

## РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

### РАБОТЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ ННЦ ХФТИ

УДК 542.65

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ



*С.С. Гранкин*

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
г. Харьков*

Рассмотрено влияние условий направленной кристаллизации на формирование структуры материалов. Описаны основные методы выращивания монокристаллов. Показано существенное влияние параметров роста кристаллов (температурного градиента на фронте кристаллизации и скорости перемещения фронта кристаллизации) на тип структуры и морфологию монокристаллических сплавов. Приведены примеры применения метода направленной кристаллизации в опытно-промышленном производстве: изготовление монокристаллических и направленно-кристаллизованных лопаток турбин энергетических установок АЭС и газотурбинных двигателей.

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой практический интерес представляют новые материалы различного назначения: конструкционные, сверхпроводящие и т.п. с повышенным уровнем эксплуатационных свойств [1]. Одним из способов получения таких материалов является метод направленной кристаллизации (НК). Данная технология их получения сравнительно проста и производительна, поскольку процесс НК осуществляется при повышенных скоростях кристаллизации и реально достигаемых в промышленных условиях температурных градиентах [2]. Высокий уровень эксплуатационных свойств НК-материалов обусловлен в значительной степени особенностями микроструктуры, формирующейся в процессе НК: однородной, высокодисперсной и ориентированной вдоль направления теплоотвода.

Важную роль при НК играют физико-химические процессы в расплаве, наличие и распределение различных примесей, особенно вблизи фронта кристаллизации. Вопросы морфологии фронта кристаллизации, перехода одной морфологии фронта кристаллизации к другой, стабильности плоского фронта кристаллизации занимают значительное место в теории и практике роста кристаллов [3]. Большое количество работ в этой области в предыдущие годы было стимулировано важными приложениями в различных областях науки и техники. Используются различные варианты кристаллов: с однородным распределением примеси по сечению слитка (кристаллы для электронной

промышленности, оптические кристаллы), с ячеисто-волоконной субструктурой (конструкционные материалы), и т.п. Субструктура кристаллов в значительной мере определяется морфологией фронта кристаллизации.

В данной работе рассмотрены различные возможности применения метода направленной кристаллизации для получения новых материалов.

#### 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Для реальных металлов, как и для других веществ, ввиду присутствия растворимых примесей существуют условия, при которых НК расплава происходит с потерей морфологической устойчивости плоской межфазной границы. При этом возникает ячеистая структура, которая является важной характеристикой монокристаллических сплавов. Для нахождения предельных условий устойчивости плоской межфазной границы используется количественный критерий Тиллера-Джексона, основанный на теории концентрационного переохлаждения [4]. В зависимости от температурно-кинетических условий кристаллизации и типа примеси ее количество, вызывающее потерю устойчивости плоского фронта кристаллизации, находится в достаточно широком интервале обычно от тысячных долей атомного процента до нескольких процентов.

При выборе оптимального содержания растворимых добавок или оптимальных температурно-кинетических условий кристаллизации при фиксированном составе удается получать монокристаллы достаточно высокой степени структурного совершенства даже при использовании обычных методов выращивания. Эти монокристаллы характеризуются низкой разориентировкой субзерен и относительно низкой плотностью дислокаций. При отклонении содержания примеси как в большую, так и в меньшую сторону структурное совершенство кристалла ухудшается.

Структуру, соответствующую минимуму угла разориентировки субзерен  $\delta$ , называют оптимальной, а принципиальный способ ее достижения путем легирования растворимыми добавками, улучшающими механические и некоторые физические свойства, принципом оптимального легирования металлических монокристаллов [2]. Суть принципа состоит в формировании в процессе направленной кристаллизации хорошо развитой структуры высокоамплитудных ячеек правильной формы, равноосных, обычно гексагональных в поперечном сечении кристалла.

На рис.1 показано схематическое изображение ячеистых выступов, отображающее действительные пропорции оптимальной ячеистой структуры: сплошными жирными линиями показаны следы малоугловых границ (МУГ), а пунктирными линиями - границы ячеистых волокон в кристалле, обычно обогащенные примесями.

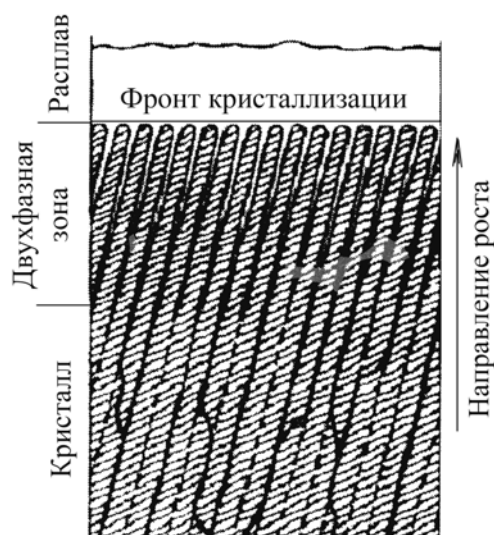


Рис.1. Оптимальная ячеистая морфология межфазной границы и МУГ в растущем кристалле. Схематическое представление продольного сечения

Из рис.1 следует механизм торможения миграции отдельных дислокаций и МУГ в направлении, параллельном межфазной границе, и их слияние друг с другом, приводящее к возрастанию углов разориентировки между

субзернами, к огрублению субструктуры. При наличии оптимальной ячеистой структуры межячеистые впадины являются местами предпочтительного выхода МУГ на межфазную границу. Изменение положения точек выхода и самих границ требует преодоления большого энергетического барьера, связано с увеличением протяженности границ и отрывом от зоны микросегрегации на границе ячеистых волокон.

Признаками оптимальной ячеистой структуры с точки зрения ее влияния на структурное совершенство монокристалла являются: равноосная, близкая к гексагональной форме ячеек в поперечном сечении кристалла.

Оптимальная структура реализуется при определенных значениях функции  $f(C, R, G)$ , характеризующей степень отклонения кристаллизующейся системы от критического условия потери устойчивости плоского фронта кристаллизации [2]. При использовании в качестве меры отклонения от критического условия линейной функции, получаемой из теории концентрационного переохлаждения, эмпирически был определен интервал значений  $f$ , в котором возможно формирование оптимальной структуры ( $f = 10 \dots 30$ ):

$$f = \frac{-mG_c}{G_{жс}} \equiv \frac{-mC(1-k)R}{kDG_{жс}}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация примеси;  $k$  – равновесный коэффициент распределения примеси;  $D$  – коэффициент ее диффузии в расплаве;  $m$  – тангенс наклона линии ликвидуса;  $G_{жс}$  – температурный градиент в расплаве перед фронтом кристаллизации;  $G_c$  – соответствующий концентрационный градиент;  $R$  – скорость перемещения поверхности раздела (кристалл-расплав).

На самом деле ячеистая морфология фронта кристаллизации не является линейной функцией  $R$ ,  $G$  и  $C$ , и линейное описание ее эволюции может служить только грубым приближением. Именно этим в первую очередь обусловлена невысокая определенность количественного критерия.

Но даже при использовании в расчетах абсолютно верных значений физико-химических констант и технологических параметров не следует ожидать точного совпадения значений функций неустойчивости, соответствующих оптимальным структурам, для монокристаллов различных сплавов, выращенных в различных условиях. В отличие от проблемы устойчивости плоской поверхности раздела кристалл-расплав развитие ячеистой морфологии по мере удаления системы от критического условия потери устойчивости еще не имеет приемлемого теоретического описания. Но поскольку двухфазная область в направленно-кристаллизующемся расплаве является открытой системой, существенно отклоняющейся от равновесных условий, следует ожидать, что зависимость ячеистой морфологии от изменения параметров кристаллизации не является линейной

функцией этих параметров, в частности, линейной функцией  $CR/G$ .

В работе [5] была исследована микроструктура слитков эвтектического состава, закристаллизованных с различной скоростью. Характерной особенностью наблюдаемой микроструктуры являлось существование зерен пластинчатой и стержневой морфологии при всех исследуемых скоростях кристаллизации. Причем даже в пределах одного зерна встречаются обе эти формы: так, в зернах стержневой морфологии могут присутствовать отдельные пластины или их скопления, в зернах пластинчатой морфологии - стержни.

Стержни имеют четко выраженную огранку и в поперечнике представляют собой шестиугольники; была замечена также тенденция к ограничению концов пластин (рис.2). С увеличением скорости  $R$  эвтектические зерна измельчаются, число зерен стержневой морфологии уменьшается.

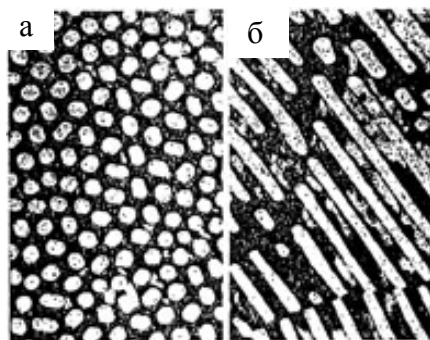


Рис.2. Микроморфология стержневой (а) и пластинчатой (б) структуры,  $\times 1840$ . Поперечные сечения; система  $Fe-Fe_2Nb$ ; скорость кристаллизации 8,8...495 мм/ч [3]

В работе [6] было показано, что с увеличением скорости кристаллизации морфология фронта изменялась последовательно от плоской к ячеистой с вытянутыми ячейками и ячеистой - с гексагональными ячейками.

Таким образом, было определено, что в процессе направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава одновременно формируются микроструктуры двух типов - пластинчатая и стержневая. С увеличением скорости кристаллизации преимущественной становится стержневая морфология [7].

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Направление конвективных потоков в методах Бриджмена и Чохральского имеет вид, представленный на рис.3. На рис.4 приведено соответствующее распределение примесей в зависимости от геометрической формы фронта роста. Видно, что примесь при выпуклом в сторону расплава фронте роста в методе Бриджмена скапливается на периферии монокристалла, в то время как при аналогичной геометрии фронта роста в методе Чохральского - в центре. В случае

вогнутого фронта роста картина обратная, и только в случае плоского фронта распределение примеси не зависит от метода выращивания [8].

## 3. СПОСОБЫ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНИКА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Всю совокупность используемых методов выращивания монокристаллов целесообразно разделить на две группы: с применением тигля и без него. К первой группе следует отнести методы с большой зоной расплава, для удержания которого используется тигель. Ко второй - методы с ограниченной зоной расплава. Величина объема расплава имеет принципиальное значение. Она определяет интенсивность физико-химических процессов высокотемпературной кристаллизации, а также процессы тепло- и массопереноса.

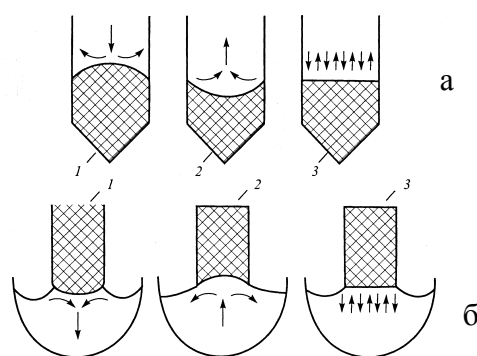


Рис.3. Конвективные потоки в расплаве при выращивании монокристаллов по методу Бриджмена (а) и Чохральского (б) в условиях: 1 - выпуклого, 2 - вогнутого и 3 - плоского фронтов кристаллизации

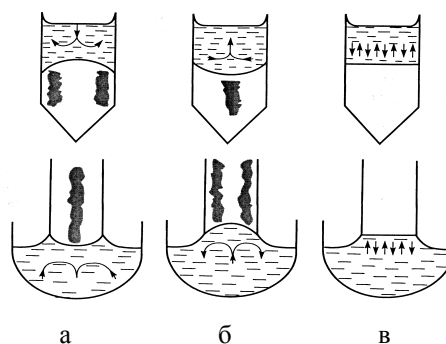


Рис.4. Распределение примесей в зависимости от направления конвективных потоков в случае метода Бриджмена и Чохральского. Формы фронта роста: а - выпуклая; б - вогнутая; в - плоская

В настоящее время наиболее широко используются три основных метода выращивания монокристаллов из расплава: метод Чохральского, в котором монокристалл выращивается без контейнера, метод Бриджмена, в котором выращивание производится в вертикальном

контейнере, и метод Багдасарова – в горизонтальном контейнере.

Метод Чохральского относится к методам с большой зоной расплава, поскольку перед кристаллизацией исходный материал в тигле целиком расплавляется. При этом температура расплава поддерживается постоянной, а выращивание осуществляется за счет вытягивания монокристалла из расплава (рис.5).

Среди преимуществ метода Чохральского следует выделить отсутствие прямого контакта между стенками тигля и растущим монокристаллом, что позволяет избежать критических по величине остаточных напряжений. Кроме того, имеется возможность извлечения монокристалла на любом этапе выращивания, что очень важно при определении условий выращивания монокристаллов; также метод позволяет заведомо задавать геометрическую форму растущего монокристалла путем варьирования температуры расплава и скорости вытягивания [8,9].

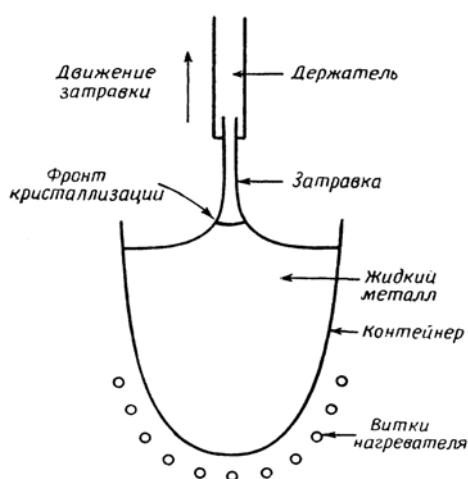


Рис.5. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского

Существенный недостаток метода Чохральского заключается в том, что для его реализации необходим тигель, который является источником примесей.

Благодаря своим преимуществам метод Чохральского получил, пожалуй, более широкое распространение по сравнению с другими методами в области выращивания полупроводниковых монокристаллов.

Метод Бриджмена отличается от метода Чохральского тем, что закристалловывается весь объем расплава, находящегося в цилиндрическом контейнере. Широко применяется для выращивания жаропрочных материалов. Выращивание происходит путем непрерывного перемещения образца в керамической форме в вертикальном кристаллизационном устройстве печи для направленной кристаллизации (рис.6) [10].

Основным преимуществом метода Бриджмена является его техническая простота.

Метод Багдасарова (рис.7) заключается в следующем: в контейнер, имеющий форму лодочки, помещают кристаллизующее вещество, расплавляют его путем перемещения контейнера сквозь зону нагрева и закристалловывают [8]. Для получения строго ориентированного монокристалла в вершину лодочки устанавливают затравку и визуально наблюдают как за моментом затравления, так и за процессом кристаллизации.

Получение монокристаллических материалов с помощью направленной кристаллизации получило большое развитие не только в опытной, но и в промышленной технике.

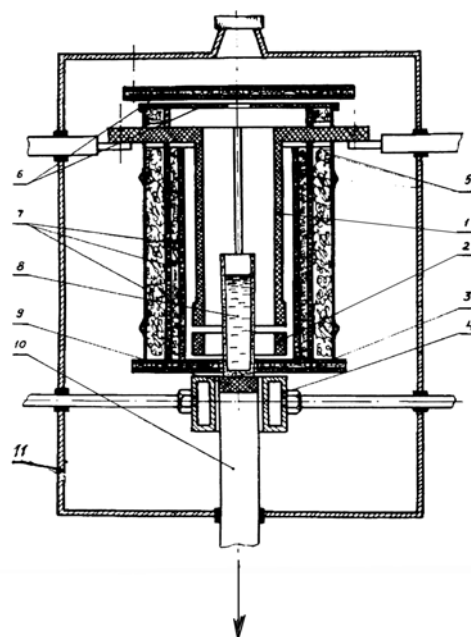


Рис.6. Схема установки для направленной кристаллизации жаропрочных материалов: 1,2 - графитовые нагреватели сопротивления; 3 - нижние тепловые экраны; 4 - кольцевой водоохлаждаемый холодильник; 5 - боковые тепловые экраны; 6 - верхние тепловые экраны; 7 - корпус тепловых экранов; 8 - керамическая форма с расплавом; 9 - графитовая пробка; 10 - водоохлаждаемый шток-кристаллизатор; 11 - корпус вакуумной камеры

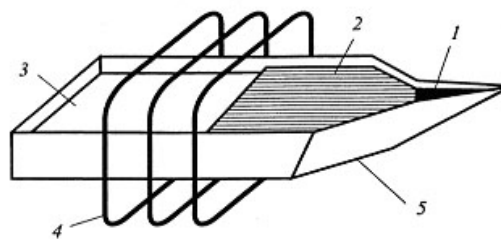


Рис.7. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Багдасарова: 1 – затравка;

2 – монокристалл; 3 – расплав;  
4 – нагреватель; 5 – контейнер

Для реализации метода Чохральского разработано несколько типов кристаллизационных установок. Данные установки оснащены системами автоматического управления; в них, в основном, используется либо высокочастотный, либо омический нагрев. Методом Чохральского были получены перспективные монокристаллы, такие как кремний, германий, корунд и др.

Для реализации метода Багдасарова использовалась модель кристаллизационной установки типа “Сапфир-2МГ” [8].

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Высокоградиентная направленная кристаллизация как самостоятельное научное направление получило широкое развитие во второй половине двадцатого века, что также дало начало развитию новых промышленных технологий. Развитие таких отраслей, как атомная энергетика, аэрокосмическая техника, судостроение и энергетическое машиностроение требует применения новых жаропрочных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Прежде всего это вызвано необходимостью повышения надежности и ресурса работы ответственных изделий атомных реакторов, газотурбинных двигателей (ГТД) и энергетических установок. Создание конструкций, эксплуатирующихся при высоких температурах, предполагает разработку качественно новых материалов, отвечающих комплексу требований по уровню рабочих температур, жаропрочности, ползучести, жаростойкости, термостойкости, малоциклового усталости и прочности. В решении этих проблем большую роль играли и продолжают играть литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе, которые являются основными материалами для изготовления лопаток современных и перспективных ГТД методом точного литья по выплавляемым моделям. Эти сплавы представляют собой сложные многокомпонентные гетерофазные системы, свойства которых определяются рядом термодинамических, кинетических и структурных факторов [11].

Самыми термонагруженными деталями горячего тракта являются рабочие турбинные лопатки, которые работают десятки тысяч часов в широких интервалах температур и напряжений. В настоящее время как в России, Украине, так и за рубежом (США, Англия) при производстве лопаток ГТД широкое применение получил процесс направленной кристаллизации, который позволил существенно повысить служебные характеристики жаропрочных сплавов. Естественным развитием процесса стал способ получения лопаток с монокристаллической структурой, не имеющей

границ зерен, что повышает эксплуатационные характеристики лопаток.

Основными параметрами метода высокоградиентной кристаллизации, которые влияют на формирование структуры монокристаллов жаропрочных сплавов, являются осевой температурный градиент на фронте кристаллизации  $G_T$ , °С/мм и скорость перемещения фронта кристаллизации  $R$ , мм/мин. Отношение величины  $G/R$  определяет тип структуры формирующегося монокристалла, а произведение  $G \cdot R$ , которое имеет размерность скорости охлаждения, °С/мин, определяет дисперсность структурных составляющих сплава.

За рубежом при промышленном производстве лопаток используют метод Бриджмена, в котором процесс направленной кристаллизации осуществляется перемещением керамической формы с расплавом жаропрочного сплава на водоохлаждаемом кристаллизаторе из зоны нагрева в зону охлаждения. Вследствие того, что данный метод предполагает отвод теплоты кристаллизации только за счет радиационного охлаждения, он обеспечивает невысокие температурные градиенты на фронте кристаллизации ( $G = 10$  °С/см) [12].

В России и Украине при производстве лопаток ГТД применяют вакуумные установки УВНК-8П. В этом случае процесс направленной кристаллизации осуществляется путем погружения керамических форм с расплавом в жидкометаллический охладитель в виде расплавленного алюминия. При этом обеспечивается температурный градиент на фронте кристаллизации  $G_T = 100$  °С/см [3].

В настоящее время в ННЦ ХФТИ совместно с Запорожским ОАО “Мотор-Сич” разработана новая высокопроизводительная технология изготовления затравок для выращивания лопаток ГТД с использованием направленной кристаллизации в высоком температурном градиенте ( $G = 200 \dots 250$  °С/см). Данная технология реализована в лабораторной установке, схема которой показана на рис.8 [13].

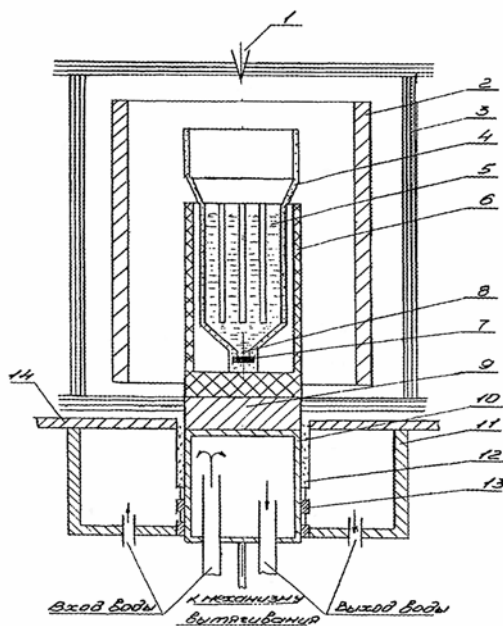


Рис.8. Схема установки для направленной кристаллизации сплава НВ-4:

- 1 - терморезистор; 2 - печь; 3 - экраны; 4 - керамическая форма; 5 - сплав НВ-4; 6 - графитовый тигель; 7 - заправка; 8 - отверстие подвода заправки;  
9 - молибденовый пятак; 10 - водоохлаждаемый шток; 11 - водоохлаждаемый кристаллизатор;  
12 - сплав Ga-In; 13 - уплотнения;  
14 - рабочая камера

Важным элементом технологии является получение монокристаллов заданной ориентации с высоким структурным совершенством, что гарантирует стабильность механических свойств, увеличение ресурса лопаток и открывает новые возможности в области разработки особо жаропрочных сплавов [14-16].

## ВЫВОДЫ

Высокий уровень эксплуатационных свойств НК материалов обусловлен в значительной степени особенностями микроструктуры, формирующейся в процессе НК: однородной, высокодисперсной и ориентированной вдоль направления теплоотвода.

Параметрами роста кристаллов являются градиент температуры на фронте кристаллизации и скорость НК. Они определяют тип, морфологию и структурное совершенство кристалла. Перспективным направлением развития метода НК является повышение градиента температуры на фронте кристаллизации.

Широкое применение метод НК получил при изготовлении монокристаллов для лазерной техники, микроэлектроники и т.п., а также при изготовлении других функциональных материалов современной техники. В настоящее время метод НК находит практическое применение в технологиях производства ответственных деталей ГТД, работающих в экстремальных условиях высоких температур, механических нагрузок и коррозионного воздействия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А.Азаренков, В.Г.Кириченко, С.В.Литовченко и др. Проблемы современного материаловедения. Фундаментальные и прикладные исследования на кафедре материалов реакторостроения ХГУ // *Вісник ХНУ*. 1999, №443, в.2, с.73-76.
2. И.К.Засимчук. Физические условия достижения оптимальной структуры монокристаллов разбавленных металлических сплавов, выращиваемых из расплава // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2001, т.23, №3, с.293-323.
3. В.М.Ажажа, Г.П.Ковтун, А.Н.Ладыгин и др. Микроструктура и свойства монокристаллов никелевого сплава НВ-4. 1. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2002, т.24, №11, с.1525-1536.
4. М.Флемингс. *Процессы затвердевания*. М.: «Мир», 1977, 423с.
5. В.М.Ажажа, А.П.Бердник, А.П.Свинаренко, А.И.Сомов. Направленная кристаллизация и микроструктура эвтектического сплав Fe-Fe<sub>2</sub>Nb // *Физика металлов и металловедение*. 1974, т.38, с.766-771.
6. О.М.Барабаш, В.З.Войнаш. Стабильность плоского фронта кристаллизации сплавов системы Ni-W // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2000, т.22, №2, с.94-98.
7. В.Е.Семененко, Н.Н.Пилипенко. Микроструктура и свойства боридных сплавов никеля с регулярной структурой // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы. Сверхпроводники» (14)*. 2004, №6, с.140-146.
8. Х.С.Багдасаров. *Высокотемпературная кристаллизация из расплава*. М.: «Физматлит», 2004, 160с.
9. У.Вайнгард. *Введение в физику кристаллизации металлов*. М.: «Мир», 1967, 154с.
10. Н.В.Петрушин, Е.В.Монастырская. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // *Материаловедение*. 1998, №5, с.2-10.
11. Е.Н.Каблов. Перспективы и направления развития высокотемпературных материалов для авиационных и стационарных ГТД // *Проблемы современного материаловедения*. 1998, с.10-18.
12. Ю.А.Бондаренко, Е.Н.Каблов, Г.И.Морозова. Влияние высокоградиентной направленной кристаллизации на структуру и фазовый состав жаропрочного сплава типа RENE-N5 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1999, №2, с.15-18.
13. Деклар. пат. Украины на изобретение 49616А. *Способ получения монокристаллических отливок и устройство для его осуществления* / В.М.Ажажа, В.Я.Свердлов, Г.П.Ковтун, Д.Г.Мальхин // Опубл. 16.09.2002.
14. Ю.А.Бондаренко, Е.Н.Каблов. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002, №7, с.20-23.
15. В.Н.Толораия, Н.Г.Орехов, Е.Н.Каблов. Усовершенствованный метод монокристаллического литья турбинных лопаток ГТД и ГТУ // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002, №7, с.11-16.

16. Е.Н.Каблов, В.Н.Толораия, Н.Г.Орехов. лопаток ГТД // *Металловедение и термическая  
Монокристаллические никелевые  
ренийсодержащие сплавы для турбинных  
обработка металлов. 2002, №7, с.7-11.*

### **ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

*С.С. Гранкін*

Розглянуто вплив умов спрямованої кристалізації на формування структури матеріалів. Описані основні методи вирощування монокристалів. Показано суттєвий вплив параметрів росту кристалів (температурного градієнта на фронті кристалізації і швидкості переміщення фронту кристалізації) на тип структури і морфологію монокристалічних сплавів. Приведені приклади застосування методу спрямованої кристалізації у дослідно-промисловому виробництві: виготовлення монокристалічних та спрямовано кристалізованих лопаток для турбін енергетичних установок АЕС та газотурбінних двигунів.

### **APPLICATION OF THE METHOD OF DIRECT SOLIDIFICATION FOR OBTAINING NEW MATERIALS**

*S.S. Grankin*

The influence of the method of direct solidification on the formation of the material structure has been considered. The main methods of single crystal growth have been described. A considerable influence of the crystal growth parameters (temperature gradient at the front of solidification and the speed of moving of the front of solidification) on the type of the structure and morphology of single crystals has been shown. The examples of application of the method of direct solidification in experimental and industrial production are showed: production of directly crystallized blades for turbines of nuclear power plants and gas-turbine engines .