

06.5

Новые тройные сплавы на медно-никелевой основе с тугоплавкими элементами для эпитаксиальных подложек

© Ю.В. Хлебникова, Т.Р. Суаридзе, Ю.Н. Акшенцев

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Yulia_kh@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 2 июля 2020 г.

В окончательной редакции 11 августа 2020 г.

Принято к публикации 11 августа 2020 г.

Проведен анализ качества кристаллографической текстуры в тонких лентах из ряда тройных сплавов Cu–40% Ni–Me (Me = Nb, Mo, W), имеющих перспективу использования в качестве эпитаксиальных подложек. Определены оптимальные режимы рекристаллизационного отжига, позволяющие получить в лентах из исследуемых сплавов толщиной порядка 100 мкм совершенную кубическую текстуру с долей зерен {001}<100> более 96%. Предлагаемые сплавы парамагнитны при рабочей температуре высокотемпературного сверхпроводника и дешевле никелевых, поэтому могут быть альтернативой наиболее широко используемому сегодня в технологии производства ленточных подложек сплаву Ni–4.8 at.% W.

Ключевые слова: сплавы на медно-никелевой основе, рекристаллизация, кубическая текстура, эпитаксиальная подложка.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.23.50341.18448

Медные сплавы из-за их относительно невысокой стоимости и немагнитности представляются весьма перспективными как альтернатива никелевым сплавам, используемым в настоящее время в технологии высокотемпературных сверхпроводящих кабелей второго поколения (2G HTSC) в качестве эпитаксиальных подложек [1]. В меди после холодной прокатки формируется текстура деформации такого компонентного состава, который позволяет при последующем рекристаллизационном отжиге реализовать острую кубическую текстуру. Однако значение энергии дефектов упаковки (ЭДУ) меди примерно вдвое ниже, чем у никеля, что ограничивает возможности легирования при создании медных сплавов, так как легирование всегда снижает ЭДУ. Это в свою очередь приводит к увеличению объемной доли компоненты {110}<112> за счет снижения объемной доли суммы компонент {123}<634> и {112}<111>. Такое изменение компонентного состава текстуры деформации не позволяет в дальнейшем реализовать острую кубическую текстуру рекристаллизации [2]. Из всех химических элементов только никель можно вводить в медную матрицу без ограничений, не снижая при этом ЭДУ сплава. Наиболее эффективными с точки зрения упрочнения являются тугоплавкие элементы, такие как вольфрам, молибден и ниобий, но медь не образует с ними твердого раствора.

Процесс получения сплавов Cu–Mo и Cu–W технологически невозможен из-за существенной разницы в температурах плавления этих металлов. Медь с температурой плавления 1085°C закипает при температуре выше 2562°C, тогда как молибден только начинает плавиться при 2623°C, а вольфрам имеет температуру плавления 3422°C. Для получения таких сплавов разработана технология спекания электролитического

медного порошка и порошка молибдена (или вольфрама) высокой чистоты при температуре выше температуры плавления меди. В результате получается псевдосплав, представляющий собой равномерно распределенные частицы тугоплавкого элемента в медной матрице, а не твердый раствор. Произвести протяженную ленту методом холодной прокатки со степенями обжати ~ 99% с необходимым компонентным составом текстуры деформации для последующего изготовления из нее текстурированной подложки не удастся из-за образования в ходе деформации многочисленных микротрещин.

Наши работы прошедшего десятилетия [3,4], а также ряд работ зарубежных авторов [5–7] по формированию текстуры в лентах из бинарных и тройных медных сплавов с добавками 3d-элементов продемонстрировали потенциальную возможность их применения в качестве подложек для эпитаксиального нанесения многослойных функциональных композиций. С учетом опыта получения острой кубической текстуры рекристаллизации в лентах из бинарных никелевых сплавов с тугоплавкими элементами есть основания рассчитывать на то, что замена в тройном медно-никелевом сплаве легирующих 3d-элементов на тугоплавкие не приведет к ухудшению качества кубической текстуры. Можно также надеяться на увеличение прочностных и антиокислительных характеристик полученной ленты, основываясь на данных работ [8–11].

Исследование проведено на тройных сплавах следующих составов: Cu–40% Ni–0.8% W, Cu–40% Ni–0.8% Mo и Cu–40% Ni–0.5% Nb (состав всех сплавов указан в at.%). В отечественной и зарубежной литературе в настоящее время нет данных об эпитаксиальных лентах-подложках, изготовленных из медных сплавов с тугоплавкими элементами аналогичных составов. Все

сплавы были выплавлены в вакуумной индукционной печи в инертной атмосфере из особо чистых элементов: бескислородной меди чистотой 99.95 wt.%, никеля чистотой 99.99 wt.%, а также ниобия, вольфрама и молибдена чистотой не ниже 99.94 wt.%. Полученные слитки весом около 500 g после удаления усадочной раковины были прокованы на прутки сечением 10×10 mm в интервале температур от 1100 до 900°C, а затем отшлифованы и отожжены при температуре 650°C в течение 1.5 h.

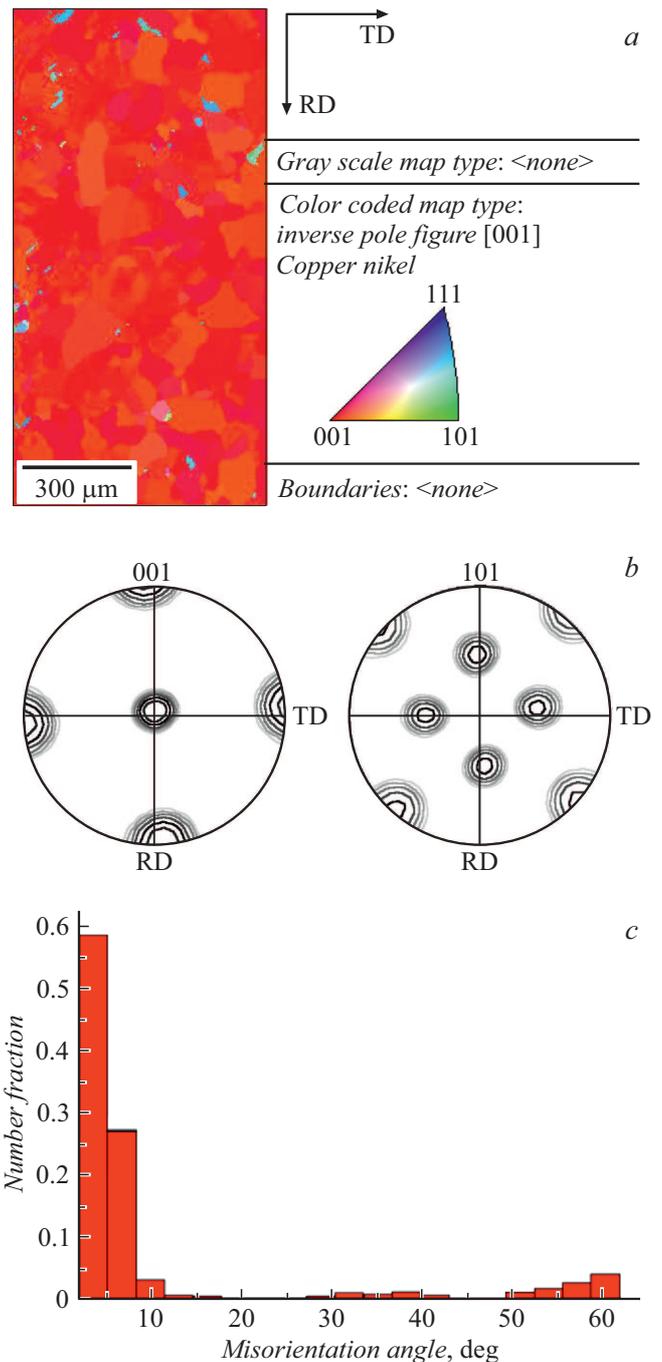
Холодная прокатка заготовок осуществлялась до степени деформации 98.9–99.1% с общим количеством проходов не менее 70 и обязательным окончательным подкатом ленты на прокатном стане с полированными валками до толщины ~ 100 μ m.

Рекристаллизационные отжиги ленточных образцов, помещенных в вакуумный контейнер, проводились при температурах 950, 1000 и 1050°C с посадкой в печь. Продолжительность отжига составляла 1 h. По окончании отжига контейнер с образцами извлекали из печи и, не открывая, охлаждали на воздухе до комнатной температуры.

Качество сформировавшейся текстуры рекристаллизации в лентах исследуемых сплавов оценивалось методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), заключающимся в расшифровке картин кикучи-линий с помощью специализированной приставки фирмы EDAX к сканирующему электронному микроскопу FEI „Quanta-200“. Шаг при сканировании ориентационных данных 2 μ m, размер поверхности около 3×3.2 mm.

При всех режимах рекристаллизационного отжига в лентах исследуемых сплавов формируется кубическая текстура. Однако степень совершенства полученной текстуры существенно возрастает с повышением температуры отжига. Доля зерен с ориентацией $\{001\}\langle 100\rangle$ после отжига в течение 1 h при 950°C составляет от 78 до 82% для разных сплавов, после отжига при 1000°C доля кубической составляющей возрастает до $\sim 90\%$. При этом в структуре присутствует 7–8% зерен с двойниковой ориентацией.

Наиболее острая кубическая текстура за счет резкого снижения количества двойников формируется при 1050°C, доля зерен с ориентацией $\{001\}\langle 100\rangle$ составляет более 96% для всех сплавов. Это связано с тем, что введение даже малого количества тугоплавкого элемента в медно-никелевую основу заметно повышает температуру начала рекристаллизации сплава. На рисунке в качестве примера приведены результаты EBSD-анализа структуры ленты из сплава Cu–40% Ni–0.8% W после отжига в течение 1 h при 1050°C, характеризующие качество сформировавшейся текстуры. На гистограмме распределения углов разориентировки границ зерен слабый пик в области углов 60° соответствует зернам с двойниковой ориентацией (см. рисунок, c). Для каждого сплава анализировалось несколько разных участков по длине текстурированной ленты, в которых количество двойниковых зерен варьировалось от 0.5 до $\sim 3\%$. В работе представлен участок с наибольшим содержанием



Результаты EBSD-анализа структуры поверхности ленты из сплава Cu–40% Ni–0.8% W после рекристаллизационного отжига при 1050°C в течение 1 h. *a* — микрокарта ориентировок зерен, *b* — полюсные фигуры $\{001\}$ и $\{111\}$, *c* — распределение углов разориентировки границ зерен.

двойников (около 3%), поскольку если в перспективе рассчитывать на производство протяженной ленты, а не лабораторных образцов, то в качестве показателя качества текстуры следует выбирать области с наименьшим значением доли куба. На всех остальных проанализированных участках двойников менее 1%.

С повышением температуры отжига структура становится также более однородной по размеру зерна. Следует отметить, что средний размер зерна при этом остается на том же уровне ($d = 38 \pm 2 \mu\text{m}$).

Показателем совершенства кубической текстуры помимо значения объемной доли компоненты $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 5^\circ$ является значение рассеяния текстуры вдоль и поперек ленты. Рассеяние кубической текстуры определялось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 методом качания вокруг направления прокатки (рассеяние α_{RD}) или поперечного направления (рассеяние α_{TD}) по полуширине линии $\{200\}$ в $\text{CoK}\alpha_1$ -излучении. Значения рассеяния α_{RD} для всех сплавов составляют от 4.2 до 4.4° , значения α_{TD} чуть выше (от 4.5 до 4.8°). Полученные значения рассеяния свидетельствуют о формировании в этих сплавах более совершенной кубической текстуры, чем в бинарных медных сплавах, а значения α_{RD} даже ниже, чем для никелевого сплава Ni–4.8 at.% W.

Предел текучести ($\sigma_{0.2}$) определялся при испытаниях на растяжение при комнатной температуре ленточных образцов толщиной $100 \mu\text{m}$, длиной 120mm и шириной 5mm , отожженных при 1050°C в течение 1h . При испытаниях текстурированных образцов следует учитывать, что в ГЦК-кристаллах в направлении $\langle 001 \rangle$ механические характеристики наименьшие, т.е. чем совершеннее текстура, тем ниже $\sigma_{0.2}$. Поэтому предварительный отжиг образцов для сплавов разных составов следует осуществлять при той температуре, при которой формируется наиболее совершенная текстура. Для изученной ранее ленты из чистой бескислородной меди, которая в настоящей работе использовалась для сравнения, оптимальной была температура рекристаллизационного отжига 600°C , а величина $\sigma_{0.2} = 25 \pm 2 \text{MPa}$. В [4,12] для текстурированной ленты из близкого по составу к промышленному константану сплава Cu–40% Ni–1.3% Mn после отжига в течение 1h при 1000°C было получено значение $\sigma_{0.2} = 85 \pm 2 \text{MPa}$. Для тройных сплавов с тугоплавкими элементами средняя величина $\sigma_{0.2}$ (по результатам трех измерений для каждого сплава) составляет 108 , 112 и $102 \pm 2 \text{MPa}$ для сплавов с Mo, W и Nb соответственно. Помимо степени совершенства кубической текстуры на уровень прочностных характеристик оказывают влияние и технологические параметры изготовления ленты, в частности степень чистоты металлов основы и легирующих элементов. Например, если при выплавке сплава использовать никель чистотой $99.93 \text{wt.}\%$ вместо $99.99 \text{wt.}\%$, то примеси даже в таком малом количестве будут сдерживать рост зерна при отжиге и в результате средний размер рекристаллизационного зерна будет меньше, а прочностные характеристики выше. С другой стороны, сегрегация примесных элементов на границах зерен подложки может отрицательно сказаться на эпитаксиальном росте на ней пленок высокотемпературного проводника. С этой точки зрения все-таки лучше использовать особо чистые

элементы при выплавке сплавов, несмотря на некоторый проигрыш в прочностных свойствах.

Отметим, что среди обилия разработанных и запатентованных составов сплавов на никелевой, медной и медно-никелевой основах наиболее широко используемым сегодня в технологии производства кабелей 2G HTSC по-прежнему остается ферромагнитный сплав Ni–4.8 at.% W. Разные группы исследователей предпринимают попытки создать немагнитные сплавы системы Ni–W за счет повышения содержания вольфрама выше $7.5 \text{at.}\%$. Например, в работе [13] предложены два таких сплава: с 8 и $12 \text{at.}\%$ W. Однако создание сплавов методом порошковой металлургии существенно дороже, чем традиционная выплавка, особенно в том случае, если речь идет о перспективе производства многокилометрового кабеля. Кроме того, авторам [13] не удалось получить такую же совершенную кубическую текстуру, как в сплаве с $4.8 \text{at.}\%$ W, ставшем классическим. На EBSD-ориентационных микрокартах в анализируемой работе отчетливо видно заметное отклонение значительной доли зерен от кубической ориентировки (порядка 20%). Правда, эти отклонения лежат в пределах $\pm 10^\circ$, но к кубической текстуре принято относить зерна с разориентацией, не превышающей $\pm 5^\circ$. Поэтому если в сплаве Ni–4.8 at.% W доля ориентировки $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 5^\circ$ приближается к 100% , то в сплавах с $8 \text{at.}\%$ W и более доля ориентировки $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 5^\circ$ чуть больше 80% . Предлагаемые нами высокотекстурированные медно-никелевые сплавы с тугоплавкими элементами обладают совершенной биаксиальной кубической текстурой и дешевле никелевых сплавов, поэтому могут быть предложены в качестве альтернативы сплаву Ni–4.8 at.% W.

Итак, получены опытные образцы текстурированных лент-подложек из новых тройных сплавов на медно-никелевой основе с вольфрамом, молибденом и ниобием, которые по степени остроты сформировавшейся кубической текстуры могут быть использованы в качестве эпитаксиальных подложек. Оптимальная температура рекристаллизационного отжига для формирования высокотекстурированного состояния в лентах из этих сплавов составляет 1050°C . Прочностные характеристики полученных текстурированных лент в ~ 4 раза превышают таковые для лент чистой бескислородной меди и на $\sim 20\%$ выше, чем для тройного сплава с марганцем, имеющего аналогичную медно-никелевую основу.

Благодарности

Структурные исследования проведены на микроскопе FEI „Quanta-200“ в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Структура“ (номер г.р. АААА-А18-118020190116-6) при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-43-660034 р_а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Second-generation HTS conductors / Ed. A. Goyal. Springer Science & Business Media, Inc., 2005. 345 p. [Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. А. Гояла; пер. с англ. под ред. А.Р. Кауля. М.: Изд-во ЛКИ, 2010. 432 с.].
- [2] Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В. // ФММ. 2015. Т. 116. № 7. С. 729–736.
DOI: 10.7868/S0015323015070074
- [3] Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 3. С. 73–83.
- [4] Счастливец В.М., Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Егорова Л.Ю. // ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 181–184. DOI: 10.7868/S0869565216200123
- [5] Varanasi C.V., Brunke L., Burke J., Maartense I., Padmaja N., Efstathiadis H., Chaney A., Barnes P.N. // Supercond. Sci. Technol. 2006. V. 19. N 9. P. 896–901.
DOI: 10.1088/0953-2048/19/9/002
- [6] Tian H., Suo H.L., Mishin O.V., Zhang Y.B., Juul Jensen D., Grivel J.-C. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. N 12. P. 4183–4190.
DOI: 10.1007/s10853-013-7231-y
- [7] Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. N 5. P. 875–879.
DOI: 10.1002/pssa.201100787
- [8] Хлебникова Ю.В., Суаридзе Т.Р., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю., Гервасьева И.В., Гуляева Р.И. // ФММ. 2017. Т. 118. № 11. С. 1214–1222.
DOI: 10.7868/S0015323017110043
- [9] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Казанцев В.А., Сазонова В.А., Егорова Л.Ю., Гуляева Р.И. // ФММ. 2012. Т. 113. № 11. С. 1141–1152.
- [10] Bhattacharjee P.P., Ray R.K., Upadhyaya A. // Scripta Mater. 2005. V. 53. N 12. P. 1477–1481.
- [11] Vannozzi A., Thalmaier G., Angrisani A.A., Augieri A., Galluzzi V., Mancini A., Rufoloni A., Petrisor T., Celentano G. // Acta Mater. 2010. V. 58. N 3. P. 910–918.
DOI: 10.1016/j.actamat.2009.10.006
- [12] Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Егорова Л.Ю. // ФММ. 2016. Т. 117. № 11. С. 1171–1180. DOI: 10.7868/S0015323016110073
- [13] Ji Y., Suo H., Zhang Z., Ma L., Wu X., Zhang C., Wu X., Zhang C., Li J., Cui J., Li C., Kausar S., Liu M., Wang Y., Wang Q. // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. P. 153430.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153430>