



The process of production of cast zirconium cathodes by means of electron-beam metal remelting in vacuum environment by method of successful forming of casting in water-cooled chill is examined.

В. Н. АЛЕХНОВИЧ, В. В. АЛЕХНОВИЧ, ФТИ НАН Беларуси

УДК 621.74.043.1:621.9.048.7 (043.3)

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ КАТОДОВ, МИШЕНЕЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Катоды и 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, хрома 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. В частности, 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 при-

водит к возникновению очень больших сил сцепления и определяет их высокую химическую активность [3].

Опыт использования формовочных материалов при получении отливок из титана-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 другие имеют малую химическую прочность в 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 двуокись 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 использовать их в качестве перспективных материалов при изготовлении литейной формы.

Проведенный исследователями термодинамический анализ процесса позволил сделать вывод,

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_3Si , 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 отметить, что загрязнение металла отливки материалом кокиля зависит от сродства материала отливки материалу кокиля, величины поверхностного натяжения жидкого металла отливки, температуры жидкого металла и поверхности кокиля, от 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 при $\Theta=0$. Выше $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ интенсифицируется процесс диффузии углерода подложки в титане отливки [13]. В работе [14] установлено, что величина поверхностного натяжения расплавленного металла изменяется в зависимости от величины внешнего электрического поля.

Экспериментально доказано, что воздействие на расплав внешнего электрического поля величиной 10 кВ уменьшает поверхностное натяжение жидкого металла на 7,1% [14]. Загрязнение металла отливки в сильной степени 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 формой 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 $19\text{--}21$ гПа, толщина переходной зоны 60--

80 мкм с микротвердостью до 3 гПа. Как предполагают авторы [9], слои новообразований, вероятно, состоят из оксидов 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 4 гПа, что можно объяснить диффузией углерода из карбида циркония в поверхностный слой отливки.

При заливке циркония, в нагретую до $200\text{--}300^\circ\text{C}$ форму, интенсивность взаимодействия увеличивалась. На поверхности контакта образовывался слой новообразований толщиной $30\text{--}50$ мкм и микротвердостью 18 гПа. 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 3,5 гПа.

При заливке циркония, в нагретую до 600°C графитовую форму, структура поверхностного слоя отливки не претерпевает изменений. Значение микротвердости вблизи поверхности контакта достигает 4 гПа, а толщина зоны повышенной микротвердости увеличилась до $170\text{--}200$ мкм.

В случае использования для плавки химических 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 1,4–1,5 раза [15], а при 600°C – в 4,5–5,0 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 $\lambda=0,419\text{--}1,257\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, 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 сродством 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 исключает 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 (например, электронного луча) позволяет добиться получения отливок высокой чистоты при экономном расходовании энергии.

На выбор разрабатываемой технологии большое влияние оказывает количество требуемых катодов – для крупного предприятия 100–150 шт. в год. Применять электронно-лучевые литейные установки с плавкой металла в гарнисажном тигле в этом случае 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: I – формирование нижней части отливки путем расплавления предварительно загруженного в кокиль литейного металла; II – формирование верхней части отливки путем последовательной наплавки в медном водоохлаждаемом кокиле. Применение меди для изготовления кокиля оправдано 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 электронно-лучевого переплава 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 путем увеличения термического сопротивления в зазоре между отливкой и кокилем, исключив при этом источники загрязнения материала отливки. Для этого 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 определенную сложность, так как ряд слагаемых, входящих в выражение затекания материала, неизвестны. 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_B). Значения величины прогиба жидкого металла (a) на ребристой поверхности приведены в таблице.

Значения прогиба металла отливки, лежащего на ребристой поверхности

l_B , мм	1,0	1,3	2,2	2,3	2,7	2,8	2,8	3,2
l_p , мм	1,0	1,7	1,3	1,8	2,3	1,3	1,0	1,3
a , мм	0,068	0,115	0,316	0,337	0,458	0,458	0,47	0,543

Конструкция этого ребристого кокиля может найти широкое применение при осуществлении процессов литья 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 диффузионного масла [18]. Остаточное давление в

вакуумной плавильной камере определяется газовыделениями из переплавляемого металла, натеканием в систему через уплотнения, газовыделением из конструкционных материалов, миграции паров масла из диффузионного насоса. Величину натекания газов в плавильную камеру и газовыделение из конструкционных материалов уменьшают путем качественного выполнения сварочных работ при изготовлении вакуумной камеры и применением вакуумных материалов. Уменьшение количества мигрирующего из пароструйного насоса паров масла достигается с помощью 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/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) [19]. Поэтому с целью 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 нему — натекаль, позволяющий производить калибровку прибора известным газом (аргоном).

В ходе экспериментального исследования осуществляли 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 осуществляли с перегревом поверхности на $200\text{--}250^\circ\text{C}$. 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 разрежение в вакуумной камере $(6,5\text{--}7,0) \cdot 10^{-3}$ Па. Охлаждение масляной ловушки водой дает возможность улучшить вакуум до $(4,5\text{--}5,5) \cdot 10^{-3}$ Па, а охлаждение жидким азотом позволяет достичь $8,7 \cdot 10^{-4}\text{--}1,33 \cdot 10^{-3}$ 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.

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, что позволит шире внедрять в производство наукоемкие, высокотехнологичные процессы электронно-лучевой обработки металлов.

Литература

1. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. Киев: АН УССР, 1955.
2. Миллер Г.Л. Цирконий / Пер. с англ. М.: Иностранная литература, 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., Кузнецова 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. Кэмпбелл И.Э. Техника высоких температур / Пер. с англ. М.: Иностранная литература, 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 и др. 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. Абалихин. М.: Металлургия, 1981.
19. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высш. шк., 1982.