

3D ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМУ

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

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: niku80@gmail.com

Проаналізовано еволюцію рідкофазних методів вирощування монокристалів вольфраму. Показано, що методи вирощування кристалів з одним джерелом нагріву не можуть вирішити проблему виробництва кристалів промислових розмірів. Надвеликі кристали вольфраму різної конфігурації можна отримати за допомогою 3D технологій та комбінованого плазмово-індукційного нагріву. Цей метод вже застосовувався для вирощування монокристалічних пластин, заготовок для широкоформатної монокристалічної прокатки, монокристалічних зливків і тиглів. Наступним кроком стане створення технології вирощування об'ємних супервеликих монокристалів вольфраму. Бібліогр. 6, рис. 8.

Ключові слова: адитивні технології 3D, вольфрам, вирощування монокристалу, плазмово-індукційна зонна плавка, крапельний перенос

Вступ. У даний час адитивні технології 3D охоплюють практично всі сфери людської діяльності: матеріальне виробництво, медицину, науку, мистецтво. Спостерігається широкомасштабне застосування 3D технологій, особливо у машинобудуванні. Підтвердженням цього може бути виставка «Schweissen & Schneiden», яка відбулася у вересні 2023 р. у м. Ессен, Німеччина. Новітні технології активно застосовуються в разовому та дрібносерійному виробництві, впроваджуються для виготовлення деталей складної форми, наприклад лопаток турбін, крильчаток та ін. Виробники відзначають високий рівень властивостей металу виробів у зв'язку з формуванням дрібнозернистої

структури, яка може бути оцінена розміром зерна, що відповідає 6–10 номерів [1].

Вироби виготовляються з різних металів і сплавів: низько- і високолегованих та нержавіючих сталей, нікелевих сплавів, сплавів на основі алюмінію, міді тощо, а також пластмас [2]. У 3D процесі застосовуються вихідні матеріали у вигляді дроту або порошку. Джерела нагрівання, які використовуються при виготовленні металевих виробів, представлені в табл. 1.

Але при застосуванні 3D технологій при виготовленні деталей з тугоплавких металів і сплавів ($T_{пл} > 2000$ °C) виникають проблеми високого градієнту температур, що призводить до утворення внутрішніх напружень. Щодо тугоплавких металів, то відома невелика кількість робіт, у яких наведено інформацію про застосування 3D технологій для отримання виробів з молібдену, танталу, вольфраму [3, 4]. Так, у роботах наведено приклад застосування адитивної технології з наплавлення дротом (рис. 1).

Таблиця 1. Джерела нагріву, що використовуються в 3D технологіях

Вид джерела живлення	Кількість реальних процесів, %
Лазер	~ 60
Електрична дуга	~30...35
Електронний промінь	~5...10

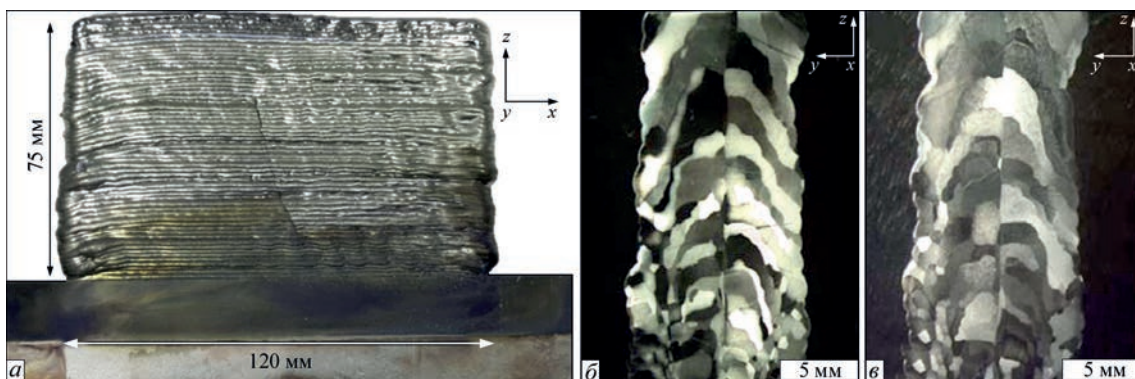


Рис. 1. Утворення крупнозернистої полікристалічної структури та тріщини від внутрішніх термічних напружень у зливку вольфраму, отриманому при наплавленні дротом та незалежною дугою (а), мікроструктура перерізу (б) та після термообробки (в)

Шаповалов В.О. – <https://orcid.org/0000-0003-1339-3089>, Никитенко Ю.О. – <https://orcid.org/0000-0002-3603-2333>, Якуша В.В. – <https://orcid.org/0000-0001-5962-9194>, Гніздило О.М. – <https://orcid.org/0000-0001-7537-6481>, Карускевич О.В. – <http://orcid.org/0000-0002-7037-5903>

© В.О. Шаповалов, Ю.О. Никитенко, В.В. Якуша, О.М. Гніздило, О.В. Карускевич, 2023

Подальше термічне оброблення зливка не вирішує проблему знаття напружень, так як починається процес рекристалізації та росту зерен.

Зливки та вироби з вольфраму не схильні до рекристалізації при нагріванні, якщо вони мають монокристалічну структуру. Традиційно монокристали вольфраму вирощують у вигляді стрижнів діаметром до 25 мм. Ураховуючи високу температуру плавлення ($W = 3690$ °К), для вирощування монокристалів з вольфраму застосовують висококонцентровані джерела електронагріву – електронний промінь або низькотемпературну плазмову дугу. Спроби виростити якісні кристали більшого діаметра закінчилися невдачею. Причиною є негативний вплив масштабного фактору, що призводить до великих внутрішніх напружень.

При збільшенні лінійних розмірів монокристалів з'являються дві проблеми – утримання на поверхні ванни розплаву, що наплавляється (вольфрам має дуже велику густину $19,3$ г/см³) та високі термомеханічні напруження в тілі монокристала (що пов'язано з великим градієнтом температур). Високі термомеханічні напруження сприяють генерації додаткової кількості дислокацій (щільність дислокацій може досягати $10^7 \dots 10^8$ см⁻²) та дезорієнтації субзерен, що значно погіршує якість структури монокристалів.

Інноваційним вирішенням проблеми стала розробка ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України – створення плазмово-індукційної 3D технології вирощування супервеликих монокристалів вольфраму та молібдену різної форми: пластин, зливків і тиглів. Теоретично метод не має обмежень за розмірами кристалів, що вирощуються. На практиці це можливо реалізувати за умови правильної організації підігріву та створення заданих теплових умов. На рис. 2 представлено схему установки для адитивного вирощування монокристалів тугоплавких металів у вигляді пластин із застосуванням плазмово-індукційного способу.

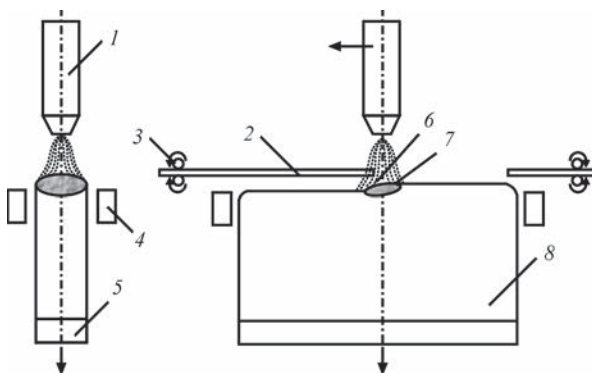


Рис. 2. Схема установки для адитивного вирощування монокристалів тугоплавких металів із застосуванням плазмово-індукційного способу: 1 – плазмотрон; 2 – витратний пруток; 3 – механізм подачі прутків; 4 – індуктор; 5 – зародковий кристал; 6 – плазмова дуга; 7 – локальна ванна; 8 – монокристал

Обладнання та матеріали. Для розв'язання проблеми вирощування великих та якісних монокристалів вольфраму було поставлено завдання створення відповідної технології. Ідея одночасного застосування двох різних джерел електронагріву – плазмового та індукційного вперше була запропонована спеціалістами ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. Кожне з указаних джерел нагріву виконує свої функції: плазмо-дугове створює на грані кристала, що наплавляється, рухому локальну металеву ванну, переплавляє витратні прутки, які подаються в зону плавлення, та формує тіло монокристала заданої конфігурації; індукційне утримує локальну металеву ванну від проливів і створює задане температурне поле в тілі кристала.

Додатковий нагрів кристала значно зменшує радіальний та осьовий температурні градієнти, що сприяє зниженню щільності дислокацій і внутрішніх напружень та формуванню досконалішої структури. У цьому випадку, незважаючи на використання локальної ванни, яка переміщаючись формує монокристал, у кристалі не виникають напруження, які сприяють утворенню тріщин та збільшенню кількості дислокацій. За таких температур дислокації анігілюють і в оцінці якості монокристалу їх кількість не перевищує $1 \cdot 10^6$ мм⁻². Технологія повністю виключає утворення тріщин або руйнування кристала як у процесі вирощування, так і в процесі виготовлення деталей.

Сутність методу полягає в тому, що плазмотрон, здійснюючи зворотно-поступальний рух, переміщує металеву ванну, яка, отримуючи підживлення від переплавлення прутків, формує кристал шар за шаром, нагадуючи за своєю суттю адитивне дугове наплавлення. Після кожного проходу плазмотрона монокристал опускається вниз на висоту наплавленого шару, забезпечуючи таким чином стабільні умови процесу нарощування.

Використовуючи цей спосіб, було створено обладнання (рис. 3) та технологію вирощування профільованих монокристалів тугоплавких металів (вольфраму та молібдену) у вигляді пластин (рис. 4).

Кристал формується в умовах нагріву височастотним полем індуктора до температур, характерних



Рис. 3. Установка для вирощування монокристалів тугоплавких металів у вигляді пластин

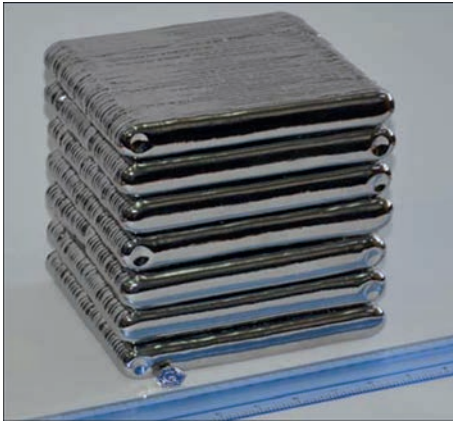


Рис. 4. Зовнішній вигляд плоских монокристалів вольфраму 170×160×20 мм

для діапазону гарячої деформації. Як відомо, при цих температурах переміщення дислокацій відбувається під дією одночасно зовнішніх напружень і температурного впливу. Дислокації виявляються не прив'язаними жорстко до «своїї» площини ковзання і можуть переходити з однієї площини в іншу, вибираючи собі найлегший шлях. Це розглядається як додатковий ступінь свободи у дислокації. При такому неврегульованому русі дислокацій збільшується ймовірність їх зустрічей і тому зростає, з одного боку, кількість випадків їх анігіляції (зменшується щільність дислокацій), а з іншого – схильність до утворення регулярних дислокаційних структур, для яких характерним є об'єднання дислокацій в малокутові межі. Умови, в яких відбувається формування монокристала, забезпечують вищу якість монокристалічної структури, ніж при способах, в яких не використовується додатковий підігрів (електронно-променевий та плазмо-дуговий).

Кристали, вирощені із застосуванням указанного способу, мають менш гладку бічну поверхню, але це не перешкоджає їх використанню без додаткової механічної обробки як заготовок для широкоформатного прокату.

Розроблена адитивна технологія 3D вирощування великих монокристалів тугоплавких металів технічної чистоти базується на проведених тривалих ґрунтовних досліджень, які дозволили встановити та вивчити:

- розподіл теплових полів у монокристалі з використанням математичних моделей та експериментальних даних;
- робочі діапазони зміни технологічних параметрів процесу росту кристалів;
- структурні характеристики та закономірності структуриутворення вирощених монокристалів.

Таблиця 2. Хімічний склад прутків вольфраму діаметром 8 мм

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

У якості витратних матеріалів для підживлення ванни використовували калібровані прутки вольфраму діаметром 8 мм та завдовжки 800 мм, з чистотою $W \geq 99,97$ ваг. % (табл. 2).

Експериментальні дослідження та обговорення результатів. Подальше вивчення процесу дозволило на тих же засадах створити новітню установку для 3D вирощування супервеликих монокристалів вольфраму у вигляді тіл обертання (рис. 5).

Створене обладнання є якісно новим поколінням устаткування, що відрізняється повністю комп'ютеризованою системою керування виконуваними механізмами, датчиками переміщення та контролю процесом росту монокристала. При проектуванні закладено можливість вирощування монокристалів у вигляді тіл обертання (циліндр або пустотілий циліндр) зовнішнім діаметром до 100 мм. На даний час створено тепловий вузол та йде відпрацювання технології вирощування монокристалів вольфраму діаметром 85 мм.

Принципово технологія вирощування циліндричних монокристалів базується на технології вирощування плоских монокристалів, однак у новітній



Рис. 5. Новітня установка з комп'ютерним керуванням для вирощування монокристалів тугоплавких металів у вигляді тіл обертання

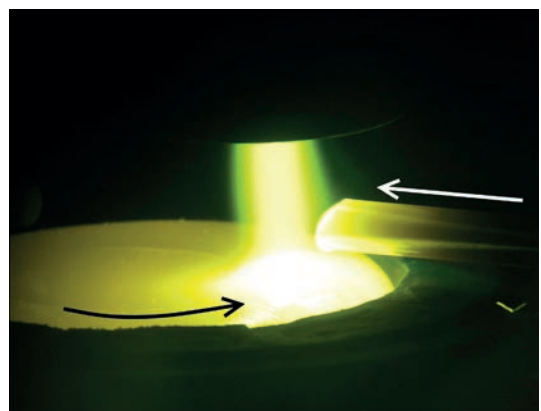


Рис. 6. Процес вирощування монокристала вольфраму у вигляді тіла обертання



Рис. 7. Зовнішній вигляд кристалу вольфраму діаметром 85 мм у установці кристал безперервно обертається навколо вертикальної осі. У якості зародкового кристала використовується циліндрична заготовка, виготовлена з плоского монокристалу заданої орієнтації. На рис. 6 представлено фото процесу вирощування монокристала, де стрілками наведено напрямки подачі витратного прутка у зону плавлення плазмової дуги та напрямки обертання монокристала.

Нарощування відбувається пошарово за рахунок переміщення локальної ванни і плазмотрона з центральної частини до периферійної таким чином, щоб рідка ванна перекривала всю поверхню та попередній наплавлений шар. Після наплавлення шару на всю верхню поверхню кристала він опускається донизу. Устаткування дозволяє подавати прутки з обох боків, як по центру зливка, так і з радіальним зміщенням від-

носно центра. На рис. 7 наведено кристал вольфраму діаметром 85 мм з нарощеними шарами 90 мм [5].

На даному етапі після відпрацювання технології було проведено попередню оцінку монокристальності отриманого зливка за допомогою хімічного травлення поверхні у суміші рівних об'ємних частин плавикової та азотної кислот. Протравлена у такий спосіб поверхня зливка мала характерні для монокристалів повздовжні (вертикальні) матові та блискучі смуги, які змінювали одна одну. Характер розподілу смуг засвідчив про задану зародковим кристалом спадковість монокристалічної структури та відсутність на бічній поверхні зливка субблоків з іншою кристалографічною орієнтацією.

Наступним етапом розвитку технологій вирощування супервеликих монокристалів вольфраму стала спроба виростити кристал у вигляді порожнистого циліндра, як заготовка для виготовлення тиглів та труб. Результатом стало, що уперше в світі за новітньою 3D технологією вирощено кристал вольфраму у вигляді порожнистого циліндра на суцільному монокристалічному зародковому кристалі діаметром 85 мм. Вирощений кристал має наплавлену стінку заввишки 68 мм та завтовшки 20...22 мм (рис. 8). Поверхневий огляд після травлення хімічними реагентами зливка показав спадковість структури від монокристалічного зародкового кристала та всі ознаки монокристалічної структури у всьому кристалі.

Дослідження мікротвердості показало середнє значення для вертикальної площини – 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 у межах 10 % можливо пояснити неоднорідністю будови металевих монокристалів, що складаються з субблоків та субзерен з малими кутами розорієнтування до 3° .

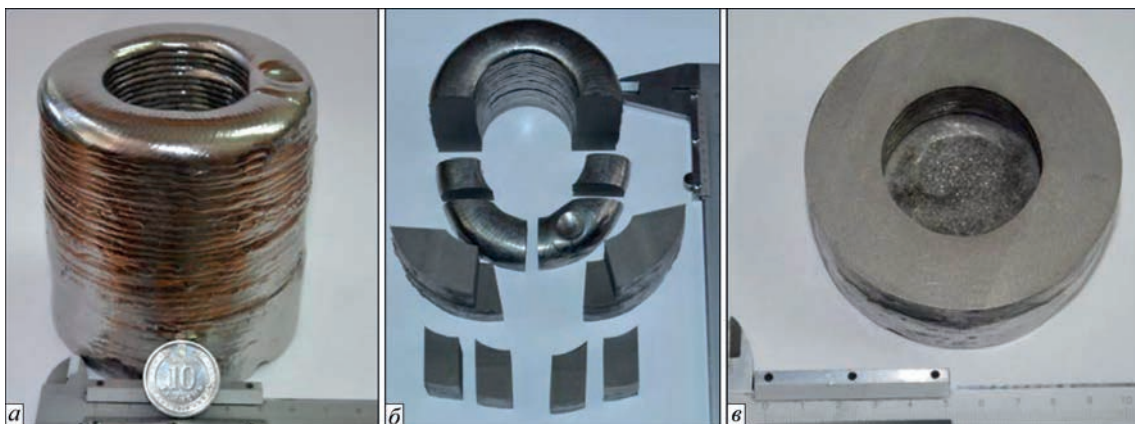


Рис. 8. Загальний вигляд монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання діаметром 85 мм (а); вид верхньої частини (б) та донної з зародковим кристалом (в) після розрізання зливка

Висновки

В ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України створена унікальна адитивна технологія 3D вирощування монокристалів тугоплавких металів у вигляді пластин 170-160-20 мм і зливків циліндричної форми Ø 85 мм. Відпрацьовано технологію вирощування монокристалів вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання. Було вирощено зливки Ø 85 мм з товщиною стінки 20...22 мм та заввишки 68 мм. Така форма дозволить застосувати вольфрам у якості трубних заготовок або заготовок для тиглів. В результаті проведення комплексу досліджень розроблено основи плазмово-індукційної 3D технології вирощування крупних монокристалів вольфраму, що в майбутньому дозволить отримувати зливки у вигляді елементів зі складною формою.

3D TECHNOLOGY OF GROWING TUNGSTEN SINGLE-CRYSTAL

V.O. Shapovalov, Yu.O. Nikytenko, V.V. Yakusha, O.M. Gnizdylo, O.V. Karuskevych

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: nikyu80@gmail.com

The evolution of liquid-phase methods for growing tungsten single crystals is analyzed. It is shown that methods of growing crystals with a single heating source cannot solve the problem of producing crystals of industrial sizes. Super-large tungsten crystals of various configuration can be produced using 3D technologies and combined plasma-induction heating. This method has already been used for growing single-crystal plates, billets for large-format single-crystal rolling, single-crystal ingots and crucibles. The next step will be the creation of a technology for growing bulk super-large tungsten single crystals. Ref. 6, Fig. 8.

Key words: 3D additive technologies, tungsten, single crystal growth, plasma induction zone melting, droplet transfer

Надійшла до редакції 19.10.2023

Розгортання в Україні адитивних виробничих технологій для оборонно-промислового комплексу

Головний вектор - застосування адитивних виробничих технологій, на які міноборони США робить ставку у власному розширенні виробництва.

У міноборони США зробили більш ніж важливу та дійсно стратегічну заяву відносно української оборонної промисловості. Йдеться про створення в Україні фактично нового оборонно-промислового комплексу, який буде спиратися на сучасних виробних технологіях.

«Ми починаємо переходити до відновлення та будівництва промислової бази всередині України», – оголосив заступник міністра оборони США Біл ЛаПланте на конференції ComDef 2023. Наприклад, із застосуванням технологій 3D друку для виготовлення запасних частин та інших компонентів, про що повідомив Джастін Макфарлін, заступник помічника міністра оборони з розвитку промислової бази та міжнародного співробітництва.

Таке рішення більш ніж логічне та пов'язано з тим, що поточні можливості оборонно-промислових комплексів США та Європи не відповідають об'єктивним потребам в озброєнні. Й прикладів цьому – безліч, починаючи від виробництва артилерійських снарядів, коли у ЄС змогли за 10 місяців виконати лише 30% річного плану з виробництва боєприпасів для України, німецьке танкобудування на модернізацію 50 машин потребує 7 років, а постачання F-35 вже розписано на найближчі 14 років.

Водночас швидко розгорнути власні можливості не виходить, а до потреб виготовлення озброєння додається необхідність обслуговування та ремонту, що означає відволікання й так дефіцитних виробничих потужностей. Й саме на розгортання в Україні виробничих потужностей у США роблять доволі вагому ставку.

«Збільшення внутрішнього виробництва в Україні – безумовно, довгостроковий проект, він призведе до зменшення тиску на західні запаси, який збільшується через геополітичну напруженість, а темпи виробництва відстають», – повідомив Джошуа Хумінскі, очільник аналітичного Center for Intelligence and Global Affairs.

Він також додав: «Це означає що довгострокова підтримка України стане більш прийнятною на Заході, бо Україна продемонструє більшу самодостатність та автономність у безпековому плані».

Водночас акцент у міноборони США на нові так звані адитивні (3D друк) виробничі технології цілком зрозумілий. У Пентагона є вже власний досвід зі зміною парадигми власного ОПК. Наприклад, стартап X-Vow вийшов з проектом друку твердопаливних двигунів та у короткі терміни запускає серійне виробництво із планом вийти на темп у 6500 умовних GMLRS до HIMARS на рік. До цього розгортання 3D принтерів, у тому числі й для виробництва металевих деталей, почалося на арсеналах армії США. З цим також експериментують й у інших арміях світу. Але з огляду на все, ОПК України цілком може стати першим комплексом, який буде спиратися саме на цю технологію, як фундамент. І якщо спочатку мова буде йти про необхідність забезпечити ремонт та обслуговування переданої техніки, то далі – виробництво, що, враховуючи брак виробничих потужностей, має більш ніж стратегічне значення для України у перспективі десятиріч.

Матеріал з інтернету

Список літератури/References

1. ISO 643:2019 *Steels – Micrographic determination of the apparent grain size*. <https://www.iso.org/standard/72193.html>
2. Mukherjee, T., Elmer, J.W., Wei, H.L. et al. (2023) Control of grain structure, phases, and defects in additive manufacturing of high-performance metallic components. *Progress in Materials Science*, **138**, 101153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101153>
3. Marinelli, G., Martina, F., Lewtas, H. et al (2019) Microstructure and thermal properties of unalloyed tungsten deposited by Wire + Arc additive manufacture. *Journal of Nuclear Materials*, **522**, 45–53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.049>
4. Marinelli, G., Martina, F., Ganguly, S., Williams, S. (2020) Grain refinement in an unalloyed tantalum structure by combining Wire+Arc additive manufacturing and vertical cold rolling. *Additive Manufacturing*, **32**, 101009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101009>
5. Shapovalov, V.O., Nikitenko, Yu.O., Yakusha, V.V. et al. (2020) Manufacture of super large tungsten single crystals in the form of rotation bodies. *PAST*, **1**(125), 60–63. DOI: <https://doi.org/10.46813/2020-125-060>

