



УДК 669.187.58

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ПЛОСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКЕ

**В. А. Шаповалов, А. Н. Гниздыло, В. В. Якуша,  
Ю. А. Никитенко, Д. М. Жиров,  
А. В. Гнатушенко, Е. А. Волченков**

Рассмотрены особенности кристаллизационного рафинирования крупных монокристаллов плоской формы. На базе полученных зависимостей с использованием аналитических и численных методов проведен анализ влияния технологических режимов на поведение трудноудаляемых примесей.

Peculiarities of crystallization refining of large single crystals of flat shape are considered. Basing on obtained relationships using analytical and numerical methods, the analysis of effect of technological conditions on behavior of hard-to-remove impurities was made.

**Ключевые слова:** кристаллизационное рафинирование; плоские монокристаллы

Создание и практическое применение качественно новых материалов с особыми физическими свойствами стало возможным во многом благодаря развитию способов очистки материалов. Достигнутые успехи способствовали прогрессу в атомной энергетике, радиоэлектронике, полупроводниковой и космической технике, электротехнике и многих других областях промышленности.

Наряду с полупроводниковыми материалами большой интерес представляют чистые металлы в монокристаллическом состоянии из-за ряда уникальных свойств, проявляющихся у них при высокой степени очистки.

Значительный интерес в последнее время вызывают монокристаллы тугоплавких металлов в связи с наличием у них в чистом состоянии высоких значений технологической пластичности и стойкости в условиях переменных нагрузок и циклических температур, повышенных значений эрозионной стойкости и сопротивления ползучести (особенно при температурах, близких к температуре плавления),

лучшей совместимости с ядерным топливом, значительной стойкости при контакте с расплавами и парами щелочных металлов. Наличие такого комплекса свойств позволяет использовать монокристаллы тугоплавких металлов для изготовления особо ответственных деталей сопел ракетных двигателей, электронно-вакуумных и газоразрядных приборов, аппаратов для превращения тепловой энергии в электрическую, газовых турбин, гироскопов, метрологических и других приборов и устройств.

На протяжении многих десятилетий монокристаллы тугоплавких металлов в основном использовались в качестве материалов для научно-исследовательских работ. Однако в последние годы благодаря совершенствованию способов их получения монокристаллы тугоплавких металлов находят все большее применение в качестве конструкционных и функциональных материалов.

Возможность изготовления крупногабаритных изделий в виде пластин позволяет в значительной мере расширить номенклатуру монокристаллической продукции. В настоящее время разрабатывается оборудование для производства крупных монокри-



таллов тугоплавких металлов большого диаметра в виде круга, труб, тиглей, потребность в которых испытывает ряд областей промышленности, в частности полу-проводниковая, а также новые технологии получения монокристаллов полупроводниковых материалов из многокомпонентных расплавов с использованием щелочных металлов.

Несмотря на большое количество способов получения монокристаллов тугоплавких металлов особо востребованными оказались способы с применением высококонцентрированных источников нагрева — электронно-лучевая зонная плавка (ЭЛЗП), электронно-лучевая плавка (ЭЛП), вакуумно-дуговая плавка (ВДП), плазменно-дуговая плавка (ПДП), которые обеспечивают высокие значения производительности, а также плотности монокристаллических слитков, близкой к теоретической.

Рафинирования металла указанными способами достигают путем комплексного воздействия различных физико-химических процессов. При этом каждый из них отличается индивидуальным набором технологических особенностей, позволяющих воздействовать на удаление определенного вида примесей. Общей чертой приведенных способов является наличие стадии кристаллизационного рафинирования. Некоторые из них позволяют производить многократную зонную очистку, в результате чего достигается высокая степень чистоты металла. Именно благодаря зонной очистке удалось впервые получить крупные высокочистые монокристаллы тугоплавких металлов.

Кристаллизационному рафинированию посвящено большое количество печатных работ, что свидетельствует о значительном интересе к данному вопросу. Однако использование указанных способов для изготовления крупных монокристаллов в связи со сложностью процесса их получения ограничено масштабным фактором. В работах [1–3] описан процесс производства наиболее крупных цилиндрических монокристаллов тугоплавких металлов молибдена и вольфрама диаметром соответственно 60 и 50 мм. Основная проблема при увеличении габаритных размеров монокристаллов заключается в ухудшении условий теплового состояния, что приводит к снижению качества монокристаллической структуры.

Существующее ограничение для большинства способов можно преодолеть в результате использования дополнительных источников нагрева (индукционного, радиационного, светового и др.), что позволит управлять тепловым состоянием слитка и обеспечить благоприятные тепловые условия для формирования монокристаллической структуры. С учетом особенностей указанных способов наиболее рационально использовать плазменно-дуговой источник в комбинации с индукционным нагревом с целью упрощения реализации предлагаемой схемы.

Комбинация плазменно-дугового и индукционного источников нагрева позволяет расширить возможности существующего способа ПДП при полу-

чении крупных монокристаллов, однако такая схема также имеет ограничение по габаритным размерам. Хотя увеличение линейных размеров монокристаллов возможно путем повышения мощности концентрированного источника нагрева, однако не всегда с технологической точки зрения можно (при сохранении нормальных условий формирования монокристаллической структуры) достичь необходимого результата. Особенностью плазменно-дугового источника является наличие высокого температурного градиента, что в сочетании с большой теплопроводностью тугоплавких металлов приводит к снижению интенсивности увеличения диаметра жидкой металлической ванны с повышением мощности нагрева. При этом отмечено возрастание интенсивности динамического воздействия плазменной дуги на поверхность расплава. Поэтому увеличение мощности источника нагрева не всегда может обеспечить достижение необходимого диаметра ванны. Также нужно отметить, что с повышением мощности источника нагрева снижается ресурс катода, увеличивается глубина ванны и кривизна фронта кристаллизации, что вызывает ухудшение качества полученных монокристаллов [4].

Решить данную задачу можно без увеличения мощности основного источника нагрева за счет формирования монокристалла путем наведения локальной металлической ванны и перемещения ее по формируемой поверхности с подпиткой расплавом присадочного материала. Реализация такой схемы обеспечивается сканированием высококонцентрированного потока энергии в результате движения источника нагрева в горизонтальной плоскости с последующим дискретным перемещением механизма вытягивания. При этом схемы могут быть разнообразны в зависимости от требований к профилю монокристалла.

Указанная схема отличается от принятых для выращивания тугоплавких металлических монокристаллов, получаемых бестигельными способами в условиях принудительной направленной кристаллизации (метод Вернейля) и зонной перекристаллизации (метод Пфанна), где фронт кристаллизации перемещается относительно нижней части по мере роста монокристалла, а расплавленная зона занимает весь торец растущей поверхности и прогоняется вдоль выращиваемого слитка.

Внедрение этой схемы в Институте электросварки им. Е. О. Патона позволило разработать способ плазменно-индукционной плавки (ПИП) и создать оборудование для получения крупных профилированных монокристаллов в виде пластин (рис. 1). Особенностью данного оборудования является то, что толщина слитка зависит от диаметра наведенной локальной ванны, а длина — от хода плазменной дуги вдоль наращиваемой поверхности. При этом характеристики оборудования позволяют производить многократную очистку на каждом формируемом слое.

В предложенном способе формирование слитка происходит в результате наращивания слоя на слой, в процессе формирования нового слоя — частичное

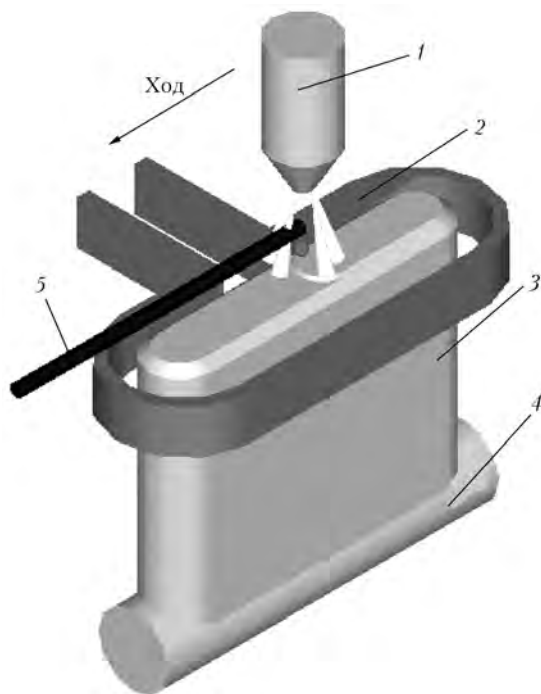


Рис. 1. Схема ПИП: 1 – плазматрон; 2 – индуктор; 3 – монокристалл; 4 – затравочный кристалл; 5 – переплавляемый пруток

проплавление нижележащего слоя, что накладывает особенности на картину концентрационной зависимости примеси в слитке при кристаллизационной очистке.

При выращивании тугоплавких монокристаллов одной из основных задач является исследование возможности очистки от трудноудаляемых примесей при переходе в газовую фазу. К ним можно отнести некоторые примеси внедрения, а также примеси тугоплавких металлов. Важность данного вопроса обусловлена существенным влиянием некоторых примесей на свойства и характеристики монокристаллов из-за низкой их растворимости, что вызывает понижение температуры хрупкого перехода, искажение однородности структуры, увеличение разориентации субзерен и т. п. Удаление таких примесей в результате кристаллизационной очистки зачастую оказывается единственным рациональным способом. Поэтому актуальным является изучение влияния процесса кристаллизации на поведение примесей такого типа при плазменно-индукционной плавке.

Характер поведения примеси в кристалле при кристаллизационной очистке можно установить исходя из теории кристаллизационных процессов. Изучение данного вопроса подробно освещено в работах [5–8].

Согласно классической теории о балансе примеси в жидкой фазе при кристаллизационном процессе решим задачу нахождения концентрационной зависимости примесей по сечению слитка при плазменно-индукционном выращивании плоских тугоплавких монокристаллов с учетом отличительных особенностей предложенной схемы.

Прежде чем перейти к аналитическому представлению, необходимо отметить, что в условиях

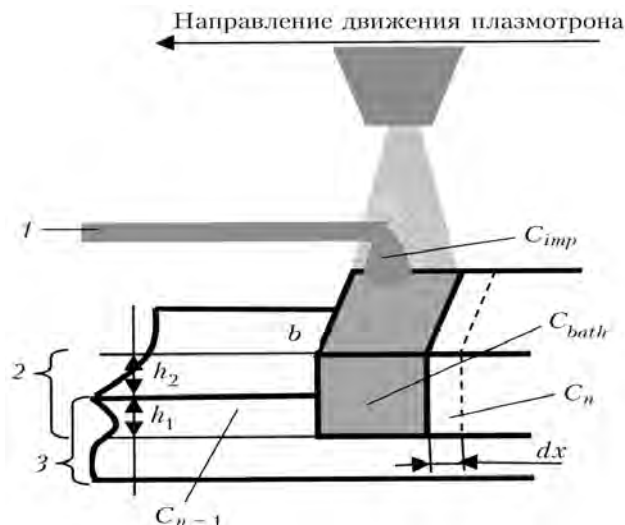


Рис. 2. Графическое представление математической модели: 1 – расходный материал; 2 – наращенный слой; 3 – нижний слой;  $l$  – длина;  $b$  – ширина ванны;  $h_1$  и  $h_2$  – высота соответственно проплавленного и наплавленного слоев

ПИП происходит интенсивное перемешивание жидкого металла. С учетом особенностей процесса сформулируем исходные положения и примем некоторые допущения.

Принимаем пфанновскую систему допущений со следующими пояснениями:

объем ванны жидкого металла и ее геометрия постоянны (допущение выполнимо при условии, что объем жидкой капли, поступающей от присадочного материала, намного меньше объема ванны жидкого металла при достаточно малом промежутке между каплями);

фронт кристаллизации плоский и расположен в вертикальной плоскости, что позволяет пренебречь неравномерным распределением примеси по высоте слоя, обусловленным кривизной фронта кристаллизации (такое допущение позволяет приравнять скорости плазматрона и движения фронта кристаллизации). С учетом наклона фронта кристаллизации к горизонтали, что более приближено к действительности, в такой модели необходимо учитывать вертикальное изменение концентрации примеси в слое, где скорости фронта кристаллизации и плазматрона будут соотноситься как  $v_{f.c} = v_{p.s} \sin \alpha$ ;  $v_{f.c}$  – скорость фронта кристаллизации;  $v_{p.s}$  – скорость плазматрона;  $\alpha$  – угол между плоскостью фронта кристаллизации и горизонталью).

Рассмотрим задачу нахождения концентрационной зависимости примеси в слитке в результате зонной очистки (рис. 2). Для этого составим уравнение баланса примеси в ванне для процесса выращивания плоского монокристалла с учетом принятых допущений. В данном случае в режиме зонной плавки при смещении жидкой металлической ванны на величину  $dx$  изменение концентрации в объеме ванны  $V_{bath} \Delta C_{bath}$  будет зависеть от баланса примеси, поступившей с объемом жидкого металла в виде капли при плавлении пруткового материала  $V_{imp} C_{imp}$ , и примеси, попавшей в ванну с объемом рас-



плавленного нижнего слоя  $V_{n-1}C_{n-1}$ , за исключением примеси, которая перешла из ванны в закристаллизовавшийся объем  $V_nC_n$ . Таким образом,  $C_n = kC_{bath}$ , где  $k$  – коэффициент распределения;  $V_{n-1} = h_1b\Delta x$ ;  $V_{imp} = h_2b\Delta x$ ;  $V_n = (h_1 + h_2)b\Delta x$ ;  $V_{bath} = (h_1 + h_2)bl$ .

Перейдя от конечных приращений к дифференциалам получаем уравнение баланса

$$(h_1 + h_2)ldC_{bath} = h_1C_{n-1}dx + h_2C_{imp}dx - k(h_1 + h_2)C_{bath}dx.$$

После интегрирования и определения постоянной интегрирования уравнение примет вид

$$\ln \frac{\frac{h_1C_{n-1} + h_2C_{imp}}{h_1 + h_2} - kC_{bath}^e}{\frac{h_1C_{n-1} + h_2C_{imp}}{h_1 + h_2} - kC_{bath}^b} = -\frac{k}{l}x,$$

где  $C_{bath}^e, C_{bath}^b$  – соответственно конечная и начальная концентрации примеси в ванне.

Теперь установим концентрационную зависимость примеси в закристаллизовавшейся части слоя и после преобразования с учетом  $C_n = kC_{bath}$  найдем

$$C_n^e = \frac{h_1C_{n-1} + h_2C_{imp}}{h_1 + h_2} (1 - e^{-\frac{k}{l}x}) + C_n^b e^{-\frac{k}{l}x},$$

где высоту наплавляемого слоя лучше выразить через скорость подачи прутка в зону плавления  $v_{rod}$ , его поперечное сечение  $S_{rod}$  и скорость движения плазматрона  $v_{plasm}$

$$h_2 = \frac{S_{rod}}{b} \left( \frac{v_{rod}}{v_{plasm}} + 1 \right).$$

Полученное уравнение описывает концентрационную зависимость примеси в формируемом слое при послойном выращивании монокристалла, однако сам характер поведения примеси в кристалле будет зависеть от организации схемы движения жидкой металлической ванны в каждом слое.

При выращивании плоских монокристаллов целесообразно организовать работу движения плазматрона при следующих возвратно-поступательных схемах:

- 1) формирование слоя происходит как при прямом, так и при обратном ходе;
- 2) с холостым холодным обратным ходом – слой формируется только при прямом ходе, обратный ход служит для возврата плазматрона в исходное положение;
- 3) с горячим обратным ходом – формирование слоя осуществляется только при прямом ходе, при обратном происходит проплавление слоя на высоту сформированного перед этим слоя и проход до возврата плазматрона в исходное положение.

В качестве исходных данных в дальнейших расчетах приняли, что начальное распределение примеси в затравочном кристалле, обычно получаемое

ЭЛЗП, постоянно по длине и значительно меньше содержания примеси в присадочном материале.

Отметим, что концентрация примеси в расплавленном слое затравочного кристалла может задаваться в соответствии с законом распределения согласно технологическому процессу получения затравочного кристалла способом зонной плавки. Содержание примеси в присадочном материале в расчетах принимали постоянным и равным единичному, как и высоту наплавленного и проплавленного слоев.

Для получения картин концентрационной зависимости в кристалле выбрали систему вольфрам–углерод и приняли значение коэффициента распределения  $k$  равным 0,2, рассчитанным при средних значениях диффузии примеси в жидком металле, и толщины диффузионной зоны в условиях плазменного нагрева при скорости движения фронта кристаллизации 5...10 мм/мин. Длинной слитка служила длина реально получаемых кристаллов, которая равнялась 8,5 длины локальной металлической ванны. Все исходные параметры были одинаковыми для всех расчетных схем.

Наращивание первого слоя во всех схемах происходило слева направо (рис. 3, 4). Для графического представления массива данных использовали метод nearest neighbor (по соседним элементам). При расчете концентрационной зависимости примеси слитка твердой фазы, согласно схемам 1-3, использовали приведенные ниже формулы. При этом приняли направление координат совпадающим с движением плазменного источника при каждом проходе. Зависимость концентрации примеси по длине первого слоя во всех схемах вычисляли по формуле

$$C_1 = \frac{h_1C_{n-1} + h_2C_{imp}}{h_1 + h_2} \left( 1 + (k - 1) e^{-\frac{kx}{l}} \right). \quad (1)$$

Далее с целью повышения степени отчистки от примесей в слитке рассмотрим для каждой схемы случай с отбором обогащенного жидкого металла на краях слитка.

На рис. 3, а–в представлены зависимости относительной максимальной концентрации примеси в слое по высоте слитка соответственно для схем 1-3, а также приведены зависимости с отбором обогащенного примесью расплава с левой стороны для схем 1 (рис. 3, з), 3 (рис. 3, ж), а также с правой стороны для схемы 3 (рис. 3, е) и с двух сторон для схем 1 (рис. 3, д), 3 (рис. 3, з) при разных значениях коэффициента распределения и без учета участка с нормальной направленной кристаллизацией, присутствующей в схеме 2. Поэтому максимально достижимая концентрация  $C_{max}$  во всех схемах соответствовала содержанию примеси в прутке.

Из рис. 3 видно, что переходная зона, в которой изменяется максимальная концентрация в слоях по высоте, составляет для большинства схем 3...6 слоев, при этом для всех схем переходная зона увели-

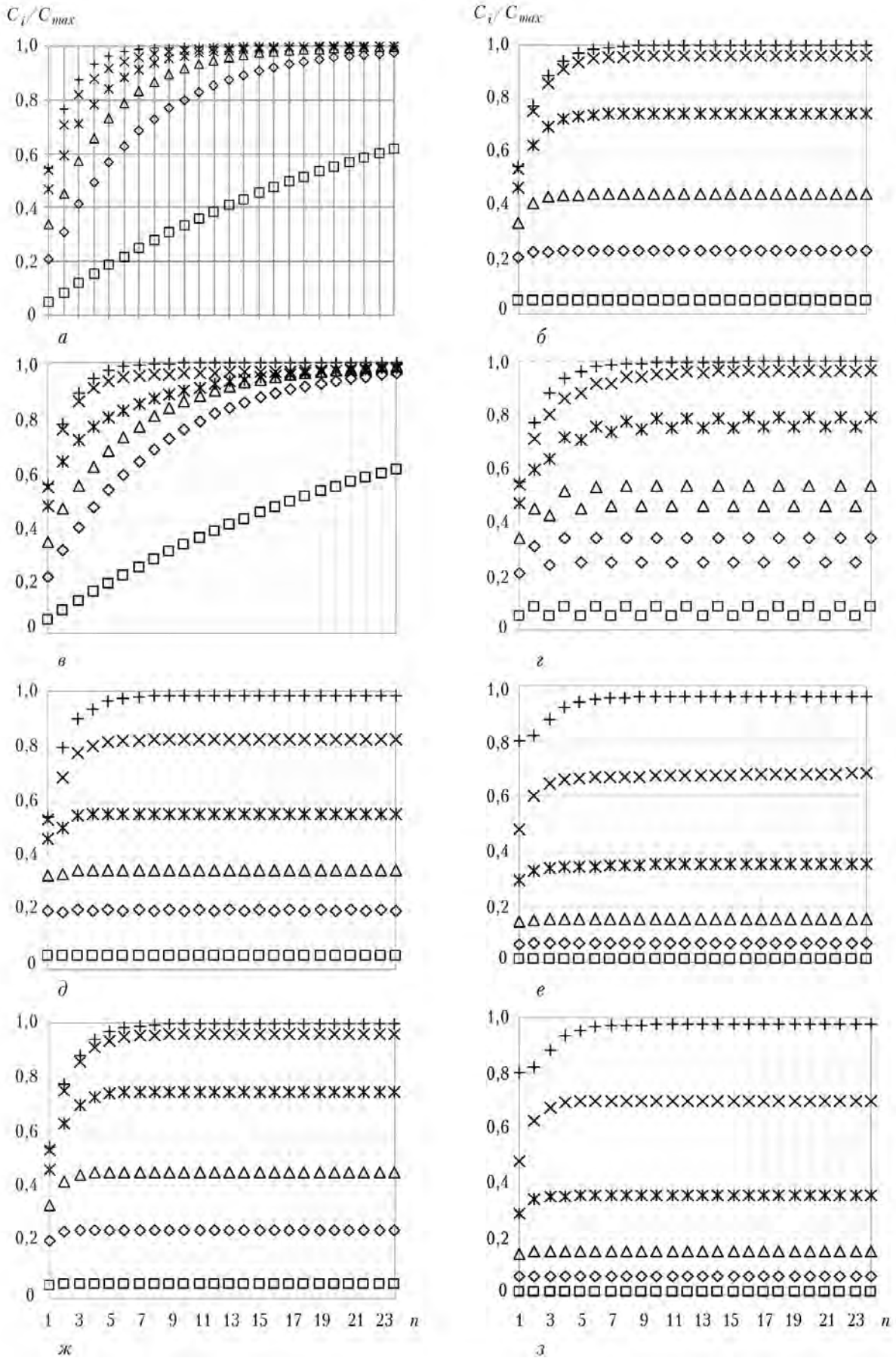


Рис. 3. Зависимости относительной концентрации примеси в слое  $C_i / C_{max}$  от высоты слитка  $n$  в слоях при разных значениях коэффициента распределения; коэффициенты распределения, обозначенные символами  $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\Delta$ ,  $*$ ,  $x$ ,  $+$ , соответственно равны 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80



чивается при повышении коэффициента распределения, кроме представленных на рис. 3, а, в, где отмечена обратная зависимость. Несмотря на удобство представления данных о максимальной концентрации по высоте, такие зависимости не дают общего представления о характере поведения примеси в слитке при кристаллизационной очистке и могут быть использованы лишь для предварительного анализа влияния коэффициента распределения примеси.

Более полную картину поведения примеси при зонной очистке дает анализ зависимостей концентрации в продольном сечении монокристалла, приведенных на рис. 4.

При формировании слитка согласно схеме 1 накопившаяся примесь в жидкой металлической ванне на предыдущем слое переходит к новому, в каждом последующем зависимость концентрации примеси по длине закристаллизовавшейся части слоя вычисляли с использованием уравнения

$$C_{n=i+1} = C_{n-1}^{x_{n-1}=L} e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}=L-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right),$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

Для слоев  $n = i+1$  при  $i = 1, 2, 3$ , где  $C_{n-1}^{x_{n-1}=L}$  — концентрация примеси в ванне на слое  $n-1$  при координате на нижнем слое  $x_{n-1} = L$ ;  $L$  — длина слитка.

Концентрационная зависимость примеси при такой схеме характеризуется выравниванием в твердой фазе по высоте слитка до концентрации в расходуемом материале (рис. 4, а). Использование схемы 1 способствует равномерному распределению концентрации примеси вдоль всего слоя после переходной зоны.

При формировании слитка в соответствии со схемой 2 расчет концентрационной зависимости примеси осуществляется согласно формуле

$$C_{n=i+1} = \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}=x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 + (k-1) e^{-\frac{kx}{l}}\right),$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

где  $C_{n-1}^{x_{n-1}=x_n}$  — концентрация примеси, перешедшая с нижнего слоя при его проплавлении.

При такой схеме примеси в результате зонного рафинирования оттесняются фронтом кристаллизации в одном направлении и, как видно из рис. 4, б, скапливаются у одного края слитка. С точки зрения кристаллизации при такой схеме можно выделить два этапа кристаллизационной очистки — зонную плавку в течение всего периода наращивания слоя, за исключением конечного участка, и нормальную направленную кристаллизацию на конечном участке слоя в результате снижения мощности плазменного источника нагрева до момента исчезновения жидкой фазы. Распределение примеси на конечном участке не показано для удобства сравнительного анализа концентрационной зависимости в кристал-

ле приведенных схем. Такой расчет можно провести по стандартным формулам для нормальной направленной кристаллизации [5, 7].

В действительности реализация схем 1 и 2 на практике сопряжена с некоторыми трудностями, что связано с влиянием капельного переноса на нестациональность движения фронта кристаллизации и объема жидкой металлической ванны. Поэтому для создания условий зонной плавки необходимо соблюдение указанных допущений, что вызывает необходимость в использовании такого способа подачи присадочного материала в жидкую ванну, который вносит минимальное возмущение в процесс зонной плавки. К таким способам относится подача порошкового материала и тонкой проволоки в зону плазменного нагрева, что приближает условия капельного переноса к «ручейковому». Однако их использование связано с рядом недостатков, к которым относят возможность захвата нерасплавленного порошкового материала фронтом кристаллизации, низкую производительность и высокую стоимость материалов.

На практике широко распространена схема подачи пруткового материала, при этом зачастую капля соизмерима с объемом ванны, падение такой капли в жидкую металлическую ванну вызывает изменение ее объема и нарушение диффузионного слоя, что приводит к колебанию значений концентрации примеси по слою. Формирование слитка согласно схеме 3 (рис. 4, в) позволяет за счет бескапельного обратного хода сгладить пиковые концентрации примеси. Согласно данному режиму расчет концентрационной зависимости примеси осуществляется по формулам

$$C_{n=2i} = C_{n-1}^{x_{n-1}=L} e^{-\frac{kx}{l}} + C_{n-1}^{x_{n-1}=L-x_n} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right),$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

$$C_{n=2i+1} = C_{n-1}^{x_{n-1}=L} e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}=L-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right),$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

При этом картина распределения примеси в сравнении со схемой 1 характеризуется большей переходной областью выравнивания концентрации примеси в слитке по высоте с более плавными переходами от слоя к слою. Такое распределение благоприятнее с точки зрения снижения плотности дефектов, связанных с неоднородностью распределения примеси.

Как видно из картин концентрационной зависимости в слитке, представленных на рис. 4, а-в, в соответствии со схемами 1-3 в процессе наращивания каждого слоя в ванне происходит накопление примеси. Поэтому с целью повышения степени рафинирования целесообразно производить отбор

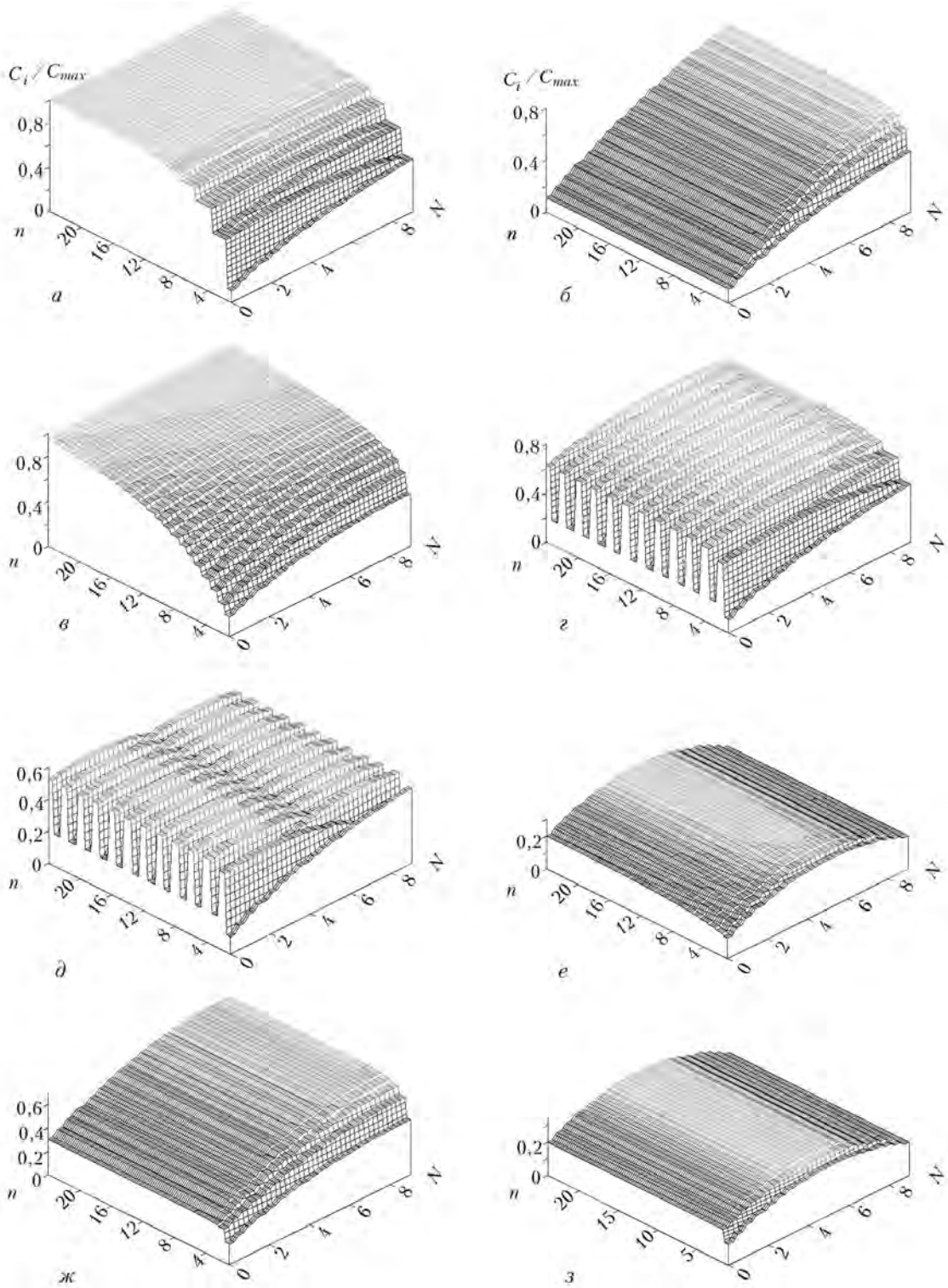


Рис. 4. Распределение примеси в монокристалле для приведенных схем организации движения локальной металлической ванны по торцу наращиваемой поверхности кристалла;  $C_i$  — значение локальной концентрации;  $N$  — длина слитков в зонах

расплавленного металла, обогащенного примесью, в зонах с максимальной концентрацией или проводить этап рафинирующего воздействия с применением обработки расплава активными газами или компонентами. Последующие расчеты будут выполнены с учетом отбора жидкой фазы в момент, когда ванна достигает краев слитка.

При расчете концентрационной зависимости примеси на новом слое после отбора расплава, обогащенного примесью, начальная концентрация в ванне будет соответствовать концентрации примеси в присадочном материале, поскольку восполнение отобранной жидкости осуществляется в результате подпитки присадочного материала. В этом случае



интерес вызывают схемы 1 и 3, при которых накопившаяся примесь переходит в новый слой.

Рассмотрим сначала схему 1, когда отбор расплава, обогащенного примесью, проводится в начале каждого слоя (рис. 4, з),

$$C_{n=2i} = C_{n-1}^{x_{n-1}} = l e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

и с двух сторон (рис. 4, д)

$$C_{n=2i+1} = C_{imp} e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right);$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

$$C_{n=i+1} = C_{imp} e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

согласно расчетным формулам.

Обе эти схемы характеризуются скажностью по примеси между  $C_{max}$  и  $C_{min}$  на краях кристалла, отношение которых может достигать величины  $1/k$  для  $k < 1$  и  $k$  при  $k > 1$ . Как следует из картины концентрационной зависимости (рис. 4, з, д), проведение процесса в таком режиме позволяет снизить максимальную концентрацию примеси в слитке на 20... 25 и 35... 40 % в сравнении со схемой без отбора примеси. Недостатком такой схемы являются высокие значения примеси на краях слитка, а поскольку эта область характеризуется значительными циклическими перепадами температур, то сочетание указанных факторов может приводить к ухудшению монокристаллической структуры по сравнению со средней частью слитка.

Схема 3 характеризуется тем, что благодаря горячему обратному ходу без наплавления происходит более равномерное распределение примеси в слое, что способствует снижению концентрации на краях кристалла.

Рассмотрим третий случай с отбором расплава, обогащенного примесью, с правой (рис. 4, е) и левой сторон (рис. 4, ж)

$$C_{n=2i} = C_{imp} e^{-\frac{kx}{l}} + C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right);$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

$$C_{n=2i+1} = C_{n-1}^{x_{n-1}} = L e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

$$C_{n=2i} = C_{n-1}^{x_{n-1}} = L e^{-\frac{kx}{l}} + C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right);$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

$$C_{n=2i+1} = C_{imp} e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right),$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

с двух сторон одновременно (рис. 4, з)

$$C_{n=2i} = C_{imp} e^{-\frac{kx}{l}} + C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right);$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

$$C_{n=2i+1} = C_{imp} e^{-\frac{kx}{l}} + \frac{h_1 C_{n-1}^{x_{n-1}} = L^{-x_n} + h_2 C_{imp}}{h_1 + h_2} \left(1 - e^{-\frac{kx}{l}}\right)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

согласно расчетным формулам.

Анализ картины концентрационной зависимости, приведенной на рис. 4, ж, показывает, что при реализации данной схемы возможно снижение максимальной концентрации примеси на 30... 40 %, в сравнении со схемой без отбора жидкости (рис. 4, в). Отбор примеси с правой стороны (рис. 4, е) способствует лучшим результатам, при этом максимальная концентрация снижается в 3-4 раза. Различия концентрационных картин, приведенных на рис. 4, е, ж, состоят в том, что в первом случае отбор обогащенного расплава осуществляется при достижении в ванне большей концентрации в отличие от второго, где концентрация снижается в жидкой ванне по мере приближения ее к краю за счет более чистых от примеси нижних слоев. Отбор с двух сторон (рис. 4, з) не дает значительных результатов в сравнении со схемой, показанной на рис. 4, е, что свидетельствует о сравнительно большом отличии содержания примеси между отбираемыми порциями расплава в предыдущих случаях. Зафиксированная ступенька примеси с левой стороны (рис. 4, ж, з), отсутствующая на рис. 4, е, показывает, что в отобранном расплаве содержание примеси меньше, чем в прутковом, которым восполняется отобранный объем. Таким образом, схема на рис. 4, е является более рациональной с позиции максимально достижимой чистоты по примесям и благоприятного распределения концентрационной зависимости, при этом она более экономична по затратам материалов.

При анализе схем не рассмотрены случаи с многократной зонной очисткой в каждом слое, проведение которой позволит достичь более высокой степени чистоты по примесям и снизить их максимальную концентрацию в слитке. Наиболее рациональная схема для многократной зонной очистки на каждом слое соответствует схеме 2 с периодическим отбором обогащенного расплава в конце прохода с целью предотвращения эффекта обратного отражения примеси.

### Выводы

1. Получено аналитическое решение кристаллизационной очистки в слое при послойном выращи-





вании плоских тугоплавких монокристаллов способом ПИП.

2. На основе численного метода получены данные кристаллизационной очистки в плоских тугоплавких монокристаллах при послойном выращивании для разных схем организации движения жидкой ванны по торцу наращиваемой поверхности.

3. Проведен сравнительный анализ предложенных схем, показаны их преимущества и недостатки на основании картин концентрационной зависимости и эффективности очистки от примесей в продольном сечении слитка.

1. *Применение* плазменного процесса для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов и др. // Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств. — М.: Наука, 1976. — С. 5–10.
2. *Михайлов С. М., Чеченцев В. Н., Шмаков А. М.* Опыт получения беспористых монокристаллов молибдена увеличенного диаметра // Выращивание монокристаллов ту-

гоплавких и редких металлов / Под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Наука, 1973. — С. 65–68.

3. *Бурханов Г. С., Девятых Г. Г.* Высококачественные тугоплавкие и редкие металлы. — М.: Наука, 1993. — 223 с.
4. *Есин В. О., Белова Н. В.* Особенности субструктуры монокристаллов ниобия, обусловленные неоднородностью кривизны поверхности фронта кристаллизации // Металлические монокристаллы. Получение и исследование свойств. — М.: Наука, 1976. — С. 45–51.
5. *Тихинский Г. Ф., Ковтун Г. П., Ажажа В. М.* Получение сверхчистых редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 160 с.
6. *Лакомский В. И.* Плазменно-дуговой переплав. — Киев: Техніка, 1974. — 336 с.
7. *Вигдорович В. Н.* Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. — М.: Металлургия, 1969. — 296 с.
8. *Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Шулов В. А.* Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов: Учеб. пособ. для вузов. — М. Энергоатомиздат, 1983. — 144 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
НТУУ «Киевский политехнический институт»

Поступила 17.04.2012

[www.metalinfo.ru/ru/news/55458](http://www.metalinfo.ru/ru/news/55458)

09.04.2012

## ВСМПО и Boeing расширяют долгосрочное соглашение



Корпорация ВСМПО – АВИСМА (ВСМПО) объявила, что договорилась с компанией «Боинг» (Boeing) на изменение существующего долгосрочного контракта на поставку титановой продукции завода, обеспечивающего трехлетнее продление срока контракта до конца декабря 2018 года.

В соответствии с измененным договором, ВСМПО будет продолжать снабжать ежегодно компанию «Боинг» и ее поставщиков согласованным минимальным количеством титановой продукции завода, необходимым компании «Боинг» для производства гражданских самолетов. Кроме того, в рамках согласованного ранее отдельного контракта, действие которого истекает в конце декабря 2015 г., ВСМПО будет продолжать поставлять штамповки, изготовленные в закрытом штампе, компании «Боинг» и ее партнерам для всех гражданских программ компании «Боинг», за исключением 747. Ural Boeing Manufacturing, совместное предприятие ВСМПО и «Боинг», займется механической обработкой значительного количества этих поковок для проекта 787 на своей производственной площадке, расположенной в г. Верхняя Салда.

По словам Михаила Воеводина, генерального директора ВСМПО, «Продление контракта является отражением долгосрочных отношений ВСМПО и «Боинг» — «Наша компания третье десятилетие тесно сотрудничает с «Боинг» по оказанию улучшающегося уровня поддержки, технологий и услуг для подразделения «Боинг», производящего гражданские самолеты, и мы надеемся на поддержку и сотрудничество с ними при значительном увеличении темпов производства в ближайшие годы».

ВСМПО будет обеспечивать сервисное обслуживание этих контрактов, в том числе логистику, резку на краты, доставку точно в срок посредством своей сети торговых представительств, расположенных в Соединенных Штатах, Великобритании, Германии и Китае.

ОАО Корпорация ВСМПО-АВИСМА, штаб-квартира в г. Верхняя Салда, Свердловская область, Россия, является крупнейшим в мире производителем продукции из титановых сплавов. Корпорация глубоко интегрирована в мировую аэрокосмическую промышленность, и для многих компаний является основным стратегическим поставщиком продукции из титана. Титановая губка, очищенная на АВИСМА, используется на ВСМПО в производстве продукции с высокой добавочной стоимостью, такой как билеты, прутки, плиты и листы и далее по производственной цепочке — штамповки и механически обработанные полнотелые детали.