

特约专栏

# 高纯难熔金属及其合金单晶的发展

李来平, 胡忠武, 殷 涛, 张 文, 高选乔, 郭林江,  
任广鹏, 张平祥, 李中奎  
(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 介绍了难熔金属及其合金单晶的制备技术, 对电子束悬浮区域熔炼技术和等离子弧熔炼技术进行了比较。电子束悬浮区域熔炼法温度梯度易于控制、材料不受坩埚材料污染, 但熔体表面张力对活性杂质和温度梯度敏感性高, 所能制备的高纯难熔金属及其单晶材料尺寸规格受到很大限制, 且材料内部位错密度较高。等离子弧熔炼法加热源能量密度高, 原料规格形式多样, 可制备单晶棒材、板材、管材及其他特定形状的单晶铸件, 可最大程度地去除杂质元素(尤其是C元素), 但设备系统复杂, 单晶材料位错密度大。讨论了单晶材料发展现状, 通过固溶强化可进一步提高材料的高温性能及其稳定性。单晶管材的制备也是一个发展方向。此外还对单晶材料制备技术和发展前景提出了一些建议。

**关键词:** 难熔金属合金单晶; 电子束悬浮区域熔炼; 等离子弧熔炼; 固溶强化

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)09-0560-08

## Development of Single Crystals of High-Purity Refractory Metals and Alloys

LI Laiping, HU Zhongwu, YIN Tao, ZHANG Wen, GAO Xuanqiao, GUO Linjiang,  
REN Guangpeng, ZHANG Pingxiang, LI Zhongkui  
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** In this paper, we report the processing technology of single crystals of high-purity refractory metals and alloys, and compare the electron-beam floating zone melting (EBFZM) with the plasma arc melting (PAM). By EBFZM, the temperature gradient could be controlled easily and the contamination by crucible materials is avoided, whereas the surface tension of melt is sensitive to the active impurity content and the temperature gradient. Furthermore, the dimensions of high-purity refractory metals and the monocrystalline materials are severely limited and the dislocation density in the materials is relatively high. PAM has the advantages such as high energy density of heating and various specifications of raw materials, by which the single crystal castings could be processed in the shape of rod, plate, tube and other specific shapes. Meanwhile, the impurity elements (especially carbon) are maximally removed. However, the equipment is complex and the dislocation density is high. We also discuss the status of development for single crystal materials, such as improving the resistance to high temperature and stability by solid-solution strengthening. The processing of single crystal tubes is also an interesting topic. We make some suggestions on the processing technology and developing prospect for single crystals of refractory metals and alloys.

**Key words:** single crystals of refractory metals and alloys; electron-beam floating zone melting; plasma arc melting; solid-solution strengthening

## 1 前 言

高纯难熔金属及其合金单晶因具有一系列优异且独

特的物理化学性能、力学性能, 如优异的导热导电性能、塑性、高温力学性能、低放气率、抗辐射、与多种特殊介质良好的相容性等, 而被广泛应用于航空、航天、军工、核能、生物工程等许多高技术领域<sup>[1-5]</sup>。现代科技, 特别是装备制造和自动控制业等的飞速发展, 为高纯难熔金属及其合金单晶的发展奠定了良好的技术基础。同时, 其它行业, 尤其是空间科技领域的快速发展, 也为高纯难熔金属及其合金单晶的发展提供了广阔

收稿日期: 2014-07-21

第一作者及通讯作者: 李来平, 男, 1974年生, 教授, Email: mnmc@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.04

的应用空间<sup>[4]</sup>。高纯难熔金属及其合金单晶材料，也是固态物理、核物理等基础理论研究的关键材料。例如，高纯 W186 单晶，人们通过分析高纯 W186 单晶中子散射可以研究 W 原子内部电子和中子间的相互作用<sup>[6]</sup>。周期性晶体点阵场， $\phi 50$  mm W 单晶已用于研究能量约为 110 keV 的 F19 原子核相干激励。高纯 W 单晶是线性加速器与碰撞器中的带电粒子束反射器、正电子束源的靶-转化器等的理想用材。

目前，俄罗斯、美国等非常重视此类单晶材料的发展。俄罗斯研制出了国际上纯度最高的难熔金属单晶材料和科研样品，如 RRR 值(残余电阻率)达到  $10^5$  的高纯 W 单晶<sup>[7]</sup>等。但由于此领域多涉及军事应用，公开发表的文献并不多见，特别是单晶材料制备方面的文献少见报道。

本文主要介绍了难熔金属及其合金单晶的制备技术，单晶的发展现状，并归纳了单晶制备技术和单晶材料的发展趋势。

## 2 高纯难熔金属及其合金单晶的制备方法

单晶材料的制备方法很多，如 Bridgman 法<sup>[8]</sup>、Stepanov 法<sup>[9]</sup>、Czochralski 法<sup>[10-12]</sup>、等离子弧熔炼法和蒲凡法等<sup>[13-14]</sup>。采用 Bridgman 法、Stepanov 法和 Czochralski 法提纯和制备难熔金属单晶时，单晶材料不可避免地将被坩埚材料所污染，这非常不利于难熔金属的提纯和单晶生长。能有效提纯和制备难熔金属及其合金单晶的方法是等离子弧熔炼法和蒲凡法，包括电子束悬浮区域熔炼(EBFZM)简称电子束区熔法、光束悬浮区域熔炼(OFZM)简称光束区熔法等。不同制备方法的原理和相应设备彼此间不尽相同，因而各自的工艺参数也不相同。如等离子弧熔炼法制备难熔金属及其合金单晶时，允许用杂质含量高的原料，甚至包括粉状料，因为原料中杂质的净化不仅在熔炼时被去除或蒸发掉，大部分的杂质元素还可借助于其与等离子气体相互作用被去除。然而，这种原料在电子束悬浮区域熔炼中是不允许的，因为在电子束悬浮区域熔炼过程中，大量杂质元素的逸出将直接导致熔炼室内残余压力值的剧增，外部电源功率出现大的波动，熔区的温度梯度急剧增大，致使区域熔炼过程无法进行。这已在文献[15]中有详细论述。

### 2.1 电子束悬浮区域熔炼法

电子束悬浮区域熔炼法(EBFZM)是制备高纯难熔金属及其合金的经典方法<sup>[16-17]</sup>，其原理示意图如图1。该方法于20世纪50年代由 Pfann W F 等人首先提出并应用于难熔金属的提纯和单晶生长。此法的实质是在高

真空环境中，原料棒被熔化的狭小区域借助表面张力保持在同一料棒的中间，并在同一方向上沿轴向缓慢移动，熔区内部杂质元素根据分配系数  $k$  在固体和液体中进行重新分布，从而实现难熔金属的提纯，甚至生长成单晶。电子束悬浮区域熔炼是个复杂的物理化学过程，包括杂质的区域分离，气体的析出和杂质的蒸发等。因此，在区域熔炼过程中金属提纯和单晶生长主要取决于熔区的温度梯度和液态金属化学成分的均匀性，具体表现为熔炼室真空度、原料纯度、熔炼速度、搅拌速度及籽晶品质等<sup>[18-19]</sup>。

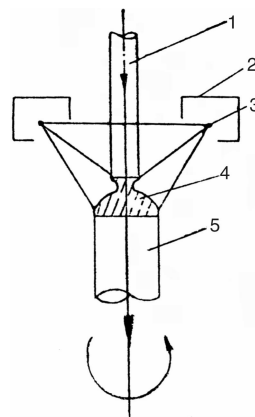


图1 电子束悬浮区域熔炼法(EBFZM)示意图：(1)原料棒，(2)聚焦系统，(3)丝极，(4)熔区，(5)籽晶

Fig.1 The schematic diagram of EBFZM: (1) feedstock bar, (2) focusing system, (3) filament, (4) melting zone, (5) seed

目前，俄罗斯、美国、我国西北有色金属研究院等均拥有不同功率系列的电子束悬浮区域熔炼炉，其中大功率电子束区域熔炼炉的加热功率可达 50 kW。这些设备的研发与生产能力，代表着当今国际该类设备的领先水平。以 50 kW 电子束悬浮区域熔炼炉为例，整台设备主要包括电源系统、真空系统、熔炼室、旋转和位移系统及电子枪。电源系统的输出功率为 50 kW，工作时高压为 50 kV，电流为 1 A。真空系统能使熔炼室在区域熔炼过程中真空度处于  $10^{-2} \sim 10^{-6}$  Pa 甚至更高，熔区的电参数可实现反馈调节，从而稳定了高压电源系统，减小了熔区温度梯度，确保了熔区的稳定。旋转和位移系统确保了区域熔炼过程中原料棒的供给和单晶的生长，所生长的单晶尺寸规格可达到  $\phi 40$  mm  $\times$  1 000 mm<sup>[20]</sup>，这同时也和区熔金属的特性有关。电子枪是整台设备的核心部件，其工作寿命对单晶制备非常重要。一般而言，熔炼 Nb 单晶时，电子枪的工作寿命可达 100 ~ 200 h<sup>[20]</sup> 甚至更高，这主要与电子束悬浮区域熔炼炉的各构件设计有关。

该方法的优点是真空环境、加热效率高、温度梯度易于控制、不受坩埚材料污染,但同时表面张力对活性杂质和温度梯度的高敏感性又使得这一优势成为致命弱点,即所能制备的高纯难熔金属及其单晶材料尺寸规格受到很大限制。同时,采用该方法制备的材料内部位错密度较高,如高纯 W 的位错密度达  $10^5 \sim 10^7/\text{cm}^2$ <sup>[21]</sup>。图 2 是 50 kW EBFZM 炉外形照片。

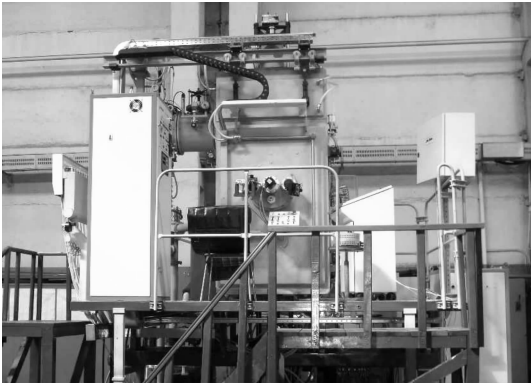


图 2 50 kW 电子束悬浮区域熔炼炉外形照片  
Fig. 2 Outer view of 50 kW EBFZM furnace

在电子束区域熔炼过程中,杂质元素的去除主要通过以下几种方式实现:O, C, N, H 等通过高温真空脱气形式(扩散)被去除;易熔和低熔点杂质元素(S, P, K, Sn, Bi, Na, Ca, Zn, Pb 等)主要通过真空蒸发而被去除;其他金属杂质元素主要通过区域分离效应而被去除;当然,在区域熔炼过程中,每个杂质元素的去除方式并不是唯一的,而是多种去除方式共同作用的结果。

2.2 等离子弧熔炼法

等离子弧熔炼法(PAM)是制备大尺寸难熔金属及其合金单晶,包括定向面单晶、超高纯单晶的一种极为有前途的方法<sup>[13]</sup>。其原理是往熔炼室中充入高纯惰性气体,借助等离子弧将金属熔池熔接到籽晶上,通过籽晶远离加热源而凝固,同时原料和凝固的晶体按照同一方向运动,从而实现金属的提纯或单晶生长,如图 3 所示。该方法可用于生长  $\phi 50\text{ mm W}$  单晶和  $\phi 60\text{ mm Mo}$  单晶,单晶最大质量超过 10 kg。

离子弧熔炼法的优点是加热源能量密度高,原料规格形式多样(粉末、棒状、板状等),可制备高纯难熔金属棒材、板材和管材,但设备系统复杂,特别是等离子加热系统结构与扫描等,同时设备成本昂贵,制备的高纯金属及单晶材料位错密度大等。目前,国际上仅有俄罗斯科学院拥有大功率等离子弧熔炼设备。该设备可用于生长世界上最大尺寸的高纯 W, Mo 单晶棒材、板

材及其他特定形状的单晶铸件等。

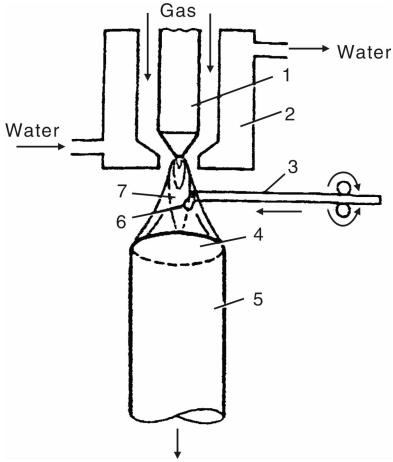


图 3 用于制备难熔金属单晶的等离子弧熔炼炉结构示意图: (1) W 电极, (2) 等离子焊炬, (3) 原料棒, (4) 熔池, (5) 籽晶, (6) 熔滴, (7) 电弧  
Fig. 3 The schematic diagram of PAM used in processing refractory metals single crystals: (1) tungsten electrode, (2) plasma torch, (3) feedstock bar, (4) molten pool, (5) seed, (6) droplet, and (7) electric arc

与电子束(或光束)悬浮区域熔炼法相比,等离子弧熔炼时可以使熔池内液态金属化学成分更加均匀。因此,等离子弧熔炼法具有一些技术上的优势:包括籽晶的尺寸可大大小于所需制备的单晶尺寸,如制备  $\phi 30 \sim 50\text{ mm W}$  单晶时,采用  $\phi 8 \sim 10\text{ mm}$  籽晶即可,而电子束(或光束)悬浮区域熔炼时籽晶尺寸和所需制备的单晶尺寸不能相差太大,否则容易造成熔区的崩塌。此外,等离子生成的气体中杂质元素 H, O 和原料中的 C 元素反应而生成  $\text{CO}_x$  被最大程度地去除。因此,等离子弧熔炼法较前两种方法制备的难熔金属及其合金单晶中杂质元素 C 的含量要大幅降低,见表 1<sup>[22]</sup>。这主要取决于熔体的高温以及低温等离子体中杂质元素与形成等离子的气体元素之间高的化学反应速率。等离子弧能对小区域范围金属液滴快速加热至高温( $8\,000 \sim 12\,000\text{ }^\circ\text{C}$ ),从而实现难熔金属材料的有效提纯。

表 1 不同熔炼方法制备的 W 单晶中杂质元素含量( $\mu\text{g/g}$ )  
Table 1 The contents of impurities in W single crystals fabricated by different methods( $\mu\text{g/g}$ )

Sample	C	O	Si
High purity W feedstock	100	50	15
Single crystal by EBFZM	5	1	7
W Single crystal by PAM	0.2	1	3.5

等离子弧熔炼难熔金属时,熔体中杂质元素主要通过化学反应生成高挥发性化合物而被去除。此外还通过

真空蒸发和区域分离效应而被去除, C, Si 将以氧化物形式被去除, H, N, O 通过脱气形式被去除。以 W 为例, 通过等离子弧熔炼实现提纯的过程如下: 首先, 杂质迁移至 W 熔体表面, 然后, 在熔体表面 C, Si 和 O 发生反应。熔体表面的高温导致化学反应速率很高, 再次, 杂质元素及其化合物 (SiO, CO, S) 从熔体迁移至 (熔体表面的) 气体中。熔体表面气体中的杂质元素蒸发和迁移速率也大大高于熔体中杂质扩散至熔体表面的扩散速率; 最后, 某些氧化物分解, (熔体表面的) 气体中杂质迁移, 包括部分杂质沉积在工作室炉壁表面。

### 2.3 光束悬浮区域熔炼法

光束悬浮区域熔炼技术是近年来才发展起来的制备

技术, 其制备原理近似于电子束悬浮区域熔炼法。目前美国 Ames 国家实验室已开始利用该技术制备难熔金属及其合金单晶。其实验设备及熔炼过程实物图如图 4 所示<sup>[23]</sup>。与电子束悬浮区域熔炼法不同的是, 这种方法利用一椭球面镜将卤化灯发出的光线聚焦成很细的一光束对原料棒和籽晶加热, 然后通过旋转和位移系统实现单晶的生长。目前实验设备的能力最高可达 6.5 kW, 制备的单晶直径未见报道, 但从设备的功率预计其所能生长的单晶直径约为 10 mm。此法的优势在于没有电子束悬浮区域熔炼设备中的高压电源系统, 同时熔区不会因为液态金属的蒸发产生电离现象而改变熔区温度梯度, 即单晶生长过程中, 熔区非常稳定。

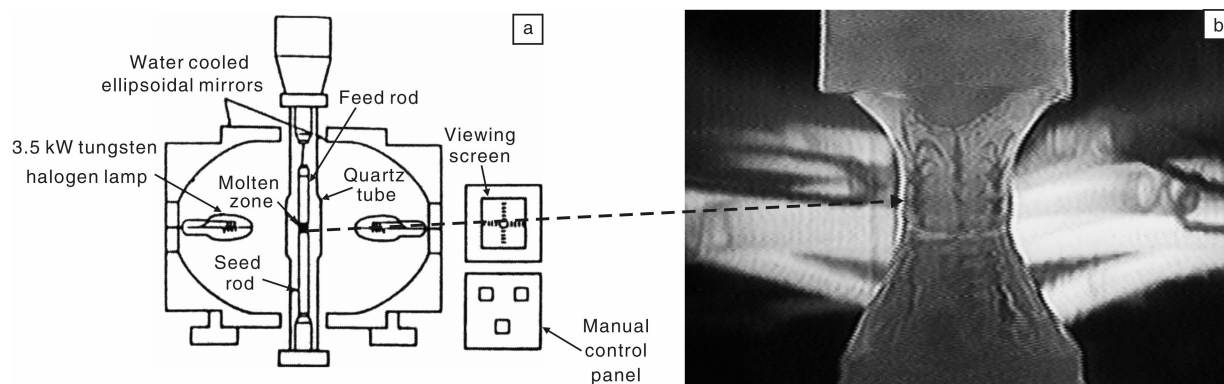


图4 光束悬浮区域熔炼炉结构示意图(a)及其单晶生长的熔区(b)

Fig. 4 The schematic diagram of optical floating zone furnace(a) and molten zone of single crystal growing(b)

## 3 难熔金属及其合金单晶的发展现状

自 20 世纪中期以来, 作为具有应用前景的基础材料和新型结构功能材料, 金属单晶的需求不断增加。人们不断研究各种制备金属单晶的方法和工艺, 提高单晶生长效率和单晶结构完整性, 从而获得所需规格的金属单晶, 包括单晶丝材、管材、板材和特定形状的单晶产品, 并将单晶材料的制备从实验室级别逐渐过渡到工业批量化级别。同时, 难熔金属及其合金单晶也开始应用于现代科技领域的各个方面, 如控制系统仪表制造业和原子能工业等。这大大刺激了人们对金属单晶结构完整性、综合性能以及工业批量化生产等的研究。

目前, 难熔金属及其合金单晶所达到的纯度为 99.99% ~ 99.9999% (合金纯度中合金元素被看做基体元素), 高纯 W 单晶的直径从  $\phi 3$  mm 增加到不低于  $\phi 50$  mm, 质量超过 10 kg, 并能制备出 W, Mo 单晶丝材, 高纯单晶表面粗糙度达到  $2 \mu\text{m}$ , 晶向偏离角不超过  $0.5^\circ$ , 位错平均密度在  $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  范围内<sup>[5]</sup>。与单晶工业生产一样, 实验室级别的少量生产仍然具有重

要的实践意义 (不仅仅是科学意义)。

### 3.1 W, Mo 及其合金单晶

W, Mo 及其合金单晶材料因具有优异的高温抗蠕变性能、低的塑/脆转变温度 (DBTT)、高真空功函数、小的热中子捕获截面、低电阻率及与核材料相容性好等综合性能而成为理想的先进航天装备系统发射极材料 (基体材料)。此外, 它在其他航天航空、高能物理、电子等高科技领域也具有十分广阔的应用前景。

现代科技的迅猛发展对 W, Mo 基合金单晶材料的规格提出了更加苛刻的要求。世界各国均竞相开展了大尺寸 W, Mo 及其合金单晶材料的研究制备工作。前苏联在 20 世纪 60 年代就开始研究 W, Mo 及其合金单晶材料的制备, 并根据其空间飞行器关键元件服役环境和设计寿命, 研制出一系列难熔单晶材料, 主要包括 Mo, W 等合金单晶, 其研究历程见表 2<sup>[24]</sup>。目前已制备出大尺寸 W, Mo 及其合金单晶的棒 ( $\phi 20 \sim 50 \text{ mm} \times 1100 \text{ mm}$ )、管 ( $\phi 20 \sim 30 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ , 壁厚 1 mm) 和板材 ( $170 \text{ mm} \times 160 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ), 并成功应用于 TO-PAZ 型、SPACE-R 型等空间飞行器中<sup>[25]</sup>, 如图 5 所示。

表 2 俄罗斯 Mo, W 及其合金单晶发射极材料研制历程

Table 2 The development history of Mo, W and their alloy single crystals in Russia

Years	Single crystals of refractory metals and alloys
1968 ~ 1970	Molybdenum alloy single crystals
1970 ~ 1972	[111] Molybdenum single crystals
1973 ~ 1976	Molybdenum single crystals coated by W <sup>184</sup> polycrystal
1976 ~ 1977	Molybdenum single crystals coated by W <sup>184</sup> single crystal
1977 ~ 1982	Molybdenum alloy single crystals coated by W <sup>184</sup> single crystal
1982 ~ 1985	Single crystal tungsten isotope W <sup>184</sup>
1985 to date	W <sup>184</sup> alloy single crystal

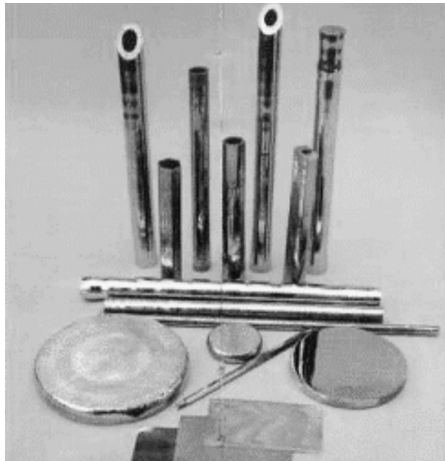


图 5 俄罗斯制备的难熔金属合金单晶产品照片

Fig. 5 Photo of refractory alloys single crystals fabricated by Russia

美国在 20 世纪 60 年代应用多晶合金材料及时效合金 W - HfC、W - Re - HfC、Mo - W - Re - HfC、W - ThO<sub>2</sub>、TZM、Mo - Re、PWC - 11(Nb - 1Zr - 0.1C)、D - 43(Nb - 10W - 1Zr - 0.1C)、TaW 系列合金等作为热离子燃料元件发射极材料。然而,实验结果表明,这些多晶合金材料的高温抗蠕变性能、材料的加工性能、焊接性能、微观结构高温稳定性、与核材料相容性均较合金单晶材料差。20 世纪 90 年代美国 Zee R H 等开始研究大尺寸 W, Mo 及其合金单晶材料。据文献[26]其 Mo 合金单晶棒材直径可达  $\phi 15\text{ mm}$ 。但随着与俄罗斯在空间科学技术方面合作的日益广泛而密切,估计其实际尺寸可能与俄罗斯的单晶尺寸规格相当。

我国在 20 世纪 60 年代开始研究难熔金属及其合金单晶材料的制备技术。80 年代中期可制备出的难熔金属及其合金单晶尺寸规格为  $\phi(20 \sim 25)\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ <sup>[27]</sup>。至 2013 年 9 月西北有色金属研究院(NIN)已可制备出  $\phi 30\text{ mm} \times 735\text{ mm}$  的大尺寸 Mo 基金合金单晶<sup>[28]</sup>,如图 6 所示。单晶外观尺寸均匀,其化学成分与俄罗斯单晶化学成分相当,见表 3<sup>[29]</sup>。

3.2 Ta, Nb 及其合金单晶

目前 Ta 及其合金单晶的研究主要集中于单晶动力学性能、Ta - Ti 合金单晶在医学应用等方面。

Nb 及其合金单晶广泛应用于超导、航天、核动力工业等<sup>[30-31]</sup>。在航天、核动力工业,俄罗斯、美国均将 Nb 单晶替代 Mo, W, Ta 及其合金的多晶材料用作关键元件的接收极材料<sup>[32]</sup>。然而,关键元件低的工作效

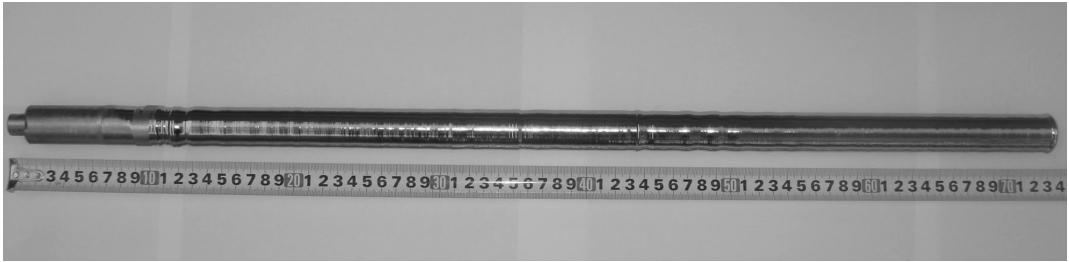


图 6 大尺寸 Mo 合金单晶外观照片

Fig. 6 Outward photo of large dimension Mo alloy single crystal( $\phi 30\text{ mm} \times 735\text{ mm}$ ) processed by NIN

表 3 不同 Mo - Nb 合金单晶的化学成分( $\mu\text{g/g}$ )

Table 3 The chemical composition of Mo-Nb alloys single crystals processed by NIN (CHN) and Russia ( $\mu\text{g/g}$ )

No	C	N	H	O	As	Bi	Ca	Cr	Cu	Fe	Hf	K	Li	Ni
Sample 1	0.14	0.04	9	1.4	0.007	0.005	0.03	0.005	0.29	0.15	1.8	0.02	0.005	0.002
Sample 2	10	0.05	0.05	0.5	0.1	0.1	0.2	1	0.3	0.5	—	0.2	0.2	0.2
No	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Mg	Mo + Nb
Sample 1	0.008	0.007	0.02	0.009	0.22	0.05	—	—	0.006	107	0.06	4.2	0.005	balance
Sample 2	1	0.5	1	1	0.3	0.2	1	0.2	0.5	20	0.1	0.3	0.1	balance

Note: Sample 1 - Single crystals processed by NIN(CHN), Sample 2 - Single crystals processed by Russia

率促使材料工作者不断研制新材料来替代之。目前俄、美等均利用电子束悬浮区域熔炼法制备出大尺寸 Nb-O 合金单晶,并将 Nb-O 合金单晶替代 Nb 单晶作接收极材料,且成功应用于 TOPAZ 型空间飞行器<sup>[33-34]</sup>。在 Nb-O 合金单晶中 O 元素的含量为 0.35%~2.9%<sup>[35]</sup>(原子分数),且 O 元素在单晶内部分布均匀,从而提高了关键元件的转换效率。

## 4 难熔金属及其合金单晶和制备技术的发展趋势

### 4.1 难熔金属及其合金单晶的发展趋势

#### 4.1.1 Mo, W 合金单晶

固溶强化是提高难熔金属单晶高温抗蠕变性能一种极有效的方式,因为在高温环境中固溶强化效应十分稳定。Nikolaev 等研究表明,Mo-3Nb 合金单晶在 1500~1900℃温度范围内的蠕变速率比 Mo 单晶低 3~3.5 个数量级,比 Mo-Re、TZM 和 Mo-0.5HfC、W-5Re 等多晶材料低 1~2 个数量级,如图 7 所示<sup>[1]</sup>。W-3Nb 合金单晶在 1600~1900℃温度范围内的蠕变速率约为 W-4Re-HfC 合金多晶材料的蠕变速率的 1/3~1/5 倍,而后者是目前被公认的高温蠕变速率最低的多晶材料。

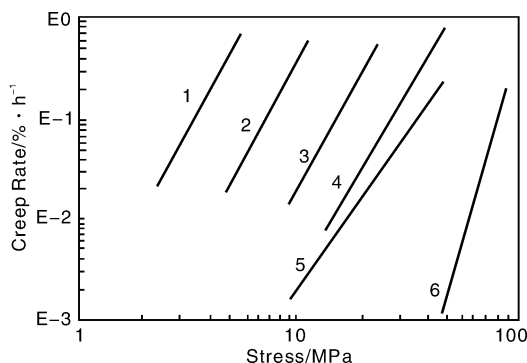


图7 不同材料在 1700℃时的稳态蠕变率-应力曲线:(1) Mo 单晶,(2) Mo 多晶,(3) W 单晶,(4) W 多晶,(5) Mo 合金单晶,(6) W 合金单晶

Fig. 7 Steady-state creep rate-stress curves for various materials at  $T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ : (1) Mo single crystal, (2) Mo polycrystal, (3) W single crystal, (4) W polycrystal, (5) Mo alloy single crystal, and (6) W alloy single crystal

在一定的合金元素含量范围内,Mo, W 合金单晶高温蠕变速率随合金元素 Nb 含量的增加而大幅降低。此外,合金元素 Hf 和 Nb 比较而言,Mo-Hf 的原子尺寸错配度大于 Mo-Nb 的原子尺寸错配度,即 Mo-Hf 合金单晶的高温抗蠕变性能要优于 Mo-Nb 合金单晶<sup>[3]</sup>。然而,元素 Hf 的原子结构在温度高于 1760℃时才为 bcc 结构,且当合金元素 Hf 的质量含量超过 4%<sup>[36]</sup>时,W-Hf 合金系就存在相变,但 Mo-Nb, W-Nb 合金不存在相变,属无限固溶合金。因此,制备

化学成分均一的高 Nb 含量 Mo-Nb, W-Nb 合金单晶是提高热离子燃料元件发射极材料高温抗蠕变性能的有效途径之一。

#### 4.1.2 Mo, W 合金单晶管材

对于热离子燃料元件发射极材料 Mo, W 合金单晶而言,采用电子束悬浮区域熔炼法制备大尺寸 Mo, W 合金单晶管材也是该类材料的发展趋势之一。单晶管材的外形尺寸应根据器件的设计结构而定。目前俄罗斯能制备出的难熔金属及其合金单晶管材长度仅为 200 mm。因此,为适应器件的发展需要,要求材料研究者制备出长度超过 1000 mm 的高品质高 Nb 合金化 Mo-Nb 和 W184-Nb 合金单晶管材。

### 4.2 难熔金属及其合金单晶制备技术的发展趋势

#### 4.2.1 熔炼设备的改进

电子束悬浮区域熔炼制备难熔金属及其合金单晶时,由于受熔融金属表面张力的限制,制备的 W, Mo 合金单晶最大直径分别为  $\phi 15\sim 20\text{ mm}$  和  $\phi 20\sim 30\text{ mm}$ 。为防止区熔过程中熔融金属表面张力小于重力而破坏熔区平衡,可在熔区周围增加磁场系统来抵消一部分熔融金属的重力作用,同时加强熔区的搅拌,使熔区液态金属化学成分更加均匀或加大熔炼炉的输出功率,则可制备出大尺寸难熔金属及其合金单晶棒材;由于熔炼室真空度对区熔过程有很大影响,故可通过改善区熔炉的真空抽气系统,采用无油泵的真空系统,引进涡轮分子泵、溅射离子泵等,提高设备工作室的真空度(如  $10^{-6}\sim 10^{-8}\text{ Pa}$  数量级水平),有利于减小熔区温度梯度。

等离子弧熔炼生产难熔金属及其合金单晶时,采用低温等离子体作为热源可进一步实现材料的深度提纯和单晶生长。同时,选择合适的等离子体气体和合理设计等离子枪的结构对于材料的深度提纯和单晶生长也非常关键。

通过改进熔区加热源的设计,使用更高能量密度的热源,如光源、连续(激光)或非连续能量源(弧光灯、白炽灯、太阳能),建立电子束或等离子弧加热功率自动控制与反馈调节系统、温度梯度和结晶界面形状控制系统、等离子枪扫描系统等,稳定加热源的能量分布,最终实现熔区温度梯度的稳定。

#### 4.2.2 工艺参数的优化

提高籽晶,特别是定向面单晶籽晶的品质,如降低籽晶的位错密度和晶向偏离角等,对制备高质量的单晶也是非常重要的。同时,选用化学成分均匀的原料棒,优化组合区熔的工艺参数,特别是降低区熔过程中熔区的温度梯度和化学成分的浓度梯度,实现生长工艺的计算机自动控制程序系统等都是难熔金属及其合金的提纯和单晶生长非常理想的方式。

## 5 结 语

难熔金属及其合金单晶因具有优良的综合性能而广泛应用于现代科技的许多重要领域,而电子(光)束悬浮区域熔炼法、等离子弧熔炼法是制备难熔金属及其合金单晶的主要方法。

为减小熔炼过程中熔区温度梯度和液态金属化学成分浓度梯度,可通过改善籽晶的品质,选用化学成分均匀的原料棒,优化工艺参数组合,实现生长工艺的计算机自动控制程序系统等,改进熔炼设备参数,如加大电子束(或光束)悬浮区域熔炼炉的输出功率,提高熔炼设备的真空(降低气氛中杂质元素碳的分压力)或选择合适的等离子体气体,合理改进等离子枪结构,增加磁场系统,引入高能量密度加热源,可以大大改进设备和制备技术的生产能力,制备出高品质的大尺寸难熔金属及其合金单晶。

通过添加一定比例的合金元素 Nb,采用固溶强化方式可大大降低 Mo, W 合金单晶高温蠕变速率,提高此类材料的服役温度,满足器件的设计要求。此外,采用电子束悬浮区域熔炼法制备大尺寸 Mo, W 合金单晶管材也是该类材料的发展趋势之一。

## 参考文献 References

- [1] El-Genk M S, Hoover M D. *Proceedings of 10th Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion* [C]. New York: American Institute of Physics Press, 1993: 267–274.
- [2] Yin Weihong(殷为宏), Tang Huiping(汤慧萍). *Refractory Metals and Their Applications in Engineering*(难熔金属材料与工程应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [3] Zee R H, Xiao Z, Chin B A, et al. Processing Single Crystals for High Temperature Applications[J]. *Journals of Materials Processing Technology*, 2001, 113: 75–80.
- [4] Baars R E. *Evolution of Refractory Metals and Alloys*[M]. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994: 185–189.
- [5] Luakishv N P, Burkhanov G S. *Metallic Single Crystals*[M]. Moscow: Eliz, 2002: 311.
- [6] Cortenraad R, Ermolov S N, Semenov V N, et al. Growth, Characterization and Surface Cleaning Procedures for High-Purity Tungsten Single Crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 222: 154–162.
- [7] Glebovsky V G, Bozhko S I. *Proceedings of 17th Plansee Seminar* [C]. Reutte: Plansee Holding AG, 2009: RM65A.
- [8] Zhang Kecong(张克从), Zhang Yuehui(张乐惠). *The Science and Technology of Crystal Growth*(晶体生长科学与技术)[M]. Beijing: Science Press, 1997: 506.
- [9] Burkhanov G S. High-Purity Metal Single Crystals[J]. *Metal*, 2002 (5): 1.
- [10] Savitsky E M, Burkhanov G S. *Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys*[M]. New York: Plenum Publishing Corporation, 1972: 191.
- [11] Ming Nayben(闵乃本). *The Physics of Crystal Growth*(晶体生长的物理基础)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 5.
- [12] Waseda Y, Isshiki M. *Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals*[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002: 39.
- [13] Burkhanov G S, Shishin V M, Kuzmishchev V A. *Plasma Growth of Refractory Single Crystals* [M]. Moscow: Metallurgiya, 1981: 48.
- [14] Pfann W F. *Zone Melting*[M]. New York: John Wiley and Sons Press, 1958: 157.
- [15] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李中奎), Zhang Qing(张清), et al. Influences of Technique Parameters on Processing Mo–Nb Alloy Single Crystal[J]. *Foundry*(铸造), 2006, 55(3): 25–229.
- [16] Savitsky E M, Burkhanov G S, Kirillova V M. *Analytical Methods High-Melting Metals*[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982: 105.
- [17] Otani S, Tanaka T, Ishizawa Y. Temperature Distribution in Crystal Rods with High Melting Points Prepared by a Floating Zone Technique[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1984, 66(2): 419–425.
- [18] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李中奎), Yin Tao(殷涛), et al. Processing of Mo–Nb Alloy Single Crystal[J]. *Chinese Journal of Rare metals*(稀有金属), 2010, 34(1): 49.
- [19] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李中奎), Zhang Qing(张清), et al. Influence of Feedstock Qualities on Processing Mo–Nb Alloy Single Crystal[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2006(4): 47–50.
- [20] Glebovsky V G, Semonov V N. Electron-Beam Floating Zone Melting of Refractory Metals and Alloys: Art and Science[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1993–1994, 12: 295–301.
- [21] Bozhko S I, Glebovsky V G, Semenov V N, et al. Study on the Growth of Tungsten Single Crystals of High Structural Quality[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 311(1): 1–6.
- [22] Malchev M B, Li Mushan(李沐山). *Vacuum Metallurgy of Refractory Metals and Hard Materials*(难熔金属和硬质合金的真空冶金)[M]. Beijing: The Metallurgical Industry Press, 1986: 12–179.
- [23] Gunter K, Peter R, Heiko W. Proceedings of 15th International Plansee Seminar[C]. Reutte: Plansee Holding AG, 2001: 389–403.
- [24] Gontar A S, Nelidov M V, Nikolaev Yu V. Structural and Fuel Materials for the Fuel Elements of Thermionic Nuclear Power Systems[J]. *Atomic Energy*, 2005, 99(5): 799–805.
- [25] Martinez M, Streckert H, Izhevov O, et al. Proceedings of 1st International Energy Conversion Engineering Conference [C]. Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics Press, 2003: 1.
- [26] Zee R H, Jun L. *Proceedings of the 2nd Pacific Rim International*

- al Conference on Advanced Materials and Processing*[C]. Korea: The Korean Institute of Metals and Materials, 1995: 2 513 - 2 517.
- [27] Tang Dunxiang(唐敦湘). Study of Large-Dimension Molybdenum Single Crystals with Given Orientation [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程). 1985 (1): 15 - 18.
- [28] Hu Zhongwu(胡忠武), Yin Tao(殷涛), Li Laiping(李来平), *et al.* Several Promising Purifying Technologies for Refractory Metals(若干难熔金属提纯的新技术) [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2014. (admitted).
- [29] Hu Zhongwu, Li Zhongkui, Zhang Qing, *et al.* *Proceedings of 17th Plansee Seminar*[C]. Reutte: Plansee Holding AG, 2009, 1: RM 64/1.
- [30] Ronald A G. *Proceedings of AIP Conference*[C]. College Park: AIP press, 2007, 927: 21 - 35.
- [31] Koethe A, Moench J I. Preparation of Ultra High Purity Niobium [J]. *JIM*, 2000, 41 (1): 7 - 16.
- [32] Wolff L R, Veltkamp W B, Schoonen J M W M, *et al.* *Proceedings of Thermionic Energy Conversion (Specialist Conference)* [C]. Eindhoven; Eindhoven University of Technology, 1989: 97 - 104.
- [33] El-Genk M S. *Proceedings of Space Technology and Applications International Forum*(STAIF-2005) [C]. New York: American Institute of Physics Press, 2005, 746: 910 - 917.
- [34] El-Genk M S. *Proceedings of Space Technology and Applications International Forum*(STAIF - 2002) [C]. New York: American Institute of Physics Press, 2002, 608: 1 022 - 1 027.
- [35] El-Genk M S. *Proceedings of Space Technology and Applications International Forum*(STAIF - 2001) [C]. New York: American Institute of Physics Press, 2001, 607: 1 125 - 1 130.
- [36] Yu Jueqi(虞觉奇), Yi Wenzhi(易文质), Chen Bangdi(陈邦迪), *et al.* *The Phase Diagrams of Binary Alloys*(二元合金相图) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 413.