

05

Создание текстурированных лент-подложек из сплавов Cu–Fe для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения

© Ю.В. Хлебникова, И.В. Гервасьева, Т.Р. Суаридзе,
Д.П. Родионов, Л.Ю. Егорова

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: Yulia_kh@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2014 г.

Показано, что в сплаве Cu–1.6 at. % Fe после холодной деформации прокаткой на 98.9% и последующего рекристаллизационного отжига формируется острая кубическая текстура, открывающая перспективу применения тонких лент из этого сплава в качестве подложек. Определен оптимальный режим отжига, позволяющий получить в сплаве острую биаксиальную текстуру с содержанием кубических зерен более 97%. Предел текучести ленты из сплава Cu–1.6 at. % Fe толщиной 90 мкм отожженной при 800°C в течение 1 h, составляет 78 МПа — в 3 раза выше, чем у медной ленты с острой кубической текстурой.

Тонкие протяженные текстурированные ленты из сплавов на основе никеля в настоящее время используются в качестве подложек для последующего нанесения слоев высокотемпературных сверхпроводников (ленточные ВТСП второго поколения). В ряде случаев при соблюдении комплекса структурных и технологических приемов в сплавах никеля может быть получена совершенная кубическая текстура рекристаллизации, близкая к ленточному плоскому монокристаллу {100} [1,2]. Сотрудники Окриджской национальной лаборатории США (ORNL) первыми в 1996 г. предложили использовать текстурированную никелевую ленту в качестве подложек в архитектуре многослойных сверхпроводников второго поколения [3]. В медных сплавах также может быть получена совершенная кубическая текстура, к тому же медные сплавы немагнитны и в основном дешевле, чем никелевые.

Создание сплавов на медной основе для текстурированных лент с кубической текстурой ограничено по двум причинам. Во-первых,

медь практически не образует ГЦК-твердых растворов с большинством тугоплавких металлов, обеспечивающих получение высокого уровня прочности металлических лент-подложек. Во-вторых, энергия дефектов упаковки меди $\gamma_{\text{Cu}} = 60 \text{ erg/cm}^2$ существенно ниже, чем у никеля $\gamma_{\text{Ni}} = 130 \text{ erg/cm}^2$ [4], поэтому легирование меди такими металлами, как Al, Zn, Au, Ge, Sn, резко снижающими энергию дефектов упаковки, приводит при прокатке с большими степенями к текстурному переходу от текстуры деформации типа „медь“ к текстуре деформации типа „ α -латуни“, и, как следствие, к деградации кубической текстуры рекристаллизации при последующем отжиге.

Исследовательские работы зарубежных авторов, как правило, ограничены текстурными исследованиями сплавов Cu–Ni в силу их физических особенностей и сохранения кубической текстуры в любом концентрационном интервале меди и никеля [5,6]. Ранее нами было исследовано множество сплавов никеля с достаточно протяженной ГЦК-областью, в которых после деформации и отжига формируется совершенная кубическая текстура, в том числе сплавы Ni–Fe [7]. Но если с никелем железо образует протяженную область ГЦК-твердого раствора, то растворимость железа в меди крайне ограничена, от 1–1.5 at. % при температурах 800–850°C до десятых долей процента при комнатной температуре [8].

Цель данной работы заключалась в исследовании механических свойств и возможности реализации совершенной биаксиальной кубической текстуры первичной рекристаллизации в сплаве Cu–1.6 at. % Fe в зависимости от условий отжига. Основным методом исследования в работе был метод дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), позволяющий с высокой точностью оценивать совершенство реализуемой кубической текстуры в металлической ленте.

Сплав Cu–1.6 at. % Fe выплавляли на основе чистой меди 99.997% и карбонильного переплавленного железа чистотой 99.94% в алундовом тигле в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи. Слитки ковали при температуре в интервале 800–600°C на прутки сечением 10 × 10 mm. После шлифовки получали заготовки, которые отжигали при 600°C 1 h. Для исследования микроструктуры заготовок в оптическом микроскопе „Neophot-30“ образцы травили в смеси концентрированных кислот HNO₃, HCl и H₃PO₄ в равных долях с добавлением 30–40% H₂O₂. По структуре заготовок сплавов после отжига при температуре 600°C в течение 1 h вычисляли среднюю величину исходного

зерна как среднее арифметическое из ~ 80 измерений. В заготовке средний размер зерна перед прокаткой не превышал $40 \mu\text{m}$. Холодную деформацию заготовок осуществляли в два этапа: 1-й этап на стане с диаметром валков 180 mm (деформация $\sim 90\%$, число проходов 40); 2-й этап — на двухвалковом прокатном стане с полированными валками до толщины $90 \mu\text{m}$, степень холодной деформации составляла 98.9% .

Рекристаллизационные отжиги для получения кубической текстуры проводили в вакуумной печи ($2-3 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$) при температуре 700 , 800 и 850°C в течение 1 h . Нагрев осуществляли посадкой ленточных образцов в печь, нагретую до требуемой температуры, охлаждение образцов после отжига — вне печного пространства.

Ориентацию зерен на поверхности текстурированного сплава определяли методом EBSD на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus в Отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН. Область формирования дифракционной картины в точке составляла около 50 nm . Сканирование ориентационных данных осуществлялось с шагом $2 \mu\text{m}$ с поверхности площадью примерно $2900 \times 3200 \mu\text{m}$.

В данной работе проводилось исследование текстурообразования в сплаве $\text{Cu}-1.6 \text{ at.}\% \text{ Fe}$. Температуру начала рекристаллизации сплава оценивали по скачкообразному изменению коэффициента линейного расширения при нагреве деформированных лент на кварцевом dilatометре Ulvac Sincu-riku в интервале температур от 20 до 850°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{min}$. У сплава $\text{Cu}-1.6 \text{ at.}\% \text{ Fe}$ температура начала рекристаллизации $T_{SR} = 260^\circ\text{C}$, что выше на $\sim 60^\circ\text{C}$, чем у меди, и соответственно можно использовать более высокие температуры текстурообразующего отжига по сравнению с медью, у которой уже в процессе часового отжига при 700°C появляются первые вторично рекристаллизованные зерна, а количество зерен с кубической ориентацией резко уменьшается. При всех режимах рекристаллизационного отжига в исследуемом сплаве сформировалась достаточно острая кубическая текстура с содержанием зерен с ориентацией $\{001\}\langle 100 \rangle$ более 90% . Максимальная степень текстурного совершенства достигается в сплаве $\text{Cu}-1.6 \text{ at.}\% \text{ Fe}$ после отжига при 850°C 1 h (рис. 1). На основе данных EBSD построены полюсная фигура $\{001\}$ (рис. 1, *b*) и гистограмма разориентировки границ зерен на поверхности отожженной ленты (рис. 1, *c*), свидетельствующие о реализации в сплаве острой

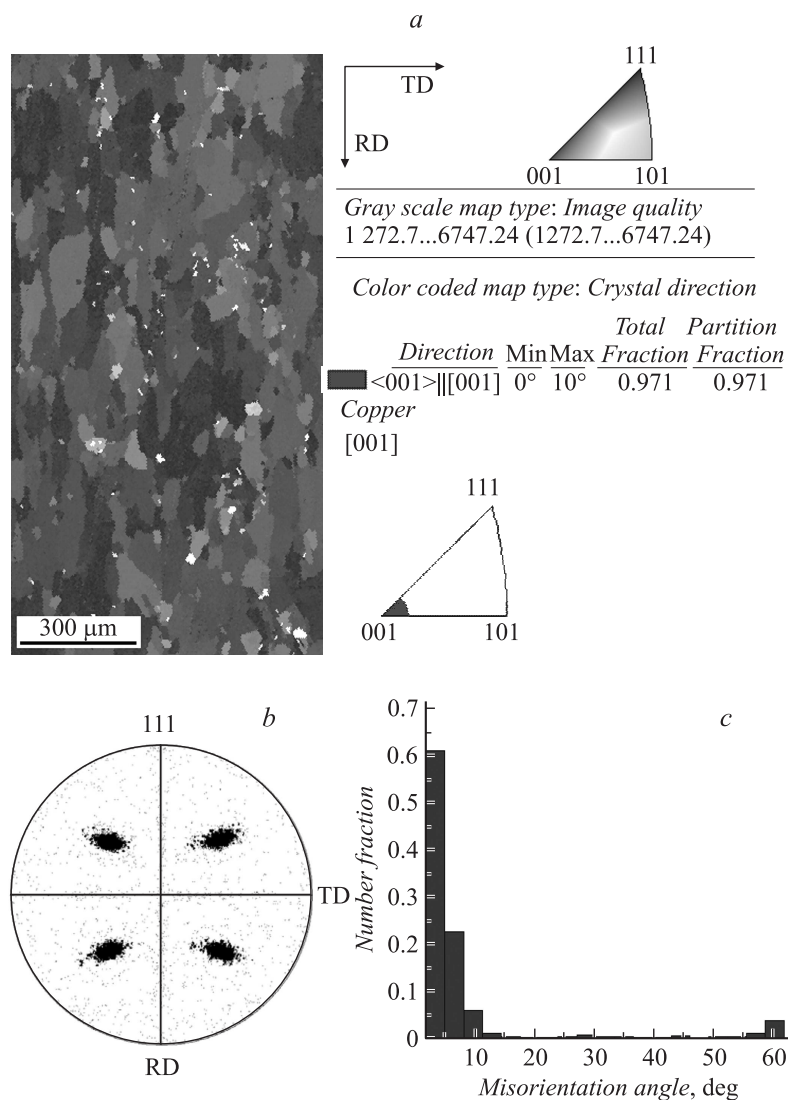


Рис. 1. Микрокарта ориентировок зерен (*a*), полюсная фигура $\{111\}$ (*b*) и гистограмма разориентировки границ зерен (*c*) для ленты из сплава Cu–1.6 at. % Fe после рекристаллизационного отжига 850°С, 1 h.

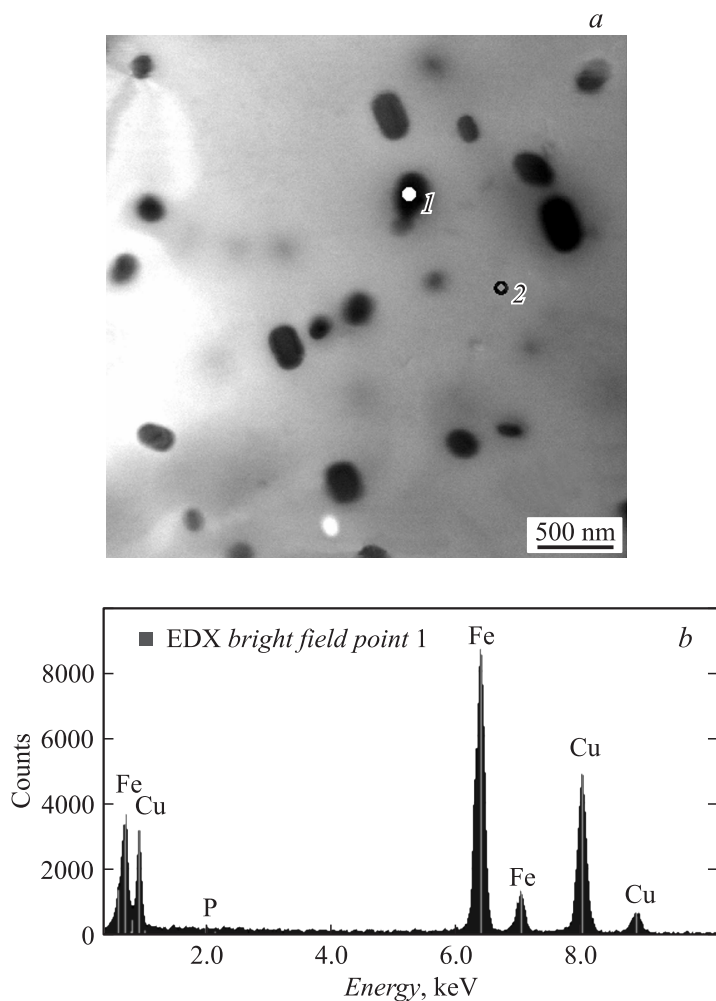


Рис. 2. Микроструктура ленты из сплава Cu–1.6 at.% Fe после рекристаллизационного отжига 850°C, 1 h: *a* — дисперсные частицы; *b* — спектр с частицы (т. 1); *c* — спектр с матрицы (т. 2).

биаксиальной кубической текстуры с количеством зерен $\{001\}\langle 100\rangle$ более 97%, менее 2% зерен имеют двойниковую ориентацию (на

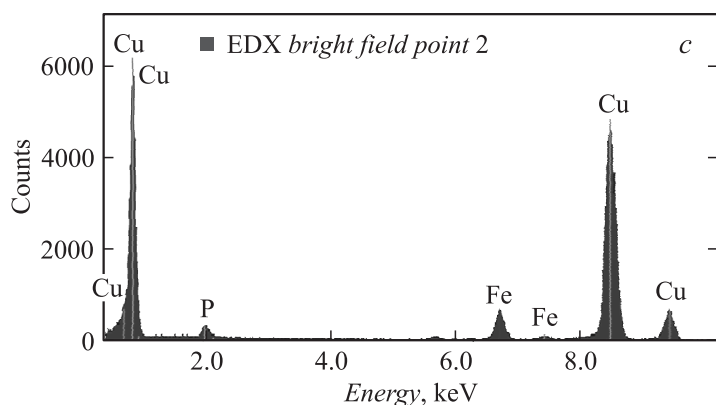


Рис. 2 (продолжение).

гистограмме разориентировки границ угол 60°) и около 1% зерен имеют промежуточные ориентации (от 15 до 60°).

Механические свойства текстурированной ленты толщиной $90\ \mu\text{m}$, отожженной при 800°C в течение 1 h, определяли при испытаниях на растяжение образцов длиной 120 mm и шириной 10 mm. Предел текучести ($\sigma_{0.2}$) отожженной ленты с острой кубической текстурой из сплава Cu–1.6 ат.% Fe составляет 78 МПа, что в 3 раза выше предела текучести текстурированной медной ленты (25 МПа). Необходимо учитывать, что в сплавах Cu–Fe при охлаждении после рекристаллизационного отжига ленты-подложки происходит выделение дисперсных частиц чистого железа, поскольку растворимость железа в меди при комнатной температуре существенно ниже, чем при температурах отжига 800 – 850°C . В исследованном нами сплаве Cu–1.6 ат.% Fe, как показало электронно-микроскопическое исследование, проведенное на микроскопе Tescna G²30 Twin при ускоряющем напряжении 300 kV, происходит выделение частиц чистого железа (рис. 2). Частицы имеют размер от 50 до 200 nm и распределены равномерно в матрице (рис. 2, a). Микроанализ осуществляли с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX для элементного анализа. Результаты микроанализа с частицы и участка матрицы представлены на рис. 2, b, c. Выделение частиц железа сказывается на сформировавшейся в процессе

рекристаллизационного отжига структуре; прежде всего заметна вытянутость зерен вдоль направления прокатки (рис. 1, *a*). Однако выделение частиц железа в исследованном сплаве не препятствует формированию совершенной кубической текстуры и существенно упрочняет ленту.

Итак, возможность получения острой кубической текстуры в тонких лентах из сплава Cu–1.6 at.% Fe открывает перспективу использования их в качестве подложек в технологии производства ВТСП второго поколения. Рекристаллизационный отжиг при 850°C в течение 1 h можно считать оптимальным для реализации совершенной кубической текстуры с содержанием двойниковых зерен на поверхности текстурированной ленты менее 3%. Оценка механических свойств текстурированной ленты из сплава Cu–1.6 at.% Fe демонстрирует трехкратное превышение предела текучести текстурированной ленты из чистой меди: 78 и 25 МПа соответственно.

Работа выполнена по программе РАН (тема „Структура“, № гос. регистр. 01201064335), при частичной финансовой поддержке грантов Программы президиума РАН № 12-П-2-1015 и РФФИ № 12-03-00050.

Список литературы

- [1] Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. А. Гояла; Пер. с англ. под ред. проф. А.Р. Кауля. М.: Изд. ЛКИ, 2010. 432 с. (Second-Generation HTS Conductors / Amit Goyal (ed.). Springer Science & Business Media Inc., 2005. 345 p.)
- [2] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В. Текстурированные подложки из никелевых сплавов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 112 с.
- [3] Specht E.D., Coyal A., Liew D.F., List F.A., Kroeger D.M., Paranthaman M., Williams R.K. // *Supercond. Sci. Technol.* 1998. V. 11. N 10. P. 945–949.
- [4] Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. М.: Металлургия, 1970. 216 с.
- [5] Varanasi C.V., Brunke L., J. Burke, Maartense I., Padmaja N., Efstathiadis H., Chaney A., Barnes P.N. // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. 896–901.
- [6] Tian H., Suo H.L., Mishin O.V., Zhang Y.B., Juul Jensen D., Grivel J.-C. // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 4183–4190.
- [7] Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В., Потапов А.П. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 14. С. 76–83.
- [8] Хансен М., Андерко К. // Структура двойных сплавов. Т. II. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1962. С. 655–659.