

05

## Анализ структуры и механических свойств текстурованных лент-подложек из бинарных медных сплавов после старения

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

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия  
e-mail: Yulia\_kh@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 17 марта 2015)

Проведено электронно-микроскопическое исследование структуры текстурованных лент-подложек из бинарных сплавов Cu–Fe и Cu–Cr после дополнительного отжига в интервале температур 400–600°C. Проанализирована зависимость микротвердости от температуры старения текстурованных лент из сплавов Cu–1.6 at.% Fe и Cu–0.4 at.% Cr. Установлено, что максимальное значение прочности достигается в текстурованных лентах из этих сплавов после старения при 500°C. На основе полученных результатов могут быть даны рекомендации по выбору температурного режима нанесения на ленты-подложки из этих сплавов буферных и сверхпроводящих слоев в технологии 2G HTSC.

### Введение

В промышленности сплавы меди с небольшим количеством хрома, по составу близкие к хромовой бронзе БрХ0.5 (Cu–0.4 at.% Cr) находят широкое применение как материалы с высокой электропроводностью, теплопроводностью и коррозионной стойкостью. Кроме того, малая растворимость хрома в меди при температурах, близких к комнатной, открывает перспективу создания дисперсионно-твердеющих медных сплавов с высокими механическими свойствами [1,2]. Сплавы Cu–Fe в промышленности не используются в качестве дисперсионно-твердеющих сплавов, однако в алюминиевые бронзы железо часто вводят как модифицирующую добавку [2].

В металлах и сплавах с ГЦК-решеткой, в том числе ряде сплавов на основе меди после холодной деформации прокаткой со степенями более 95% и последующего рекристаллизационного отжига, может быть получена совершенная биаксиальная кубическая текстура, близкая к монокристалльной {100} [3]. Ленты-подложки из сплавов на основе меди с кубической текстурой рекристаллизации могут быть использованы для нанесения многослойных функциональных композиций, в том числе в конструкции высокотемпературных сверхпроводящих проводов второго поколения (2G HTSC) [4].

Использование в качестве легирующих элементов в медных сплавах для подложек 2G HTSC железа или хрома связано с их упрочняющей способностью, несмотря на их крайне ограниченную растворимость в меди. В работах [5–8] показано, что при соблюдении определенных технологических операций в сплавах Cu–(0.81–2.35) at.% Fe и Cu–0.4 at.% Cr удается реализовать в лентах-подложках после холодной деформации прокаткой со степенью 98.6–99% и последующего отжига совершенную кубическую текстуру рекристаллизации с содержанием зерен с ориентацией {001}<100> на поверхности ленты более 94%.

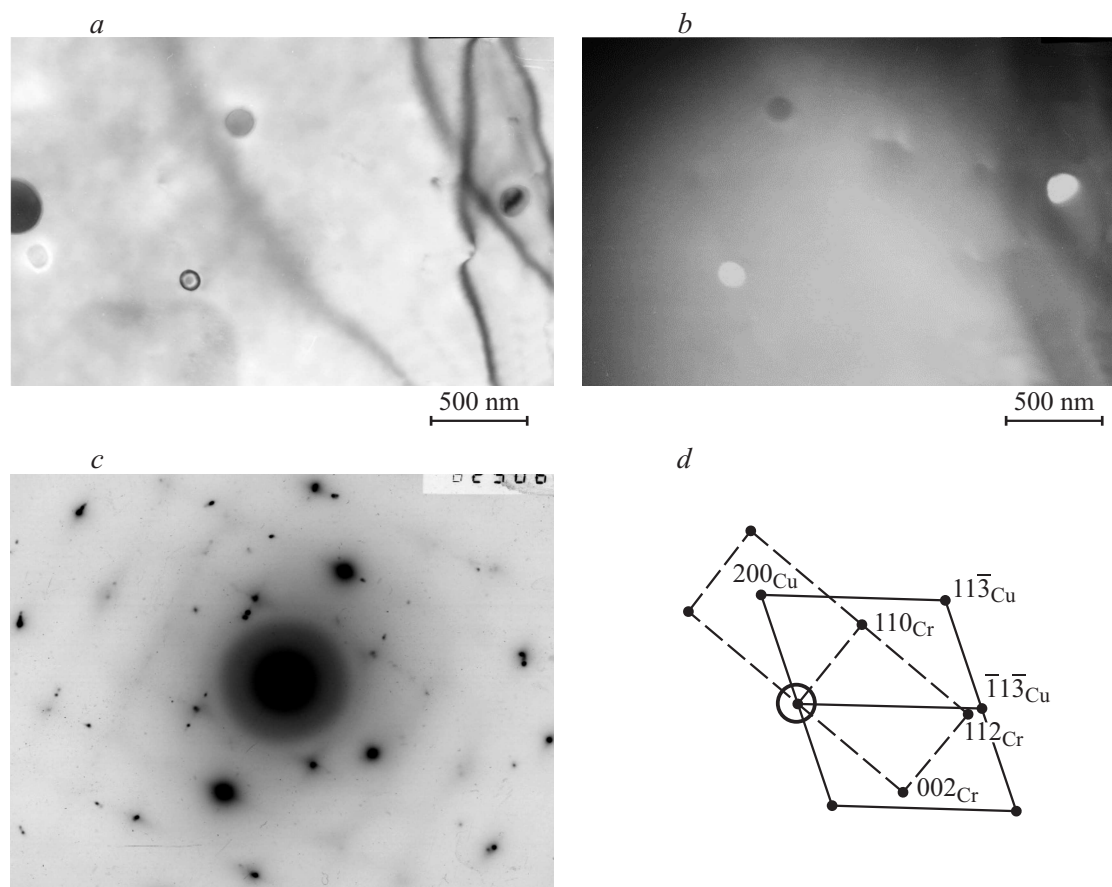
В настоящей работе предпринята попытка оценить оптимальные температурные режимы эпитаксиально-

го нанесения буферных и сверхпроводящих слоев на текстурованные ленты-подложки из бинарных сплавов Cu–Fe и Cu–Cr. Для этой цели проведено старение текстурованных лент в интервале температур 400–600°C в течение 1 h. Проводится анализ степени дисперсности частиц железа или хрома, выделяющихся в процессе дополнительного отжига текстурованных лент, а также уровня микротвердости лент после дополнительного отжига.

### Создание текстурованных лент и их структура

Для проведения исследования выплавлены бинарные сплавы Cu–1.6 at.% Fe и Cu–0.4 at.% Cr на основе чистой, бескислородной меди 99.95 wt.%, карбонильного переплавленного железа чистотой 99.94 wt.% и хрома чистотой не ниже 99.93 wt.%. Технология получения холоднодеформированной ленты из этих сплавов и оптимальные режимы рекристаллизационного отжига для получения совершенной кубической текстуры описаны в работах [5,8]. Текстурованные ленты из сплавов Cu–0.4 at.% Cr и Cu–1.6 at.% Fe подвергали дополнительному отжигу (старению) в течение 1 h при температурах 400, 500 и 600°C, в процессе которого происходило выделение дисперсных частиц ОЦК-железа или ОЦК-хрома из ГЦК-твердого раствора.

Обычно обработка на максимальную прочность хромовых бронз, по составу близких к нашему сплаву Cu–0.4% Cr, включает закалку от высокой температуры (оптимальная температура закалки для бронз, содержащих более 0.4% Cr составляет  $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ ) и отжиг в интервале температур 400–600°C [1,2]. Предельная растворимость хрома в меди составляет, по данным [2], 0.89 at.% или 0.73 wt.% при температуре 1076°C. С понижением температуры растворимость хрома в медной матрице уменьшается и при 400°C становится равной 0.03 at.%. При закалке хромовых бронз в твердом



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии структуры ленты из сплава Cu–0.4 at.% Cr после рекристаллизационного отжига 700°C, 1 h: *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение в рефлексе ОЦК-хрома  $g = 112$ , *c* — электронно-дифракционная картина, *d* — схема расшифровки электронно-дифракционной картины.

растворе сохраняется избыточное содержание хрома, и при последующем нагреве хром выделяется в виде дисперсных частиц, имеющих ОЦК-решетку.

Сплав Cu–1.6 at.% Fe в промышленности не используется в качестве стареющего медного сплава, однако в нем, так же как в сплаве Cu–0.4 at.% Cr, происходит выделение дисперсных частиц легирующего элемента — железа с ОЦК-решеткой. Из литературы известно [1], что в большинстве дисперсионно-стареющих сплавов, в том числе в сплавах Cu–Fe, распад твердого раствора осуществляется по непрерывному механизму во всем объеме зерна. На ранних стадиях старения образуются промежуточные метастабильные фазы, частицы имеют ГЦК-кристаллическую решетку изоморфную медной матрице. При выделении таких фаз резко уменьшается энергия упругих напряжений на когерентных границах метастабильных фаз и матрицы. При увеличении размера частиц железа с повышением температуры или продолжительности старения их решетка меняется на стабильную модификацию со свойственной ей кристаллической структурой ОЦК. Однако, по литературным данным [2], в системе Cu–Cr при распаде твердого раствора метастабильные фазы не образуются. Уже на ранних стадиях старения, несмотря на наличие высокого

уровня упругих напряжений, хром, выделяющийся в матрице, имеет ОЦК-кристаллическую решетку.

Для сплава Cu–1.6 at.% Fe наиболее совершенная кубическая текстура рекристаллизации с содержанием зерен с ориентацией  $\{001\}\langle 100 \rangle$  более 97% достигается после отжига при 850°C, 1 h. Предел текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) отожженной ленты с кубической текстурой из этих сплавов в  $\sim 3$  раза выше предела текучести текстурованной медной ленты [5]. Одинаковая по степени совершенства кубическая текстура с содержанием зерен с ориентацией  $\{001\}\langle 100 \rangle$  более 94% в лентах из сплава Cu–0.4 at.% Cr достигается после рекристаллизационных отжигов при 700 и 800°C в течение 1 h, прочность такой ленты в  $\sim 2.5$  раза выше, чем у текстурованной медной ленты [8].

## Методы исследования

Дополнительный отжиг текстурованных лент из сплавов Cu–Cr и Cu–Fe проводили в вакууме  $(2-3) \cdot 10^{-5}$  mm Hg при температурах 400, 500 и 600°C в течение 1 h. Нагрев ленточных образцов, помещенных в вакуумный контейнер, осуществляли посадкой в печь,

нагретую до требуемой температуры, охлаждение образцов после отжига — вне печного пространства.

Электронно-микроскопическое исследование отожженных образцов сплавов проводили на микроскопах JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ и СМ-30 Philips при ускоряющем напряжении 300 кВ в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН. Фольги изготавливали по стандартным методикам.

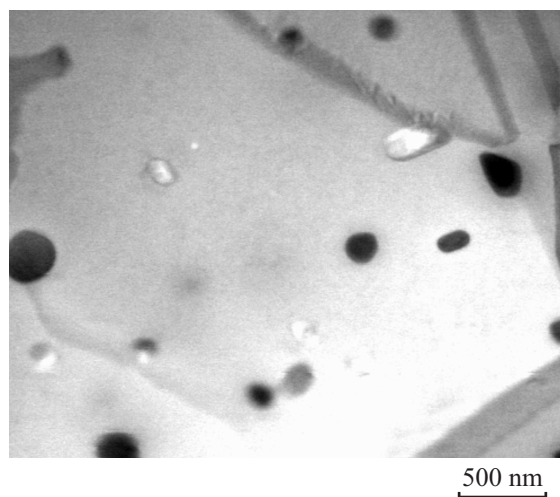
После дополнительных отжигов сплавов при температурах 400–600°С проводили измерения микротвердости на приборе ПМТ-3М при нагрузке 50 г (0.49 Н). Значение микротвердости вычисляли как среднее арифметическое из 10–20 измерений с погрешностью, которую оценивали по величине среднеквадратичного отклонения при доверительной вероятности 0.68.

## Результаты электронно-микроскопического исследования структуры сплавов

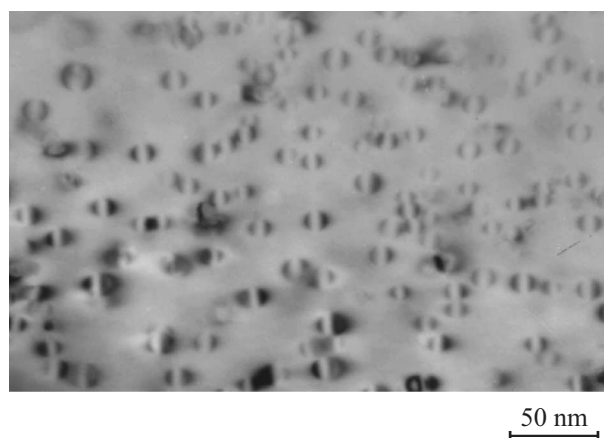
В этих сплавах, как показало электронно-микроскопическое исследование, уже в процессе текстурообразующего отжига происходит выделение частиц, однако в медной матрице сохраняется повышенная концентрация легирующего элемента. Частицы хрома, выделившиеся в процессе текстурообразующего отжига в сплаве Cu–0.4 at.% Cr, имеют размер в основном около 20 нм и распределены равномерно в медной матрице. Некоторые крупные частицы достигают размера 100 нм (рис. 1, *a*). Темнопольный анализ показывает, что частицы хрома могут иметь разную кристаллическую ориентировку в пределах одного зерна, в рефлексе  $g = 112_{Cr}$  в отражающем положении находятся не все частицы, а только их часть (рис. 1, *b*). Проведенный электронно-дифракционный анализ свидетельствует, что плоскости  $113_{Cu}$  и  $112_{Cr}$  практически параллельны (рис. 1, *c*, *d*). Следовательно, между решетками ОЦК-хрома и ГЦК-медной матрицы выполняются ориентационные соотношения Курдюмовы–Закса, что согласуется с данными [2]. Характер распределения частиц в отожженной ленте из сплава Cu–1.6 at.% Fe такой же, как и в сплаве Cu–0.4 at.% Cr, но частицы более крупные, их размер составляет от 50 до 200 нм (рис. 2). Электронно-дифракционный анализ свидетельствует, что выделившиеся частицы железа имеют ОЦК-решетку.

В процессе дополнительных отжигов при 400–600°С в течение 1 h в этих сплавах также происходит выделение частиц железа или хрома (старение), но существенно более дисперсных по сравнению с „первичными“, выделившимися в процессе текстурообразующего отжига.

После старения текстурованных лент при температуре 400°С выделяющиеся частицы плохо различимы на электронно-микроскопических изображениях, наблюдается характерный для начальных стадий выделения контраст типа „кофейное зерно“ вокруг частиц (рис. 3).



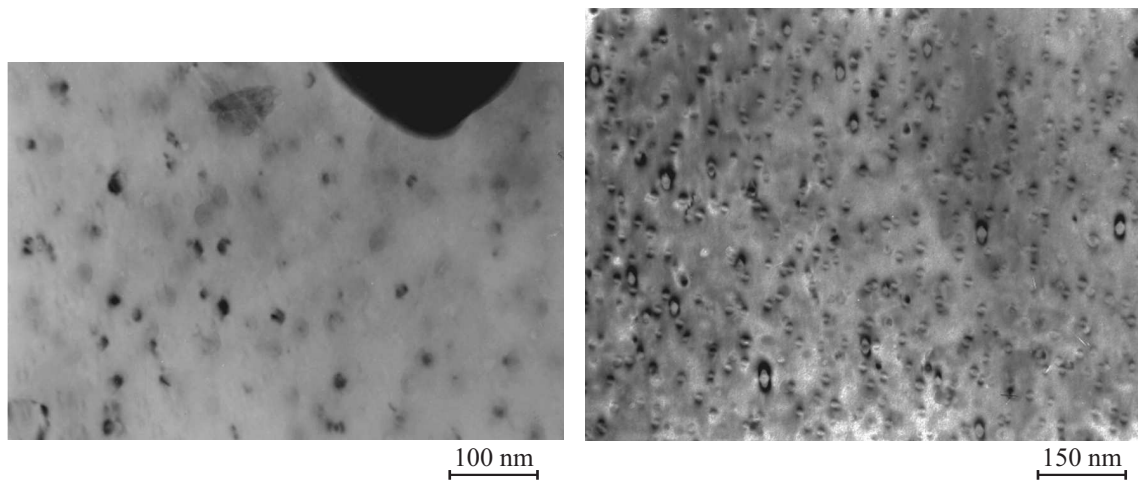
**Рис. 2.** Электронная микрофотография структуры текстурованной ленты из сплава Cu–1.6 at.% Fe после рекристаллизационного отжига 850°С, 1 h.



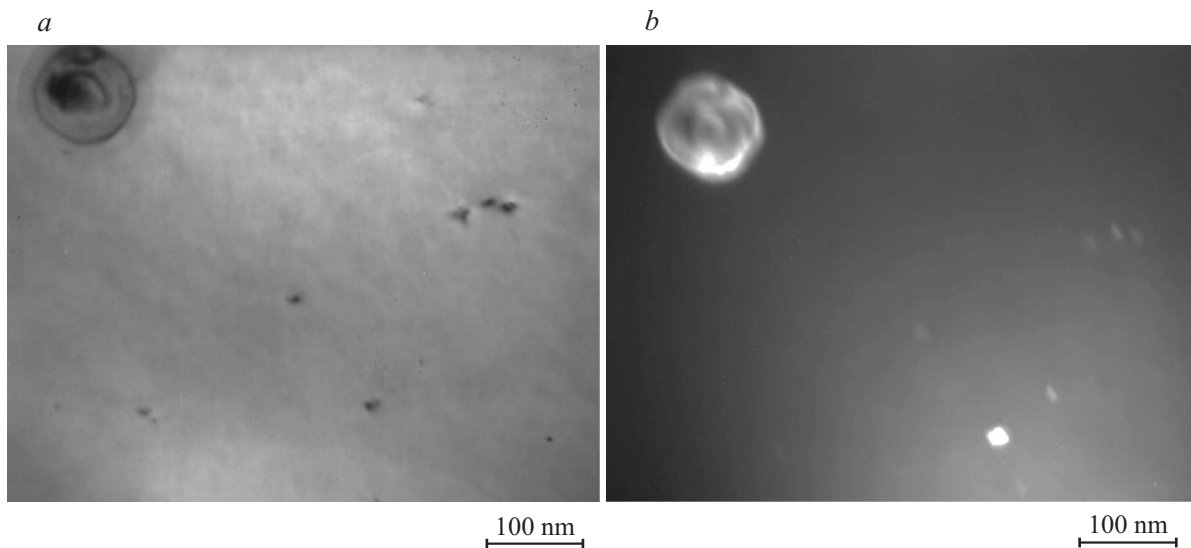
**Рис. 3.** Микроструктура текстурованной при 700°С ленты из сплава Cu–0.4 at.% Cr после старения при 400°С в течение 1 h.

При проведении электронно-дифракционного анализа рефлексы, которые можно было бы идентифицировать как относящиеся к кристаллической решетке железа для сплава Cu–1.6 at.% Fe или хрома для сплава Cu–0.4 at.% Cr, не обнаружены. Наименьший размер частиц, которые удается четко различить при электронно-микроскопическом наблюдении (без использования электронной микроскопии прямого разрешения), составляет 5 нм. По-видимому, после старения при 400°С размер выделяющихся частиц еще не достигает 5 нм.

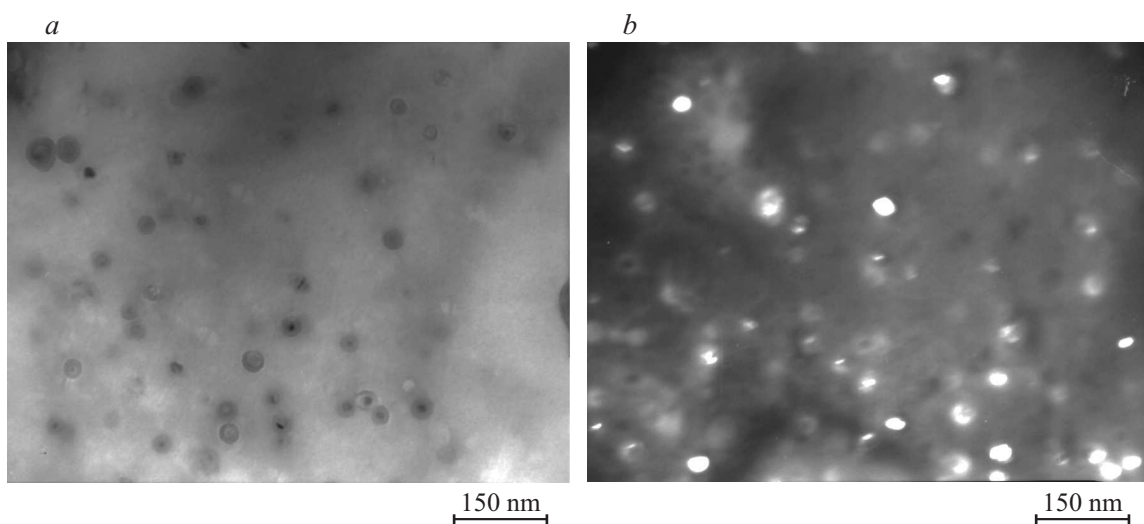
На электронно-микроскопических изображениях текстурованной ленты из сплава Cu–1.6 at.% Fe (рис. 4, *a*) после старения при температуре 500°С мы видим равномерно распределенные частицы, размер которых в среднем составляет около 10 нм. Выделяющиеся в процессе дополнительного отжига частицы имеют размеры на порядок меньше „первичных“ частиц. Так же как и после старения при 400°С, на электронно-микроскопических



**Рис. 4.** Микроструктура текстурированной ленты из сплава Cu–1.6 at.% Fe после старения при 500°C в течение 1 h: *a* — распределение частиц железа в структуре, *b* — характерный контраст типа „кофейное зерно“ вокруг частиц.



**Рис. 5.** Светлопольное (*a*) и темнопольное в рефлексе ОЦК-хрома  $g = 132$  (*b*) изображения структуры текстурированной при 800°C ленты из сплава Cu–0.4 at.% Cr после старения при 500°C в течение 1 h.



**Рис. 6.** Микроструктура текстурированной при 800°C ленты из сплава Cu–0.4 at.% Cr после старения при 600°C в течение 1 h: *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение в рефлексе ОЦК-хрома  $g = 211$ .



изображениях часто можно наблюдать контраст типа „кофейное зерно“ вокруг частиц (рис. 4, *b*). Однако после старения при 500°C практически в каждом таком „кофейном зерне“ хорошо видна сама частица, а на электронно-дифракционных картинах наблюдаются четкие рефлексы, соответствующие ОЦК-кристаллической решетке железа.

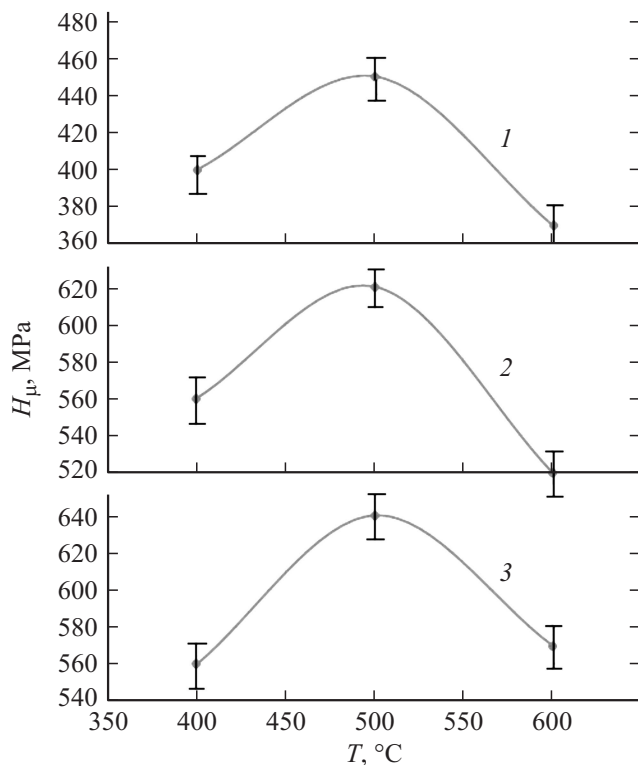
Аналогичная ситуация наблюдается для сплава Cu–0.4 at.% Cr (рис. 5). Средний размер выделившихся частиц в этом сплаве после старения при 500°C также составляет около 10 nm.

При увеличении температуры старения до 600°C в структуре обоих сплавов частицы укрупняются и достигают размера порядка 15–20 nm (рис. 6). Частицы распределены в структуре равномерно. На электронно-дифракционных картинах наблюдается множество рефлексов от соответствующих легирующему элементу каждого сплава частиц, имеющих ОЦК-кристаллическую решетку.

## Анализ микротвердости сплавов после старения

После дополнительных отжигов сплавов проводили измерения микротвердости. Самый высокий уровень микротвердости наблюдается в текстурованных лентах

обоих сплавов после старения при 500°C (рис. 7). Абсолютное значение прироста микротвердости после старения при 500°C по сравнению со старением при 400°C составляет 50–80 МПа или около 10% от уровня микротвердости текстурованной ленты из исследованных сплавов. На первый взгляд величина прироста микротвердости невелика. Однако следует иметь в виду, что тонкая лента с совершенной биаксиальной кубической текстурой имеет в направлении  $\langle 001 \rangle$  наименьшие прочностные свойства. Поэтому даже такой казался бы небольшой прирост прочностных свойств может позволить уменьшить толщину ленты-подложки и тем самым снизить общий вес конструкции сверхпроводящего кабеля при производстве 2G HTSC. В сплаве Cu–1.6 at.% Fe уровень микротвердости ниже, чем в сплаве Cu–0.4 at.% Cr после старения при всех температурах. При этом эффект упрочнения после старения при 500°C выражен слабее в ленте из сплава Cu–0.4 at.% Cr после текстурообразующего отжига при 700°C, чем при 800°C. Это связано с тем, что в твердом растворе после текстурообразующего отжига при более низкой температуре в медной матрице сохраняется значительно меньше хрома, чем после отжига при более высокой температуре 800°C. По данным [2], после закалки от температур 1000, 800 и 700°C концентрация хрома в твердом растворе составляет 0.38, 0.12 и 0.075 at.% соответственно.



**Рис. 7.** Зависимость микротвердости от температуры старения текстурованных лент из сплавов: 1 — Cu–1.6 at.% Fe, 2 — Cu–0.4 at.% Cr после текстурообразующего отжига при 700°C, 3 — Cu–0.4 at.% Cr после текстурообразующего отжига при 800°C.

## Рекомендации по выбору режимов эпитаксиального нанесения на ленты-подложки функциональных слоев

В технологии производства 2G HTSC нанесение буферных и сверхпроводящих слоев на металлическую текстурованную ленту может осуществляться в существенно различных температурных условиях. В патенте [9] при создании архитектуры  $\text{substrat/Pd/CeO}_2/\text{YSZ/YBCO}$  для нанесения каждого слоя на металлическую подложку использовали свой температурный режим. Так, если эпитаксиальный буферный слой YSZ наносили в интервале температур от 500 до 820°C в зависимости от желаемой толщины наносимого слоя, то слой палладия наносили при температурах от 200 до 600°C. В других патентах [10,11] на текстурованные подложки из меди проводили нанесение эпитаксиальных слоев Cu/Pt/Ag/MgO или Cu/Pd/Ag/MgO [10], слоев  $\text{ZrO}_2$ , YSZ или  $\text{HfO}_2$  [11]. Буферный слой MgO наносили при относительно низкой температуре до 300°C, слой  $\text{ZrO}_2$ , YSZ или  $\text{HfO}_2$  — при более высокой температуре от 500 до 800°C. Нанесение слоев Pt или Pd осуществлялось в температурном интервале от 100 до 500°C. В работе [12] была применена распространенная буферная архитектура  $\text{NiW/Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{CeO}_2$ , температура роста буферных слоев в которой составляла 760°C. Исходя из полученных нами данных по влиянию режима

старения на прочность текстурованной ленты, становится очевидным, что перегрев ленты в процессе нанесения на нее функциональных слоев выше температуры 500°C приведет к потере прочности ленты. Использование при нанесении слоев относительно низких температур — до 400°C также негативно сказывается на прочности ленты. Вышеизложенное позволяет нам рекомендовать выбор для эпитаксиального нанесения на ленты из сплавов Cu–Fe и Cu–Cr таких составов буферных слоев, температурный режим нанесения которых на ленту около 500°C.

## Заключение

В процессе дополнительного часового отжига текстурованных лент из сплавов Cu–0.4 at.% Cr и Cu–1.6 at.% Fe при температурах 400–600°C происходит старение сплава — выделение из твердого раствора дисперсных частиц железа или хрома. В зависимости от температуры отжига количество и степень дисперсности выделяющихся частиц меняется, что сказывается на прочностных свойствах ленты. Максимальная прочность текстурованной ленты достигается после старения при 500°C. Причем в лентах из сплава Cu–0.4 at.% Cr после текстурованного отжига при 800°C наблюдается максимальный эффект упрочнения после старения. Нанесение на металлическую текстурованную ленту буферных и сверхпроводящих слоев в технологии производства 2G HTSC осуществляется при повышенных температурах, наиболее часто в интервале 300–700°C [9–12]. Учитывая тот факт, что для сохранения высоких механических свойств ленты-подложки из сплавов Cu–Fe и Cu–Cr наилучшим является дополнительный нагрев на 500°C, можно рекомендовать режимы эпитаксиального нанесения функциональных слоев именно при этой температуре.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Кристалл“, № 01201463333 (проект № 15-17-2-16).

## Список литературы

- [1] Смирягин А.П., Смирягин Н.А., Белова Л.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1974. 488 с.
- [2] Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. С. 264–279.
- [3] Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.В. Теория образования текстур в металлах и сплавах. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [4] 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.).
- [5] Хлебникова Ю.В., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 19. С. 27–33.
- [6] Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. // Phys. Stat. Sol. A. 2012. Vol. 209. N 5. P. 875–879.
- [7] Varanasi C.V., Barnes P.N., Yust N.A. // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. P. 85–95.
- [8] Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 3. С. 73–83.
- [9] Budai J.D., Christen D.K., Goyal A., He Q., Kroeger D.M., Lee D.F., List F.A., Norton D.P., Paranthaman M., Sales B.C., Specht E.D. // US Patent N 5,968,877. 1999.
- [10] Paranthaman M., Goyal A., Kroeger D.M., List F.A. // US Patent N 6,468,591. 2002.
- [11] Norton D.P., Park C., Goyal A. // US Patent N 6,716,795. 2004.
- [12] Гараева М.Я., Черных И.А., Крылова Т.С., Шайнуров Р.И., Красноперов Е.П., Занавескин М.Л. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 20. С. 47–53.