

**О МЕТОДИКЕ ОБНАРУЖЕНИЯ КРИТИЧНОГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ СЕРЫ  
В ПРУТКАХ ИЗ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ**

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

П.А. Головкин, к.т.н. [p.golovkin@pluton.msk.ru](mailto:p.golovkin@pluton.msk.ru); тел.: (495) 730-36-19

**ON THE METHODOLOGY FOR DETECTING SULFUR IMPURITY CONTENT  
CRITICAL FOR THE MANUFACTURE OF ELECTRIC VACUUM DEVICES  
IN OXYGEN-FREE COPPER RODS**

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

Pluton JSC, 105120, Russia, Moscow, Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st.

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

**Аннотация**

С учётом возможностей и особенностей различных методов анализа химического состава металлических материалов, рассматриваются сложности в определении действительного местного содержания примесей серы в прутках из бескислородной меди марки М0б. Показано, в частности, что предписанная ГОСТ 10988 методика количественного определения серы с отбором проб по ГОСТ 24231 не обеспечивает точности, необходимой для безопасного применения материала в деталях рабочей зоны электровакуумных приборов. Предлагается составная методика определения в материале местного содержания серы для исключения потери вакуумной плотности и сублимации примесей серы в рабочую зону электровакуумных приборов.

**Abstract**

Taking into account the possibilities and peculiarities of various methods of analysis of the chemical composition of metallic materials, the difficulties in determining the actual local content of sulfur impurities in rods of oxygen-free copper grade "M0b" are considered. It is shown, in particular, that the technique of quantitative determination of sulfur prescribed by the Russian State Standard 10988 with sampling according to the Russian State Standard GOST 24231 does not provide accuracy required for safe use of material in parts of working area of electric-vacuum devices. We propose a composite method for determining the local sulfur content in the material to eliminate the loss of vacuum density and sublimation of sulfur impurities into the working area of electrovacuum devices.

*Ключевые слова: бескислородная медь, прутки, детали, электровакуумные приборы, рабочая зона, глубина вакуума, температура, примеси, сера, химический анализ, особенности методов, распределённое и местное содержание примесей.*

*Key words: oxygen-free copper, rods, parts, electrovacuum devices, working area, vacuum depth, temperature, impurities, sulfur, chemical analysis, peculiarities of methods, distributed and local impurity content.*

### **Общие положения. Некоторые критичные для работы ЭВП примеси в меди.**

Детали из бескислородной меди марки М06, химический состав которой определяется ГОСТ 859 [1], входят в состав электровакуумных приборов (ЭВП), общими требованиями к которым при их хранении и работе в течение 15 лет и 10000 часов соответственно является глубина вакуума не хуже  $6,5 \times 10^{-5}$  Па [2], что примерно в 155 884 615 раз меньше принятой за стандартную [3] величины атмосферного давления. С учётом того, что поверхность некоторых деталей рабочей зоны приборов может разогреваться до  $400$  °С [4], имеющиеся в материале прутков примеси должны быть выявлены в процессе его входного контроля, даже если их усреднённое абсолютное содержание не противоречит требованиям ГОСТ 859 [1].

Особую опасность представляют примеси серы, попадание которой в рабочую зону ЭВП быстро приводит к «отравлению» его катода и выходу прибора из строя [5]. Особую опасность примесей серы обуславливают такие её особенности, как низкая температура плавления, склонность к сублимации, и высокая летучесть. Так, температура плавления серы составляет всего  $119,3$  °С [4], что сравнимо с температурой рабочего разогрева части деталей вакуумной зоны ЭВП, или даже превышает её [5]. Химический состав по ГОСТ 859 [1] и некоторые характеристики, свойственные примесям меди марки М06, приведены в таблицах 1 и 2.

Как следует из сопоставления таблиц 1 и 2, не все критичные для работы ЭВП вредные примеси нашли своё отражение в требованиях ГОСТ 859 к химическому составу бескислородной меди марки М06 [1], и последствия такого решения для качества материалов деталей ЭВП подробно описано в работе [6]. Приведённые в таблице 2 значения равновесного давления паров примесей при глубине вакуума  $6,5 \times 10^{-5}$  ат. [3], соответствующей рабочей зоне ЭВП [2], позволяют оценить их «летучесть» и объясняют опасность примесей серы, даже в малых количествах способной вывести прибор из строя [2].

Таблица 1.

Химический состав меди марки М06, %<sub>масс.</sub>

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 свойства примесей в меди марки М06

Элемент	Сера	Свинец	Олово	Сурьма	Висмут	Селен	Теллур
Температура плавления, °С	119,3	327,4	231	630,5	327,5	221	722
Температура кипения, °С	444,6	1749	2630	1634	1564	685	990
Температура насыщения пара, °К, 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, °К	508,3	1418	2119	1195	1185	691,1	889,1

Из таблицы 2 видно, что температура насыщения паров серы в условиях рабочего вакуума ЭВП составляет всего 271,4 °К, что даже меньше 0 °С, а это значит, что её сублимация в рабочую зону ЭВП будет протекать даже в условиях их обычного хранения в отапливаемом помещении. Этот процесс будет резко ускоряться при работе ЭВП, когда их детали, или их обращённые к рабочей зоне приборов части, будут разогреваться [4]. При этом испарение серы будет происходить как непосредственно с поверхности деталей, так и из малых отверстий в их материале – выходов на их поверхность его микродефектов, как это описано в работе [7].

На рисунке 1 показаны скопления точечных включений серы, обычно различимые на поверхности обработанных деталей и металлографических шлифов в виде точек и пятен даже визуально без применения увеличительных приборов. И всё же, размеры этих скоплений оказываются достаточно малы для того, чтобы при использовании установленных методик подготовки проб и анализа химического состава материала на соответствие требованиям ГОСТ 859 [1] по примесям, выявить их недопустимое для деталей ЭВП местное содержание.

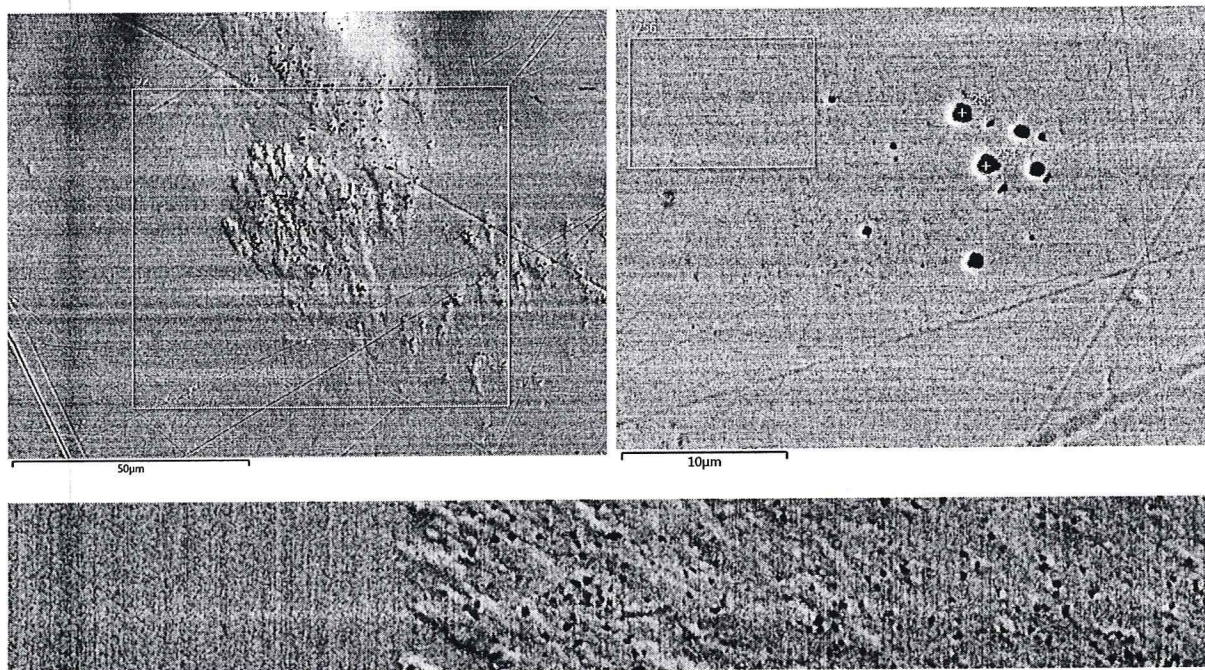


Рис. 1. Области с повышенным содержанием примеси серы,  $\times 100$  (вверху слева)  $\times 500$  (вверху справа), и  $\times 200$  (внизу).

#### **Особенности методов проверки химического состава материала на примеси.**

В части проверки химического состава, ГОСТ 10988 [5] на прутки из бескислородной меди ссылается на ГОСТ 24231 [9], определяющий общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа, в целом направлен на определение усреднённого химического состава материала, как наиболее объективного. Действующий ГОСТ 24231 [8] лишь в одном из примечаний указывает на недопустимость отбора точечных проб от полуфабрикатов и заготовок с неравномерным распределением компонентов и примесей путём сверления, приводя как пример антифрикционные сплавы, где эта неравномерность задана изначально. Таким образом, на материалы с заданным однородным химическим составом это примечание не распространяется, а значит, следуя ГОСТ 24231 [8] формально нет оснований для определения именно местного содержания в материале его примесей.

С учётом того, что отдельные скопления примесей серы в материале малы и обычно, распределены беспорядочно, обработка навески даёт усреднённый показатель содержания примесей, не отражающий местное повышенное их содержание, которое можеткратно превышать максимально допустимое по ГОСТ 859 [1].

Например, при использовании как предписанного ГОСТ 10988 [5] метода классического титрования по ГОСТ 19938.2 [9], так и современных приборов атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [10], величина полученной из стружки проверяемой навески, как правило, составляет не менее 0,2 грамма, а наибольшее количество самой исходной стружки стандартами не определяется. Так же для анализа химического состава материала прутков ГОСТ 19938.2 [9] не указывает и диаметр используемых для получения стружки свёрл, а только для слитков, чушек и анодов. Всё это и приводит к существенной усреднённости получаемых данных, что для материалов деталей рабочей зоны ЭВП может быть не допустимо. Но не только применение методов титрования [9] или атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой [10] не позволяет определить адекватное местное содержание серы и её соединений в медных прутках. Эта задача оказывается не под силу и для современных дорогостоящих приборов, использующих в своей работе принцип определения примесей методом индукционно связанной плазмы с тлеющим разрядом и масс-спектропии (ИСП-МС) [12], поскольку последние обычно используют электроды с диаметром рабочей точки не менее 3 мм, что также приводит к выдаче чрезмерно усреднённых значений.

Для сравнения, на рисунке 2 показан внешний вид некоторых тонкостенных типовых деталей рабочей зоны ЭВП и образцы материала со следами от воздействия электрода рабочим диаметром 5 мм в местах взятия анализа методом ИСП-МС. Видно, что размер точки взятия анализа многократно превышает толщину типовых тонкостенных вакуумно-плотных деталей и деталей рабочей зоны ЭВП, и которая вполне сравнима с величиной обогащённых серой областей, либо даже меньше их. В то же время, часто применяемый в связке с электронной микроскопией метод рентгенофлюоресцентного анализа, несмотря на возможности определения химического состава материала образца даже в микроскопических его участках, даёт лишь грубую, качественную оценку содержания в нём тех или иных компонентов [13].

Как следствие, непригодный по химической чистоте, материал может быть использован для изготовления деталей вакуумной зоны ЭВП, и с учётом низкой температуры насыщения паров серы и высокой её летучести, привести к выходу приборов из строя даже при соблюдении необходимых условий их хранения.

Применение классического весового планиметрического метода по ГОСТ 21073.4 [14] показывает, что площадь поражённых сернистыми включениями участков обычно составляет от 5 до 20 % общей площади поперечного сечений прутка.

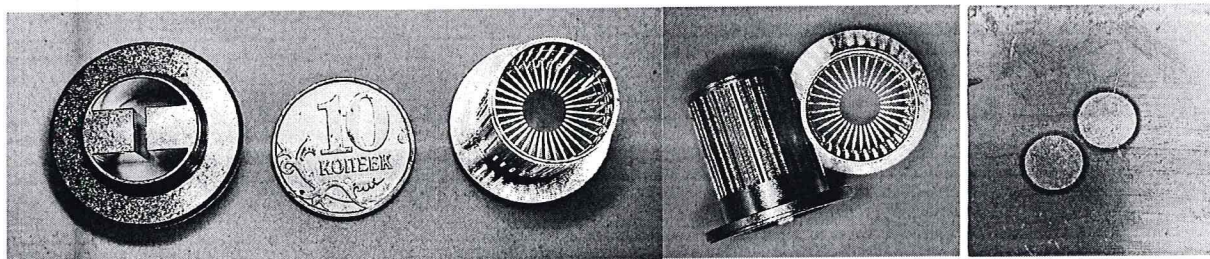


Рис. 2. Сравнение размеров типовых деталей вакуумной зоны ЭВП с размерами отпечатка при анализе химического состава методом ИСП-МС.

Представленный на рисунке 1 пример области содержит 19...20 % поражённых участков от площади фотографии, однако и меньшая их часть делает металлический материал не пригодным для изготовления деталей рабочей зоны ЭВП. Если же сопоставить данные о содержании примесей, полученных методами титрования, АЭС-ИСП [10] или ИСП-МС [12] с данными металлографического анализа по ГОСТ 21073.4 [13], то можно получить сведения о действительном местном содержании примесей в материале. Так, в одном из опытов определённое методами АЭС-ИСП и ИСП-МС содержание серы в материале составило 0,009 %<sub>масс</sub> и 0,0011 %<sub>масс</sub>, что не превышает разрешённой ГОСТ 859 [1] величины в 0,003 %<sub>масс</sub>. Однако сопоставление этих значений с металлографией образцов показало, что области с сернистыми включениями составляют около 10 % поперечного сечения прутка.

Это значит, что действительное местное содержание этой примеси достигает 0,09 %<sub>масс</sub> и 0,011 %<sub>масс</sub>, что превышает допустимое по ГОСТ 859 [1] значение более чем в 3 раза, и такой материал не пригоден для изготовления деталей рабочей зоны ЭВП. Это также значит, что ГОСТ 10988 «Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия» [5] в части проработки методики химического анализа не в полной мере соответствует собственному названию, поскольку при полном своём соблюдении не гарантирует качества применяемого для изготовления деталей ЭВП материала.

#### **Предлагаемая методика определения местного содержания серы.**

При появлении подозрения на повышенное содержание примесей серы в меди, действенная методика установления их количественного местного содержания в материале прутков и других полуфабрикатах может включать в себя три шага.

Первый из них – это оценка относительной площади поражения образцов сернистыми включениями, которая может производиться с применением ряда

современных программных продуктов, анализирующих, например, цветовую гамму металлографических шлифов, или таких классических и доступных методов, как весовой планиметрический анализ по ГОСТ 21073.4 [13].

Второй шаг – сопоставление полученных значений с данными химического анализа, проведённого с использованием таких точных методов, как АЭС-ИСП или ИСП-МС, либо стандартной методики по ГОСТ 19938.2 [9], при своей достигаемой точности отличающихся усреднённостью определяемых значений.

Тогда составление простой алгебраической пропорции полученных данных на третьем шаге покажет близкое к действительному местное содержание примесей серы в предназначенном для изготовления деталей рабочей зоны ЭВП материале, и исключит попадание непригодного материала в производство.

### **Выводы**

1. В настоящее время как современные, так и классические способы определения количественного содержания примесей не позволяют напрямую определять местное содержание примесей серы в медных прутках и других материалах, предназначенных для изготовления деталей рабочей зоны ЭВП. Получаемое значение содержания примесей обычно является сильно усреднённым, и не показывает возможного местного его превышения в материале небольших по размерам деталей ЭВП, что может привести к попаданию паров серы в вакуумное пространство приборов и их выходу из строя.

2. Действующий ГОСТ 10988 в части методики химического анализа при полном своём соблюдении не гарантирует качества применяемого для изготовления деталей ЭВП материала вследствие усреднённости получаемых данных о содержании примесей в материале прутка.

3. Адекватную для использования в деталях рабочей зоны ЭВП оценку содержания серы в материале прутков может дать применение составной методики, сочетающей металлографические и химико-аналитические исследования. Тогда первым действием станет подсчёт относительной площади, загрязнённой сернистыми включениями поверхности металлографического шлифа. Вторым – определение среднего содержания примесей серы по методикам ГОСТ 19938.2 и ГОСТ 24231, либо различных методов, основанных на принципах индукционно связанной плазмы с тлеющим разрядом и атомно-эмиссионной спектроскопии. И третьим действием станет составление простой пропорции из полученных данных и сравнение полученного значения с допустимым содержанием серы согласно ГОСТ 859.

**Список источников**

1. ГОСТ 859-2014 / Медь. Марки / –М.: Стандартиформ, 2015. -8 с.
2. Н.В. Черепнин / Вакуумные свойства материалов для электронных приборов / –М.: Советское радио, 1966. -352 с.
3. Физические величины. Справочник / Коллектив авторов по ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / –М.: Энергоатомиздат, 1991, -1231 с.; ил.
4. В.Ф. Коваленко / Теплофизические процессы и электровакуумные приборы / –М.: Советское радио, 1975. -216 с.
5. ГОСТ 10988-2016 / Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия / –М.: Стандартиформ, 2017. -14 с.
6. Головкин П.А. / Повышение качества деталей из бескислородной меди для электровакуумных приборов СВЧ-диапазона / –М.: Технология машиностроения, 2020, № 5, с. 34...41.
7. Ю.В. Корнев, С.Л. Зубковский / Новая методика изучения процесса сублимации металлов / –М.: Атомная энергия, том 2, прель 1957, с. 252...256.
8. ГОСТ 24231-80 Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа / –М.: ИПК Издательство стандартов, 2015. - 5 с.; изм.
9. ГОСТ 19938.2-78 Медь. Методы определения серы / –М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. -7 с.; изм.
10. А.А. Пупышев, Д.А. Данилова / Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов чёрной металлургии / –Екатеринбург: Аналитика и контроль, 2007, Т.11. № 2-3, с. 131...181.
11. А.В. Алексеев, П.В. Якимович / Применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом в анализе никелевых сплавов / –М.: Труды ВИАМ, 8 (90), 2020, с. 101...108.
12. ГОСТ 21073.4-75 Металлы цветные. Определение величины зерна планиметрическим методом / –М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. -3 с.; изм.
13. А.В. Абрамов, А.А. Пупышев / Рентгенофлуоресцентный анализ: учебно-методическое пособие / под общ. ред. А.В. Абрамова / –М.: Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. -96 с.