

Член-корреспондент АН СССР Б. А. САХАРОВ, Г. Е. ЧУПРИКОВ,
Е. К. САФРОНОВ, К. И. ЕПИФАНОВА

**ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ,
ИТТРИЯ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

До последнего времени основным способом выращивания монокристаллов редкоземельных металлов (р.з.м.) и иттрия был рекристаллизационный отжиг (¹, ²). Применительно к р.з.м. и иттрию данный метод не позволяет получать крупные монокристаллы, процесс роста их неконтролируем, вследствие чего, как правило, растут кристаллы произвольной кристаллографической ориентации.

Выращивание монокристаллов из расплава дает возможность избежать недостатков указанного метода кристаллизации. Однако осуществление данного процесса при кристаллизации р.з.м. и иттрия сопряжено с определенными трудностями: в первую очередь с наличием у большинства р.з.м. и иттрия полиморфных превращений, а также чрезвычайно большой химической активностью этих элементов при повышенных температурах (¹, ²). Тем не менее первые положительные результаты по получению монокристаллов иттрия методом бестигельной зонной плавки (², ³) дают основание полагать, что метод кристаллизации из расплава может быть применен и для р.з.м.

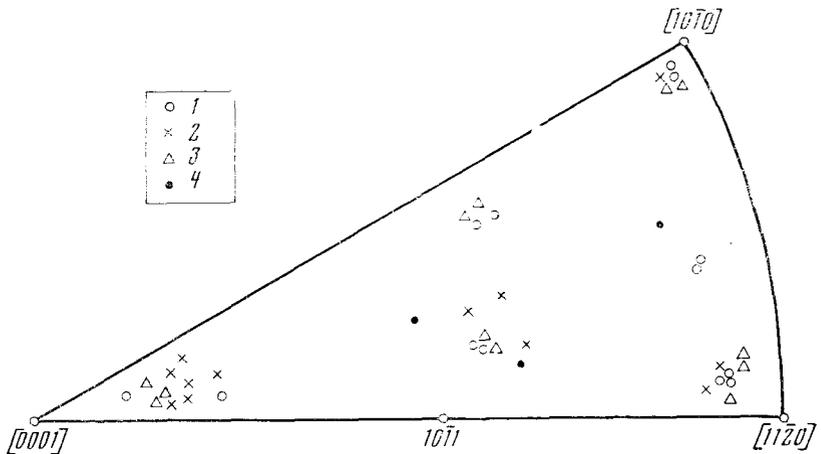


Рис. 1. Кристаллографическая ориентация осей роста некоторых полученных монокристаллов: 1 — тербий, 2 — иттрий, 3 — гадолиний, 4 — неодим

В настоящей работе ставилась задача исследования возможности выращивания из расплава монокристаллов некоторых р.з.м., иттрия, а также монокристаллов сплавов на их основе структуры низкотемпературной модификации.

В качестве объектов исследования были выбраны из р.з.м. тербиевой группы — гадолиний и тербий, элементов цериевой группы — неодим и лантан, а также иттрий.

Выращивание монокристаллов осуществлялось в вакууме (разрежение $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Оценка монокристалльности образцов проводилась по результатам рентгеновского и металлографического исследований. Кристаллографическая ориентация выращенных монокристаллов определялась по серии лауэграмм, снятым с боковой поверхности и с обоих торцов образца.

Предварительные исследования показали, что одним из основных затруднений при выращивании монокристаллов р.з.м. являются присутствующие примеси (и в первую очередь примеси внедрения), которые могут

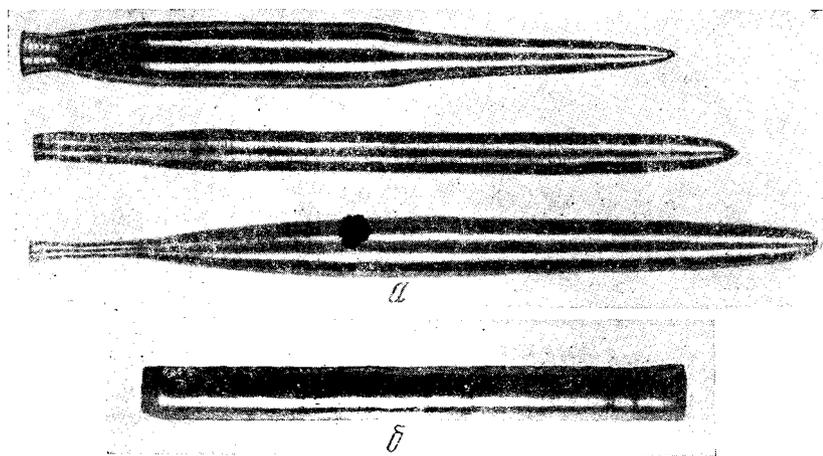


Рис. 2. Внешний вид монокристаллов, выращенных методами Чохральского (а) и бестигельной зонной плавки (б); $0,7 \times$

препятствовать росту кристалла, замедлять скорость вероятного аллотропного превращения, в результате чего в кристаллизующемся образце возможно образование смеси двух или нескольких фаз с различными кристаллическими решетками, либо атомных слоев с особой упаковкой ⁽¹⁾.

Учитывая изложенное, при проведении настоящего исследования особое внимание уделялось созданию условий стерильности выбранных процессов плавления и кристаллизации. Нагрев при бестигельной зонной плавке проводился с использованием высокочастотного электромагнитного поля. Плавление в процессе Чохральского осуществлялось в специально изготовленном химически стойком к р.з.м. и иттрию тигле из тугоплавких материалов.

Применялись исходные металлы максимальной чистоты (с индивидуальным содержанием металлических примесей и сопутствующих р.з.м. меньше $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ вес. % соответственно). Содержание кислорода составляло $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ %, водорода — менее $2 \cdot 10^{-4}$ %, азота $(2-4) \cdot 10^{-3}$ %.

В результате проведенных исследований были выращены крупные монокристаллы гадолиния, тербия, неодима и иттрия структуры низкотемпературной модификации (г.п.у.).

Кристаллографическая ориентация некоторых полученных монокристаллов приведена на рис. 4.

Были проведены исследования по выращиванию монокристаллов гадолиния, тербия и иттрия определенных кристаллографических ориентаций, в качестве которых выбраны главные кристаллографические направления структуры г.п.у.: $[0001]$, $[10\bar{1}0]$, $[11\bar{2}0]$.

Были получены (на соответствующие монокристаллические затравки) монокристаллы данных металлов всех заданных ориентаций, а также ряда промежуточных кристаллографических ориентаций $[10\bar{1}1]$, $[10\bar{1}2]$, $[10\bar{1}3]$ и т. д., расположенных вдоль направления роста. Выращены монокристал-

лы гадолия, тербия и иттрия различных геометрических размеров: диаметром от 1 до 10—12 мм и длиной более 150 мм, а также монокристаллы неодима диаметром 3—4 мм и длиной до 90 мм.

Необходимо отметить, что указанные размеры выращенных кристаллов определяются не возможностями выбранных процессов кристаллизации, а граничными условиями, принятыми в эксперименте.

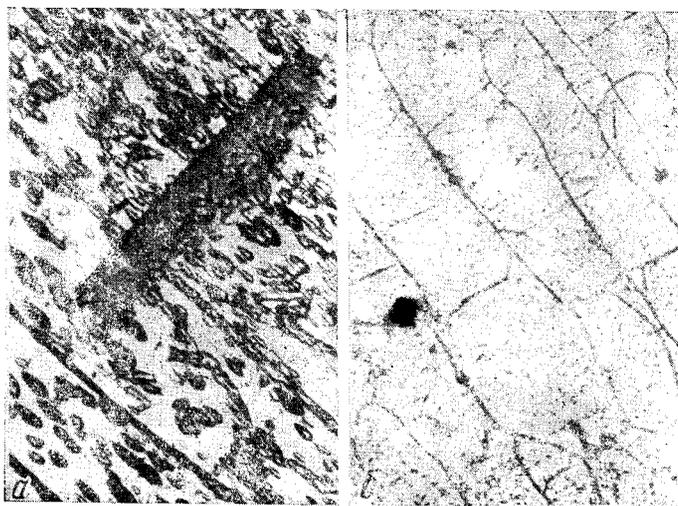


Рис. 3. Субструктура монокристаллов: *a* — итрий (продольное сечение), 1000×; *б* — тербий (поперечное сечение), 200×

На рис. 2 приведен внешний вид некоторых образцов монокристаллов, полученных кристаллизацией из расплава.

Металлографическое и рентгенографическое исследования показывают, что структура выращенных монокристаллов (рис. 3) характеризуется как макромозаичная субструктура. Субзерна обычно вытянуты вдоль направления роста почти на всю длину монокристаллов. Средний поперечник этих субзерен изменяется от 0,5 до 0,08 мм. При этом средний угол дезориентации субзерен составляет $\sim 10' - 25'$ и в значительной степени определяется условиями кристаллизации.

Используя накопленный опыт по выращиванию из расплава монокристаллов указанных р.з.м., получили монокристаллы сплавов (произвольной и заданной кристаллографических ориентаций) на основе гадолия, иттрия и тербия, легированных как иттрием и элементами группы р.з.м. (тербием, гадолинием, гольмием и др.), так и группы железа (железом, никелем, кобальтом) и медью.

Экспериментальное исследование показало, что распределение легирующего примесного элемента (при его исходной концентрации $C_0 \leq \leq 1$ вес. %) по длине выращиваемого из расплава кристалла для случая, когда кристаллизация сопровождается испарением компонентов расплава (т. е. $\alpha_A > 0$, $\alpha_B > 0$), хорошо описывается ранее полученным ⁽⁴⁾ выражением

$$C_{\text{кр}} = kC_0 \left(1 - \frac{\beta\tau}{A_0} - \frac{\alpha_A S\tau}{A_0} \right)^{\rho-1},$$

где

$$\rho = \frac{\alpha_B S + k\beta}{\alpha_A S + \beta}.$$

Выращенные монокристаллы, легированные вышеуказанными элементами, обладают характерным изменением субструктуры, выражающимся.

как правило, в измельчении последней (субструктуры) и увеличении углов разориентации блоков макросубструктуры. Так, в монокристаллах иттрия ориентации оси роста в направлении $[0001]$, легированных гадолинием до 1,5%, субструктура сохраняет полосчатый тип, отличаясь только меньшей протяженностью границ субзерен и большей величиной разориентации элементов субструктуры. Максимальный угол разориентации макроблоков составляет $\sim 2^\circ$. Дальнейшее повышение содержания гадолиния в монокристалле иттрия (до 6% и более) сопровождается появлением стабильных текстурированных блоков. Разориентация соседних блоков не постоянная и меняется от $40'$ до 3° .

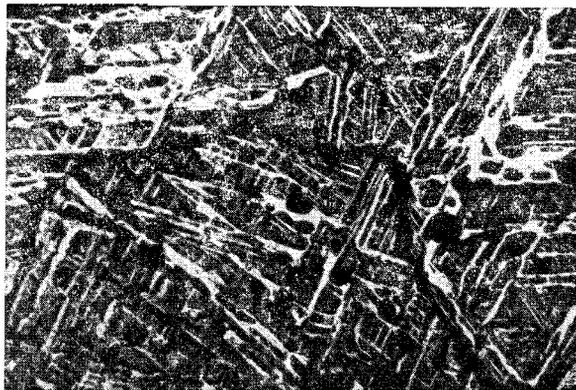


Рис. 4. Микроструктура кристаллизованного из расплава лантана

Как и предполагалось, в процессе кристаллизации лантана из расплава не удалось вырастить монокристаллических образцов. Вероятно, наличие у лантана высокотемпературных полиморфных превращений ⁽¹⁾ не позволяет в данных условиях кристаллизации получать из расплава крупные монокристаллы. В кристаллизованных образцах лантана наблюдается незначительный рост зерен. Зерна имеют вид неправильных шестиугольников (рис. 4). По сравнению с исходным металлом отмечается упорядочение в расположении темной (α -фазы) и белой (β -фазы) составляющих зерен. Количество α - и β -фаз примерно одинаково и соотношение их существенно не меняется по длине образца.

Таким образом, вышеизложенные результаты исследования показывают, что кристаллизацией из расплава можно получать крупные монокристаллы некоторых р.з.м., в частности, монокристаллы гадолиния, тербия, неодима и иттрия, а также монокристаллы сплавов на основе гадолиния, тербия и иттрия.

При этом удастся выращивать монокристаллы как произвольной, так и определенной кристаллографических ориентаций, расположенных вдоль направления теплоотвода.

Характер субструктуры и степень совершенства выращенных монокристаллов р.з.м. и сплавов на их основе определяются условиями кристаллизации, природой и концентрацией легирующего компонента.

В заключение авторы выражают благодарность В. Д. Садовскому за помощь в проведении металлографических исследований.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Поступило
13 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Спеддинг, А. Даан, Редкоземельные металлы, М., 1965. ² В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий, Иттрий, М., 1967. ³ Г. Е. Чуприков, К. И. Епифанова, В сборн. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, 1971, стр. 37. ⁴ Н. М. Демидо, А. Д. Погорелый, Г. Е. Чуприков, Изв. высш. учебн. завед. Цветная металлургия, № 1, 143 (1971).