

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Lk, 61.72.Mm, 64.70.dg, 81.10.Fq, 81.20.Hy, 81.30.Fb

Монокристали вольфраму у вигляді порожнистих тіл обертання для сучасної енергетики

Ю. О. Никитенко, В. О. Шаповалов, В. В. Якуша, О. М. Гніздило

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*

У статті наведено результати розвитку технології вирощування супервеликих монокристалів тугоплавких металів, яку було розроблено в ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. На основі набутого досвіду створено обладнання нового покоління, що уможливорює вирощувати монокристали тугоплавких металів у вигляді тіл обертання. Проведено експерименти з вирощування монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого циліндра, який є трубною заготовкою для виготовлення елементів для енергетики. Встановлено технологічні параметри й енергетичні режими, які дали змогу контролювати товщину стінки, що нарощується. В результаті експериментів було вирощено виливок з висотою стінки у 68 мм, товщиною у 20–22 мм і зовнішнім діаметром у 85 мм.

Ключові слова: вольфрам, вирощування монокристалу, плазмовоіндукційне зонне топлення, порожнисте тіло обертання.

The article presents the results of developing the technology for growing super-large single crystals of refractory metals, which is developed at the E. O. Paton Electric Welding Institute of the N.A.S. of Ukraine. Based on the acquired experience, a new generation of equipment is created and allows the growth of single crystals of refractory metals in the form of bodies of rotation. Experiments are carried out on growth of a single crystal of tungsten in

Corresponding author: Yuriy Oleksandrovych Nykytenko
E-mail: nikyu80@gmail.com

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: Yu. O. Nykytenko, V. O. Shapovalov, V. V. Yakusha, and O. M. Hnizdylo, Tungsten Single Crystals in the Form of Hollow Bodies of Rotation for Modern Power Engineering, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 1: 61–70 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.01.0061](https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0061)

the form of a hollow cylinder as a pipe blank for manufacturing elements for the energy industry. Technological parameters and energy regimes are established, which made it possible to control the thickness of the growing wall. As a result of the experiments, an ingot with a wall height of 68 mm, a thickness of 20–22 mm, and an outer diameter of 85 mm is grown.

Key words: tungsten, single crystal growth, plasma-induction zone melting, hollow body of rotation.

(Отримано 11 жовтня 2023 р.; остаточн. варіант — 16 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Удосконалення сучасного енергокомплексу не можливе без впровадження нових матеріалів і технологій. Насамперед, це стосується атомної енергетики та досліджень термоядерної синтези. В енергетиці великих потужностей найбільш перспективним вважається напрям, пов'язаний з керованою термоядерною синтезою, а для надійних джерел енергії міжпланетних кораблів і космічних станцій — термостійкі перетворювачі. У зв'язку з цим вольфрам як тяжкоплавкий метал має явні перспективи використання в реакторах типу ITER, а також силових установках живлення космічних об'єктів для далеких і тривалих польотів. Необхідно відзначити, що вольфрам має багато унікальних властивостей в широкому діапазоні температур. У техніці найбільш широко застосовані такі його властивості як висока температура топлення ($> 3400^{\circ}\text{C}$), висока густина ($\cong 19,3 \text{ г/см}^3$), порівняно висока теплопровідність ($173 \text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$) і помірний коефіцієнт теплового розширення ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при 0°C та $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ за температур до 2100°C).

Сьогодні в експериментальних установках керованої термоядерної синтези залишається відкритим питанням облицювання внутрішньої поверхні камери, елементів керування та контролю. У середині реактора тривалий час має перебувати високотемпературна плазма. В термоядерних реакторах із палаючою дейтерійово-тритійовою плазмою бомбардування нейтронами з високою енергією створює високу концентрацію радіаційних дефектів на поверхні облицювальних матеріалів. Тому до цих матеріалів пред'являються високі вимоги як щодо термостійкості, так і щодо радіаційної стійкості.

Як було досліджено раніше, вольфрам має низьку розчинність практично всіх ізотопів Гідроґену, що особливо важливо, тому що робоче середовище реактора містить дейтерій і тритій. Розчинність Гідроґену в вольфрамі істотно менше, ніж в крицях, і тим більше гетерах Гідроґену (ніобій, ванадій і т.п.). Гідроґен практично не розчиняється у вольфрамі, а захоплюється дефектами структури (Френкелеві пари, атоми домішок, дислокації, хемосорбція на по-

верхніх порожнин, газ у порожнинах). Накопичення дейтерію в полікристалічному вольфрамі в 4–5 разів нижче, ніж в шарі за плазмового напорошення; тому дуже важлива однорідність і відсутність дислокацій структури. Тому, крім чистоти металу, особливі вимоги пред'являються до структури металевого вольфраму, щоб уникнути рекристалізації під час нагріву [1–3]. Можливо, вольфрам буде використовуватися не в чистому вигляді, а у вигляді стопу з домішками легувальних елементів у кількості в декілька відсотків. В цьому напрямі ідеальною структурою є монокристал із заданою орієнтацією. Одним з найбільш перспективних способів одержання великих профільованих монокристалів вольфраму є адитивне натоплення за плазмовоіндукційного топлення. Для реалізації цього способу в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України розроблено технологію й устаткування для натоплення монокристалів тяжкотопких металів і стопів, які уможливають одержувати великі високоякісні виливки у вигляді пластин [4, 5] (рис. 1).

Сутність методу полягає в тому, що плазмотрон, здійснюючи зворотньо поступний рух, переміщує металеву ванну, яка, отримуючи підживлення від перетоплення прутків, формує кристал шар за шаром, нагадуючи за своєю суттю дугове натоплення. Після кожного проходу плазмотрона монокристал опускається вниз на висоту натопленого шару, забезпечуючи, таким чином, стабільні умови

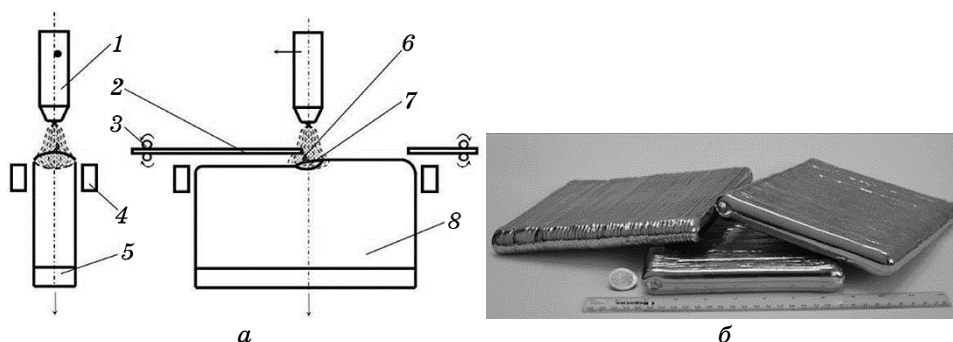


Рис. 1. Схема устаткування для адитивного вирощування монокристалів тяжкотопких металів із застосуванням плазмовоіндукційного способу (а) та монокристалічні зливки (б): 1 — плазмотрон, 2 — витратний пруток, 3 — механізм подачі прутків, 4 — індуктор, 5 — зародковий кристал, 6 — плазмова дуга, 7 — локальна ванна, 8 — монокристал.

Fig. 1. Scheme of the equipment for additive growth of single crystals of refractory metals using the plasma-induction method (a) and single-crystal ingots (b): 1—plasmatron, 2—consumable tungsten rod, 3—rod-feeding mechanism, 4—inductor, 5—seed crystal, 6—plasma arc, 7—local liquid zone, 8—single crystal.

процесу нарощування виливка.

Кристал формується в умовах нагріву високочастотним полем індуктора до температур, характерних для діапазону гарячої деформації. Як відомо, за цих температур переміщення дислокацій відбувається під дією одночасно зовнішніх напружень і температурного впливу. Дислокації виявляються неприв'язаними цупко до «свої» площини ковзання і можуть переходити з однієї площини в іншу, вибираючи собі найлегший шлях. Це розглядається, як додатковий ступінь свободи у дислокацій. Під час такого неврегульованого руху дислокацій збільшується ймовірність зустрічей їх, і тому зростає, з одного боку, кількість випадків їхньої анігіляції (зменшується густина дислокацій), а з іншого — схильність до утворення регулярних дислокаційних структур, для яких характерне об'єднання дислокацій у малокутові межі. Умови, в яких відбувається формування монокристалу, забезпечують більш високу якість монокристалічної структури, ніж за способів, в яких не використовується додатковий підігрів.

2. ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Подальше вивчення процесу уможливило на тих же засадах створити новітню установку для вирощування монокристалів вольфраму у вигляді тіл обертання (рис. 2).

Створене обладнання є устаткуванням якісно нового покоління,

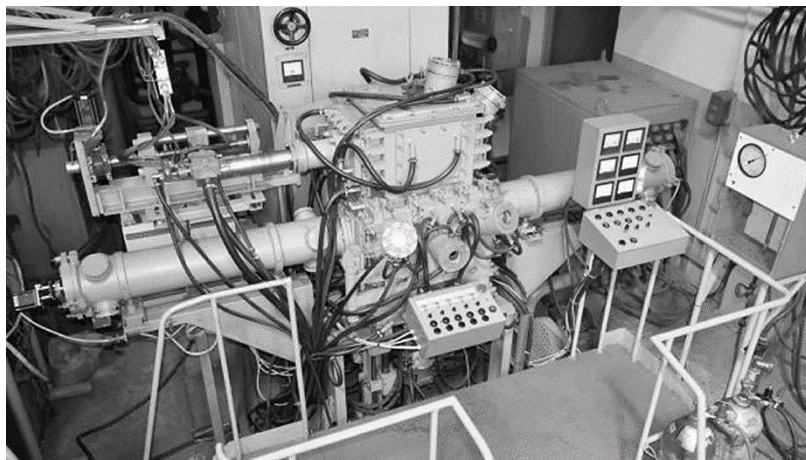


Рис. 2. Новітня установка з комп'ютерним керуванням для вирощування монокристалів тяжкотопких металів у вигляді тіл обертання.

Fig. 2. The newest installation with computer control for the growth of single crystals of refractory metals in the form of hollow bodies of rotation.

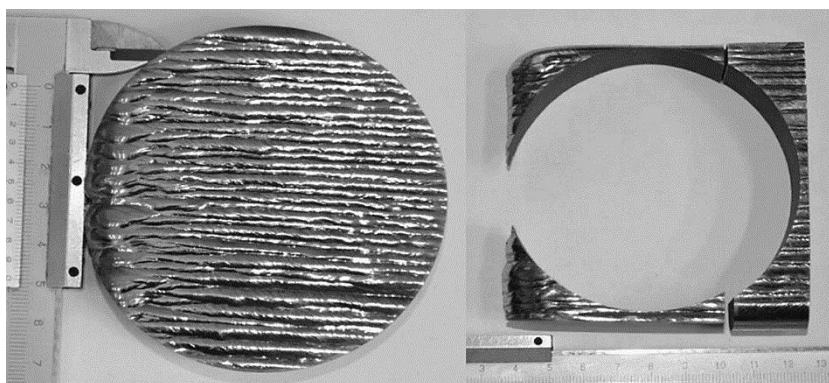


Рис. 3. Загальний вигляд зародкового кристалу після електроіскрового різання.

Fig. 3. The general view of the seed crystal after electric-spark cutting.

що відрізняється наявністю повністю комп'ютеризованої системи керування виконуючими механізмами, датчиками переміщення та контролю процесу росту монокристалу.

Принципово технологія вирощування циліндричних монокристалів ґрунтується на технології вирощування плоских монокристалів; однак у новій установці кристал безперервно обертається навколо вертикальної осі. У якості зародкового кристалу використовується циліндрична заготовка, виготовлена з плоского монокристалу заданої орієнтації (рис. 3).

Дослідження структури (мікротвердості, розмірів субзеренної структури та кутів дезорієнтації їх, характеру розподілу дислокацій та ін.) проводили на всіх структурних рівнях із застосуванням комплексу експериментальних методів сучасного фізичного металознавства, включаючи: оптичну металографію (Neophot-32 і Versamet-2 (Японія), Лесо-М400 (США) при навантаженні на індеторі у 200 г), аналітичну растрову електронну мікроскопію (РЕМ) (Philips SEM-515 (Нідерланди)), а також просвітлювальну мікродифракційну електронну мікроскопію (JEM-200CX фірми JEOL 200 кВ (Японія)).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 4 представлено фото процесу вирощування монокристалу, де стрілками наведено напрямок подачі витратного прутка у зону топлення плазмової дуги та напрямок обертання монокристалу.

Нарощування відбувається пошарово за рахунок обертання вилітка і нерухомого плазмотрона відносно осі обертання, що утворює

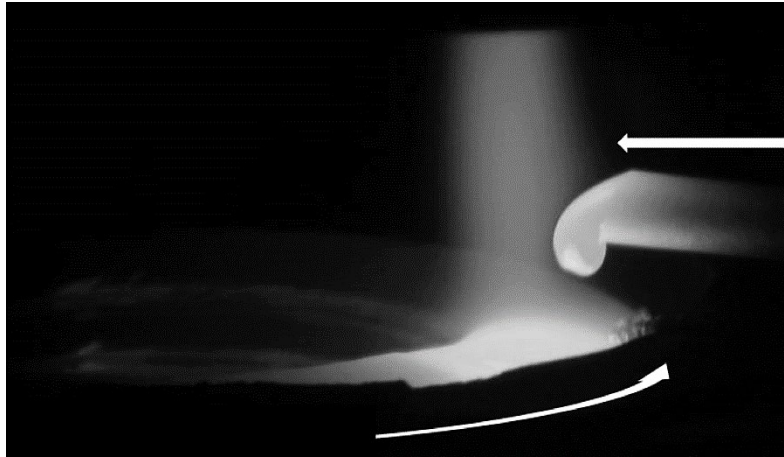


Рис. 4. Процес вирощування монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання.

Fig. 4. The process of growing a tungsten single crystal in the form of a hollow body of rotation.

квазистаціонарну ванну. Після нагрівання шару кристал опускається до низу. Устаткування дає змогу подавати прутки з обох боків — як по центру вилівка, так і з радіальним зміщенням відносно центру.

Спираючись на досвід вирощування плоских і циліндричних монокристалів вольфраму діаметр локальної ванни підтримували на рівні 22 мм. Формування монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого циліндра здійснювали внаслідок переміщення локальної ванни уздовж концентричної траєкторії у площині нарощування середнім радіусом у 30–31 мм.

Для підживлення ванни використовували калібровані прутки вольфраму діаметром у 8 мм та довжиною у 800 мм (табл. 1). Як показали попередні дослідження, рафінування та забруднення під час

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад прутків вольфраму (\varnothing 8 мм, [W] \geq 99,97% ваг.).

TABLE 1. Chemical composition of tungsten rods (\varnothing 8 mm, [W] \geq 99.97% wt.).

Елемент	Si	Mg	Sn	Ni	Al	Mo	N	C
% ваг.	< 0,001	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	0,0002	0,017	0,002	0,001
Елемент	As	Sb	Pb	Fe	Bi	Ca	P	O
% ваг.	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0013	< 0,0001	< 0,001	< 0,001	0,0046



Рис. 5. Загальний вигляд монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання (\varnothing 85 мм).

Fig. 5. The general view of a tungsten single crystal in the form of a hollow body of rotation (\varnothing 85 mm).

плазмовоіндукційного зонного топлення вольфраму не відбуваються. Режимми топлення відпрацьовували за умови стабільності співвідношення лінійної швидкості руху локальної ванни та швидкості подачі прутка.

У процесі вирощування підтверджено стабільність і визначено параметри для вирощування кристалу у вигляді 3D-об'єкту. Загальна висота стінки нагрітого кристалу склала приблизно 68 мм, а вага вилівка — 7,635 кг за зовнішнього діаметра у 85 мм і товщини стінки у 20–22 мм (рис. 5).

Кінцевий режим вирощування кристалу становив силу струму плазмової дуги в діапазоні 475–500 А та загальну потужність високочастотного генератора у 170 кВт. За швидкості переміщення ванни відносно вилівка в межах 15–16 мм/хв. маса крапель, що формуються та переходять до локальної ванни, приблизно дорівнює від 1,3 г до 1,4 г; масова швидкість вирощування становить 14–15 г/хв. Для поверхні монокристалу характерною є незначна ребристість, яка пов'язана з пошаровим формуванням. Товщина нарощеного моношару складає 2,3–2,4 мм.

Для дослідження структурних особливостей формування кристалу вилівок вольфраму було розрізано у вертикальних і горизонтальних площинах (рис. 6).

Дослідження мікротвердості показало середнє значення для вертикальної площини у 4150 МПа, а для горизонтальної — 3840 МПа. Яскраво виражена різниця мікротвердості у різних площинах вказує на анізотропію властивостей, що притаманна монокристалічній структурі. Коливання значень мікротвердості в одній площині

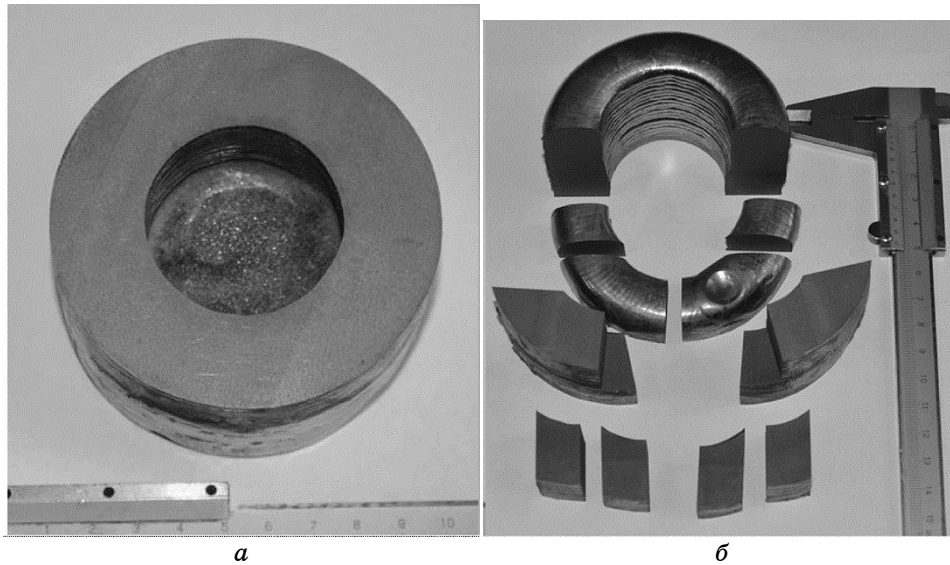


Рис. 6. Розрізаний виливок монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання (\varnothing 85 мм): зародковий кристал із залишками нагрітих шарів (а), верхня нагріта частина (б).

Fig. 6. Cut tungsten single-crystal ingot in the form of a hollow body of rotation (\varnothing 85 mm): seed crystal with remnants of clad layers (a), upper part (b).

ні у межах 10% можливо пояснити неоднорідністю будови металевих монокристалів, що складаються з субблоків і субзерен з малими кутами дезорієнтації до 3° .

Густина дислокацій ρ становить $(4-6) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Однак зафіксовано зони з мінімальним розподілом дислокаційної густини із $(2-4) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ і максимальним до $(2-3) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Характер дислокаційної структури також різний. На тлі смуг ковзання дислокацій і дислокаційних петель, характерних для внутрішнього об'єму металу, простежуються нерегулярні дислокаційні скупчення. Субмежі мають також неоднорідності у вигляді дислокаційних сплетінь зі збільшенням густини дислокацій від $\rho = (1-4) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ до $\rho = 10^9 \text{ см}^{-2}$; причому спостерігаються градієнти по густині дислокацій між внутрішніми об'ємами субзерен ($\rho = (2-4) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) і їхніми межами ($\rho = 10^9 \text{ см}^{-2}$).

Характер дислокаційної структури однорідний: дислокаційні петлі мають чіткий рельєф, видно дислокації різного знаку, які рухаються в протилежних напрямках, що свідчить про їх анігіляцію (рис. 7, а). Субструктура має чіткі субмежі з однорідною дислокаційною структурою, без градієнтів густини дислокацій, а також за відсутності їх між внутрішнім об'ємом зерен і міжзеренними ме-

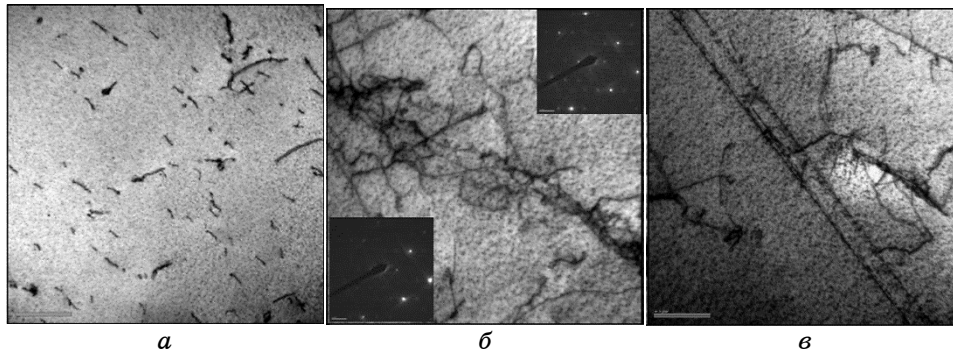


Рис. 7. Дислокаційна структура монокристалу вольфраму: об'єм металу (а), підмежові та відповідні мікроелектронні дифрактограми (б), лінії ковзання дислокацій (в).

Fig. 7. Dislocation structure of a tungsten single crystal: metal bulk (а), sub-boundary and corresponding microelectronic diffraction patterns (б), slip lines of dislocations (в).

жами (рис. 7, б). Лінії ковзання дислокацій, що рухаються в іншій площині, перетинають субмежі, що, відповідно, не приводить до їхніх скупчень (рис. 7, в). Формування структур такого типу сприяє збільшенню можливостей пластичної релаксації внутрішніх напружень у металі досліджуваного зразка.

Аналіза показала спадковість структури від монокристалічного зародкового кристалу та всі ознаки монокристалічної структури у всьому кристалі. Розрахунок кутів дезорієнтації по дифракційних картинах з елементів субструктури показав $< 2^\circ$.

4. ВИСНОВКИ

В ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України створено унікальну технологію вирощування монокристалів тяжкотопких металів у вигляді пластин $170 \times 160 \times 20$ мм і тіл обертання (циліндер) діаметром у 85 мм. Наступним кроком стало відпрацювання технології вирощування монокристалів вольфраму у вигляді порожнистих тіл обертання. Було вирощено вилівок (\varnothing 85 мм) з товщиною стінки у 20–22 мм і заввишки у 68 мм. Така форма уможливить застосувати вольфрам у якості трубних заготовок, для виготовлення елементів зі складною кривиною чи то тиглів.

Досліджено структуру на предмет включень, орієнтації структури, мікротвердості, розподілу дислокацій. Встановлено, що вилівки мають кристалічну структуру, яка визначається структурою зародкового кристалу. Показано яскраво виражену анізотропію стру-

ктури, що свідчить про монокристалічну будову. Густина дислокацій становить $(4-6) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, кути дезорієнтації субзерен не перевищують 2 градусів.

Роботу виконано в рамках проекту Міністерства освіти і науки України (наказ від 02.02.2021 № 134 «Про фінансування у 2021 р. науково-технічних робіт в рамках виконання державного замовлення на науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію»), згідно з договором № ДЗ/103-2021 від 09.03.2021 р. «Розроблення інноваційної 3D технології вирощування монокристалічних тиглів із вольфраму».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Wang, R. Doerner, M. Baldwin, F. W. Meyer, M. E. Bannister, A. Darbal, R. Stroud, and C. M. Parish, *Sci. Rep.*, **7**: 42315 (2017).
2. S. Wang, J. Li, Y. Wang, X. Zhang, R. Wang, Y. Wang, and J. Cao, *Sci. Rep.*, **10**: 1359 (2020).
3. V. Shah, M. P. F. H. L. van Maris, J. A. W. van Dommelen, and M. G. D. Geers, *Nuclear Mater. Energy*, **22**: 100716 (2020).
4. В. А. Шаповалов, В. В. Якуша, Ю. А. Никитенко, В. В. Долиненко, А. Н. Гнзидыло, В. В. Жолудь, *СЭМ*, № 3: 31 (2014).
5. В. А. Шаповалов, В. В. Якуша, А. Н. Гнзидыло, Ю. А. Никитенко, *Автоматическая сварка*, № 5–6: 145 (2016).

REFERENCES

1. K. Wang, R. Doerner, M. Baldwin, F. W. Meyer, M. E. Bannister, A. Darbal, R. Stroud, and C. M. Parish, *Sci. Rep.*, **7**: 42315 (2017).
2. S. Wang, J. Li, Y. Wang, X. Zhang, R. Wang, Y. Wang, and J. Cao, *Sci. Rep.*, **10**: 1359 (2020).
3. V. Shah, M. P. F. H. L. van Maris, J. A. W. van Dommelen, and M. G. D. Geers, *Nuclear Mater. Energy*, **22**: 100716 (2020).
4. V. A. Shapovalov, V. V. Yakusha, Yu. A. Nikitenko, V. V. Dolinenko, A. N. Gnizdylo, and V. V. Zholud', *SEM*, No. 3: 31 (2014) (in Russian).
5. V. A. Shapovalov, V. V. Yakusha, A. N. Gnizdylo, and Yu. A. Nikitenko, *Automaticheskaya Svarka*, Nos. 5–6: 145 (2016) (in Russian).