

**ОБ ОБОСНОВАНИИ СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ПРУТКОВ
ИЗ СПЛАВА НММц 38-2В ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ
ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ**

Головкин П.А., к.т.н.

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

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

**ON JUSTIFICATION OF METHOD FOR PRODUCTION OF BARS
OF “2NiCuMn 38-2V” ALLOY FOR THE PRODUCTION OF PARTS FOR 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

Аннотация

Рассматриваются критические особенности химического состава материала прутков из сплава НММц 38-2В, которые могут повлиять на чистоту вакуума рабочей зоны электровакуумных приборов. Показано, что использование для изготовления деталей их рабочей зоны исключительно холоднотянутых прутков, технически не обосновано, и взамен холоднотянутых, могут успешно применяться полученные методом горячей ротационнойковки прутки.

Ключевые слова: электровакуумные приборы, никелемедный сплав, вакуумная плавка, дегазация, модифицирование, легкоплавкие примеси, отжиг и ковка слитка, волочение прутков, ротационная ковка прутков, технологичность, дефекты, микроструктура, чистота вакуума, диффузия, границы зёрен, сублимация.

Abstract

Critical features of the chemical composition of the material of the “2NiCuMn 38-2V” alloy bars, which can affect the purity of the vacuum in the working area of electrovacuum devices, are considered. It is shown that the use of exclusively cold-drawn bars for the manufacture of parts of their working area is not technically justified, and instead of cold-drawn bars, bars obtained by hot rotational forging can be successfully used.

Key words: electrovacuum devices, nickel-copper alloy, vacuum melting, degassing, modification, fusible impurities, annealing and forging of ingot, drawing of bars, rotary forging of bars, processability, defects, microstructure, purity of vacuum, diffusion, grain boundaries, sublimation.

Общие положения и особенности сплава НММц 38-2В

Производство электровакуумных приборов для различных целей представляет собой специализированную подотрасль, отличающуюся множеством свойственных ей отличий. В части требований к конструкции приборов следует отметить, что для их надёжной работы необходимо сохранение глубины вакуума в их рабочей зоне глубины вакуума не выше $6,5 \times 10^{-5}$ Па, причём этот показатель должен сохраняться не менее 15 лет [1]. Поэтому в производстве таких приборов находят применение материалы, редко используемые для изготовления других изделий. В частности, можно выделить прутки из немагнитного сплава вакуумной плавки типа монель НММц 38-2В, химический состав материала и требования к которым определены Яе0.021.076ТУ [2] и СИ0.021.039ТУ [3]. Важно, что сплав НММц 38-2В не входит в определяющий состав серийных никелевых и медноникелевых сплавов ГОСТ 492 [4], поэтому многие для них обычные требования, для него не прописаны. В частности, не указаны величины предельно допустимого содержания некоторых примесей, хотя имеется указание на их предельное суммарное содержание, как это отражено в таблице 1 [2, 3]. С учётом условий применения получаемых деталей, эта особенность ТУ может быть критичной.

Поскольку сплав термически не упрочняется, прутки диаметром до 40 мм поставляются потребителю в холоднотянутом состоянии без отжига [2, 3], сохраняя в себе ориентированную в направлении протяжки структуру и соответствующее полученному наклёпу упрочнение. В нагартованном при холодном волочении состоянии материал прутка обладает твёрдостью в пределах НВ 180...200, в то время как проведение отжига снижает её до НВ 120...125 [5], затрудняя получение точных деталей при механической обработке. Пример качественной структуры материала холоднотянутого прутка показан на рисунке 1.

Так как температура материала на поверхности деталей рабочей зоны приборов может превышать 250 °С [1], примеси с малой температурой насыщения пара представляют опасность для их работы. Температуры плавления и кипения присущих никелемедной основе сплава примесей, приведены в таблице 2.

Таблица 1.

Химический состав сплава НММц 38-2В, %_{масс.}

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

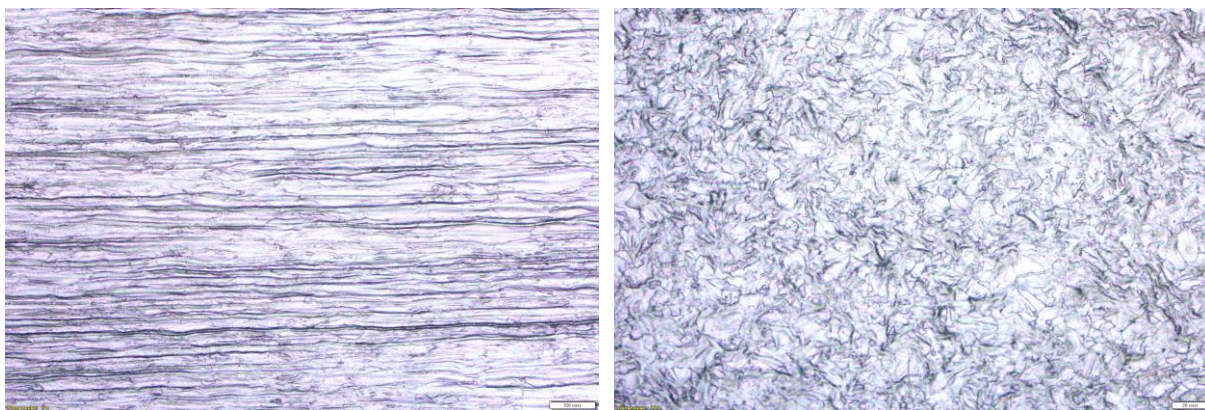


Рис. 1. Продольный (слева) и поперечный (справа) шлифы качественной структуры холодноотянутого прутка после травления, $100\times$

Там же указаны значения равновесного давления паров веществ, исходя из рабочей глубины вакуума в приборе $6,5 \times 10^{-5}$ ат., и температуры насыщения пара при давлении 1 ат. (1 кПа) [6]. Эти показатели позволяют оценить степень «летучести» примесей в сплаве, и их склонности к испарению или сублимации при глубине вакуума готового прибора. Из таблицы видно, что такие примеси, как олово, селен, висмут и кадмий, обладают температурами плавления, близкими к температуре разогрева материала поверхностного слоя деталей вакуумной зоны приборов.

Эта температура тем выше, чем ближе к катодной части прибора эти детали расположены, а значит, испарение или сублимация [7] вредных примесей, для работы прибора опаснее. Располагаясь преимущественно по границам зёрен, эти примеси образуют между собой ещё более низкоплавкие эвтектики, которые также могут способствовать ускоренному выходу прибора из строя. Так, температура плавления соединения BiPb составляет 124°C [8], а соединение SeTe плавится при 220°C [9].

Важно, что активность диффузии и сублимации этих веществ тем выше, чем ниже в материале содержание связывающего их сульфида меди [10], - крайне вредного для качества работы электровакуумных приборов вещества. То есть, чем чище материал деталей по примесям серы, тем сильнее вредное влияние легкоплавких примесей малорастворимых в никеле и меди металлов. С другой стороны, сера обладает коэффициентом диффузии в никеле примерно на порядок выше, чем у применяемого для рафинирования исходного расплава церия [11], что сильно затрудняет химическое связывание и её выведение в шлак. То же касается выведения из расплава сурьмы [12], тоже весьма склонного к испарению и сублимации вещества [13].

Таблица 2.

Некоторые характеристики, свойственные вредным 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

Следует отметить, что для близкого по назначению сплава НМЖМц28-2,5-1,5 типа железистый монель, ГОСТ 492 [4] отдельно указывает допустимое содержание примесей мышьяка, висмута, фосфора, свинца, серы и сурьмы, но при этом не предусматривает обязательного проведения вакуумной плавки. Для повышения чистоты вакуума готовых приборов, следует не только обеспечивать вакуумную плотность материала деталей их рабочей зоны, но и принимать специальные технологические меры для ограничения возможного остаточного газовыделения, испарения и сублимации примесей из материала этих деталей. Это значит, что особенное внимание должно быть уделено процессу изготовления исходных для изготовления деталей рабочей зоны электровакуумных приборов прутков.

Учёт особенностей применения деталей из сплава НММц 38-2В при изготовлении исходных прутков

С точки зрения обеспечения вакуумной плотности материала прутков следует отметить, что содержание в никеле уже $0,002...0,003_{\text{масс.}}\%$ висмута, при среднем балле зерна 5 по принятой ГОСТ классификации [14], то есть при среднем поперечнике зерна $60...80$ мкм, образует по его границам около 10 атомных слоёв, отчего ослабление межзёренных связей вызывает разрушение никелевых сплавов при горячей обработке давлением [12]. Для предупреждения образования легкоплавких прослоек, составляющие их элементы необходимо связать в более тугоплавкие соединения, либо вывести в шлак. Эта задача решается введением в расплав смеси элементов на основе церия и лантана, известной как мишметалл [15].

В результате химического их взаимодействия, например, с висмутом и сурьмой, образуются соединения Ce_4Bi и La_3Sb с температурами плавления 1630 и 1690 °С соответственно [12], превышающими температуру плавления сплава. Вступая в реакцию с остаточным кислородом, элементы мишметалла связывают его в шлак, выступая в роли дополнительных раскислителей [16].

Отожжённые при температуре 900 °С в течение 12 часов и очищенные от поверхностных дефектов слитки должны быть разрезаны на пригодные дляковки заготовки с отношением сторон около 2/1. Схемаковки должна обеспечивать качественную проработку материала путём многократного перемещения в заготовке очага деформации. Ковку следует начинать с нагрева до температуры 1050...1000 °С, и по мере разбиения исходной литой структуры, понижать её на 30...40 °С на переход, завершив проходом с нагрева до температуры не более 950...900 °С [17]. Полученные поковки станут заготовками для получения холоднотянутых прутков.

Перегрев материала при горячей пластической деформации, может привести к к закипанию в нём легкоплавких примесей, основная часть которых приведена в таблицах 1 и 2, активно выделяемых на границы и к тройным стыкам зёрен. Образовавшиеся при этом газовые поры (пористость газовая, [21]) выявляются в процессе входного контроля. Они имеют характерную твёрдую корочку, и не могут быть залечены в процессе последующей деформации при холодной протяжке прутка, поэтому такой материал бракуется. Пример перешедшей в материал холоднотянутого прутка пористость горячей обработки показан на рисунке 2.

В части достижения минимального газовыделения и сублимации [7] примесей, следует дополнительно отметить важность рафинирования исходного расплава входящими в состав мишметалла [15] редкоземельными элементами. Имея высокие температуры плавления и электроотрицательность [6], они образуют в материале множественные центры рекристаллизации, способствуя измельчению его зерна. Как результат, многократный рост площади границ, уменьшает концентрацию зернограничных примесей и их подвижность, поскольку скорость зернограничной диффузии примерно на три порядка выше таковой в материале зерна [20].

Пайка-сборка, как типовой способ соединения деталей электровакуумных приборов, вызывает в их материале рост зерна и связанные с ним перемещения примесных фаз. Так, температуры применения припоев на основе золота и меди, достигают 1000 °С и более [6], существенно превышая рекомендованный интервал концаковки заготовок для получения исходного холоднотянутого прутка [16, 17].

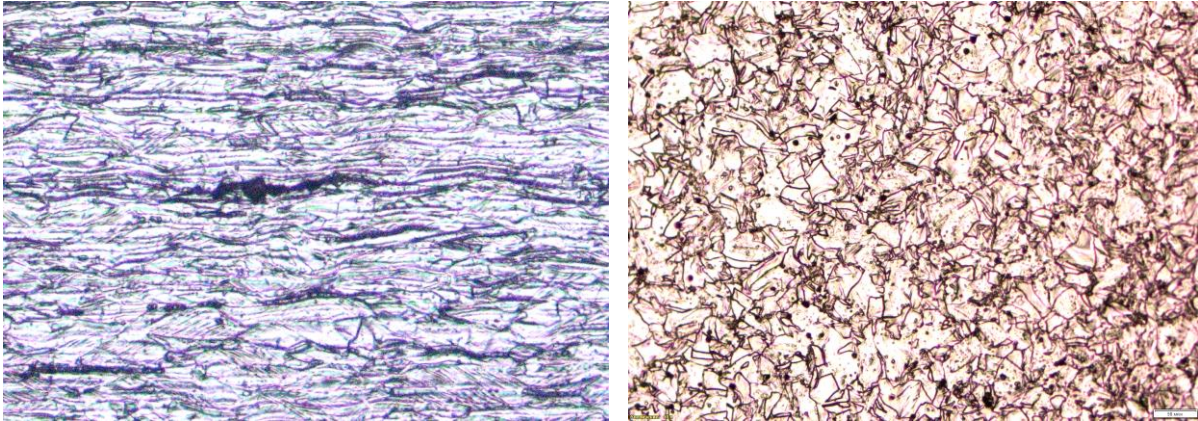


Рис. 2. Перешедшая в материал холоднотянутого прутка пористость горячей обработки после травления в продольном (слева) и поперечном (справа) шлифе, $100\times$

Это значит, что при использовании пайки для сборки корпусных деталей вакуумной зоны электровакуумных приборов, с точки зрения обеспечения минимальной сублимации и остаточного газовыделения в рабочую зону приборов, применение для изготовления этих деталей исключительно холоднотянутых прутков, является не более чем не обоснованной догмой. В то же время, сам способ изготовления прутков путём холодного волочения отличается высокой трудоёмкостью. Помимо того, что он требует применения промежуточных отжигов и соответствующего термического оборудования, необходимо использование специальной дорогостоящей оснастки для обеспечения холодной протяжки заготовок по схеме круг – овал – круг.

Поскольку волочение по схеме круг-круг не обеспечивает нужной равномерности деформационной проработки материала прутка, применение такой оснастки может привести к образованию в центральной части готовых прутков, трещин и рыхлот. Кроме того, для закрепления заготовки в механизме подачи цепного стана, на её конце должны выполняться специальные технологические припуски, что дополнительно увеличивает часть уходящего в отходы металлического материала.

Сравнивая температуры пайки-сборки и рекомендованного интервала горячей деформации сплава, следует указать на следующее. Поскольку диффузия в металлическом материале удваивается с ростом температуры на каждые $10...15\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20], то даже разница в $100...150\text{ }^{\circ}\text{C}$ между температурами прокатки прутка и пайки детали, позволит сократить её активность в $2^{6...10}$ крат, уменьшив зернограничное выделение примесей. Поэтому для сохранения положительных свойств упрочнённого при холодной протяжке материала, следует применять припой температурами плавления, меньшими, чем температуры его исходной горячей обработки.

Тогда ограничение рекристаллизации в материале полученных из прутков деталей может сыграть важную роль в уменьшении остаточного газовыделения и сублимации вредных примесей в рабочей зоне электровакуумных устройств. Однако с учётом многолетнего положительного опыта применения в производстве электровакуумных приборов, отработанных конструктивных и технологических решений, их пересмотр в данном случае не выглядит обоснованным. С учётом изложенного, единственным преимуществом холоднотянутых прутков перед полученными другими способами, является большая твёрдость их материала. Однако приемлемый уровень твёрдости материала прутков может быть достигнут и при использовании других способов их изготовления, а значит, фактор твёрдости уже не может стать решающим при выборе способа получения прутков для изготовления деталей рабочей зоны электровакуумных приборов. Значит, большую роль могут играть соображения технологичности и экономической целесообразности, и тогда наиболее оправданным представляется использование прутков, полученных методом горячей ротационнойковки [5], либо поперечно-винтовой прокатки.

Остановимся на способе ротационнойковки. Существуют и хорошо отработаны процессы ротационнойковки прутков из сплава НММЦ 38-2В, обеспечивающие получение бездефектной вакуумно-плотной структуры с изначально мелким зерном, сравнимым с размером такового в материале прутков, полученных холодным волочением [5]. При этом температура нагрева под ковку на заключительных технологических переходах не превышает 820...830 °С, а твёрдость материала готовых прутков составляет НВ 170...175 [5]. С учётом изложенного следует отметить, что наибольшее влияние на структуру и твёрдость материала прутков оказывает не способ их непосредственного изготовления, но процесс получения и химический состав исходного расплава и слитка. В частности, модифицирование расплава мишметаллом повышает твёрдость материала готового прутка на НВ 15...20 по сравнению с модифицированием, титаном и марганцем, а дополнительное введение в расплав после мишметалла циркония увеличивает эту разницу до НВ 25...35 [17].

Пример качественной структуры полученного методом горячей ротационнойковки прутка показан на рисунке 3. Видно, что материал отличается мелким зерном, не превышающим в поперечнике 30...50 мкм, а наличие в структуре присущих состоянию самоотпуска двойников свидетельствует о минимальном уровне остаточных внутренних напряжений. Это значит, что баланс между достаточной твёрдостью и стабильностью материала прутков вполне достигим.

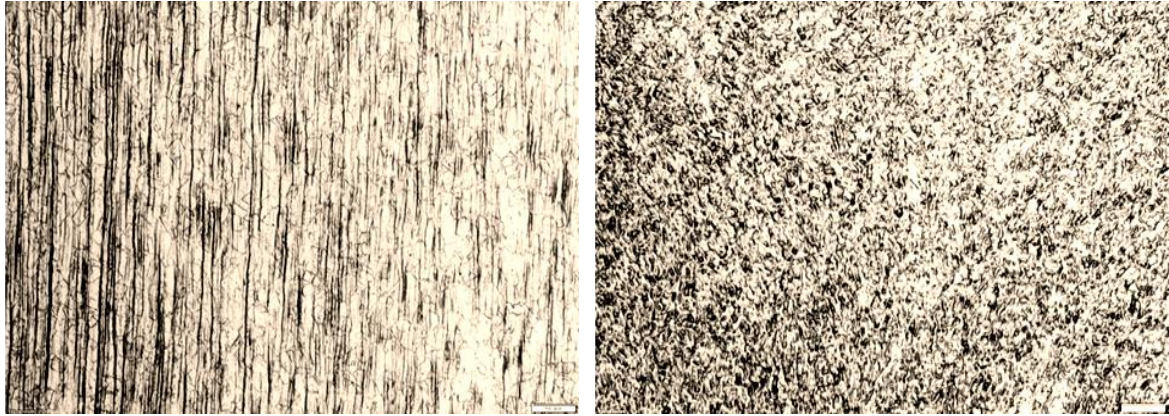


Рис. 3. Продольный (слева) и поперечный (справа) шлифы качественной структуры материала полученного ротационной ковкой прутка после травления, $100\times$

Добавление мишметалла, и в особенности, дополнительно циркония, измельчает структуру материала получаемых прутков и готовых деталей, препятствуя росту их зерна при пайке-сборке. На рисунке 4 показаны примеры поперечных шлифов тонкостенных деталей, одна из которых изготовлена из материала, модифицированного марганцем и титаном, а другая – последовательно мишметаллом и цирконием.

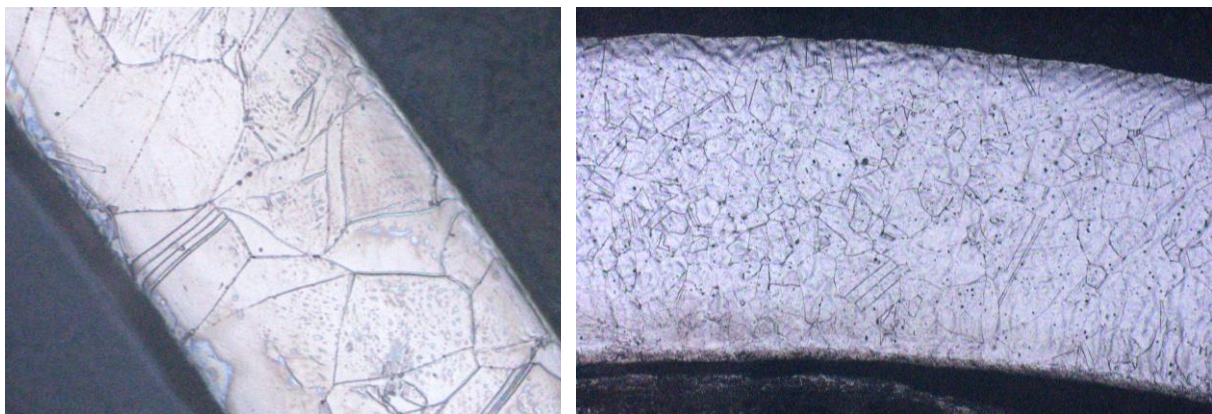


Рис. 4. Материал деталей после их пайки-сборки, $100\times$. Сплав из сплава НММц 38-2В модифицирован магнием и титаном (слева), и мишметаллом и цирконием (справа).

В первом случае размер зерна достигает $300\dots350$ мкм, во втором – не превышает 50 мкм. Это значит, что при прочих равных условиях, могут быть обеспечены меньшие значения неизбежного остаточного газовыделения и сублимации примесей в рабочую зону электровакуумных приборов.

Выводы

1. С учётом применения готовых деталей из сплава НММц 38-2В, использование для их изготовления холоднотянутых прутков за счёт обеспечения направленной мелкозернистой структуры, может обеспечить пониженное остаточное газовыделение и сублимацию вредных примесей в рабочую зону электровакуумного прибора.

2. В случае применения для пайки-сборки припоев, температура использования которых превышает температуру горячей деформации исходного слитка, в результате роста зерна и развития межзёрнных прослоек в материале деталей, полностью теряются преимущества материала не отожжённых холоднотянутых прутков в части обеспечения вакуумной чистоты рабочей зоны готовых устройств. Как следствие, изготовление деталей из исключительно холоднотянутых прутков, не представляется технически обоснованным.

3. Для изготовления деталей рабочей зоны электровакуумных приборов, представляется обоснованным применение прутков, полученных таким высокопроизводительным методом, как ротационная ковка. При этом твёрдость материала прутков в пределах НВ 170...175, сравнима с таковым показателем холоднотянутых прутков, и обеспечивает необходимый уровень технологичности при механической обработке точных деталей.

Библиографический список

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

2. 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.

3. 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.

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 ротационной ковки / –М.: Сборка в машиностроении, приборостроении. № 5, 2021. С. 221...226.

6. Физические величины. Справочник. / Коллектив авторов по ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / –М.: Энергоатомиздат, 1991, -1231 с.; ил.

7. 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.
8. Л.С. Ватрушкин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев / Бескислородная медь / –М.: Металлургия, 1982. -192 с.
9. 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.
10. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый / Селен и селениды / –М.: Наука, 1964. -320 с.
11. 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.
12. 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.
13. Головкин П.А. / Повышение качества деталей из бескислородной меди для электровакуумных приборов СВЧ-диапазона / –М.: Технология машиностроения, 2020, № 5, с. 34...41.
14. ГОСТ 21073.0-75 Металлы цветные. Определение величины зерна. Общие требования / –М.: Издательство стандартов, 2002. -8 с.; изм.
15. ТУ 48-4-280-91 Мишметалл МЦ50Ж3 и МЦ50Ж6. Технические условия / –Иртышский химико-металлургический завод, 1991. -56 с.
16. Головкин П.А. / Повышение качества лент из немагнитного сплава типа монель вакуумной выплавки НММц 38-2В / –С.П-б.: Политехника, 2021, № 4 (124), с. 34...46.
17. 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.
18. ГОСТ 30242-97 Дефекты соединений при сварке металлов плавлением. Классификация, обозначение и определения / –М.: Издательство стандартов, 2001. -11 с.
19. ГОСТ 32597-2013 Медь и медные сплавы. Виды дефектов заготовок и полуфабрикатов / –М.: ФГУП Стандартинформ, 2020. -32 с.; изм.;
20. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Капецкий, Л.С. Швиндлерман / Термодинамика и кинетика границ зёрен в металлах / –М.: Металлургия, 1986. -224 с.