

УДК 669.3'24'26'1:539.25

## ТЕКСТУРОВАННЫЕ ЛЕНТЫ-ПОДЛОЖКИ ИЗ ТРОЙНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ТАНТАЛА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2021 г. Академик РАН В. М. Счастливцев<sup>1</sup>, Ю. В. Хлебникова<sup>1,\*</sup>,  
Т. Р. Суаридзе<sup>1</sup>, Л. Ю. Егорова<sup>1</sup>, Ю. Н. Акшенцев<sup>1</sup>

Поступило 16.06.2021 г.

После доработки 24.06.2021 г.

Принято к публикации 29.06.2021 г.

Рассмотрен вопрос о возможности получения совершенной биаксиальной кубической текстуры в тройных сплавах на медно-никелевой основе с добавками тантала или вольфрама, с целью использования тонких деформированных прокаткой и отожженных лент из этих сплавов в качестве эпитаксиальных подложек. Получены опытные образцы текстурованных лент. Из ряда вариантов рекристаллизационного отжига найден оптимальный, позволяющий реализовать в ленте толщиной 100 мкм совершенную кубическую текстуру с долей двойниковых зерен менее 3%. Созданные подложки из тройных сплавов на медно-никелевой основе могут быть предложены как альтернатива применяемому сегодня в технологии производства ленточных подложек сплаву Ni–4.8 ат. %W.

*Ключевые слова:* эпитаксиальная подложка, медно-никелевые сплавы, холодная прокатка, рекристаллизация, кубическая текстура

DOI: 10.31857/S2686740021040131

Биаксиально текстурованная подложка служит основой для эпитаксиального нанесения на нее буферных и функционального высокотемпературного сверхпроводящего (ВТСП) слоев. Готовая многослойная лента может быть использована для передачи электроэнергии с наименьшими потерями, создания сильных магнитных полей в безгелиевых ВТСП-соленоидах, для проектирования экономичных, с улучшенными массогабаритными характеристиками изделий для электроэнергетики и медицинского оборудования [1]. Кроме того, ВТСП-провод, в котором использована биаксиально текстурованная подложка, является единственным материалом, который позволяет создать сверхвысокие магнитные поля для осуществления реакции термоядерного синтеза в компактных токамаках.

Биаксиальная текстура формируется только в гранецентрированных металлах и сплавах с высоким значением энергии дефектов упаковки (ЭДУ), например, в меди и никеле. Наиболее широко се-

годня используется в технологии производства ленточных подложек сплав Ni–4.8%W, но он ферромагнитен при рабочей температуре ВТСП, что приводит к снижению функциональных свойств, в том числе величины критического тока [2]. В работе [3] на основе наиболее используемого бинарного сплава Ni–5%W была создана группа тройных Ni–Cu–W сплавов с содержанием меди от 5 до 15 ат. %. Даже в сплаве, содержащем 15 ат. % Cu, не удалось достичь парамагнитного состояния, точка Кюри выше 100 К. Авторы [4, 5] предприняли попытку создания парамагнитных бинарных сплавов Ni–8–10 ат. %W, но увеличение содержания вольфрама в сплаве привело к снижению степени текстурного совершенства. Если в сплаве Ni–4.8 ат. %W доля ориентировки  $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 5^\circ$  приближается к 100%, то в сплавах с 8 и более ат. %W доля ориентировки  $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 5^\circ$  менее 90%.

Возможности легирования при создании никелевых сплавов для текстурованных подложек существенно ограничены, поскольку легирование всегда снижает ЭДУ сплава, что приводит к изменению компонентного состава текстуры деформации в сторону увеличения объемной доли компоненты  $\{110\}\langle 112 \rangle$  за счет снижения объемной доли суммы компонент  $\{123\}\langle 634 \rangle$  и  $\{112\}\langle 111 \rangle$ ,

<sup>1</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия

\*E-mail: Yulia\_kh@imp.uran.ru



Рис. 1. Макрофотография протяженной ленты из тройного сплава Cu–40%Ni–3%Ta.

а это не позволяет в дальнейшем реализовать острую кубическую текстуру рекристаллизации [6].

Парамагнитные медно-никелевые сплавы с содержанием никеля до 45 ат. % — перспективный материал для изготовления биаксиально текстурированных подложек, поскольку при их создании не происходит снижения ЭДУ сплава и совершенная биаксиальная кубическая текстура реализуется в любом концентрационном диапазоне [7–9]. Однако существует необходимость повышения механических и антикоррозионных свойств бинарного медно-никелевого сплава, что можно достичь при добавлении в сплав третьего элемента [10, 11]. Еще более эффективными с точки зрения упрочнения являются тугоплавкие элементы, такие как вольфрам, тантал, рений, молибден и ниобий.

Один из самых тугоплавких элементов — тантал обладает одновременно высокой прочностью и пластичностью. Его прочность до 1000°C выше, чем у более тяжеловесного вольфрама, при этом он легко деформируется прокаткой. Наиболее характерной особенностью этого элемента является его необычайно высокая устойчивость против воздействия различных кислот и щелочей. Вольфрам и тантал, вводимые в жаропрочные никелевые или кобальтовые сплавы, способствуют повышению их коррозионной стойкости, на основании чего может быть дан положительный прогноз относительно антиокислительных свойств тройных медно-никелевых сплавов с этими элементами. Однако на сегодняшний день нет достоверных данных о темпах снижения ЭДУ при введении тантала в медно-никелевую матрицу и, соответственно, сложно спрогнозировать возможные изменения компонентного состава текстуры деформации сплава при прокатке и текстуры рекристаллизации при последующем отжиге.

Задача исследования состояла в оценке возможности получения совершенной биаксиальной кубической текстуры в тонких лентах из новых

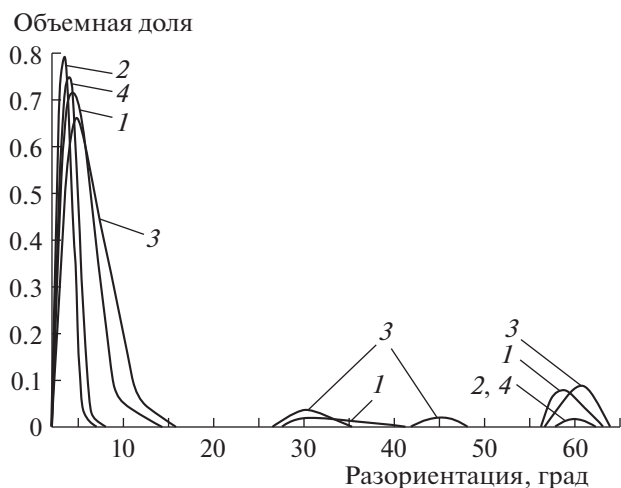
тройных сплавов на медно-никелевой основе с танталом и вольфрамом, а также в выборе оптимального режима рекристаллизационного отжига.

Объектами исследования служили протяженные ленты из тройных сплавов Cu–40%Ni–3%Ta и Cu–40%Ni–3.2%W (в ат. %) (рис. 1). Выплавку осуществляли в вакуумной индукционной печи в инертной атмосфере из особо чистых элементов: бескислородной меди чистотой 99.95%, никеля чистотой 99.99%, а также вольфрама и тантала чистотой не ниже 99.94%. Полученные слитки весом около 500 г после удаления усадочной раковины были прокованы при температуре от 1100 до 900°C на прутки сечением 10 × 10 мм. Прутковые заготовки отжигали при температуре 650–680°C в течение 1.5 ч с целью формирования однородной структуры.

Холодную прокатку заготовок осуществляли до толщины ~100 мкм с обязательным окончательным подкатом ленты на прокатном стане с полированными валками, степень деформации составляла 98.9–99.1%. Рекристаллизационные отжиги деформированных образцов проводили в атмосфере Ag+4%Н<sub>2</sub> при избыточном давлении 1.3 атм. Продолжительность отжига при температурах: 1000, 1050 и 1100°C составляла 1 ч.

Качество сформировавшейся текстуры рекристаллизации в лентах исследуемых сплавов оценивали по количеству зерен с ориентацией  $\langle 001 \rangle \{ 100 \}$  на поверхности текстурованной ленты. Ориентацию зерен определяли методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), с использованием специализированной приставки фирмы EDAX к сканирующему электронному микроскопу FEI “Quanta-200”. Сканирование ориентационных данных осуществлялось с шагом 1 мкм с поверхности площадью 3 × 3 мм.

При всех режимах рекристаллизационного отжига в лентах исследуемых сплавов формируется кубическая текстура. Однако степень совершенства полученной текстуры существенно возрастает с повышением температуры отжига с 1000 до 1050°C. Количество зерен с кубической ориентацией  $\{ 001 \} \langle 100 \rangle \pm 5^\circ$  после отжига при 1000°C в течение 1 ч для обоих сплавов составляет около 90%. Кроме кубических зерен в структуре присутствует 7–8% двойников с ориентацией  $\{ 221 \} \langle 122 \rangle$ , которым соответствует пик в области угла 60° и небольшая доля 2–3% зерен с промежуточной разориентировкой от 27° до 48° на рис. 2 (кривые 1 и 3). Результаты EBSD-анализа можно считать надежным критерием оценки качества кристаллографической текстуры, поскольку доля проиндексированных точек из общего их количества для каждого образца составляет более 99.8%. Например, для сплава Cu–40%Ni–3.2%W после рекристаллизационного отжига 1000°C это значение 99.84%

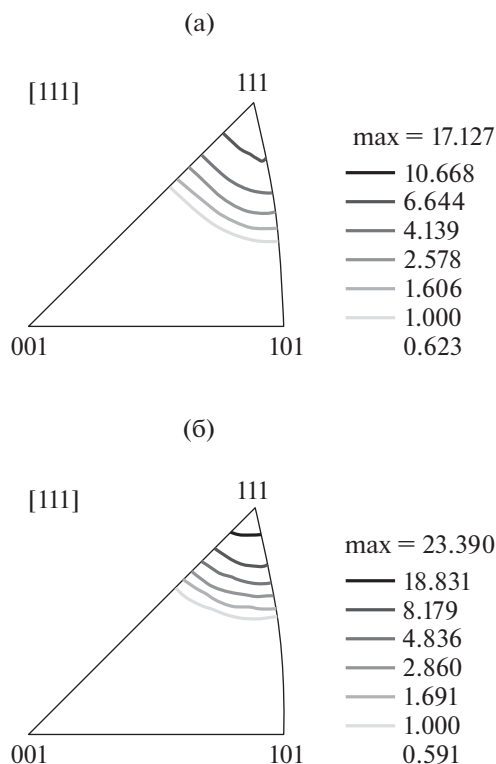


**Рис. 2.** Гистограмма разориентировки границ зерен по данным EBSD-анализа для текстурованных лент из сплавов Cu–40%Ni–3.2%W (линии 1, 2) и Cu–40%Ni–3%Ta (линии 3, 4) после часового рекристаллизационного отжига при 1000°C (линии 1, 3) и 1050°C (линии 2, 4).

(общее число точек: 108594, число идентифицированных точек: 108419).

Совершенная кубическая текстура за счет резкого снижения количества двойников формируется при 1050°C, доля зерен с ориентацией  $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 5^\circ$  составляет более 96%, при этом зерен с промежуточными ориентациями в структуре нет совсем. На графике распределения углов разориентировки границ зерен остается, кроме основного, слабый пик в области углов 60°, соответствующий зернам с двойниковой ориентацией, доля которых не превышает 2–3% (рис. 2, кривые 2 и 4). Для достоверного набора статистических данных для каждого сплава анализировали несколько разных участков по длине текстурованной ленты. Все проанализированные участки характеризуются равноценной степенью текстурного совершенства.

Средний размер рекристаллизованного зерна после отжига при 1000°C в сплаве с вольфрамом составляет  $d_{cp} = 35 \pm 5$  мкм, в сплаве с танталом – чуть выше  $d_{cp} = 40 \pm 5$  мкм, в обоих сплавах наблюдается незначительная разнотерность. С повышением температуры отжига до 1050°C структура становится более однородной, а средний размер зерна остается на прежнем уровне. При дальнейшем повышении температуры отжига до 1100°C степень совершенства кубической текстуры сохраняется. Однако количество зерен двойниковой ориентации остается на прежнем уровне 2–3%, а не снижается, как можно было бы ожидать, основываясь на данных работы [8] о совершенствовании кубической текстуры в бинарном сплаве Cu–40%Ni в температурном интерва-



**Рис. 3.** Положение текстурного максимума в стандартном стереографическом треугольнике по данным EBSD-анализа для текстурованных лент из сплава Cu–40%Ni–3.2%W после часового рекристаллизационного отжига при 1000°C (а) и 1050°C (б).

ле отжига от 1050 до 1100°C вплоть до 99.5% кубической составляющей. Кроме того, средний размер рекристаллизованного зерна после отжига при 1100°C в обоих сплавах заметно увеличивается до  $d_{cp} = 55 \pm 5$  мкм, что является косвенным свидетельством начала развития вторичной рекристаллизации. Можно считать, что для тройных медно-никелевых сплавов с тугоплавкими элементами текстурообразующий отжиг при 1050°C является оптимальным.

На рис. 3 приведен стандартный стереографический треугольник инверсной полюсной фигуры  $\{111\}$  для сплава Cu–40%Ni–3.2%W после часового отжига при 1000 и 1050°C. Основная масса проиндексированных точек расположена в области полюса 111, что соответствует зернам с кубической ориентацией. Контуры интенсивности в стандартном стереографическом треугольнике расположены плотнее для образца после отжига при 1050°C, а также меньше площадь области, очерченная контуром наибольшей интенсивности. Кроме того, заметно выше уровень интенсивности текстурного максимума на ~30% (рис. 3б).

Для текстурованных лент-подложек основной характеристикой механических свойств является

предел текучести ( $\sigma_{0.2}$ ), определяемый при испытаниях на растяжение при комнатной температуре предварительно отожженных образцов толщиной 100 мкм, длиной 120 мм и шириной 10 мм. При испытаниях текстурованных образцов следует учитывать, что тонкие деформированные образцы с совершенной кубической текстурой рекристаллизации фактически являются ленточным ГЦК квазиоднокристаллами, в которых значения предела текучести в направлении  $\langle 001 \rangle$  будет наименьшим, по сравнению с любым другим кристаллографическим направлением [12]. Следовательно, чем совершеннее текстура рекристаллизации сплава при данной температуре, тем ниже  $\sigma_{0.2}$ . Поэтому предварительный отжиг образцов для механических испытаний следует осуществлять при температуре формирования наиболее совершенной текстуры, в данном случае при 1050°C. Уровень прочностных свойств зависит и от размера рекристаллизованного зерна, и от технологических параметров изготовления ленты: дробности прокатки, степени чистоты металлов, используемых при выплавке сплавов и т.д. Для изученной ранее ленты из чистой бескислородной меди, которую используют для сравнения, оптимальная температура рекристаллизационного отжига 600°C, а величина  $\sigma_{0.2} = 21$  МПа [9]. Для исследованных сплавов с танталом и вольфрамом средняя величина  $\sigma_{0.2}$  составляет 114 и  $116 \pm 3$  МПа соответственно. Ранее в [10] для группы тройных медно-никелевых сплавов с добавками ряда 3d-переходных металлов: Fe, Cr, V были получены значения предела текучести 96, 98 и 100 МПа соответственно. Ленты из тройных сплавов с танталом и вольфрамом на ~15% прочнее наиболее близких к ним по составу тройных сплавов. Даже незначительное упрочнение подложки позволяет уменьшить ее толщину и вес конструкции, а также снизить расход металла при выплавке сплавов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана принципиальная возможность создания высокотекстурованных подложек из новых тройных сплавов на медно-никелевой основе с танталом и вольфрамом, получены опытные образцы лент с содержанием кубических зерен более 96% и двойников менее 3%. Определен оптимальный температурный режим рекристаллизационного отжига (1050°C) для формирования совершенной биаксиальной текстуры в лентах из этих сплавов. Величина предела текучести полученных лент на ~15% выше, чем у ближайших по составу аналогов — тройных сплавов на медно-никелевой основе с добавками 3d-металлов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены на микроскопе FEI “Quanta-200” в отделе электронной микроскопии ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” (№ г.р. АААА-А18-118020190116-6) при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-43-660034 р\_а.

## 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. *Bhattacharjee P.P., Ray R.K., Tsuji N.* Cold rolling and recrystallization textures of a Ni–5 at. % W alloy // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 2166–2179.
3. *Wulff A.C., Mishin O.V., Andersen N.H., Zhao Y., Grivel J.-C.* Microstructure, texture and magnetic properties of Ni–Cu–W substrates for coated conductors // *Materials Letters.* 2013. V. 92. P. 386–388.
4. *Tian H., Wang Y., Ma L., Liu M., Suo H.* Evolutions of the texture and microstructure of a heavily cold-rolled Ni–9W alloy during recrystallization // *J. Mater. Res.* 2016. V. 31. P. 2438–2444.
5. *Ji Y., Suo H., Zhang Z., Ma L., Wu X., Zhang C., Wu X., Zhang C., Li J., Cui J., Li C., Kausar S., Liu M., Wang Y., Wang Q.* Strong cube texture of super-high tungsten Ni–W alloy substrates used in REBCO coated conductors // *J. Alloys and Compounds.* 2020. V. 820. 153430. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153430>
6. *Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В.* Текстура деформации прокатанных лент из сплавов на основе меди как условие получения острой кубической текстуры при рекристаллизации // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 7. С. 729–736.
7. *Tian H., Suo H.L., Mishin O.V., Zhang Y.B., Juul Jensen D., Grivel J.-C.* Annealing behavior of a nanostructured Cu–45 at. % Ni alloy // *J Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 4183–4190.
8. *Tian H., Suo H.L., Liang Y.R., Zhao Y., Grivel J.C.* Effect of surface shear on cube texture formation in heavy cold-rolled Cu-45 at % Ni alloy substrates // *Mater. Lett.* 2015. V. 141. P. 83–87.
9. *Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Казанцев В.А.* Условия формирования острой кубической текстуры в тонких лентах из сплавов Cu–Ni для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // *ПЖТФ.* 2015. Т. 41. № 7. С. 73–80.
10. *Родионов Д.П., Акиенцев Ю.Н., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Суаридзе Т.Р.* Способ изготовле-

- ния биаксиально текстурированной подложки из тройного сплава на медно-никелевой основе. Патент RU № 2 624 564. Гос. рег. от 04.07.2017.
11. *Счастливец В.М., Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Суаридзе Т.Р., Егорова Л.Ю.* Текстурированные ленты-подложки из тройных сплавов на основе константана Cu–40%Ni–Me для эпитаксиального нанесения буферных и сверхпроводящих слоев // ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 181–184. <https://doi.org/10.7868/S0869565216200123>
12. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 526 с.

## TEXTURED TAPES – SUBSTRATES MADE OF TERNARY COPPER-NICKEL ALLOYS WITH TANTALUM AND TUNGSTEN ADDITIVES FOR EPITAXIAL DEPOSITION OF MULTILAYER COMPOSITIONS

Academician of the RAS V. M. Schastlivtsev<sup>a</sup>, Yu. V. Khlebnikova<sup>a</sup>, T. R. Suaridze<sup>a</sup>,  
L. Yu. Yegorova<sup>a</sup>, and Yu. N. Akshentsev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *The M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation*

The article considers possibility of obtaining a perfect biaxial cubic texture in ternary alloys on a copper-nickel base with additions of tantalum and tungsten, in order to use thin, deformed by rolling and annealed tapes from these alloys as epitaxial substrates. Prototypes of textured tapes were obtained. Among all the of recrystallization annealing, the optimal annealing, which makes it possible to realize a perfect cubic texture with a fraction of twin grains of less than 3% in a tape with a thickness of 100 microns, was found. The created substrates made of ternary alloys on copper-nickel base can be offered as an alternative to the Ni–4.8 at. %W alloy currently used in the technology of production of tape substrates.

*Keywords:* epitaxial substrate, copper-nickel alloys, cold rolling, recrystallization, cubic texture