

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРУТКОВ ИЗ СПЕЦИАЛЬНОГО СПЛАВА МНК
СИСТЕМЫ МЕДЬ - НИКЕЛЬ - КРЕМНИЙ
IMPROVING THE QUALITY OF BARS FROM SPECIAL ALLOY «Cu-Ni-Si»
OF THE COPPER - NICKEL - SILICON SYSTEM**

П.А. Головкин, к.т.н. (АО «Плутон»),

М.Л. Рубахин, инженер, М.М. Милутинович, инженер (ООО «Медар-Сервис»)

АО «Плутон», 105120, Россия, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11.

ООО «Медар-сервис», 107140, Россия, Москва, ул. Верхняя Красносельская, д. 34

p.golovkin@pluton.msk.ru; тел.: (495) 730-36-19

«Pluton» JSC: 11 Nijnaya Syromyatnicheskaya street, 105120, Moscow, Russian Federation.

p.golovkin@pluton.msk.ru; Phone: +7 (495) 730-36-19

P.A. Golovkin, Ph.D. in Engineering Science (JSC «Pluton»);

M.L. Rubakhin, Engineer; M.M. Milutinovich, Engineer

LLC "Medar-Service": 34 Verkhnyaya Krasnoselskaya street, 107140, Moscow, Russian Federation.

Аннотация

Анализируются возможности повышения качества специального износостойкого и жаропрочного сплава МНК системы медь – никель – кремний, применяемого в производстве электровacuумных приборов специального назначения.

Annotation

Possibilities of improving the quality of a special wear-resistant and heat-resistant alloy «Cu-Ni-Si» of the copper - nickel - silicon system used in the production of special-purpose electrovacuum devices are analyzed.

Ключевые слова: электровacuумные СВЧ- приборы, сплав МНК, вакуумная плавка, дегазация, раскисление, газовые поры, деформация слитка, кованный прут, термическая обработка, дефекты, микроструктура, вакуумная плотность.

Key words: electrovacuum microwave devices, Cu-Ni-Si alloy, vacuum melting, gas removal, deoxidation, gas pores, ingot deformation, forged bar, heat treatment, defects, microstructure, vacuum density.

Общие положения

В производстве сверхвысокочастотных электровacuумных приборов специального назначения, признанным разработчиком и производителем которых в РФ является АО «Плутон», ведущее свою историю с 1929 года, применение находят уникальные сплавы и материалы, в том числе медно-никелевый сплав МНК [1].

Состав сплава таков, что медь обеспечивает повышенную вязкость материала, никель – его жаропрочность, а кремний – его твёрдость и износостойкость, обеспечивая сбалансированные свойства, пригодные для его применения в механизме перестройки электровакуумных СВЧ-приборов. При этом особую роль могут играть содержащиеся в твёрдом растворе примеси, в особенности – малорастворимые (таб. 1), при повышенном содержании резко ухудшающие прочностные свойства и вакуумную плотность получаемых деталей [2, 3].

Влияние примесей и газовыделения на вакуумную плотность сплава МНК

Общим требованием к деталям этих приборов является вакуумная плотность и отсутствие газовыделения в процессе эксплуатации при температурах рабочей зоны, достигающих в аппаратуре накаливания типа 400 °С, а в процессе настройки и испытаний ещё больших. В процессе работы электровакуумных СВЧ-приборов (до 10000 часов), на протяжении гарантийного срока эксплуатации (до 15 лет) в их рабочей зоне должен обеспечиваться вакуум не хуже $6,5 \times 10^{-5}$ Па [3]. Поэтому к применяемым для изготовления приборов материалам предъявляются особые требования в части химической чистоты и вакуумной плотности.

Важно, что содержащиеся в медной основе примеси и их эвтектики могут отличаться крайне малой растворимостью, образуя локальные скопления в зоне пор и границ зёрен. Так, локальная концентрация висмута может достигать 20 % при содержании в общем объёме менее 3×10^{-4} % [4]. В результате, в процессе механической обработки деталей происходит их хрупкое разрушение по границам зёрен, как это показано на рисунке 1. Аналогично, негативную роль играют примеси свинца с предельной растворимостью до 0,3 % при 600 °С, однако эти примеси не образуют замкнутых зернограничных прослоек, обособляясь по границам зёрен в виде цепочек изолированных включений. Кислород и водород провоцируют образование показанных на рисунке 2 газовых пор по механизму образования паров воды [4], и эти поры становятся пристанищем для скопления самых разнообразных газов и твёрдых примесей.

Важно, что легкоплавкие эвтектики висмут-свинец BiPb и CuBi обладают температурами плавления 124 °С и 271,44 °С [4], находящимися в рамках рабочих температур деталей электровакуумных приборов [5]. То же относится и к расположенным по границам зёрен низкоплавким примесям Se и Te , образующих селенид SeTe и теллурид меди CuTe , с температурой конгруэнтного плавления соответственно 367 °С [6], и 220...453 °С [7].



Рис. 1. Разрушение по границам зёрен детали типа «Тарелка» в процессе точения
 Fig. 1. Destruction along the grain boundaries of the "Plate" type part in the process of turning

Таблица 1.

Химический состав сплава МНК, %, не более [1]

Table 1.

Chemical composition of the MNC alloy, %, no more

Медь	Никель	Кремний	Углерод	Железо	Марганец	Магний	Фосфор
Основа	3,9...4,3	0,8...1,1	0,05	0,02	0,001	0,003	0,01
Сера	Висмут	Сурьма	Мышьяк	Свинец	Цинк	Кислород	Σ примесей
0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,005	0,006	0,1

Это значит, что выделение селена и теллура в рабочем диапазоне температур СВЧ-приборов может существенно повлиять на стабильность их работы. Что касается цинка, то он хорошо растворим в меди, и при малом содержании не образует легкоплавких эвтектик. Близкое воздействие оказывают примеси и на никель, являющийся основным легирующим компонентом сплава МНК. Содержание кислорода и других неуказанных примесей определяется качеством применяемых для приготовления расплава материалов, и выходит за рамки данного исследования.

Примеси не только резко снижают прочность материала получаемых деталей, но и нарушают работу электровакуумных приборов, загрязняя их рабочую зону [4, 7]. Интенсивность газовыделения в вакуумной зоне приборов определяется не только наличием нарушающих герметичность дефектов, но и интенсивностью диффузии в материале. При увеличении температуры, начиная от комнатной, на каждые 10...15 °С, коэффициент диффузии возрастает примерно вдвое [8]. Если 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 $10^3 \dots 10^4$ раз [8].

В то же время, диффузионное перемещение атомов по границам зёрен происходит в 100...1000 раз активнее [9]. Поэтому измельчение зёрен путём термической и деформационной обработки способствует замедлению диффузионных процессов и связанному с ними газовой выделению. Термическая стабилизация уменьшает удельную поверхностную энергию материала деталей, приходящуюся на единицу площади их поверхности ввиду некомпенсированности полей межмолекулярных сил на межфазных поверхностях [5].

Анализ производственной практики показывает, что эффективным и при этом мало затратным способом повышения качества металлических материалов является дополнительная переработка их структуры путём специальных ковочных операций [10]. Среди них следует выделить различные приёмы свободнойковки, сформулированные в ПИ 1.2.085 [11], безотносительно марок материалов. И конечно, должны быть приложены все усилия для уменьшения содержания в металлическом материале растворённых газов, прежде всего кислорода [4], и недопущения образования ими газовых пор в процессе падения растворимости [12] при кристаллизации расплава.

Ограничение порообразования в слитке и выбор режимов его деформации

Известно, что даже при использовании закрытой плавки с глубиной вакуума не хуже 10^{-4} Па [13], для недопущения образования газовых пор в процессе падения растворимости [14] в процессе кристаллизации, расплав должен быть подвергнут дегазации и раскислению. При этом для получения беспористого слитка температура перегрева расплава должна быть минимальной (температура плавления сплава составляет 1070°C [2]), поскольку высокий перегрев приводит к значительному испарению легирующих компонентов [14] и провоцирует формирование нежелательных примесных фаз [12]. Неправильная дегазация вызывает появление пор, достигающих нескольких мм в сечении, при этом пространство между ними также заполнено множеством более мелких пор, что отражено на рисунке 2.

Для исключения перегрева расплава, перед разливкой необходимо проводить его подстуживание, контролируемое визуально через смотровое окно вакуумной печи. Когда от трети до половины диаметра тигля покроется застывшей корочкой расплава, после этого можно осуществлять его разливку [13]. Перед подстуживанием и разливкой расплав должен быть раскислен и модифицирован мишметаллом на основе лантана и цезия, являющимися модификаторами первого рода [12, 13], в количестве 0,25...0,3 % от массы расплава [2].



Рис. 2. Вызванные неправильной дегазацией поры в прутке (справа увеличено 50[×])
 Fig. 2. Caused by improper degassing of the pores in the bar (on the right, enlarged 50[×])

Время нахождения раскислителя в расплаве должен быть подобрано так, чтобы он успел в нужной мере раствориться в расплаве, однако не успел из него выпариться [13, 14], в противном случае в слитке будут иметь место крупные каверны, далее переходящие в прутки. Другим дефектом, вызванным неправильным раскислением и перегревом расплава, могут стать межзёрненные расслоения, вызванные формированием недопустимого количества легкоплавких фаз, что отражено на рисунке 3.

Следует отметить положительное влияние добавок церия, даже в количестве 0,1 %_{масс.} эффективно связывающего легкоплавкие примеси висмута, свинца, сурьмы, и другие, в виде тугоплавких соединений CePb, Ce₂Pb, BiCe₃, BiCe и так далее, имеющих температуру плавления, с запасом превышающую рабочие температуры медных деталей электровакуумных приборов и саму температуру плавления меди и её сплавов [22].

Добавки мишметалла качественно очищают границы зёрен от хрупких и легкоплавких примесей, благодаря чему что пластичность модифицированной таким образом меди превышает таковую у чистой меди [22]. В качестве дополнительного раскислителя и при этом эффективного модификатора второго рода [12, 13], может быть с успехом применён цирконий. Помимо измельчения зерна, он дополнительно придаёт получаемому материалу положительные свойства циркониевых бронз в части пластичности, обрабатываемости резанием, и пониженного электросопротивления [8].

Поскольку растворимость водорода в церии, лантане и цирконии в $\approx 10^3$ и $\approx 10^5$ раз превышает таковую в никеле и меди, они хорошо снижают остаточное содержание водорода [15]. При этом небольшое количество вводимых редкозёмов и их частичное выгорание удерживает химический состав материала в пределах требований ТУ [1].

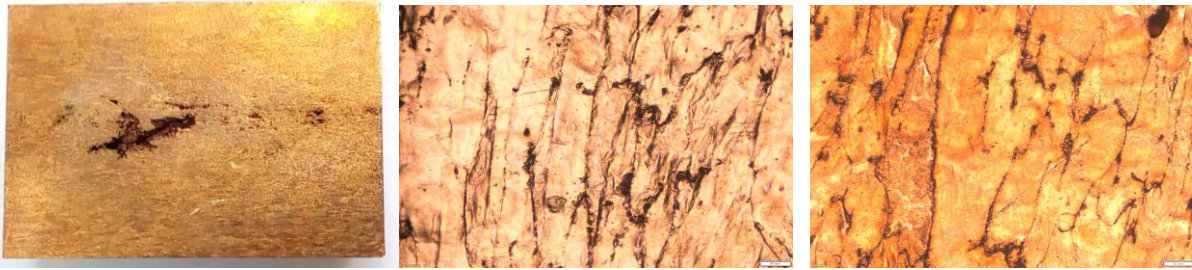


Рис. 3. Вызванная нерастворившимся раскислителем каверна (слева) и межзёрненные расслоения материала на фоне мелких пор, 100[×]

Fig. 3. A cavity caused by an undissolved deoxidizer (left) and intergranular stratification of the material against the background of small pores, 100 ×

Следующим шагом в обеспечении качественной структуры прутков являются деформация и термическая обработка материала слитка. В настоящее время прутки из сплава МНК обычно изготавливают путём поперечновинтовой прокатки (ПВП), либоковки, как экономически наиболее доступных способов. ПВП прутков обеспечивает высокую производительность и стабильное качество поверхности, однако отличается тем, что прокатываемая заготовка имеет сильный разброс температур по её длине, а кроме того – сама схема обжатия провоцирует образование зоны разрыхления в центре сечения получаемого прутка, и больше подходит для изготовления труб [16, 17].

Характерно, что эти поры не могут быть залечены в процессе ПВП, что видно по рисункам 2 и 3. Даже в случае получения непористой структуры, применение ПВП чревато образованием зон разрыва деформационных скоростей, как следствие – неоднородной структуры, что отражено на рисунке 4. В данном случае имеет место соседство перегретой рекристаллизованной и мелкозернистой деформированной структур, неоднократно сменяющих друг друга по типу «гармошки».

Получению такого рода дефектной структуры может способствовать и печной, а не индукционный нагрев заготовки под прокатку, приводящий к существенной разнице температур при прокатке материала «горячего» и «холодного» её конца. Необходимо также отметить, что перегретый материал отличается крайне низкой твёрдостью, равной HB 50...55, и плохой обрабатываемостью резанием.

В то же время, распределение напряжений и деформаций в процессе свободнойковки и протяжки заготовок на прутковый сортамент иное, и характеризуется формированием ковочного креста [18].

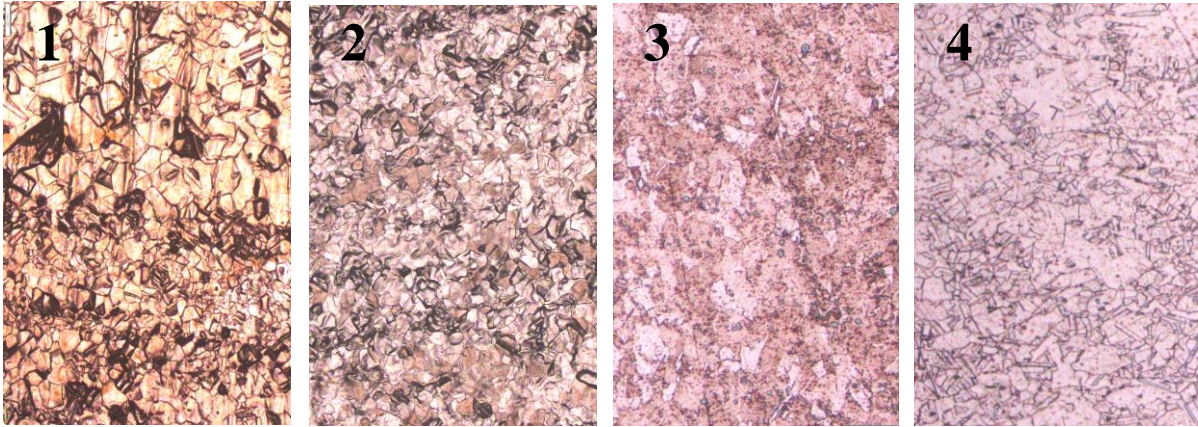


Рис. 4 Долевая структура катаного (1) и кованого прутка (2), она же после закалки в воду (3), и после закалки и искусственного старения при 500 °С (4), 100[×]

Fig. 4 Shared structure of rolled (1) and forged bar (2), it is the same after hardening into water (3), and after quenching and artificial aging at 500 °C (4), 100 ×

Ковка по схеме квадрат → квадрат → круг даёт необходимую проработку всего сечения заготовки, в том числе её центральной части, являющейся потенциально наиболее дефектной в части возможных пор и ликвационной неоднородности. В результате обеспечивается показатель удовлетворительный твёрдости НВ 110...120.

Для снижения ликвационной и структурной неравномерности и уменьшения пористости в центре слитка, целесообразна разливка металла в изложницу плоского прямоугольного профиля, обеспечивающей широкий фронт кристаллизации расплава.

Очищенный от поверхностных загрязнений и хрупкой окисленной корочки слиток следует гомогенизировать при температуре 830 °С в течение 15 часов с охлаждением на воздухе. Получаемый плоский слиток разрезался на 4 равные по массе части, которые далее ковались по схеме 2 ВИАМ [11] с нагрева до 930 °С с двумя подогревами в черновой прутки Ø 53^{±2} мм под дальнейшую проточку на Ø 45 мм. При этом по мере проковки температуру нагрева заготовок целесообразно понижать на 30...50 °С, ограничивая температуру её конца интервалом 820...830 °С. Типичная структура кованых прутков с размером зерна 70...100 мкм показана на рис. 4.

Для уменьшения химической неоднородности и снятия напряжений, с ковочного нагрева заготовки целесообразно подвергать закалке в воде, и после пролёживания в течение 12 часов – упрочняющему старению при температуре 500 °С в течение 3 часов [2] с охлаждением вместе с печью.

После закалки материал заготовки отличается малой твёрдостью в пределах HB 80...85, и плохо обрабатывается резанием. При отсутствии в составе сплава циркония твёрдость после закалки и вовсе падает до HB 70. Старение при наличии циркония увеличивает твёрдость материала более чем вдвое, до HB 210...220, при его отсутствии – до HB 170...180. При этом термообработка мало влияет на размер зерна, как и послековки, находящийся в пределах 70...100 мкм, как это видно на рисунке 3.

Таким образом, отработан процесс получения ненаправленной мелкозернистой структуры прутков из сплава МНК, соответствующей требованиям к материалам электровакуумных приборов, как в части вакуумной плотности, так и остаточного содержания газов и примесей. Путём последовательной корректировки применения раскислителей и модификаторов, режима и времени дегазации, формы изложницы, формы и размера заготовок под деформацию, применения сложных схемковки, и далее закалки и старения, обеспечивается заданный результат.

Выводы

1. С учётом требований по ограничению газовой выделению в рабочей полости электровакуумных приборов и недопущения выделения по границам зёрен легкоплавких примесей и их эвтектик, необходимо обеспечение минимального разброса химического состава и ограничение размера зерна получаемого материала. Помимо этого, целесообразно получение ненаправленной структуры материала, как обеспечивающей минимальный риск потери вакуумной плотности готовых деталей.

2. Для ограничения локальной концентрации нежелательных примесей, помимо мишметалла, в качестве раскислителя целесообразно применять способствующий измельчению зёрен цирконий, также придающий материалу слитка положительные свойства циркониевых бронз. Для получения более равномерной структуры и химического состава слитка следует обеспечить широкий фронт кристаллизации расплава, чего можно достичь с использованием плоских прямоугольных изложниц.

3. Для ограничения ликвационной неоднородности целесообразно проведение гомогенизации прямоугольного плоского слитка при 830 °С в течение 15 часов. Далее для получения черного прутка Ø 52 мм необходимо провести всестороннюю ковку слитка с нагрева до 820...830 °С, и далее закалку поковок в воде с температуры деформации. После пролёживания в течение 12 часов, трёхчасовое упрочняющее старение при 500 °С с охлаждением с печью повышает твёрдость материала до HB 210...220 при размере зерна 70...100 мкм, и хорошую обрабатываемость резанием.

Библиографический список

1. Яе0.021.036 ТУ Прутки из сплава марки МНК вакуумной плавки. Технические условия / –М.: п/я 4315, 1981. -9 с.
2. А.С. Гладков, В.М. Амосов, Ч.В. Копецкий, др. / Металлы и сплавы для электровакуумных приборов / под об. ред. А.И. Шокина / –М.: Энергия, 1969. -600 с.
3. Н.В. Черепнин / Вакуумные свойства материалов для электронных приборов / –М.: Советское радио, 1966. -352 с.
4. Л.С. Ватрушкин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев / Бескислородная медь / –М.: Metallurgia, 1982. -192 с.
5. В.Ф. Коваленко / Теплофизические процессы и электровакуумные приборы / –М.: Советское радио, 1975. -216 с.
6. Д.И. Сучков / Медь и её сплавы / –М.: Metallurgia, 1966. -248 с.
7. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый / Селен и селениды / –М.: Наука, 1964. -320 с.
8. М.В. Пикунов, А.И. Десипри / Металловедение / Учебное пособие для техникумов цветной металлургии / –М.: Metallurgia, 1980. -256 с.
9. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Капецкий, Л.С. Швиндлерман / Термодинамика и кинетика границ зёрен в металлах / –М.: Metallurgia, 1986. -224 с.
10. Головкин П.А. / Повышение качества деталей из бескислородной меди для электровакуумных приборов СВЧ-диапазона / –М.: Технология машиностроения, 2020, № 5, с. 34...41. УДК: 621.73. ISSN: 1562-322X. eLIBRARY ID: 43101220.
11. ПИ 1.2.085-78 Ковка и штамповка деформируемых алюминиевых сплавов / –М.: ВИАМ, 1978. -17 с.
12. Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук, др. / Газы в цветных металлах и сплавах / –М.: Metallurgia, 1982. -176 с.
13. Б.В. Линчевский / Вакуумная индукционная плавка / –М.: Metallurgia, 1975. -240 с.
14. М.В. Мальцев / Модифицирование структуры металлов и сплавов / -М.: Metallurgia, 1964. -214 с. ил.
15. Р.Т. Андреева, С.И. Ипатова, Н.С. Розина, др. / Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов / Справочное пособие под ред. Р.А. Нилендера / –М.: Энергия, 1973. -336 с.
16. А.И. Целиков, А.Д. Томлёнов, В.И. Зюзин, др. / Теория прокатки. Справочник / –М.: Metallurgia, 1982. -335 с.
17. П.К. Тетерин / Теория поперечно-винтовой прокатки / –М.: Metallurgia, 1971. -368 с.
18. М.В. Сторожев, Е.А. Попов / Теория обработки металлов давлением / –М.: Машгиз, 1957. -324 с.
22. М.В. Мальцев / Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов / –М.: Metallurgia, 1971. -488 с.