

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДЕТАЛЕЙ ИЗ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ СВЧ-ДИАПАЗОНА

П.А. Головкин, к.т.н.

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

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

Аннотация

Анализируется возможность повышения качества деталей из медных сплавов, применяющихся для электривакуумных приборов СВЧ-диапазона.

Ключевые слова: бескислородная медь, прессованные прутки, требования вакуумной плотности, опережение и отставание при прессовании, локализованные деформации, рекристаллизация, изменённая структура, внутренние напряжения, газовыделение, потеря вакуумной плотности, разрушение.

IMPROVEMENT OF QUALITY OF THE PARTS OF ELECTRONIC-VACUUM DEVICES OF MICROWAVE RANGE MADE OF OXYGEN-FREE COPPER

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

JSC "Pluton", 105120, Russia, Moscow, st. Nizhnyaya Syromyatnicheskaya, h. 11.

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

Annotation

The possibility of improvement of quality of the parts made of copper alloys is analyzing for use in electronic-vacuum devices of microwave range.

Key words: oxygen-free copper, pressed bars, vacuum tightness requirements, advancement and delay during the pressing, localized deformations, recrystallization, modified structure, internal stresses, gas emission, loss of vacuum tightness, destruction.

Общие положения

Детали из бескислородной меди марки М06 с содержанием кислорода до 0,001 %_{масс.} [1], широко применяются в процессе производства электривакуумной техники специального назначения – клистронов, ламп бегущей волны и других. Общим требованием к деталям этих приборов является вакуумная плотность и отсутствие газовыделения в процессе эксплуатации при температурах рабочей зоны, достигающих в аппаратуре накаливаемого 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 [2]. Поэтому к применяемым для изготовления приборов материалам предъявляются особые требования в части химической чистоты и вакуумной плотности [2].

Действующие нормативные документы предусматривают изготовление прутков из бескислородной меди путём волочения и прессования [3]. Данное исследование посвящено вопросу повышения качества деталей, получаемых из прессованных прутков. Как показывает производственный опыт АО «Плутон», требования к материалу и состоянию поставки прутков [1, 3] не в полной мере отвечают особенностям производства электровакуумных СВЧ-приборов.

Проблема повышения выхода годного и дальнейшей надёжности произведённых приборов складывается из множества не очевидных, на первый взгляд, технологических аспектов. Так, распределение вероятности нарушения вакуумной плотности по скорости натекания таково, что количество натеканий [2, 4], интенсивность которых находится вне зоны обнаружения средствами контроля, существенно превосходит число находимых в процессе контрольных операций, и в целом соответствует распределению Вейбулла–Гнеденко [4, 5]. Поэтому так важно заблаговременное предупреждение потери вакуумной плотности и газонасыщения рабочего пространства электровакуумных приборов.

Применяемый при изготовлении полуфабрикатов из бескислородной меди [3] вакуумный переплав не позволяет полностью удалить вредные примеси [1, 6], напрямую влияющие на параметры вакуумной плотности и газовыделения в рабочей зоне СВЧ-приборов. Анализ присутствующих примесей позволит определить пути повышения качества выпускаемой продукции.

Общие характеристики прутков из меди марки М06

Государственный стандарт на прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности [3] предусматривает поставку прессованных прутков меди марки М06 [1] с регламентированной макроструктурой (по запросу), когда размер зерна не должен превышать 0,5 мм. При этом допускается разнорзернистость, а также «кольцевые или полукольцевые световые оттенки» [3] (рис. 1). Как показывает практика, последнее допущение может быть неприемлемым для изготовления вакуумно-плотных деталей СВЧ-приборов.



Рис. 1. Формирование центральной утяжины (слева) и кольцевых складок (в центре) в поковке, и полоса в зоне расслоения прессованного прутка из меди М0б (справа)

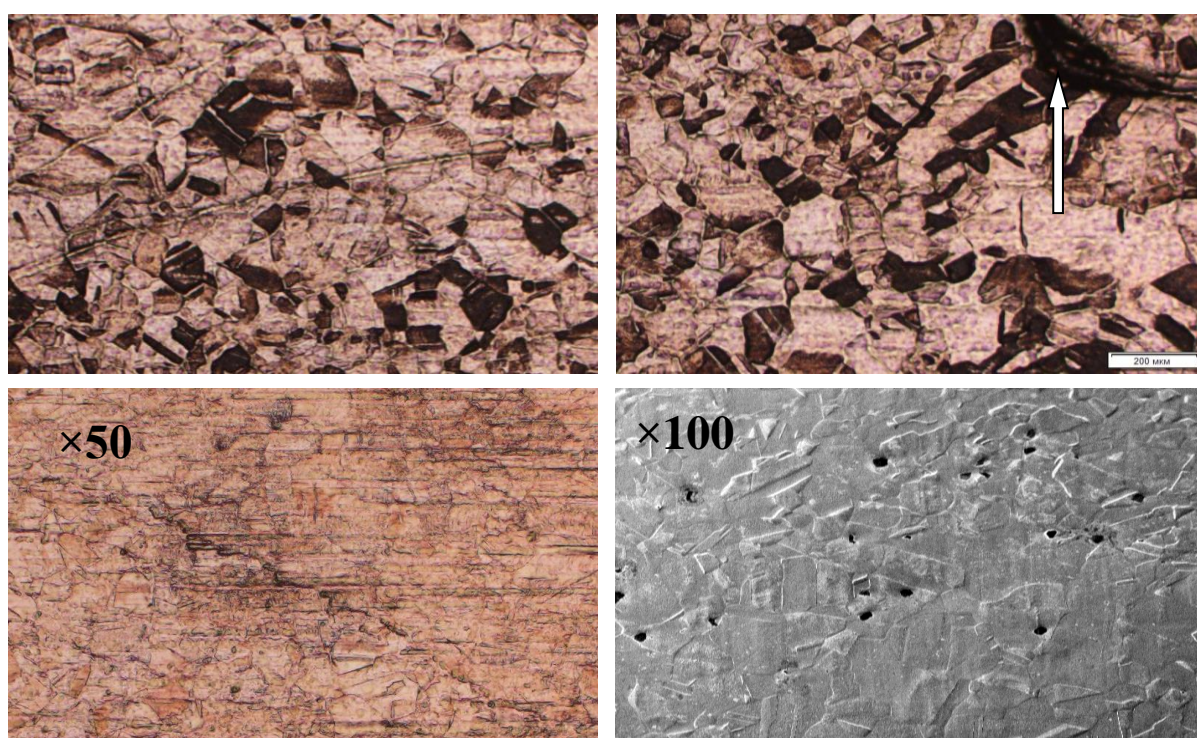


Рис. 2. Заполненные легкоплавкой эвтектикой трещины ($\times 200$, сверху), расслоение типа «ступенька» (слева внизу) и газовые поры (справа внизу) в зоне КПО

Контроль сопротивляемости развитию водородной хрупкости материала прутков производится путём проверки излома и контроля микроструктуры, в которой не допускается наличие пор и трещин, обнаруживаемых при увеличении $\times 200$ [3]. При этом образец в виде полосы шириной 10 мм вырезается с края прутка. В то же время, металлографический контроль выше указанных «кольцевых и полукольцевых оттенков» [3] (далее «зоны КПО») формально не предусмотрен, и их расположение по сечению прутка диаметром более 40 мм не пересекается с зоной вырезки контрольных образцов.

Характерно, что ГОСТ на виды дефектов заготовок и полуфабрикатов из меди и медных сплавов [7] не содержит в классификаторе дефектов такое явление, как КПО; нечто подобное содержит классификатор дефектов в стальных полуфабрикатах под определением «ликвационный круг» [8]. Между тем, образование зон КПО является следствием неравномерности процессов прессования, когда не удаётся нивелировать разрыв скоростей деформации на границе зон опережения в центре сечения прутка, и отставания в наружных слоях, контактирующих с матрицей. Аналогичный эффект наблюдается в процессе прокатки иликовки длинных заготовок, за тем лишь исключением, что опережение происходит в зоне поверхностных слоёв [9, 10]. При этом уровень напряжений может быть так велик, что приводит к разрушению заготовки (рис. 1). Материал в зоне КПО ввиду высокого уровня напряжений и содержания примесей, отличается повышенной травимостью, и потому хорошо виден на макрошлифах прутков.

В таких условиях на границе разрыва скоростей деформации имеют место высокие температуры и растягивающие напряжения, способствующие локализации ликвационных процессов и существенному локальному превышению допустимого содержания вредных примесей [1]. При этом такие способы контроля внутренних напряжений, как основанные на эффекте Ребиндера [11], испытания методом ртутной пробы или пробой аммиака прессованных латунных прутков [12], для медных прутков не применимы. Это значит, что для обеспечения качества получаемых деталей следует избегать запуска в производство прутков с выявленным КПО, либо предусматривать такие технологические решения, которые бы заведомо преображали материал исходных заготовок необходимым образом.

Критические характеристики прутков из меди марки М0б

Содержащиеся в бескислородной меди примеси могут образовывать с ней твёрдые растворы, а могут отличаться крайне малой растворимостью, образуя локальные скопления в зоне пор, субграниц и границ зёрен. Так, локальная концентрация висмута может достигать 20 % при содержании в общем объёме менее 3×10^{-4} % [6]. Это является причиной образования в областях концентраций примесей микротрещин при их отсутствии в других областях. Пример микроструктуры прессованного прутка Ø 60 мм из меди марки М0б с заполненными легкоплавкими фазами микротрещинами в зоне КПО приведён на рис. 2. Характерно, что указанные трещины образуются по механизму разрушения срезом, что является прямым следствием формирующихся в полуфабрикате внутренних напряжений [10].

Обнаруженные трещины заполнены легкоплавкой эвтектикой висмут-свинец BiPb с температурой плавления $124\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также кристаллитами висмута с температурой плавления $271,44\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6]. Висмут почти нерастворим в меди ($< 0,001\text{ }\%$ при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, [13]) и не образует химических соединений или твёрдых растворов, располагаясь по границам зерен в виде прослоек, уже при содержании $0,005\text{ }\%$ масс Bi, вызывающих межзёрненное охрупчивание и хладноломкость [6, 13]. Поэтому в бескислородной меди допускается не более $0,0005\text{ }\%$ висмута [1, 6]. Свинец также почти нерастворим в меди ($< 0,007\text{ }\%$ при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), и имея температуру плавления $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, локализуется в виде изолированных чешуек по границам зёрен (рис. 2, показано стрелкой) [13].

Плавление зернограничных прослоек резко снижает конструктивную прочность меди, при этом пары висмута и свинца проникают в рабочую зону электровакуумных приборов, нарушая их работу [2]. Косвенным признаком наличия зернограничных прослоек висмута является разрушение заготовки при её холодной деформации или механической обработке. Типичными для зоны КПО дефектами являются также зернограничные расслоения типа «ступенька» протяжённостью 1 мм и более в плоскостях наибольших сдвиговых деформаций, а также газовые поры в зонах максимальных растягивающих напряжений и температур при деформации (рис. 2).

Установлено также, что локальное содержание кислорода в зоне КПО кратно превышает допустимое по ГОСТ, достигая $0,004\text{ }\%$ и более, что соответствует маркам М0 и даже М1, и непосредственно влияет на развитие водородной хрупкости. Пример разрушения тонкостенной детали типа «Тарелка» в зоне КПО приведён на рис. 3.

Важно, что повышенное содержание кислорода также напрямую провоцирует развитие газовой пористости (рис. 2, 4) по механизму образования с водородом паров воды [14], образующиеся газовые поры в дальнейшем становятся «пристанищем» для скопления самых разнообразных газов и твёрдых примесей. Также в заполненных трещинах имеют место низкоплавкие химические элементы с очень малым средним содержанием в полуфабрикate: селен Se и теллур Te с температурами плавления $170\dots 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от модификации) и $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно [15]. В твердой меди они почти не растворяются и находятся в виде эвтектики по границам зёрен, образуя селенид и теллурид меди, при этом температура разложения теллурида меди CuTe составляет $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16], а температура ликвидуса по диаграмме состояния Se–Te простирается от 220 до $453\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17], что сравнимо с рабочей температурой прибора. Важно, что эти вещества обладают высокой летучестью, тем большей, чем ниже в материале содержание связывающего их сульфида меди [15].

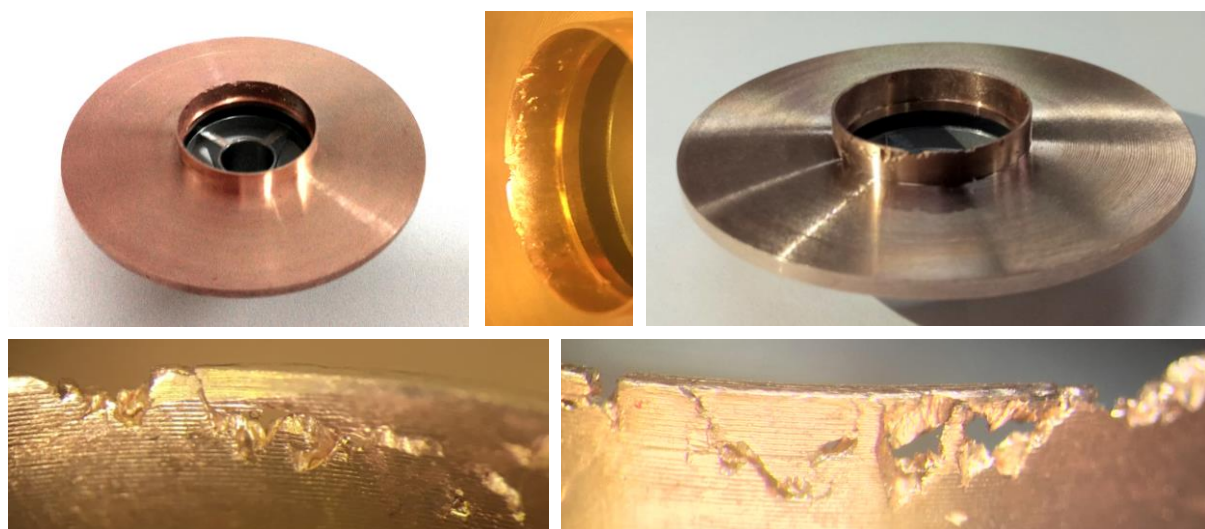


Рис. 3. Разрушение детали типа «Тарелка» в процессе точения вблизи зоны КПО

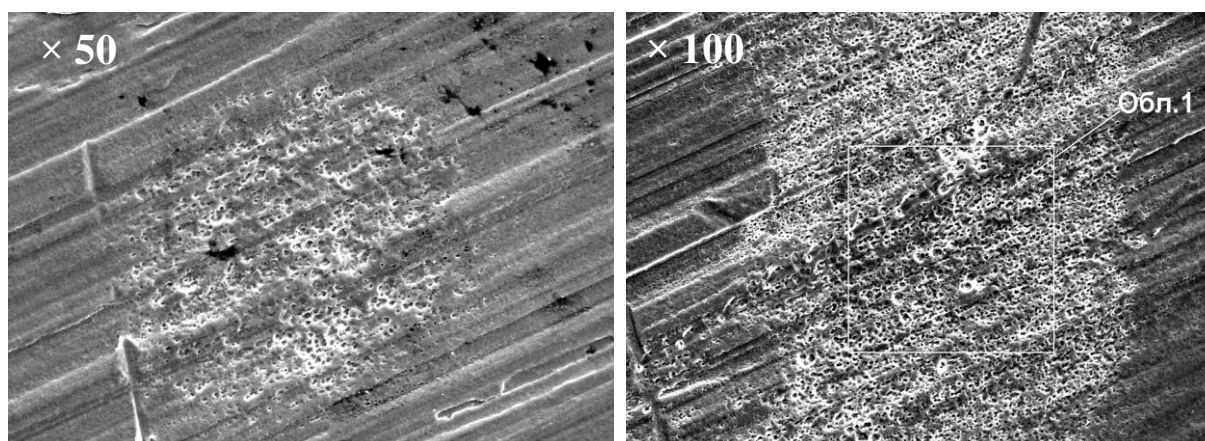


Рис. 4. Пятнистая ликвация серы и фосфора на фоне газовых пор в зоне КПО

Это значит, что выделение из бескислородной меди паров селена и теллура в диапазоне температур СВЧ-приборов может существенно повлиять на стабильность их работы. Что касается цинка, то он хорошо растворим в меди, и поскольку при малом содержании не образует легкоплавких эвтектик, менее вреден, чем селен, теллур и их соединения. Среди других примесей, количество которых регламентируется ГОСТ [1], также следует обратить внимание на примеси серы и фосфора, часто образующие зоны пятнистой пористости (рис. 4). Атомы кислорода во всех фосфатах легко замещаются атомами серы, так и селена [18], при этом в зоне КПО формируются скопления самых разнообразных соединений с участием меди, кислорода, селена и фосфора.

Поскольку температура горячей деформации меди составляет 800...950 °С, а отжига 500...700 °С, все перечисленные примеси вовлекаются в зону КПО, как в зону высоких растягивающих напряжений и разрыва деформационных скоростей [19].

В результате материал в зоне КПО не может соответствовать требованиям действующих стандартов к бескислородной меди [1], предназначенной для использования в электровакуумной промышленности [3], и в процессе изготовления, наладки и работы прибора будет происходить перенос нежелательных веществ с материала деталей на его катод, искажаться его эмиссионные характеристики [2]. В сочетании с проявлениями газовой пористости и локальным превышением допустимого содержания кислорода и связанной с этим водородной болезнью, формируются условия для искажения настроек СВЧ-изделия, возникновения разного рода помех, и даже выхода прибора из строя [2].

Некоторые причины газовыделения и потери вакуумной плотности деталей из меди марки М0б

Медь марок высокой чистоты заметно меняет свои механические свойства при длительном нагреве выше 150 °С ввиду развития полигонизации, для управления которой необходимо проведение отжига при температуре выше температуры начала рекристаллизации, которая для меди М0б составляет ≈ 280 °С [6]. Для получения стабильной зёрненной структуры прутков, отпрессованных при 760...780 °С, необходимо проведение отжига при 280...500 °С [6]. Тогда уменьшение внутренних напряжений ограничит полигонизацию, при развитии которой вновь образованные субграницы могут пересекать и дополнять микротрещины в зонах КПО.

Кроме того, термическая стабилизация уменьшает удельную поверхностную энергию материала деталей на межфазных поверхностях в местах расположения возможных дефектов. Поскольку энергия выхода диффундирующих на поверхность металлического материала веществ компенсируется отчасти давлением их паров [20], газообразование в вакууме рабочего пространства СВЧ-приборов, напрямую зависит от типа, количества и характера распределения примесных фаз. Повышению равномерности распределения примесных фаз, дефрагментации и залечиванию внутренних дефектов, уменьшению уровня внутренних напряжений, а также, управляемой активизации рекристаллизационных процессов и связанных с ними величин свободной поверхностной энергии, может способствовать дополнительная пластическая деформация.

Дополнительным обоснованием целесообразности проведения дополнительной деформационной обработки является следующее обстоятельство. Интенсивность газовыделения 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 [13]. Средние значения самодиффузии в зёрнах металлов по принципу замещения составляют $1 \cdot 10^{-17}$ м²/с при температуре на 200...500 °С ниже точки плавления, для атомов внедрения эти показатели выше в $10^3 \dots 10^4$ раз [13], что описывается законом Фика. В то же время, диффузионное перемещение атомов по границам зёрен происходит в 100...1000 раз активнее [21].

Поэтому измельчение зёрен путём термической и деформационной обработки способствует замедлению диффузионных процессов. Однако и в этом случае следует иметь в виду следующее. Проведение деформационной обработки не должно сопровождаться избыточным разогревом материала заготовки, а сама проработка не должна быть локальной. В противном случае материал заготовок может быть окончательно загублен, и более не пригоден для использования в производстве электровакуумных приборов.

Некоторые технологические способы обеспечения заданного уровня вакуумной плотности деталей из меди марки М06

Рассматривая пути повышения вакуумной плотности материала прутков из бескислородной меди, следует обратить внимание на металлургические способы, подразумевающие корректировку химического состава, и иные способы. В качестве первых следует обратить внимание на микролегирование меди редкоземельными металлами, добавляемыми в металлический расплав в процессе его раскисления и дегазации. Здесь, в первую очередь, 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]. Небольшие добавки церия и других применяемых для раскисления расплава редкоземельных металлов настолько качественно очищают границы зёрен от хрупких и легкоплавких примесей, что пластичность модифицированной таким образом меди превышает таковую для чистой меди [22].

Также повышается электро- и температуропроводность материала [22]. Однако дело упирается в то, что технологические процессы получения бескислородной меди не предусматривают обязательного применения редкоземельных раскислителей и модификаторов, рекомендуемым является лишь переплавка исходных медных катодов в восстановительной или в инертной среде или в вакууме [1]. С учётом малого объёма потребляемой при производстве электровакуумных СВЧ-приборов бескислородной меди, корректировка процесса её изготовления для поставщиков может быть экономически нецелесообразна. С учётом этого обстоятельства следует обратить внимание на способы повышения вакуумной плотности материала прутков из бескислородной меди, не связанные с корректировкой их химического состава.

Анализ производственной практики показывает, что одним из наиболее эффективных и при этом малозатратных способов повышения качества металлических полуфабрикатов является дополнительная переработка их структуры путём специальных ковочных операций. Среди них следует выделить различные приёмы свободнойковки, [23] и осадки в вогнуто-выпуклых бойках [24].

Дополнительная деформационная проработка эффективно повышает равномерность распределения легирующих компонентов и примесей, снижает уровень внутренних напряжений, и улучшает обрабатываемость металлического материала [25]. При этом качество материала с точки зрения характеристик вакуумной плотности и остаточного газовыделения существенно повышается, а изначально имеющие место «зоны КПО» полностью устраняются.

Последовательное применение связывающих нежелательные примеси редкоземельных раскислителей и модификаторов, и дальнейшая дополнительная деформационная проработка материала получаемых полуфабрикатов качественно улучшит его характеристики, критичные для работы электровакуумных СВЧ-приборов специального назначения. Такие технологические решения эффективны и для специальных сплавов на основе меди и никеля [25].

Выводы

1. Действующий ГОСТ 10988 не в полной мере учитывает особенности конструктива СВЧ электровакуумных приборов. В ряде случаев допущение «кольцевых и полукольцевых световых оттенков» не может обеспечить изготовление вакуумплотных деталей из прессованных прутков бескислородной меди марки М0б.

2. ГОСТ 10988 ввиду отсутствия специальных требований к металлическому материалу прессованных прутков в зонах КПО, фактически нивелирует требования ГОСТ 859 в части содержания вредных примесей. В результате материал прутков не может обеспечить необходимый уровень вакуумной плотности в зонах КПО, где образуются микротрещины, заполненные легкоплавкими фазами, температура плавления которых лежит в пределах рабочих температур вакуумноплотной части приборов СВЧ.

3. Назначение температурно-скоростных параметров прессования и определение геометрических характеристик прессовой оснастки должно быть направлено на исключение таких показателей напряжённо-деформированного состояния, которые могли бы привести к разрыву скоростей деформации в зонах их локализации, обеспечили бы минимальный уровень опережения и отставания при прессовании.

4. Применение для изготовления специальных электровакуумных приборов бескислородной меди марки М0б по ГОСТ 859 в состоянии поставки по ГОСТ 10988 не может обеспечить необходимого качества материала, без использования специальных технологических решений для ограничения влияния вредных примесей.

5. Для минимизации воздействия вредных примесей в процессе приготовления расплава целесообразно введение редкоземельных раскислителей / модификаторов на основе церия. В случае невозможности заказа малых партий модифицированного металла, необходимо проведение технологических операций, направленных на получение равномерной структуры заготовки, дефрагментации и залечивания внутренних дефектов. Так, эффективно применениековки по специальным схемам и осадка заготовок с кантовкой в вогнуто-выпуклых конических бойках.

Библиографический список

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 10988-75 / Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия / –М.: Издательство стандартов, 1986. -14 с.
4. С.И. Ребров, В.Г. Кармазин, И.В. Соколов, др. / Повышение надёжности электронных приборов СВЧ в процессе их производства / Сб. тр. под ред. С.И. Реброва / –М.: Научно–исследовательский институт электронной техники, 1968. -320 с.
5. ГОСТ Р 50779-2007 / Статистические методы. Критерий согласия и доверительные интервалы для распределения Вейбулла / –М.: Стандартинформ, 2006. -12 с.

6. Л.С. Ватрушкин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев / Бескислородная медь / –М.: Металлургия, 1982. -192 с.
7. ГОСТ 32597-2013 / Медь и медные сплавы. Виды дефектов заготовок и полуфабрикатов / –М.: Стандартинформ, 2014. -28 с.
8. ГОСТ 10243-75 Сталь. Методы испытаний и оценки макроструктуры / –М.: Издательство стандартов, 1985. -28 с., ил.
9. С.В. Ершов, Г.В. Левченко, Д.С. Головкин / Теоретическое определение вида распределения сдвиговой деформации по сечению проката при прокатке высоких полос / –Донецк, Донецкий национальный технический университет, 2008, вып. 10. -с. 93...99.
10. В. Бэкофен / Процессы деформации / пер. с англ. В.С. Берковского и Ф.М. Рузанова / –М.: Металлургия, 1977. -288 с.
11. П.А. Ребиндер, Е.Д. Шукин / 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.
12. ГОСТ 2060-2006 / Прутки латунные. Технические условия / –М.: Стандартинформ, 2008. -28 с.
13. М.В. Пикунов, А.И. Десипри / Металловедение / Учебное пособие для техникумов цветной металлургии / –М.: Металлургия, 1980. -256 с.
14. Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук, др. / Газы в цветных металлах и сплавах / –М.: Металлургия, 1982. -176 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. Т.Н. Грейвер, И.Г. Зайцева, В.М. Косовер / Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / –М.: Металлургия, 1977. -296 с.
17. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый / Селен и селениды / –М.: Наука, 1964. -320 с.
18. Д. Кобридж / Фосфор: основы химии, биохимии, технологии / пер. с англ. О.В. Рудницкой и П.А. Чельцова-Бebutова под ред. д.х.н., проф. Э.Е. Нифантьева / –М.: Мир, 1982. -680 с.
19. М.Я. Дзугутов / Напряжения и разрывы при обработке металлов давлением / изд. 2-е / –М.: «Металлургия», 1974. -280 с.
20. В.Ф. Коваленко / Теплофизические процессы и электровакуумные приборы / –М.: Советское радио, 1975. -216 с.

21. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Капецкий, Л.С. Швиндлерман / Термодинамика и кинетика границ зёрен в металлах / –М.: Металлургия, 1986. -224 с.

22. М.В. Мальцев / Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов / –М.: Металлургия, 1971. -488 с.

23. ПИ 1.2.085-78 Ковка и штамповка деформируемых алюминиевых сплавов / – М.: ВИАМ, 1978. -17 с.

24. Производство полуфабрикатов с использованием осадки в выпукло-вогнутых плитах / под ред. Н.И. Корягина / –М.: ВИЛС, 1985. -158 с.

25. Головкин П.А., Милутинович М.М. / Влияние способа изготовления и термической обработки на характеристики и размерную стабильность деталей из сплава МНК / –М.: Технология машиностроения (статья в редакции).