

**О ПРИЧИНАХ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОПУСТОТ В СПЕЧЁННЫХ
ЗАГОТОВКАХ ИЗ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА МД-15ВП**

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

**CAUSES OF FORMATION OF MICROLOOPS IN WELDED BILLETS MADE OF
MOLYBDENUM-COPPER-NICKEL MATERIAL OF “MD15NP” GRADE**

P.A. Golovkin, Ph. D.

Pluton JSC, 11 Nizhnyaya Syromyatnicheskaya St., Moscow, 105120, Russia.

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

Аннотация

На основе анализа материала порошков, служащих для изготовления спечённых заготовок из молибдено-медно-никелевого материала марки МД15НП, делается предположение о возможном механизме образования в них микроскопических пустот.

Установлено, что их возникновение не связано с наличием в материале примесей посторонних веществ, которые могли бы стать причиной образования пустот как газовых пор. Обнаружено, что образование указанных пустот является следствием опережающей диффузии меди в никель в условиях попадания крупных частиц медной составляющей в окружение никелевого порошка. Образующиеся при этом микропустоты обрамлены стенками близкого к равновесному с точки зрения взаимной диффузии никелемедного состава, имеющего повышенную температуру плавления относительно исходного медного порошка. По этой причине, проливка получаемых заготовок расплавом меди не обеспечивает залечивания образующихся по диффузионному механизму микропустот. Установлено, что появление микропор в материале МД15НП является следствием использования исходных порошков, не соответствующих заданным требованиям по признакам своей дисперсности, и не связано с загрязнением порошка примесями посторонних веществ.

Annotation

On the basis of material analysis of powders used for manufacturing sintered blanks from molybdenum-copper-nickel material of “MD15NP” grade, an assumption is made about a possible mechanism of formation of microscopic voids in them. It is established that their occurrence is not connected with the presence in the material of impurities of extraneous substances that could cause the formation of voids as gas pores.

It was found that the formation of these voids is a consequence of advanced diffusion of copper into nickel under the conditions of ingress of large particles of copper component into the environment of nickel powder. The micro voids formed in this case are framed by the walls of nickel-copper composition close to equilibrium in terms of mutual diffusion, which has an increased melting temperature relative to the copper powder component evenly distributed in the molybdenum matrix. For this reason, pouring of the obtained blanks with copper melt does not provide healing of micro-holes formed by diffusion mechanism. It is stated that the occurrence of micropores in the material "MD15NP" is the use of initial powders that do not meet the specified requirements in terms of their dispersibility, and is not associated with contamination of the powder with impurities of foreign substances.

Ключевые слова: спечённый материал, порошки, дисперсность, спекание, микропоры, примеси, диффузия, эффект Френкеля, детали, вакуумная плотность, электровакуумные приборы.

Keywords: sintered material, powders, dispersity, sintering, micropores, impurities, diffusion, Frenkel effect, parts, vacuum density, electrovacuum devices.

1. Введение. Общее состояние вопроса.

Производство электровакуумных приборов (далее – ЭВП) является одной из областей потребления спечённых порошковых материалов, к которым предъявляются требования вакуумной плотности, химической чистоты и размерной стабильности готовых деталей в процессе технологических и эксплуатационных теплосмен. К числу таких материалов относятся заготовки из псевдо-сплава марки МД15НП, поставляемые по техническим условиям Яе0.021.145ТУ [1]. Для таких заготовок в промежутке температур от 293 до 1173 К заявляется температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [1]. Это примерно вдвое меньше, чем у таких немагнитных сплавов, как МН19 типа мельхиор и МНМц 40-1,5 типа константан, при 20 °С имеющих ТКЛР, равный $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно [2, с. 246]. Кроме того, сама структура порошковых материалов обеспечивает более равномерное распределение их свойств по заготовкам, чем по сечению пресованных или холоднотянутых прутков. Вакуумная плотность материала заготовок гарантируется для его сорта А, который должен обеспечивать вакуумную плотность на толщине более 1 мм при плотности своего материала $10,00 \dots 9,93 \text{ г/см}^3$ [1]. Максимальная рабочая температура материала заявлена равной 1140 °С, она ограничена температурой расплавления и выпотевания из молибденовой матрицы материала его медно-никелевой начинки, согласно источнику [3, с. 95, 96], условно принятой 1160 °С.

Такое сочетание термической стабильности с немагнитностью, позволяет указанному псевдо-сплаву занимать своё место в составе точных деталей ЭПВ, которые могут изменять свои контролируемые размеры в процессе пайки-сборки, откатки и точной настройки. Согласно Яе0.021.145ТУ, химический состав заготовок из псевдо-сплава МД15НП должен соответствовать приведённому в таблице 1 (отношение* является справочным).

Таблица 1.

Химический состав заготовок из сплава МД15НП, %_{масс.}

Содержание элементов			Отношение* содержания Ni к сумме Ni+Cu
Mo	Ni	Ni+Cu в сумме	
Основа	2,5 ± 0,3	15,5 ± 1,5	17 ± 2,5

Не погружаясь глубоко в технологию изготовления заготовок из сплава МД15НП, можно указать, что молибденовая основа материала обеспечивает малые значения его ТКЛР, вносимая при пропитке заготовок медь служит для придания вакуумной плотности и технологичности при его механической обработке, а первичная добавка меди и никеля необходима для облегчения связывания в штабики исходного молибденового порошка. Поскольку для обеспечивающего возможностьковки штабиков водородного спекания молибденовых частиц необходим их нагрев в течение 1 часа до температур не менее 2040 °С, а в вакууме – не менее 2150 °С [4, с. 230], либо при 1600...1750 °С в течение 8...16 часов [4, с. 231], этот процесс требует применения специальной оснастки и дорогостоящего специального оборудования. Сварка материала молибденовых штабиков также требует применения специального оборудования для их разогрева не менее чем до 2600...2800 °С при выдержке не менее 15 минут [5, с. 146].

Диаграмма состояния молибден-медь демонстрирует практически полное отсутствие взаимной растворимости этих веществ [6, с. 275, 276], а потому легирование молибденовой матрицы расплавом чистой меди технологически сильно затруднено. Поэтому использование скрепления порошковых молибденовых частиц методом их пайки, вносимой в состав первичной механической смеси медноникелевой составляющей, позволяет существенно снизить необходимую температуру нагрева.

Согласно диаграммы состояния Mo-Ni [7, с. 418, 419], в области малых концентраций, никель также почти не растворим в молибдене, однако в промежутке температур примерно 1100...1450 °С на поверхности контакта молибдена этих веществ, с расходом никеля, образуется твёрдый раствор с предельной растворимостью молибдена $C_{Mo} \approx 0,25$ [8, с. 251].

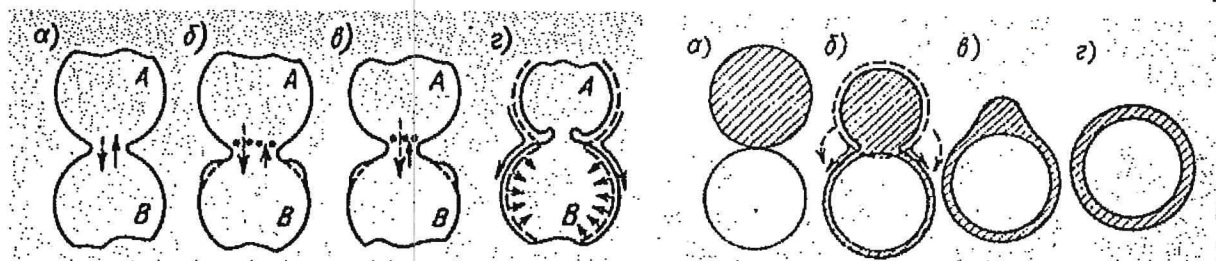


Рис. 1 Схемы соединения частиц из взаимно растворимых (слева) и не растворимых (справа) компонентов по времени (а...г)

Тогда за счёт проникновения никеля в молибден образуется интерметаллид NiMo [8, с. 251, 252], имеющий хорошую адгезию к медно-никелевому раствору, отчего молибденовые детали и паяют медно-никелевыми припоями [9, с. 288, 289]. Поэтому и в рассматриваемом случае скрепление молибденового порошка также производится образующимся медно-никелевым раствором. Взятые из источника [10, с. 97, 98] схемы соединения частиц из взаимно растворимых (Cu Ni), и не растворимых (Mo, Ni) компонентов по времени, по шагам от «а» до «г», приведена на рисунке 1.

Данные о диффузионных постоянных двойных систем показывают, что при температуре 1000 °С в паре Ni-Cu, проникновение меди в никель происходит, примерно, втрое быстрее, чем наоборот, и содержание меди на поверхности раздела веществ достигает 84 % [8, с. 329]. Это позволяет ещё в процессе нагрева порошковых заготовок снизить температуру плавления обогащённых медью исходных никелевых частиц до значений, приемлемых для использования обычных электрических печей сопротивления. Зная, что равновесное с точки зрения взаимной диффузии меди и никеля состояние раствора достигается при содержании в меди ≈45 % никеля [8, с. 329], из диаграммы состояния медь-никель [6, с. 283, 284] находим, что для осуществления такого процесса достаточно нагрева порошковых заготовок до ≈1230...1240 °С. Согласно данным о положении точки перегиба на графике взаимной диффузии в системе твёрдых растворов никель-медь, [11, с. 287], такое соотношение меди и никеля будет наилучшим образом способствовать образованию равновесного псевдо-сплава. Так достигается возможность использования универсальных электрических печей с защитной водородной атмосферой и более дешёвой оснастки из распространённых материалов.

Поскольку необходимая для расплавления такого медно-никелевого припоя превышает температуру плавления меди, то непосредственно насыщение ею полученной молибдено-никелемедной матрицы производится путём её «проливки» дополнительной порцией меди при выдержке в водородных электрических печах.

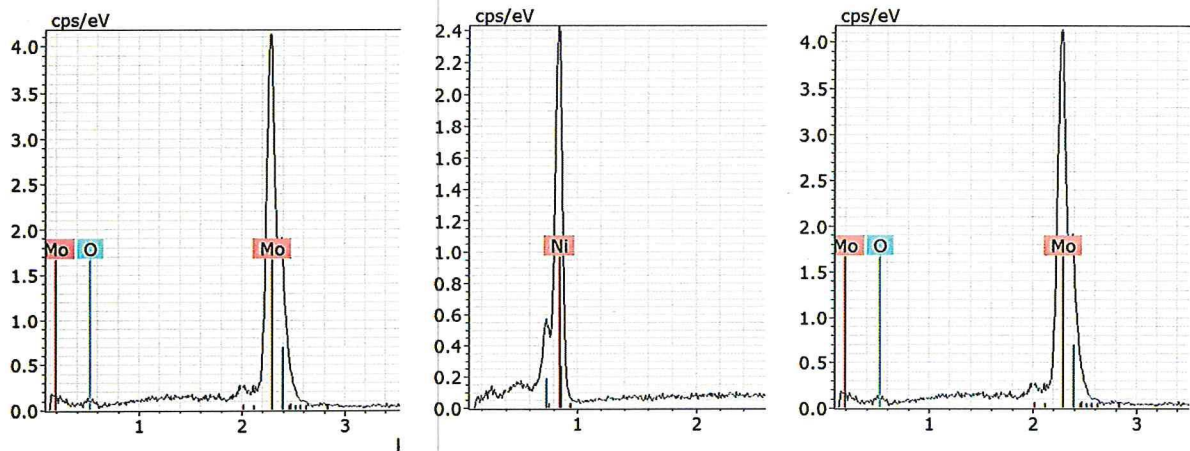


Рис. 2 Спектры химического состава порошков МПЧ, ПНК и ПМС

Для удержания вновь вводимой расплавленной меди в заготовках на последние предварительно наносят обмазку в виде шликера буры по ГОСТ 8429 [12] или аналогичную, при расплавлении образующую на их поверхности некую рубашку, не пропускающую медь во вне заготовки. Полученный в результате материал обладает малым ТКЛР и удовлетворительной технологичностью как при своём изготовлении, так и при дальнейшей механической обработке в детали ЭВП и их пайке-сборке. Спектры химического состава исходных молибденового, никелевого и медного порошков марок МПЧ [13], ПНК-2К10 [14] и ПМС-1 [15] соответственно, полученные методом количественного электронно-зондового микроанализа (ЭЗМ) с методикой по ГОСТ Р ИСО 22309 [16], приведены на рисунке 2. Хорошо видно, что исходный порошковый материал не содержит примесей, которые могли бы стать причинами образования газовых пор или других неприемлемых дефектов.

Тем не менее, в материале заготовок иногда имеют место обособленные дефекты типа пустот или полостей с наибольшим размером 0,2...0,3 мм. При этом действующее Яе0.021.145ТУ никак не определяет допустимость в материале таких пустот, а малое их количество значимо не влияет на прописанную в ТУ плотность материала, которая во всех случаях проверки находилась в установленных пределах. Внешний вид поверхности детали с вскрывшимися в объёме материала полостями представлен на полученных с помощью электронного микроскопа марки Zeiss рисунка 3. Полученные методом ЭЗМ типичные спектры материала в местах расположения вскрывшихся при механической обработке микропустот показаны на рисунке 4. Из них следует, что, как и в исходных порошках, в материале отсутствуют вредные примеси, например, сера, которые могли бы стать причиной образования микропустот по газовому механизму, и представляли бы неприемлемую опасность для работы будущих ЭВП.

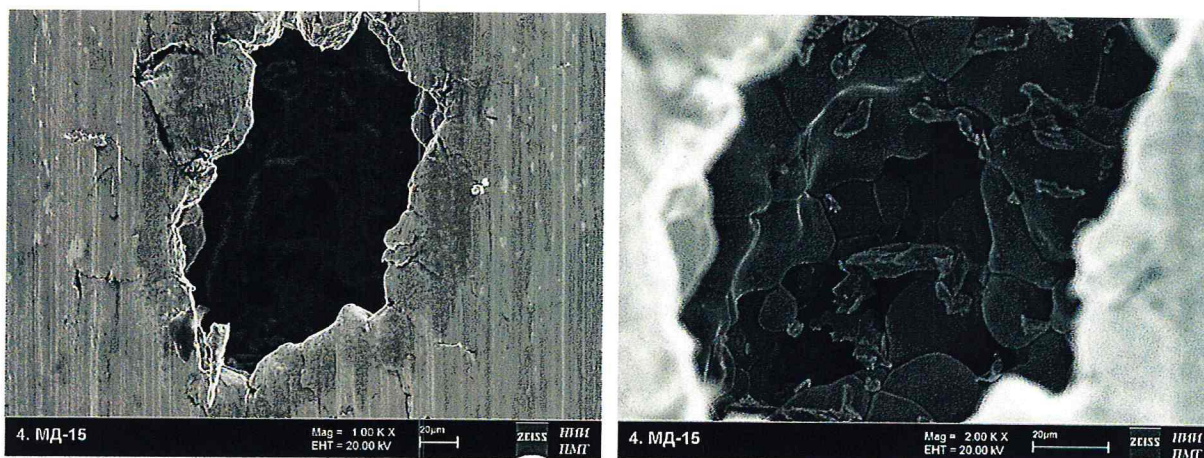


Рис. 3 Вскрывшиеся при обработке полости, $\times 1000$ (слева), и $\times 2000$ (справа)

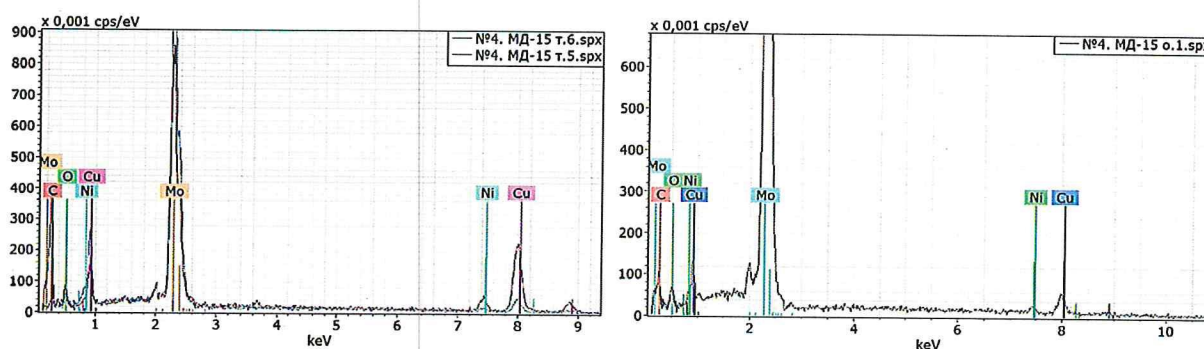


Рис. 4 Спектры химического состава материала МД15НП в местах микропустот

2. Причины образования в материале МД15НП изолированных микропустот

Для определения возможных причин появления в материале заготовок МД15НП микропустот рассмотрим подробнее форму и размеры частиц исходных для их изготовления порошков. При том, что химический состав порошков показал их соответствие требованиям нормативных документов, методом исключения можно предположить, что причины появления пустот в заготовках находятся в области гранулометрического состава применяемых для их изготовления порошков.

Порошок металлического молибдена высокой чистоты марки МПЧ согласно ТУ 48-19-69 должен содержать не менее 92 % частиц размером до 5 мкм, при этом наибольший размер допустимых частиц, не входящих в указанное количество, документ не указывает. Для карбонильного никелевого порошка марок ПНК-2К9 и ПНК-2К10, ГОСТ 9722 в пункте 3.6 устанавливает, что размер частиц для них должен составлять от 71 до 100 мкм и от 45 до 71 мкм включительно. Согласно этому документу, размер частиц порошков гарантируется технологией их получения, и содержание частиц других размеров не должно превышать 20 % от массы партии, однако предельный размер этих 20 % частиц не оговаривается.

Что касается электролитического медного порошка марки ПМС-1, то ГОСТ 4960 в своём пункте 3.14, определяющем гранулометрический состав, он предусматривает, что размеры частиц не должны превышать 65...85 мкм. При этом согласно пунктам 3.18 и 3.19 соответственно, порошок не должен иметь посторонних включений и комков, а форма частиц медного порошка всех марок должна быть дендритной. Как будет показано дальше, это очень важные требования, отступление от которых может привести к появлению микропустот в получаемых заготовках.

Гранулометрический состава порошков, из которых были получены заготовки с представленными на рисунке 2 микропустотами, можно оценить по представленным на рисунках 4, 5 и 6 фотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа. На них видно, что форма частиц порошка ПНК-2К10 соответствуют требованиям ТУ 48-19-69 в части размера, а их форма соответствует аффинажному способу получения. Имеющиеся более крупные скопления частиц, согласно методике проверки гранулометрических показателей порошка по ТУ 48-19-69, не выводят их за пределы допустимых показателей.

Что же относится и к образцу порошка ПНК-1, то форма его частиц имеет дендритную форму, а основная их масса соответствуют ГОСТ 9722 по размеру. Однако на фоне мелких дендритных частиц имеют место более крупные комковатые частицы, имеющие в поперечнике до 50...100 мкм, иногда – до 120...150 мкм. Однако, поскольку ГОСТ 9722, в отличие от ГОСТ 4960, не содержит прямого запрета на наличие комковатых образований и требования к дендритной форме образующих порошок частиц, это формально не является при его проверке браковочным признаком.

В свою очередь, для представленного на рисунке 6 образца медного порошка марки ПМС-1, характерно наличие в массе мелких дендритных частиц крупных, до 120...130 мкм, и даже до 150...180 мкм в поперечнике комков, не допустимых по ГОСТ 4960, определяющему технические условия на этот порошок.

Как будет показано далее, именно наличие этих комковатых включений и стало причиной образования в материале готовых заготовок из псевдо-сплава МД15НП микроскопических полостей. Если рассмотреть наиболее часто встречающиеся в материале заготовок пустоты, то обнаружится, что их размер обычно находится в пределах 100...180 мкм, как это видно на фотографиях рисунка 3. То есть, их размер примерно совпадает с величиной комковатых образований меди в порошке ПМС-1. Объяснить это обстоятельство можно, сопоставив значения взаимной диффузии меди и никеля как компонентов обволакивающего молибденовую основу псевдо-сплава МД15НП припоя.

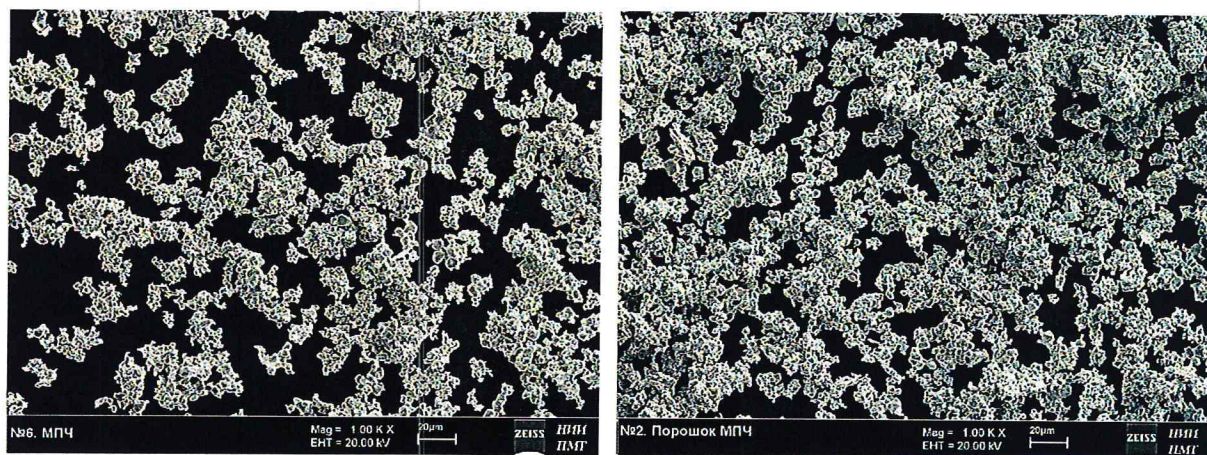


Рис. 5 Допустимый гранулометрический состав порошка ПНК-2К10, ×1000

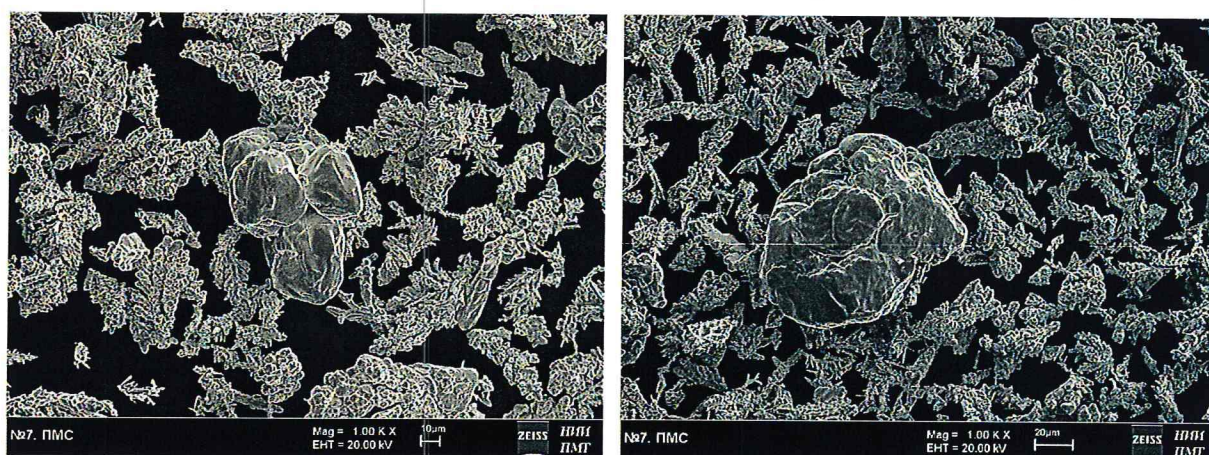


Рис. 6 Недопустимые комки на фоне дендритных частиц порошка ПМС-1, ×1000

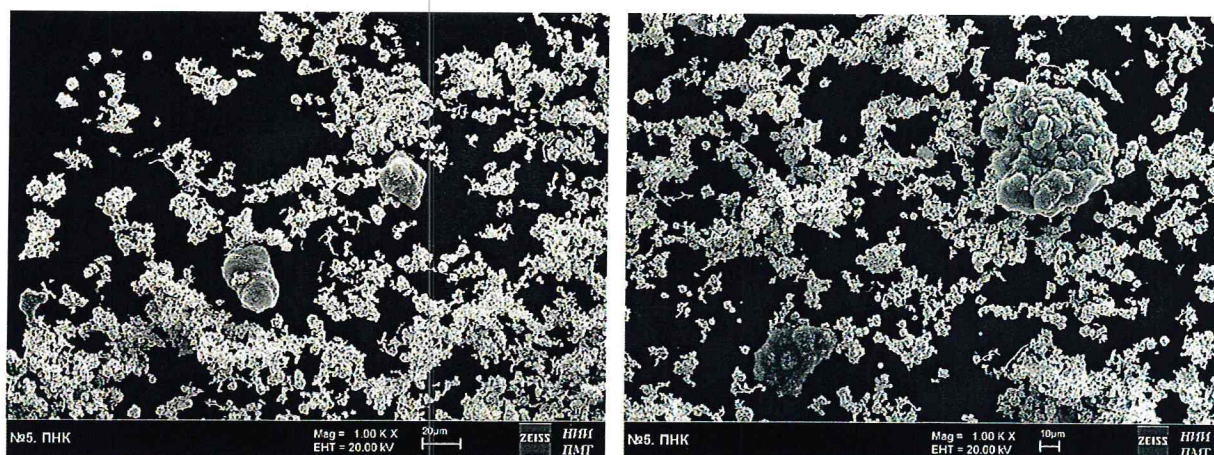


Рис. 7 Частицы порошка ПНК-1 с крупными комками, ×1000

Известно, что активная диффузия компонентов вообще характерна для медно-никелевых сплавов, и при 1000 °С парциальные коэффициенты взаимной диффузии для сплавов (Ni + 40 % Cu) / (Ni + 60 % Cu) составляют $9 \cdot 10^{-12}$ см²/с и $2,8 \cdot 10^{-12}$ см²/с соответственно [8, с 329]. Это означает, что в таких условиях проникновение меди в 3,2 раза опережает обратное, и может случиться, что это опережающее проникновение меди в никель приведёт к возникновению пор по механизму эффекта Френкеля [17].

При последующих нагревах полученного материала, будет происходить дальнейший переход никеля в молибден с образованием интерметаллического соединения с химической формулой NiMo, и местный состав материала будет несколько меняться, однако эти изменения не смогут заметно повлиять на постоянство размеров получаемых деталей и вызвать критичные для вакуумной плотности материала пороки, как это бывает в обычных полуфабрикатах из медно-никелевых сплавов [18, 19].

В целом можно заключить, что природа образования обособленных микропустот в материале заготовок из псевдо-сплава МД15НП является диффузионной, и в целом соответствует эффекту Френкеля, а непосредственной производственной причиной появления не описанных в Яе0.021.145ТУ пороков материала является использование некачественного сырья в виде электролитического медного порошка марки ПМС-1 с крупными комковатыми частицами, не допустимыми по ГОСТ 4960, и карбонильного никелевого порошка по ГОСТ 9722 также с частицами в виде комков.

Но почему же образовавшиеся микропустоты не были заполнены медью при пропитке ею спаянных медно-никелевым припоем молибденовой матрицы? Ответ заключается в особенностях диаграммы состояния Cu-Ni, на которую уже не раз приходилось ссылаться в статье. А именно: как было указано ранее, используемый для спайки между собой молибденовых частиц медноникелевый сплав с примерно равным, равновесным с точки зрения взаимной диффузии, содержанием никеля и меди, имеет температуру плавления около 1230...1240 °С, при том, что температура плавления чистой меди составляет 1083 °С [2]. Поэтому расплавленная медь обтекает образованные по механизму Френкеля обособленные микропустоты с более тугоплавкими корочками, и эти полости в материале остаются не заполненными. Это значит, что сама система псевдо-сплава МД15НП, будучи разработанной из стремления получить по возможности технологичный как при изготовлении, так и дальнейшей обработки, материал, требует, однако, чёткого соблюдения качества используемых для него порошковых компонентов.

Следует отметить, что даже единичные обособленные микропустоты с наибольшим размером до примерно 200 мкм, являются не желательными с точки зрения получения необходимой вакуумной чистоты рабочего пространства ЭВП, поскольку являются препятствием при их откачке, как это описано в известной работе Н.В. Черепнина [20]. Поэтому в дополнительных соглашениях к договорам на поставку заготовок МД15НП по Яе0.021.145ТУ, на обязательность использования сырья, соответствующего требованиям на его поставку, и особенно – на требования к порошковой меди марки ПМС-1 в части отсутствия в ней комковатых частиц, как зародышей будущих микропустот в получаемом материале.

Выводы

1. Появление в материале поступающих по Яе0.021.145ТУ заготовок из псевдо-сплава МД15НП обособленных микропустот с наибольшим диаметром до 200 мкм является следствием использования для их изготовления медного электролитического порошка с недопустимыми согласно ГОСТ 4960 комковатыми частицами.

2. Появление в материале заготовок из псевдо-сплава МД15НП указанных микропустот никак имеет диффузионное происхождение и не связано с наличием в нём примесей, которые могли бы непосредственно привести к загрязнению рабочего пространства изготавливаемых электровакуумных приборов.

3. Вероятность образования диффузионных микропустот усиливается в случае использования для изготовления заготовок не только медного электролитического порошка с недопустимыми комковатыми частицами, но и карбонильного никелевого порошка также с комковатыми частицами, недопустимость и предельный размер которых ГОСТ 9722 на этот порошок не указывает.

4. Наличие даже обособленных микропустот с наибольшим диаметром в поперечнике до 200 мкм может затруднить откачку остаточных газов из рабочего пространства электровакуумных приборов, а потому предельно допустимое содержание таких дефектов в материале заготовок должно быть прописано в дополнительных требованиях к договорам на их поставку, поскольку технические условия Яе0.021.145 никак не обозначают допустимость, либо не допустимость их наличия.

Список источников

1. Яе0.021.145ТУ Заготовки из сплава МД15НП. Технические условия / –М.: 1978, 13 с.
2. Физические величины. Справочник / Коллектив авторов по ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / –М.: Энергоатомиздат, 1991, -1231 с.; ил.
3. Физико-механические и технологические свойства материалов (основное производство): справочник / Левин А.М., Руденский Е.В., Малышева Р.Н., Прибылов Ю.И., Бухарин Е.Н., Данилевский А.Н. / –М.: завод «Плутон», 1981. -121 с.
4. Р.А. Джаффи / Порошковые сплавы на основе молибдена / Молибден. Сборник статей / под ред. к.т.н. А.К. Натансона / –М.: издательство иностранной литературы, 1962, 395 с.; с. 227...256.
5. К. Агте, И. Вацек / Вольфрам и молибден / пер. с чешского / –М.: Энергия, 1964, 456 с.

6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / спр. в трёх томах / под об. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева / т. 2 / –М.: Машиностроение, 1997. -1024 с., ил.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / спр. в трёх томах / под об. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева / т. 3, кн. 1 / –М.: Машиностроение, 2001. -872 с., ил.
8. Я. Е. Гегузин / Диффузионная зона / –М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. -344 с.
9. Тугоплавкие материалы в машиностроении / справочник / коллектив авторов под ред. д.т.н. А.Т. Туманова, д.т.н. Портного / –М.: Машиностроение, 1967, 392 с.
10. С.С. Ермаков, Н.Ф. Вязников / Порошковые стали и изделия / изд. 4-е, перераб. и доп. / –Л.-д, Машиностроение, Ленинградское отделение, 1990, 319 с., ил.
11. И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте / Процессы взаимной диффузии в сплавах / –М.: Наука, 1973. -360 с.
12. ГОСТ 8429-77 Бура. Технические условия / –М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. -16 с.; изм.
13. ТУ 48-19-69-80 Молибден металлический высокой чистоты / –М.: Министерство цветной металлургии СССР, 1980. -20 с.; изм.
14. ГОСТ 4960-2009 Порошок медный электролитический. Технические условия / –М.: Стандартинформ, 2009. -14 с.
15. ГОСТ 9722-97 Порошок никелевый. Технические условия / –М.: Издательство стандартов, 1997. -12 с.
16. ГОСТ Р ИСО 22309-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше / –М.: Стандартинформ, 2015. -24 с.
17. Н.В. Сторожук, А.М. Гусак / Конкуренция эффектов Френкеля и Киркендалла при взаимной диффузии / Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова / –Киев: Металлофизика. Новейшие технологии, 2014, том 36, с. 367...374.
18. Головкин П. А. / О технологических особенностях получения качественных полос и лент из немагнитного сплава НММц 38-2В / – Фрязино: Электронная техника, серия 1, «СВЧ-техника», № 4 (560), 2023, с. 58...65.
19. П. А. Головкин / О технологических причинах появления бугорков на металлографических шлифах прутков из сплава МН45-ВП / –М.: Металлы, № 5, 2023, с. 71...75.
20. Н.В. Черепнин / Вакуумные свойства материалов для электронных приборов / – М.: Советское радио, 1966. -350 с., ил.