

Д. т. н. И. В. Беляев, А. В. Степнов², А. В. Киреев¹ (✉), А. А. Павлов³

¹ ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых», г. Владимир, Россия

² Научно-производственное объединение «Магнетон», г. Владимир, Россия

³ ООО «Остек-СМТ», Москва, Россия

УДК 666.3:[621.793.7:533.9

ОГНЕУПОРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЧИСТЫХ ОКСИДОВ С ГЕТТЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Разработана технология изготовления огнеупорных изделий из чистых оксидов с геттерным титановым покрытием, предназначенных для плавки и разлива химически активных металлов и сплавов. Технология реализуется методом плазменного напыления. Получаемые изделия обеспечивают надежную защиту находящегося в них расплава от проникновения в него газов из атмосферы. Применение таких изделий резко повышает надежность процесса выращивания беспаразитных монокристаллов из магнитотвердых сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti и делает его нечувствительным к присутствию в инертной атмосфере камеры выращивания газообразных примесей азота, углерода, паров воды.

Ключевые слова: огнеупорные изделия, геттерное покрытие, плазменное напыление, газообразные примеси, монокристаллы.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) широко применяют в спецэлектрометаллургии. В настоящей работе для изготовления таких изделий использовали метод плазменного напыления чистых оксидов на металлическую мастер-модель [1–3]. В технологии производства монокристаллических постоянных магнитов изделия из чистых оксидов применяют в качестве огнеупорных форм (контейнеров) для выращивания монокристаллов [4, 5]. Материал формы не должен взаимодействовать с металлическим расплавом, поэтому форму изготавливают исключительно из чистых оксидов без участия связующих. Материалом огнеупорных форм для выращивания монокристаллов из магнитотвердых сплавов обычно является электрокорунд.

Для производства монокристаллических постоянных магнитов используют магнитотвердые сплавы системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti. Для этих сплавов наиболее вредными примесями являются углерод и азот. Содержание углерода в сплаве должно быть не более 0,05 %, азота не более 0,002 % (здесь и далее указаны мас. %) [4]. Одним из источников попадания этих примесей в сплав является атмосфера камеры выращивания моно-

кристаллов. Примеси попадают в расплав через пористые стенки огнеупорной формы. Для устранения попадания азота и углерода в кристаллизующийся расплав на внешнюю поверхность огнеупорной керамической формы предложено наносить геттерные вещества, способные поглощать эти примеси, связывая их в устойчивые химические соединения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов для изготовления огнеупорных изделий использовали электрокорунд белой марки 25А по ГОСТ Р 52381 в виде порошка со средним размером зерна 32 мкм, полностью находящегося в однофазном α -состоянии. Изделия изготавливали методом плазменного напыления этого порошка на вращающуюся стальную формообразующую оправку. Для этого использовали промышленную установку УПН-350, Россия, оснащенную плазмотроном с вращающимся анодом. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух [2, 3]. Схема напыления показана на рис. 1. Геттер наносили на внешнюю поверхность изделия также методом плазменного напыления. Материалом геттера являлся титан в виде проволоки диаметром 2 мм. Плазмообразующим газом при напылении геттера служил воздух или аргон технической чистоты. Толщину геттерного покрытия измеряли стандартным измерительным инструментом. Полученные таким образом корундовые изделия представляли собой формы с титановым геттерным покрытием, которые использовали для выращивания в них



А. В. Киреев

E-mail: ariant-tp@mail.ru

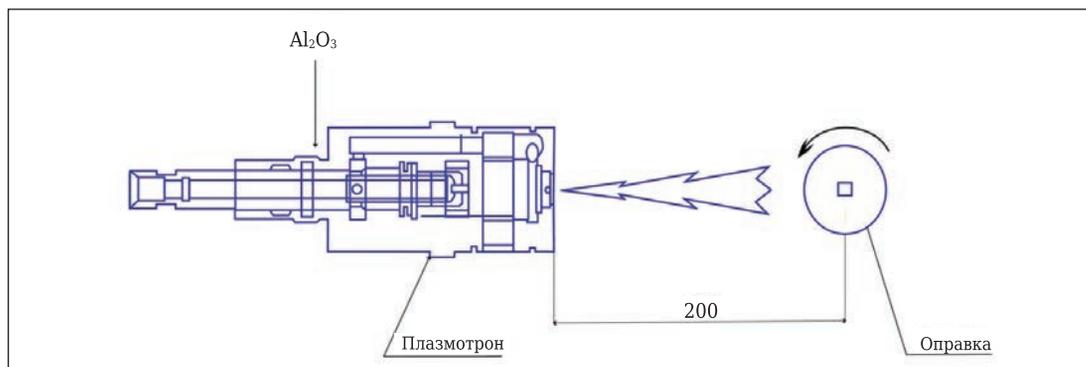


Рис. 1. Схема плазменного напыления

монокристаллов из сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti, применяемых для изготовления постоянных магнитов. Монокристаллы выращивали на установке «Кристаллизатор-203М», Россия, в атмосфере технического аргона по методу Бриджмена. Шихтовые заготовки для выращивания монокристаллов выплавляли предварительно.

Контроль фазового состава материалов формы и геттера проводили методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» («Bruker AXS», Германия) и специальной программы обработки данных. Химический состав исследуемого сплава исследовали на безэталонном рентгенофлуоресцентном спектрометре «ARL Advant’X» («Thermo Scientific», США), содержание углерода и азота в сплаве — на анализаторе ELTRA CS-800, Германия, и LEKO TC-600, США, металлографический анализ проводили на растровом электронном микроскопе «Zeiss Supra 40VP» («Carl Zeiss Group», Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После прохождения через плазму фазовый состав корунда изменялся. Сразу после напыления состав материала формы имел следующий набор структурных модификаций Al_2O_3 : α - ($8,0 \pm 0,1$) %, δ - ($28,7 \pm 0,3$) % и γ -модификация ($63,3 \pm 0,4$) %. Сама форма представляла собой пористое изделие белого цвета. На рис. 2 показаны некоторые изделия сразу после напыления и растровое изображение

имеющихся в изделиях пор. Изделия имеют высокую газопроницаемость. Остаточные и примесные газы из атмосферы камеры выращивания попадают через поры в расплав и затрудняют получение требуемой монокристаллической структуры.

При нанесении геттерного титанового покрытия на внешнюю поверхность плазменно напыленной корундовой формы газы (азот, углерод, кислород) уже не могут проникнуть в расплав через пористые стенки формы. Материал покрытия (титан) связывает их в устойчивые химические соединения (нитриды, карбиды, оксиды). Толщина титанового покрытия 20 мкм. Покрытие равномерно распределяется по внешней поверхности формы, закрывает имеющиеся в материале формы поры и плотно прилегает к поверхности формы без вспучивания и отслоений. Плазменно напыленные корундовые формы с геттерным титановым покрытием и его растровое изображение показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что поверхность покрытия имеет шероховатости и мелкие частицы затвердевшего напыляемого материала в виде бесформенных или округлых образований. Если плазмообразующим газом был воздух, поверхность геттерного титанового покрытия имеет слабоокисленный вид. При использовании в качестве плазмообразующего газа аргона окисления титана при напылении практически не происходит.

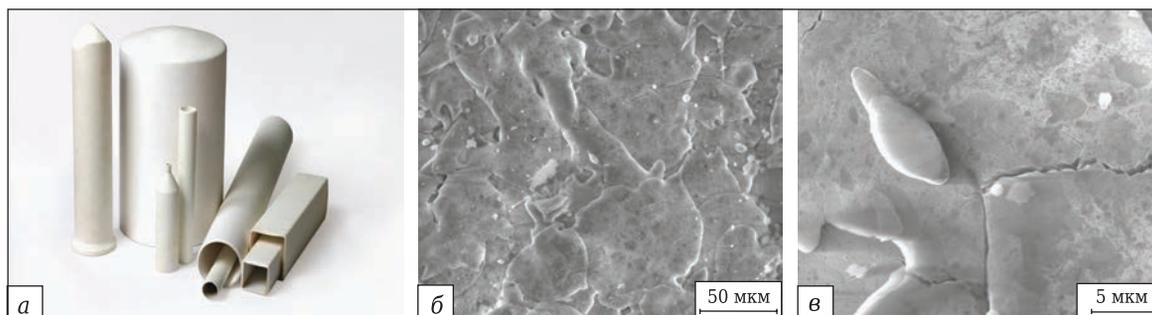


Рис. 2. Корундовые изделия, полученные плазменным напылением (а), и растровое изображение имеющихся в изделии пор: б — $\times 500$; в — $\times 4000$

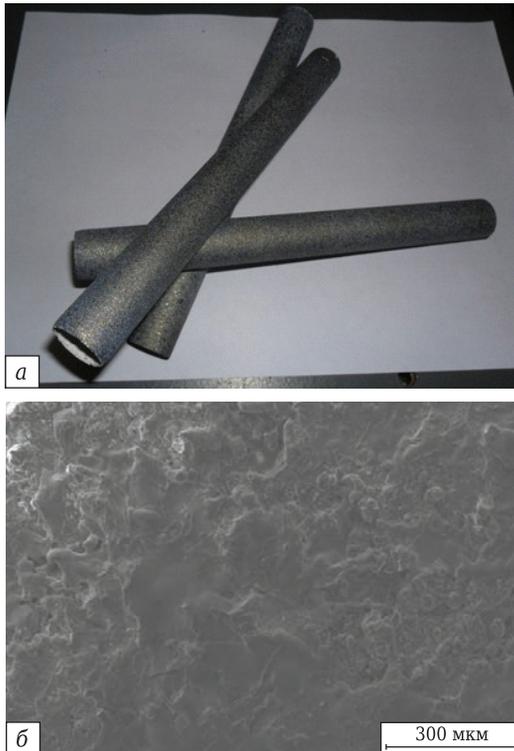


Рис. 3. Плазменно напыленные корундовые изделия с геттерным титановым покрытием (а) и растровое изображение этого покрытия при 100-кратном увеличении (б)

Исследования показали, что при использовании огнеупорных форм с титановым покрытием процесс выращивания становится нечувствительным к присутствию остаточного азота, газообразных соединений углерода и паров воды. Известно, что эти газы всегда содержатся в техническом аргоне. Содержание азота в сплаве после завершения процесса выращивания даже несколько снижалось по сравнению с тем, что было до выращивания. Так, магнитотвердый сплав ЮНДКТ5АА (Co 35,3 %, Ni 14,2 %, Cu 3,5 %, Al 7,2 %, Ti 5,4 %, Fe — остальное) до выращивания содержал 0,0019 % азота и 0,035 % углерода, а после завершения процесса выращивания 0,0018 % азота и 0,033 % углерода. На поверхности монокристалла, выращенного в огнеупорной корундовой форме с титановым покрытием, отсутствовали следы окисления. Само же геттерное титановое покрытие после завершения процесса выращивания монокристалла имело либо темный цвет (в присутствии газообразных соединений углерода), либо золотистый цвет (в присутствии преимущественно азота), либо голубовато-сиреневый цвет (в присутствии паров воды). Количественный фазовый анализ показал, что после завершения цикла выращивания монокристаллов материал титанового геттера содержал в значительном количестве оксиды, карбиды и нитриды титана (см. таблицу).

Технология изготовления огнеупорных керамических изделий из чистых оксидов (Al₂O₃,

Фазовый состав титанового покрытия огнеупорной корундовой формы до начала и после завершения процесса выращивания монокристалла в установке «Кристаллизатор 203М»

Состояние титанового покрытия	Содержание фазы, об. %		
	TiO ₂	TiC	TiN
До начала выращивания	11,8	—	1,3
После выращивания	16,5	13,8	1,8

TiO₂, ZrO₂) с геттерным титановым покрытием внедрена в производство в ООО «НПП «Центр плазменного напыления».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов с геттерным титановым покрытием могут быть изготовлены методом плазменного напыления. Использование таких изделий в технологии выращивания монокристаллов и в других металлургических процессах позволяет применять инертный газ технической чистоты без дополнительной очистки.

При выращивании монокристаллов магнитных сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti в огнеупорных формах с геттерным титановым покрытием дополнительного насыщения сплава углеродом и азотом не происходит. Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов с геттерным покрытием, полученные методом плазменного напыления, могут быть использованы в широкой номенклатуре изделий для спецэлектротехнологии, а также в химической промышленности.

Технология изготовления огнеупорных керамических изделий из чистых оксидов (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) с геттерным титановым покрытием внедрена в производство.

Библиографический список

1. **Матренин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск : ТПУ, 2004. — 75 с.
2. **Фролов, В. Я.** Техника и технологии нанесения покрытий / В. Я. Фролов, В. С. Клубничкин, Г. К. Петров, Б. А. Юшин. — СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2008. — 387 с.
3. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.
4. **Пикунов, М. В.** Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок / М. В. Пикунов, И. В. Беляев, Е. В. Сидоров. — Владимир : ВлГУ, 2002. — 214 с.
5. **Stepnov, A.** Phase composition and service properties of refractory ceramic mould for single crystal growing / A. Stepnov, A. Kutepov, I. Belyaev, N. Kolchugina // METAL 2012, 23–25.05.2012, Brno, Czech Republic, EU : Conf. METAL 2012. Proceedings, CD; ISBN 978-80-87294-29-1, 2012, Tanger Ltd. — 4 p. ■

Получено 29.06.17

© И. В. Беляев, А. В. Степнов, А. В. Куреев, А. А. Павлов, 2017 г.