

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

Букатин Тимофей Николаевич

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОПИТКИ ВОЛЬФРАМОВОГО
ПОРОШКА ВТОРИЧНО ОСАЖДЁННЫМ ВОЛЬФРАМОМ

Специальность 2.6.17 Материаловедение

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 монокристаллических 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 пористостью 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 проводились 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 газофазного 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 Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов».

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа Букатина Т. Н. «Аддитивное формирование изделий из вольфрама методом химической пропитки из газовой фазы» соответствует паспорту научной специальности 2.6.17 «Материаловедение»:

4. Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.

8. Разработка и компьютерная реализация математических моделей физико-химических, гидродинамических, тепловых, хемореологических, фазовых и деформационных превращений при производстве, обработке, переработке и эксплуатации различных металлических, неметаллических и композиционных материалов. Создание цифровых двойников технологических процессов, а также разработка специализированного оборудования.

9. Компьютерное проектирование композиционных материалов и функциональных покрытий. Компьютерный анализ и оптимизация процессов получения и эксплуатации металлических и неметаллических материалов и функциональных покрытий.

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка использованной литературы. Полный объём диссертации составляет 123 страницы, в том числе 44 рисунка, список литературы содержит 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, определён объект исследований, представлена научная новизна работы, определена теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Представлены основные результаты внедрения полученных результатов работы, приведены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения, подтверждающие достоверность результатов, апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объёме диссертации, целесообразность и актуальность разработки метода химического осаждения вольфрама из смеси газов гексафторида вольфрама и водорода на порошок вольфрама и моделирование этого процесса. Определяются ключевые цели и задачи работы, а также выносимые на защиту положения.

Первая глава является обзорной, в ней представлен актуальный анализ научной литературы по свойствам вольфрама, применимости в науке и промышленности, сложности с производством и обработкой вольфрама и его сплавов, применимость метода химического осаждения из газовой фазы для решения этих технических проблем. **В разделе 1.1** рассматривается первоначальное исследование осаждения вольфрама из газовой фазы, **в разделе 1.2** рассматривается история создания теории химического осаждения вольфрама из газовой фазы. **В разделах 1.3 и 1.4** рассматривается применение вольфрам содержащих покрытий и применение аддитивных технологий для их создания. **В разделе 1.5** рассматривается решение научной проблемы снижения температуры получения вольфрамовых покрытий и изделий и разработки высокоэкономичного низкотемпературного способа получения монолитного и пористого вольфрама в виде простых и фасонных изделий, а также композиционных материалов с вольфрамовой матрицей.

Вторая глава посвящена объектам исследования, методикам исследования микроструктуры и механических свойств образцов и описанию модели для численного моделирования химической пропитки из газовой фазы методом конечных элементов в САПР Comsol Multiphysics.

В качестве объектов исследования в диссертационной работе были выбраны образцы порошка вольфрама свободно насыпной плотности марки ПВТ. Для контроля глубины засыпки порошки размещали в цилиндрических кюветах из меди марки М1 или графита диаметром 25 мм

и высотой 3 мм, в которых были выточены глухие цилиндрические отверстия глубиной 200, 400 и 600 микрометров. В качестве источников реагентов были использованы: баллон с водородом и термостатируемый баллон-испаритель с гексафторидом вольфрама.

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

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. Плотность образцов определялась на весах с высоким разрешением фирмы «ОНАУС» методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ выполнялся с помощью дифрактометра Tongda TD-3700.

Во втором разделе второй главы описывается моделирование пропитки вольфрамового порошка. Численное моделирование было проведено в среде COMSOL Multiphysics [10]. Для расчёта была использована двухмерная асимметричная модель.

При моделировании кинетики процесса химической пропитки из газовой фазы были выбраны изотермические условия, исключаяющие влияние тепловых эффектов. Расчёт скорости реакции был проводился с учетом соотношений (1–3)

$$R_{WF_6} = \min(R_{WF_6\text{зав}}, R_{WF_6\text{незав}}), \quad (1)$$

где R_{WF_6} – константа скорости реакции,

$R_{WF_6\text{зав}}$ – константа скорости реакции, зависящая от WF_6 , рассчитываемая по формуле (2)

$R_{WF_6\text{незав}}$ – константа скорости реакции, независящая от WF_6 , рассчитываемая по формуле (3)

$$R_{WF_6\text{зав}} = \left(\frac{1}{k_1 p_{WF_6}} + \frac{1}{k_2 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) [p_{H_2}]^{1/2} [p_{WF_6}]^{1/6}} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$R_{WF_6 \text{незав}} = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) [p_{H_2}]^{1/2} [p_{WF_6}]^0, \quad (3)$$

где $K_2 = (46 \pm 1) \times 10^{-9} \text{ м/(с} \times \text{Па}^{2/3})$, p – парциальные давления газов.

При описывается гидродинамика процесса по формуле (4) было определено число Рейнольдса, которое было менее 2000, поэтому поток газов принимался ламинарным.

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

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 (5) и приближение Брикмана для уравнения Навье-Стокса.

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

где u – векторное поле скорости, p – давление, ρ – плотность, μ – динамическая вязкость, F – векторное поле массовых сил, T – температура.

В случае пористой среды уравнение принимает вид, описываемый формулой (6):

$$\frac{\rho}{\epsilon_p}(u \nabla)u = \nabla[-pl + \frac{\mu}{\epsilon_p}(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\epsilon_p}(\nabla u)I] - \{\mu k^{-1} + \beta_F |u| + \frac{Q_m}{\epsilon_p^2}\}u + F \quad (6)$$

где u – скорость течения, p – давление, ρ – плотность, μ – динамическая вязкость, F – векторное поле массовых сил, T – температура, ϵ_p – динамическая пористость, Q_m – источник, связанный с протекающей химической реакцией.

Ингибиторное действие продуктов реакции учитывалось через зависимость энергии активации от парциального давления HF:

$$E_p = E_0 + \frac{84P_{HF}}{1+56P_{HF}}, \quad (7)$$

где $E_0 = 64 \text{ кДж/моль}$.

Для описания конвективной диффузии использовались уравнения (8) и (9). Для расчёта бинарных коэффициентов диффузии использовалось выражение (8):

$$D_{ij} = \sum_{k=0}^2 \frac{a_k T^k}{p_{tot}}, \quad (8)$$

где a_k – полиномы для расчёта бинарных коэффициентов диффузии, p_{tot} – общее давление, ϵ_p – динамическая пористость.

В пористой среде эффективные коэффициенты были рассчитаны по формуле (9):

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau} D_{ji}, \quad (9)$$

где τ – извилистость, рассчитываемая по формуле Миллингтона-Квирка

Изменение пористости рассчитывалось по выражению (10):

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -V \cdot S \cdot \frac{M_W}{\rho_W} \quad (10)$$

где S – удельная поверхность, M_W – молярная масса вольфрама, ρ_W – плотность вольфрама, τ – время релаксации.

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.

В **третьей** главе представлены результаты экспериментальных исследований и численного моделирования химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя вольфрама при общей подаче газовой смеси.

В качестве объектов исследования в диссертационной работе были выбраны образцы порошка вольфрама свободно насыпной плотности марки ПВТ, порошок был размещён 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 микрон.

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. Схема установки приведена на рисунке 1.

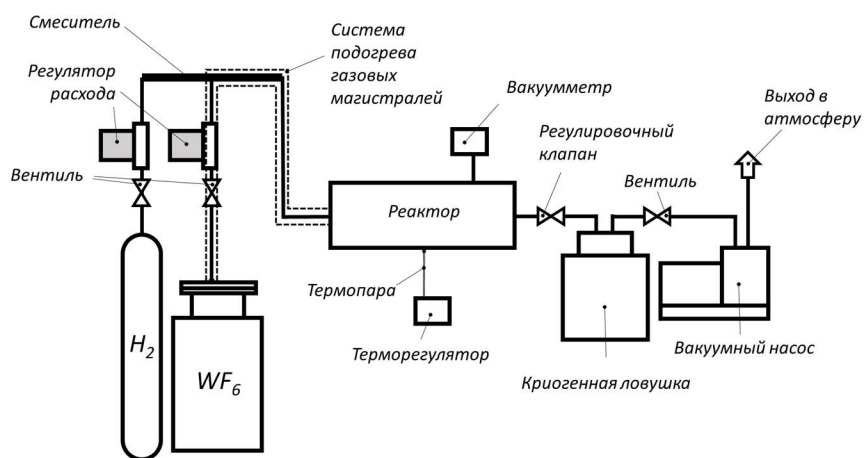


Рисунок 1 – Схема установки по ХПГФ

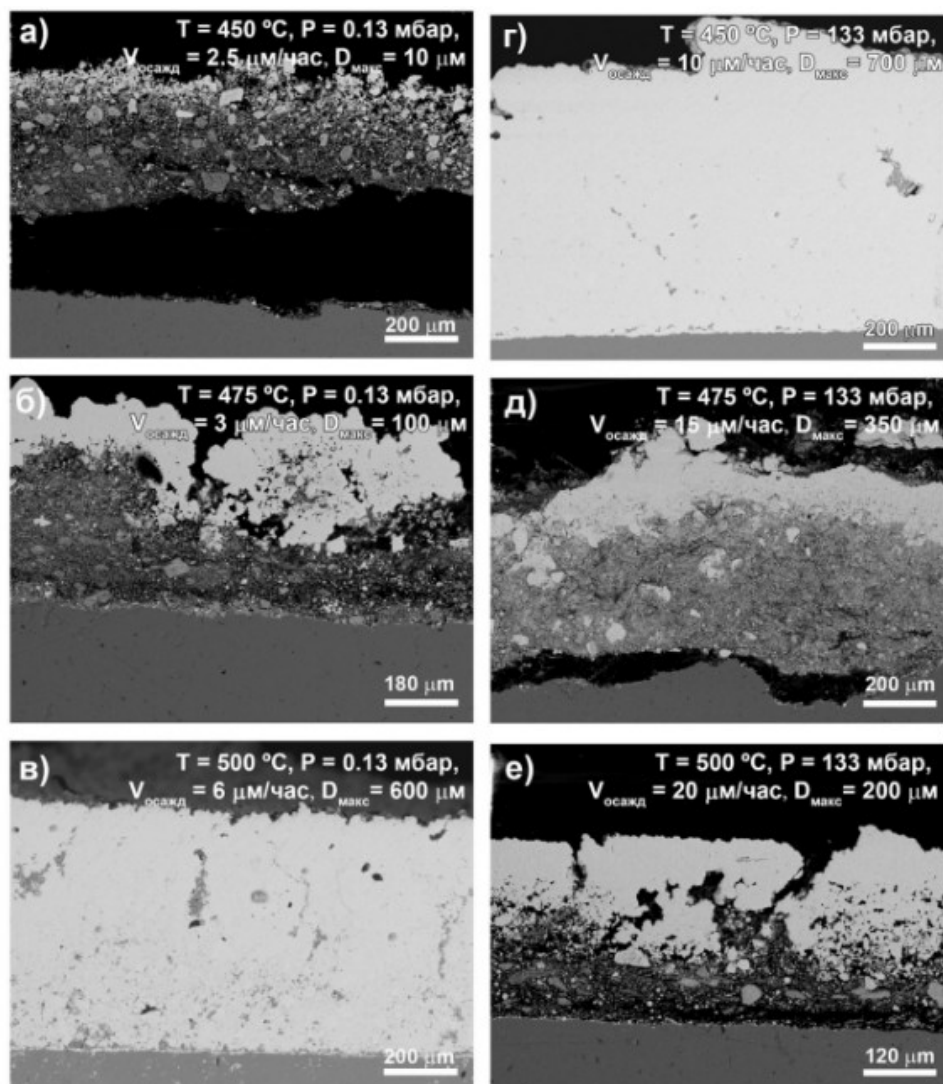


Рисунок 2 – Микрофотографии поперечных шлифов пропитанного порошка вольфрама

На рис. 2 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. При давлении 133 мбар напротив, максимальная глубина пропитки обнаружена на образце с наименьшей температурой осаждения 450 °С. Результаты осаждения при температурах 475 °С и 500 °С обусловлены образованием плотной корки вольфрамового осадка на поверхности засыпки, которая препятствует проникновению газовой среды вглубь образца. Таким образом, для достижения максимальной глубины пропитки должны учитываться два фактора: достаточное количество осажденного вещества и отсутствие образования изолирующих слоев на поверхности порошка. С учетом того, что глубина пропитки от 400 мкм достигается как при низком, так и при высоком давлении, основным параметром, который учитывает оба фактора, является средняя скорость осаждения, которая в рамках данного эксперимента должна быть не ниже 4 мкм/час и не выше 10 мкм/час.

Для механических испытаний были выбраны образцы с максимальной глубиной пропитки, полученные при давлении 0,13 мбар / 500 °С и 133 мбар / 450 °С. Сравнительный анализ показал, что наибольшая прочность (1000 МПа) у спеченного вольфрама. Образец, полученный методом ХОГФ, имеет прочность 400 МПа, а образец, полученный методом селективного лазерного плавления, - 100 МПа. Образец, полученный методом химической пропитки из газовой фазы при давлении 133 мбар, имеет прочность 400 МПа, что сопоставимо с прочностью образца, полученного методом селективного лазерного плавления. В изломах образцов, полученных различными методами, наблюдаются различные дефекты. Образцы, полученные методом селективного лазерного плавления, имеют поры размером до 10 мкм и слоистую структуру. Образцы, полученные методом порошковой металлургии, имеют слоистую структуру с разнотолщиной слоев от 2 до 8 мкм. Образцы, полученные методом ХОГФ, имеют столбчатую структуру. Образцы, полученные методом химической пропитки из газовой фазы, имеют поры и трещины по границам зерен. Плотность спеченных образцов и образцов, полученных методом ХОГФ (19,2 г/см³), близка к теоретической

плотности вольфрама ($19,25 \text{ г/см}^3$). Плотность образца, полученного методом селективного лазерного плавления, ниже ($15,8 \text{ г/см}^3$). Плотность образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы, составляет $15,5 \text{ г/см}^3$ и $14,8 \text{ г/см}^3$, при давлении газовой смеси 133 мбар и 0,13 мбар, соответственно. Наибольшую прочность имеют спеченные образцы вольфрама. Образцы, полученные методом химической пропитки из газовой фазы при давлении 133 мбар, имеют прочность, сопоставимую с прочностью образцов, полученных методом селективного лазерного плавления. Образцы, полученные методом селективного лазерного плавления, имеют низкую прочность из-за пор и трещин в структуре. Образцы, полученные методом химической пропитки из газовой фазы, имеют низкую прочность из-за пор и трещин в структуре, а также из-за низкой плотности [A1].

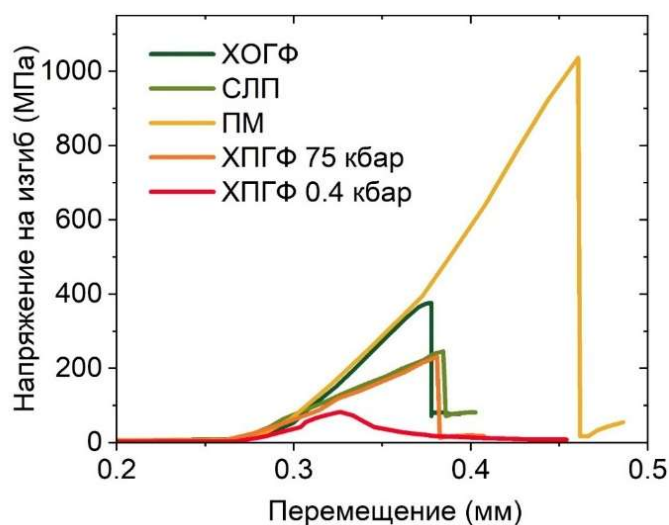


Рисунок 3 — Сравнительный анализ механических свойств образцов

Во втором разделе третьей главы рассматривается термодинамика процесса ХОГФ при используемых условиях, приведены литературные данные [11] по изменению энергии Гиббса реакции, на всём диапазоне исследованных температур, ΔG монотонно растёт по модулю и отрицательна, что говорит о том, что изменения скорости реакции не связаны с термодинамическими параметрами. Рассчитана константа равновесия реакции (1), что позволило проверить соответствие кинетики процесса предполагаемой модели по данным скорости осаждения вольфрама, полученным в ходе серии опытов по пропитке вольфрамового порошка [A1]. Результаты приведены на рисунке 4.

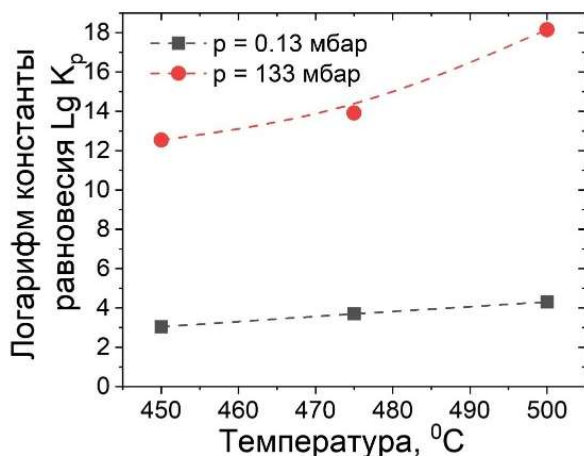


Рисунок 4 – Температурная зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры

Рассчитанные значения парциальных давлений всех трёх газов при проведении эксперимента по пропитке вольфрамового порошка в установке с общим нагревом реактора и общей подачей газовой смеси (гексафторид вольфрама, водород и фтористый водород) показали, что 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.

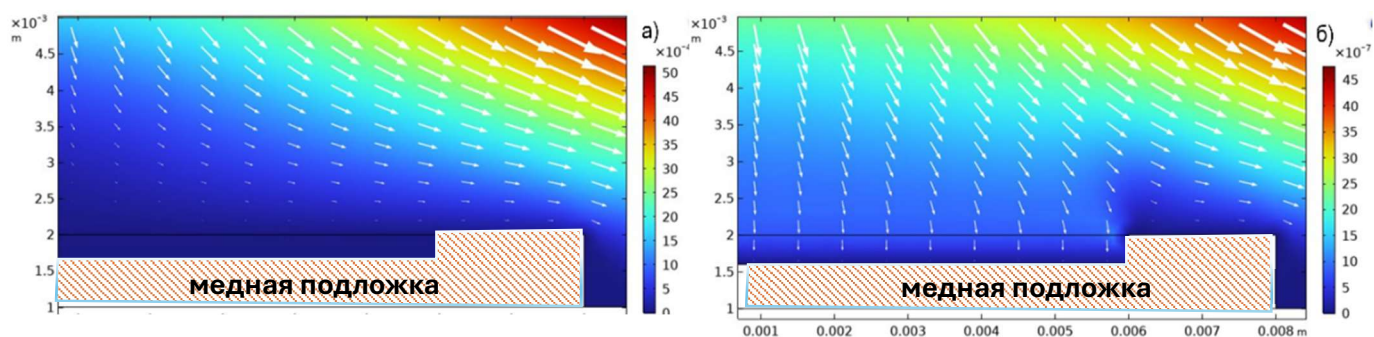


Рисунок 5 – Карта распределения скоростей газа: а) температура 500 °C, давление 0,13 мбар
б) температура 450 °C, давление 133 мбар

Было проведено моделирование скоростей потоков газовой смеси в камере и внутри порошковой засыпки. Данное моделирование показано на рисунке 5, оно позволило объяснить радиальное распределение глубины пропитки порошкового слоя, поскольку в краевых областях увеличивается расход газа, а также показывает, что пропитка при температуре 450 °C, давлении

133 мбара связано с увеличенной скоростью поступления газовой смеси по сравнению с опытами при давлении 0,13 мбар.

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.

На первом 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. Результаты моделирования показали применимость модели к условиям: скорость осаждения в первом и втором случае, соответственно, по данным моделирования 9,5 и 15,5 мкм/час, по данным опыта 6 и 10 мкм/час. Данная немонотонная зависимость от температуры была подтверждена экспериментальными данными, что свидетельствует о корректности проведённого моделирования. Рассчитанные зависимости остаточной пористости от времени проведения эксперимента показаны на рисунке 6(а), сравнение смоделированной и полученной зависимости скорости осаждения от условий эксперимента показаны на рисунке 6(б).

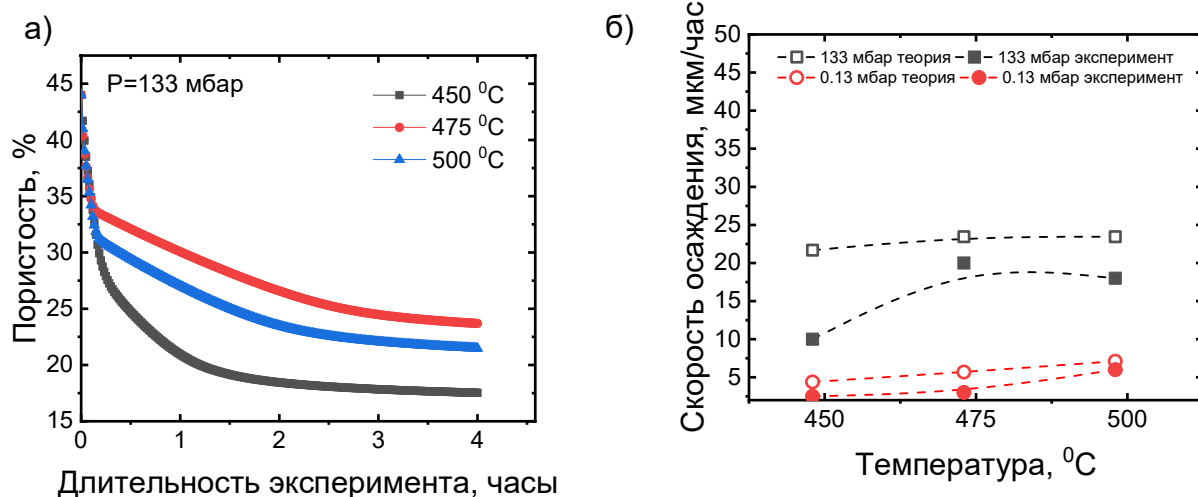


Рисунок 6 – Моделирование пористости и скорости осаждения от условий эксперимента

Полученные результаты моделирования методами конечных элементов позволят в дальнейшем оптимизировать параметры режимов пропитки из газовой фазы и обеспечить получение бездефектных образцов, обладающих близкой к теоретической плотности.

В рамках разработки комплексного метода формования изделий из тугоплавких металлов в **третьем разделе** третьей главы проведено исследование возможности низкотемпературной пайки вольфрама. Ключевым элементом предлагаемого метода является использование вольфрама, химическим осаждённого из газовой фазы, в качестве материала для пайки. Задачами экспериментальной части являлась оценка механической прочности соединения вольфрамовых пластин и оптимизация процесса осаждения для равномерного покрытия объектов со сложной геометрией и значительной протяжённостью вдоль оси газового потока. Полученные результаты указывают на необходимость 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.

В **четвёртой главе** рассматривается создание установки с локальным нагревом образцов и локальной подачей газовой смеси.

В **первом разделе четвёртой главы** рассматривается создание установки для локального нагрева образца с локальной подачей газовой смеси. Чтобы обеспечить более эффективное пропитывание порошка вольфрама вторично осаждённым вольфрамом с использованием метода химического осаждения из газовой фазы, было разработано устройство с локальным нагревом образца и локальной подачей газовой смеси, разработка реактора для этого, схема установки, схема фильтрации используемых и выделяющихся в ходе опыта газов приводятся в разделе 4.1. Схема установки приведена на рисунке 7.

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

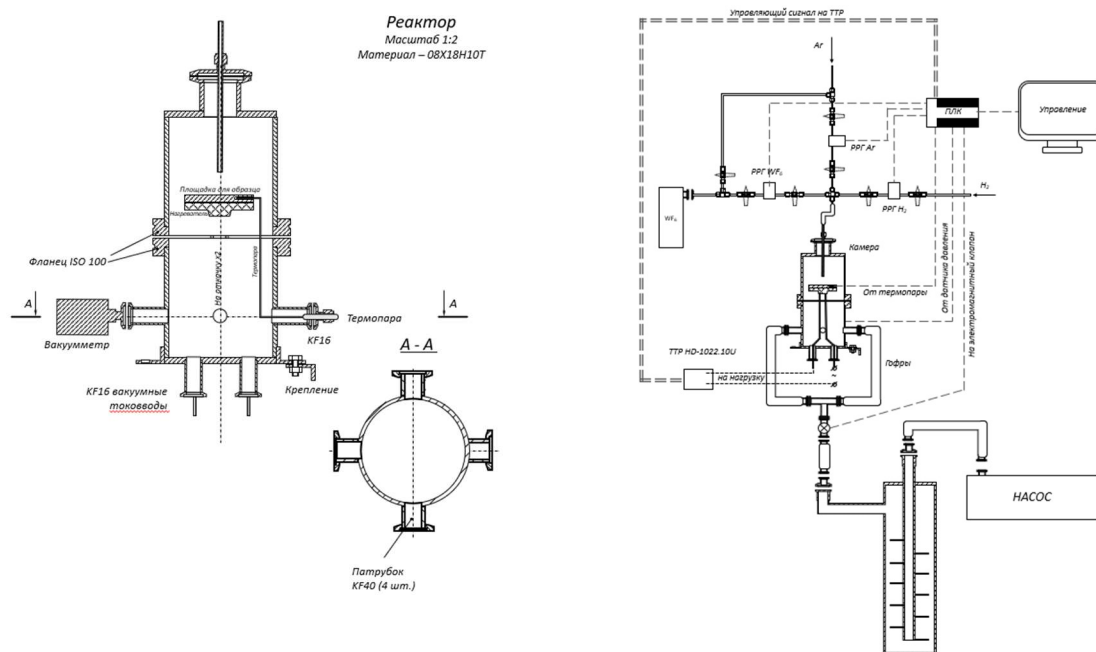


Рисунок 7 — Схема установки с локальным нагревом образца.

Основными факторами, влияющими на процесс пропитки, предполагались температура и её градиент по толщине порошковой засыпки, локальность подачи газовой смеси, парциальное давление выделяющегося в ходе реакции фтороводорода и его локальность, состав газовой смеси и её поток. Было проведено моделирование нагрева образца до 650 °С – градиент температуры по толщине образца составляет 6 °С, что указывает на незначительность данного условия. Результаты моделирования показаны на рисунке 8.

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 продуктов реакции потребовалось разработать установку для локальной пропитки. Сравнительные расчёты парциального давления фтористого водорода при общей и локальной подаче газовой смеси приведены на рисунке 9. Результаты

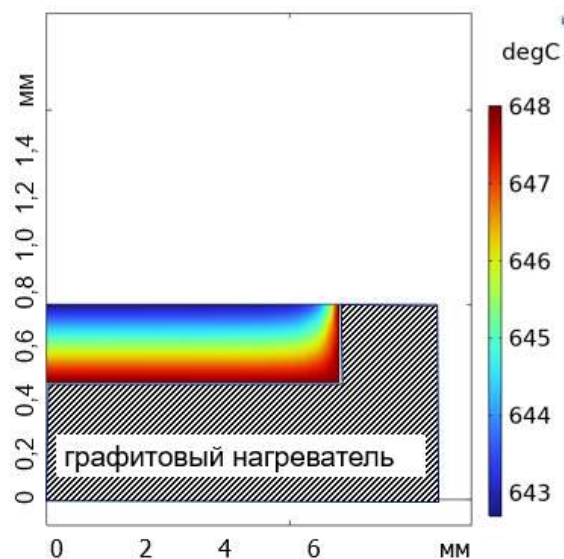


Рисунок 8 – Распределение температуры по толщине образца

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, что указывает на торможение процесса пропитки вольфрамового порошка вторично осаждённым вольфрамом.

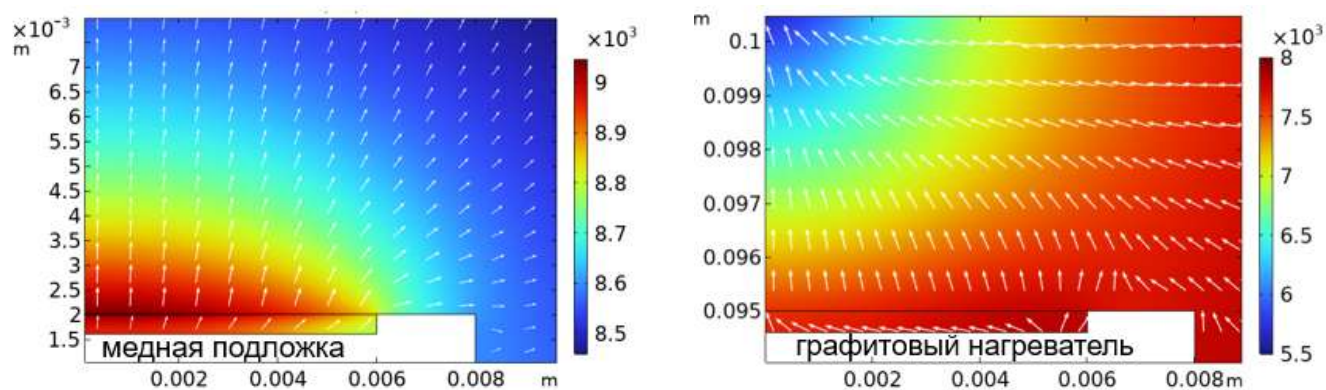


Рисунок 9 – Сравнение парциального давления HF при общем (а) и локальном (б) нагреве реактора

Данное моделирование показывает, что главными параметрами, контролирующими процесс химической пропитки из газовой фазы порошкового слоя и влияющими на плотность изделий, являются скорость осаждения металлического вольфрама и скорость отвода продуктов реакции. Такой эффект обусловлен образованием плотного поверхностного слоя, который блокирует доступ газов к внутренним пористым структурам порошка. Недостаточная скорость отвода продуктов реакции, таких как фтористый водород, приводит к образованию запирающего газового слоя. Этот слой препятствует эффективному проникновению газовой смеси вглубь порошкового слоя, что приводит к неравномерной пропитке и снижению плотности изделий. Эффективное удаление продуктов реакции необходимо для поддержания непрерывного процесса осаждения и предотвращения накопления газов, которые также могут вызвать пассивацию поверхности и снизить активность реакции.

В отличие от высокотемпературного процесса, проведение пропитки при более низкой температуре около 330 °С позволяет замедлить скорость осаждения вольфрама, что способствует более равномерному распределению осаждённого материала по объёму порошкового слоя. Однако снижение температуры одновременно приводит к существенному замедлению химической реакции осаждения и требует увеличения времени процесса для достижения приемлемой плотности и уменьшения остаточной пористости. Моделирование показало, что при температуре 330 °С процесс осаждения идёт значительно медленнее, чем при температуре 450 °С и выше. В условиях

пониженной температуры и уменьшенной скорости реакции требуется более длительное воздействие газовой смеси для того, чтобы осаждённый вольфрам смог заполнить поры в порошковом слое и обеспечить требуемую плотность материала (см. рисунок 10(a)).

Таким образом, расчёты указывают на необходимость увеличения времени проведения опыта минимум до 6 часов, такое время опыта, согласно данным моделирования, позволит создать образце плотностью более 90 процентов. Однако, несмотря на положительный эффект увеличения времени процесса, остаётся вероятность зарастания внешнего слоя порошка, что требует дальнейшей оптимизации соотношения газов и температурного режима для предотвращения образования плотной корки на поверхности образца. Дополнительные исследования и экспериментальные проверки данных расчётов являются необходимыми для окончательного подтверждения эффективности выбранного подхода и получения высококачественного материала.

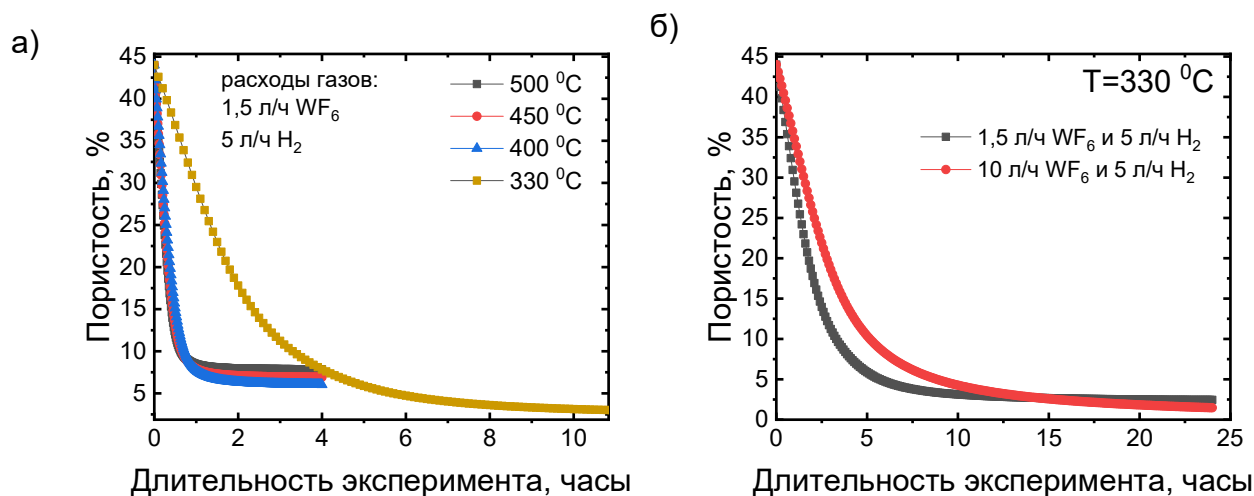


Рисунок 10 – Моделирование остаточной пористости от температуры проведения эксперимента и состава газовой смеси

Для оценки характера изменения пористости образца от состава газовой смеси. Результаты представлены на рисунке 10 (б). Из графиков видно, что обедненная по водороду газовая смесь обеспечивает более низкую скорость осаждения вольфрама и остаточную пористость на уровне 1,4 процентов.

Также было проведено моделирование остаточной пористости порошка при температурах 500 °C, 450 °C и при 330 °C при одинаковом соотношении газов гексафторида вольфрама и водорода в смеси, но разном объёме поступающих газов. Как видно из графиков, представленных на

рисунке 11, увеличение расхода газов значительно уменьшает время пропитки при температурах экспериментов выше 400 °С, при этом величина остаточной пористости изменяется не существенно.

Однако стоит отметить, что из-за высокой стоимости гексафторида вольфрама и требования проведения опыта в течение такого долгого времени, снижает ценность данного результата в практической значимости.

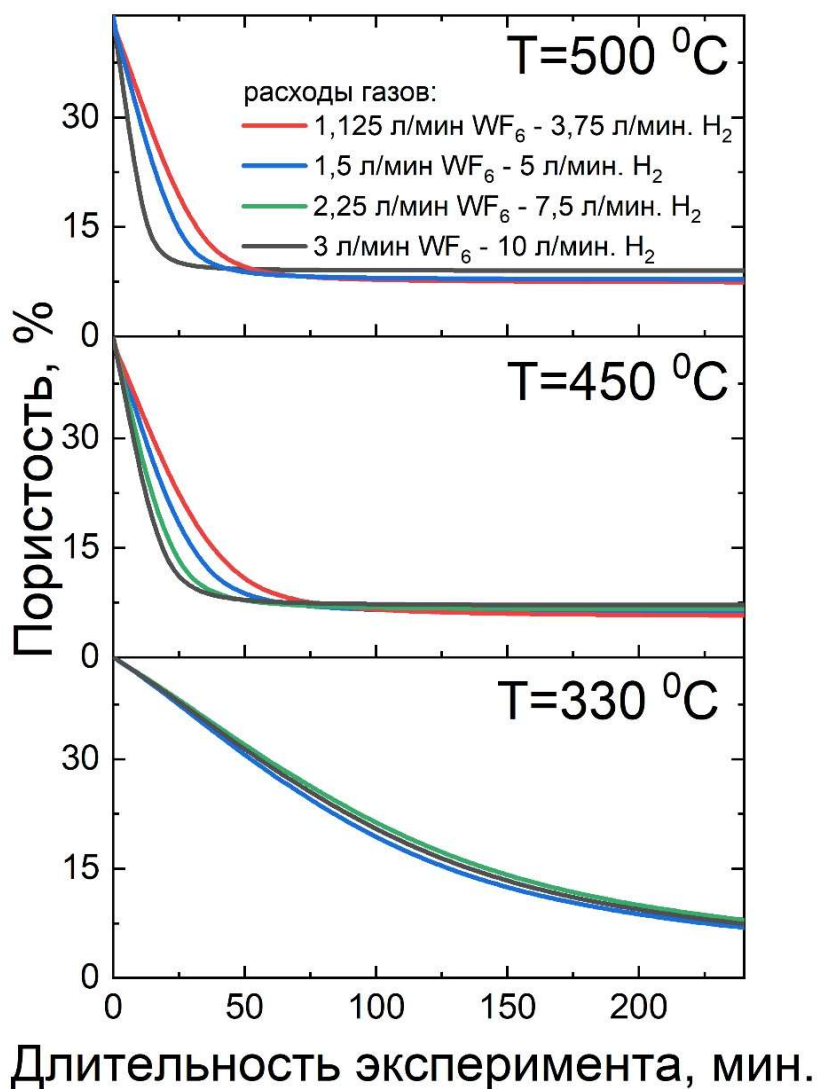


Рисунок 11 – Моделирование остаточной пористости образцов от расхода газов

Для определения оптимального режима пропитка порошка также было проведено моделирование зависимости остаточной пористости от размера гранул порошка при продолжительном опыте. Характер изменения средней остаточной пористости заготовки в зависимости от размера гранул приведён на рисунке 12.

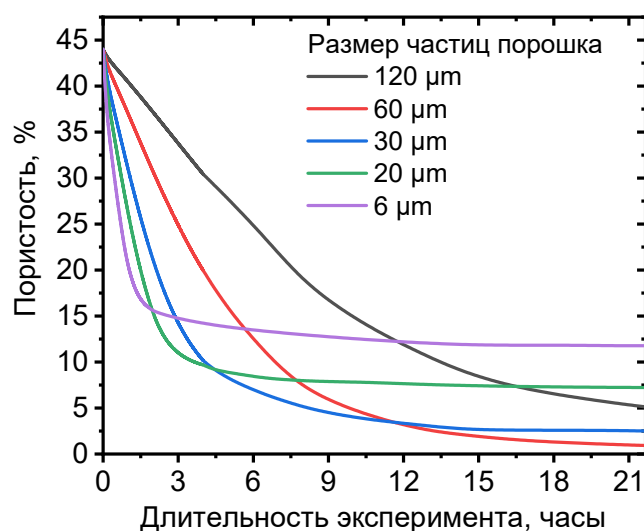


Рисунок 12 – Моделирование зависимости остаточной пористости образца при разных размерах частиц порошка

Моделирование показывает, что наименьшая пористость может быть достигнута при размере частиц более 20 мкм, с ростом размера частиц итоговая остаточная пористость снижается, но время проведения процесса при этом увеличивается. При этом наблюдаемая зависимость носит компромиссный характер, обусловленный конкуренцией между скоростью проникновения газовой смеси в поровое пространство и эффективной площадью реакционной поверхности. Для мелкодисперсных порошков (от 6 до 20 мкм) характерна высокая удельная поверхность, что приводит к интенсивному протеканию реакций на начальных стадиях и быстрому снижению пористости. Однако по мере уплотнения структуры происходит преждевременное зарастание и запирание поровых каналов, что ограничивает дальнейшее проникновение газовой фазы и приводит к формированию остаточной закрытой пористости.

В случае более крупных частиц (более 30 мкм и вплоть до 120 мкм) поровая структура характеризуется большей проницаемостью и устойчивостью каналов к закупорке, что обеспечивает более равномерное протекание процесса пропитки по всему объёму образца. Несмотря на меньшую начальную скорость снижения пористости, такие системы демонстрируют большую степень пропитки, меньшую пористость при длительном процессе.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что предложенная технология пропитки вольфрамового порошка обладает оптимальными характеристиками: при небольшом размере частиц порошка можно в течение 3-4 часов получить изделия с пористостью от 10 до 15 процентов, но не

меньше, при увеличении размеров гранул порошка можно получать изделия пористостью менее 5 процентов за 12 и более часов.

На завершающем этапе была промоделирована зависимость локальности осаждения вольфрама от параметров установки. В частности, были рассчитаны профили остаточной пористости в порошковом слое толщиной 0,2 мм при различных расстояниях сопла от поверхности порошкового слоя, температуры синтеза, скорости подачи газовой смеси и диаметра сопла. На рисунке 13 представлены результаты моделирования остаточной пористости в зависимости времени проведения пропитки для сопла диаметром 0,5 мм, находящегося на расстоянии 1 мм от поверхности порошкового слоя, при подаче газовой смеси со скоростью 0,3 л/мин WF_6 и 1 л/мин H_2 при температурах 500 и 550 °C. Из графиков видно, что по истечению получаса вольфрам осаждается в поры на площади диаметром 8 мм, при этом после 10-15 минут наблюдается образование газонепроницаемого слоя на площади диаметром 4 мм.

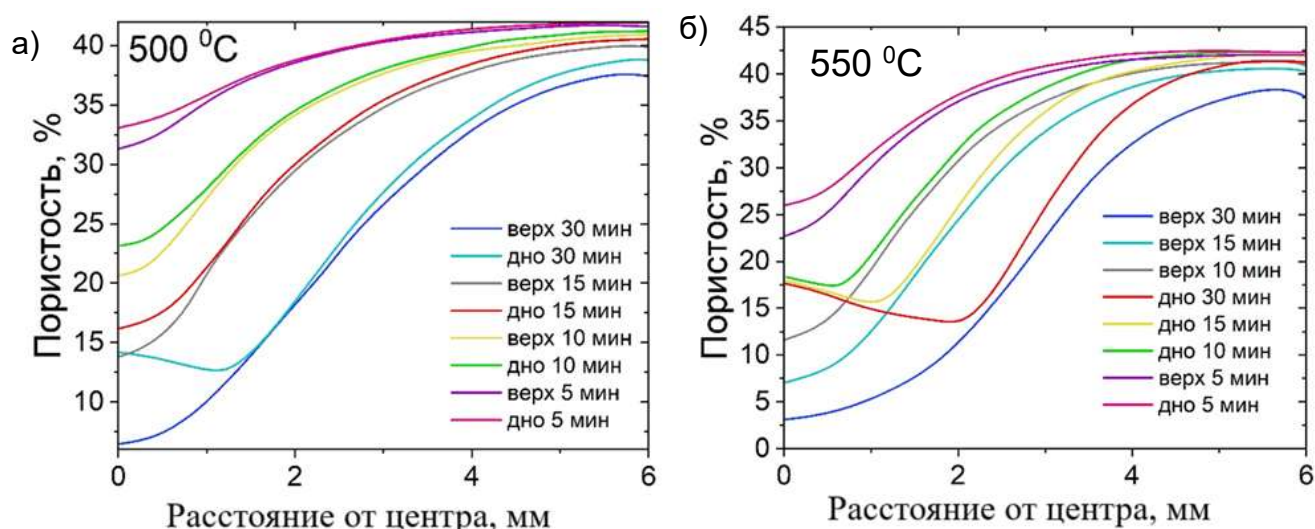


Рисунок 13 – Моделирование остаточной пористости образца при расстоянии до сопла 10 мм (а) и 20 мм (б)

В третьем разделе представлены результаты экспериментальных исследований по пропитке вольфрамового порошка в спроектированной и собранной установке для локальной подачи газовой смеси и локальном нагреве. Была проведена серия опытов по пропитке порошка вольфрама при температурах 450 °C, 475 °C и 500 °C для сравнения с результатами пропитки в реакторе с общим нагревом стенки [A2], результаты пропитки при данных температурах показаны на рисунке 14, при локальной пропитке при данных температурах образуется газонепроницаемый слой твёрдого вольфрама, что препятствует проникновению газовой смеси к нижележащим слоям порошка.

После проведения данной серии опытов, для увеличения плотности пропитанного порошка вольфрама, соответствуя условиям ранее проведённого моделирования, опыты при сниженной температуре проходили в течение 6 часов для достижения оптимальной пористости при оптимальном времени проведения опыта для экономии гексафторида вольфрама [A4].

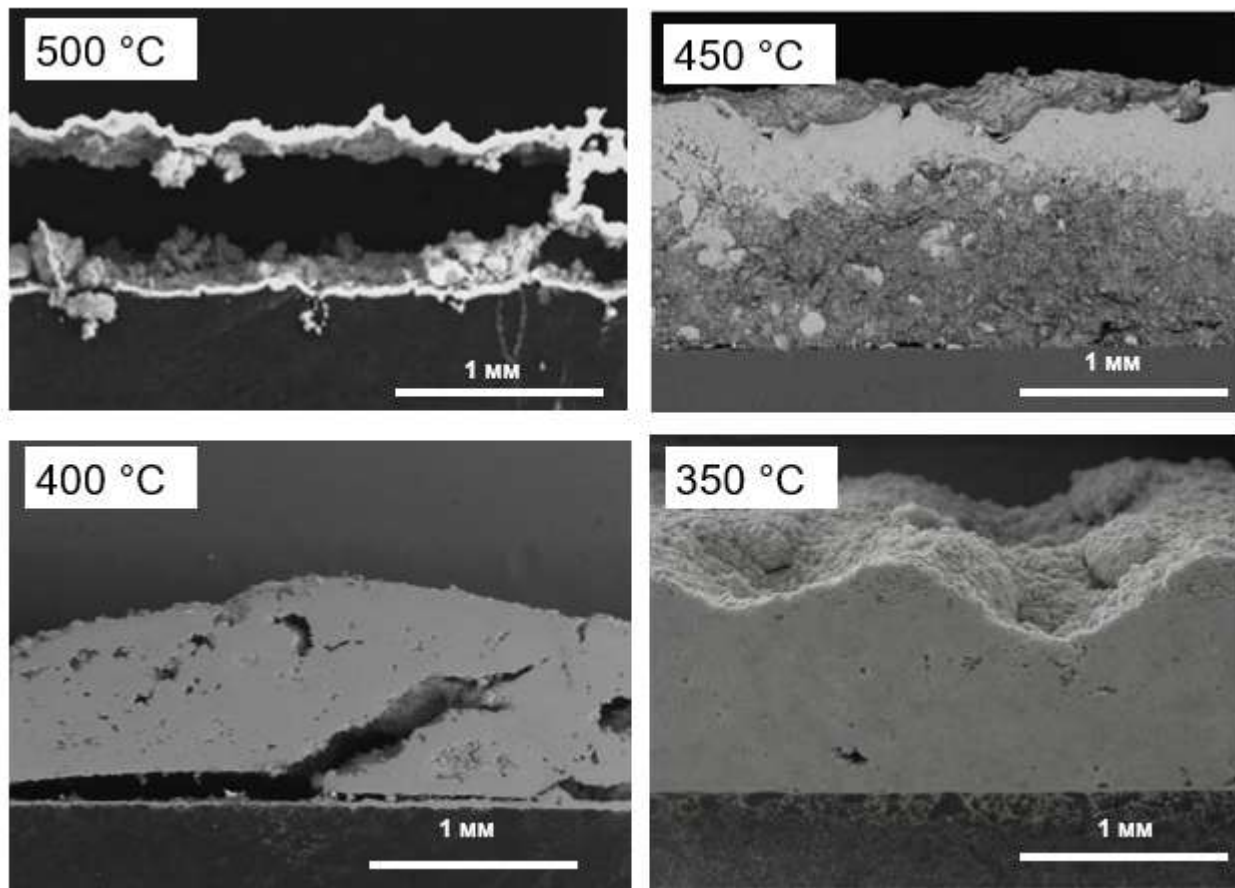


Рисунок 14 – микрофотографии пропитанного при локальном нагреве порошка вольфрама

Результаты эксперимента показали, что плотность полученного композита составила 17 г/см^3 , что указывает на плотность полученного при отработанных условиях осаждения вольфрама образца, 88,3 % что является достаточно высоким показателем для материала, полученного методом пропитки порошка вторично осаждённым вольфрамом. Данный результат сопоставим с рассчитанным в ходе моделирования методом конечных элементов (рис. 12), где ожидалась остаточная пористость 12 %. Данный результат указывает на успешное заполнение значительной части пор, что подтверждает эффективность выбранного температурного режима и увеличенного времени пропитки, что выше, чем ранее исследованные образцы с максимальной глубиной пропитки, полученные при нелокальной подаче газовой смеси и общем нагреве реактора, полученные параметрах: 0,13 мбар / 500 °C и 133 мбар / 450 °C [A1]. Кроме того, соответствие рассчитанной плотности и полученной

в ходе эксперимента указывает на адекватность использованной модели, корректность учёта основных факторов, влияющих на процесс осаждения, а также точность выбранных параметров для расчётов. Это подтверждает, что модель правильно описывает механизм формирования структуры материала и может быть использована для прогнозирования характеристик осаждённых слоёв вольфрама при изменении условий процесса в пределах температур от 320 до 350 °С и состава 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.

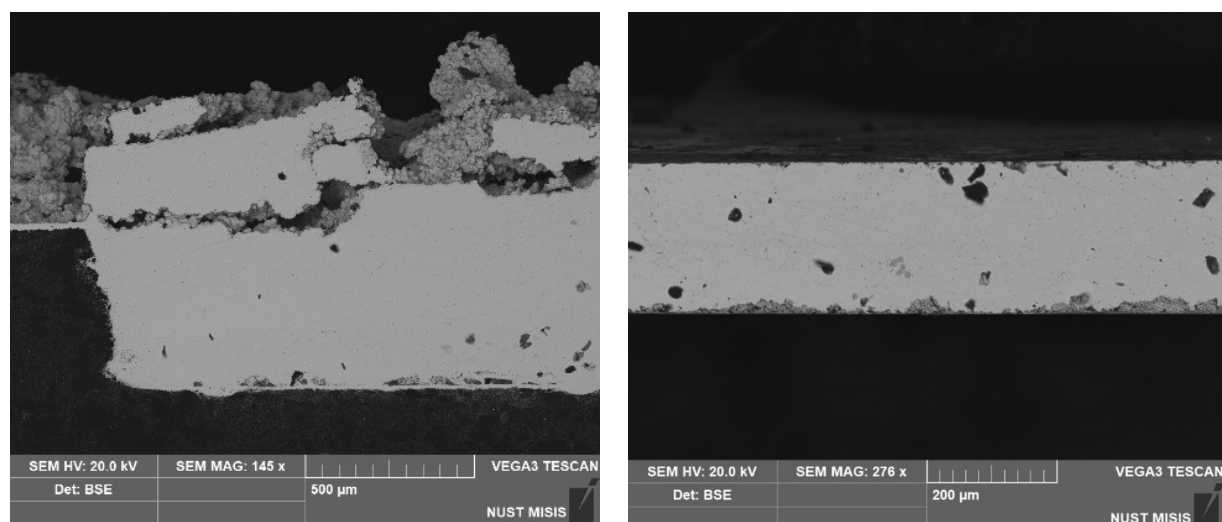


Рисунок 15 – Микрофотографии пропитанного порошка при температуре 330 °С

Таким образом, в процессе выполнения работ 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 °С на 400 мкм вольфрамового порошка насыпной плотности. 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 самокомпози́та является температура процесса и состав газовой смеси: при высокой температуре (более 450 °С) недостижимы плотные образцы из-за образования твёрдого газонепроницаемого слоя, препятствующего проникновению газовой смеси к нижележащим слоям вольфрамового порошка. Результаты экспериментов, подтверждающих это, показаны на рисунке 14.

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 15), 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 $T = 320\text{ °С}$, $P = 0,13\text{ мбар}$, $Q_{H_2} = 5\text{ л/ч}$, $Q_{WF_6} = 1,5\text{ л/ч}$, время опыта 6 ч. При этом режиме теоретически рассчитанная плотность 17,8 г/см³, полученная в ходе опыта 17 г/см³.

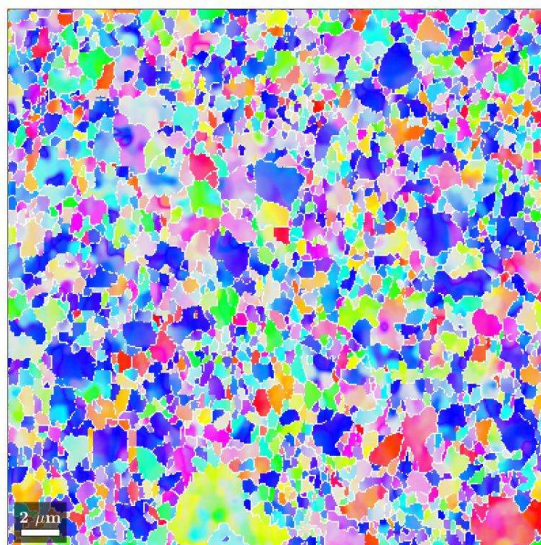


Рисунок 16 – Ориентационная карта зёрен вторично осаждённого вольфрама, полученная по данным EBSD-анализа.

По данным EBSD-сканирования сформирована ориентационная карта исследуемого материала (показана на рисунке 16). Структура характеризуется преимущественно равноосными зёрнами размером от 1 до 5 мкм. Пространственное распределение ориентаций носит статистически однородный характер, укрупнённых областей с единой ориентацией не выявлено.

С учётом кубической симметрии кристаллической решётки вольфрама (пространственная группа $Im\bar{3}m$, ОЦК) анализ распределения ориентаций показывает отсутствие выраженной макроскопической анизотропии. Ориентации зёрен распределены близко к случайному распределению, что указывает на отсутствие сформированной волокнистой текстуры типа $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$.

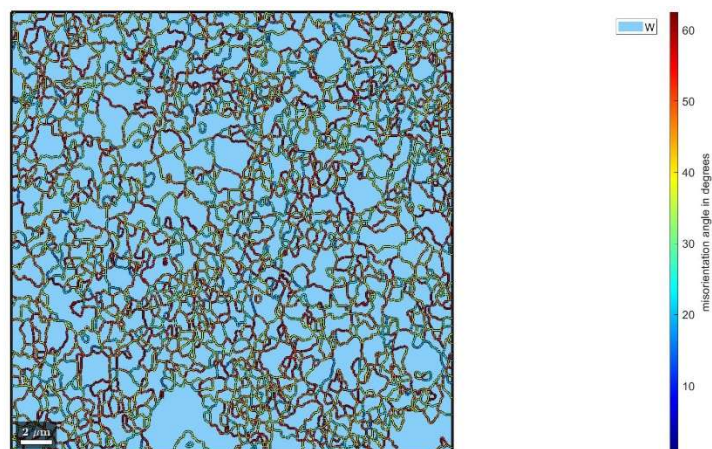


Рисунок 17 – Карта межзёренных границ

На рисунке 17 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. 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. Наличие замкнутых высокоугловых границ указывает на то, что зёрна всё же сформированы, но внутри них находятся субзёрна.

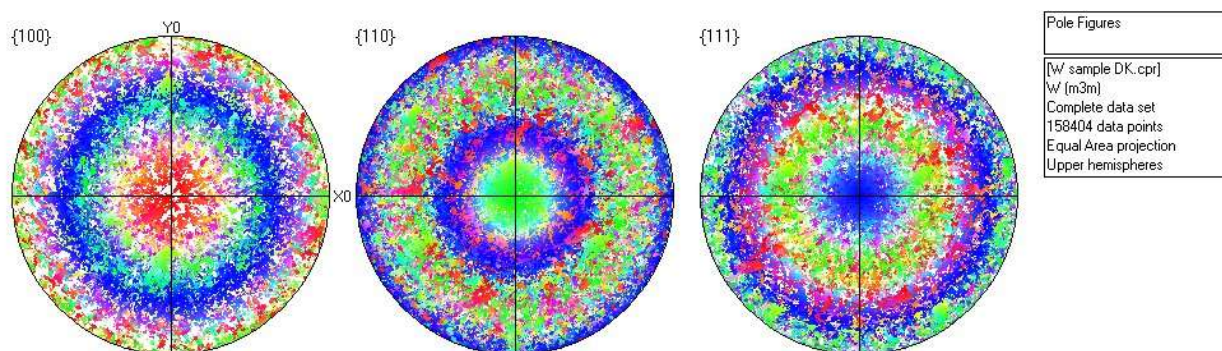


Рисунок 18 – Прямые полюсные фигуры $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ вторично осаждённого вольфрама.

Прямые полюсные фигуры $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ представлены на рисунке 18, 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.

Для направлений X_0 и Y_0 значения плотности ориентаций близки к уровню случайного распределения, карты плотности показаны на рисунке 19, 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.

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.

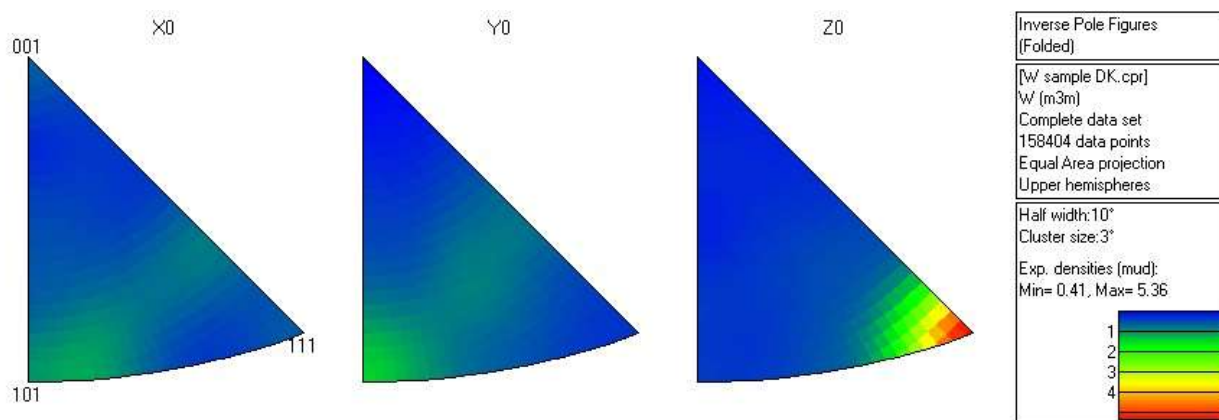


Рисунок 19 – Карты плотности ориентаций на обратных полюсных фигурах для направлений X0, Y0 и Z0, проекция равных площадей, верхняя полусфера.

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.

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 подачи 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 °C 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: $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,13\text{ мбар}$, $Q_{\text{H}_2} = 5\text{ л/ч}$, $Q_{\text{WF}_6} = 1,5\text{ л/ч}$, время опыта 6 ч. 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.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ

в журналах, индексируемых в международных базах данных, приравниваемых к журналам из перечня ВАК:

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 самокомпозиов, 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>

A4. 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 C1 Дата подачи заявки 27.04.2024, опубл. 21.10.2024, Бюл. № 30.

Получен патент на изобретение RU2828910C1 Способ аддитивного формирования изделий из вольфрама и композитов на его основе от 27.04.2024

Список цитированной литературы

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. 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)
7. 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)
8. 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)
9. 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.
10. 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: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101048>
11. 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.