

УДК 548.55

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ, Н. Н. РАСКАТОВ,
Е. Д. ХАРХАРДИН, В. Н. КРУГЛОВ, Н. И. ПОЛТОРАЦКИЙ,
Г. А. РЫМАШЕВСКИЙ

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЛАВКИ

Выращивание монокристаллов методом плазменно-дуговой плавки освоено сравнительно недавно (1). Однако уже имеется положительный опыт в получении крупных слитков с монокристаллической структурой таких тугоплавких металлов, как рений, тантал, молибден, вольфрам. В последнем случае получены рекордные монокристаллы диаметром до 50 мм и весом более 10 кг (2). Дальнейшее развитие метода предполагает не только повышение совершенства монокристаллов тугоплавких металлов и их геометрических размеров, но и выращивание монокристаллов сплавов тугоплавких металлов и тугоплавких электропроводных соединений таких, как тугоплавкие карбиды.

В настоящей работе метод плазменно-дуговой плавки был применен для выращивания монокристаллов карбида циркония.

В качестве исходного материала использовались прутки карбида циркония (сечением 3×3 мм² и длиной до 100 мм), приготовленные полусухим прессованием с последующим спеканием при 2400°С с двухчасовой выдержкой при этой температуре. Химический состав исходных образцов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходных поликристаллических образцов и полученных монокристаллов карбида циркония

Материал	Размер стержня, мм	Состав, вес. %								Состав	Плотность гидростатическая, г/см ³	Период решетки, Å	Микротвердость, кг/мм ²	
		Zr	Собщ	Своб	W	N	Fe	Si	Ni					O
Исходный образец	$3 \times 3 \times 100$	88,2	10,8	0,1	0,37	0,1	<0,01	<0,01	0,01	0,55	ZrC _{0,928}	6,18	4,696	2500
Монокристалл	$\varnothing = 12$ $l = 71$	89,4	10,1	0,05	0,5	0,023	0,05	<0,01	0,01	0,83	ZrC _{0,860}	6,56	4,694—4,699	2300—2550

Выращивание монокристаллов карбида циркония методом плазменно-дуговой плавки проводилось без затравочных кристаллов. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона и гелия. Плазменная дуга возбуждалась между катодом плазмотрона и вольфрамовой подложкой (анодом), на которую и наплавлялся слиток карбида циркония. Направленная кристаллизация расплавленного карбида циркония осуществлялась за счет отвода тепла преимущественно через слиток и вольфрамовую подложку. Скорость вытягивания слитка из зоны кристаллизации составляла 30 мм/час.

В результате направленной кристаллизации при плазменно-дуговой плавке были получены слитки карбида циркония диаметром 10—12 мм и

длиной 70–80 мм. Начальная часть такого слитка, соприкасавшаяся с вольфрамовой подложкой, состояла из мелких равновесных зерен. По мере удаления от подложки зерна постепенно укрупнялись и вытягивались вдоль оси слитка. На расстоянии 10–15 мм от вольфрамовой подложки большинство из образовавшихся зерен прекращали рост, а росли лишь

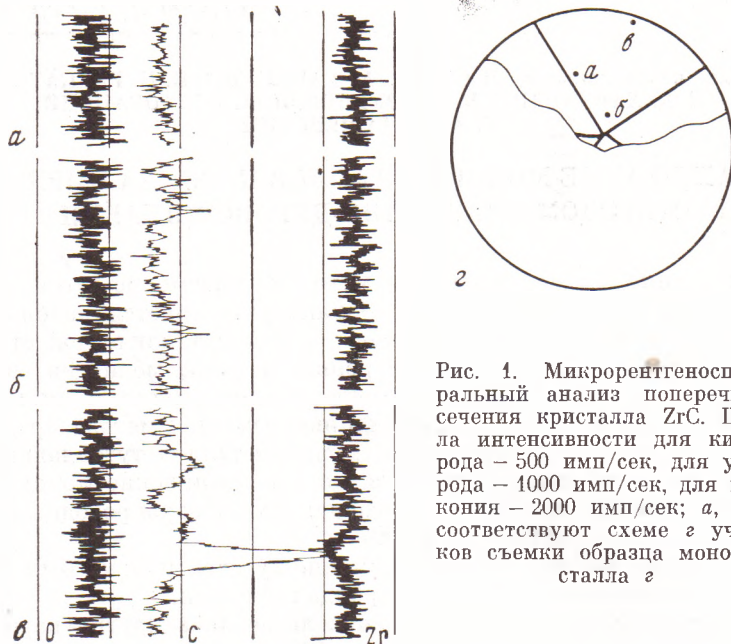


Рис. 1. Микрорентгеноспектральный анализ поперечного сечения кристалла ZrC. Шкала интенсивности для кислорода – 500 имп/сек, для углерода – 1000 имп/сек, для циркония – 2000 имп/сек; а, б, в соответствуют схеме г участков съемки образца монокристалла г

зерна, у которых направление $\langle 100 \rangle$ было близко к геометрической оси слитка, т. е. в большей части слитки, полученные плазменно-дуговой плавкой, состояли из нескольких (3–5) кристаллитов почти треугольной формы в поперечном сечении. Направление роста всех кристаллитов совпадает и близко к кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$. Разориентация соседних кристаллитов происходит из-за их взаимного разворота

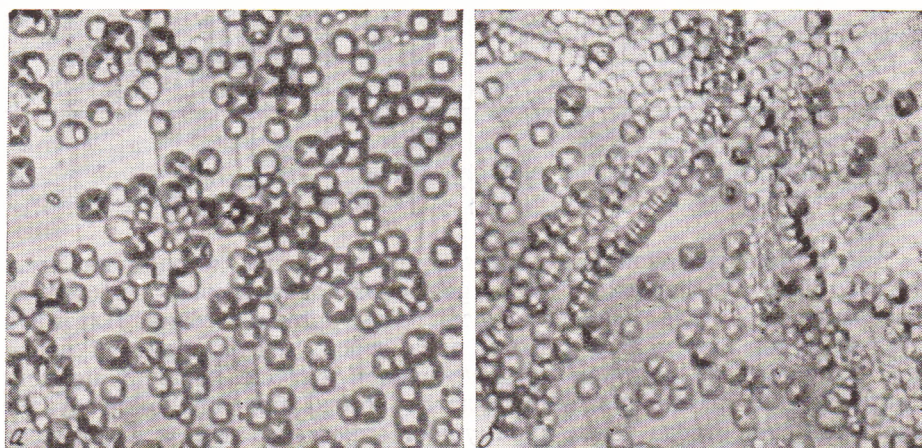


Рис. 2. Дислокационная структура монокристалла ZrC, выявленная методом избирательного травления. Скол по плоскости (001), 1000 \times . Плотность дислокаций $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (а), $6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (б)

вокруг геометрической оси слитка (вокруг направления роста) на угол до нескольких градусов. Наиболее крупные из кристаллитов занимали почти половину поперечного сечения слитка и имели длину 50—60 мм. Как было замечено, такая структура характерна и для слитков вольфрама, полученных направленной кристаллизацией при плазменно-дуговой плавке, и связана, по-видимому, со значительным искривлением фронта кристаллизации в сторону твердой фазы.

Полученные монокристаллы карбида циркония по составу близки к стехиометрическому и соответствуют области гомогенности (³), о чем свидетельствуют результаты анализов и измерения периода решетки, приведенные в табл. 1. Обращает на себя внимание снижение в полученных плазменно-дуговой плавкой монокристаллах связанного и свободного углерода по сравнению с исходными заготовками. В то же время металлографический анализ закристаллизовавшейся в последнюю очередь части монокристалла показал наличие в ней значительного количества второй фазы в виде иглообразных вкраплений графита, что, по-видимому, следует отнести за счет накопления углерода перед фронтом кристаллизации при выращивании монокристаллов карбида циркония. В поперечном сечении полученные монокристаллы, как показали результаты микрорентгеновского анализа, достаточно равномерны по составу (рис. 1).

Из-за наличия значительных осевых и радиальных градиентов температуры в монокристаллах карбида циркония при выращивании методом плазменно-дуговой плавки возникают напряжения, приводящие к появлению большого количества дислокаций. Дислокации распределены неравномерно, их плотность, подсчитанная по ямкам травления для различных участков, колеблется в пределах от $1 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^6$ см⁻² (рис. 2). Как правило, дислокации распределены хаотично, хотя на некоторых участках имеет место выстраивание дислокаций в малоугловые субграницы.

Микротвердость выращенных монокристаллов карбида циркония составляет 2300—2550 кг/мм².

Таким образом, методом плазменно-дуговой плавки могут быть получены достаточно крупные монокристаллы карбида циркония, по составу близкие к стехиометрическому и имеющие достаточно равномерное распределение углерода.

Авторы благодарят Е. В. Борисова и В. П. Максимова за проведенный микрорентгеноспектральный анализ.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., Сборн. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1969, стр. 50. ² Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., Электроника, сер. Металлы, в. 1, 37 (1970). ³ Э. Стормс, Тугоплавкие карбиды, М., 1970, стр. 32.