



Использование процесса направленной
кристаллизации при получении материалов
для электроники, электротехники,
приборостроения

Ю.А. Бондаренко

Ноябрь 1996

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в
журнале «Материаловедение», № 4, 1997 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Использование процесса направленной кристаллизации при получении материалов для электроники, электротехники, приборостроения

Ю.А. Бондаренко

Всероссийский институт авиационных материалов

Процесс направленной кристаллизации нашел широкое применение в современной промышленности при получении полупроводниковых монокристаллов (Si, Ge, GaAs, ZnSb и т.д.) для электроники, а также при получении литых рабочих лопаток газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов для авиации, в судостроении и энергетике.

Из множества методов направленной кристаллизации наибольшее применение в промышленности получили метод Бриджмена (при получении рабочих лопаток ГТД) и метод Чохральского (при получении полупроводниковых материалов). Схемы методов приведены на рис. 1.

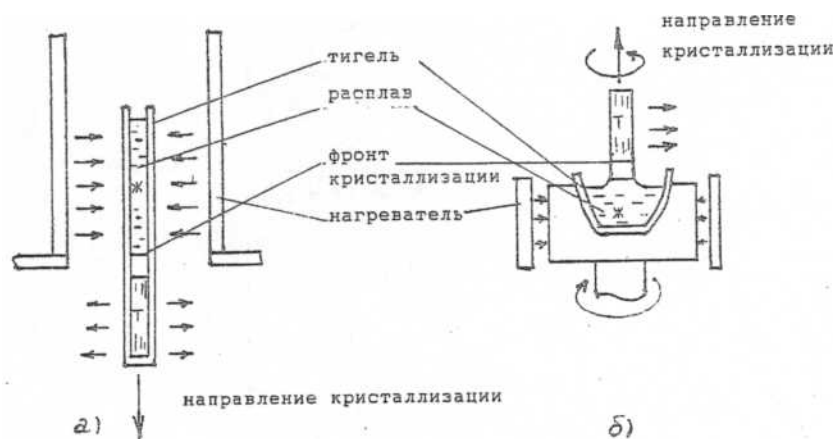


Рисунок 1. Схемы методов направленной кристаллизации:
а – Бриджмена; б – Чохральского

Общей особенностью указанных методов направленной кристаллизации является отвод тепла излучением, что не может обеспечить высокий температурный градиент на фронте кристаллизации. Экспериментальные исследования тепловых условий указанных процессов направленной кристаллизации, проведенных с помощью вращаемых в слиток термопар,

показали, что значения температурного градиента на фронте кристаллизации для метода Бриджмена $G_L \cong 10-30$ К/см, для метода Чохральского $G_L \cong 5-10$ К/см.

Невысокий температурный градиент на фронте кристаллизации и, соответственно, низкая скорость охлаждения при использовании метода Бриджмена для получения лопаток ГТД из жаропрочных сплавов (со сложным легированием Ni, Co, W, Ti, Al, C..., более 10 элементов) обеспечивает получение литой структуры с крупными выделениями упрочняющих фаз, значительный размер дендритов, микропористость и сегрегацию элементов сплава.

Проблема улучшения структуры жаропрочных сплавов и, соответственно, повышения уровня свойств решается путем повышения температурного градиента.

При получении в промышленности монокристаллов полупроводников (Ge, Si) нет необходимости повышать температурный градиент, т. к. при использовании метода Чохральского это приводит к повышению термических напряжений, росту количества дислокаций, появлению ростовых дефектов.

Однако существует целый класс материалов, могущих найти широкое применение в электронной, электротехнической промышленности, приборостроении, с уникальными физическими свойствами – эвтектические сплавы, у которых в условиях однонаправленного теплоотвода эвтектические фазы растут из расплава, одновременно образуя структуру геометрически правильного строения (рис. 2). Однако формирование подобной композиционной структуры возможно лишь в условиях плоского фронта роста эвтектических фаз. Общий вид уравнения, определяющего условие сохранения устойчивости плоского фронта при кристаллизации двухфазных сплавов, следующий:

$$G_L/R \geq \Delta T/D_L, \quad (1)$$

где G_L – температурный градиент в жидкости; R – скорость кристаллизации; ΔT – интервал кристаллизации сплава; D_L – коэффициент диффузии в жидкости сплава.

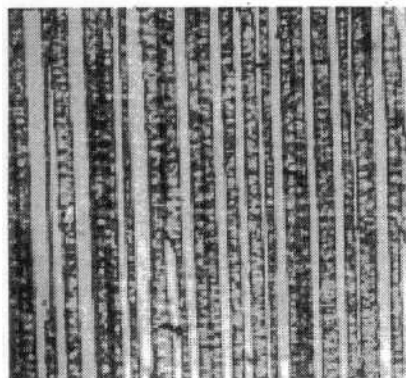


Рисунок 2. Структура эвтектического композита, полученного методом направленной кристаллизации

Отсюда видно, что для сохранения плоского фронта роста, обеспечивающего получение композиционной структуры в эвтектических сплавах, необходимо, чтобы правая часть уравнения (1), зависящая от условий направленной кристаллизации, была больше левой, определяемой характеристиками сплава, т. е. необходимо иметь высокий температурный градиент. Можно уменьшать скорость кристаллизации, но эта характеристика связана с шириной волокон или пластин композита $\lambda=R^{-(0,3\dots0,5)}$, т. е. чем выше скорость, тем тоньше и регулярней структура, кроме того, при малых скоростях кристаллизации формируется структура не композита, а грубого конгломерата.

В настоящее время известны многие возможные объекты применения эвтектических композитов, в частности эвтектический композит ZnSb–NiSb используется в малогабаритных измерителях напряженности магнитного поля, бесконтактных переключателях, в детекторах инфракрасного излучения и др. Возможно применение эвтектических композитов на основе меди и алюминия (Al–Al₃Ni, Al–Al₄La и Cu–Cu₂O, Cu–Cu, ZrSi) в качестве токонесущих элементов, работающих в условиях воздействия значительных механических напряжений.

Весьма интересны оптические свойства эвтектических композитов (ZnSb–CrSb, NaCl–NaF).

Практический интерес представляют магнитомягкие композиции, состоящие из параллельных рядов ферромагнитных стержней (Co–Y₂Co₁₇, Sm₂Co₁₇–Co, Co–CoSb, Sb–MnSb, Bi–Co, FeS–Fe).

Интерес к магнитомягким эвтектическим композициям определяется их высокой термической стабильностью и жаропрочностью (Co–Co₃Nb, Co(Fe)–Co₃Nb). Очень перспективны при высоких температурах композиции (Co, Fe, Ni) NbC и (Co, Fe, Ni) TaC. Их структура представляет собой матрицу на основе сплавов Co, Fe, Ni, упрочненных волокнами NbC (рис. 3). Вследствие этого композит обладает высокой пластичностью и прочностью.

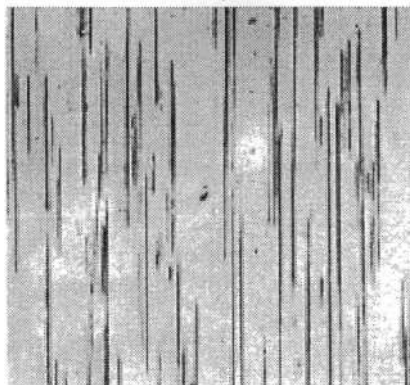


Рисунок 3. Структура сплавов Co–Fe–Ni, упрочненных волокнами NbC

Интересную область применения представляют многоигольчатые холодные эмиттеры, которые могут быть получены из волокнистых эвтектических композитов путем избирательного травливания матрицы или волокна Ni, Al, Mo...

Возможно получение фильтров с высокой плотностью отверстий (10^7 – 10^8 отверстий/см, диаметр ~0,5 мкм). Это было продемонстрировано на примере композиции NiAl–Cr и NiAl–Mo с последующим вытравливанием.

Высокие износостойкие характеристики показывают эвтектические композиты, состоящие из металлической матрицы, упрочненной волокнами карбидной фазы (например на основе высокохромистых чугунов), у которых

наилучшие свойства отмечены у композитов с протяженными волокнами, ориентированными перпендикулярно направлению износа.

Однако широкое использование эвтектических композитов затруднено тем, что при их получении по существующей технологии при невысоком температурном градиенте (метод Бриджмена) часто наблюдаются различные ростовые дефекты в виде полос с нарушением морфологии эвтектических фаз (рис. 4) или выделений избыточных фаз (рис. 5), примесей. Все это резко сказывается в первую очередь на стабильности свойств, существенно ухудшает служебные характеристики эвтектических композитов.

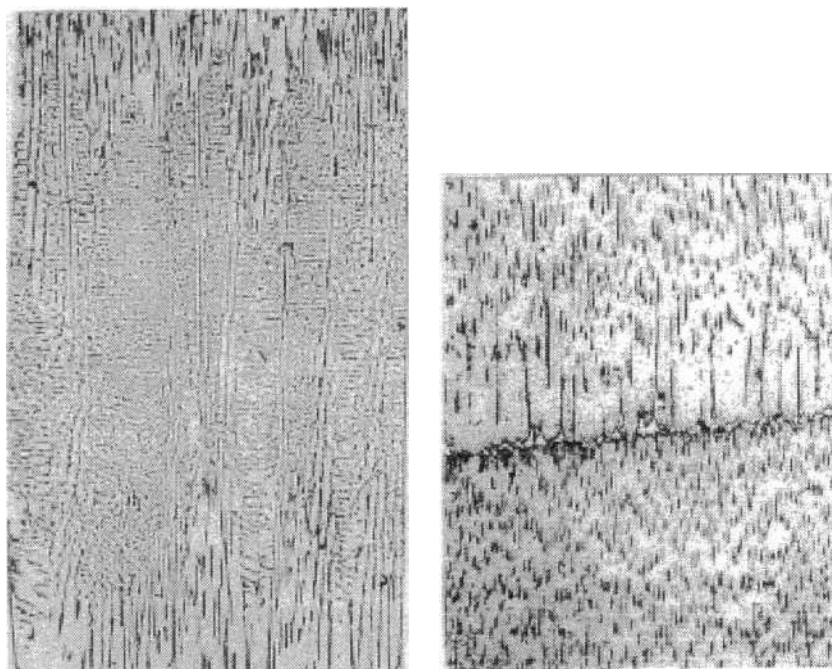


Рисунок 4. Примеры структур с ростовыми дефектами в виде полос

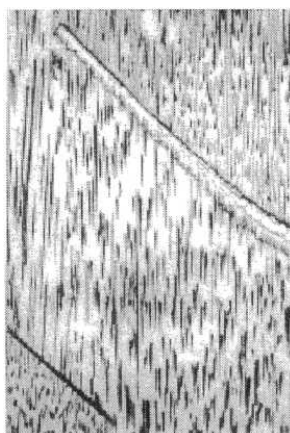


Рисунок 5. Пример структуры с ростовыми дефектами в виде выделений избыточных фаз

В настоящее время проблема значительного повышения температурного градиента на фронте кристаллизации может быть решена за счет использования жидкометаллического охладителя. Принципиальная схема установки для этого процесса приведена на рис. 6. Высокий температурный градиент обеспечивается за счет перемещения формы с металлом из зоны нагрева в ванну с жидкометаллическим охладителем (в этом качестве могут быть использованы расплавы алюминия, олова, индия, галлия). Ванна с охладителем отделена от нагревателя формы тепловым экраном.

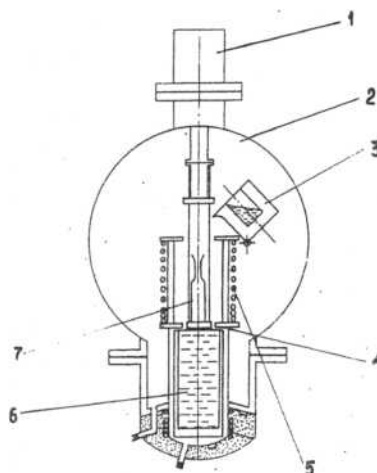


Рисунок 6. Принципиальная схема установки, обеспечивающей повышение температурного градиента: 1 – механизм для погружения; 2 – вакуумная камера; 3 – тигель; 4 – экран; 5 – индуктор; 6 – ванна с жидким оловом; 7 – керамическая форма

На высокоградиентной модульной установке с жидкометаллическим охладителем было проведено более тысячи плавов. Эта установка при использовании специально разработанных высокоогнеупорных керамических форм, изготавливаемых по выплавляемым моделям и состоящих на 99% (мас.) из Al_2O_3 , обеспечивает осуществление процесса направленной кристаллизации при температурном градиенте $G > 200^\circ C/cm$. Кроме этого, используемые формы на основе Al_2O_3 99% (мас.) инертны к большинству исследуемых сплавов.

Столь высокие значения температурного градиента дают возможность получать эвтектические композиты с регулярной, однонаправленной структурой высокого качества, что обеспечивает стабильность служебных

характеристик. Высокий температурный градиент на фронте роста позволяет управлять размером структурных составляющих эвтектического композита, а также повысить скорость кристаллизации при сохранении композиционной структуры, и, следовательно, производительность процесса.

Возможность проведения процесса как в вакууме, так и в среде инертного газа обеспечивает получение эвтектических композитов из различных сплавов. Использование керамических форм, изготавливаемых по технологии точного литья, дает возможность получить заготовки различного сечения (цилиндрического, прямоугольного и т. п.), а также готовые детали сложной конфигурации с заданной ориентацией структурных составляющих композита в объеме изделия.