

05

О возможности дополнительного упрочнения текстурованных лент-подложек из бинарных сплавов на медной основе за счет старения

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

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

(Поступило в Редакцию 14 марта 2015 г.)

Проведено исследование структуры и микротвердости текстурованных лент-подложек из ряда бинарных медных сплавов после дополнительного отжига в интервале температур 400–600°C. Определена оптимальная температура дополнительного отжига позволяющего получить в сплавах Cu–Fe и Cu–Cr максимальное значение прочности. На основе полученных результатов могут быть даны рекомендации по выбору температурного режима нанесения эпитаксиальных буферных и сверхпроводящих слоев.

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} [1]. 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) [2].

Использование в качестве легирующих элементов в медных сплавах железа или хрома связано с их упрочняющей способностью, несмотря на крайне ограниченную растворимость в меди [3,4]. В наших исследованиях показано, что при соблюдении определенных технологических операций в сплавах Cu–1.6 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 [5,6].

В настоящей работе предпринята попытка оценить оптимальные температурные режимы эпитаксиального 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. Проводится анализ количества и степени дисперсности частиц железа или хрома, выделяющихся в процессе дополнительного отжига текстурованных лент, а также уровня микротвердости лент после дополнительного отжига.

Для исследования выплавлены бинарные сплавы Cu–1.6 at.% Fe и Cu–0.4 at.% Cr на основе чистой, бескислородной меди 99.95%, карбонильного переплавленного железа чистотой 99.94% и хрома чистотой не ниже 99.93%. Технология получения холоднодеформированной ленты из этих сплавов и оптимальные ре-

жимы рекристаллизационного отжига для получения совершенной кубической текстуры описаны в работах [5,6]. Текстурованные ленты из сплавов Cu–0.4% Cr и Cu–1.6% Fe подвергали дополнительному отжигу (старению) в течение 1 h при температурах 400, 500 и 600°C, в процессе которого происходило выделение дисперсных частиц железа или хрома из 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 ± 10°C) и отжиг в интервале температур 400–600°C [3,4]. Предельная растворимость хрома в меди составляет, по данным [4], 0.89 at.% или 0.73 wt.% при температуре 1076°C. При закалке хромовых бронз в твердом растворе сохраняется избыточное содержание хрома, и при последующем нагреве хром выделяется в виде дисперсных частиц, имеющих ОЦК-решетку.

Сплав Cu–1.6% Fe в промышленности не используется в качестве стареющего медного сплава, однако в нем, так же как в сплаве Cu–0.4% Cr, происходит выделение дисперсных частиц легирующего элемента — железа с ОЦК-решеткой. Из литературы известно [4], что на ранних стадиях старения частицы в сплавах Cu–Fe имеют ГЦК-кристаллическую решетку изоморфную медной матрице, при увеличении размера частиц с повышением температуры или продолжительности старения их решетка меняется на ОЦК.

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

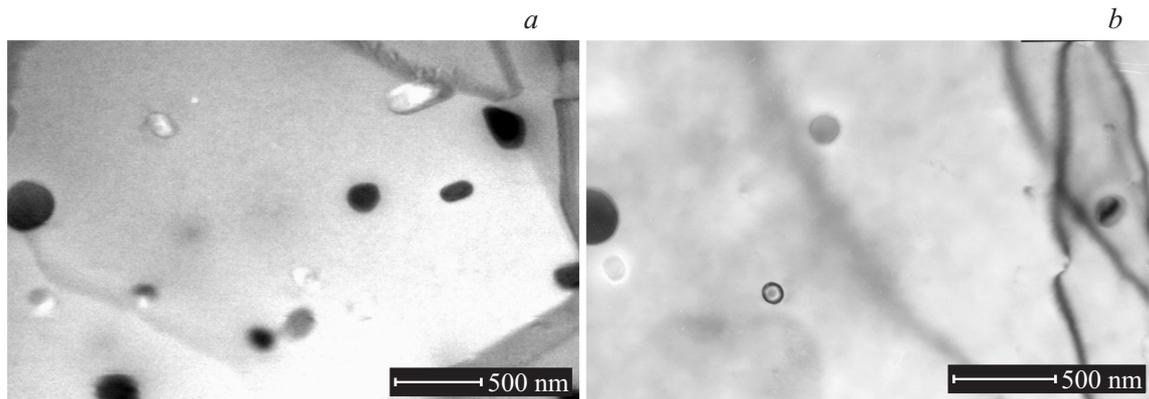


Рис. 1. Микроструктура текстурованных лент: *a* — из сплава Cu–1.6%Fe после рекристаллизационного отжига 850°C, 1 h; *b* — из сплава Cu–0.4%Cr после рекристаллизационного отжига 700°C, 1 h.

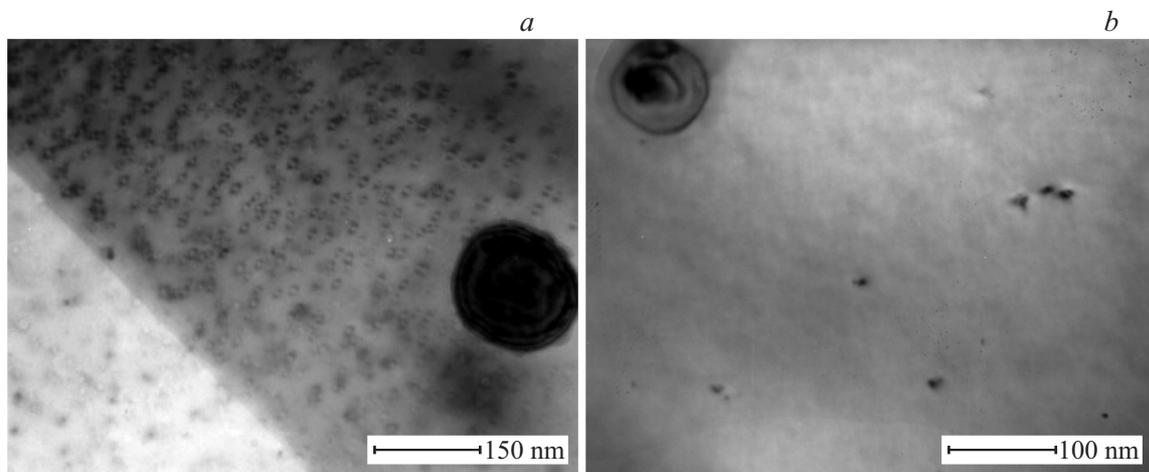


Рис. 2. Микроструктура текстурованных лент из сплавов Cu–1.6%Fe (*a*) и Cu–0.4%Cr (*b*) после старения при 500°C в течение 1 h.

и 800°C, 1 h, прочность такой ленты в 2.5 раза выше, чем у текстурованной медной ленты [6].

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

В этих сплавах, как показало электронно-микроскопическое исследование, уже в процессе текстурообразующего отжига происходит выделения частиц, однако в медной матрице сохраняется повышенная концентрация легирующего элемента (рис. 1). Частицы железа имеют размер от 20 до 200 nm и распределены равномерно в медной матрице как по границам, так и внутри зерен (рис. 1, *a*). Характер распределения частиц в отожженной ленте из сплава Cu–0.4%Cr такой же, как и в сплавах Cu–Fe, но размер частиц существенно

меньше. В основном частицы имеют размер до 20 nm, лишь отдельные „крупные“ частицы достигают размера около 100 nm (рис. 1, *b*). В процессе дополнительных отжигов при 400–600°C (старения) происходит выделение частиц железа или хрома более дисперсных по сравнению с „первичными“, выделившимися в процессе текстурообразующего отжига.

После старения текстурованных лент при температуре 400°C выделяющиеся частицы плохо различимы на электронно-микроскопических изображениях, наблюдается характерный для начальных стадий выделения контраст. Наименьший размер частиц, которые удастся четко различить при электронно-микроскопическом наблюдении, составляет 5 nm. По-видимому, после старения при 400°C размер выделяющихся частиц еще не достигает 5 nm.

На электронно-микроскопических изображениях текстурованной ленты из сплава Cu–1.6%Fe (рис. 2, *a*) после старения при температуре 500°C мы видим равномерно распределенные частицы, размер которых в

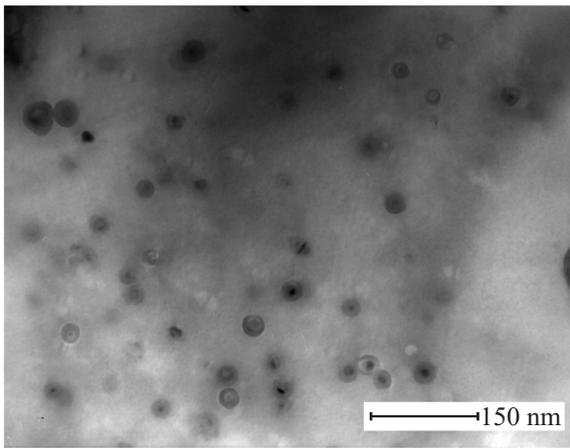


Рис. 3. Микроструктура текстурованной ленты из сплава Cu–0.4%Cr после старения при 600°C в течение 1 h.

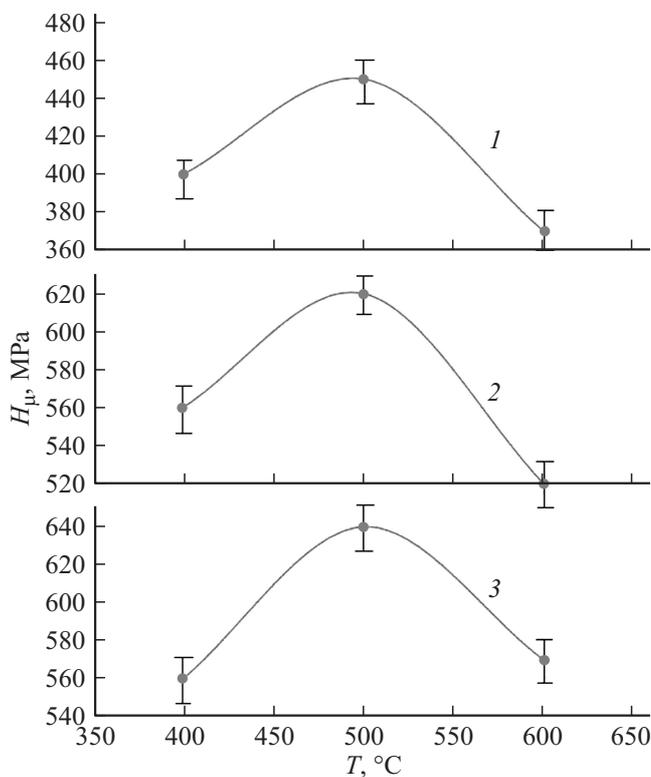


Рис. 4. Зависимость микротвердости от температуры старения текстурованных лент из сплавов: 1 — Cu–1.6%Fe, текстурообразующий отжиг при 850°C; 2 — Cu–0.4%Cr, текстурообразующий отжиг при 700°C; 3 — Cu–0.4%Cr, текстурообразующий отжиг при 800°C.

среднем составляет около 10 nm. Выделяющиеся в процессе дополнительного отжига частицы имеют размеры на порядок меньше „первичных“ частиц. Аналогичная ситуация наблюдается для сплава Cu–0.4%Cr (рис. 2, b).

При увеличении температуры старения до 600°C в структуре обоих сплавов частицы укрупняются и

достигают размера порядка 15 nm (рис. 3). Частицы распределены в структуре равномерно. На электронно-дифракционных картинах наблюдаются четкие рефлексы от частиц, имеющих ОЦК-кристаллическую решетку.

После дополнительных отжигов сплавов проводили измерения микротвердости на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 50 g (0.49 N). Значение микротвердости вычисляли как среднее арифметическое из 10–20 измерений с погрешностью, которую оценивали по величине среднеквадратичного отклонения при доверительной вероятности 0.68.

Самый высокий уровень микротвердости наблюдается в текстурованных лентах обоих сплавов после старения при 500°C (рис. 4). При этом эффект упрочнения после старения при 500°C выражен слабее в ленте из сплава Cu–0.4%Cr после текстурообразующего отжига при 700°C, чем при 800°C. Это связано с тем, что в твердом растворе после текстурообразующего отжига при такой низкой температуре в медной матрице сохраняется значительно меньше хрома, чем после отжига при более высокой температуре 800°C. По данным [4], после закалки от температур 1000, 800 и 700°C концентрация хрома в твердом растворе составляет 0.38, 0.12 и 0.075 at.% соответственно.

В технологии производства 2G HTSC при нанесении буферных и сверхпроводящих слоев на металлическую текстурованную ленту может осуществляться в существенно различных температурных условиях. В патенте [7] при создании архитектуры *substrat/Pd/CeO₂/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 другом патенте [8] на текстурованные подложки из меди проводили нанесение эпитаксиальных слоев Cu/Pt/Ag/MgO или Cu/Pd/Ag/MgO. Буферный слой MgO наносили при температуре до 300°C, нанесение слоев Pt или Pd осуществлялось в температурном интервале от 100 до 500°C. В работе [9] была применена распространенная буферная архитектура *NiW/Y₂O₃/YSZ(ZrO₂ + 8% Y₂O₃)/CeO₂*, температура роста буферных слоев в которой составляла 760°C. Исходя из полученных нами данных по влиянию режима старения на прочность текстурованной ленты, можно дать рекомендации по выбору температурного режима нанесения на ленту эпитаксиальных слоев.

Итак, в процессе дополнительного часового отжига текстурованных лент из сплавов Cu–0.4%Cr и Cu–1.6%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°С. Нанесение на металлическую текстурованную ленту буферных и сверхпроводящих слоев осуществляется при повышенных температурах, наиболее часто в интервале 300–700°С [7–9]. Учитывая тот факт, что для сохранения высоких механических свойств ленты-подложки из сплавов Cu–Fe и Cu–Cr наилучшим является нагрев на 500°С, 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] *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] 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. Ed. by Amit Goyal. Springer Science & Business Media Inc., 2005. 345 p.).
- [3] *Смирязин А.П., Смирязин Н.А., Белова Л.В.* Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1974. 488 с.
- [4] *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. С. 264–279.
- [5] *Хлебникова Ю.В., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 19. С. 27–33.
- [6] *Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 73–83.
- [7] *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 № 5,968,877. 1999.
- [8] *Paranthaman M., Goyal A., Kroeger D.M., List F.A.* // US Patent № 6,468,591. 2002.
- [9] *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.