



УДК 669.178.58.001.5

ВЫРАЩИВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ (Обзор)*

**В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов,
В. В. Жолудь, В. В. Якуша**

Рассмотрены основные способы производства монокристаллов тугоплавких металлов из паровой, жидкой и твердой фаз. Ключевое внимание уделено способам получения кристаллов из жидкой фазы: электронно-лучевая зонная плавка, плазменно-дуговая капельная плавка, плазменно-индукционная зонная плавка. Показано, что наиболее рациональным способом получения плоских монокристаллических заготовок для дальнейшего производства монокристаллического проката (листа, прутков, проволоки) является технология плазменно-индукционной зонной плавки ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

Basic methods of production of single crystals from refractory metals from vapour, liquid and solid phases are considered. Key attention was paid to the methods of producing crystals from the liquid phase: electron beam zonal melting, plasma-arc droplet melting, plasma-induction zonal melting. It is shown that the technology of plasma-induction zonal melting developed at the E.O.Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine is the most rational method of producing flat single-crystal billets for further manufacture of single-crystal rolled metal (sheet, rods, wire).

Ключевые слова: монокристаллы тугоплавких металлов; способы выращивания кристаллов; структура; профилированный монокристаллический прокат

Основные современные и будущие научно-технические программы развития высоких технологий (космическая ядерная энергия, аэрокосмическая авиация, химическая промышленность и т. п.) критически зависят от прорыва науки и техники тугоплавких материалов [1–3]. Решение задач получения функциональных материалов, обладающих особыми свойствами (способность продолжительной работы в условиях высоких температур и агрессивных сред, циклических нагрузок и т. д.), в этой связи становится актуальным. Благодаря комплексу уникальных физико-технологических свойств [4], присущих тугоплавким монокристаллам, они в значительной степени удовлетворяют предъявляемым требованиям, вследствие чего являются перспективными материалами, получившими в научнотехнической литературе название функциональных материалов. Круг данных задач неразрывно связан с достижениями материаловедения, специальной металлургии и прокатного производства в технологии выращивания тугоплавких металлических

монокристаллов, дальнейшей их обработки, а также в изучении их свойств.

В естественном виде металлические кристаллы в природе встречаются очень редко, в основном это кристаллы благородных металлов (платина, золото) [5]. Существующие металлы в монокристаллическом состоянии получены искусственным путем. Краткая история возникновения основных методов их выращивания приведена в работе [6].

На этапах разработки и развития технологии выращивания кристаллов, когда процесс не автоматизирован или автоматизирован частично, получение монокристаллов со стабильными геометрическими размерами, заданной кристаллографией, высокой степенью структурного совершенства и чистоты (при прочих равных условиях) критически зависит от мастерства (искусства) оператора технологического процесса.

Множество существующих способов выращивания кристаллов, а по данным авторов работы [4] их насчитывается более 124, можно классифицировать по нескольким признакам. По агрегатному состоянию фаз, принимающих участие в процессе роста, выделяют способы выращивания монокристаллов из паровой, жидкой и твердой фаз. Каждую из

* Работа выполнена при поддержке Научно-технологического центра в Украине.



этой группы способов можно разбить на подгруппы. По природе источников тепловой энергии выделяют способы с радиационным, индукционным, электронно-лучевым, плазменно-дуговым, лазерным, солнечным и комбинированным источниками нагрева, а также электролиз расплава солей.

Выбор того или иного способа выращивания зависит от предъявляемых к монокристаллу характеристик. Анализ способов производства монокристаллов тугоплавких металлов выполнен с позиции возможности получения определенной геометрии кристаллов, набора кристаллографических ориентаций, степени структурного совершенства и достигаемого уровня чистоты выращиваемых кристаллов.

Выращивание кристаллов из газовой фазы

Материалы, получаемые осаждением из газовой фазы, играют существенную роль в современной промышленности и можно ожидать, что в будущем их применение значительно расширится. Это объясняется тем, что осаждение из газовой фазы — универсальный и относительно экономичный метод молекулярного формирования (получение покрытий, порошков, изделий, приборов) путем контролируемого осаждения вещества в виде отдельных атомов или молекул [7].

Процесс выращивания монокристаллов из газовой фазы получил свое развитие еще в конце XIX века. Механизмы роста кристаллов из пересыщенного пара описаны во многих работах, посвященных теории и практике процессов выращивания монокристаллов [7–11]. Осаждение из газовой фазы можно определить как конденсацию газообразных (парообразных) элементов или соединений с образованием твердых осадков. Газовая фаза может иметь тот же состав, что и осадок. Это обычный случай физического осаждения из газовой фазы, при котором кристаллы получаются только за счет конденсации вещества. При химическом осаждении из газовой фазы ее состав и состав осадка существенно отличаются друг от друга. В этом случае осадки образуются в результате химических реакций, которые протекают вблизи от поверхности, на поверхности или в приповерхностном слое подложки.

В зависимости от способа доставки парообразного вещества от источника в зону кристаллизации различают четыре основных метода [12]: молекулярных пучков; катодного распыления; кристаллизации из паровой фазы в замкнутом объеме; кристаллизации в потоке инертного газа. Конденсация металла может происходить как в жидкую, так и в твердую фазы. Оптимальный температурный режим должен обеспечивать существование одновременно жидкой и твердой фаз на горячем и холодном концах конденсатора. Существенный недостаток кристаллов, выращиваемых конденсацией из собственного пара, — ограниченные геометрические размеры.

Применительно к получению монокристаллов тугоплавких металлов из газовой фазы наибольшее

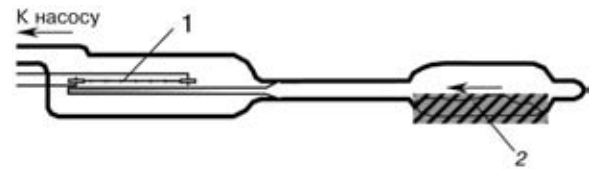


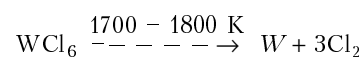
Рис. 1. Схема выращивания кристаллов вольфрама методом ХТР по Ван Аркелю [8]: 1 — нагретая проволока с вольфрамовыми затравочными «усиками»; 2 — возгоняемая соль WBr₅

развитие получил метод химических транспортных реакций (ХТР) [8, 13–17]. Принципиальная схема способа показана на рис. 1. Монокристаллы, полученные при осаждении пара в результате восстановления галогидных солей (йодидов, фторидов, хлоридов и т. п.), имеют относительно большие размеры и необходимый профиль, задаваемый геометрией поверхности подложки. Основными факторами, которые влияют на характер роста кристаллов (морфология поверхности, гомогенность структуры, скорость роста и т. п.) являются: тип ХТР, кристаллография подложки, величина давления в системе, наличие в системе адсорбционно-активных газовых компонентов (кислород, фтор, хлор) [18, 19].

Монокристаллы ниобия, выращенные в процессе восстановления NbCl₅ водородом на нагретой ниобиевой подложке (проволока, лента) [14], имели разориентировку блоков менее 0,5°. При определенных условиях проведения опытов на отдельных участках подложки росли монокристаллы длиной до 12 мм и толщиной 2...4 мм. Рост кристаллов наблюдался преимущественно в направлении $[111]$. Существенным недостатком кристаллов, полученных водородным восстановлением, является значительная газонасыщенность. Содержание газовых примесей в ниобиевых монокристаллах составляло, % мас: Н 0,05, N 0,06, О 0,06.

В качестве предмета исследования в работах [15–19] были выбраны процессы получения и свойства газофазного монокристаллического вольфрама и молибдена. При достаточно высоких степенях пересыщения осаждаемые на молибденовых подложках монокристаллы вольфрама [18] имели гомогенную структуру с макроскопически гладкими ограниченными боковыми поверхностями. В зависимости от структуры подложки, наличия на ней инородных примесей, флуктуаций давления в системе образовывались субструктуры различного совершенства.

Способом ХТР в хлоридной системе [19] с реакцией на подложке



были выращены сверхтолстые (несколько миллиметров) шестигранные монокристаллы вольфрама на молибденовых монокристаллических трубчатых подложках диаметром 10...20 мм, со скоростями роста до 0,25 мг/(см²·с).

Способ ХТР широко применяется для получения усов тугоплавких металлов, так как сравнительно длинные нити можно вырастить при наличии очень



простого оборудования. Усы отличаются высоким внутренним совершенством, имеют более четко выраженную ориентировку, чем кристаллы, выращенные иными методами, и зачастую очень гладкие грани малых индексов [8].

При росте кристаллов из пара существует возможность селективного перевода исходного материала в газовую фазу, последующего переноса его к подложке и получения осадка заданной структуры. Химический перенос позволяет осуществить дополнительную очистку путем разделительной дистилляции летучих промежуточных продуктов, а также с помощью селективной реакции в источнике материала или на нагреваемой подложке. Поверхности осаждаемых монокристаллов, как правило, совершенно плоские, что не удается получить иными способами. Методом ХТР могут быть выращены исключительно чистые кристаллы, однако использовать его можно только для металлов, которые образуют летучие и легковосстанавливающиеся соединения. Этот метод позволяет достичь относительно высоких скоростей роста кристалла при температурах, значительно ниже точки плавления металла.

Однако скорость выращивания монокристаллов из газовой фазы на несколько порядков ниже скорости роста кристаллов из расплава вследствие низкой концентрации кристаллизующегося вещества в паре. Монокристаллы, получаемые из газовой фазы, имеют незначительные размеры, повышенное содержание газовых примесей. Не всегда удается вырастить кристаллы заданной формы и кристаллографии. Перечисленные обстоятельства пока сдерживают широкое применение газофазных методов для выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов. Как правило, эти технологии находят применение для получения усов, тонких эпитаксиальных пленок.

Получение монокристаллов в твердой фазе

Применение способов, основанных на процессах рекристаллизации, в практике выращивания монокристаллов известно давно. Первые упоминания о получении монокристаллов способом «деформация — отжиг» относятся к 1921 г., когда Карпентер и Илам впервые предложили этот способ для получения монокристаллов и крупнокристаллического алюминия [20]. Несмотря на свой возраст, твердофазные способы выращивания кристаллов широко используются в промышленности. На сегодняшний день это один из оптимально возможных способов получения монокристаллов в виде пластин, ленты и проволоки с жесткими допусками по геометрии, а также монокристаллов с широким интервалом кристаллизации.

Условия, при которых происходит рост монокристаллов в твердой фазе, принципиально отличаются от условий, действующих в процессе роста кристаллов из расплава или пара. В данном случае поверхность растущего кристалла не сталкивается со свободными атомами и молекулами и должна зах-

ватывать частички из прилежащих слоев окружающей матрицы, имеющей кристаллическое строение. В результате рост кристалла происходит путем постепенного перемещения границы зерна между двумя различно ориентированными областями кристаллической решетки [21].

Формирование монокристаллической структуры в твердой фазе связано с преимущественным ростом одного зерна за счет окружающей поликристаллической матрицы. Энергетически такой процесс выгоднее, его движущей силой является уменьшение поверхностной энергии границ зерен вследствие уменьшения их общей протяженности и действия сил поверхностного натяжения [22]. При некоторой определенной температуре амплитуды колебаний атомов увеличиваются настолько, что становится возможным их переход от одного кристалла к другому, то есть происходит перемещение границ зерен.

Процесс формирования монокристаллической структуры при нагревании деформированного до критической степени поликристаллического образца начинается из возникновения зародышей, склонных к дальнейшему росту. Рост зародышей происходит вследствие перехода атомов от деформированных кристаллов к термодинамически более стойким, менее деформированным. Первая стадия рекристаллизации (первичная или рекристаллизация обработки) состоит в замене деформированных зерен новыми недеформированными. В результате второй стадии (собирательная рекристаллизация) растут новые малодеформированные зерна, вступающие в контакт с деформированными. В идеале собирательная рекристаллизация приводит к возникновению стойкой монокристаллической структуры металла. Однако на практике это трудно достижимо. Одной из главных причин торможения роста зерен являются примеси, которые располагаются по их границам [5]. Это требует применения в качестве исходных материалов высокой степени чистоты. Другое направление, обеспечивающее благоприятный рост кристаллов, основано на использовании легирующих микроприсадок [23–29], стимулирующих рост зерен в твердой фазе. Присутствие дозированного количества окиси кальция и марганца тормозит нормальный рост зерна в низкотемпературной области отжига и способствует аномальному его росту в высокотемпературной области [25].

Согласно этим разработкам, из металла матрицы (вольфрам, молибден) с микродобавками СаО и MgO способом порошковой металлургии изготавливаются спеченные заготовки, которые в последующем подвергаются высокотемпературной пластической деформации (прокатке с высокой степенью обжатия) для получения первичной текстуры. Формирование монокристаллической структуры происходит при отжиге образцов в вакууме или водороде в течение нескольких десятков часов при температурах, ниже температуры плавления матричного металла. Имеются информационные сообщения о получении монокристаллических пластин вольфрама

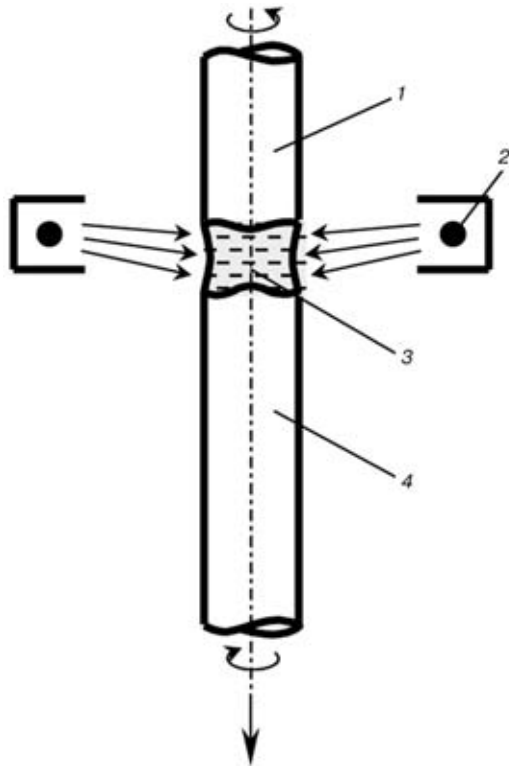


Рис. 2. Схема бестигельной электронно-лучевой зонной плавки: 1 — поликристаллический пруток; 2 — кольцевой катод; 3 — «плавающая» зона; 4 — монокристалл

по данной технологии размером 140×100×60 мм. Монокристаллы, содержащие легирующие микродобавки [24, 27], характеризуются наличием больших внутренних напряжений, в них обычно остаются микрообласти иной ориентации — «паразитные» островковые зерна.

В большинстве способов выращивания кристаллов при нагреве создают температурный градиент [21], наличие которого в процессе роста необходимо для того, чтобы исключить произвольное возникновение зародышей в разных областях образца. Наиболее благоприятные условия для роста обеспечиваются в том случае, когда в горячую зону печи вводят зародыш, который развивается и растет настолько быстро, что поглощает мелкозернистую матрицу до того, как в ней возникнет второй зародыш. Оптимальный градиент и скорость перемещения образца определяются температурной зависимостью скоростей зарождения и роста. Этот вывод основан на том, что количество зерен, которые возникают в образце, часто увеличивается с повышением скорости нагрева.

Как и все существующие методы получения монокристаллов, данный метод имеет свои преимущества и недостатки. К недостаткам можно отнести сложность контроля ориентаций выращиваемого кристалла, ограничение толщины образца, возможность появления в структуре монокристалла «паразитных» островковых зерен размерами от 0,05 до 0,1 мм [28], которые нарушают монокристалличность и ухудшают свойства, усложняют дальнейшую обработку деформацией, являясь центрами зарождения трещин, приводящих к разрушению

кристалла. Основной недостаток — невозможность получения монокристаллов определенной кристаллографической ориентации, поскольку процессы деформации в кристаллах проходят вдоль определенных для каждого типа решетки кристаллографических плоскостей и направлений [30].

Однако способы производства кристаллов в твердом состоянии зачастую являются предпочтительнее других по следующим причинам: они позволяют получать монокристаллы, в которых фазовые превращения происходят между точкой плавления и комнатной температурой; в сочетании с предварительной химической очисткой рекристаллизационный отжиг может обеспечить получение монокристаллов с достаточно совершенной структурой, характеризующейся отсутствием субгранц и относительно равномерной плотностью дислокаций; форма образца может быть более точной, чем при выращивании из расплава, в результате чего в некоторых случаях довольно легко могут быть получены кристаллы в виде тонких листов или проволоки небольшого диаметра (метод Гугера [31]).

Получение монокристаллов тугоплавких металлов способом электронно-лучевой зонной плавки (ЭЛЗП)

Среди жидкофазных способов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов, использующих высококонцентрированные источники нагрева, ЭЛЗП по промышленному применению, количеству публикуемых научных работ, степени изученности занимает одно из первых мест в этой области.

Способ зонной плавки с электронным нагревом имеет ряд преимуществ [32]: высокая удельная концентрация мощности; высокий КПД установок (более 70 %); возможность создания очень узкой зоны нагрева путем фокусирования пучка электронов; возможность перемещения зоны не только в результате механического перемещения образца или излучателя, но также вследствие отклонения потока электронов.

Рост кристаллов в условиях ЭЛЗП происходит в результате процесса направленной кристаллизации медленно перемещаемой узкой зоны расплавленного металла. Чтобы исключить контакт переплавляемого тугоплавкого металла с материалом тигля и оградить его от неизбежного загрязнения, процесс выращивания монокристаллов ведут вертикально расположенном образце узкая расплавленная зона металла, сформированная пучком электронов, удерживается от растекания силами поверхностного натяжения. При этом отношение поверхностного натяжения (в Н/м) к плотности расплава (в кг/м³) должно быть не менее чем 100:1 [12]. Способ позволяет выращивать монокристаллы молибдена и вольфрама цилиндрической формы (при сквозном проплавлении заготовки) диаметром до 25 и 20 мм соответственно.



Установки для зонной плавки с электронным нагревом по типу излучателей электронов разделяют на два основных класса: с кольцевыми излучателями и аксиальными. В установках для вертикальной бестигельной зонной плавки чаще применяют кольцевые излучатели как более экономичные и простые в конструктивном исполнении.

В процессе бестигельной ЭЛЗП возможно интенсивное (взрывное) испарение примесей, которое сопровождается брызгами расплавленного металла. Наряду с этим наблюдается значительное испарение и основного металла [33]. При этом возможно одновременное загрязнение как катода испаряющимися примесями и каплями металла, так и переплавляемого металла материалом катода, в результате чего может возникать нестабильность анодного тока, отрицательно сказывающаяся на качестве выращиваемого кристалла. Чтобы избежать указанного, выполняют специальные конструкции катодного узла с применением экранов и отклоняющих систем. Основными механизмами рафинирования при ЭЛЗП тугоплавких металлов являются испарение примесей и зонная перекристаллизация [34, 35]. Высокая степень очистки достигается многократным перемещением расплавленной зоны вдоль слитка.

Электронная плавка неразрывно связана с наличием вакуума. Опыт показывает, что при работе установок зонной плавки с электронным нагревом остаточное давление в камере должно быть не более $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Как правило, использование масляных вакуумных насосов не обеспечивает получения тугоплавких монокристаллов с низким содержанием углерода. Однако монокристаллы вольфрама [36], выращенные из технического пруткового вольфрама в условиях сверхвысокого вакуума при малом ($6,66 \cdot 10^{-9}$ Па) парциальном давлении углеводородов (применение криогенных конденсационных и сорбционных вакуумных насосов), имели высокую степень чистоты и малую плотность дислокаций порядка $9 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. При зонной плавке практически не удаляются металлические примеси, близкие по упругости пара к основному компоненту, в особенности таких тугоплавких металлов, как ванадий, ниобий, цирконий, малоэффективна очистка от примесей внедрения [34].

Применение комплексных технологий, включающих предварительную глубокую очистку исходных веществ [37, 38] и последующую многократную ЭЛЗП, дает возможность выращивать монокристаллы вольфрама с содержанием молибдена и монокристаллы молибдена с содержанием вольфрама на уровне 1 ppm. Полученные кристаллы характеризуются отношением электросопротивлений $R_{300 \text{ К}}/R_{4,2}$, равным 70000 для вольфрама и 100000 для молибдена. Столь высокие значения относительного остаточного электросопротивления дают основание говорить [39] о структурном совершен-

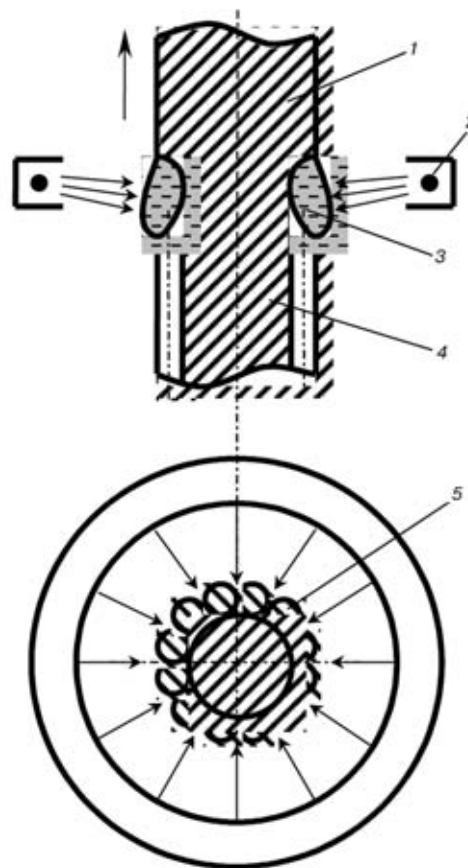


Рис. 3. Схема выращивания монокристаллов способом периферийной электронно-лучевой зонной плавки [32]: 1 — монокристалл; 2 — кольцевой катод; 3 — «плавающая» зона; 4 — монокристаллический стержень-затравка; 5 — пучок переплавляемых прутков

стве полученных монокристаллов. Такое структурное совершенство и высокую чистоту имеют кристаллы небольшого диаметра (5... 10 мм). Обычно выращиваемые ЭЛЗП кристаллы вольфрама характеризуются плотностью дислокаций порядка $10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$ и субструктурой трех масштабных уровней. Основными источниками дислокаций являются высокие термические напряжения, имеющие место как при росте, так и охлаждении монокристаллов.

Кристаллы большего диаметра (до 55 мм) могут быть получены способом периферийной электронно-лучевой зонной плавки [32, 40, 41]. Периферийная зонная плавка дает возможность наращивать дополнительные монокристаллические слои на монокристаллическую затравку слой за слоем без сквозного проплавления затравки (рис. 3). В данном процессе существует высокая доля вероятности появления пор на границе кристалл — наплавленный слой. В приповерхностной области, полученной наращиванием слоев, наблюдается ветвистая субструктура, направленная под углом к поверхности. Кристаллы склонны к растрескиванию при обработке давлением, поскольку имеют большие внутренние напряжения, которые вызваны высокими температурными градиентами в сечении слитка.

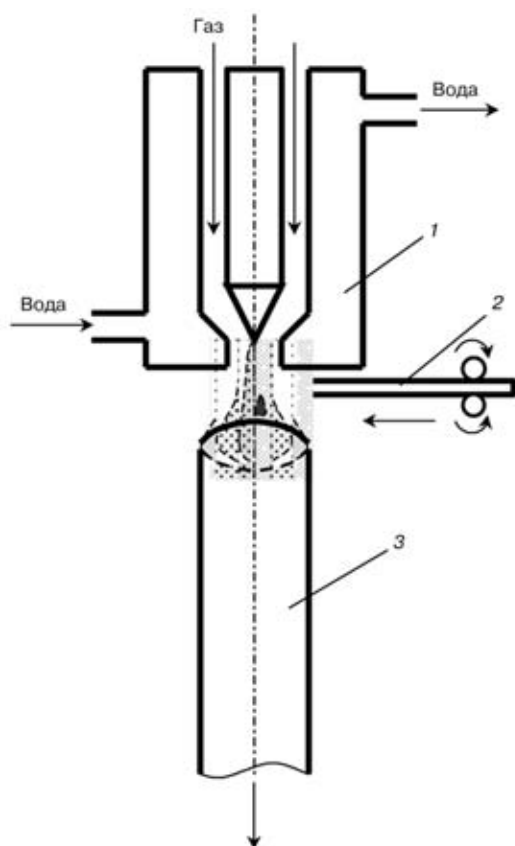


Рис. 4. Схема выращивания монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменно-дугового нагрева [4]: 1 — плазмоторн; 2 — пруток; 3 — кристалл

Получение монокристаллов тугоплавких металлов плазменно-дуговым способом

Выращивание монокристаллов таких тугоплавких металлов, как вольфрам, молибден, тантал и т. п. по классической схеме способа Вернейля [42] было практически нереализуемо. Температуры, достигаемые с помощью газовых горелок и высокочастотных плазмоторнов (максимальная ~ 2800 °С) не обеспечивали расплавления и поддержания указанных металлов в жидком состоянии. Общие тенденции развития плазменной металлургии в середине прошлого века и связанные с ними разработки источников низкотемпературной плазмы большой единичной мощности дали импульс дальнейшему развитию способа Вернейля для получения высокотемпературных металлических кристаллов.

Технология бестигельной плазменно-дуговой капельной плавки (прогресс способа Вернейля) явилась развивающейся альтернативой процессу ЭЛЗП и дала возможность существенно увеличить как геометрические размеры, так и количество геометрических форм выплавляемых кристаллов. Почти одновременно в научно-технической литературе появляются данные о получении тугоплавких металлических кристаллов как отечественными, так и зарубежными учеными [43, 44].

Плазменно-дуговой нагрев применительно к выращиванию монокристаллов тугоплавких металлов позволяет расплавлять и удерживать в жидком сос-

тоянии сравнительно большой объем металла, создать в плавильной камере газовую атмосферу заданного состава и давления, что выгодно отличает его от электронно-лучевой зонной плавки [45].

Мощное развитие плазменно-дуговая технология производства тугоплавких монокристаллов, разработанная учеными ИМЕТ РАН в 1968 г. под руководством Е. М. Савицкого и Г. С. Бурханова, получила в последующие годы. На базе проведенных исследований были созданы лабораторные и промышленные установки плазменно-дугового нагрева, позволяющие выращивать кристаллы как в форме цилиндра, так и в форме труб переменного сечения, небольших пластин. Размеры производимых монокристаллов более чем в два раза превышали размеры кристаллов, полученных обычной ЭЛЗП. Данным способом были выплавлены кристаллы вольфрама и молибдена диаметром 50 и 65 мм соответственно.

В рассматриваемом способе выращивание кристалла начинается с оплавления торцевой поверхности заготовки плазменной струей (рис. 4) [46]. В дальнейшем осуществляется непрерывная подпитка ванны путем боковой подачи прутка и его оплавления в плазменной струе. Одновременно заготовку, расположенную на штоке, перемещают вниз, поддерживая границу жидкой и твердой фаз на постоянном уровне.

В последующем были опробованы технологические схемы, в которых использованы вместо расходуемых прутков тугоплавкие порошкообразные частицы, непосредственно подаваемые в плазменную струю. Вследствие высокой площади реагирования порошкового материала с плазменной дугой более интенсивно протекают процессы рафинирования выращиваемых кристаллов. Также отпадает необходимость в трудоемкой предварительной стадии получения переплавляемых прутков путем спекания штабиков с последующей операцией ротационнойковки [31].

По сравнению с электронно-лучевым плазменно-дуговым способом с использованием в качестве плазмообразующего газа аргона с добавлением гелия обеспечивает более эффективное удаление из вольфрама углерода, кислорода, кремния, фосфора, серы, хрома, марганца, железа, никеля, алюминия и других примесей. Удаление примесей происходит при оплавлении исходной заготовки, из капли расплава и непосредственно из расплава [47]. Содержание углерода в монокристаллах вольфрама не превышает 0,002... 0,005 %.

При выплавке монокристаллов больших размеров необходимо удерживать в жидком состоянии значительные массы металла для непрерывной подпитки кристалла в процессе роста. В данном способе это достигается путем использования плазмоторнов специальной конструкции, которые формируют плазменный поток с температурой в периферийной области, равной температуре кристаллизации металла. Вследствие перегрева центральных областей металлической ванны по отношению к ее краям об-



разуется вогнутый фронт кристаллизации [48], позволяющий удерживать от растекания значительный объем жидкого металла на торце выращиваемого монокристалла. Однако увеличение кривизны формы фронта кристаллизации, с другой стороны, приводит к росту количества образующихся дефектов в твердой фазе вблизи фронта кристаллизации. Кристаллы, выращенные плазменно-дуговым методом, имеют более крупные размеры, характеризуются развитой субструктурой, формирующейся под воздействием неоднородных температурных полей и высоких радиальных и осевых градиентов температур. Средняя плотность дислокаций монокристаллов вольфрама и молибдена находится на уровне $10^6 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Качество боковой поверхности кристаллов существенно зависит от стабилизации электрических параметров плазменного источника нагрева и в ряде случаев является неудовлетворительным, что усложняет последующую обработку кристаллов при пластической деформации (прокатка, волочение и т. п.).

Получение тугоплавких монокристаллов способом плазменно-индукционной зонной плавки

Исходя из приведенного выше можно утверждать, что профилированные монокристаллические заготовки для широкоформатного проката могут быть получены с помощью способов вторичной рекристаллизации либо по технологии плазменно-дуговой капельной плавки. В силу особенностей выращивания тугоплавких монокристаллов указанными способами исходные заготовки не всегда отвечают требованиям по кристаллографической ориентации, степени структурного совершенства и чистоте, предъявляемым условиями процесса прокатки. Наиболее оптимальной формой заготовки для дальнейшей ее прокатки на широкоформатный лист либо фольгу является прямоугольная пластина.

Изготовление изделий из кристаллов с гарантированным сохранением монокристаллическости после значительной пластической деформации и влияния высоких температур есть одна из наиболее важных задач высоких технологий тугоплавких металлов для специальных применений [44]. Авторами этой работы были изготовлены с использованием плазменно-дуговой технологии пригодные для деформации слябы вольфрама размером $9,5 \times 38 \times 305 \text{ мм}$. Существуют также сообщения о получении монокристаллических пластин из молибдена размером $8 \times 75 \times 160 \text{ мм}$ по способу ИМЕТ РАН [4].

В начале 80-х годов прошлого века учеными Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины под руководством Ю. В. Латаша, Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарина была разработана технология получения монокристаллов способом плазменно-индукционной зонной плавки (ПИЗП) [49]. Это был существенный прогресс в области технологий выращивания крупных монокристаллов ту-

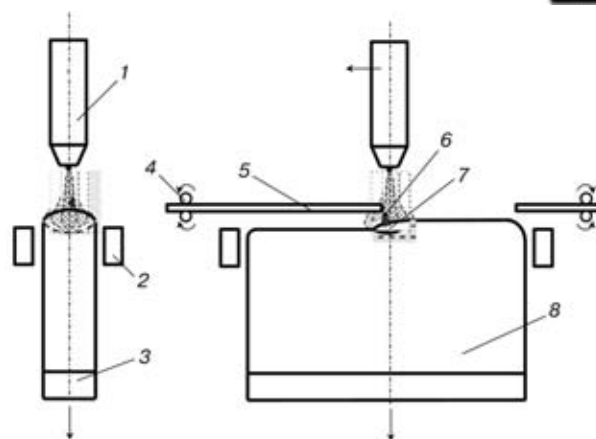


Рис. 5. Схема плазменно-индукционного способа выращивания профилированных монокристаллов тугоплавких металлов ИЭС им. Е. О. Патона [49]: 1 — плазматрон; 2 — индуктор; 3 — затравочный кристалл; 4 — механизм подачи прутка; 5 — пруток; 6 — капля жидкого металла; 7 — ванна жидкого металла; 8 — кристалл

гоплавких металлов. По разработанной технологии были получены ориентированные монокристаллические цилиндрические образцы диаметром более 20 мм, а также пластины размером $20 \times 140 \times 170 \text{ мм}$ из молибдена и вольфрама.

Принципиальное отличие данной технологии от плазменно-дуговой состояло в применении независимого источника индукционного нагрева, выполняющего функции дополнительного обогрева растущего кристалла. Это дало возможность существенно уменьшить температурные градиенты в его сечении и получить монокристаллический слиток, пригодный для дальнейшей деформации без опасения его разрушения.

Процесс выращивания монокристалла состоит в послойном наращивании металла на ориентированную монокристаллическую затравку в условиях обогрева формирующейся части кристалла высокочастотным электромагнитным полем (рис. 5). В качестве плазмообразующего газа используется гелий-аргоновая смесь с содержанием гелия до 70 %. В отличие от плазменно-дуговой технологии при ПИЗП металлическая ванна удерживается от растекания помимо сил поверхностного натяжения также электромагнитным полем ВЧ-индуктора. Регулируемым изменением мощности плазменно-дугового и индукционного источников нагрева в процессе плавки достигается жесткая стабилизация геометрических параметров кристалла, исключая образование грубых поверхностных дефектов (наплывы, проливы), что является важным при последующей его обработке давлением. В данных тепловых условиях ПИЗП формируется близкий к плоскому с незначительно вогнутой центральной частью и выпуклыми краями профиль фронта кристаллизации [50]. При возникновении паразитного кристалла, в результате случайных тепловых флуктуаций в процессе роста монокристалла, данная форма фронта кристаллизации будет не только препятствовать прорастанию дефекта в глубь тела, но



и способствовать выведению его на поверхность слитка. Как и в случае плазменно-дуговой технологии, вследствие наличия контролируемой газовой атмосферы достигается значительное снижение концентрации углерода в монокристаллическом вольфраме (до 0,0005 %). Содержание кислорода находится на уровне 0,0008 %, азота 0,002% [51].

Рентгеновские исследования субструктуры ПИЗП-кристаллов показали, что они являются сплошными монокристаллическими телами с ориентацией граней, которая соответствует заданной затравочными кристаллами с возможным отклонением от оси роста до 3°. Плотность дислокаций составляет $1...5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Предварительные исследования деформированных монокристаллических заготовок показали, что они могут быть использованы для получения профилированного монокристаллического проката тугоплавких металлов [52].

Автоматизация технологического процесса ПИЗП, находящаяся на стадии практической реализации, дает основание рассчитывать на реальное повышение качества готовой монокристаллической продукции и роста производительности процесса.

Из приведенного обзора основных способов производства монокристаллов тугоплавких металлов можно сделать вывод, что наиболее широкое практическое применение имеют способы выращивания кристаллов из твердой и жидкой фаз. Технически сложные и актуальные задачи получения профилированных монокристаллических заготовок и изделий находят наиболее полное и эффективное решение при использовании плазменно-индукционной технологии выращивания тугоплавких монокристаллов Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

1. *Dr. Siegfried Schider*. Hochschmelzede Metalle für High Tech-Anwendungen // Metall: Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft, Metall-Verlag GmbH. — Berlin/Heidenberg, 1988. — Heft 8. — S. 806–808.
2. *Wittenauer J.* Refractory metals 1990: Old challenges, new opportunities // JOM. — 1990. — 42, N 8. — P. 7.
3. *Briant C. L.* Processing refractory metals: The traditional and the novel // JOM. — 1999. — 51, N 4. — P. 28.
4. Плазменное выращивание тугоплавких монокристаллов / Г. С. Бурханов, В. М. Шнищин, В. А. Кузьминцев и др. — М.: Металлургия, 1981. — 200 с.
5. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. — М.: Наука, 1972. — 260 с.
6. *Cahn R. W.* The use of metallic single crystals in metals research: A concise history // Z. Metallkde. — 1999. — 90, N 11. — P. 860.
7. *Осаждение* из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочер. — М.: Атомиздат, 1970. — 471 с.
8. *Бреннер С. С.* Металлы // Теория и практика выращивания монокристаллов. — М.: Металлургия, 1968. — С. 471–485.
9. *Процессы* роста и выращивания монокристаллов / Под ред. Н. Н. Шефталя. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. — 530 с.
10. *Рост* кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов / Под ред. К. Гудмана. — М.: Мир, 1977. — 368 с.
11. *Кристаллизация* тугоплавких металлов из газовой фазы / В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович. — М.: Атомиздат, 1974. — 264 с.
12. *Лякинцев А. П., Бурханов Г. С.* Монокристаллы веществ с металлическим типом связи // Высокочистые вещества. — 1995. — № 1. — С. 5–17.
13. *Евстюхин А. И., Абашии Д. Д., Маслов В. П.* Получение и свойства монокристаллов хрома // Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1973. — С. 25–29.
14. *О получении* монокристаллов ниобия при восстановлении NbCl_5 водородом из паровой фазы / И. В. Петрусевич, В. В. Абрамов, В. И. Фирсов и др. // Там же. — С. 29–33.
15. *Получение* вольфрамовых монокристаллических пластин кристаллизацией из газовой фазы / Ю. И. Сидоров, Г. А. Рымашевский, В. П. Смирнов, В. П. Янчур // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы / Под ред. А. И. Манохина. — М.: Наука, 1987. — С. 79–83.
16. *Морфология* и структура газофазного монокристаллического вольфрама / В. П. Смирнов, В. П. Янчур, Ю. И. Сидоров, Е. К. Лепешенков // Там же. — С. 109–114.
17. *Каретников Д. В., Корюкин В. А., Обрезумов В. П.* Эмиссионные свойства газофазного хлорного вольфрама цилиндрической геометрии // Там же. — С. 154–158.
18. *Reitzenstein W., Weise G.* Die Realstruktur von aus der Gasphase Gewachsen Molybden- und Wolframeinristallen // Journal of Crystal Growth. — 1971. — 9, N 5. — P. 228–237.
19. *Кобяков В. П.* Ограничение осадков вольфрама при газофазной эпитаксии на цилиндрической поверхности подложки $\text{Mo} \langle 111 \rangle$ // Кристаллография. — 1996. — 41, № 3. — С. 552–556.
20. *Горелик С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1978. — 568 с.
21. *Бюрерс В. Г.* Основные представления о рекристаллизации // Теория и практика выращивания монокристаллов. — М.: Металлургия, 1968. — С. 495–543.
22. *Тугоплавкие* металлы и сплавы / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. Б. Поварова и др. — М.: Металлургия, 1986. — 352 с.
23. *Fujii T., Okamoto K.* Effect of dopants on the secondary grain growth in the hot-rolled tungsten sheet // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. — 1989. — 36, N 7. — P. 819–823.
24. *X-ray* characterization of tungsten single crystals growth by secondary recrystallization method / M. Kato, S. Iida, X. Sugita, K. Okamoto // J. Cryst. Growth. — 1991. — 112, N 2/3. — P. 368–372.
25. *Preparation* of large-scale molybdenum single crystals sheet by means of secondary recrystallization / T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka, M. Okada // J. Less-Common Metals. — 1984. — 96, N 1. — P. 297–304.
26. *Takebe K., Fujii T.* Preparation of large-scale molybdenum bicrystals sheet from sheet Mo by means of secondary recrystallization // J. Japan Soc. Powder and Powder Met. — 1989. — 36, N 3. — P. 284–291.
27. *Hiraoka Y., Kuo C. L., Billelo J. C.* Perfection of molybdenum single crystal produced by means secondary recrystallization // J. JIM. — 1989. — 53, N 10. — P. 1077–1078.
28. *Hiraoka Y., Ei-ichi Sukedai.* Room temperature slip in molybdenum bicrystal prepared by means of secondary recrystallization // Z. Metallkde. — 1994. — 85, N 4. — P. 232.
29. *Pat. 4491560 USA.* Int.Cl.³ C22C 27/04; C22F 1/18. Large crystals grains or single crystals of molybdenum and process for production thereof / T. Fujii, Y. Hiraoka, R. Watanabe. — Publ. 07.01.85.
30. *Золотаревский В. С.* Механические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1983. — 352 с.
31. *Смителлс К.* Вольфрам. — М.: Металлургия, 1958. — 414 с.
32. *Ратников Д. Г.* Бестигельная зонная плавка. — М.: Металлургия, 1976. — 224 с.
33. *Монокристаллы* молибдена и вольфрама / И. А. Бродский, В. А. Крохмалев, Е. Е. Петушков и др. — Ташкент: Изд-во «Фан» УзССР, 1973. — 148 с.
34. *Ажава В. М., Ковтун Г. П., Тихинский Г. Ф.* Получение и металлофизика особо чистых металлов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2000. — 22, № 2. — С. 21–35.
35. *Пфани В.* Зонная плавка. — М.: Мир, 1970. — 368 с.
36. *Катрич Н. П., Пугач Г. М., Розенберг Т. Б.* Исследование спектрального состава остаточных газов при выращивании монокристаллов вольфрама в сверхвысоком вакууме // Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1976. — С. 34–39.



37. *Получение* вольфрама особой чистоты / Ч. В. Копецкий, С. В. Плюшева, Л. Ф. Сатункина и др. // *Металлы*. — 1981. — № 2. — С. 59–61.
38. *Применение* метода ионного обмена в технологии получения вольфрама и молибдена высокой чистоты // Г. Л. Клименко, А. А. Блохин, В. Г. Глебовский и др. // Там же. — 2001. — № 3. — С. 49–51.
39. *Структурное* совершенство и остаточное электросопротивление монокристаллов вольфрама / Д. М. Тагирова, В. П. Дякина, В. Е. Старцев, В. О. Есин // *Физика металлов и металловедение*. — 1997. — 83, № 6. — С. 37–47.
40. *Михайлов С. М., Чеченцев В. Н., Шмаков А. М.* Опыт получения беспористых монокристаллов молибдена увеличенного диаметра // *Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов* / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1973. — С. 65–68.
41. *Чернышов А. И., Шишков В. В., Доломанов Л. А.* Изучение субструктуры монокристаллов молибдена увеличенного диаметра // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы* / Под ред. А. И. Манохина. — М.: Наука, 1987. — С. 103–105.
42. *Бауэр В. Х., Филд В. Г.* Метод Вернейля // *Теория и практика выращивания монокристаллов*. — М.: Металлургия, 1968. — С. 471–485.
43. *А. с. 232214 СССР.* Способ получения монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Л. Г. Баранов, Н. Н. Раскатов. — Бюл. изобрет. — 1971. — № 12. — С. 237.
44. *Реймонд Л., Карват Ф.* Листы из монокристаллического вольфрама // *Ракетная техника и космонавтика*. — 1966. — 4, № 5. — С. 161–166.
45. *Исследование* технологических параметров плазменно-индукционной выплавки монокристаллов тугоплавких металлов / М. Л. Жадкевич, В. А. Шаповалов, И. В. Шейко и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 2001. — № 4. — С. 27–31.
46. *Развитие* плазменных методов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. П. Бондаренко и др. // *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений* / Под ред. Н. В. Тинанаева. — М.: Наука, 1977. — С. 5–10.
47. *Десятых Г. Г., Бурханов Г. С.* Высокочистые металлические материалы // *Сб. докл. 7-го Междунар. симп. «Чистые металлы»*. — Харьков, 2001. — С. 6–11.
48. *Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А., Сдобырев В. В.* Влияние некоторых кристаллизационных параметров на совершенство структуры монокристаллов вольфрама, полученных плазменно-дуговым методом // *Высокочистые и монокристаллические металлические материалы* / Под ред. А. И. Манохина. — М.: Наука, 1987. — С. 14–18.
49. *Исследование* процесса выращивания плоских монокристаллов вольфрама и молибдена / В. А. Шаповалов, А. А. Коваленко, Ю. В. Латаш и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1993. — № 1. — С. 79–82.
50. *Рафинирование* вольфрама при плазменно-индукционной выплавке монокристаллов / В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов, В. В. Якуша // *Сб. докл. 8-го Междунар. симп. «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы»*. — Харьков, 2002. — С. 42–44.
51. *Влияние* способов нагрева на форму межфазной границы при выращивании крупных монокристаллов тугоплавких металлов / В. А. Шаповалов, М. Л. Жадкевич, Г. Ф. Торхов и др. // Там же. — С. 48–51.
52. *Шаповалов В. О.* Застосування обробки тиском монокристалів вольфраму для отримання дроту // *Сб. наукових праць «Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні»*. — Краматорськ, 2000. — С. 199–201.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 14.10.2002