

ВЛИЯНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ И ПОЛУКОЛЬЦЕВЫХ СВЕТОВЫХ ОТТЕНКОВ В МАТЕРИАЛЕ ПРУТКОВ ИЗ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ НА КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ ДЕТАЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ

П.А. Головкин

АННОТАЦИЯ

Рассматриваются встречающиеся в материале прутков из бескислородной меди особенности структуры, обозначаемые в документе на их поставку как «кольцевые и полукольцевые световые оттенки». Показано, что «оттенки» обычно сопровождаются повышенным содержанием в материале вредных примесей, которые могут перейти в получаемые детали и сказаться на работе готовых электровакуумных приборов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

БЕСКИСЛОРОДНАЯ МЕДЬ, ПРУТКИ, ДЕТАЛИ, ВАКУУМНАЯ ПЛОТНОСТЬ, НЕОДНОРОДНОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРА, ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ, ПРИМЕСИ, ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ, РАБОТА ПРИБОРА

INFLUENCE OF RING AND SEMI-RING LIGHT SHADES IN THE MATERIAL OF OXYGEN-FREE COPPER RODS ON THE QUALITY OF PRODUCED PARTS FOR ELECTRIC-VACUUM DEVICES

P.A. Golovkin

ABSTRACT

The features of the structure found in the material of oxygen-free copper bars, which are indicated in the document for their supply as "annular and semi-annular light shades", are considered. It is shown that "shades" are usually accompanied by an increased content of harmful impurities in the material, which can pass into the resulting parts and affect the operation of finished electrovacuum devices.

KEYWORDS

OXYGEN-FREE COPPER, RODS, PARTS, VACUUM DENSITY, DEFORMATION INHOMOGENEITY, TEMPERATURE, INTERNAL STRESSES, IMPURITIES, OUTGASSING, DEVICE OPERATION

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Детали из бескислородной меди марки М0б, химический состав которой определяется ГОСТ 859 [1], входят в состав электровакуумных приборов, общими требованиями к материалу которых являются вакуумная плотность и малое газовыделение при их хранении и работе, длящихся до 15 лет и 10000 часов соответственно. Эти показатели не могут быть получены без соблюдения требований к химической чистоте материала, особенно в деталях вакуумной зоны приборов, где их рабочая температура может достигать 400 °С [2]. Поэтому имеющиеся в материале прутков вредные примеси должны быть выявлены в процессе

входного контроля материала, даже если их абсолютное содержание не противоречит требованиям ГОСТ 859 [1]. Такой материал должен быть забракован.

КОЛЬЦЕВЫЕ И ПОЛУКОЛЬЦЕВЫЕ ОТТЕНКИ В МАТЕРИАЛЕ ПРУТКОВ

Действующий ГОСТ 10988 [3] на изготавливаемые для электровакуумной промышленности прутки, по запросу предусматривает ограничение размеров зерна в материале прессованных прутков меди марки М0б величиной 0,5 мкм, при этом в их структуре допускается разнотекстурность, а также «кольцевые или полукольцевые световые оттенки» [3], далее в статье обозначаемые как КПО. Внешний вид КПО показан на рисунке 1, где они хорошо видны как на поперечном, так и на продольном шлифе прутка.

Как показывает практика, допускаемые ГОСТ 10988 КПО могут стать неприемлемыми для изготовления электровакуумных приборов. Характерно, что определяющий виды дефектов заготовок и полуфабрикатов из меди и медных сплавов ГОСТ 32597 [4] не только не рассматривает КПО как дефект, но и вообще не определяет его как явление, и лишь распространяемый на стали ГОСТ 10243 определяет подобную особенность структуры материала как «ликвационный круг» [5].

Между тем, образование областей КПО является следствием разрыва скоростей деформации [6] на границе двух зон - опережения в центре сечения прутка, и отставания в его наружных слоях, соприкасающихся с матрицей при прессовании. На рисунке 1 хорошо видно, что область КПО расположена почти точно на середине диаметра прутка. То же, происходит при прокатке или ковке заготовок, лишь с тем отличием, что опережение происходит у поверхностных слоёв их материала [7]. Из-за того, что температура горячей деформации меди составляет 800...950 °С, а отжига 500...700 °С [8], примеси вовлекаются в область КПО, как место разрыва скоростей деформации, где особенно велики температуры и растягивающие напряжения [6, 7], и остаются там.



Рис. 1. КПО в прессованном прутке (слева, $\times 2$), разрушение поковки (в центре) и типичная макротрещина в зоне КПО (справа, $\times 50$)

Как следствие, материал прутка в местах КПО может не соответствовать требованиям ГОСТ 859 [1], что является предпосылкой для нарушения работы готового изделия. Возникающие при получении заготовок напряжения могут быть так велики, что вызывают их разрушение, как это показано на рисунке 1. Там же показан вид типичной образующейся в зоне КПО макротрещины, имеющей сложный характер.

Ввиду повышенного уровня растягивающих напряжений и загрязнённости, в область КПО попадает большое количество обладающих ограниченной растворимостью примесей, где их количественное содержание может сильно отличаться от содержания в

остальном материале. По этой причине, материал КПО травится быстрее остального материала прутка, и хорошо виден как на поперечных, так и на продольных макрошлифах. Для чистой меди такие способы контроля внутренних напряжений, как основанные на эффекте Ребиндера [9], испытания методом ртутной пробы или пробой аммиака, не применимы, поэтому ГОСТ 10988 [3] предусматривает анализ продольных шлифов материала, аналогичных тем, что применяются для проверки его стойкости к развитию водородной хрупкости.

Согласно ГОСТ 10988 [3], в материале по границам зёрен не допускаются поры и трещины, видимые при увеличении $\times 200$ [3]. Однако важно то, что образец в виде полосы шириной 10 мм вырезается с края прутка, а это значит, что при диаметре прутка более 40 мм материал образца не захватывает зону КПО, и его изменённая структура никак не влияет на результаты металлографического исследования и испытаний образцов на перегиб. Как следствие, материал с изменённой в зоне КПО структурой может попасть в объём вакуумной зоны прибора, и сказаться на его работе.

ПРИМЕСИ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ МАТЕРИАЛА ПРУТКОВ ИЗ МЕДИ М06 В ЗОНАХ КПО

Часть содержащихся в меди примесей отличаются крайне малой растворимостью, и потому вытесняются на границы зёрен и заполняя места у тройных стыков зёрен, трещин и пор. Поэтому, например, точечное содержание висмута может достигать 20 % по массе при среднем содержании в материале менее 3×10^{-4} % [8]. Такая химическая неоднородность является причиной образования в областях КПО заполненных эвтектикой микротрещин. В то же время, в химически более чистом материале, разрушение может иметь вид трещин напряжения – свободных от легкоплавких фаз расслоений типа ступеньки. Вид таких пороков материала прутка $\varnothing 60$ мм приведён на рисунке 2. В таблице 1 представлен химический состав меди марки М06 согласно ГОСТ 859 [1]. В таблице 2 приведены некоторые характеристики как указанных, так и не указанных в нём вредных примесей меди этой марки. В частности, значения равновесного давления паров примесей при рабочей глубине вакуума в приборе $6,5 \times 10^{-5}$ ат., и температуры насыщения пара при давлении 1 ат (1 КПа) [10], позволяют оценить их «летучесть» в условиях работы вакуумной зоны приборов.

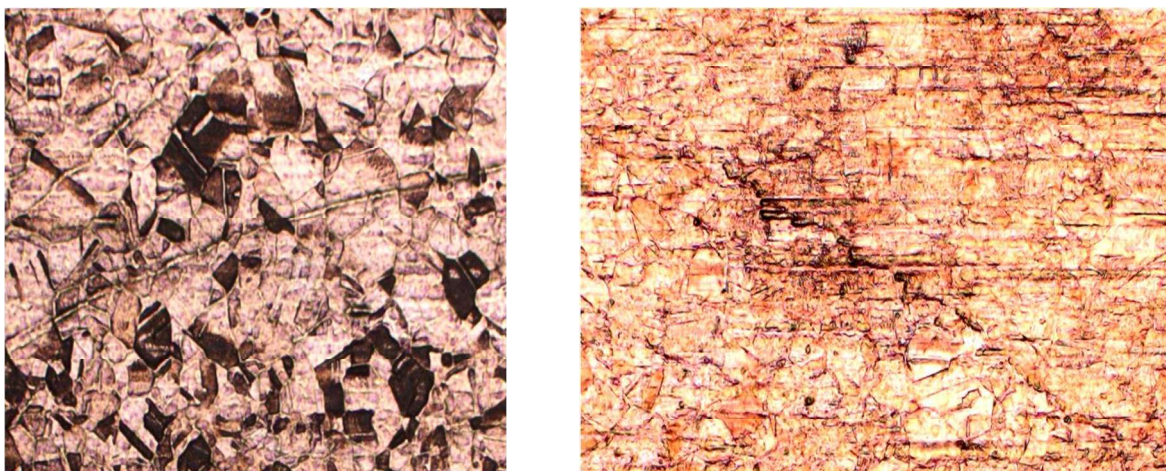


Рис. 2. Заполненные легкоплавкой эвтектикой трещины ($\times 200$, слева), и расслоение типа «ступенька» ($\times 100$, справа) в материале области КПО после травления

На рисунке 3 показан вид поверхности предназначенных для металлографического исследования образцов без их травления. Видно, что межзёрненные границы испещрены трещинами и порами, образовавшимися вследствие плавления и кипения малорастворимых фаз и их эвтектик, среди которых, например, соединение BiPb с температурой плавления 124°C и чистый висмут с температурой плавления $271,44^\circ\text{C}$ [8] и наибольшей растворимостью в меди $0,001\%$ при 600°C [11].

Таблица 1.
Химический состав меди марки М0б, %_{масс.}

Медь + серебро	Висмут	Железо	Никель	Цинк	Олово
основа	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002
Сурьма	Мышьяк	Свинец	Сера	Кислород	Фосфор
0,002	0,002	0,003	0,003	0,001	0,002

Таблица 2.
Некоторые характеристики, свойственные примесям меди марки М0б

Элемент	Сера	Свинец	Олово	Сурьма	Вис- мут	Селен	Тел- лур
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	119,3	327,4	231	630,5	327,5	221	722
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	444,6	1749	2630	1634	1564	685	990
Температура насыщения пара, $^\circ\text{K}$, при вакууме 10^{-5} ат.	271,4	655,6	1015	572,3	543,4	371,8	466,3
Температура насыщения пара при давлении 1 ат., $^\circ\text{K}$	508,3	1418	2119	1195	1185	691,1	889,1

Далее, селен Se и теллур Te с температурами плавления 220°C и 450°C [12] образуют по границам зёрен селенид меди CuSe и теллурид меди CuTe с температурами плавления 453°C и 367°C [13], сравнимых с рабочей температурой прибора. Из таблицы 2 видно, что эти вещества обладают низкими температурами насыщения паров в условиях вакуума, а значит, их сублимация может повлиять на работу приборов. Необходимо отметить, что предельное содержание примесей селена и теллура в количестве $0,0005\%$ _{масс} в ГОСТ 859 [1] указано только для меди марки М00б, а для более распространённой марки М0б эти легкоплавкие и весьма летучие примеси даже не упоминаются. Это значит, что формально качественный по химическому составу прутки из меди марки М0б может оказаться не пригодным для изготовления деталей рабочей зоны электровакуумных приборов.

СПОСОБЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ВЫЗЫВАЕМЫХ НАЛИЧИЕМ ЗОН КПО ВРЕДНЫХ ФАКТОРОВ

Как было указано выше, температура промышленного отжига для стабилизации материала отпрессованных при $760\dots 780^\circ\text{C}$, не превышает $500\dots 700^\circ\text{C}$ [8], и это значит, что её недостаточно для получения его химически однородной структуры, хотя и достаточно для снятия полученных при деформации напряжений.

Интенсивность газовой выделения определяется не только наличием нарушающих герметичность дефектов, но и интенсивностью диффузии в материале. Средние значения самодиффузии в зёрнах металлов по принципу замещения составляют $1\cdot 10^{-17}\text{ м}^2/\text{с}$ при

температуре на 200...500 °С ниже точки плавления, для атомов внедрения эти показатели выше в $10^3...10^4$ раз [8]. В то же время, диффузионное перемещение атомов по границам зёрен происходит в 100...1000 раз активнее [14].

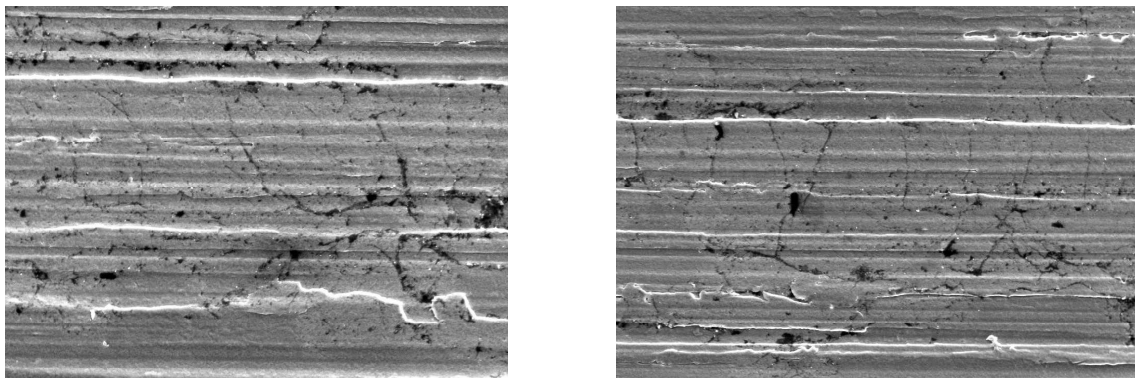


Рис. 3. Рыхлые границы и поры в материале области КПО прутка без травления, $\times 100$

Это значит, что вызванное отжигом двойникование, многократно увеличивает удельную поверхность вновь образованных границ, и тем уменьшает активность возможного остаточного газовыделения в рабочую зону прибора, но при этом, не может предотвратить его полностью с учётом повышенной дефектности материала зоны КПО. Помимо этого, не обеспечивая необходимого перераспределения в металлическом материале примесей, отжиг при температурах 500...700 °С не убирает одну из причин возникновения пороков в зоне КПО, и потому не может обеспечить его требуемую вакуумную плотность. Поэтому проведение операции отжига не может быть достаточным для нивелирования тех опасностей, которые несут в себе для работы электровакуумного прибора особенности структуры материала в местах КПО прутков.

Более эффективным средством в решении такой задачи является горячая пластическая деформация, например, в видековки. Проводимая при температурах, близких к таковым для прессования или несколько больших,ковка перераспределяет содержащиеся в материале заготовки примеси, убирая одну из причин возникновения в нём трещин и расслоений. Конечно,ковка должна обеспечить равномерную проработку материала и не допускать его местного перегрева и разрыва скоростей деформаций с образованием новых областей КПО в местах ковочного креста или линз деформаций.

Рассматривая пути повышения вакуумной плотности материала прутков из меди марки М0б, следует обратить внимание на её обработку редкоземельными металлами, добавляемыми в исходный расплав в составе мишметалла [15]. В частности, добавки церия, даже в количестве 0,1 %_{масс} связывают легкоплавкие примеси висмута, свинца, сурьмы, и другие, в тугоплавкие соединения CePb, Ce₂Pb, BiCe₃, BiCe и так далее, с температурами плавления, превышающими саму температуру плавления меди [16]. Мишметалл [15] очищает расплав от примесей, отчего пластичность, электропроводность и температуропроводность у модифицированной меди выше, чем у чистой [16]. Однако ГОСТ 859-2014 не указывает на необходимость применения в процессе плавки меди марки М0б редкоземельных материалов, рекомендуя лишь производить её в восстановительной или в инертной среде, либо в вакууме [1].

Совместное применение таких мер, как приготовление с использованием редкоземельных материалов исходного расплава, контроль процесса прессования на предмет

отсутствия выраженного разрыва скоростей деформации проходящего через матрицу материала, и металлографический контроль получаемых прутков, должны исключить опасность попадания в электровакуумные приборы материала с присущими областям КПО особенностями.

ВЫВОДЫ

1. Утверждение ГОСТ 32597, что «кольцевые или полукольцевые световые оттенки» (КПО) не являются дефектами материала прутков, предназначенных для использования в конструкциях электровакуумных приборов, не могут быть расценены как справедливые с учётом ряда пороков, присущих металлическому материалу в областях расположения КПО.

2. Особенности предписываемого ГОСТ 32597 порядка изготовления образцов, предназначенных для металлографического анализа и проверки сопротивляемости материала прутков к водородной хрупкости, не могут обеспечить обнаружения отрицательного воздействия областей КПО на общую оценку свойств материала прутков диаметром более 40 мм.

3. Для обнаружения КПО на прутках диаметром более 40 мм необходима оценка их макроструктуры на протравленных продольных и поперечных шлифах.

4. Возникновение областей КПО материале прутков является следствием разрыва скоростей деформации при его истечении через матрицу пресса, и сопровождается скоплением в этих областях с повышенным уровнем растягивающих напряжений, малорастворимых в меди легкоплавких фаз.

5. Существенную часть скапливающихся в областях КПО примесей составляют малорастворимые в меди вещества и их соединения с низкими температурами насыщения пара в условиях вакуума т температур рабочей зоны электровакуумного прибора, что может привести к его выходу из строя.

6. ГОСТ 859 не указывает в составе меди марки М0б наибольшего содержания селена и теллура, в то время как они являются одними из наиболее опасных для работы электровакуумного прибора, особенно скапливаясь в материале областей КПО. Попадание загрязнённого материала из областей КПО в детали рабочей зоны электровакуумных приборов может привести к их выходу из строя.

7. Отжиг прутков с обнаруженными КПО не может излечить их материал от собственных эти областям пороков в мере, необходимой для использования в деталях рабочей зоны электровакуумных приборов.

8. Залечивание пороков материала, характерных для областей КПО, может быть качественно произведено путём использования свободнойковки таких заготовок.

9. Использование в процессе приготовления исходного расплава меди редкоземельных материалов существенно понизит в нём содержание малорастворимых легкоплавких фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 859-2014 / Медь. Марки / –М.: Стандартинформ, 2015. -8 с.
2. Н.В. Черепнин / Вакуумные свойства материалов для электронных приборов / –М.: Советское радио, 1966. -352 с.
3. ГОСТ 10988-2016 / Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия / –М.: Стандартинформ, 2017. -14 с.

4. ГОСТ 32597-2013 / Медь и медные сплавы. Виды дефектов заготовок и полуфабрикатов / –М.: Стандартинформ, 2014. -28 с.
5. ГОСТ 10243-75 Сталь. Методы испытаний и оценки макроструктуры / –М.: Издательство стандартов, 1985. -28 с., ил.
6. М.Я. Дзугутов / Напряжения и разрывы при обработке металлов давлением / изд. 2-е / –М.: «Металлургия», 1974. -280 с.
7. Ю.Н. Логинов, А.Ю. Постыляков, Ю.В. Инатович / Сортовая прокатка меди : учебное пособие / –Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2020. -132 с.
8. Л.С. Ватрушкин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев / Бескислородная медь / –М.: Metallurgy, 1982. -192 с.
9. П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин / Поверхностные явления в твёрдых телах в процессах их деформации и разрушения / Успехи физических наук / –М.: РАН, Успехи физических наук, 1972, т. 108, вып. 1. -40 с.
10. Физические величины. Справочник. / Коллектив авторов по ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / –М.: Энергоатомиздат, 1991, -1231 с.; ил.
11. М.В. Пикунов, А.И. Десипри / Металловедение / Учебное пособие для техникумов цветной металлургии / –М.: Metallurgy, 1980. -256 с.
12. А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, В.А. Шунин / Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь» / учеб. пособие под ред. С.С. Набойченко / –Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. -112 с.
13. Т.Н. Грейвер, И.Г. Зайцева, В.М. Косовер / Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / –М.: Metallurgy, 1977. -296 с.
14. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Капецкий, Л.С. Швиндлерман / Термодинамика и кинетика границ зёрен в металлах / –М.: Metallurgy, 1986. -224 с.
15. ТУ 48-4-280-91 Мишметалл МЦ50Ж3 и МЦ50Ж6. Технические условия / –Иртышский химико-металлургический завод, 1991. -56 с.
16. М.В. Мальцев / Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов / –М.: Metallurgy, 1971. -488 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

П.А. Головкин – кандидат технических наук, АО «Плутон», г. Москва; e-mail: p.golovkin@pluton.msk.ru