



The production of cathodes, accumulation electrodes of high frequency of chemically active metals is considered.

В. Н. АЛЕХНОВИЧ, В. В. АЛЕХНОВИЧ, БНТУ

УДК 621.74.043.1:621.9.048.7 (043.3)

ПОЛУЧЕНИЕ КАТОДОВ, МИШЕНЕЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Катоды, мишени – детали технологической оснастки, используемые при изготовлении микроэлектроники и напылении различных покрытий. Катоды, мишени изготавливают из материалов высокой чистоты (алюминия, меди, никеля, хрома, бора, кремния, титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама) и сплавов (титан–алюминий, нихром и др.). По сложности изготовления катоды, мишени из различных материалов можно условно разделить на следующие группы:

1-я группа – изготовление из алюминия, меди и никеля;

2-я группа – изготовление из титана, циркония, ванадия и ниобия;

3-я группа – изготовление из хрома, бора, кремния, сплавов титан–алюминий, сплава РС на основе кремния;

4-я группа – изготовление из тантала, молибдена, вольфрама.

Катоды, мишени из алюминия, меди, никеля, нихрома получают путем расплавления в огнеупорном тигле с помощью индукционного нагрева определенного количества металла и последующей заливкой в графитовую форму. Катоды, мишени второй группы сложности изготовления из титана, циркония, ванадия, ниобия в расплавленном состоянии имеют ряд особенностей, которые усложняют процесс их изготовления.

Титан, цирконий, ванадий, ниобий в расплавленном состоянии интенсивно взаимодействуют с кислородом, водородом, азотом [1, 2]. Это накладывает ограничения на процесс плавки и заливки расплавленного металла, который необходимо проводить в вакууме или среде инертного газа (аргона, гелия). Высокую химическую активность металла в расплавленном, а тем более в перегретом состоянии, ученые объясняют их электронным строением. Недостаточность внутренних электронных оболочек тугоплавких металлов обуславливает их участие в создании межатомных связей наряду с внешними электронными оболочками, что приводит к возникновению очень больших сил сцеп-

ления и определяет их высокую химическую активность [3].

Опыт использования формовочных материалов при получении отливок из титана и циркония, ванадия, ниобия свидетельствует о том, что материалы формы должны обладать высокой огнеупорностью, малой диссоциацией оксидов, высокой химической стойкостью. Огнеупорные материалы не должны содержать оксидов элементов, которые могут переходить в расплав. Они должны формоваться, не изменять размеров при заливке металла, легко дегазировать, быть сравнительно недорогими и безопасными. Решая задачу получения отливок высокой чистоты, необходимо, воспользовавшись существующим опытом получения титановых, циркониевых и ванадиевых отливок, оценить степень взаимодействия расплавленного металла с материалом формы. Огнеупоры (кварц, силлиманит, форстерит, цирконий, магнезит и др.) имеют малую химическую прочность при контакте с расплавленным металлом [4–8]. Оксид кальция также взаимодействует с расплавленным титаном, хотя и с меньшей скоростью.

Реакция взаимодействия циркония с оксидами сопровождается образованием низших летучих оксидов, а наличие вакуума лишь способствует осуществлению данного процесса. Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии титана с оксидами – образуется не двуоксид титана Ti_2O , а более низший оксид TiO или твердый раствор кислорода в металле [4].

В противоположность оксидам карбиды и графит взаимодействуют с цирконием без образования химически непрочных промежуточных и газообразных фаз, соединений [9]. Данное обстоятельство позволяет их использовать в качестве перспективных материалов при изготовлении литейной формы.

Проведенный исследователями термодинамический анализ процесса позволил сделать вывод о том, что титан является более сильным восстановителем по отношению к огнеупорам на основе

оксидов и фторидов, чем на основе иодидов и сульфидов [1, 10]. По мнению авторов, в соединениях, где анион велик по сравнению с катионом (при смещении по таблице периодической системы элементов вниз и влево), можно ожидать увеличения устойчивости. Исследователями было сделано предположение, что повышенную стойкость могут иметь синтетические фторидные керамики, огнеупоры на основе соединений Mo_3Si , Ta_2Si , TaB , ZnB , UB_2 , GeB_4 , GeS , TaS , TaC . Проведенная экспериментальная проверка синтетических фторидных керамик и многих из этих соединений не подтвердила изложенных выше предположений. Как отмечалось в работе [11], процесс взаимодействия резко интенсифицируется, когда тела, сближаясь, увеличивают силу молекулярного притяжения, и сила сцепления между жидкостью и твердым телом становится равной силе сцепления между частицами самой жидкости.

Таким образом, можно сказать, что загрязнение металла отливки материалом кокиля зависит от средства материала отливки материалу кокиля, величины поверхностного натяжения жидкого металла отливки, температуры жидкого металла и поверхности кокиля, наличия оксидной пленки на поверхности кокиля. В работе [12] приводится значение угла смачивания жидким титаном графитовой подложки, имеющей различные температуры. При температуре подложки 20°C угол смачивания $\Theta = 90^\circ$, при 800°C происходит смачивание жидким титаном графитовой подложки $\Theta = 0$. Выше $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ интенсифицируется процесс диффузии углерода подложки в титане отливки [13]. В [14] показано, что величина поверхностного натяжения расплавленного металла изменяется в зависимости от величины внешнего электрического поля.

Экспериментально установлено, что воздействии на расплав внешнего электрического поля величиной 10 кВ уменьшает поверхностное натяжение жидкого металла на 7,1% [14]. Загрязнение металла отливки значительно зависит от длительности взаимодействия жидкого металла с материалом формы [3, 10]. Так, перегрев заливаемого тугоплавкого металла в форму на $200\text{--}300^\circ\text{C}$ увеличивает время контакта жидкого металла с материалом формы, что сказывается на степени загрязнения поверхностных слоев отливки [4]. Экспериментальное исследование [9] процесса взаимодействия циркония с холодной и подогретой формами из оксида алюминия и графита позволило исследователям получить следующие данные.

Контактная зона циркония с оксидом алюминия в направлении от формы к отливке представляет два слоя новообразований. Общая толщина новообразованных фаз $70\text{--}80$ мкм с микротвердостью $1900\text{--}2100$ кгс/мм², толщина переходной зоны $60\text{--}80$ мкм с микротвердостью до 300 кгс/мм².

Как предполагают авторы, слои новообразований, вероятно, представляют оксиды циркония с растворенными в них кислородом и алюминием.

При заливке циркония в форму из карбида циркония новые фазы не образовывались. Значения микротвердости поверхностного слоя отливки на глубине до 30 мкм находились в пределах 400 кгс/мм², что можно объяснить диффузией углерода из карбида циркония в поверхностный слой отливки.

При заливке циркония в нагретую форму интенсивность взаимодействия увеличивалась. На поверхности контакта образовывался слой новообразований толщиной $30\text{--}50$ мкм и микротвердостью 1800 кгс/мм². Глубже располагалась зона толщиной $60\text{--}80$ мкм, имеющая повышенную микротвердость.

При заливке циркония в холодную графитовую форму изменений структуры не наблюдается, значения микротвердости в месте контакта и на глубине 150 мкм достигают 350 кгс/мм². При заливке циркония в нагретую до 600°C графитовую форму структура поверхностного слоя отливки не претерпевает изменений. Значение микротвердости вблизи поверхности контакта достигает 400 кгс/мм², а толщина зоны повышенной микротвердости увеличилась до $170\text{--}200$ мкм.

В случае использования для плавки химически активных металлов медного тигля максимально допустимая температура внутренней поверхности тигля определяется механическими свойствами меди и условиями, при которых происходит их взаимодействие. Так, превышение поверхностью медного тигля температуры 885°C [16] в контакте с расплавленным титаном приводит к образованию легкоплавкой эвтектики $\text{Ti}\text{--}\text{Cu}$. Прочностные показатели меди с повышением ее температуры падают (при увеличении температуры от 20 до 300°C прочность меди уменьшается в $1,4\text{--}1,5$ раза [15], а при 600°C падает в $4,5\text{--}5,0$ раз). Авторы работы [16] рекомендуют не превышать температуры поверхности медного тигля выше 500°C .

Интересным является опыт литья тугоплавких металлов (титана, хрома, молибдена) [17] в водоохлаждаемый алюминиевый анодированный кокиль. Анодная пленка толщиной $150\text{--}300$ мкм, имеющая теплопроводность $\lambda = 0,419\text{--}1,257$ Вт/(м·К), выдерживала контакт с жидким металлом в течение 30 мин. При этом оплавления и разрушения кокиля не наблюдалось. Таким образом, сохранение чистоты получаемого металла отливки определяется средством материала отливки и кокиля, характером граничных процессов в твердой и жидкой фазах. Уменьшение степени активности контактных процессов позволяет решить поставленную задачу сохранения чистоты материала отливки.

Применение водоохлаждаемых гарнисажных тиглей дает возможность исключить загрязнение

расплавленного металла отливки, но требует при этом для осуществления процесса плавки металла большой мощности (сотен киловатт).

Развитие специальных методов литья в сочетании с использованием современных источников нагрева (электронного луча) позволяет решить поставленную задачу.

На выбор разрабатываемой технологии большое влияние оказывает количество требуемых катодов (для крупного предприятия 100–150 шт. в год). Применение электронно-лучевых литейных установок с плавкой металла в гарнисажном тигле для выпуска такой партии катодов экономически нецелесообразно, так как для осуществления технологического процесса потребуется значительная мощность электронного луча, что резко увеличит стоимость получаемой отливки. Поэтому рациональнее получить литую заготовку катода, воспользовавшись возможностью концентрации энергии электронного луча и применив метод последовательного формирования отливки в водоохлаждаемом кокиле. Такой способ позволяет применить для осуществления разработанного техпроцесса электронно-лучевые сварочные или испарительные установки, имеющие мощность луча 3–6 кВт.

Формирование отливки по предлагаемой технологии происходит в два этапа. Первый этап – формирование нижней части отливки путем расплавления предварительно загруженного в кокиль литейного металла. Второй этап – формирование верхней части отливки путем последовательной наплавки в медном водоохлаждаемом кокиле. Применение меди для изготовления кокиля оправданно экономически, так как стоимость материала одного бракованного катода выше стоимости медной заготовки, идущей на изготовление кокиля.

Изготовление катодов, мишеней из хрома, бора, кремния, сплавов титан–алюминий, сплава РС осуществляется на установках диффузионной сварки в вакууме.

Для изготовления катодов, мишеней из тугоплавких металлов, таких, как рений, тантал, молибден с помощью электронного луча было разработано специальное оборудование. Существенное увеличение коэффициента использования энергии электронного луча в разработанном устройстве можно достичь путем снижения потерь излучения с поверхности расплава и уменьшения количества тепла, отводимого стенками водоохлаждаемого кокиля. С этой целью в установке применены многослойные экраны. Уменьшение количества тепла, отводимого водой, достигается увеличением термического сопротивления в зазоре между отливкой и кокилем, конечно, исключив при этом источники загрязнения материала отливки. С этой целью была предложена конструкция медного водоохлаждаемого кокиля с внутренней ребристой поверхностью.

Пространство между ребрами заполнено материалом с низкой теплопроводностью. Расплавленный металл касается только вершин медных ребер. Определение ширины впадин ребристой поверхности кокиля расчетным путем представляет некоторую сложность, так как ряд слагаемых, входящих в выражение затекания материала, неизвестен. Поэтому было проведено экспериментальное определение величины затекания жидкого металла в межреберное пространство (см. таблицу) в зависимости от толщины ребра ℓ_p и расстояния между ребрами ℓ_g . Значения величины прогиба жидкого металла a на ребристой поверхности приведены в таблице.

Значения прогиба металла отливки, лежащего на ребристой поверхности

$\ell_g, \text{ мм}$	1,0	1,3	2,2	2,3	2,7	2,8	2,8	3,2
$\ell_p, \text{ мм}$	1,0	1,7	1,3	1,8	2,3	1,3	1,0	1,3
$a, \text{ мм}$	0,068	0,115	0,316	0,337	0,458	0,458	0,47	0,543

Конструкция этого ребристого кокиля найдет широкое применение в будущем при работе в условиях невесомости на орбитальных космических станциях.

Сохранение чистоты переплавляемого химически активного металла отливки предполагает знание оптимальных режимов работы откачивающей системы.

В процессе изготовления заготовки катода, мишени возможно загрязнение отливки кислородом, водородом, азотом, углеродом, содержащимися в остаточных газах и продуктах разложения диф-

фузионного масла [18]. Остаточное давление в вакуумной плавильной камере определяется газовыделениями из переплавляемого металла, натеканием в систему через уплотнения, газовой выделением из конструкционных материалов, миграции паров масла из диффузионного насоса. Величину натекания газов в плавильную камеру и газовой выделением из конструкционных материалов уменьшают путем качественного выполнения сварочных работ при изготовлении вакуумной камеры и применением вакуумных материалов. Уменьшение количества мигрирующего из пароструйного насоса па-

ров масла достигается путем применения масляных ловушек, охлаждаемых водой или жидким азотом. Пары масла, попав на расплавленный металл, разлагаются на продукты его крекинга (CO , H_2 , CH_4 и др.), насыщая металл отливки водородом, углеродом.

По данным, приведенным в литературе, поток паров масла из паромасляного насоса колеблется от $5,66 \cdot 10^{-4}$ до $27,8 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) [19]. Поэтому для уменьшения степени загрязнения металла отливки продуктами разложения масла было исследовано влияние технологических режимов работы вакуумной откачивающей системы на чистоту вакуумной среды в процессе электронно-лучевого переплава циркония. С этой целью к плавильной камере был подключен датчик масс-спектрометра МХ-7303, к датчику — натекагель, позволяющий производить калибровку прибора известным газом (аргоном).

В ходе экспериментального исследования осуществлялась запись на диаграммной ленте спектрограмм остаточных газов в вакуумной камере [19]. Изменение технологических режимов работы откачивающей системы достигалось путем охлаждения масляной ловушки жидким азотом, водой и без охлаждения. В процессе исследований переплав циркониевых образцов проводили с перегревом поверхности на 200–250°C. Расшифровка спектрограммы остаточных газов в плавильной камере показывает, что наряду с пиками, соответствующими водороду, воде, азоту, кислороду, присутствуют пики, соответствующие соединениям от метановых производных (12 а.е.м.) до тяжелых молекул углеводородов (44,56,58 а.е.м.). Эксперименты показали, что применение масляной ловушки без охлаждения позволяет получить разряжение в вакуумной камере $(6,5-7,0) \cdot 10^{-3}$ Па. Охлаждение масляной ловушки водой позволяет улучшить вакуум до $(4,5-5,5) \cdot 10^{-3}$ Па, а охлаждение жидким азотом позволяет достичь $8,7 \cdot 10^{-4} - 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па.

Резкое увеличение пиков наблюдается при аварийном прекращении охлаждения масляной ловушки жидким азотом. Данное увеличение можно объяснить тем, что сконденсировавшиеся на ловушке пары масла при ее отогревании устремляются в объем плавильной камеры. Полученные в результате исследований данные позволили оснастить вакуумное оборудование установок системами обратной связи, регулирующими производительность вакуумных насосов.

В заключение необходимо отметить, что назрела острая необходимость наладить на предприятиях Беларуси выпуск широкой гаммы электронных пушек с лантан-боридными и прямоканальными катодами мощностью 3, 10, 20 и 50 кВт и высоковольтных источников питания с внешними характеристиками, обеспечивающими их высокую стабильность работы.

Литература

1. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. Киев: АН УССР, 1955.
2. Миллер Г.Л. Цирконий: Пер. с англ. М.: ИЛ., 1955.
3. Гуляев Б.Б., Магницкий О.Н., Демидова А.А. Литье из тугоплавких металлов. М.; Л.: Машиностроение, 1964.
4. Матусевич И.С., Крестовников А.В., Шкленник Я.И. Взаимодействие титана с огнеупорными окислами формы // Литейное производство. 1968. №10.
5. Нехендзи Ю.А., Буталов Л.В., Перов Н.И., Филин Ю.А. Литейные свойства низколегированного титана // Литейное производство. 1960. №3. С. 2–4.
6. Крестовников А.Н., Вендрих М.С., Кузмичева В.И. и др. Бескремнеземные формы для отливок из жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов // Литейное производство. 1965. №9. С. 1–3.
7. Мороз Л.С. Титан и его сплавы. Л.: Судпромгиз, 1960.
8. Филин Ю.А., Исаев А.С. Литейное производство новых судостроительных сплавов. Л.: Судостроение, 1971.
9. Шевченко В.А., Назаренко В.В., Шпигель А.С., Иванов Л.А., Симановский В.М. Взаимодействие расплавов циркония с огнеупорными материалами // Литейное производство. 1980. №10.
10. Кэмпбел И.Э. Техника высоких температур: Пер. с англ. М.: ИЛ., 1959.
11. Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. М.: Гостехиздат, 1954.
12. Магницкий О.Н. Литейные свойства титановых сплавов. Л.: Машиностроение, 1968.
13. Неуструев А.А., Ходоровский Г.Л. Вакуумные гарнисажные печи. М.: Металлургия, 1967.
14. Шкляр В.С. Влияние электрического поля на вязкость и жидкотекучесть расплава // Литейное производство. 1989. №3.
15. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
16. Титановые сплавы. Производство фасонных отливок из титановых сплавов / Е.Л. Бибииков, С.Г. Глазунов, А.А. Неуструев, Г.Л. Ходоровский, К.К. Ясинский. М.: Металлургия, 1983.
17. Сухарев Е.И. Литье в алюминиевые анодированные кокили // Литейное производство. 1961. №8. С. 8–9.
18. Вакуумная металлургия тугоплавких металлов и твердых сплавов / М.В. Мальцев, Л.И. Клячко, Е. Доронькин, А.В. Авалихин. М.: Металлургия, 1981.
19. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Выс. шк., 1982.