

Совершенная кубическая текстура, структура и механические свойства лент-подложек из немагнитных сплавов на основе меди

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

Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: Yulia_kh@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2014 г.)

В ряде медных сплавов после холодной деформации прокаткой на 98.6–99% и рекристаллизационного отжига получена острая кубическая текстура, что открывает перспективу использования протяженных тонких лент из этих сплавов в качестве подложек в технологии производства высокотемпературных сверхпроводящих кабелей второго поколения (2G HTSC). Продемонстрирована принципиальная возможность создания тройных сплавов на базе бинарного Cu–30% Ni, дополнительно легированного элементами, упрочняющими ГЦК-матрицу, такими как железо или хром. Оценка механических свойств текстурованных лент из исследованных сплавов свидетельствует о превышении предела текучести в 2.5–4.5 раза по сравнению с текстурованной лентой из чистой меди.

Введение

В ГЦК-металлах: Ni, Cu, Al, Pt, Pd и в некоторых сплавах этих металлов после холодной прокатки со степенью деформации более 95% и рекристаллизационного отжига реализуется острая кубическая текстура $\{100\}\langle 001 \rangle$ с незначительной долей двойниковой составляющей $\{122\}\langle 212 \rangle$ [1]. Только исходная текстура холодной прокатки, характерная для меди, может быть основой для получения острой кубической текстуры при последующем отжиге. Формирование текстуры деформации типа $\langle \text{меди} \rangle$ или типа „ α -латуни“ в значительной степени связано с энергией дефектов упаковки (ЭДУ) металла или сплава [2]. При легировании основного металла — Ni, Cu, Al и т.д. с образованием области твердого раствора с ГЦК-решеткой происходит снижение ЭДУ сплава [3]. При достижении определенной концентрации легирующего металла ЭДУ снижается до величины, при которой в сплаве происходит текстурный переход от текстуры деформации типа „ α -латуни“ к текстуре типа „ α -латуни“ и соответственно кубическая текстура при рекристаллизации не образуется.

В Окриджской национальной лаборатории США (ORNL) впервые в 1996 г. предложили использовать текстурованную никелевую ленту в качестве подложек в архитектуре многослойных высокотемпературных сверхпроводящих кабелей второго поколения — 2G HTSC [4]. Позднее было исследовано множество сплавов никеля с достаточно протяженной ГЦК-областью, в которых после деформации и отжига формируется совершенная кубическая текстура. Были определены наиболее перспективные сплавы с точки зрения применения в конструкции 2G HTSC. Это бинарные сплавы Ni–W и тройные немагнитные сплавы Ni–Cr–W [5,6].

В медных сплавах также может быть получена совершенная кубическая текстура, к тому же медные сплавы немагнитны и в основном дешевле, чем никелевые. Однако создание сплавов на медной основе для текстурованных лент с кубической текстурой ограничено

по двум причинам. Во-первых, медь практически не образует ГЦК-твердых растворов с большинством тугоплавких металлов, по этой причине существуют трудности в получении высокопрочных металлических лент-подложек. Во-вторых, медь имеет ЭДУ $\gamma_{\text{Cu}} = 60 \text{ erg/cm}^2$ значительно ниже, чем у никеля $\gamma_{\text{Ni}} = 130 \text{ erg/cm}^2$ [2], что также ограничивает создание сплавов при условии сохранения текстуры прокатки типа „ α -латуни“ и кубической текстуры рекристаллизации при последующем отжиге.

Сплавы медь–железо попали в сферу интересов создателей подложек с кубической текстурой рекристаллизации в первую очередь потому, что на них может быть получена совершенная биаксиальная кубическая текстура, близкая к монокристалльной $\{100\}$ [7,8]. Использование железа в качестве легирующего элемента в медных сплавах связано также с упрочняющей способностью этой добавки [9,10]. Ленты-подложки из сплавов на основе меди с кубической текстурой рекристаллизации могут быть использованы для нанесения многослойных функциональных композиций, в том числе в конструкции 2G HTSC.

В настоящей работе исследован процесс текстуровывания в холоднокатаных со степенью деформации 98.6–99% лентах из бинарных Cu–Be, Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Ni, Cu–Al, Cu–Ge и тройных Cu–Ni–Fe и Cu–Ni–Cr сплавов. Проведен анализ структуры и механических свойств, а также степени совершенства кубической текстуры методом дифракции обратно отраженных электронов.

Технология получения тонких лент из бинарных и тройных медных сплавов

Для исследования были выплавлены бинарные сплавы Cu–Me и тройные сплавы Cu–Ni–Me на основе чистой, бескислородной меди 99.95%. В числе этих сплавов (в at.%): Cu–12% Be, Cu–2.2% Al, Cu–1.6% Ge,

Химический состав, температура начала первичной рекристаллизации, текстура и предел текучести при 20°С отожженных лент из бинарных и тройных медных сплавов

Состав сплава, at.%	Температура начала рекристаллизации, °С	Температура отжига, °С	Доля кубической ориентировки в текстуре отжига, %	Рассеяние текстуры, FWHM _{RD} , deg	Предел текучести* $\sigma_{0.2}$, МПа
Cu 99.95%	200	600	95	6.4	25
Cu–0.4Cr	330	700	94	4.8	65
Cu–1.2Fe	255	850	98	4.5	75
Cu–1.6Fe	260	850	97	4.5	78
Cu–30Ni	520	1050	98	4.6	98
Cu–40Ni	535	1100	100	5.7	110
Cu–30 Ni–1.5Fe	610	1000	99	4.1	120
Cu–30 Ni–0.7Cr	670	1000	97	4.4	115

*Приведено среднее значение по результатам трех измерений.

Cu–0.4% Cr, Cu–1.2% Fe, Cu–1.6% Fe, Cu–30% Ni, Cu–40% Ni и тройные сплавы Cu–30% Ni–1.5% Fe и Cu–30% Ni–0.7% Cr. Для выплавки лабораторных сплавов Cu–Ni и тройных сплавов Cu–Ni–Me использовали никель чистотой 99.99%, сплавов Cu–Fe и Cu–30% Ni–1.5% Fe — карбонильное переплавленное железо чистотой 99.94%, чистота других легирующих элементов была не ниже 99.93%. Все сплавы выплавлялись в алундовых тиглях в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи при давлении $(2-3) \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Слитки ковали при температуре в интервале 800–600°С в прутки сечением 10 × 10 mm. После шлифовки получали заготовки, которые отжигали при температуре 550–800°С, 1 h (температуру выбирали в зависимости от состава сплава). По структуре отожженных заготовок сплавов вычисляли среднюю величину исходного зерна как среднее арифметическое из ~ 80 измерений. Для выявления микроструктуры образцы травили в смеси концентрированных кислот HNO₃, HCl и H₃PO₄ в равных долях с добавлением 30–40% H₂O₂. В заготовке средний размер зерна перед прокаткой не превышал 40 μ m. Для изготовления холоднокатаной ленты использовали также промышленный сплав Cu–10% Be (бериллиевая бронза БрБ2).

Холодную деформацию заготовок осуществляли прокаткой в два этапа: 1-й этап на стане с диаметром валков 180 mm (деформация ~ 90%, число проходов 35–40); 2-й этап — на двухвалковом прокатном стане с полированными валками диаметром 55 mm до толщины 100–80 μ m. Общая степень холодной деформации составляла 98.6–99%.

Рекристаллизационные отжиги для получения кубической текстуры проводили в течение 1 h в вакууме $(2-3) \cdot 10^{-5}$ mm Hg для сплавов Cu–Ni при температурах 900, 950, 1000, 1050 и 1100°С. Для сплавов Cu–12% Be, Cu–2.2% Al, Cu–1.6% Ge и Cu–Fe отжиги проводили при температурах 700, 800 и 850°С. Сплав Cu–0.4% Cr отжигали при температуре 700°С. Для тройных сплавов Cu–Ni–Me отжиги проводили при температурах 950, 1000, 1050 и 1100°С. Нагрев ленточных образцов, помещенных в вакуумный контейнер, осуществляли посадкой в печь, нагретую до требуемой

температуры, охлаждение образцов после отжига - вне печного пространства.

Методы исследования структуры, текстуры и механических свойств

Температуру начала рекристаллизации деформированных лент из бинарных и тройных сплавов определяли по изменению коэффициента термического расширения сплава [11]. Съемку кривых проводили на кварцевом dilatометре Ulvac Sincu-riku в интервале температур от 20 до 850°С со скоростью нагрева 2 K/min. Образцы вырезали вдоль направления прокатки. Температуры начала первичной рекристаллизации для исследованных сплавов приведены в таблице.

Ориентацию зерен на поверхности текстурованного сплава определяли методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ Института физики металлов УрО РАН. Область формирования дифракционной картины в точке составляла около 50 nm. Сканирование ориентационных данных осуществлялось с шагом 2 μ m с поверхности площадью примерно 2900–3200 μ m.

Рассеяние кубической текстуры в двух взаимно перпендикулярных направлениях определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 методом качания вокруг поперечного направления (TD) или направления прокатки (RD) по полуширине (FWHM) линии {200} в Co–K α ₁-излучении. При качании вокруг TD получали рассеяние вдоль ленты (FWHM_{TD}), а при качании вокруг RD — поперек ленты (FWHM_{RD}). Значения рассеяния α_{TD} для всех исследованных сплавов представлены в таблице.

Электронно-микроскопическое исследование отожженных образцов сплавов Cu–0.4 at.% Cr и Cu–Fe проводили на микроскопе Tescan G²230 Twin при ускоряющем напряжении 300 kV. Фольги изготавливали по стандартным методикам. Микроанализ осуществляли с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX для элементного анализа.

При измерении механических свойств большое значение имеет выбор образцов, поскольку значения предела текучести и предела прочности наименьшее в ГЦК-кристаллах в направлении $\langle 001 \rangle$ [12]. Следовательно, на образцах одного и того же состава можно получить существенно различающиеся значения механических характеристик в зависимости от качества сформированной кубической текстуры. Механические свойства текстурованных лент толщиной $80\text{--}100\ \mu\text{m}$ определяли при испытаниях на растяжение образцов длиной $120\ \text{mm}$ и шириной $10\ \text{mm}$ после отжига в течение $1\ \text{h}$. Бинарные сплавы были отожжены при 800°C , а тройные — при 1000°C . Предел текучести исследованных бинарных и тройных сплавов на основе меди представлен в таблице.

Выбор составов медных сплавов для получения лент-подложек

Исследовательские работы зарубежных авторов, как правило, ограничены текстурными исследованиями Cu–Ni-сплавов в силу их физических особенностей и сохранения кубической текстуры в любом концентрационном интервале меди и никеля [13–17].

По данным [10], самые эффективные с точки зрения упрочнения элементы в порядке убывания упрочняющей способности: Zr, Cr, Ti, Fe и Co. Легирование меди этими элементами в количестве $0.5\text{--}1.5\ \text{at.}\%$ позволяет повысить твердость (H_V) в несколько раз. Что касается никеля, то его упрочняющее влияние на медь в расчете на $1\ \text{at.}\%$ невелико, но поскольку содержание никеля в меди может составлять десятки процентов, есть возможность существенно повысить механические свойства.

Практический интерес представляют сплавы Cu–Be (бериллиевые бронзы) и Cu–Cr (хромистые бронзы), поскольку в этих сплавах при соответствующей термообработке можно получить высокую прочность за счет протекания процессов старения. Сплавы Cu–Be и Cu–Cr обладают высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью и находят применение в электротехнических устройствах [9,18]. Представляло интерес оценить возможность использования тонких лент из этих сплавов в качестве подложек в конструкции 2G HTSC.

Я.Д. Вишняков, анализируя способность сохранять текстуру деформации типа „меди“ при легировании, представил в монографии [2] сводные литературные данные о предельно допустимых концентрациях легирующих элементов в бинарных сплавах меди, при которых после высокой степени деформации происходит текстурный переход от текстуры прокатки типа „меди“ к текстуре прокатки типа „ α -латуни“. В результате в процессе последующего за прокаткой отжига кубическая текстура рекристаллизации уже не образуется. В соответствии с этими данными, концентрация различных элементов в меди, при которой в сплаве формируется кубическая текстура рекристаллизации, невелика (за исключением никеля, марганца, платины и палладия). Например, при

прокатке текстура типа „ α -латуни“ образуется в сплаве, содержащем $7\text{--}8\ \text{at.}\%$ Al или $4\text{--}4.5\ \text{at.}\%$ Ge. Для системы Cu–Be нет данных о конкретном количестве бериллия в сплаве, при котором осуществляется текстурный переход, но в [19] есть данные о частоте появления дефектов упаковки при легировании меди. Вероятность появления дефектов упаковки в сплавах Cu–Be более низкая, чем в сплавах Cu–Al и Cu–Ge, что свидетельствует о более плавном снижении ЭДУ и, следовательно, к текстурному переходу при больших значениях вводимого элемента — бериллия.

Основываясь на этих данных, в настоящей работе провели исследование текстурообразования в сплавах меди с добавками бериллия, германия и алюминия. Количество германия и алюминия, согласно данным [2], значительно меньше предельно допустимых значений для формирования при прокатке текстуры типа „ α -латуни“. В образцах из бериллиевой бронзы Cu– $12\ \text{at.}\%$ Be и сплава Cu– $2.2\ \text{at.}\%$ Al, деформированных на 99% , после отжига при всех температурах 700 , 800 и 850°C в течение $1\ \text{h}$ сформировалась однотипная текстура рекристаллизации. Микрокарты ориентировок зерен после рекристаллизационного отжига при температуре 850°C , $1\ \text{h}$ демонстрируют крупнозернистую структуру со средним размером зерна $\sim 95\ \mu\text{m}$ и большим количеством двойников (рис. 1, *a, c*). Полюсные фигуры $\{001\}$ и гистограммы разориентировки границ зерен, характеризующие реализованную текстуру отжига, представлены на рис. 1, *b, d*. В структуре этих сплавов лишь 10% зерен имеют кубическую ориентацию. Аналогичная структура сформировалась и в образце из сплава Cu– $1.6\ \text{at.}\%$ Ge, деформированном на 99% после всех вариантов отжига. Полученные экспериментальные результаты демонстрируют более ранний текстурный переход от текстуры деформации типа „меди“ к текстуре деформации типа „ α -латуни“ в сплавах Cu–Al и Cu–Ge, чем это можно было ожидать, исходя из литературных данных, и, как следствие, невозможность получить биаксиальную кубическую текстуру рекристаллизации. В сплавах Cu–Be также происходит интенсивное снижение ЭДУ, что приводит к текстурному переходу при деформации и далее к резкой деградации биаксиальной кубической текстуры рекристаллизации при последующем отжиге. Следовательно, тонкие ленты из сплавов Cu–Be Cu–Al и Cu–Ge из-за отсутствия острой кубической текстуры не могут быть использованы в качестве подложек в конструкции 2G HTSC.

Качество кубической текстуры, структура и механические свойства текстурованных лент из бинарных сплавов меди

В чистой бескислородной меди 99.95% , использованной в настоящей работе при выплавке лабораторных сплавов, удается получить острую кубическую текстуру

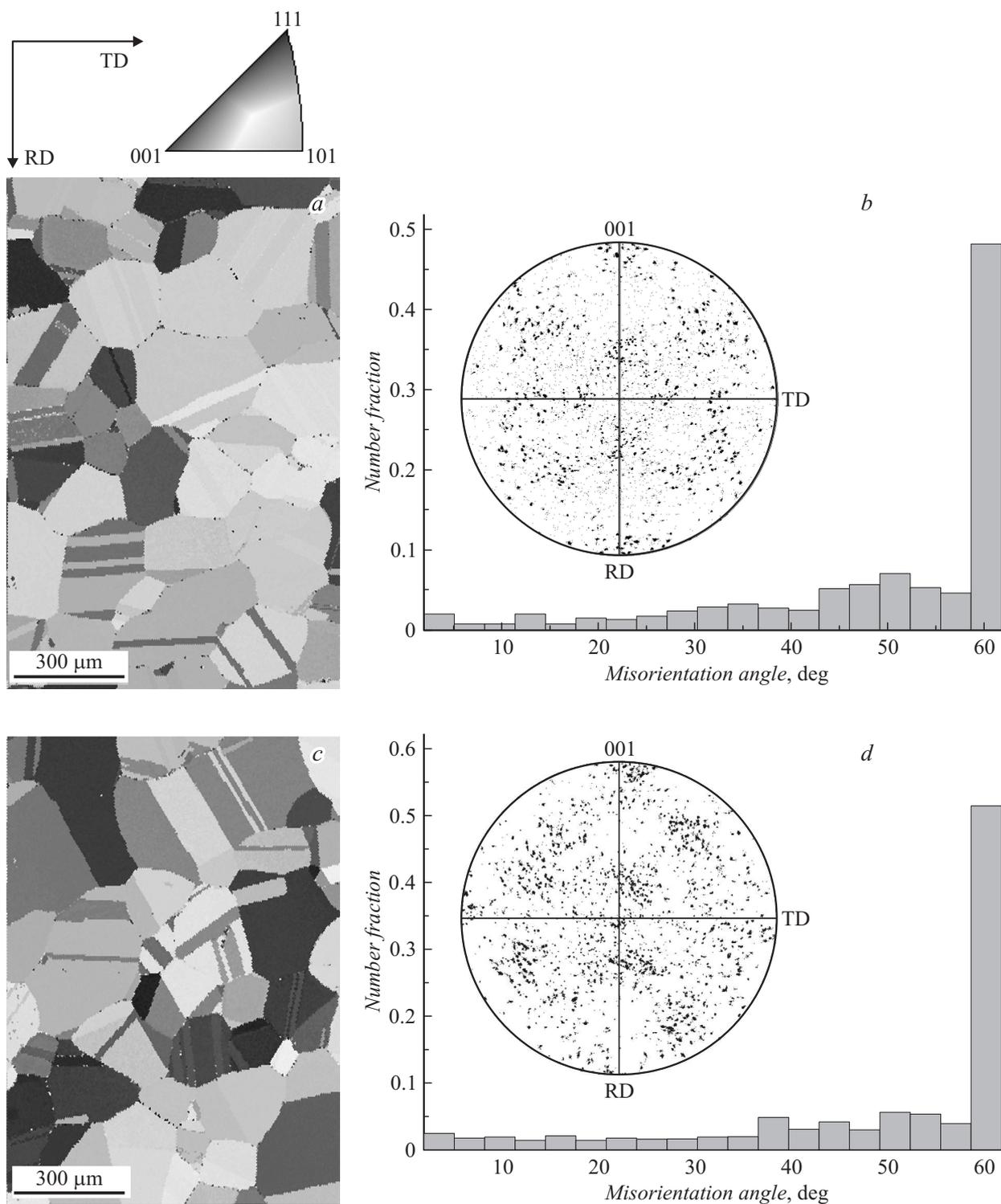


Рис. 1. Микрокарты ориентировок зерен (*a, c*), полюсные фигуры $\{001\}$ и гистограммы разориентировки границ зерен (*b, d*) для отожженных при 850°C , 1 h лент из бинарных сплавов: Cu–2.2% Al (*a, b*); Cu–12% Be (*c, d*).

ру при отжиге $600\text{--}650^\circ\text{C}$, 1 h. В процессе часового отжига меди при 600°C сформировалась однородная структура со средним размером рекристаллизованного зерна $\sim 30\ \mu\text{m}$ и малым количеством двойников (рис. 2, *a*). Содержание кубических зерен на поверхности

текстурованной ленты составляет около 95% (рис. 2, *b*). При повышении температуры отжига до 700°C , в медной ленте появляются первые вторично рекристаллизованные зерна, что приводит к резкому снижению доли кубической составляющей в текстуре.

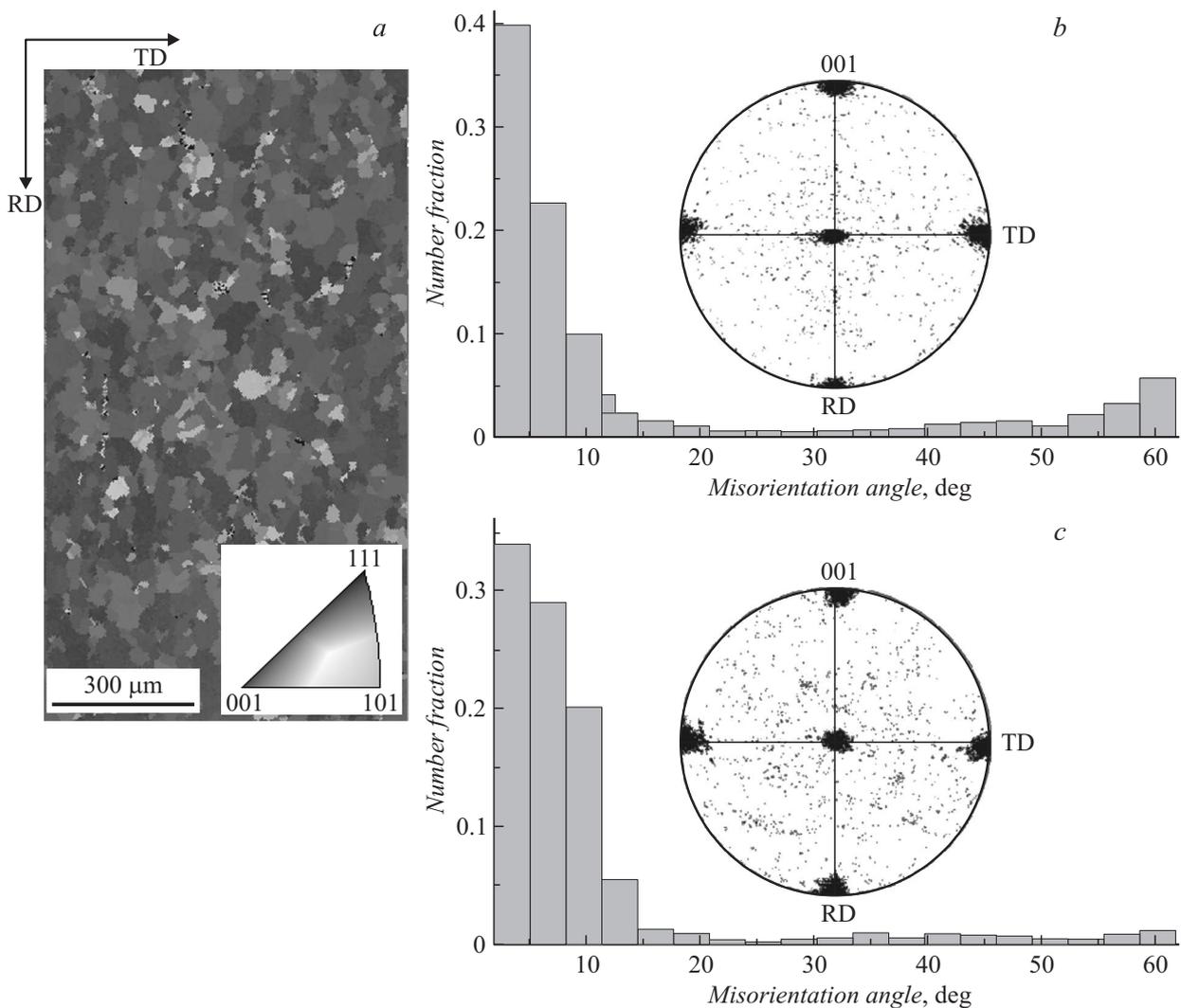


Рис. 2. Микрокарта ориентировок зерен (а), полюсные фигуры {001} и гистограммы разориентировки границ зерен (b, c) для рекристаллизованных лент из меди после отжига 600°C, 1 h (a, b) и сплава Cu–0.4%Cr, после отжига 700°C, 1 h (c).

Ряд металлов: железо, хром, цирконий, титан образуют с медью ограниченные ГЦК твердые растворы. ГЦК-области таких соединений могут составлять при температурах 800–1000°C несколько атомных процентов легирующего элемента, а при комнатной температуре растворимость этих элементов в меди ограничивается десятками и даже сотыми долями процента [20].

Процесс текстурообразования в сплаве Cu–0.4 at.% Cr изучали на ленте после деформации 99%. Этот сплав, по составу близкий к промышленной бронзе БрХ0.8, в силу высокой электропроводности и механических свойств применяется в электротехнических устройствах [18]. В сплавах Cu–Cr растворимость хрома при температурах 900–950°C составляет 0.6 at.%, а при температуре 400°C растворимость хрома в медной матрице уменьшается до 0.02 at.%. В сплаве Cu–0.4 at.% Cr после рекристаллизационного отжига при 700°C в течение 1 h формируется острая кубическая текстура. Полюсная фигура {001} и гистограмма разориентировки границ зерен

свидетельствуют о высокой степени текстурного совершенства, количество зерен с ориентацией {100}<001> составляет около 95% (рис. 2, c). В этом сплаве температура начала рекристаллизации на 130°C выше, 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, что приводит к деградации кубической текстуры. Однако в сплаве Cu–0.4 at.% Cr при повышении температуры рекристаллизационного отжига до 800°C увеличение доли кубической составляющей в текстуре не происходит, при этом вторичная рекристаллизация не развивается. Поэтому режимы рекристаллизационного отжига при 700 или 800°C в течение 1 h для данного сплава можно считать эффективными в равной степени. Важным является тот факт, что кубическая текстура первичной рекристаллизации в этом сплаве более термически стабильна, чем в чистой меди.

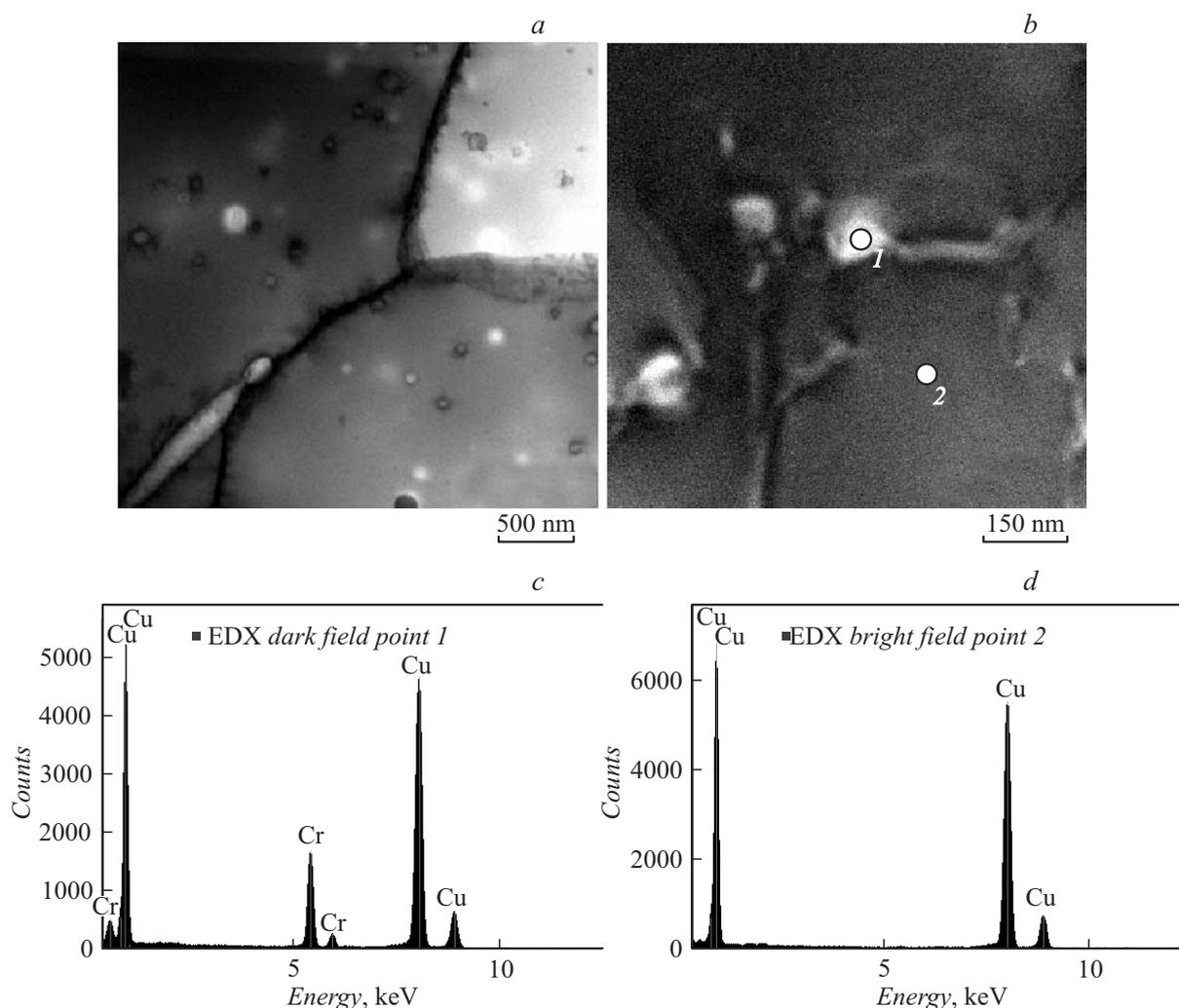


Рис. 3. Микроструктура ленты из сплава Cu–0.4%Cr после рекристаллизационного отжига 700°C, 1 h: *a* — характер распределения дисперсных частиц в структуре, *b* — участки съемки спектров, *c* — спектр, снятый с частицы (1), *d* — спектр с матрицы (2).

В исследуемом сплаве, как показали электронно-микроскопические наблюдения, происходит выделение частиц чистого хрома (рис. 3). Частицы имеют средний размер 20 nm и распределены равномерно в медной матрице как по границам, так и внутри зерен (рис. 3, *a*). Отдельные наиболее крупные частицы достигают размера около 100 nm, но количество таких частиц невелико. Результаты локального энергодисперсионного химического анализа с разных участков структуры приведены на рис. 3, *b–d*. Как показал анализ спектров, в медной матрице содержание хрома настолько мало, что пик хрома не регистрируется. За счет выделения дисперсных частиц хрома происходит существенное повышение механических свойств. Предел текучести текстурованной ленты из сплава Cu–0.4 at.% Cr составляет 65 МПа, что в 2.5 раза превышает предел текучести текстурованной медной ленты (см. таблицу).

Ранее нами было исследовано множество сплавов никеля, в том числе серия сплавов Ni–Fe [21], с достаточно

протяженной ГЦК-областью, в которых после деформации и отжига формируется совершенная кубическая текстура. Но если с никелем железо образует протяженную область ГЦК-твердого раствора, то растворимость железа в меди крайне ограничена, от 2–2.5 at.% при температурах 1000–1050°C, до десятых долей процента при температурах 400–600°C [20]. У сплавов Cu–1.2 at.% Fe и Cu–1.6 at.% Fe температура начала рекристаллизации выше на ~ 60°C, чем у меди и соответственно можно использовать более высокие температуры текстурообразующего отжига по сравнению с медью. Сплавы Cu–Fe отжигали при температурах 700, 800 и 850°C в течение 1 h. При всех режимах рекристаллизационного отжига в исследуемых сплавах Cu–Fe формируется достаточно острая кубическая текстура с содержанием зерен с ориентацией {001}<100> более 90%, но максимальная степень текстурного совершенства достигается в этих сплавах после отжига при 850°C, 1 h. На основе данных EBSD-анализа построены полюсные фигуры

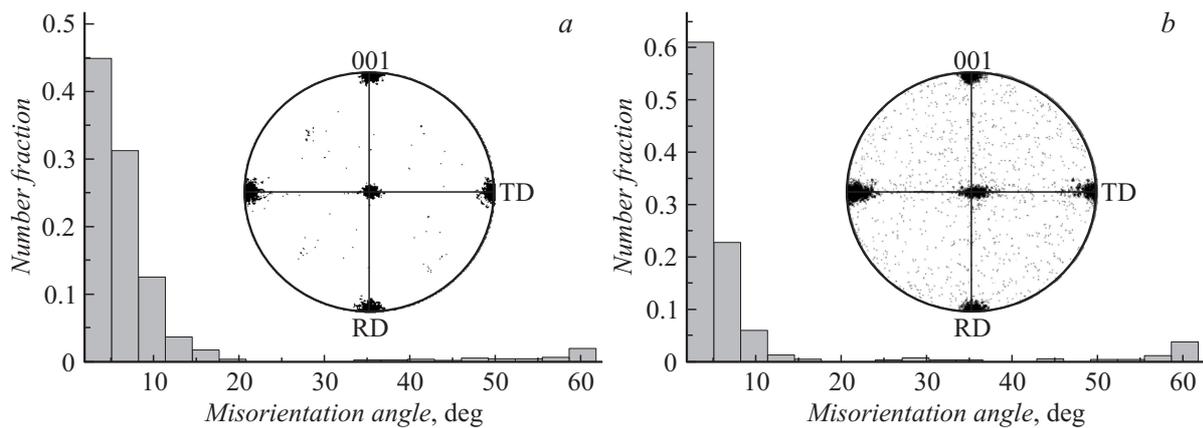


Рис. 4. Полусные фигуры {001} и гистограммы разориентировки границ зерен для лент из сплавов Cu–1.2% Fe (a) и Cu–1.6% Fe (b) после рекристаллизационного отжига 850°C, 1 h.

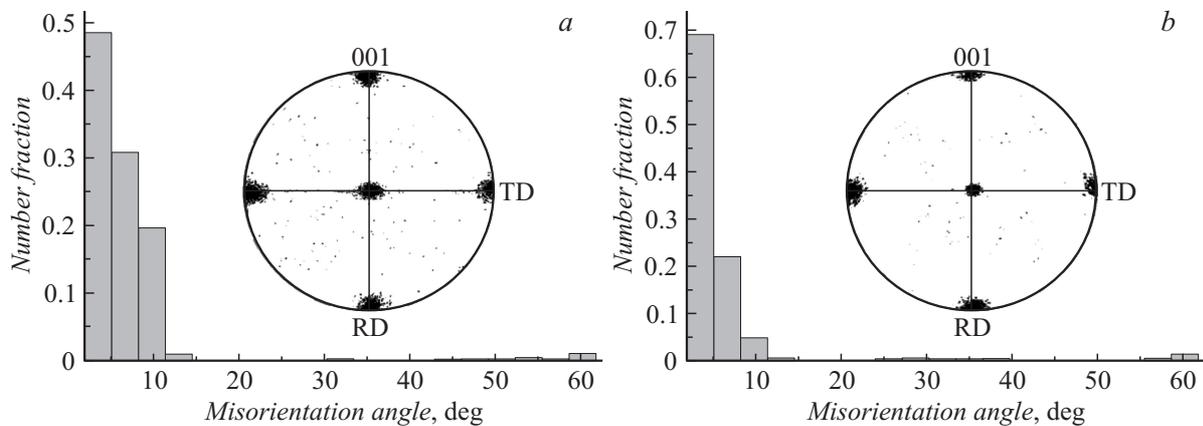


Рис. 5. Полусные фигуры {001} и гистограммы разориентировки границ зерен для отожженных в течение 1 h лент из сплавов: Cu–30% Ni, 1050°C (a); Cu–40% Ni, 1100°C (b).

{001} и гистограммы разориентировки границ зерен для сплавов Cu–1.2 at.% Fe (рис. 4, a) и Cu–1.6 at.% Fe (рис. 4, b), свидетельствующие о реализации в сплаве острой биаксиальной кубической текстуры. На поверхности текстурованной ленты из сплава Cu–1.2 at.% Fe более 98% зерен имеют кубическую ориентировку. В ленте из сплава Cu–1.6 at.% Fe сформировалась такая же по степени остроты кубическая текстура, как и в сплаве с меньшим содержанием железа.

Предел текучести ($\sigma_{0.2}$) отожженных лент с кубической текстурой из сплавов Cu–1.2 at.% Fe и Cu–1.6 at.% Fe составляет 75 и 78 МПа соответственно, что в 3 раза выше предела текучести медной ленты с острой кубической текстурой (см. таблицу). В этих сплавах существенное упрочнение достигается за счет выделения частиц чистого железа. Характер распределения частиц железа в медной матрице такой же, как в сплаве Cu–0.4 at.% Cr частиц хрома. Частицы в сплавах Cu–Fe крупнее, чем в сплаве Cu–0.4 at.% Cr, и имеют размер от 20 до 200 nm.

Особый интерес представляло исследование процесса текстуробразования в сплавах системы Cu–Ni с содер-

жанием никеля 30 и 40%. У зарубежных исследователей интерес вызывает возможность использования в качестве текстурованных подложек промышленного сплава константан, содержащего 44 wt.% Ni и ~ 1 wt.% Mn [15]. Нужно учитывать, что увеличение содержания никеля в сплаве Cu–Ni более 46 at.% (45 wt.%) приводит к повышению точки Кюри выше 77 К.

Для сплавов Cu–30 at.% Ni и Cu–40 at.% Ni температура начала рекристаллизации существенно выше, чем у меди, и составляет 520 и 530°C, соответственно. Большая разница в температурах начала рекристаллизации для выбранных сплавов Cu–Ni, по сравнению с медью и сплавами с малым количеством легирующих элементов, позволяет использовать существенно более высокие температуры рекристаллизационного отжига для получения острой биаксиальной текстуры. Для некоторых из Cu–Ni-сплавов в литературе имеются сведения по режиму отжига [13–15]. Например, в работе [14] отжиг сплава Cu–35 wt.% Ni осуществляли при температуре 850°C, в работе [15] константан (Cu–44 wt.% Ni–1 wt.% Mn) отжигали в интервале температур от 750 до 1200°C, в работе [13] совершенная кубическая текстура формиро-

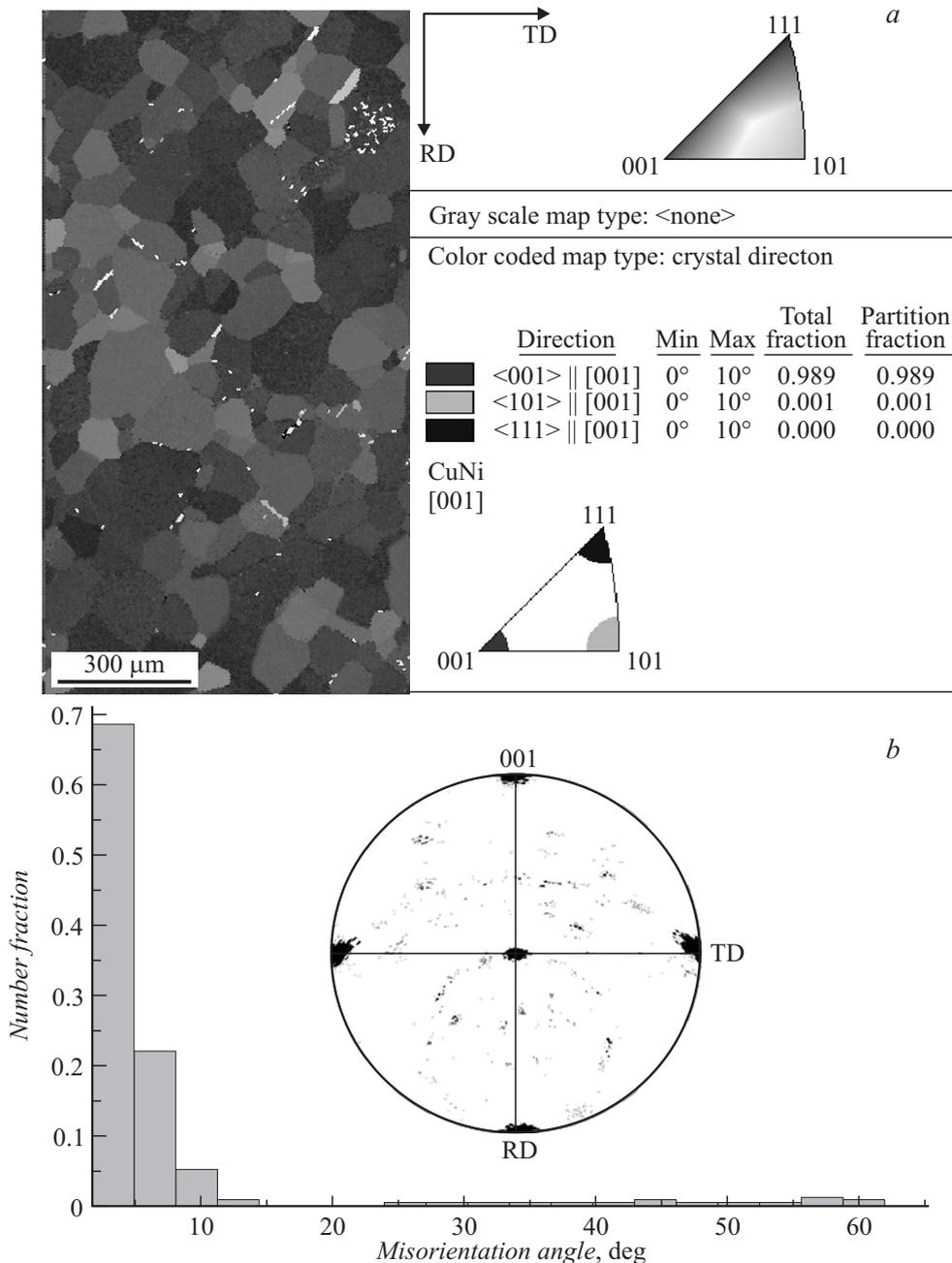


Рис. 6. Микрокарта ориентировок зерен (а), полюсная фигура {001} и гистограмма разориентировки границ зерен (b) для ленты из сплава Cu–30% Ni–1.5% Fe после рекристаллизационного отжига при 100°C, 1 h.

валась в сплаве Cu–30 wt.% Ni в процессе отжига при температуре 900°C.

Наши исследования показали, что применение часового отжига при 900°C для сплава Cu–30 at.% Ni позволяет плучить на поверхности ленты более 90% зерен с кубической ориентировкой, но доля двойников довольно велика — около 10%. Повышение температуры отжига до 1050°C способствует развитию кубической текстуры и уменьшению количества двойников на порядок, доля зерен с кубической ориентировкой составляет 98% (рис. 5, а).

Сплав Cu–40 at.% Ni, по содержанию никеля близкий к промышленному константану, исследованному в работе [15], отжигали при температурах 900, 950, 1000, 1050 и 1100°C в течение 1 h. Наилучшие результаты достигнуты при самой высокой температуре рекристаллизационного отжига 1100°C, 1 h (рис. 5, b). Количество зерен с кубической ориентацией в этом сплаве составляет более 99%.

Еще одним показателем степени текстурного совершенства является рассеяние кубической текстуры — FWHM линии {200}. Значения FWHM_{RD} для спла-

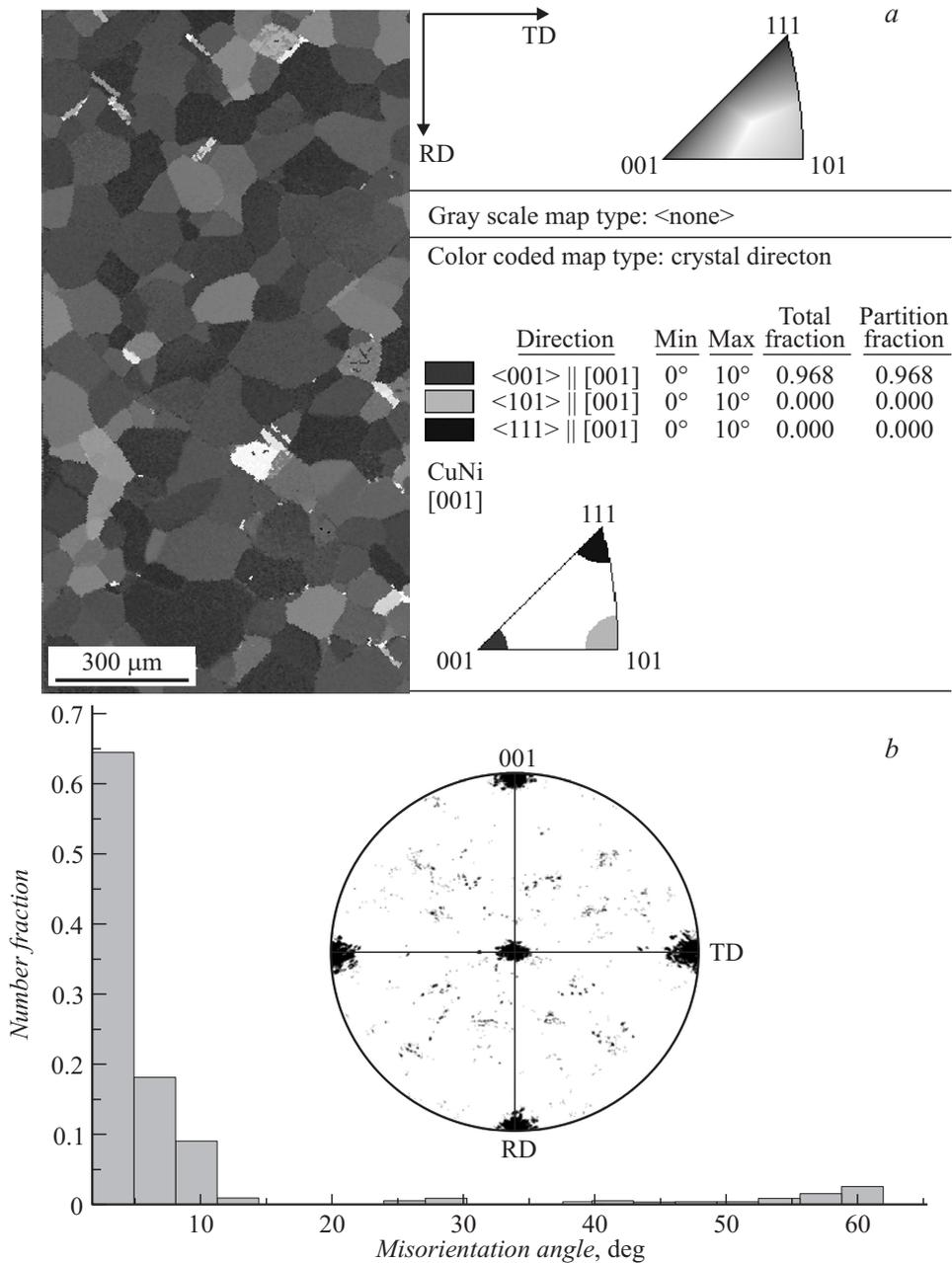


Рис. 7. Микрокарта ориентировок зерен (а), полюсная фигура {001} и гистограмма разориентировки границ зерен (b) для ленты из сплава Cu–30%Ni–0.7%Cr после рекристаллизационного отжига при 1000°C, 1 h.

вов Cu–30 at.% Ni, Cu–1.6 at.% Fe и Cu–0.4 at.% Cr составляют 4.6, 4.5 и 4.8 deg соответственно, что свидетельствует о формировании в этих сплавах такой же по степени совершенства кубической текстуры, как в промышленном никелевом сплаве Ni–4.8 at.% W (4.6–4.8 deg) [5,6].

Предел текучести ($\sigma_{0.2}$) ленты с острой кубической текстурой из сплавов Cu–30 at.% Ni и Cu–40 at.% Ni составляют 98 и 114 МПа соответственно, что существенно выше предела текучести текстурованной ленты из чистой бескислородной меди, использованной при выплавке сплавов (см. таблицу).

Качество кубической текстуры и механические свойства текстурованных лент из тройных сплавов меди

Учитывая, что в лентах-подложках из медно-никелевых сплавов достаточно успешно реализуется острая кубическая текстура, появляется возможность создания тройных сплавов на медно-никелевой основе, дополнительно легированных железом или хромом с целью упрочнения ленты.

В настоящей работе исследовали процесс текстурообразования в лентах из тройных сплавов на базе бинарного Cu–30 at.% Ni, дополнительно легированного железом или хромом. В тройном сплаве Cu–30 at.% Ni–1.5 at.% Fe после отжига при 1000°C в течение 1 h реализуется совершенная кубическая текстура с небольшим количеством двойников (рис. 6, *a*). Доля зерен с ориентацией {001}<100> на поверхности текстурованной ленты составляет 99% (рис. 6, *b*). Во втором тройном сплаве Cu–30 at.% Ni–0.7 at.% Cr при отжиге в таких же условиях формируется близкая по степени совершенства кубическая текстура. Микрокарта ориентировок зерен демонстрирует однородную структуру с малым количеством двойников (рис. 7, *a*). В этом сплаве доля кубических зерен составляет около 97% (рис. 7, *b*). Учитывая большую разницу в температурах начала первичной рекристаллизации: в двойном Cu–30 at.% Ni сплаве температура начала первичной рекристаллизации составляет 520°C, а в тройных Cu–30 at.% Ni–1.5 at.% Fe и Cu–30 at.% Ni–0.7 at.% Cr — 610 и 670°C соответственно можно было предположить, что в сплавах Cu–30 at.% Ni–Me повышение температуры рекристаллизационного отжига приведет к дальнейшему совершенствованию кубической текстуры.

Однако при повышении температуры рекристаллизационного отжига до 1050°C в исследованных тройных сплавах развивается вторичная рекристаллизация, что приводит к деградации кубической текстуры. Отметим, что в процессе часового отжига при температуре 1050°C сплава Cu–30 at.% Ni вторичная рекристаллизация не начиналась, наоборот, именно при этой температуре отжига в бинарном сплаве была достигнута максимальная степень текстурного совершенства. Аналогичная ситуация наблюдалась в работах [22,23], когда тройные сплавы Ni–Cr–W оказались менее устойчивы к развитию вторичной рекристаллизации, чем бинарные Ni–W.

Расстояние кубической текстуры $FWHM_{RD}$ для тройных сплавов Cu–30 at.% Ni–1.5 at.% Fe и Cu–30 at.% Ni–0.7 at.% Cr — 4.1 и 4.4 deg соответственно, что свидетельствует о формировании в этих сплавах более совершенной кубической текстуры, чем в бинарных медных сплавах (см. таблицу). Эти значения оказываются также ниже, чем для широко используемого на сегодняшний день при производстве 2G HTSC никелевого сплава Ni–4.8 at.% W и перспективных высокопрочных тройных никелевых сплавов Ni–Cr–W, Ni–Cr–Mo и Ni–Cr–V [24,25].

Предел текучести сплавов Cu–30% Ni–1.5% Fe и Cu–30% Ni–0.7% Cr составляет 120 и 115 МПа соответственно, что в ~ 4.5 раза выше предела текучести текстурованной медной ленты (см. таблицу).

Выводы

1. Исследован процесс текстурообразования в ряде бинарных медных сплавов после холодной деформации прокаткой на 98.6–99% и последующего рекристаллизационного отжига. Определены оптимальные режимы

отжига, позволяющие получить в сплавах Cu–Cr, Cu–Fe и Cu–Ni острую биаксиальную текстуру с содержанием кубических зерен более 95%.

2. В лентах из сплавов меди с железом или хромом в процессе охлаждения после рекристаллизационного отжига происходит выделение дисперсных частиц, что способствует повышению механических свойств подложки.

3. Показана принципиальная возможность создания тройных сплавов на базе бинарного Cu–30 at.% Ni, дополнительно легированного элементами, упрочняющими ГЦК-матрицу, такими как железо или хром. Оптимизированы режимы отжига для тройных сплавов Cu–30% Ni–1.5% Fe и Cu–30% Ni–0.7% Cr, позволяющие получить после деформации прокаткой 98.6–99% совершенную кубическую текстуру, близкую к монокристалльной с содержанием кубических зерен на поверхности текстурованной ленты не менее 97%.

4. Установлено, что тройные сплавы Cu–30% Ni–Me менее устойчивы к развитию вторичной рекристаллизации, чем бинарный Cu–30% Ni.

5. Ленты-подложки из бинарных Cu–Ni, Cu–Fe и Cu–Cr и тройных сплавов Cu–30% Ni–Me (Me = Cr или Fe), сочетающие совершенную кубическую текстуру, немагнитность и высокую прочность, могут быть использованы для эпитаксиального нанесения буферных и сверхпроводящих слоев при производстве 2G HTSC.

Работа выполнена по программе РАН (тема „Структура“, № гос. регистр. 01201064335) при частичной финансовой поддержке гранта № 12-П-2-1015 Программы Президиума РАН.

Список литературы

- [1] Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.В. Теория образования текстур в металлах и сплавах. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [2] Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. М.: Металлургия, 1970. 216 с.
- [3] Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. М.: МИСиС, 1999. 384 с.
- [4] Specht E.D., Coyal A., Liew D.F., List F.A., Kroeger D.M., Paranthaman M., Williams R.K., Christen D.K. // Superconductors Sci. Technol., 1998. Vol. 11. N 10. P. 945–949.
- [5] 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.).
- [6] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В. Текстурованные подложки из никелевых сплавов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 112 с.
- [7] Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. // Phys. Status Solidi A. 2012. Vol. 209. N 5. P. 875–879.
- [8] Varanasi C.V., Barnes P.N., Yust N.A. // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. P. 85–95.
- [9] Смирязин А.П., Смирязин Н.А., Белова Л.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1974. 488 с.

- [10] Мальцев М.В., Барсукова Т.А., Борин Ф.А. Металлография цветных металлов и сплавов. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1960. 372 с.
- [11] Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Белослудцева Е.С., Милютин В.А., Суаридзе Т.Р. // ФММ. 2013. Т. 114. № 2. С. 189–198.
- [12] Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 526 с.
- [13] Soubeyroux J.L., Bruzek C.E., Girard A., Jorda J.L. // IEEE Trans. on applied superconductivity. 2005. Vol. 15. N 2. P. 2687–2690.
- [14] Subramanya Sarma V., Eickemeyer J., Schultz L., Holzapfel B. // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 7586–7591.
- [15] Varanasi C.V., Brunke L., Burke J., Maartense I., Padmaja N., Efstathiadis H., Chaney A., Barnes P.N. // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. P. 896–901.
- [16] Girard A., Bruzek C.E., Jorda J.L., Ortega L., Soubeyroux J.L. // J. Phys.: Conf. Ser. 2006. Vol. 43. P. 341–343.
- [17] Tian H., Suo H.L., Mishin O.V., Zhang Y.B., Juul Jensen D., Grivel J.-C. // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48. P. 4183–4190.
- [18] Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Справочник. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. С. 264–279.
- [19] Gallagher P.C.J. // Met. Trans. 1970. Vol. 1. P. 2429–2460.
- [20] Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. II. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1962. 1488 с.
- [21] Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В., Потанов А.П. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 14. С. 76–83.
- [22] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Казанцев В.А., Сазонова В.А. // ФММ. 2009. Т. 107. № 2. С. 198–206.
- [23] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Казанцев В.А., Сазонова В.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 9. С. 1–10.
- [24] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Казанцев В.А., Виноградова Н.И., Сазонова В.А. // ФММ. 2011. Т. 111. № 6. С. 628–638.
- [25] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Казанцев В.А., Сазонова В.А. // ФММ. 2012. Т. 113. № 5. С. 532–541.