

**УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ПРУТКОВ И ЛЕНТ ИЗ  
НИКЕЛЕМЕДНОГО СПЛАВА НММЦ 38-2В ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ  
РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ УСТРОЙСТВ**

**Головкин П.А., к.т.н.**

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

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

**IMPROVEMENT OF MATERIAL PROPERTIES OF NICKEL-COPPER ALLOY  
“NiCuMn 38-2V” BARS AND STRIPS FOR THE PRODUCTION OF PARTS OF THE  
WORKING AREA OF ELECTROVACUUM DEVICES**

**P. A. Golovkin, Ph.D. in Engineering Science**

Pluton JSC, 11, Nijnyaya Syromyatnicheskaya, 105120, Moscow, Russian Federation.

Phone: +7 (495) 730-36-19, [p.golovkin@pluton.msk.ru](mailto:p.golovkin@pluton.msk.ru)

**Аннотация**

Предлагаются технологические решения, имеющие целью повышение качества материала прутков и лент из немагнитного никелемедного сплава вакуумной плавки НММц38 2В как материала для изготовления деталей рабочей зоны электровакуумных устройств. Показаны способы снижения остаточного газовыделения и сублимации вредных примесей из металлического материала на этапе приготовления его исходного расплава, термической и деформационной обработки слитка, и дальнейшего изготовления исходных для деталей рабочей зоны, прутков и лент.

*Ключевые слова: электровакуумные устройства, никелемедный сплав, рабочая зона прибора, вакуумная плавка, дегазация, модифицирование, легкоплавкие примеси, отжиг и ковка слитка, изготовление прутков и лент, дефекты, пористость газовая, микроструктура, вакуумная плотность, границы зёрен, сублимация.*

**Abstract**

Technological solutions aimed at improving the material quality of bars and strips made of a non-magnetic nickel-copper alloy of “NiCuMn 38-2V” vacuum melting (designation in the Russian alphabet НММЦ 38-2В) as a material for the manufacture of parts of the working area of electrovacuum devices are offered. Ways of reducing residual outgassing and sublimation of harmful impurities from metallic material at the stage of preparation of its initial melt, heat and deformation treatment of the ingot, and further manufacturing of initial for work zone parts, bars and strips are shown.

Key words: electrovacuum devices, nickel-copper alloy, working area of the device, vacuum melting, degassing, modification, fusible impurities, annealing and forging of the ingot, production of bars and strips, defects, gas porosity, microstructure, vacuum density, grain boundaries, sublimation.

### **Общие положения**

В производстве специальных электровакуумных устройств находят применение материалы с особыми свойствами, использование которых для других применений бывает ограничено. Заметное место среди таких материалов занимают прутки ленты из немагнитного сплава вакуумной плавки типа монель НММЦ 38-2В, требования к которым определены Яе0.021.076ТУ [1], СИ0.021.039ТУ [2], и Яе0.021.070ТУ [3] соответственно. Следует отметить, что указанный сплав не входит в ГОСТ 492 [4], определяющий состав серийных никелевых и медноникелевых сплавов, поэтому многие требования, для них обычные, для него не прописаны. Термически сплав не упрочняется, что заставляет обращать особое внимание на сохранение его структурного упрочнения, полученного в процессе обработки давлением. Так, в отожжённом состоянии материал прутков из этого сплава отличается небольшой твёрдостью, что затрудняет получение точных размеров деталей при их механической обработке [5]. Химический состав сплава НММЦ 38-2В [1...3], приведён в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав сплава НММЦ38 2В, %<sub>масс.</sub>

Никель	Медь	Марганец	Углерод	Кремний	Магний	Цинк
Основа	36...39	1,4...2,2	0,07...0,15	≤0,06	≤0,03	≤0,002
Висмут	Фосфор	Мышьяк	Кислород	Водород	Азот	Σ примесей
≤0,002	≤0,005	≤0,002	≤0,005	≤0,002	≤0,005	≤0,17

Для обеспечения гарантийного срока эксплуатации электровакуумных устройств заданной продолжительностью не менее 15 лет, необходимо поддержание глубины вакуума в их рабочей зоне не хуже  $6,5 \times 10^{-5}$  Па [6]. Поэтому наряду с обеспечением заданной химической чистоты материала, целесообразно принимать дополнительные технологические меры, направленные на ограничение остаточного газовыделения и сублимации в рабочую зону электровакуумных устройств неизбежных в металлическом материале примесей [7].

## **Основные вредные примеси в сплаве НММЦ 38-2В, их влияние на чистоту рабочей зоны электровакуумных устройств, и борьба с ними**

Что бы указать на важность мер по обеспечению глубины вакуума рабочей зоны готовых электровакуумных устройств, следует отметить сложность достижения заданной химической чистоты расплава никеля [8], как основы сплава НММЦ 38-2В. Эта сложность отчасти объясняется тем, что диффузионная подвижность в нём вредных примесей много выше подвижности вводимых в расплав рафинирующих элементов [8]. Так, коэффициент диффузии серы примерно на порядок выше таковой у составляющего основу мишметалла церия [18], что затрудняет её выведение в шлак [9]. Отмечается сложность выведения из расплава сурьмы и олова [8]. Всё сказанное в полной мере относится и к меди, как главному легирующему компоненту сплава.

Важно отметить, что прописанный в ТУ [1...3] химический состав сплава не определяет предельно допустимое содержание целого ряда слабо растворимых в никеле и меди веществ, многие из которых одновременно отличаются и небольшой температурой плавления, сравнимой с температурой материала на поверхности деталей работающих электровакуумных устройств, которая может достигать 250 и более °С [6]. Допустимое общее количество примесей в сплаве НММЦ 38-2В требованиями ТУ [1...3] ограничено значением  $\leq 0,17 \text{ \% масс.}$  В таблице 2 приведены данные о температурах плавления и кипения неизбежных в никелевой и медной компонентах сплава примесей, а также указаны значения равновесного давления паров указанных веществ при требуемой глубине вакуума  $6,5 \times 10^{-5}$  ат. и температуры насыщения пара при давлении 1 ат. (1 кПа) [10]. Для понимания приведённых данных следует указать, что температура приготовления расплава не должна превышать 1550 °С [11].

Сопоставление данных показывает, что наибольшую опасность ухудшения вакуумной чистоты рабочей зоны устройств [12] представляют кадмий, селен и теллур, а также сурьма и висмут. Эти вещества отличаются низкими температурами плавления и высокой способностью к сублимации [13], но при этом они не включены в перечень примесей, предельное содержание которых отдельно ограничивается в требованиях к химическому составу сплава [1...3]. Располагаясь преимущественно по границам зёрен, эти примеси образуют между собой ещё более низкоплавкие эвтектики. Так, температура плавления соединения висмут-свинец BiPb составляет 124 °С [14], а эвтектика SeTe плавится при 220 °С [15]. Следует указать, что ГОСТ 492 [4] для близкого по назначению сплава монель НМЖМц28-2,5-1,5 отдельно устанавливает допустимое содержание мышьяка, висмута, фосфора, свинца, серы и сурьмы.

Таблица 2.

Некоторые характеристики, свойственные примесям сплава НММЦ 38-2В

Элемент	Сера	Свинец	Олово	Кадмий	Сурьма	Висмут	Селен	Теллур
Температура плавления, °С	119,3	327,4	231	321	630,5	327,5	221	722
Температура кипения, °С	444,6	1749	2630	666,5	1634	1564	685	990
Температура насыщения пара, °К, при глубине вакуума $10^{-5}$ ат.	271,4	655,6	1015	365,6	572,3	543,4	371,8	466,3
Температура насыщения пара при давлении 1 ат., °К	508,3	1418	2119	747,4	1195	1185	691,1	889,1

Важно, что летучесть примесей селена тем больше, чем ниже в материале содержание связывающего их сульфида меди [16], - крайне вредного для работы электровакуумных устройств вещества. Это значит, что чем чище материал деталей и узлов по примесям серы, тем агрессивнее себя проявляют легкоплавкие малорастворимые. Указанное противоречие дополнительно затрудняет обеспечение необходимого качества материала деталей рабочей зоны электровакуумных устройств, поскольку, испарение и сублимация как серы, так и легкоплавких металлических фаз, могут привести к «отравлению» их катодов [6].

Находясь в металлическом материале даже в количестве 0,002...0,003 масс. %, при среднем балле зерна 5 по принятой классификации [17], то есть при средней величине поперечника зерна 60...80 мкм, малорастворимые примесные фазы могут образовать до 10 атомных слоёв по границам зёрен [8], и таким образом сильно ослаблять металлические связи между зёрнами. Так, содержащие до 0,002...0,005 масс. % висмута никелевые сплавы легко разрушаются при горячей обработке давлением [8].

Для пресечения образования легкоплавких эвтектик, составляющие их элементы нужно связать в соединения, которые обладали бы более высокими температурами плавления и хорошо растворялись в металлическом материале. Эта задача решается введением в расплав смеси раскислителей и модификаторов, известной как мишметалл [18]. В результате химического взаимодействия, например, с висмутом и сурьмой, образуются соединения  $\text{Ce}_4\text{Bi}$  и  $\text{La}_3\text{Sb}$  с температурами плавления 1630 и 1690 °С соответственно [8], превышающими температуру плавления никеля, как основы сплава.



Рис. 1. Продольный (слева) и поперечный (справа) шлифы качественной структуры тянутого материала прутка после травления,  $100\times$

Вступая в реакцию с остаточным кислородом, мишметалл связывает его в шлак, и выводит на поверхность зеркала расплава [19]. Следует отметить, что вследствие различной диффузионной способности рафинирующих элементов, наиболее равномерное распределение по высоте слитка наблюдается у гафния и церия, в то время как лантан и иттрий по большей мере оседают в донной его части [9].

Для повышения химической однородности слитка перед ковкой следует проводить его гомогенизирующий отжиг при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 12 часов. Отожжённые и очищенные от поверхностных дефектов слитки должны быть разрезаны на пригодные дляковки заготовки с отношением сторон не более 2/1. У заготовок по кругу должны быть сняты фаски не менее  $10\times 45^{\circ}$  и скруглены углы [20]. Схемаковки должна обеспечивать качественную проработку материала путём многократного перемещения в нём очага деформации. Ковку следует начинать с нагрева до температуры  $1050\text{...}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и по мере разбиения исходной литой структуры, понижать её на  $30\text{...}40\text{ }^{\circ}\text{C}$  на переход, завершив проходом с нагрева до температуры не более  $950\text{...}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  [20]. Полученные поковки станут материалом для изготовления конечных холоднотянутых прутков и холоднокатаных лент.

В соответствии с ТУ на поставку, получаемые из слитков прутки и ленты поставляются потребителю в не отожжённом состоянии [1...3], сохраняя в своём направленную структуру прокатки и соответствующее упрочнение. Качественные структуры материала прутков из сплава НММЦ38 2В в состоянии после холодной протяжки (волочения) через фильеры (волоки), приведены на рисунке 1.

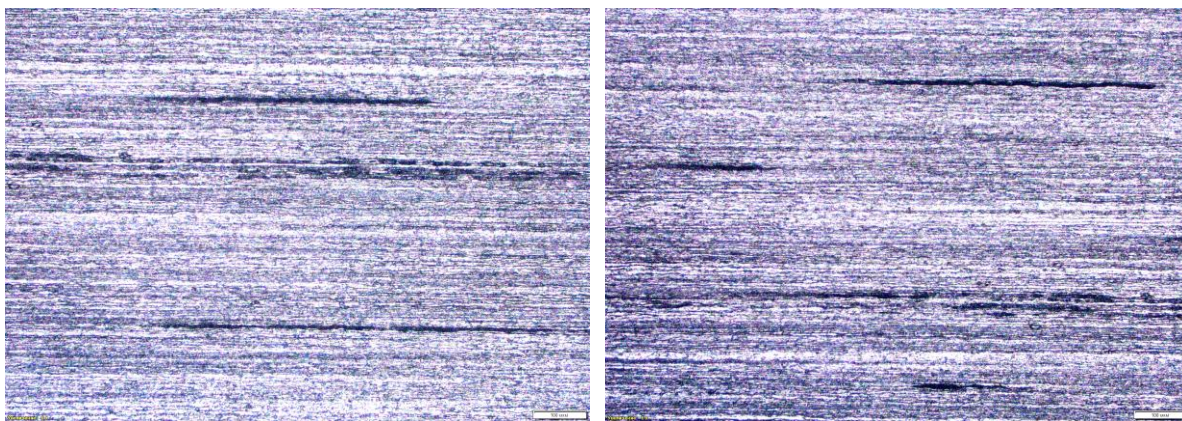


Рис. 2. Перешедшая в материал холоднокатаной ленты газовая пористость горячедеформированной заготовки после травления, 100<sup>×</sup>

Перегрев материала в процессековки и предварительной горячей прокатки может привести к закипанию в нём легкоплавких примесей, вытесняемых на границы и к тройным стыкам зёрен. Образующиеся при этом газовые поры («пористость газовая», [21]) выявляются в процессе входного контроля. Они имеют твёрдую корочку, и не могут быть залечены в при последующей холодной протяжке прутка или прокатке ленты, переходя в материал готовых деталей, потому такой материал бракуется.

Такая пористость не является наследием перешедшей из исходного слитка газовой, либо усадочной пористости (определения по [21]), и по природе возникновения, её правомерно определить, как пористость горячей обработки. Вид такой дефектной структуры на примере холоднокатаной ленты показан на рисунке 2.

Образовавшаяся пористость непременно проявит себя в виде продольных полостей (определение по [21]), либо микроскопических расслоений (определение по [22]), которые невозможно будет полностью удалить из металлического материала. Отдельные дефекты могут быть залечены методом высокотемпературного газостатирования [23], однако остатки их хрупких оболочек будут образовывать цепочки, которые могут вызвать нарушение вакуумной плотности материала.

Для исключения образования таких растянутых пор, необходимо сначала правильно осуществить раскисление, дегазацию и модифицирование расплава перед его сливом в изложницу, далее – провести уравнивающий химический и фазовый состав слитка отжиг, и наконец, отковать полученные из него заготовки так, чтобы не вызвать закипание в их материале остаточных легкоплавких веществ и их соединений.

Только при последовательном решении этой задачи, могут быть получены качественные заготовки под холодную протяжку прутков, либо прокатку лент. В ряде случаев отмечалось наличие у прутков и лент из сплава НММЦ38 2В склонности к развитию водородной хрупкости, которая проявляла себя так, как это бывает свойственно меди [24]. Стойкость материала к развитию водородной хрупкости задаётся чистотой химического состава исходной шихты и соблюдением режима дегазации расплава, при этом проверка на соответствующую его стойкость, проводимая по предписанной меди методике, показывает себя достаточной [24].

В части минимального остаточного газовыделения и сублимации [13] вредных примесей, следует ещё раз отметить важность рафинирования расплава входящими в состав мишметалла [19] элементами. Имея высокие температуры плавления и электроотрицательность [10], они образуют множественные центры кристаллизации и рекристаллизации, способствуя измельчению зерна в процессе гомогенизирующего отжига и последующейковки слитка, и тогда многократное повышение общей площади границ, уменьшает концентрацию на них примесей и их подвижность [25].

### **Выводы**

1. Технические условия на прутки и ленты никелемедного сплава вакуумной выплавки НММЦ38 2В в части требований к химическому составу не предусматривают раздельное содержания таких примесей, как сера, свинец, олово, кадмий, сурьма, висмут, селен и теллур, ограничивая лишь общее их содержание. Перечисленные химические элементы и их соединения ввиду их повышенной «летучести» могут представлять угрозу для чистоты рабочей зоны электровакуумных устройств.

2. Неправильно проведённые дегазация и модифицирование расплава, особенно на фоне недостаточного отжига слитка, могут привести к возникновению пористости горячей обработки при обособлении и закипании малорастворимых легкоплавких примесей в процессековки слитка и последующего его передела в заготовки под холодную прокатку ленты, либо протяжку (волочение) прутков.

3. Последовательно проведённый комплекс технологических мер, направленный на очищение от примесей исходного расплава, получение равномерного по структуре и свойствам слитка, и далее, заготовок для изготовления листов и лент, вкупе с достигнутой деформационной проработкой последних, дополнительно ограничивает возможное остаточное газовыделение и сублимацию в рабочую зону электровакуумного устройства остающихся в материале деталей примесей.

4. Правильно проведённый комплекс технологических воздействий за счёт необходимого очищения исходного расплава и получения однородной кованой структуры не только обеспечивает отсутствие пористости горячей обработки, но и гарантированно избавляет материал получаемых прутков и лент от опасности развития в нём признаков водородной болезни.

#### **Библиографический список**

1. Яе0.021.076ТУ (ТУ 11-83) Прутки из немагнитного сплава марки НММц38-2В вакуумной плавки / Взамен ТУ 11-77 с 15.04.1983г. / –М.: п/я ОЗТМиТС, 1983. -6 с.

2. СИ0.021.039ТУ (ТУ 11-82) Прутки и полосы из немагнитной монели вакуумной плавки марки НММц 38-2В / Взамен СИ0.021.039ТУ, ред. 2-69 с 01.01.1983. / –М.: п/я «Завод «Плутон», 1983. -12 с.

3. Яе0.021.070 ТУ Лента из сплава марки НММц 38-2В вакуумной плавки. Технические условия / –М: п/я 4315, ОЗТМиТС, 1986. -10 с.; изм.

4. ГОСТ 492-2006 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки / –М.: Стандартиформ, 2011. -14 с.

5. Головкин П.А. / Получение прутков из сплава НММц 38-2В методом ротационнойковки / –М.: Сборка в машиностроении, приборостроении. № 5, 2021. С. 221...226.

6. В.Ф. Коваленко / Теплофизические процессы и электровакуумные приборы / –М.: Советское радио, 1975. -216 с.

7. Головкин П.А. Повышение качества прутков из никель-вольфрамового сплава НВ5-ВП, как материала для изготовления кернов катодов электровакуумных СВЧ-устройств / –М.: Технология машиностроения, 2022, № 1, с. 5...12.

8. К. С. Филиппов / Исследование объёмных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих вредные примеси висмут и сурьму по параметрам плотности и поверхностного натяжения / Институт металлургии им. А.А. Бойкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов / –М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с. -с 476...489.

9. Д.Е. Каблов, В.В. Сидоров, Ю.А. Пучков / Особенности диффузионного поведения примесей и рафинирующих добавок в никеле и монокристаллических жаропрочных сплавах / –М.: Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1 (40). С. 24...31.

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.: Металлургия, 1980. -256 с.*
12. 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.*
13. С.З. Бокштейн, М.Б. Бронфин / *Процесс сублимации и влияние вакуума на механические свойства металлов / –М.: Машиностроение, Научно-техническое общество машиностроительной промышленности, 1973. -34 с.*
14. Л.С. Ватрушкин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев / *Бескислородная медь / –М.: Металлургия, 1982. -192 с.*
15. 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.*
16. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый / *Селен и селениды / –М.: Наука, 1964. -320 с.*
17. ГОСТ 21073.1-75 *Металлы цветные. Определение величины зерна методом сравнения со шкалой микроструктур / –М.: Издательство стандартов, 2002. -6 с.; изм.*
18. ТУ 48-4-280-91 *Мишметалл МЦ50Ж3 и МЦ50Ж6. Технические условия / –Иртышский химико-металлургический завод, 1991. -56 с.*
19. Головкин П.А. / *Повышение качества лент из немагнитного сплава типа монель вакуумной выплавки НММц 38-2В / –С.-Пб.: Политехника, 2021, № 4 (124), с. 34...46.*
20. Головкин П.А. / *Повышение качества прутков из немагнитного сплава типа монель вакуумной выплавки НММц 38-2В / –М.: Сборка в машиностроении, приборостроении. № 4, 2021., с. 151...154.*
21. ГОСТ 30242-97 *Дефекты соединений при сварке металлов плавлением. Классификация, обозначение и определения / –М.: Издательство стандартов, 2001. -11 с.*
22. ГОСТ 32597-2013 *Медь и медные сплавы. Виды дефектов заготовок и полуфабрикатов / –М.: ФГУП Стандартиформ, 2020. -32 с.; изм.;*
23. Головкин П.А., Логачёв А.В. / *Повышение качества прутков из сплава вакуумной плавки марки НММц38-2В методом газостатирования / –М.: Заготовительные производства в машиностроении, том 20, № 7, 2022, с. 328...332.*
24. Головкин П.А. / *О водородной хрупкости в сплаве НММц 38-2В типа монель / –С.-Пб.: Политехника, 2021, № 5-6 (125-126)/2021, стр. 54...58.*
25. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Капецкий, Л.С. Швиндлерман / *Термодинамика и кинетика границ зёрен в металлах / –М.: Металлургия, 1986. -224 с.*