

## О ПРИМЕСИ ВИСМУТА 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; тел.: (495) 730-36-19

## ON BISMUTH IMPURITIES 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; phone: (495) 730-36-19

### Аннотация

Раскрывается опасность примеси висмута в материале прутков из бескислородной меди, предназначенных для изготовления деталей рабочей зоны электровакуумных приборов. Показано, что стандартные методы проверки материала на химическую чистоту не всегда позволяют получить достоверные данные. Утверждается необходимость сплошной проверки образцов прутков на макроплотность в дополнение к выборочной проверке химического состава материала.

### Abstract

The danger of bismuth impurity in the material of oxygen-free copper rods intended for the manufacture of parts of the working area of electrovacuum devices is disclosed. It is shown that standard methods of material testing for chemical purity do not always allow to obtain reliable data. It is affirmed the necessity of total verification of rod samples for macrodensity in addition to random verification of material chemical composition.

*Ключевые слова: бескислородная медь, прутки, детали, электровакуумные приборы, температура, примеси, висмут, проверка макроплотности.*

*Key words: oxygen-free copper, rods, parts, electrical vacuum devices, temperature, impurities, bismuth, macro-density test.*

### Некоторые критичные для работы ЭВП примеси в меди.

Непременным условием работы электровакуумных приборов (ЭВП) должна быть глубина вакуума их рабочей зоны не менее  $10^{-6}$  Па [1]. Поэтому используемые для изготовления ЭВП материалы должны не быть не только вакуумно-плотными, но и химически чистыми, с содержанием вредных примесей не выше заданного. В противном случае наличие примесей может как привести к прямой потере вакуумной плотности рабочей зоны ЭВП, так и загрязнить её недопустимыми испарениями.

Распространённым материалом для деталей рабочей зоны ЭВП являются прутки из бескислородной меди марки М06, поставляемые по ГОСТ 10988 «Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия» [3]. Химический состав меди марки М06 с химическим составом по ГОСТ 859 «Медь. Марки» [2] приведён в таблице 1.

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

С учётом назначения материала, среди приведённых в ГОСТ 859 примесей следует обратить особое внимание на висмут. Причина в том, что этот элемент отличается исключительно малой предельной растворимостью в меди, при комнатной температуре, не превышающей от 0,001 % масс, а при 600 °С до 0,005 % масс. [4]. При кристаллизации медных слитков располагается по границам зёрен в виде прослоек толщиной всего в несколько атомных слоёв, и чем чище медь по кислороду, тем меньшее содержание несвязанного в оксиды висмута изменяет её свойства [5]. В медных же прутках в силу деформации металлического материала при их изготовлении, могут иметь место и транскристаллитные прослойки висмута, как это будет показано далее.

Висмут плавится при температуре 271,4 °С, а его эвтектика с медью – при 270,6 °С [5]. Это много ниже температуры применения для пайки-сборки медных деталей припоя марки ПМГрН10-1,5В (сплав № 702, [6]), который плавится при 1018...1048 °С [7], и температур прессования медных прутков, составляющей обычно от 875 до 925 °С [8]. Помимо этого, температура плавления висмута меньше и величины наибольшего возможного разогрева частей медных деталей ЭВП, достигающей 400 °С [9], а потому даже тончайшие прослойки висмута сильно ослабляют материал при его разогреве, когда они превращаются в жидкость. Это может не только усилить испарение примеси, но и привести к их механическому разрушению, поскольку образуемые висмутом трещины в меди имеют протяжённый транскристаллитный характер.

Образовавшиеся вследствие наличия примеси висмута, трещины в материале полученных методом горячей поперечно-винтовой прокатки (ПВП) медных прутков представлены на рисунке 1, в горячепрессованном прутке – на рисунке 2.

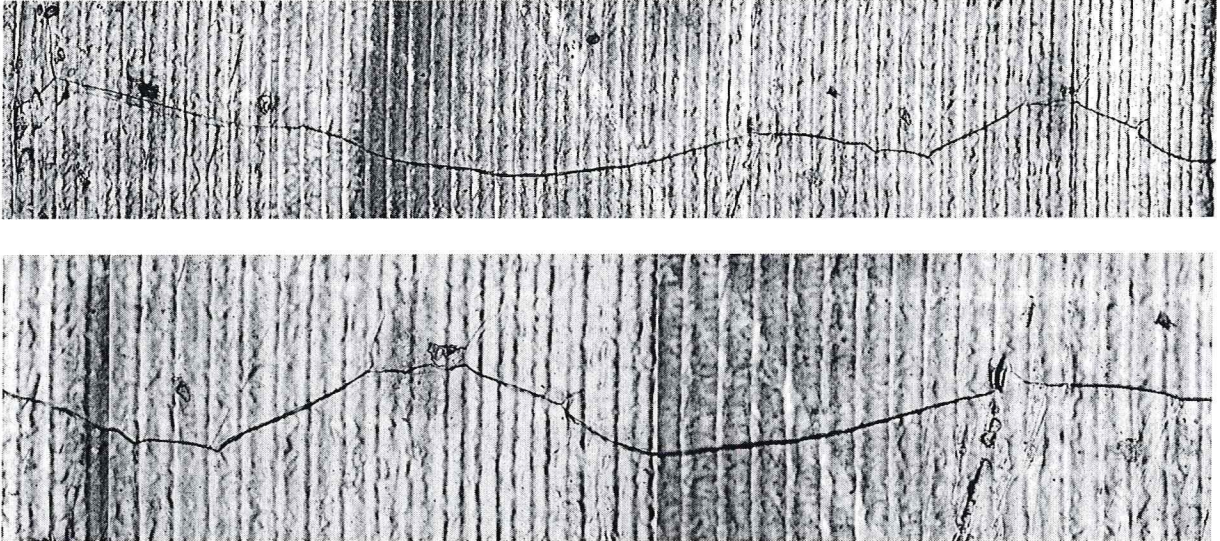


Рис. 1. Вызванная висмутом транскристаллитная трещина в поперечном сечении проточенного образца полученного методом ПВП прутка (вверху 50<sup>×</sup>, внизу 100<sup>×</sup>).

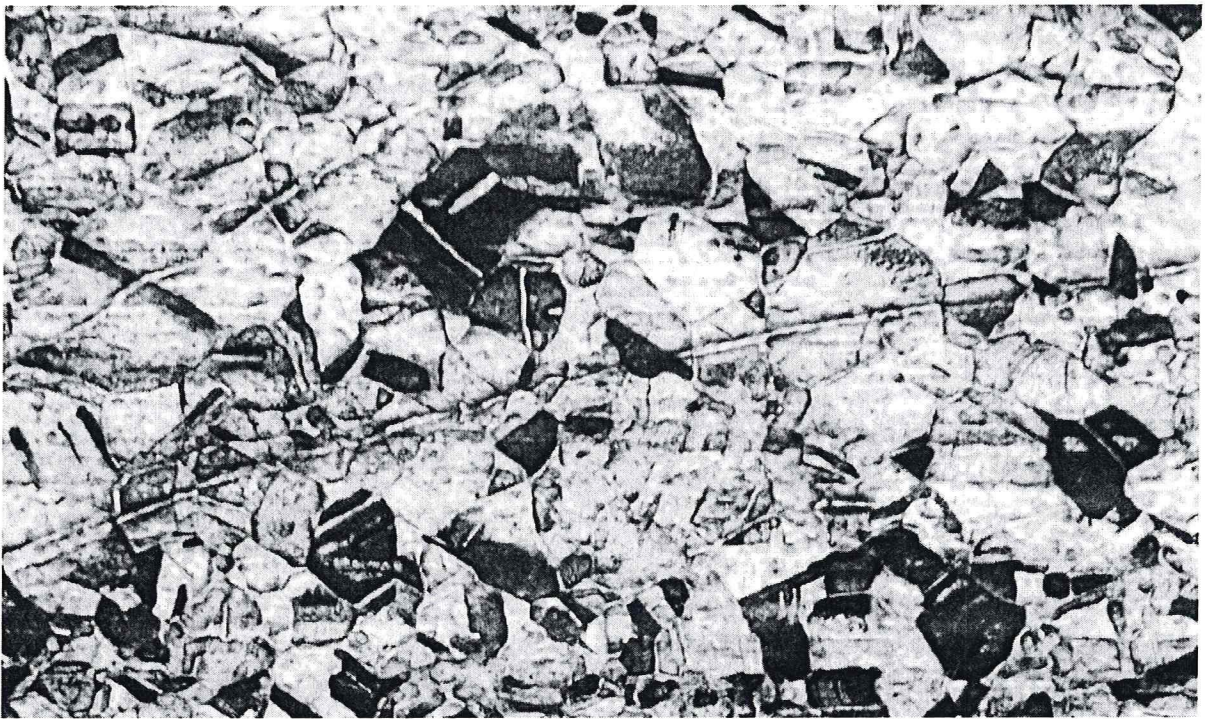


Рис. 2. Вызванные висмутом транскристаллитные трещины в продольном шлифе области КПО горячепрессованного прутка, 200<sup>×</sup>.

Образование подобных показанной на рисунке 1 транскристаллитных трещин, расположенных в меридиональном направлении характерно для прутков, полученных поперечно-винтовой прокаткой, часто применяемой поставщиками материала для его переделки из прессованных прутков больших диаметров.

В этом случае примеси при прокатке повторяют путь полей наибольших растягивающих напряжений, собирающих висмут по мере своего прохождения по объёму заготовки, и располагаются в готовом прутке преимущественно в меридиональном направлении, и при этом веретенообразно. В то же время, непосредственно для прессованных прутков, свойственно преимущественное расположение примесей в областях расположения световых кольцевых и полукольцевых оттенков, как их определяет ГОСТ 10988, далее – области КПО, что подробно описано автором в работах [10, 11].

Далее, следует ещё раз отметить, что на рисунке 2 хорошо виден транскристаллитный характер трещин, когда прослойки висмута буквально рассекают металлический материал. Это подтверждает, что их местоположение определено теми полями деформации, которые имели место в процессе ПВП, и которые в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна [12] вовлекли туда малорастворимые в меди примеси висмута.

#### **Особенности обнаружения висмута в прутках из бескислородной меди.**

Известно, что медь может быть очищена от висмута добавлением в расплав около 0,1 %<sub>масс</sub> циркония или 0,2 %<sub>масс</sub> церия или кальция, либо смеси редкоземельных химических элементов [4], известной как мишметалл [13]. Однако у потребителя не всегда имеется возможность отследить приготовление исходного слитка, без чего его очистка может быть не выполнена. А кроме того, проверка химического состава прутков на соответствие требованиям ГОСТ 859 может показать неверные результаты, если проба бралась из таких его мест, где превышения содержания висмута может и не быть. Так, локальное содержание висмута в зернограничном материале может достигать 20 %<sub>масс</sub> при его среднем наличии в исходном слитке не более 0,03 %<sub>масс</sub> [5].

Между тем, ГОСТ 24231 «Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа» [14], на который ссылается ГОСТ 10988, имеет свои особенности. А именно: этот документ направлен на получение данных по усреднённому химическому составу материала как наиболее объективному, и именно оттого не может учесть его возможной местной загрязнённости, точность определения которой становится во многом случайной. Так, применительно прутков, ГОСТ 24231 предусматривает взятие проб путём обточки их полного поперечного сечения, либо опиловкой торцевой поверхности, либо многократной распиловкой перпендикулярно оси, или разрезкой перпендикулярно оси и фрезерованием торцевой поверхности или же сверлением прутков в нескольких произвольно выбранных точках.

При этом, с одной стороны, нет указания на выбор той или иной методики взятия пробы, а с другой, материал пробы или проб должен быть тщательно измельчён и перемешан. Это значит, что полученные данные будут усреднены в такой степени, что уже не смогут отражать действительное точечное содержание примесей.

Написанное касается и ГОСТ 31382 «Медь. Методы анализа», описывающего порядок определения массовой доли висмута титриметрическим методом и методом инфракрасной спектроскопии [15], поскольку в этом документе также нет указаний на порядок взятия из образцов материала для подготовки навесок. Следует отметить, что ссылок на этот стандарт нет в ГОСТ 10988 на медные прутки, равно как и наоборот, и что эти документы живут отдельной друг от друга жизнью.

Проверка материала такими требующими дорогостоящего оборудования методами, как атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (МСТР) [16, 17], также может не показать действительное значение местного содержания в нём примесей из-за того, что место взятия пробы не совпало с местом их наибольшего нахождения. Такие случаи часты, в частности, при проверке металлического материала на легкоплавких и малорастворимых в меди примесей селена и теллура, а также серы [10].

С учётом изложенного, простым и верным способом оценки качества прутков из меди марки М0б остаётся проверка их вакуумной плотности, как это предусматривает ГОСТ 10988. Однако, разрешённый этим документом осмотр поверхности проточенных и протравленных поперечных образцов прутков с увеличением не более 17<sup>×</sup> может не дать однозначного определения природы выявляемых дефектов и артефактов. Поэтому, для исключения разночтений при разбирательствах с поставщиком, предварительно следует согласовать с ним поверку макроплотности с кратностью не менее 100<sup>×</sup>.

В части металлографического контроля материала следует также отметить, что по данным источника [5], прямое обнаружение микроскопических прослоек на границах бескислородной меди невозможно, и косвенно их наличие удаётся установить, например, путём измерения внутреннего трения в металлическом материале, что сложно, долго и дорого. В условиях большинства заводских лабораторий, отличить прослойки висмута от прослоек других малорастворимых в меди веществ, например, селена и теллура, можно путём осмотра отожжённых образцов. А именно: поскольку селен обладает температурой кипения 685 и 990 °С соответственно, а висмут кипит при 1564 °С [18], что превышает температуру плавления меди, через ступенчатый отжиг определить находящуюся в материале примесь можно простым методом исключения.

### **Выводы**

1. Примеси висмута в меди могут привести как к прямому нарушению вакуумной плотности деталей рабочей зоны ЭВП, так и нарушить их вакуумную чистоту при температурах наладки и работы приборов.

2. В зависимости от способа изготовления прутков, а именно, прессованием, либо поперечновинтовой прокаткой, расположение прослоек висмута обычно повторяет расположение полей наибольших растягивающих напряжений, и наибольшее их количество расположено соответственно в тангенциальных трещинах, либо в местах так называемых кольцевых и полукольцевых световых оттенков.

3. Действующие ГОСТ 24321 и ГОСТ 31382 ввиду того, что не определяют места взятия из образцов металлического материала образцов навесок для исследования, могут при полном своём соблюдении дать на выходе совершенно не соответствующий действительности данные, и потому не могут рассматриваться как пригодные для определения качества прутков из бескислородной меди к их использованию для изготовления деталей рабочей зоны ЭВП.

Современные методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой и масс-спектрометрия с тлеющим разрядом также могут не показать действительное значение местного содержания в материале примесей из-за того, что место взятия пробы не совпало с местом их наибольшего нахождения.

4. Решением вопроса ограничения содержания примесей является очистка от них исходного расплава путём введения специальных добавок. В случае невозможности надзора за получением слитков, материал прутков следует проверять на вакуумную плотность по методике ГОСТ 10988 с увеличением не менее 100.

### **Список источников**

1. Технология производства электривакуумных приборов: термовакuumная обработка. Экспериментальное сопровождение технологического процесса / Учебное пособие под ред. И.П. Ли, Ю.В. Панфилова / –М.: издательство МГТУ им. М.Э. Баумана, 2022. -119 с.: ил.

2. ГОСТ 10988-2016 / Прутки из бескислородной меди для электривакуумной промышленности. Технические условия / –М.: Стандартинформ, 2017. -14 с.

3. ГОСТ 859-2014 / Медь. Марки / –М.: Стандартинформ, 2015. -8 с.

4. Д.И. Сучков / Медь и её сплавы / Третье издание, дополненное и переработанное / –М.: Металлургия, 1967. -248 с.

5. Л.С. Ватрушкин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев / Бескислородная медь / –М.: Металлургия, 1982. -192 с.
6. ТУ 48-21-662-79 Полосы и проволока медногерманиевых припоев. Марки ПМГрН10-1,5В (№ 702), ПМГрН5-2,5В (№507), ПМГрК4-2,5В (№ 570), ПМГр0,10-2,8В (№ 698). Технические условия / –М.: Министерство цветной металлургии СССР, ГИПроЦветМетОбработка, 1978. -24 с.
7. ОСТ 11-14.4005-87 Приборы электровакуумные. Типовой технологический процесс пайки металлических соединений / –М.: Т53, 1987. -78 с.
8. В.В. Жолобов, Г.И. Зверев / Прессование металлов / –М.: Металлургиздат, 1959. -543 с.
9. В.Ф. Коваленко / Теплофизические процессы и электровакуумные приборы / –М.: Советское радио, 1975. -216 с.
10. Головкин П.А. /Повышение качества деталей из бескислородной меди для электровакуумных приборов СВЧ-диапазона / –М.: Технология машиностроения, 2020, № 5, с. 34...41.
11. Головкин П.А. Влияние кольцевых и полукольцевых световых оттенков в материале прутков из бескислородной меди на качество получаемых деталей для электровакуумных приборов / Материалы ХХІХ научн.-техн. конф. с участием зарубежных спец.-тов М.: Электровакуумные технологии. 2021 –325 с.; С. 283...290.
12. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1966. 509 с.
13. ТУ 48-4-280-91 Мишметалл МЦ50Ж3 и МЦ50Ж6. Технические условия / –Иртышский химико-металлургический завод, 1991. -56 с.
14. 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.
15. ГОСТ 31382-2009 Медь. Методы анализа / –М.: Стандапргинформ, 2010. -72 с.; изм.
16. 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.
17. Алексеев А.В., Пахомкина Т.Н., Лапшина Ю.В. Определение серы, углерода, азота и кислорода в сплавах на основе меди // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. №11. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>.
18. Физические величины. Справочник / Коллектив авторов по ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / –М.: Энергоатомиздат, 1991, -1231 с.; ил.