



INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND TEXTURE OF COPPER-YTTRIUM ALLOY SUBSTRATE TAPES

Yu. V. Khlebnikova*, D. P. Rodionov, Yu. N. Akshentsev, L. Yu. Egorova, T. R. Suaridze

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author. E-mail: Yulia_kh@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783555

The structure and texture formation are investigated in Cu–1 wt. % Y binary alloy tapes subjected to 99 % cold rolling followed by recrystallization annealing. The possibility of obtaining a perfect cubic texture in a thin tape made of a binary copper-based alloy with yttrium is shown, which opens up an opportunity for it to be used as a substrate in the production of second-generation high-temperature superconducting tapes. Optimum annealing conditions are determined to form a perfect biaxial texture with more than 95 % cubic grains $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ on the surface of the textured tape in the Cu–1 wt % Y alloy.

Keywords: copper alloys, cold rolling deformation, annealing, recrystallization, perfect cubic texture.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.139-146

References

1. Amit Goyal, ed. *Second-Generation HTS Conductors*. Springer Sci. & Business Media Inc., 2005, 345 p.
2. Khlebnikova Yu.V., Gervas'eva I.V., Suaridze T.R., Rodionov D.P., Egorova L.Yu. Creating Textured Substrate Tapes of Cu–Fe Alloys for Second-Generation High-Temperature Superconductors. *Technical Physics Letters*, 2014, vol. 40, iss. 10, pp. 841–844. DOI: 10.1134/S1063785014100083.
3. Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Suaridze T.R., Akshentsev Yu.N., Kazantsev V.A. Choice of Copper-Based Alloys for Ribbon Substrates with a Sharp Cubic Texture, *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 12, pp. 1231–1240.
4. Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Egorova L.Yu., Suaridze T.R. Perfect Cubic Texture, Structure, and Mechanical Properties of Nonmagnetic Copper-Based Alloy Ribbon Substrates. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, iss. 3, pp. 389–399. DOI: 10.1134/S1063784215030111.
5. Varanasi C.V., Barnes P.N., Yust N.A. Biaxially textured copper and copper–iron alloy substrates for use in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 2005, vol. 19, no. 1, pp. 85–95. DOI: 10.1088/0953-2048/19/1/015.
6. Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. Biaxially textured copper–iron alloys for coated conductors. *Physica Status Solidi (A)*, 2012, vol. 209, iss. 5, pp. 875–879. DOI: 10.1002/pssa.201100787.
7. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med i Mednye Splavy: Otechestvennyye i Zarubezhnye Marki. Spravochnik* [Copper and Copper Alloys: Home and Foreign Grades]. M., Mashinostroenie Publ., 2004. – 337 p. (In Russian).
8. Domagala R.F., Rausch J.J., Levinson D.W. The system Y–Fe, Y–Ni, Y–Cu. *Trans. ASM*, 1961, vol. 53, pp. 137–155.
9. Dritz M.E., Bochvar N.R., Guzei L.S., Lysova E.V., Padezhnova E.M., Rokhlin L.L., Turki-na N.I. *Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi*. Spravochnik [Copper-Based Double and Multicomponent Systems]. M., Nauka Publ., 1979, 248 p. (In Russian).



Подана в журнал: 15.09.2015
УДК: 669:3'24'26'1:539.25
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.139-146

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО И ТЕКСТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ЛЕНТ-ПОДЛОЖЕК ИЗ СПЛАВА МЕДЬ-ИТТРИЙ

Ю. В. Хлебникова*, Д. П. Родионов, Ю. Н. Акшенцев, Л. Ю. Егорова, Т. Р. Суаридзе

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: Yulia_kh@imp.uran.ru; Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378-35-55

Проведено исследование структуры и процесса текстурообразования в лентах из бинарного сплава Cu–1 вес. % Y при холодной деформации прокаткой со степенью ~99 % и последующем рекристаллизационном отжиге. Показана принципиальная возможность реализации совершенной кубической текстуры в тонкой ленте из бинарного сплава на медной основе с добавкой иттрия, что открывает перспективу использования его в качестве подложки в технологии производства ленточных высокотемпературных сверхпроводников второго поколения. Определен оптимальный режим отжига, позволяющий получить в сплаве Cu–1 вес. % Y совершенную биаксиальную текстуру с содержанием кубических зерен $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 95 %.

Ключевые слова: сплавы меди, холодная деформация прокаткой, отжиг, рекристаллизация, совершенная кубическая текстура.

1. Введение

После холодной прокатки со степенями $\geq 97\%$ и рекристаллизационного отжига в ряде ГЦК-металлов с высоким и средним значением энергии дефектов упаковки (ЭДУ), таких как Ni, Cu, Al, Pt, Pd и некоторых сплавов этих металлов реализуется острая кубическая текстура $\{100\} \langle 001 \rangle$. Протяженные ленты из этих ГЦК-металлов и сплавов с кубической текстурой рекристаллизации могут быть использованы как подложки для нанесения многослойных функциональных композиций, в том числе в конструкции высокотемпературных сверхпроводящих проводов второго поколения (2G HTSC) [1]. В технологии 2G HTSC, сам сверхпроводник обычно является поликристаллическим смешанным оксидом редкоземельного металла, щелочноземельного металла и меди, например оксидом иттрия-бария-меди (YBCO). Токонесущая способность сверхпроводника сильно связана с его кристаллической упорядоченностью или текстурой. Существующие межзеренные границы в сверхпроводящем слое, создают препятствие протеканию тока сверхпроводимости, но эти препятствия уменьшаются при увеличении степени текстурованности. Если сверхпроводник сохраняет высокую степень совершенства текстуры на относительно больших расстояниях, его способность нести высокую плотность критического тока будет обеспечена. Высокую степень кристаллографической упорядоченности или текстуры можно получить, выращивая тонкий слой материала эпитаксиально поверх гибкой текстурированной ленты-подложки.

На величину критического тока также оказывает существенное влияние магнитное состояние материала подложки. Чем меньше магнитная проницаемость подложки, тем больше критический ток. Кроме того, для производства длинных лент в промышленности необходимо также иметь достаточно высокие прочностные свойства несущей металлической основы, поскольку именно подложка обеспечивает структурную целостность эпитаксиально нанесенных на нее слоев.



Медь как металл-основа при разработке новых сплавов для подложек имеет ряд преимуществ перед такими ГЦК-металлами, как Ni, Pt, Pd, так как она существенно дешевле их. К тому же, в отличие от никеля, медь немагнитна. При создании сплавов на основе меди для лент-подложек в технологии 2G HTSC выбор возможных легирующих добавок связан с желанием получить сплавы с высоким уровнем механических свойств при сохранении немагнитности и совершенной кубической текстуры рекристаллизации. Это возможно только в том случае, когда при получении сплавов Cu–Me сохраняется ГЦК-решетка и эти сплавы имеют величину ЭДУ, необходимую для формирования при прокатке текстуры деформации «типа меди».

Разработка нового оборудования и опробование линий передачи электроэнергии с низкими потерями с использованием технологии 2G HTSC диктует необходимость создания немагнитных и дешевых металлических лент-подложек, что осуществимо при использовании сплавов на основе меди. Из-за предельно низкого значения ЭДУ меди ($\sim 40\text{--}50$ эрг/см²) выбор легирующих элементов для сплавов Cu–Me, в лентах из которых можно было бы реализовать острую кубическую текстуру крайне ограничен. Ряд бинарных и тройных сплавов на основе меди, в которых была успешно реализована совершенная кубическая текстура, рассмотрен в работах [2–6]. В мире, а теперь и в России, постоянно ведутся работы по поиску новых составов сплавов на основе меди, которые можно было бы применять в качестве подложек.

Иттрий не используется в промышленных сплавах на основе меди как в бинарных, так и в многокомпонентных [7]. Но в силу того, что иттрий в сплавах Cu–Y образует область ограниченной растворимости [8, 9], аналогично изученным нами ранее бинарным сплавам Cu–Fe и Cu–Cr, представляется целесообразным исследовать возможность получения лент-подложек из этих сплавов.

Задача работы заключается в оценке возможности получения после холодной деформации со степенями более 98 % и рекристаллизационного отжига острой кубической текстуры в бинарных сплавах Cu–Y, а также оптимизации режимов рекристаллизационного отжига с целью достижения максимальной степени текстурного совершенства.

2. Материал и методика исследования

Для исследований выбран бинарный сплав на основе чистой, бескислородной меди 99,95 вес. %, содержащий 1 вес. % Y. При выплавке использовали иттрий чистотой не ниже 99,9 вес. %. Сплав выплавлялся в алундовом тигле в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи. Слиток весом 200 г ковали при температуре в интервале 800–600 °C на прутки сечением 10x10 мм. После шлифовки получали заготовки сечением 9x9 мм, которые отжигали при температуре 550–600 °C, 1,5 ч. По структуре отожженной заготовки сплава вычисляли среднюю величину исходного зерна как среднее арифметическое из ~ 80 измерений. Для выявления микроструктуры образец травили в смеси концентрированных кислот HNO₃ и HCl в равных долях с добавлением 10–20 % воды. В заготовке средний размер зерна перед прокаткой не превышал 40 мкм.

Холодную деформацию заготовок осуществляли в два этапа: 1 этап на прокатном стане с диаметром валков 180 мм (деформация ~ 90 %, число проходов 35–40); 2 этап – на двухвалковом прокатном стане с полированными валками диаметром 55 мм до толщины ~ 85 мкм. Общая степень холодной деформации составляла ~ 99 %.

Рекристаллизационные отжиги для получения кубической текстуры проводили в вакууме $(2\div 3)\cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. в течение 1 ч при температурах 600, 700, 750 и 800 °C. Нагрев ленточных образцов, помещенных в вакуумный контейнер, осуществляли посадкой в печь, нагретую до требуемой температуры, охлаждение образцов после отжига – вне печного пространства.



Ориентацию зерен на поверхности текстурированного сплава определяли методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus. Область формирования дифракционной картины в точке составляла около 50 нм. Сканирование ориентационных данных осуществлялось с шагом 2 мкм с поверхности площадью примерно 2900×3200 мкм. Структуру заготовок и поверхности текстурированных лент изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta-200.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование структурного состояния ленты из сплава Cu-1%Y

Диаграмма состояния системы Cu–Y изучалась в очень ограниченном количестве работ, самая подробная из которых [8]. Именно в этой работе была впервые определена кристаллическая структура некоторых интерметаллидных соединений, образующихся в системе Cu–Y. В более современных изданиях приводится практически такая же диаграмма с незначительным уточнением температур фазовых переходов (рис. 1 [9, с. 26]).

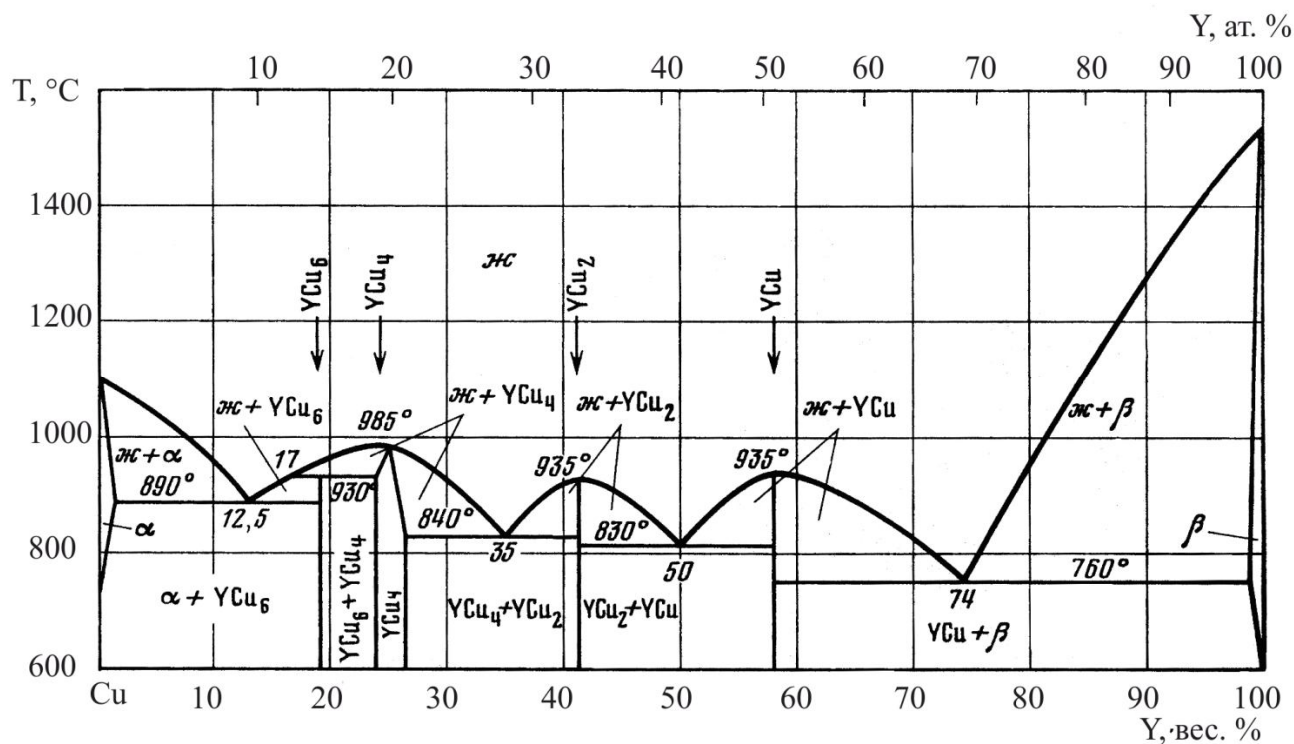


Рис.1. Фазовая диаграмма системы Cu–Y [9, с. 26]

Содержание 1 вес. % Y в выбранном для исследования сплаве, согласно фазовой диаграмме, соответствует значению предельной растворимости иттрия в медной матрице при температуре 890 ± 10 °C, по данным [9]. Структура заготовки перед холодной деформацией прокаткой состояла из ГЦК медной матрицы и незначительной объемной доли включений интерметаллидной фазы Cu_6Y с ГПУ-решеткой (рис. 2). Объемная доля участков, содержащих фазу Cu_6Y , составляла не более 5 %. Интерметаллидное соединение Cu_6Y с ГПУ-решеткой образуется при охлаждении сплава ниже температуры 890 ± 10 °C по эвтектической реакции: *жидкость* (12,5 вес. % Y) \leftrightarrow Cu_6Y + α -Cu. Это означает, что включения на рис.2 представляют собой фактически не отдельные частицы интерметаллида, а области протекания эвтектического распада. Размер наиболее крупных включений сравним со средним размером зерна в заготовке и достигает ~ 35 мкм. В процессе реверсной холодной прокатки со степенью деформации ~ 99 % происходит измельчение включений в ~ 10 раз.



Представляет интерес подробно исследовать структуру сплава после прокатки и рекристаллизационного отжига, особенно характер распределения включений в текстурированной ленте. Поскольку выбранные для формирования текстуры рекристаллизации температуры отжига ниже температуры эвтектического превращения, то включения, присутствующие в деформированной ленте, не растворяются при текстурообразующем отжиге. Размер таких включений на поверхности текстурированной ленты составляет в среднем около 3 мкм, но есть отдельные очень крупные включения, размер которых достигает 20 мкм (рис. 3).

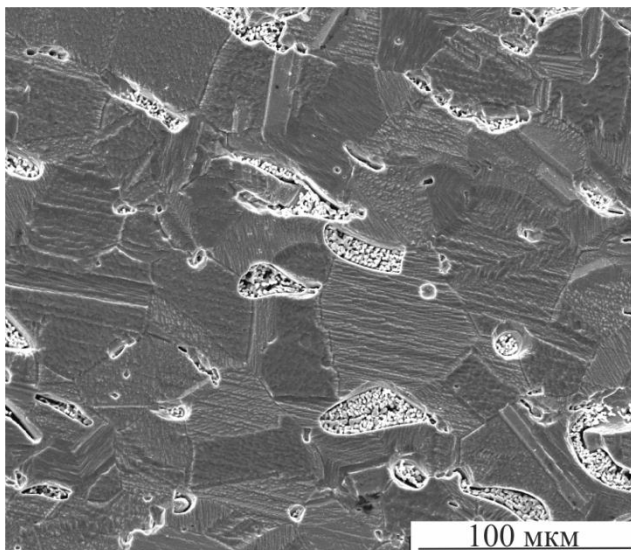


Рис.2. Электронная микрофотография структуры заготовки сплава Cu–1 % Y после химического травления



Рис.3. Электронная микрофотография фрагмента структуры прокатанной текстурированной при 600 °C ленты из сплава Cu–1 % Y. Изображение структуры получено с электрополированной поверхности ленты в совмещенных вторичных и обратно рассеянных электронах

3.2. Исследование текстурного состояния прокатанной и отожженной ленты из сплава Cu-1%Y

Можно было ожидать, что исходная двухфазная структура сплава Cu–1 % Y с малой долей включений с другим типом кристаллической решетки позволит получить после холодной деформации со степенями более 98 % и рекристаллизационного отжига совершенную кубическую текстуру. Надежда на реализацию острой кубической текстуры определяется тем, что деформация осуществляется преимущественно в ГЦК-решетке матричной фазы. Ограничение может быть связано только с понижением ЭДУ сплава настолько, что осуществляется переход в текстуре деформации от типа «меди» к текстуре типа « α -латуни».

В чистой бескислородной меди наиболее острая кубическая текстура формировалась в процессе отжига при температуре 600 °C [4], а для сплавов Cu–Cr и Cu–Fe, исследованных в работах [2, 3], для создания высокотекстурованного состояния успешно применялись температуры отжига от 700 до 850 °C, в зависимости от состава сплава. На основе этих данных



были выбраны температуры рекристаллизационного отжига для сплава Cu–1 % Y: 600, 700, 750 и 800 °С.

В процессе часового отжига при температуре 600 °С в сплаве сформировалась острая кубическая текстура (рис. 4). На EBSD-микрокарте ориентировок зерен (рис. 4 а) хорошо видно, что подавляющая часть зерен имеет слабо различающуюся ориентацию, существенные отклонения от основной ориентировки лишь в областях, содержащих интерметаллидную фазу Cu₆Y.

Повышение температуры рекристаллизационного отжига до 700°С практически не повлияло на увеличение остроты кубической текстуры. Количество зерен с ориентацией {001} <100> ±10° на поверхности текстурированной ленты составляет после отжига при 600 и 700 °С – 95,4 и 95,9 %, соответственно.

Температуры отжига 750 и 800 °С, которые успешно применялись для сплавов Cu–Cr и Cu–Fe, оказались слишком высокими для формирования острой кубической текстуры в сплаве Cu–1 % Y, так как в структуре наблюдались признаки развития вторичной рекристаллизации и, соответственно, снижение доли кубических зерен.

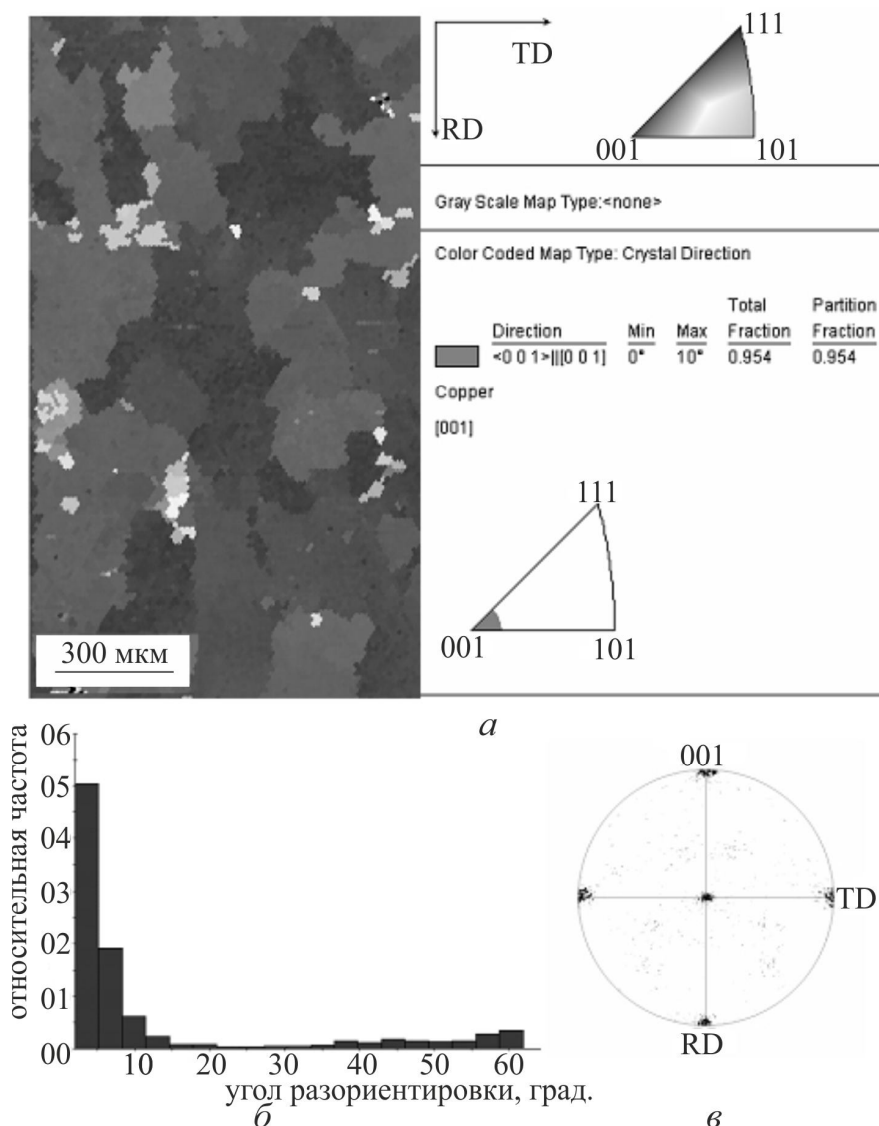


Рис. 4. Кубическая текстура рекристаллизации сплава Cu–1 % Y после отжига при 600 °С в течение 1 ч: а – EBSD-микрокарта ориентировок зерен; б – гистограмма распределения углов разориентировки границ зерен; в – полюсная фигура {001}.

Доля зерен с кубической ориентировкой более 95 %



Итак, в лентах-подложках из сплава Cu–1 % Y после холодной деформации ~ 99 % и рекристаллизационного отжига при температурах 600 и 700 °C в течение 1 ч образуется острая кубическая текстура с количеством зерен с ориентацией $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 95%. Перегрев в процессе текстурообразующего отжига выше 700 °C нежелателен, ввиду возможного развития вторичной рекристаллизации, приводящей к деградации кубической текстуры. Присутствие в сплаве областей эвтектического распада, содержащих интерметаллидную фазу Cu_6Y с отличающимся от медной матрицы типом кристаллической решетки, не стало препятствием для создания в ленте из данного сплава острой кубической текстуры, что обусловлено, на наш взгляд, малым размером включений и их равномерным распределением в металле.

4. Заключение

1. Проведенное исследование структуры и текстуры прокатанных со степенью деформации ~99 % и отожженных лент из бинарного сплава Cu–1 вес. % Y, демонстрирует возможность реализации в них острой кубической текстуры.
2. Установлен оптимальный температурный интервал рекристаллизационного отжига 600–700 °C, при котором в сплаве Cu–1 вес. % Y формируется совершенная биаксиальная текстура с содержанием кубических зерен $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 95 %.
3. Текстурованная лента из бинарного медного сплава с добавкой иттрия может быть использована в качестве подложки для эпитаксиального нанесения буферных и сверхпроводящих слоев в технологии 2G HTSC.

Благодарность

Эксперименты по определению ориентации зерен на поверхности текстурованных лент методом EBSD проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" Института физики металлов УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Кристалл», № 01201463333, при поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-16.

Литература

1. Second-Generation HTS Conductors / Amit Goyal, ed. – Springer Sci. & Business Media Inc. – 2005. – 345 p.
2. Creating Textured Substrate Tapes of Cu–Fe Alloys for Second-Generation High-Temperature Superconductors / Yu. V. Khlebnikova, I. V. Gervas'eva, T. R. Suaridze, D. P. Rodionov, L. Yu. Egorova // Technical Physics Letters. – 2014. – Vol. 40, iss. 10. – P. 841–844. – DOI: 10.1134/S1063785014100083.
3. Choice of Copper-Based Alloys for Ribbon Substrates with a Sharp Cubic Texture / Yu. V. Khlebnikova, D. P. Rodionov, I. V. Gervas'eva, T. R. Suaridze, Yu. N. Akshentsev, V. A. Kazantsev // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115, iss. 12. – P. 1231–1240.
4. Perfect Cubic Texture, Structure, and Mechanical Properties of Nonmagnetic Copper-Based Alloy Ribbon Substrates. Technical Physics / Yu. V. Khlebnikova, D. P. Rodionov, I. V. Gervas'eva, L. Yu. Egorova, T. R. Suaridze. – 2015. – Vol. 60, iss. 3. – P. 389–399. – DOI: 10.1134/S1063784215030111.
5. Varanasi C. V., Barnes P. N., Yust N. A. Biaxially textured copper and copper–iron alloy substrates for use in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors. Superconductor Science and Technology. – 2005. – Vol. no. 1. – P. 85–95. – DOI: 10.1088/0953-2048/19/1/015.



6. Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A. W. Biaxially textured copper–iron alloys for coated conductors // *Physica Status Solidi (A)*. – 2012 – Vol. 209, iss. 5. – P. 875–879. – DOI: 10.1002/pssa.201100787.
7. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. Справочник. – М. : Машиностроение, 2004. – 337 с.
8. Domagala R. F., Rausch J. J., Levinson D. W. The system Y-Fe, Y-Ni, Y-Cu // *Trans. ASM*. – 1961. – Vol. 53. – P. 137–155.
9. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей, Е. В. Лысова, Е. М. Падежнова, Л. Л. Рохлин, Н. И. Туркина. – М. : Наука, 1979. – 248 с.