

05

Условия формирования острой кубической текстуры в тонких лентах из сплавов Cu–Ni для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения

© Ю.В. Хлебникова, Д.П. Родионов, И.В. Гервасьева,
Т.Р. Суаридзе, В.А. Казанцев

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

Поступило в Редакцию 8 июля 2014 г.

Изучено формирование острой кубической текстуры в сплавах Cu–Ni с содержанием никеля 10, 20, 30 и 40 at.% после холодной деформации прокаткой на 98.6–99% и последующего рекристаллизационного отжига. Для всех сплавов определены оптимальные режимы отжига, позволяющие получить острую биаксиальную текстуру с содержанием кубических зерен более 95%.

В сплавах на основе никеля после холодной деформации прокаткой со степенями более 95% и последующего высокотемпературного отжига может быть получена совершенная кубическая текстура рекристаллизации, близкая к ленточному плоскому монокристаллу {100} [1,2]. В конце XX века текстурованную никелевую ленту стали использовать в качестве подложек для эпитаксиального нанесения слоев высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП второго поколения) [3]. Наиболее широко используемым на сегодняшний день в конструкции ВТСП-проводов второго поколения является никелевый сплав Ni–5 at.% W, который обладает высокой прочностью (предел текучести в 6 раз выше, чем у никеля), но имеет температуру Кюри 340 К, т.е. магнитен при 77 К [2]. В медных сплавах также может быть получена совершенная кубическая текстура, к тому же медные сплавы немагнитны и дешевле никелевых.

Сплавы Cu–Ni в силу неограниченной взаимной растворимости элементов и величины энергии дефектов упаковки, необходимой для

получения кубической текстуры рекристаллизации в любом концентрационном интервале меди и никеля [4,5], привлекают внимание и представляются перспективными с точки зрения получения немагнитных при 77 К текстурованных лент-подложек, при условии содержания никеля в сплаве не более 45 at.%.

В данной работе анализируется возможность реализации совершенной биаксиальной кубической текстуры в ряде сплавов Cu–Ni в зависимости от режима рекристаллизационного отжига. Основным методом исследования в работе был метод дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), позволяющий с высокой точностью оценивать совершенство реализуемой кубической текстуры в металлической ленте.

Для проведения исследования выплавлены бинарные сплавы Cu–Ni на основе чистой бескислородной меди 99.95%. Для выплавки лабораторных сплавов Cu–Ni с содержанием 10, 30 и 40 at.% никеля использовали никель чистотой 99.95%. Все сплавы выплавлялись в алуновом тиглях в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи. Слитки ковали при температуре в интервале 800–600°C на прутки сечением 10 × 10 mm. После шлифовки получали заготовки, которые отжигали при 600–800°C, 1 h, температура различалась для разных сплавов. По структуре заготовок сплавов после отжига вычисляли среднюю величину исходного зерна как среднее арифметическое из ~ 80 измерений. В заготовках средний размер зерна перед прокаткой не превышал 35–40 μm. Для изготовления холоднокатаной ленты использовали также сплав Cu–20% Ni — мельхиор промышленной выплавки. Холодную деформацию заготовок осуществляли в два этапа: 1 этап на стане с диаметром валков 180 mm (деформация ~ 90%, число проходов 40); 2 этап — на двухвалковом прокатном стане с полированными валками диаметром 55 mm до толщины 100–80 μm, степень холодной деформации составляла 98.6–99%.

Рекристаллизационные отжики для получения кубической текстуры проводили в вакуумной печи с остаточным давлением $(2-3) \cdot 10^{-5}$ mm Hg при температурах 900, 950, 1000, 1050 и 1100°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. Кроме того, использовали отжиг образцов с медленным нагревом: посадка образцов в нагретую до 500°C печь, дальнейший нагрев со скоростью 2 K/min до 900–950°C, выдержка 1 h, далее охлаждение образцов вне печного пространства.

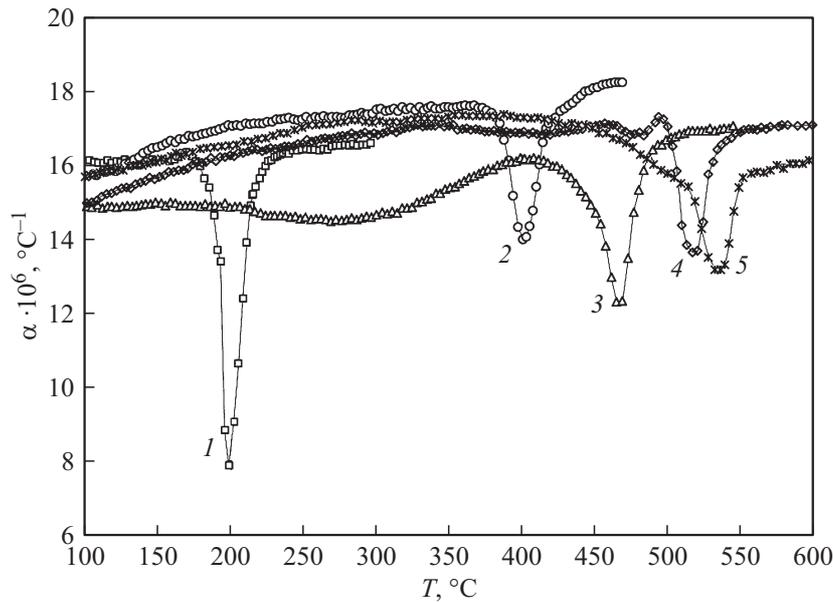


Рис. 1. Изменение коэффициента температурного линейного расширения при нагреве со скоростью 2 K/min холоднодеформированных (98.6–99%) образцов сплавов и чистой меди: 1 — Cu; 2 — Cu–10%Ni; 3 — Cu–20%Ni; 4 — Cu–30%Ni; 5 — Cu–40%Ni. Образцы вырезаны вдоль направления прокатки.

Ориентацию зерен на поверхности текстурированного сплава определяли методом 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 нм. Сканирование ориентационных данных осуществлялось с шагом $2 \mu\text{m}$ с поверхности площадью примерно $2900 \times 3200 \mu\text{m}^2$. Для исследования использовали ленту непосредственно после прокатки в полированных валках и рекристаллизационных отжигах.

В меди чистотой 99.95%, использованной в сплавах, удается получить острую кубическую текстуру с более чем 95% кубических зерен в

структуре при отжиге 600–650°C, 1 h. Предварительно на основе обработанной ранее методики [6] были определены температуры начала рекристаллизации при медленном нагреве 2 K/min дилатометрических образцов из холоднокатаных на ~ 99% лент сплавов Cu–Ni и чистой меди на кварцевом дилатометре Ulvac Sincu-riku в интервале температур от 20 до 850°C (рис. 1). Температура начала рекристаллизации для сплавов Cu–10%Ni, Cu–20%Ni составляет ~ 400 и 465°C соответственно, что превышает температуру начала рекристаллизации чистой меди на 200–260°C. Для сплавов Cu–30%Ni и Cu–40%Ni температура начала рекристаллизации еще выше и составляет 520 и 535°C соответственно. Достаточно большая разница температуры начала рекристаллизации для исследуемых сплавов Cu–Ni затрудняет единый технологический подход к выбору режима рекристаллизационного отжига, хотя для некоторых из сплавов Cu–Ni имеются сведения по режиму отжига в литературе [7–10].

Отжиг сплавов Cu–Ni с содержанием никеля 10, 20 и 30% при температурах 900, 950 и 1000°C в течение 1 h не приводил к образованию на поверхности ленты более 90% кубических зерен. Для сплавов Cu–10%Ni и Cu–20%Ni (промышленный мельхиор) использовали отжиг с медленным нагревом ~ 2 K/min от 500 до 900°C с выдержкой 1 h. Сплав Cu–30%Ni нагревали медленно от 500 до 950°C с выдержкой 1 h, учитывая более высокую температуру начала рекристаллизации. За счет такого отжига в медных сплавах с 10, 20 и 30% никеля удается получить достаточно острую кубическую текстуру рекристаллизации. На поверхности ленты из сплава Cu–10%Ni количество зерен с кубической ориентацией после отжига с медленным нагревом составляет 99% (рис. 2). В промышленном мельхиоре Cu–20%Ni и сплаве Cu–30%Ni после отжига с медленным нагревом также сформировалась текстура с количеством кубических зерен более 95%. Все три сплава можно рассматривать в качестве материала для производства лент-подложек для последующего нанесения буферных и сверхпроводящих слоев, хотя кубическая текстура в сплавах Cu–20%Ni и Cu–30%Ni менее совершенная, чем в сплаве Cu–10%Ni. Режим рекристаллизационного отжига с медленным нагревом до 1000–1100°C от температуры 650–700°C с предварительной выдержкой 30 min при этой температуре — двухступенчатый (Two Step Annealing) отжиг был разработан авторами [11–13] с целью значительного уменьшения количества двойниковой составляющей в бинарных и тройных никелевых сплавах NiW,

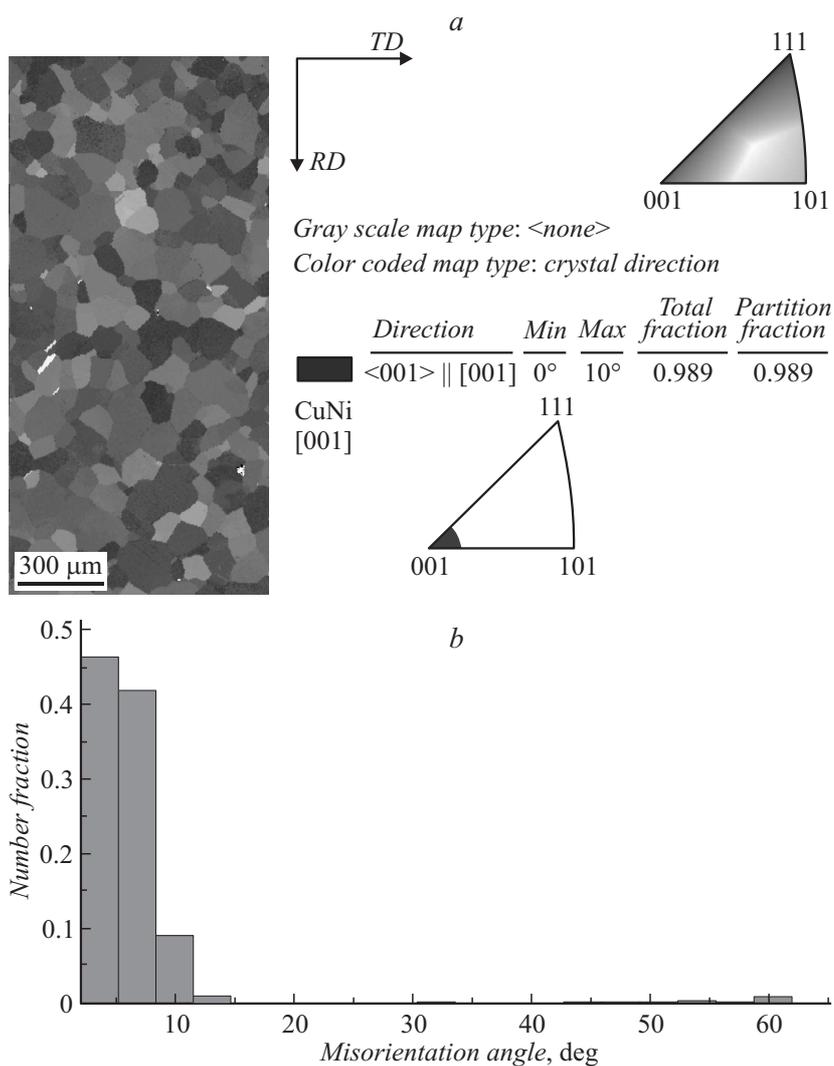


Рис. 2. Микрокарта ориентировок зерен (*a*) и гистограмма разориентировки границ зерен (*b*) для ленты из сплава Cu–10%Ni после рекристаллизационного отжига с медленным нагревом ~ 2 K/min от 500 до 900°C, 1 h.

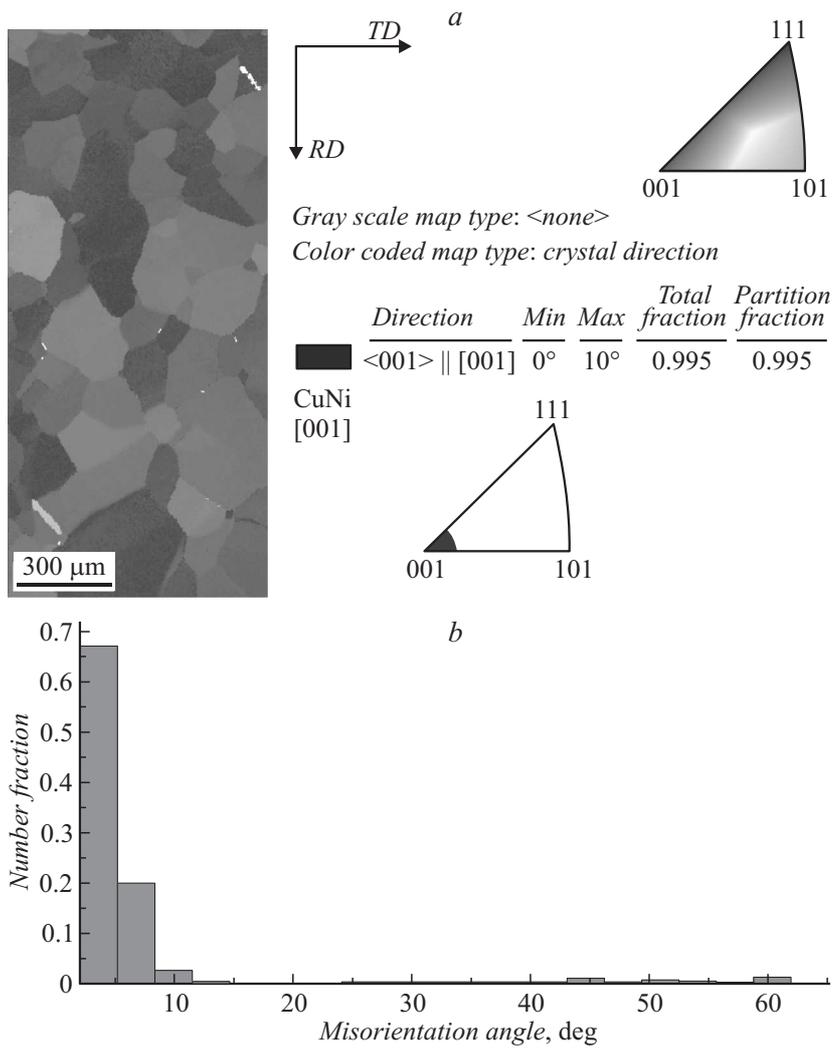


Рис. 3. Микрокарта ориентировок зерен (*a*) и гистограмма разориентировки границ зерен (*b*) для ленты из сплава Cu–40% Ni после рекристаллизационного отжига при 1100°C, 1 h.

NiCrW, NiCrV. На наш взгляд, выбор отжига с медленным нагревом также может быть применим и к медным сплавам, но температура начала отжига должна быть более низкой, поскольку температура начала рекристаллизации в медных сплавах существенно ниже, чем в сплавах NiW. Действительно, применение отжига с нагревом от 500 до 900–950°C с выдержкой 1 h для медных сплавов с 10, 20 и 30% никеля способствует развитию кубической текстуры и уменьшению количества двойников (на гистограмме разориентировок границ зерен рис. 2, *b* двойниковая составляющая соответствует пику в области углов 60°).

Сплав Cu–40%Ni, по содержанию никеля близкий к промышленному константану, исследованному в работе [7], отжигали при температурах 900, 950, 1000, 1050 и 1100°C в течение 1 h. Использовали отжиг как посадкой в печь, нагретую до требуемой температуры, так и отжиг с медленным нагревом. Наилучшие результаты достигнуты при отжиге 1100°C в течение 1 h, т.е. без применения энергозатратного отжига с медленным нагревом (рис. 3). Количество зерен с кубической ориентацией в этом сплаве составляет более 99%.

Механические свойства текстурованных лент из сплавов Cu–Ni определяли при испытаниях на растяжение образцов длиной 120 mm и шириной 10 mm. Предел текучести ($\sigma_{0,2}$) ленты с острой кубической текстурой из сплава Cu–10% Ni составляет 39 МПа, что почти в два раза выше предела текучести текстурованной ленты из чистой бескислородной меди, использованной при выплавке сплавов (21 МПа). Значения предела текучести для лент из сплавов Cu–20% Ni, Cu–30% Ni и Cu–40% Ni составляют 58, 98 и 110 МПа соответственно.

Итак, возможность получения совершенной кубической текстуры в тонкой ленте из медно-никелевых сплавов открывает перспективу использования их в качестве подложек в технологии производства ВТСП-кабелей второго поколения. В сплавах Cu–(10, 20 и 30)% Ni наиболее совершенная кубическая текстура формируется после отжига с медленным нагревом. В сплаве Cu–40% Ni острая биаксиальная кубическая текстура с количеством зерен на поверхности ленты с ориентацией $\{001\}\langle 100 \rangle$ более 99% реализуется при отжиге 1100°C в течение 1 h.

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] 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.).
- [2] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В. Текстурованные подложки из никелевых сплавов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 112 с.
- [3] Specht E.D., Coyal A., Lee D.F., List F.A., Kroeger D.M., Paranthaman M., Williams R.K., Christen D.K. // Superconductors Sci. Technol. 1998. V. 11. N 10. P. 945–949.
- [4] Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. М.: МИСиС, 1999. С. 210.
- [5] Gallagher P.C.J. // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 2429–2460.
- [6] 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.
- [7] Varanasi C.V., Brunke L., Burke J., Maartense I., Padmaja N., Efstathiadis H., Chaney A., Barnes P.N. // Supercond. Sci. Technol. 2006. V. 19. P. 896–901.
- [8] Tian H., Suo H.L., Mishin O.V., Zhang Y.B., Juul Jensen D., Grivel J.-C. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 4183–4190.
- [9] Soubeyroux J.L., Bruzek C.E., Girard A., Jorda J.L. // IEEE Trans. on Applied Superconductivity. 2005. V. 15. N 2. P. 2687–2690.
- [10] Subramanya Sarma V., Eickemeyer J., Schultz L., Holzapfel B. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 7586–7591.
- [11] Subramanya Sarma V., Eickemeyer J., Schultz L., Holzapfel B. // Scripta Materialia. 2004. V. 50. P. 953–957.
- [12] Tuissi A., Villa E., Zamboni M. et al. // Physica. C. 2002. V. 372–376. P. 759–762.
- [13] Tomov R.I., Kursumovic A., Majoros M. et al. // Physica. C. 2003. V. 383. P. 323–336.