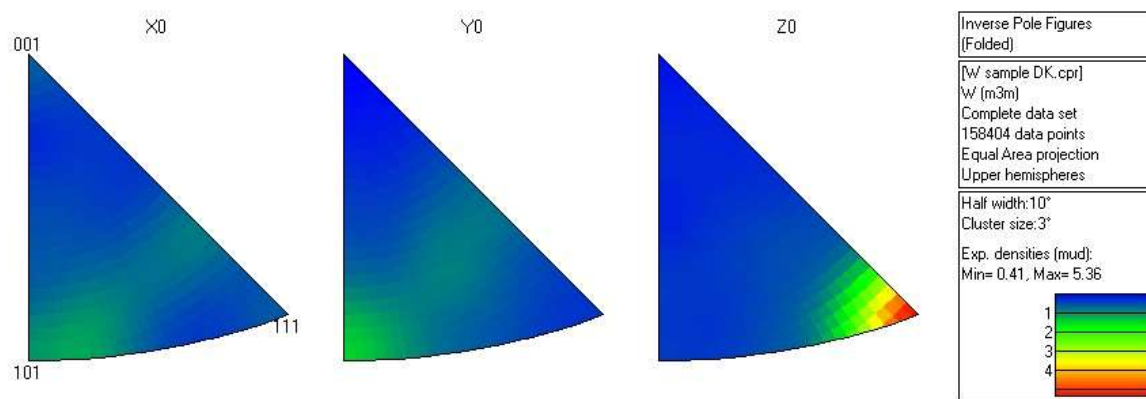


Рисунок 44 – Карты плотности ориентаций на обратных полюсных фигурах для направлений X₀, Y₀ и Z₀, проекция равных площадей, верхняя полусфера.

Отсутствие значимой анизотропии, объясняется тем, что пространство роста – поровое, направление нормали к поверхности Z не является единственным направлением роста. Кристаллы растут в разных направлениях, сталкиваются, и только небольшое преимущество получают ориентации с более быстрым ростом вдоль градиента концентрации.

4.4 Заключение по четвёртой главе

В ходе проведённой работы был спроектирован, разработан и собран оригинальный реактор, предназначенный для реализации процесса химического осаждения вольфрама из газовой фазы с возможностью локального нагрева образца и локальной подачи газовой смеси. В отличие от традиционных установок с общим объемным нагревом всей камеры и равномерной подачей реагентов, данная конструкция позволяет существенно повысить управляемость процессом, добиться энергетической эффективности, а также минимизировать расход дорогостоящего реагента – гексафторида вольфрама – и повысить остаточную плотность пропитанного образца.

Для данного реактора было проведено моделирование процесса пропитки вольфрамового порошка, было обнаружено отсутствие решающего влияния

градиента температуры на осаждение вторично осаждённого вольфрама при пропитке им вольфрамового порошка – изменение температуры составляет 5 °C на 400 мкм вольфрамового порошка насыпной плотности (рисунок 30). Также было проведено моделирование, показавшее отсутствие влияния расстояния от сопла до образца, характер изменения остаточной пористости в зависимости от времени не меняется от расстояния от сопла, подающего газовую смесь, до образца, характер изменения остаётся монотонный.

Основными факторами, влияющими на плотность заполнения матрицы самокомпозиата является температура процесса и состав газовой смеси: при высокой температуре (более 450 °C) недостижимы плотные образцы из-за образования твёрдого газонепроницаемого слоя, препятствующего проникновению газовой смеси к нижележащим слоям вольфрамового порошка (рисунок 36) показывает модель, описывающую парциальное давление образующегося в ходе опыта фтористого водорода, который препятствует дальнейшей пропитке вольфрамового порошка).

По результатам EBSD-исследования вторично осаждённого вольфрама, полученного методом ХПГФ порошковой заготовки, установлены особенности его кристаллографической текстуры, зёрненной структуры и характера межзёренных границ:

- Распределение кристаллографических ориентаций носит преимущественно случайный характер. По данным обратных и прямых полюсных фигур выявлена лишь слабая тенденция к формированию текстуры типа $\langle 111 \rangle \| Z$ (в направлении нормали к поверхности образца). Низкая степень текстурированность материала и отсутствие выраженного текстурного механизма роста.
- Распределение размеров зёрен характеризуется преобладанием мелких зёрен субмикронного и микронного диапазона с асимметричной функцией распределения и незначительным количеством укрупнённых зёрен.

Структура является статистически однородной, признаки аномального роста отсутствуют.

- Примерно 54 % материала находится в субструктурированном состоянии, при этом доля деформированных областей составляет ориентировочно 36 %, а доля рекристаллизованных зёрен – около 10 %. Полученные данные указывают на формирование развитой дислокационной субструктуры в процессе осаждения. неполную рекристаллизацию и сохранение значительной плотности дислокационной субструктуры.

Статистическая обработка была выполнена на массиве из 158 404 точек при шаге сканирования 0,07 мкм, что обеспечивает высокую достоверность полученных результатов.

Полученные данные и обработанный материал позволяет заключить, что структура вторично осаждённого при ХПГФ вольфрама формируется в условиях множественного гетерогенного зарождения в ограниченном поровом пространстве и характеризуется:

- слабой кристаллографической текстурой;
- мелкозернистым строением;
- высокой долей субструктурированных зёрен;
- значительным количеством малоугловых границ;
- повышенной дислокационной плотностью.

Таким образом, вторично осаждённый вольфрам находится в метастабильном, высокодефектном состоянии, сформированном в условиях кинетически ограниченного газофазного роста и отсутствия завершённой рекристаллизации.

Наилучшая пропитка с наименьшей остаточной пористостью достижима при изменении состава газовой смеси для снижения скорости роста вторично осаждённого вольфрама, по модельным расчётам, минимальная пористость достижима при уменьшении доли водорода в газовой смеси, при потоке 10 л/ч гексафторида вольфрама и 5 л/ч водорода при температуре 330 °С – за 24 часа за

счёт снижения скорости реакции достижима пористость 1,5 % (смоделированный график зависимости остаточной пористости от времени показан на рисунке 40), но, с учётом затрат гексафторида вольфрама на процесс (2880 г) и большого времени, данный результат теоретически достижим, но не удовлетворяет техническому условию снижения затрат гексафторида вольфрама на процесс, поэтому, для достижения оптимальных условий проведения опыта, был подобран режим $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,13\text{ мбар}$, $Q_{\text{H}_2} = 5\text{ л/ч}$, $Q_{\text{WF}_6} = 1,5\text{ л/ч}$, время опыта 6 ч. Микрофотография излома пропитанного порошка приведена на рисунке 48. При этом режиме теоретически рассчитанная плотность $17,8\text{ г/см}^3$, полученная в ходе опыта 17 г/см^3 .

Основные результаты и выводы

- 1) Спроектированы, разработаны и собраны реакторы, предназначенные для химической пропитки вольфрамового порошка вторично осаждённым из газовой фазы вольфрамом с возможностью общим/локального нагрева образца и общей/локальной подачей газовой смеси.
- 2) При общей подаче газовой смеси и общем нагреве реакционного объема удалось подтвердить возможность формирования монолитных вольфрамовых структур, однако был выявлен ряд ограничений, связанных с неполной пропиткой вольфрамового порошка вторично осаждённым вольфрамом. Минимальная остаточная плотность составляет 80 %. При этом максимальное напряжение на изгиб сравнимо с образцами, полученными с помощью селективного лазерного плавления, и составляет 250 МПа.
- 3) Установлено, что главным параметром, контролирующим процесс химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя, является скорость осаждения. В частности, наибольшая равномерная глубина пропитки вольфрамового порошка достигается при скорости осаждения вторично осаждённого вольфрама от 4 до 10 мкм/час. При большей скорости роста на поверхности порошка образуется газонепроницаемый слой вторично осаждённого вольфрама, при меньшей скорости роста осаждённого вольфрама недостаточно для пропитки всего объёма порошка.
- 4) Разработана численная модель процесса химической пропитки порошкового слоя вольфрама осаждённым из газовой фазы в среде COMSOL Multiphysics. Проведено моделирование процесса химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя вольфрама вторично осаждённым вольфрамом, определено влияние температуры, давления, скорости подвода газов-прекурсоров, состава газовой смеси на остаточную пористость и глубину пропитки. Анализ результатов моделирования показал, что наилучшая пропитка с наименьшей остаточной пористостью равная 1,5 процентам достигается при температурах

ниже 350 °С и при изменении состава и скорости подачи газовой смеси, обеспечивающих снижение скорости осаждения вольфрама.

- 5) Экспериментально был определен оптимальным режим химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя вольфрама толщиной до 0,5 мм: $T = 320$ °С, $P = 0,13$ мбар, $Q_{H_2} = 5$ л/ч, $Q_{WF_6} = 1,5$ л/ч, время опыта 6 ч. При этом режиме плотность монолитного слоя составила 17,0 г/см³.
- 6) По результатам EBSD анализа можно утверждать, что вторично осаждённый вольфрам находится в метастабильном, высокодефектном состоянии, сформированном в условиях кинетически ограниченного газофазного роста и отсутствия завершённой рекристаллизации.
- 7) Разработан метод аддитивного формования деталей из вольфрама и композитов на его основе путём химической пропитки из газовой фазы вольфрамового порошка вторично осаждённым вольфрамом. Этот метод позволяет получать монолитные и пористые вольфрамовые изделия в виде простых и фасонных изделий, а также композиционные материалы с вольфрамовой матрицей.

Список использованных источников

1. Xie, J., Lu, H., Lu, J., Song, X., Wu, S. and Lei, J., 2021. Additive manufacturing of tungsten using directed energy deposition for potential nuclear fusion application. *Surface and Coatings Technology*, 409, p.126884. DOI:[10.1016/j.surfcoat.2021.126884](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126884)
2. Wang, G., Qin, Y. and Yang, S., 2022. Influence of Ni additions on the microstructure and tensile property of W-Cu composites produced by direct energy deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 899, p.163272. DOI:[10.1016/j.jallcom.2021.163272](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163272)
3. Wei, C., Liu, L., Gu, Y., Huang, Y., Chen, Q., Li, Z. and Li, L., 2022. Multi-material additive-manufacturing of tungsten-copper alloy bimetallic structure with a stainless-steel interlayer and associated bonding mechanisms. *Additive Manufacturing*, 50, p.102574. DOI:[10.1016/j.addma.2021.102574](https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102574)
4. Su, S. and Lu, Y., 2020. Densified WCu composite fabricated via laser additive manufacturing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 87, p.105122. DOI:[10.1016/j.ijrmhm.2019.105122](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105122)
5. Oponowicz, A., Marciszko-Wiąckowska, M., Baczmański, A., Klaus, M., Genzel, C., Wroński, S., Kollbek, K. and Wróbel, M., 2020. Gradient of residual stress and lattice parameter in mechanically polished tungsten measured using classical X-rays and synchrotron radiation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51, pp.5945-5957. DOI:[10.1007/s11661-020-05967-y](https://doi.org/10.1007/s11661-020-05967-y)
6. Iveković, A., Omidvari, N., Vrancken, B., Lietaert, K., Thijs, L., Vanmeensel, K., Vleugels, J. and Kruth, J.P., 2018. Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 72, pp.27-32. DOI:[10.1016/j.ijrmhm.2017.12.005](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.005)
7. Li K, Wang D, Xing L, Wang Y, Yu C, Chen J, Zhang T, Ma J, Liu W, Shen Z. Crack suppression in additively manufactured tungsten by introducing secondary-

- phase nanoparticles into the matrix. *Int J Refract Metal Hard Mater.* 2019;79:158. DOI:[10.1016/j.ijrmhm.2018.11.013](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.11.013)
8. Xu, C. and Choy, K.L., 2019. CVD of nanowires and nanotubes, mass production, and industrialization. In *Chemical Vapour Deposition (CVD)* (pp. 153-243). CRC Press. DOI:[10.1201/9780429342363-3](https://doi.org/10.1201/9780429342363-3)
 9. Serp, P., Kalck, P. and Feurer, R., 2002. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials. *Chemical reviews*, 102(9), pp.3085-3128. DOI:[10.1021/cr9903508](https://doi.org/10.1021/cr9903508)
 10. Hauffe, K., 1965. The mechanism of oxidation of metals—Theory. In *Oxidation of Metals* (pp. 79-143). Boston, MA: Springer US. DOI: [10.1007/978-1-4684-8920-0_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8920-0_3)
 11. Bhat, D.G., 1994. Diamond-Coated Cutting Tools A Status Report. *Materials Technology*, 9(11-12), pp.253-258. DOI: [10.1080/10667857.1994.11785085](https://doi.org/10.1080/10667857.1994.11785085)
 12. Насибулин А.Г. Разработка технологий получения наноразмерных порошков и углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы: автореферат диссертации д.т.н. Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2011
 13. Kern, W. and Schuegraf, K.K., 2001. Deposition technologies and applications: Introduction and overview. In *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques* (pp. 11-43). William Andrew Publishing. ISBN 9780429076749
 14. Njuguna, J. and Pielichowski, K., 2004. Polymer nanocomposites for aerospace applications: fabrication. *Advanced Engineering Materials*, 6(4), pp.193-203. DOI:[10.1002/adem.200305111](https://doi.org/10.1002/adem.200305111)
 15. Mishra, B. ed., Review of Extraction, Processing, Properties, and Applications of Reactive Metals: 1999 TMS Annual Meeting, San Diego, CA, February 28-March 15, 1999. John Wiley & Sons.
 16. Окулик М. А. Нанопокрyтия для металлорежyщего инструмента, Материалы выступления на практическом занятии по курсу «Нанотехнологии и наноматериалы», 17 марта 2011г., Донецк

- 17.Green, M.L. and Levy, R.A., 1985. Chemical vapor deposition of metals for integrated circuit applications. JOM, 37(6), pp.63-71. Zaloga, S.J., 2014. The Kremlin's Nuclear Sword: the Rise and Fall of Russia's Strategic Nuclear Forces 1945-2000. Smithsonian Institution. DOI: [10.1007/BF03257716](https://doi.org/10.1007/BF03257716)
- 18.National Research Council, Division on Engineering, Physical Sciences, Committee on an Assessment of Concepts and Systems for US Boost-Phase Missile Defense in Comparison to Other Alternatives, 2012. Making sense of ballistic missile defense: An assessment of concepts and systems for US boost-phase missile defense in comparison to other alternatives. National Academies Press.
- 19.Talignani, A., Seede, R., Whitt, A., Zheng, S., Ye, J., Karaman, I., Kirka, M.M., Katoh, Y. and Wang, Y.M., 2022. A review on additive manufacturing of refractory tungsten and tungsten alloys. Additive Manufacturing, 58, p.103009. DOI: [10.1016/j.addma.2022.103009](https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103009)
- 20.Оглезнева, С.А., Доливец, О.В., 2014. Исследование структуры и свойств электродов-инструментов из псевдосплавов на основе меди. Master's Journal, (2), стр.25-33. Пермский национальный исследовательский политехнический университет
- 21.Dyson, G., 1998. The low-temperature chemical vapour deposition of tungsten carbide coatings utilising the pyrolysis of tungsten hexacarbonyl (Doctoral dissertation, Loughborough University).
- 22.Fotovvati, B., Namdari, N. and Dehghanghadikolaei, A., 2019. On coating techniques for surface protection: A review. Journal of Manufacturing and Materials processing, 3(1), p.28. DOI: [10.3390/jmmp3010028](https://doi.org/10.3390/jmmp3010028)
- 23.Mahmud, M.Z.A., 2023. A concise review of nanoparticles utilized energy storage and conservation. Journal of Nanomaterials, 2023(1), p.5432099. DOI: [10.1155/2023/5432099](https://doi.org/10.1155/2023/5432099)
- 24.Stark, W.J. and Pratsinis, S.E., 2002. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. Powder technology, 126(2), pp.103-108. DOI: [10.1016/S0032-5910\(02\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00077-3)

25. Choy, K.L., 2003. Chemical vapour deposition of coatings. Progress in materials science, 48(2), pp.57-170. DOI:[10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3)
26. Browning, P.N., Alagic, S., Kulkarni, A., Matson, L. and Singh, J., 2016. Room and ultrahigh temperature structure-mechanical property relationships of tungsten alloys formed by field assisted sintering technique (FAST). Materials Science and Engineering: A, 674, pp.701-712. DOI:[10.1016/j.ijrmhm.2019.104976](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104976)
27. Lassner, E. and Schubert, W.D., 1999. Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds. Springer Science & Business Media. DOI:[10.1007/978-1-4615-4907-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9)
28. Hagel, W.C., Shields, J.A. and Tuominen, S.M., 1983. Processing and production of molybdenum and tungsten alloys. In Proc. Symp. Refract. Technol. Space Nucl. Power Appl., CONF-8308130, Oak Ridge National Laboratory (p. 98).
29. Makarov, P. and Povarova, K., 2002. Development of tungsten-based vacuum melted and powder structural alloys. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 20(4), pp.277-285. DOI: [10.1016/S0263-4368\(02\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(02)00030-6)
30. Li, K.L., Chen, J.H., Zhao, C.C., Shen, Z.J. and Liu, W., 2021. A review of tungsten fabricated via laser powder bed fusion. Tungsten, 3(2), pp.218-233.
31. Krishna Seshan, Dominic Schepis // Handbook of Thin Film Deposition 4th Edition Elsevier Inc, 2018 p. 270 – 278 ISBN: 9780128123126
32. Лахоткин, Ю.В., 2008. Химическое осаждение наноструктурированных покрытий вольфрама и его сплавов из газовой фазы. Физикохимия поверхности и защита материалов, 44(4), стр.343-358.
33. Ratliff, J.L., Gibeaut, W.A. and Ogden, H.R., 1963. Tungsten Research and Development Review: 1960-1962 (Vol. 193). Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute.
34. Lakhotkin, Y.V., 2008. Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase. Protection of Metals, 44, pp.319-332. DOI: [10.1134/S0033173208040024](https://doi.org/10.1134/S0033173208040024)

35. Rawlings, J.B., Miller, S.M. and Witkowski, W.R., 1993. Model identification and control of solution crystallization processes: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(7), pp.1275-1296.
36. Anderson, J. ed., 2012. *Chemisorption And Reactions On Metallic Films V1* (Vol. 1). Elsevier. ISBN: 9780323145695
37. Brückner, A., 2003. Looking on heterogeneous catalytic systems from different perspectives: multitechnique approaches as a new challenge for in situ studies. *Catalysis Reviews*, 45(1), pp.97-150.
38. Majid, A., 1972. *Substituted Derivatives of Tungsten Hexafluoride*. University of Glasgow (United Kingdom).
39. Arora, R. and Pollard, R., 1991. A Mathematical Model for Chemical Vapor Deposition Processes Influenced by Surface Reaction Kinetics: Application to Low-Pressure Deposition of Tungsten. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(5), p.1523. DOI: [10.1149/1.2085820](https://doi.org/10.1149/1.2085820)
40. Hulkko, J.G., Böör, K., Qiu, R., Bäcke, O., Boman, M., Halvarsson, M. and Lindahl, E., 2021. Kinetics of the low-pressure chemical vapor deposited tungsten nitride process using tungsten hexafluoride and ammonia precursors. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 39(6). DOI: [10.1016/j.surfcoat.2022.128394](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128394)
41. Berlowitz, P.J. and Goodman, D.W., 1988. Chemisorption of ultrathin palladium layers on tungsten (110) and tungsten (100): adsorption of hydrogen and carbon monoxide. *Langmuir*, 4(5), pp.1091-1095. DOI: [10.1021/la00083a004](https://doi.org/10.1021/la00083a004)
42. Niederberger, M. and Cölfen, H., 2006. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *Physical chemistry chemical physics*, 8(28), pp.3271-3287. DOI: [10.5772/intechopen.107463](https://doi.org/10.5772/intechopen.107463)
43. Pauleau, Y. and Lami, P., 1985. Kinetics and mechanism of selective tungsten deposition by LPCVD. *Journal of the Electrochemical Society*, 132(11), p.2779. DOI: [10.1149/1.2113664](https://doi.org/10.1149/1.2113664)

44. Bhowmik, S. and Rajan, A.G., 2022. Chemical vapor deposition of 2D materials: A review of modeling, simulation, and machine learning studies. *iscience*, 25(3). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103832>
45. Lassner, E. and Schubert, W.D., 1999. Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds. Springer Science & Business Media. ISBN: 978-1-4615-4907-9
46. Browning, P.N., Alagic, S., Carroll, B., Kulkarni, A., Matson, L. and Singh, J., 2017. Room and ultrahigh temperature mechanical properties of field assisted sintered tantalum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 680, pp.141-151. DOI: [10.1016/j.msea.2016.09.067](https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.067)
47. Mattox, D.M. and Mattox, V.H., 2003. Vacuum coating technology (pp. 1-7). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer. ISBN: 9780815519270
48. Божков, В.Г., Сергеевич, Л.В., 2005. Полупроводниковые СВЧ-приборы. Вестник Томского государственного университета, (285), стр.129-138.
49. Prabhu, S., Naveen, D.K., Bangera, S. and Subrahmanya Bhat, B., 2020, December. Production of x-rays using x-ray tube. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1712, No. 1, p. 012036). IOP Publishing. DOI: [10.1088/1742-6596/1712/1/012036](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1712/1/012036)
50. Логунов, А.В., Петрушин, Н.В., Кулешова, Е.А. и Должанский, Ю.М., 1981. Прогнозирование влияния структурных факторов на механические свойства жаропрочных сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*, (6), pp.16-20.
51. Was, G.S., Petti, D., Ukai, S. and Zinkle, S., 2019. Materials for future nuclear energy systems. *Journal of Nuclear Materials*, 527, p.151837. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.151837](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151837)
52. Khalid, K.A.A., Leong, T.J. and Mohamed, K., 2016. Review on thermionic energy converters. *IEEE transactions on electron devices*, 63(6), pp.2231-2241. DOI: [10.1109/TED.2016.2556751](https://doi.org/10.1109/TED.2016.2556751)

53. Houston, J.M. and Webster, H.J., 1963. Thermionic energy conversion. In *Advances in electronics and electron physics* (Vol. 17, pp. 125-206). Academic Press.
54. Hampel, C., 1961. Refractory metals. Tantalum, niobium, molybdenum, rhenium, and tungsten. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53(2), pp.90-96.
55. Макаров, В.С., 1975. Электромагнитные тепловые трубы. *Теплофизика высоких температур*, 13(6), стр.1271-1280.
56. Dreike, P.L., Fleetwood, D.M., King, D.B., Sprauer, D.C. and Zipperian, T.E., 1994. An overview of high-temperature electronic device technologies and potential applications. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, 17(4), pp.594-609. DOI: [10.1109/95.335047](https://doi.org/10.1109/95.335047)
57. Savitsky, E., Burkhanov, G. and Kirillova, V., 1982. Single crystals of refractory and rare metals, alloys, and compounds. *Analytical methods high-melting metals*. Springer-Verlag, pp.107-148.
58. Davies, S.T., 1992. Use of energy beams for ultra-high precision processing of materials. In *From Instrumentation to Nanotechnology* (pp. 159-179). CRC Press.
59. Rashid, H.U., Yu, K., Umar, M.N., Anjum, M.N., Khan, K., Ahmad, N. and Jan, M.T., 2015. Catalyst role in chemical vapor deposition (CVD) process: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 40(3), pp.235-248.
60. Рудской А. И. Технологические основы получения ультрамелкозернистых металлов: учеб. пособие / А. И. Рудской, Г. Е. Коджаспиров. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 247 с
61. Raghu, D. and Wu, J.B., 1997, March. Recent developments in wear and corrosion resistant alloys for oil industry. In *Nace Corrosion* (pp. NACE-97016). NACE. DOI: [10.5006/C1997-97016](https://doi.org/10.5006/C1997-97016)
62. Ren, C., Liu, D., Bai, Z. and Li, T., 2005. Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide. *Materials chemistry and physics*, 93(2-3), pp.305-309. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2005.03.010](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.010)

- 63.Лажоткин, Ю.В., Душик, В.В., Рожанский, Н.В. and Кузьмин, В.П., 2013. Газофазный химический синтез наноструктурированных особотвердых карбидовольфрамовых покрытий. Российский химический журнал, 57(6), pp.94-106
- 64.Новый низкотемпературный метод нанесения твердых наноструктурированных покрытий на изделия сложной формы / Ю. В. Лажоткин, В. П. Кузьмин, В. В. Душик, Т. В. Рыбкина // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2013. — № 6. — С. 9–15.
- 65.Мерзляков, О. Н., Морозов Е. А. "Исследование процесса получения покрытия из карбида вольфрама для стали 20Х13." Masters Journal – Журнал магистров 1 (2015): 73-80.
- 66.Механические свойства и коррозионная стойкость твердых cvd-покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в водном растворе NaCl / В. В. Душик, Г. В. Редькина, Н. В. Рожанский и др. // Коррозия: материалы, защита № 8, (2018), 14–18
- 67.Zohm, Hartmut. (2013). Assessment of DEMO challenges in technology and physics. Fusion Engineering and Design. 88. 428-433. DOI: [10.1016/j.fusengdes.2013.01.001](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.01.001)
- 68.Behling, R. Medical X-ray sources now and for the future. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2017, 873, pp.43-50. DOI: [10.1016/j.nima.2017.05.038](https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.05.038)
- 69.Kellermeier, M. Physical assessment of a novel concept for computed tomography with a stationary source ring of fixed X-ray anodes for medical imaging // (Doctoral dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2015).
- 70.Schardt, P., Deuringer, J., Freudenberger, J., Hell, E., Knüpfеr, W., Mattern, D. and Schild, M. New x-ray tube performance in computed tomography by introducing the rotating envelope tube technology. // Medical physics, 2004, 31(9), pp.2699-2706. DOI: [10.1118/1.1783552](https://doi.org/10.1118/1.1783552)

- 71.Behling, R. X-ray sources: 125 years of developments of this intriguing technology. // Physica Medica, 2020, 79, pp.162-187.
DOI: [10.1016/j.ejmp.2020.07.021](https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2020.07.021)
- 72.Seibert, J.A. X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists. Part 1: Basic principles of x-ray production. // Journal of nuclear medicine technology, 2004, 32(3), pp.139-147.
- 73.Haidekker, M.A. X-ray projection imaging. // Medical imaging technology, 2013. pp.13-35. DOI: [10.1007/978-1-4614-7073-1_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7073-1_2)
- 74.King, J.C. and El-Genk, M.S. A review of refractory materials for vapor-anode AMTEC cells. // In AIP Conference Proceedings, 2000, (Vol. 504, No. 1, pp. 1391-1401). American Institute of Physics DOI: [10.1063/1.1290956](https://doi.org/10.1063/1.1290956)
- 75.German, R.M., 2022. Sintered tungsten heavy alloys: Review of microstructure, strength, densification, and distortion. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 108, p.105940. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2022.105940](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105940)
- 76.Atkinson, H.V. and Davies, S., 2000. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview. Metallurgical and materials transactions A, 31, pp.2981-3000. DOI:[10.1007/s11661-000-0078-2](https://doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2)
- 77.Dan Eugen Angelescu, Robert J. Schroeder. Fabrication technique for metallic devices with embedded optical elements, optical devices, or optical and electrical feedthroughs US20100041155A1, USA, Current Assignee: Schlumberger Technology Corp, application filed 2008-08-14, application granted 2010-02-18.
- 78.Rieth, M., Dudarev, S.L., De Vicente, S.G., Aktaa, J., Ahlgren, T., Antusch, S., Armstrong, D.E.J., Balden, M., Baluc, N., Barthe, M.F. and Basuki, W.W. Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe. // Journal of Nuclear Materials, 2013. 432(1-3), pp.482-500. DOI:[10.1016/j.jnucmat.2012.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.018)
- 79.Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D. and Collin, J.G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor

- deposition: A review paper. // Journal of hazardous Materials, 2008, 157(2-3), pp.209-219. DOI:[10.1016/j.jhazmat.2008.01.040](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.040)
80. Tamura, S., Tokunaga, K. and Yoshida, N. High heat load properties of high purity CVD tungsten. // Journal of nuclear materials, 2002, 307, pp.735-738. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01042-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01042-5)
81. Creighton, J.R. and Ho, P., 2001. Introduction to chemical vapor deposition (CVD). ASM international, 407.
82. Mahmoodi, A., Ghoranneviss, M., Mojtahedzadeh, M., Hosseini, S.H. and Eshghabadi, M., 2012. Various temperature effects on the growth of carbon nanotubes (CNTs) by thermal chemical vapor deposition (TCVD) method. Int. J. Phys. Sci, 7(6), pp.949-952. DOI: [10.5897/IJPS09.279](https://doi.org/10.5897/IJPS09.279)
83. Chan, K. and Gleason, K.K., 2005. Photoinitiated chemical vapor deposition of polymeric thin films using a volatile photoinitiator. Langmuir, 21(25), pp.11773-11779. DOI: [10.1021/la051469g](https://doi.org/10.1021/la051469g)
84. Dries, S.R., Kodas, T.T. and Hampden-Smith, M.J., 1997. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). In Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing (pp. 579-603). Dordrecht: Springer Netherlands. DOI:[10.1007/978-94-009-0071-4_23](https://doi.org/10.1007/978-94-009-0071-4_23)
85. Kharisov, B.I., Kharissova, O.V. and Ortiz-Mendez, U., 2012. Handbook of less-common nanostructures. CRC Press. DOI: [10.1201/b11801](https://doi.org/10.1201/b11801)
86. Pierson, H.O., 1999. Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications. William Andrew. ISBN: 978-0815513001
87. Thornton, J.A. and Hoffman, D.W., 1989. Stress-related effects in thin films. Thin solid films, 171(1), pp.5-31.
88. Raumann L., Coenen, J.W., Riesch, J., Mao, Y., Schwalenberg, D., Wegener, T., Gietl, H., Höschen, T., Linsmeier, C. and Guillon, O. Modeling and experimental validation of a Wf/W-fabrication by chemical vapor deposition and infiltration // Nuclear Materials and Energy. 2021, T. 28. – C. 101048. DOI: [10.1016/j.nme.2021.101048](https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101048)

89. Bahnini, I., Rivette, M., Rechia, A., Siadat, A. and Elmesbahi, A., 2018. Additive manufacturing technology: the status, applications, and prospects. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 97, pp.147-161
DOI: [10.1007/s00170-018-1932-y](https://doi.org/10.1007/s00170-018-1932-y)
90. Maconachie, T., Leary, M., Lozanovski, B., Zhang, X., Qian, M., Faruque, O. and Brandt, M., 2019. SLM lattice structures: Properties, performance, applications and challenges. *Materials & Design*, 183, p.108137.
DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108137](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108137)
91. Zäh, M.F. and Lutzmann, S., 2010. Modelling and simulation of electron beam melting. *Production Engineering*, 4(1), pp.15-23. DOI: [10.1007/s11740-009-0197-6](https://doi.org/10.1007/s11740-009-0197-6)
92. Murr, L.E., Gaytan, S.M., Ramirez, D.A., Martinez, E., Hernandez, J., Amato, K.N., Shindo, P.W., Medina, F.R. and Wicker, R.B., 2012. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(1), pp.1-14.
DOI: [10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4)
93. Muller, N., Quinsat, Y. and Tournier, C., 2024. L-PBF AM process failures causal chain: an FMEA-based monitoring approach for process control. *International Journal of Production Research*, pp.1-19. DOI: [10.1080/00207543.2024.2342030](https://doi.org/10.1080/00207543.2024.2342030)
94. Kravchenko, M., Pigosso, D.C. and McAloone, T.C., 2020. Circular economy enabled by additive manufacturing: Potential opportunities and key sustainability aspects. In *NordDesign 2020. Design Society*.
DOI: [10.35199/NORDDESIGN2020.4](https://doi.org/10.35199/NORDDESIGN2020.4)
95. Gardan, Julien. (2015). Additive Manufacturing Technologies: State of the Art and Trends. *International Journal of Production Research*.
DOI: [10.1080/00207543.2015.1115909](https://doi.org/10.1080/00207543.2015.1115909)
96. Камский, Г.В., 2021. Влияние технологических параметров селективного электронно-лучевого спекания и горячего изостатического прессования на формирование структуры и свойств сплава Ti-6Al-4V медицинского

- назначения: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16. 01
- 97.Morcos, P., Elwany, A., Karaman, I. and Arróyave, R., 2022. Additive manufacturing of pure tungsten and tungsten-based alloys. *Journal of Materials Science*, 57(21), pp.9769-9806. DOI:[10.1007/s10853-022-07183-y](https://doi.org/10.1007/s10853-022-07183-y)
 - 98.Haynes, K.W., Sherer, M.A.S., Visconti, P.J. and Ritenour, E.R., 2013. *Radiation Protection in Medical Radiography-E-Book*. Elsevier Health Sciences. ISBN: 9780323292757
 - 99.Jenkins, R.O., 1969. A review of thermionic cathodes. *Vacuum*, 19(8), pp.353-359.
 100. Omole, S., Lunt, A., Kirk, S. and Shokrani, A., 2022. Advanced processing and machining of tungsten and its alloys. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 6(1), p.15. DOI:[10.3390/jmmp6010015](https://doi.org/10.3390/jmmp6010015)
 101. Antolini, E. and Gonzalez, E.R., 2010. Tungsten-based materials for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3-4), pp.245-266. DOI:[10.1016/j.apcatb.2010.02.039](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.039)
 102. Gaertner, G. and Koops, H.W.P., 2008. Vacuum electron sources and their materials and technologies. In *Vacuum Electronics: Components and Devices* (pp. 429-481). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. DOI:[10.1007/978-3-540-71929-8_10](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71929-8_10)
 103. Asamoto, R.R. and Novak, P.E., 1967. Tungsten-rhenium thermocouples for use at high temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 38(8), pp.1047-1052.
 104. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом / Ю. М. Королев, В. И. Столяров. - М. : Metallurgy, 1981. - 183 с.
 105. Lassner, E. and Schubert, W.D., 1999. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds*. Springer Science & Business Media. DOI: [10.1007/978-1-4615-4907-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9)
 106. Raabe, D., Tasan, C.C. and Olivetti, E.A., 2019. Strategies for improving the sustainability of structural metals. *Nature*, 575(7781), pp.64-74. DOI: [10.1038/s41586-019-1702-5](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1702-5)

107. Sengupta, P. and Manna, I., 2019. Advanced high-temperature structural materials for aerospace and power sectors: a critical review. Transactions of the Indian Institute of Metals, 72, pp.2043-2059. DOI: [10.1007/s12666-019-01598-z](https://doi.org/10.1007/s12666-019-01598-z)
108. Philipps, V., 2011. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices. Journal of nuclear materials, 415(1), pp.S2-S9. DOI:[10.1016/j.jnucmat.2011.01.110](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.110)
109. Murshed, S.S. and De Castro, C.N., 2017. A critical review of traditional and emerging techniques and fluids for electronics cooling. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78, pp.821-833. DOI: [10.1016/j.rser.2017.04.112](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.112)
110. Nanthini, S., Veluswamy, P. and Shankar, H., 2023. Protective coatings for high-temperature thermoelectric materials. In Coatings for High-Temperature Environments: Anti-Corrosion and Anti-Wear Applications (pp. 311-349). Cham: Springer Nature Switzerland. DOI:[10.1007/978-3-031-45534-6_12](https://doi.org/10.1007/978-3-031-45534-6_12)
111. Rho, Y. and Grigoropoulos, C.P., 2021. Laser-Induced Processing of Nanoparticles and Growth of Nanowires. In Handbook of Laser Micro-and Nano-Engineering (pp. 1537-1575). Cham: Springer International Publishing. DOI:[10.1007/978-3-030-63647-0_28](https://doi.org/10.1007/978-3-030-63647-0_28)
112. Bramsiepe, C., Sievers, S., Seifert, T., Stefanidis, G.D., Vlachos, D.G., Schnitzer, H., Muster, B., Brunner, C., Sanders, J.P.M., Bruins, M.E. and Schembecker, G., 2012. Low-cost small scale processing technologies for production applications in various environments—Mass produced factories. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 51, pp.32-52. DOI:[10.1016/j.cep.2011.08.005](https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.08.005)
113. Phillips, J.M., 1996. Substrate selection for high-temperature superconducting thin films. Journal of Applied Physics, 79(4), pp.1829-1848.
114. Hanft, D., Exner, J., Schubert, M., Stöcker, T., Fuierer, P. and Moos, R., 2015. An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications. J. Ceram. Sci. Technol, 6(3), pp.147-182. DOI:[10.4416/JCST2015-00018](https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018)

115. Clyne, T.W., Golosnoy, I.O., Tan, J.C. and Markaki, A.E., 2006. Porous materials for thermal management under extreme conditions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838), pp.125-146. DOI:[10.1098/rsta.2005.1682](https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1682)
116. Li, Hua, Yun Shen, Xuehua Wu, Dongsheng Wang, and Youwen Yang. Advances in laser powder bed fusion of tungsten, tungsten alloys, and tungsten-based composites. *Micromachines* 15, no. 8 (2024): 966. DOI:[10.3390/mi15080966](https://doi.org/10.3390/mi15080966)
117. ТУ 2114–016–78538315–2008 «Водород, особо чистый»
118. ТУ 48–19–72–92 «Порошок вольфрамовый»
119. ГОСТ 859–2014 «Медь. Марки» М.: Стандартинформ, 2014
120. ГОСТ 10274–79 «Графит для производства электроугольных изделий» М.: ИПК Издательство стандартов, 1980
121. ГОСТ 9805–84 «Спирт изопропиловый» М.: ИПК Издательство стандартов, 1985
122. ГОСТ 4461–77 «Реактивы. Кислота азотная. Технические условия» М.: Стандартинформ, 2005
123. А. И. Красовский, Р. К. Чужко, В. Р. Трегулов, О. А. Балаховский, В. И. Спицын, Фторидный процесс получения вольфрама: Физико-химические основы. Свойства металла. Наука, 1981.
124. Bukatin, T.N., Karpenkov, D.Y., Dushik, V.V., Ten D.V. Studying the Effect of the Parameters of the Fluoride Process of Depositing Tungsten on the Properties of Tungsten Self-Composites Obtained via Chemical Vapor Infiltration. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **88**, 733–738 (2024). DOI: [10.1134/S1062873824706500](https://doi.org/10.1134/S1062873824706500)
125. Т. Н. Букатин, О. Д. Куцемако, Д. Ю. Карпенков, В. В. Душик. Моделирование и экспериментальные исследования процесса химической пропитки из газовой фазы вольфрамовых самокомпозитов Челябинский физико-математический журнал. 2025. Т. 10, вып. 1. С. 135–146. DOI:[10.47475/2500-0101-2025-10-1-135-146](https://doi.org/10.47475/2500-0101-2025-10-1-135-146)

126. Cole, N.C., Gilliland, R.G. and Slaughter, G.M. Weldability of tungsten and its alloys. Oak Ridge National Lab., Tenn., 1971.
127. Cabaniss, J.H. and Williamson, J.G., 1963. A literature survey of the corrosion of metal alloys in liquid and gaseous fluorine (No. NASA-TM-X-54612)
128. Djerdj, I., Tonejc, A.M., Tonejc, A. and Radić, N., 2005. XRD line profile analysis of tungsten thin films. Vacuum, 80(1-3), pp.151-158.
DOI: [10.1016/j.vacuum.2005.08.017](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.08.017)
129. ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности». – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1969

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт испытаний экспериментальной оценки плотности и предела прочности на изгиб вольфрамового самокомпозита, полученного химической пропиткой из газовой фазы



АКТ ИСПЫТАНИЙ

Экспериментальной оценки плотности и предела прочности на изгиб вольфрамового самокомпозита, полученного химической пропиткой из газовой фазы

Место и время проведения испытаний: АО "НИИ НПО "ЛУЧ" в период с 25.05.2026 г. по 08.06.2026 г.

Испытываемый объект: экспериментальный образец вольфрамового самокомпозита, полученного в НИТУ МИСИС методом химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя вольфрама вторично осажденным вольфрамом в рамках диссертационной работы аспиранта Букатина Тимофея Николаевича.

Характеристика образцов: три образца размерами 10×2×0,5 мм, изготовленные при температурах пропитки 320, 350 и 400 °С соответственно.

Цель испытания: определение плотности и предела прочности на изгиб.

Применяемое оборудование и условия испытаний: Измерение плотности производилось методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах Radwag XA 82/220/X с плотномерной насадкой в соответствии с методикой ГОСТ 20018–74. Измерение предела прочности на изгиб проводилось на универсальной испытательной машине ИР 5230–200 по трёхточечной схеме (расстояние между опорами 10 мм) в соответствии с ГОСТ 20019-74.

Результаты испытаний:

Результаты измерения плотности представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний

Температура процесса пропитки, °С	Плотность, г/см ³
320	17,1

350	15,8
400	14,2

Максимальная величина плотности была зафиксирована на образце, полученном при химической пропитке из газовой фазы порошкового слоя вольфрама при температуре 320 °С и составила 17,1 г/см³.

Результаты измерения прочности на изгиб представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний

Температура процесса пропитки, °С	Предел прочности на изгиб, МПа
320	420
350	230
400	110

Максимальная величина предела прочности была зафиксирована на образце, полученном при химической пропитке из газовой фазы порошкового слоя вольфрама при температуре 320 °С и составила 420 МПа.

Заключение: Метод химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя вольфрама вторично осажденным вольфрамом обеспечивает получение плотных материалов при температуре процесса 320 °С. Повышение температуры пропитки приводит к снижению плотности и прочности. Данный метод может быть рекомендован для изготовления толстых вольфрамовых покрытий, отличающихся отсутствием столбчатой структуры.

Члены комиссии / Испытания проводили:		
Начальник лаборатории 201		П.А. Сосенков
Директор отделения НТЦ «Исток»		Е.Г. Колесников