

05

Текстурированные подложки из Ni–Cr–W сплавов с точкой Кюри ниже 77 К для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения

© Д.П. Родионов, И.В. Гервасьева, Ю.В. Хлебникова,
В.А. Казанцев, В.А. Сазонова

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

Поступило в Редакцию 4 декабря 2009 г.

Приведены результаты по исследованию текстуры, магнитных и механических свойств тонких ленточных подложек из тройных сплавов на основе никеля. Установлено, что в сплавах $\text{Ni}_{89.1}\text{Cr}_{9.1}\text{W}_{1.8}$ и $\text{Ni}_{89.1}\text{Cr}_{8.3}\text{W}_{2.6}$ в результате первичной рекристаллизации может быть сформирована острая кубическая текстура, устойчивая до высоких температур отжига. Методом ФРО определено количественное соотношение основных компонент в текстуре холоднокатаной ленты, обуславливающее получения острой кубической текстуры при последующем отжиге. Исследованные сплавы имеют точку Кюри ниже 77 К.

Впервые идея использования тонких деформированных и отожженных металлических лент из никеля и никелевых сплавов с совершенной кубической текстурой в качестве эпитаксиальных подложек для нанесения пленки высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ была реализована в 1996 г. в США в Окриджской лаборатории [1,2]. В последние годы активно ведется поиск немагнитных сплавов на никелевой основе для эпитаксиальных подложек,

обладающих высокой прочностью и повышенной стойкостью к высоко-температурному окислению при нанесении буферных слоев.

В настоящей работе рассматривается формирование кубической текстуры в нескольких тройных сплавах системы Ni–Cr–W после холодной деформации и рекристаллизационного отжига, поскольку известно [3,4], что сплавы никеля с вольфрамом обладают высоким сопротивлением к окислению.

Сплавы Ni–Cr–W были выплавлены в алундовых тиглях в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи. Использовали никель чистотой 99.92% и хром и вольфрам чистотой 99.94%. Слитки были прокованы при температуре 1000–800°C в прутки сечением 10 × 10 mm. Далее проводили теплую ковку при ~ 650°C до размера 7 × 7 mm. После шлифовки получали заготовки 6 × 6 mm длиной около 150 mm, которые отжигали при 800°C в течение 1.5 h. Средняя величина зерна в заготовках не превышала 32 μm. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Холодную прокатку заготовок осуществляли на полированных валах до толщины ~ 100 μm, степень холодной деформации составила 98.4%. Рекристаллизационные отжиги проводили в вакуумной печи (3 · 10⁻⁵ mm Hg) при температурах 900, 1000, 1100 и 1150°C в течение 1 h.

Для определения текстур деформации и рекристаллизации использовали рентгеновскую съемку внутренней части полюсных фигур „на отражение“ до $\alpha = 65^\circ$. Съемку полюсных фигур {111}, {200}, {220} и {311} производили с шагом 5° в излучении CoK_{α1} на рентгеновском дифрактометре с автоматизированной текстурной приставкой. Исследование текстуры деформированных образцов осуществляли путем анализа функций распределения ориентации (ФРО) по методу Бунге [5]. Объемную долю отдельных текстурных составляющих определяли интегрированием текстурной функции в пределах ±10° от положения соответствующей идеальной компоненты {hkl}⟨uvw⟩ в пространстве углов Эйлера. Текстуры рекристаллизации анализировали по полюсным фигурам {111}, построенным в одинаковых уровнях средней полюсной плотности. Нижний уровень на всех полюсных фигурах соответствовал полюсной плотности бестектурного образца. Рассеяние кубической текстуры в двух взаимно перпендикулярных направлениях определяли методом качания вокруг поперечного направления (ПН) и направления прокатки (НП) по полуширине линии {200} в излучении Co K_{α1}.

Таблица 1. Химический состав, параметр решетки, предел текучести при 20°С и объемная доля основных компонент в текстуре деформации исследованных тройных сплавов

№ сплава	wt.% at.%			Параметр решетки, Å	$\sigma_{0.2}$, МПа	Объемная доля $\Delta V/V$ компонент, %		
	Ni	Cr	W			S {123}(634)	C {112}(111)	B {110}(112)
1	86.7	7.8	5.5	3.5396	153	28.5	10.9	16.4
	89.1	9.1	1.8					
2	85.3	7.0	7.7	3.5412	165	25.3	7.8	19.2
	89.1	8.3	2.6					
3	83.4	6.4	10.2	3.5436	163	22.3	5.0	21.8
	88.8	7.7	3.5					

Предел текучести $\sigma_{0.2}$ сплавов различного состава определяли путем растяжения образцов отожженной (1000°C , 1 h) текстурированной ленты длиной 200 mm. Измерения температурных зависимостей намагниченности для тройных сплавов проводили на СКВИД-магнитометре MPMSR2 XL-5 в поле $H = 10^4$ Oe в интервале температур 4–300 K.

Составы тройных сплавов Ni–Cr–W выбирали на основе анализа экспериментальных данных по текстурообразованию в ряде двойных сплавов систем Ni–Cr и Ni–W [6,7]. Ранее было показано [6,8], что 14 wt.% (5 at.%) вольфрама в качестве легирующего элемента или 12.5 wt.% (13.8 at.%) хрома являются предельными концентрациями в системе Ni–Me для того, чтобы получать после холодной прокатки со степенью деформации 98–99% острую кубическую текстуру. Установлено [6], что увеличение параметра решетки сплавов при легировании до 3.54–3.55 Å без изменения типа кристаллической решетки является той границей, ниже которой обеспечивается получение кубической текстуры первичной рекристаллизации в сплавах на основе никеля. Дальнейшее повышение концентрации легирующих элементов приводит к снижению интенсивности кубической составляющей, увеличению ее рассеяния и полному разрушению.

Известно [9], что почти все легирующие элементы понижают температуру Кюри никеля. На рис. 1 показана зависимость значений точки Кюри от содержания в сплавах хрома и вольфрама, построенная по данным работы [7, 9, 10]. Для получения неферромагнитного сплава при рабочей температуре сверхпроводника (77 K) необходимо добавить в никелевый сплав более 10.5 at.% хрома. В таких сплавах при деформации формируется текстура деформации типа меди, а после рекристаллизационного отжига в них возможно получение острой кубической текстуры. Получение немагнитных сплавов с вольфрамом требует внесения в никелевую матрицу более 9 at.% вольфрама. При таком содержании вольфрама сплав обладает текстурой деформации типа латуни, что препятствует получению в ленте кубической текстуры [6]. Поскольку предельная концентрация вольфрама в сплаве для создания кубической текстуры составляет около 5 at.%, в тройных сплавах часть этого содержания вольфрама была заменена хромом. Так как известно, что 1 at.% хрома снижает точку Кюри в двойном сплаве на основе никеля примерно на 54 K, а 1 at.% вольфрама — на 59 K [7, 9, 10], был сделан предварительный расчет возможной температуры Кюри для выбранных составов сплавов (см. табл. 1) с целью снижения ее ниже

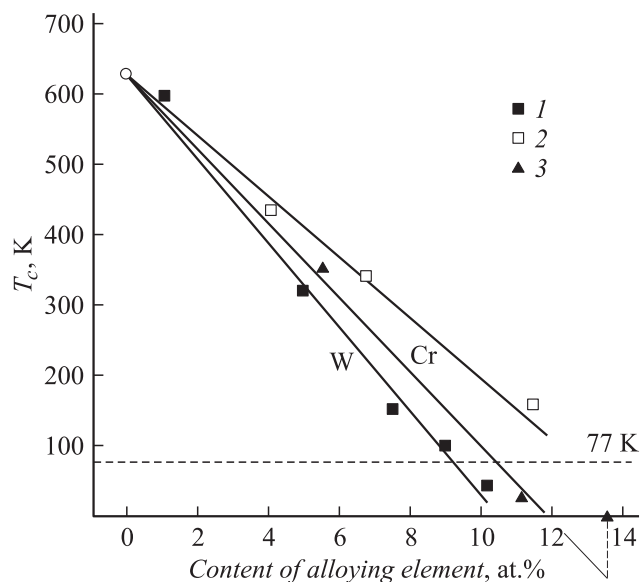


Рис. 1. Зависимость точки Кюри в сплавах никеля от содержания легирующих элементов: 1 — вольфрам [10], 2 — хром [9], 3 — хром [7].

77 К. По предварительным расчетам выбранные сплавы должны иметь температуру Кюри в интервале от 40 до 15 К.

Магнитные измерения показали, что все три сплава имеют ферромагнитную природу. В качестве примера на рис. 2, *a* приведена зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для сплава № 3, которая носит *S*-образный характер, указывая на то, что закон Кюри–Вейсса в этой области температур не выполняется. Для определения такой характеристики, как парамагнитная точка Кюри (Нееля), восприимчивость сплава необходимо измерять при температурах 1000 К и выше [11]. На рис. 2, *b* изображена часть концентрационного треугольника тройной системы Ni–Cr–W, где все сплавы обладают ГЦК-решеткой. На осях Ni–Cr и Ni–W приведены температуры Кюри для исследованных нами ранее лент из двойных сплавов соответствующих составов [6]. Внутри треугольника изображены предложенные в настоящей работе составы тройных сплавов (№ 1–3). Линия *F*

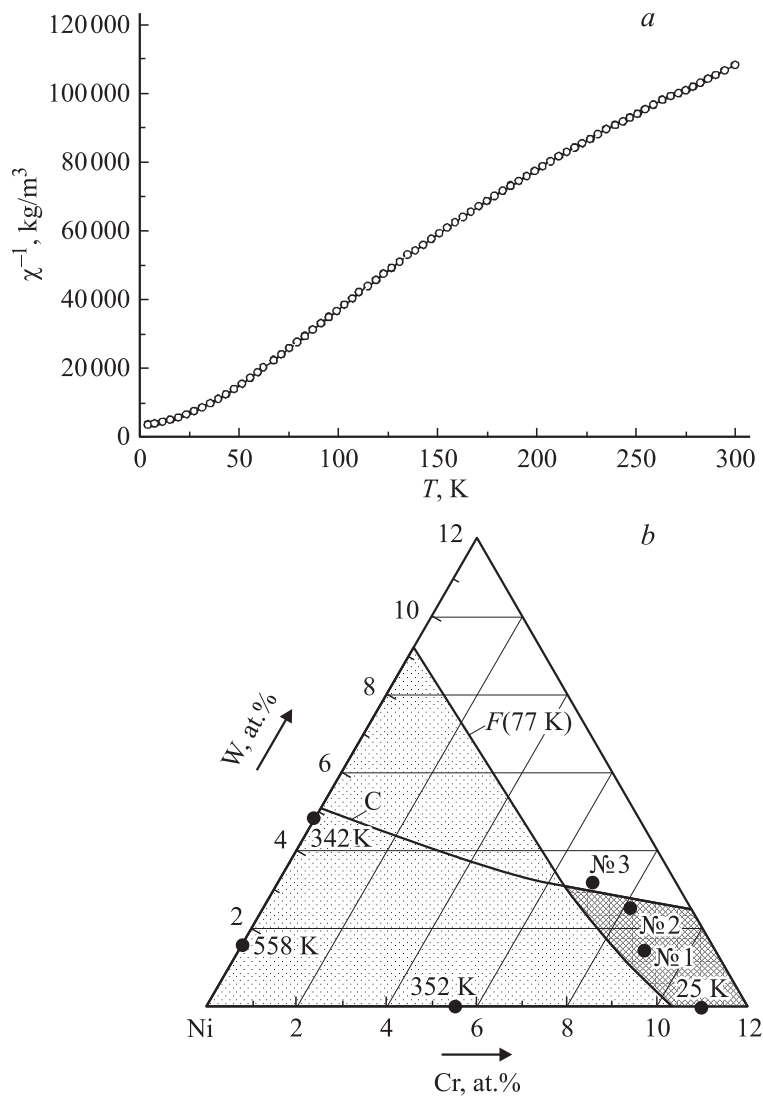


Рис. 2. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для сплава $\text{Ni}_{88.8}\text{Cr}_{7.7}\text{W}_{3.5}$ (a) и концентрационный треугольник системы N–Cr–W (b).

представляет собой изотерму, соответствующую 77 К, которая является магнитной фазовой границей, разделяющей совокупность сплавов с ферромагнитным дальним порядком (составы, прилегающие к углу Ni, отмечены на рисунке редкой штриховкой) от сплавов, точки магнитных фазовых переходов которых либо не превышают заданной температуры (77 К), либо находятся в парамагнитном состоянии. Линия *C* приближенно разделяет концентрационный треугольник на области, в которых после высокой степени деформации при прокатке и последующей рекристаллизации образуется кубическая текстура (составы сплавов ниже линии *C*) и в которых острая кубическая текстура не образуется. Таким образом, тройные сплавы, в которых может быть получена кубическая ориентировка и неферромагнитные по природе, могут быть выбраны на приведенном концентрационном треугольнике из области, ограниченной линиями *F* и *C* (более плотная штриховка на рис. 2, *b*). Видно, что все сплавы обладают хорошими прочностными свойствами, в несколько раз превышающими соответствующие показатели для чистого никеля (см. табл. 1). Параметр решетки исследованных сплавов возрастает по мере увеличения концентрации вольфрама и в последних двух сплавах находится в области переходных значений концентрационного расширения решетки, выше которой кубическая текстура не образуется [6]. Какими изменениями это сопровождается в текстуре деформации при холодной прокатке тройных сплавов, было исследовано с помощью метода ФРО.

Значения объемной доли основных компонент в текстуре деформации после прокатки со степенью 98.4%, определенные из данных ФРО, приведены в табл. 1. По мере увеличения содержания вольфрама в текстуре деформации уменьшается содержание благоприятных для развития кубической ориентировки при последующей рекристаллизации компонент *S* и *C* и увеличивается содержание неблагоприятной компоненты *B*. Согласно эмпирическому правилу, установленному в работе [12], только первый сплав обладает благоприятной текстурой для формирования в ней при рекристаллизации кубической ориентировки, так как в этом сплаве сумма объемных долей компонент *S* и *C* больше удвоенной объемной доли компоненты *B*. Во втором сплаве эти величины отличаются мало, а в третьем количество неблагоприятной компоненты *B* существенно превалирует. Отжиг образцов для протекания первичной рекристаллизации проводили при температурах 900, 1000, 1100 и 1150°С в течение 1 ч. Явно выраженная кубическая текстура формируется во всех сплавах начиная с 900°С. Наиболее

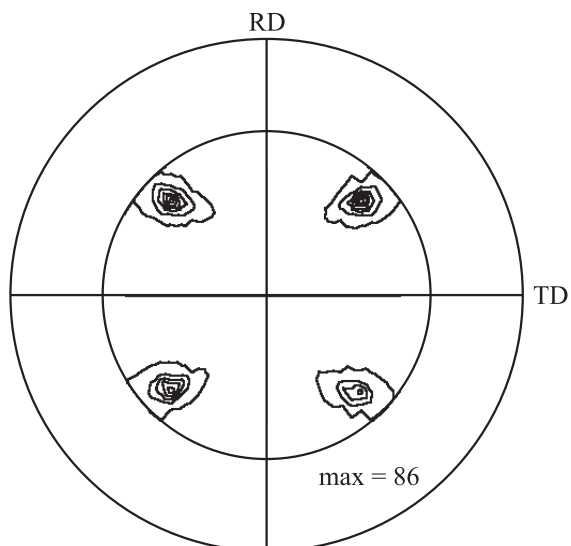


Рис. 3. Полусная фигура $\{111\}$ для сплава $\text{Ni}_{89.1}\text{Cr}_{8.3}\text{W}_{2.6}$ после прокатки и отжига при 1000°C , 1 h.

Таблица 2. Рассеяние кубической текстуры вокруг поперечного направления — α_{TD} и вокруг направления прокатки — α_{RD} после отжига при разных температурах в течение 1 h в сплавах № 1–3

№ сплава	Полуширина линии, deg	Температура отжига, $^\circ\text{C}$			
		900	1000	1100	1150
1	α_{TD}	4.8	5.2	4.4	4.0
	α_{RD}	7.5	7.8	6.6	6.5
2	α_{TD}	5.0	5.1	4.8	4.3
	α_{RD}	8.4	7.5	7.6	7.1
3	α_{TD}	4.9	4.6	5.2	SR
	α_{RD}	7.2	8.1	7.8	

полное развитие кубической текстуры происходит при температуре 1000°C. Степень совершенства кубической текстуры можно оценить по полюсным фигурам {111} (рис. 3) и значениям полуширины линии {200}, приведенным в табл. 2. При одинаковых температурах отжига значения полуширины линии возрастают от сплава № 1 к сплаву № 3. С повышением температуры отжига в первых двух сплавах рассеяние текстуры уменьшается, вплоть до 1150°C. В сплаве № 3 с самым высоким содержанием вольфрама рассеяние увеличивается с повышением температуры, а при 1150°C в ленте начинается вторичная рекристаллизация (см. табл. 2).

Таким образом, на основе ранее полученных данных для ряда двойных сплавов, в настоящей работе разработаны сплавы $\text{Ni}_{89.1}\text{Cr}_{9.1}\text{W}_{1.8}$ (№ 1) и $\text{Ni}_{89.1}\text{Cr}_{8.3}\text{W}_{2.6}$ (№ 2), обладающие наряду с высокими прочностными свойствами ($\sigma_{0.2}$ — около 150–160 МПа) острой кубической текстурой, устойчивой до высоких температур, и являющиеся неферромагнитными при рабочей температуре сверхпроводника. Ленты из этих сплавов обладают всеми необходимыми свойствами для использования их в качестве подложек для последующего нанесения буферных и сверхпроводящего слоев в ВТСП-композициях. Сплав с самым высоким содержанием вольфрама $\text{Ni}_{88.8}\text{Cr}_{7.7}\text{W}_{3.5}$ (№ 3) также имеет хорошие механические и магнитные свойства, однако в нем не достигается такого же, как в сплавах № 1 и 2, совершенства кубической текстуры, а при температуре отжига 1150°C в сплаве № 3 развивается вторичная рекристаллизация.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Роснауки НШ-3706.2010.3 и проекта № 09-П-2-1025 по программе президиума РАН № 18 „Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов“.

Список литературы

- [1] *Coyal A., Norton D.P., Budai J.D.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. N 16. P. 1795–1797.
- [2] *Goyal A., Specht E.D., Kroeger D.M.* et al. *Method of Forming Biaxially Textured Alloy.* US Patent N US 5 964 966. 1999.
- [3] *Tuissi A., Villa E., Zamboni M.* et al. // *Physica C.* 2002. V. 372–376. P. 759–762.
- [4] *Tomov R.I., Kursumovic A., Majoros M.* et al. // *Physica C.* 2003. V. 383. P. 323–336.

- [5] *Bunge H.J.* Texture Analysis in Materials Science. London: Butterworths, 1982. P. 592.
- [6] *Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В.* и др. // ФММ. 2005. Т. 99. В. 1. С. 88–98.
- [7] *Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Соколов Б.К.* // ФММ. 2002. Т. 93. В. 5. С. 68–74.
- [8] *Subramanya Sarma V., Eickemeyer J., Mickel C.* et al. // Materials Science and Engineering A. 2004. V. 380. P. 30–33.
- [9] *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: ИИЛ, 1956. 537 с. (Bozorth R.M. Ferromagnetism. D. Van Nostrand, Princeton, 1951).
- [10] *Subramanya Sarma V., Eickemeyer J., Schultz L., Holzapfel B.* // Scripta Materialia. 2004. V. 50. P. 953–957.
- [11] *Меньшиков А.З., Казанцев В.А., Кузьмин Н.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 23. В. 1. С. 6–10.
- [12] *Гервасьева И.В., Соколов Б.К., Родионов Д.П.* и др. // ФММ. 2003. Т. 96. В. 2. С. 95–101.