

УДК 691.73: 669.245: 539.219

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЧИНАХ ПОЯВЛЕНИЯ БУГОРКОВ НА МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ШЛИФАХ ПРУТКОВ ИЗ СПЛАВА МН45-ВП

©2023 г. П.А. Головкин

АО «Плутон», Москва

E-mail: p.golovkin@pluton.msk.ru

Поступила в редакцию 6 февраля 2023 г.

После доработки 13 июня 2023 г. принята к публикации 11 июля 2023 г.

С учетом особенностей медно-никелевого сплава МН45-ВП типа константан вакуумной плавки выявлены возможные причины появления на металлографических шлифах его прутков характерных бугорков как разновидности поверхностного эффекта типа «ус». Отмечено, что образование бугорков — следствие диффузионных процессов, вызванных повышенной неоднородностью химического состава материала. Также указывается, что причина этой неоднородности связана с отсутствием в составе индукционной плавильной печи специальных электромагнитных устройств для перемешивания расплава, составляющие которого разделены по показателям магнитной восприимчивости, т.е. длительность выдержки расплава при подстуживании в процессе дегазации недостаточная.

Ключевые слова: сплав; индукционная плавка; подстуживание расплава; магнитная восприимчивость; гомогенизация; ковка; прутки; диффузия; пороки типа «ус» и бугорок; точные детали; электровакуумные приборы.

Немагнитный медно-никелевый сплав вакуумной плавки типа константан МН45-ВП, требования к пруткам из которого определены ТУ Яе0.021.153 [1], используется, в частности, для изготовления деталей электровакуумных приборов, где востребованы такие его свойства, как вакуумная плотность и неизменность размеров точных деталей. Сплав не входит в перечень ГОСТ 492 [2] на серийные никелевые и медно-никелевые сплавы, и его химический состав, приведенный в таблице, также определен ТУ [1]. Следует отметить, что в ТУ Яе0.021.153 [1] не содержатся требования к структуре и свойствам материала прутков, к допустимости в нем дефектов, которые могут представлять

опасность для деталей рабочей зоны электровакуумных приборов [3].

Материал и методика эксперимента. Исследовался материал готовых прутков из сплава МН45-ВП. Приготовление металлографических шлифов осуществлялось с использованием шлифовально-полировального оборудования фирмы Struers. Металлографический анализ шлифов проведен после травления по рекомендованным для медно-никелевых сплавов методикам [4] с применением инвертированного микроскопа Olympus IX-71 с увеличениями $\times 50$ и $\times 100$. Количественный химический анализ, проведенный с использованием оптико-эмиссионного спектрометра ПАПУАС-4, показал соответствие

Химический состав, мас.%, сплава МН45-ВП*

Cu	Ni	Mn	C	Si	Mg	Zn	Pb
Основа	44—46	≤0,05	≤0,05	≤0,06	≤0,03	≤0,002	—
Bi	P	As	O	H	N	S	Cd
≤0,002	≤0,01	≤0,002	≤0,005	≤0,005	≤0,002	≤0,005	≤0,002

*Суммарное содержание примесей <0,13 мас.%.

металлического материала требованиям ТУ. Однако, если учесть обусловленную возможностями указанного прибора усредненность полученных показаний, то в рамках возможностей задействованного оборудования неизбежно противоречие результатов химического анализа и металлографического исследования, показавшего наличие в шлифах материала бугорков. При этом точные методы определения точечного химического состава металлического материала, сочетающие, например, электронную микроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ [5] и масс-спектрометрию с тлеющим разрядом [6], с учетом стоимости данного оборудования остаются недоступными для большинства заводских лабораторий, поэтому опорой для исследователей служат в основном только доступные справочные и теоретические источники информации.

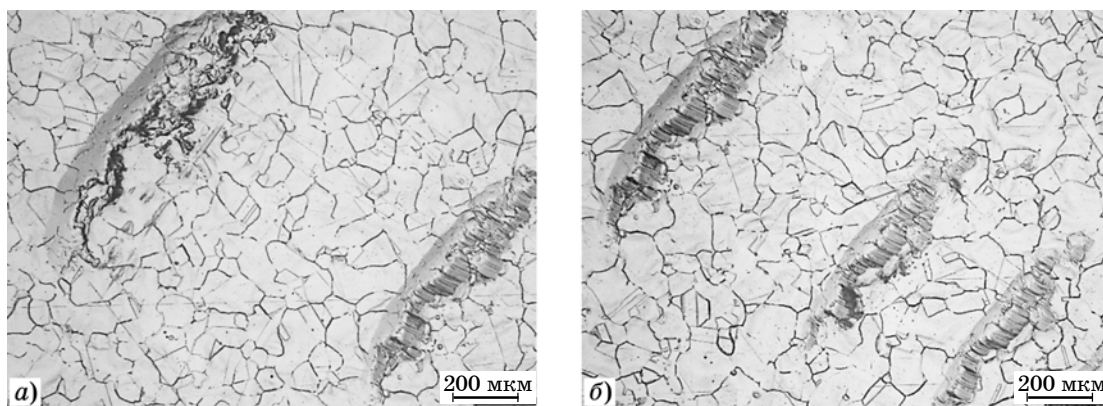
Причины появления бугорков на металлографических шлифах прутков. Основной способ получения слитков сплава МН45-ВП — вакуумная индукционная плавка (ВИП), основанная на нагреве шихты электромагнитными полями. Особенность технологии ВИП приводит к неравномерному распределению в расплаве его составляющих [7] с разной электромагнитной восприимчивостью [8]. Согласно теории ближнего поля при небольших перегревах в жидких металлах сохраняется ближний порядок [9] объединенных в отдельные микрообласти атомов с определенной степенью размытости их решеток [10]. Этим объясняется относительно малое значение сдвига Найта, описывающего изменение магнитной восприимчивости при плавлении [11]. Поэтому, несмотря на прохождение при нагреве никеля через точку Кюри, в нем сохраняется спонтанная намагниченность, и даже в расплавленном состоянии при перегреве в несколько сотен градусов [8] из-за спонтанной магнитострикции [12] расплав никеля более восприимчив к воздействию электромагнитных полей. Поэтому в медно-никелевом расплаве магнитная восприимчивость никеля выше, чем у парамагнитной меди, и он окажется в большей степени перемещен в центр расплавленного сгустка, чем медь [7].

На практике, если печь ВИП не оснащена специальным магнитным устройством для перемешивания расплава [13], то химический состав от центра образованного сгустка к его

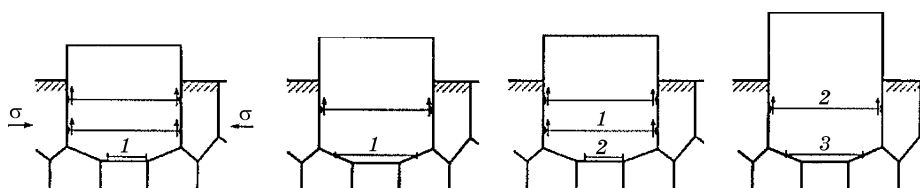
краям будет сильно различаться: содержание никеля к середине этого сгустка окажется выше. Такая неравномерность может проявлять себя при дальнейшей обработке слитка и отразиться на материале готовых деталей в составе электровакуумных приборов. Таким образом, если усреднение химического состава не будет выполнено на этапе подстуживания при минимальной мощности работы нагревателей, то неравномерность состава сохранится и неизбежно перейдет в материал получаемого слитка. Далее, если производитель откажется и от проведения гомогенизационного отжига слитка, эта неравномерность в нужной степени не сможет быть преодолена ни при кузнечном переделе слитка, ни при прокатке или ковке готовых прутков.

Данные о диффузионных постоянных двойных систем показывают, что при температуре 1000 °С в паре Ni-Cu проникновение меди в никель происходит по разным данным от трех [14] до восьми [15] раз быстрее, чем наоборот (никеля в медь), и содержание меди на поверхности их раздела достигает 84% [14]. Активно протекает диффузия и в медно-никелевых сплавах. При 1000 °С парциальные коэффициенты взаимной диффузии для сплавов (Ni-40% Cu)/(Ni-60% Cu) составляют $9 \cdot 10^{-12}$ и $2,8 \cdot 10^{-12}$ см²/с соответственно. Из этих данных следует, что проникновение меди в никель происходит в 3,2 раза быстрее, чем никеля в медь [14]. При этом в равновесном составе на границе раздела содержится 54% Cu [14], что точно отвечает содержанию меди согласно ТУ [1] и обеспечивает стабильность характеристик сплава.

Следует отметить характерное для сплавов системы Cu-Ni стремление к самоупорядочиванию, что выражается через параметр ближнего порядка Уоррена-Каули. Для данной системы его значение больше нуля, что свойственно для относительного меньшинства сплавов [16]. Однако недопустимое упрощение технологии делает материал нестабильным. Стремясь к достижению равновесного состояния, сплав претерпевает значительные диффузионные изменения при технологических переделах, теплосменах и вылеживании, следствием чего и являются показанные на фиг. 1 усы и бугорки на поверхности металлографических шлифов как места стока диффундирующих атомов [14]. Из-за направленного массопереноса меди в



Фиг. 1. Микроснимки (а, б) с поверхностным эффектом в виде бугорков из множества усов (исходные зерна частично разрушены). $\times 100$



Фиг. 2. Схема образования бугорков и усов [14]: 1—3 — условное обозначение формирующихся микрообъемов перемещаемого вещества

область с повышенным содержанием никеля на границе зерен возникает разность напряжений. Как результат, вовне выдавливается материал образца (схематично это показано на фиг. 2).

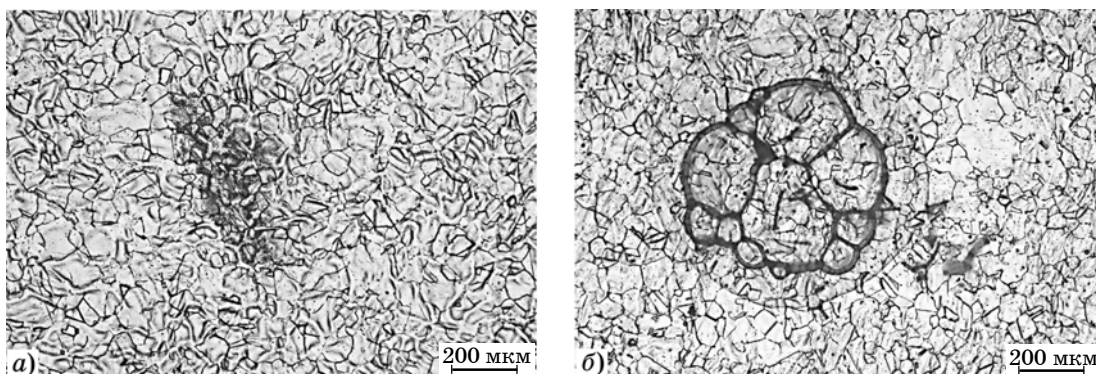
Математически данный процесс можно описать, в частности, как решение задачи диффузии в осесимметричную область, которая растет вдоль своей оси с постоянной скоростью и в целом подчиняется параболической зависимости относительно этой оси [17], что и проявляется в характере поверхностей бугорков (фиг. 3).

Приведенная на фиг. 2 модель — сильно упрощенная схема формирования эффектов типа бугорки или усы. Упрощенной является и постановка указанной математической задачи, поскольку бугорки состоят из мно-

жества рядом стоящих, подобно сотам, усостолбиков, что хорошо видно в местах излома поверхности шлифов на фотографиях фиг. 1. При этом рост бугорков может приводить к формированию как холмообразных выпуклостей, так и грибоподобных образований, одно из которых приведено на фотографии фиг. 3, б.

В отношении наблюдаемой на фиг. 1 повторяемости бугорков на некотором расстоянии одного от другого можно отметить, что, видимо это следствие дополнительного влияния образующихся при полировке шлифов стоячих волн, способствующих ускоренной диффузии в материале, как это происходит при ультразвуковом воздействии [18].

Конечно, если бы растущие бугорки не удалялись полировочным абразивом при



Фиг. 3. Виды химической неоднородности (а) и сформировавшегося бугорка из целых неразрушенных зерен (б). $\times 50$

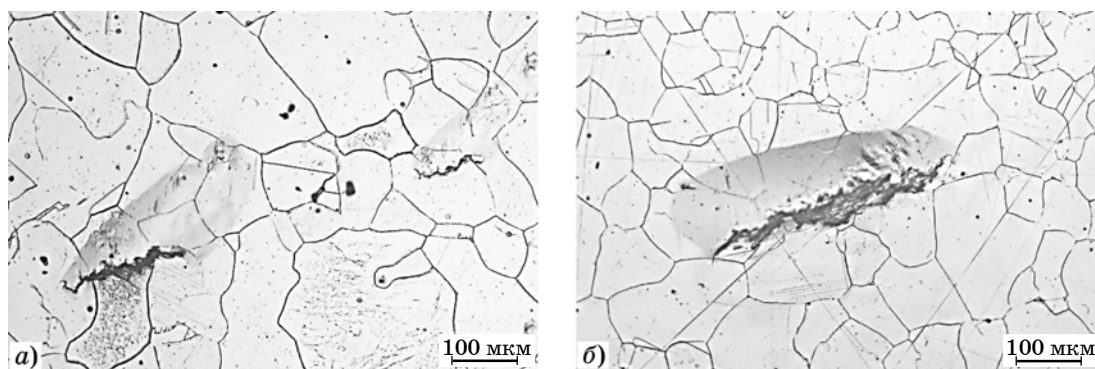
подготовке шлифа, они могли быть гораздо больших размеров. На фиг. 1 наблюдаются лишь остаточные следы протекающих в металлическом материале явлений, когда воздействие стоячих волн прекращено. В любом случае движущая сила образования бугорков вызвана стремлением материала уменьшить свою химическую неоднородность, т.е. непосредственная причина их образования связана с разделением по признаку магнитной восприимчивости составляющих исходного расплава, а также с отказом изготовителя от гомогенизационного отжига слитка.

Переходящая в материал деталей химическая неоднородность может привести к их короблению во время технологических и рабочих теплосмен. Как следствие, это влияет на служебные характеристики готового прибора в случае изменения, например, зазора между его деталями, и др. Другой опасностью может стать возможное нарушение вакуумной плотности тонкостенных деталей трещинами напряжения, пример которых в местах роста бугорков приведен на фиг. 4. Подпитываемые диффузионными процессами, такие трещины, имеющие даже поверхностный характер, могут стать концентраторами напряжений во время теплосмен, в пе-

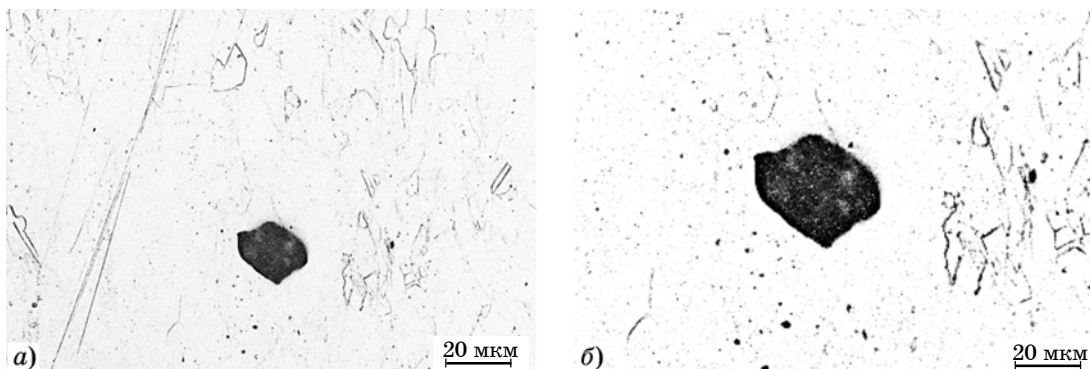
риод испытательных и рабочих нагрузок на прибор, т.е. развиваться в критические для его вакуумной плотности дефекты.

Как на отражение эффекта Френкеля [19] следует указать и на другое очевидное явление в виде образования микропустот в местах наибольшего исхода меди при ее диффузии в никель. Наличие микропустот в материале вакуумно-плотных тонкостенных деталей не желательно. В работе [20] отмечается, что в начале своего существования диффузионные поры имеют полиэдрическую форму и ввиду большого числа граней обычно описываются как сферические, к каковым и приближаются по форме по мере своего роста. Однако с момента, когда отвод диффундирующего вещества начинает уравниваться напряжением на поверхности поры, и далее пора начинает терять свою геометрическую устойчивость и схлопываться. Такая пора с остатками неперемещенного вещества на ее внутренних стенках показана на фиг. 5.

Описанные явления в металлическом материале и их природа указывают на то, что исходный расплав должен быть либо перемешан специальными электромагнитными устройствами [20], либо, при их отсутствии, уравновешен при подстуживании во время



Фиг. 4. Трещины в бугорках (а, б) на торцевом шлифе прутков из сплава HB45-ВП. $\times 100$



Фиг. 5. Крупные полиэдрические диффузионные поры (а, б). $\times 200$

дегазации, а готовый слиток должен быть отожжен. Если изготовитель не выполняет некоторые необходимые операции, то материал готовых прутков будет отличаться высокой неоднородностью химического состава, проявлением чего и может стать появление бугорков.

Выводы. 1. Появление на поверхности металлографических шлифов эффектов типа «ус» и бугорок — следствие активно протекающих в металлическом материале диффузионных процессов, вызванных повышенной неравномерностью его химического состава.

2. При отсутствии в составе индукционных плавильных печей перемешивающих устройств составляющие расплав микрообласти оказываются разделенными по величине магнитной восприимчивости. В этом случае при отказе от проведения подстуживания при дегазации и модифицировании расплава не удается получить достаточно однородный по химическому составу слиток.

3. Отказ от гомогенизации химически неоднородного слитка приводит к активизации диффузионных процессов в металлическом материале как при его ковке и прокатке в получаемые прутки, так и далее в материале готовых деталей под воздействием теплосмен, вибрационных, ультразвуковых и иных воздействий.

4. Недостаточная однородность химического состава не позволяет обеспечить в материале из сплава МН45-ВП необходимое для изготовления точных деталей постоянство его свойств и их размеров. В свою очередь, протекающие в склонном к упорядочиванию неоднородном по химическому составу материале диффузионные процессы могут вызывать образование в деталях пороков, опасных для вакуумной плотности готовых приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ Яе0.021.153. Прутки из медно-никелевых сплавов вакуумной плавки / взамен ТУ 11-19 с 01.01.1984. — М. : п/я 4315, ОЗТМиТС, 1983. 16 с.
2. ГОСТ 492—2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. — М. : Стандартинформ, 2011. 14 с.
3. Гладков, А.С. Металлы и сплавы для электровакуумных приборов (серия «Электронное материаловедение») / А.С. Гладков, В.М. Амосов, Ч.В. Копецкий, А.М. Левин / под общей ред. А.И. Шокина. — М. : Энергия, 1969. 600 с.

4. Баранова, Л.В. Металлографическое травление металлов и сплавов : справочник / Л.В. Баранова, Э.Л. Демина. — М. : Металлургия, 1986. 256 с.
5. Абрамов, А.В. Рентгенофлуоресцентный анализ : учеб.-метод. пособ. / А.В. Абрамов, А.А. Пупышев ; под общ. ред. А.В. Абрамова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 96 с.
6. Алексеев, А.В. Применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом в анализе никелевых сплавов / А.В. Алексеев, П.В. Якимович // Тр. ВИАМ. 2020. Т.8 (90). С.101—108.
7. Повх, И.Л. Магнитная гидродинамика в металлургии / И.Л. Повх, А.Б. Капуста, Б.В. Чекин. — М. : Металлургия, 1974. 240 с.
8. Физические величины : справочник / кол. авт. под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
9. Ватолин, Н.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов. — М. : Наука, 1980. 188 с.
10. Курдюмов, А.В. Плавка и затвердевание сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, Р.А. Бахтияров. — М. : Металлургия, 1968. 228 с.
11. Вилсон, Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов / Д.Р. Вилсон ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1972. 247 с.
12. Карр, В. Магнитострикция / В. Карр // Магнитные свойства металлов и сплавов : сб. статей / пер. с англ. Л.А. Шубиной ; под ред. С.В. Вонсовского — М. : Изд-во иностр. лит-ры (редакция литературы по физике), 1961. 448 с.
13. Тир, Л.Л. Электромагнитные устройства для управления циркуляцией расплава в электропечах / Л.Л. Тир, М.Я. Столов. — М. : Металлургия, 1975. 224 с.
14. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. — М. : Наука, Главная редакция физ.-мат. лит-ры, 1979. 344 с.
15. Шьюмон, П. Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон ; пер. с англ. Б.С. Бокштейна. — М. : Металлургия, 1966. 196 с.
16. Кацнельсон, А.А. Ближний порядок в твердых растворах металлов / А.А. Кацнельсон // Соросовский образовательный журнал. 1999. №11. С.110—116.
17. Райченко, А.И. Математическая теория диффузии в приложениях / А.И. Райченко. — Киев : Наукова думка, 1981. 396 с.
18. Кулемин, А.В. Ультразвук и диффузия в металлах / А.В. Кулемин. — М. : Металлургия, 1978. 200 с.
19. Сторожук, Н.В. Конкуренция эффектов Френкеля и Киркендалла при взаимной диффузии / Н.В. Сторожук, А.М. Гусак // Металлофизика. Новейшие технологии. 2014. Т.36. С.367—374. — (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, Киев)
20. Куманин, В.И. Механизмы зарождения и роста пор в металлах и сплавах при ползучести / В.И. Куманин, С.В. Алексеев // Фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов : между. сб. науч. тр. ; под ред. проф., д.т.н. М.Е. Блантера. — М. : Изд-во Всесоюз. заоч. машиностроительного ин-та, 1980. Вып.4. С.90—102.