

# ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕФОРМИРОВАННОЙ ЧИСТОЙ И МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ ИТТРИЕМ МЕДИ ПРИ ОТЖИГЕ

И.М.Неклюдов, В.Н.Воеводин, С.В.Шевченко, Н.В.Камышанченко, И.А.Беленко  
ННЦ ХФТИ, БГУ

Приводятся результаты исследований изменения структуры чистой и микролегированной иттрием (0,01-0,03 вес.%) меди после деформации прокаткой на 40-90% и изотермических и скоростных неизотермических отжигов в широком интервале температур (150-1050 °С). Установлено, что введение иттрия в медь существенно повышает температуру рекристаллизации, способствует достижению более мелкозернистой однородной по размеру структуры и изменяет параметры дислокационной структуры. Наличие иттрия в составе мелкодисперсных выделений указывает на его рафинирующее воздействие. Об этом же свидетельствуют данные об изменении относительного остаточного электросопротивления.

Чистая медь и ее сплавы находят широкое использование в электронной, ускорительной, электровакуумной и других отраслях техники. Высокие электро- и теплопроводность меди являются основным преимуществом среди других материалов. В последнее время особый интерес к меди и ее сплавам возник в связи с перспективностью их использования в теплоотводящих системах энергонапряженных элементов термоядерных реакторов [1, 2].

По тепло- и электропроводности, естественно, наиболее удовлетворяющим является высокочистая медь, рафинируемая различными способами вакуумной плавки. Однако уменьшение общего количества примесей в высокочистой меди сопровождается снижением ее прочности и термической стойкости, однородности структуры по размеру зерна. Наиболее эффективным способом достижения сочетания комплекса необходимых прочностных, технологических и электрофизических характеристик меди является микролегирование определенными химически активными элементами. В качестве рафинирующего, модифицирующего и микролегирующего воздействия на чистые металлы и сплавы широкое применение нашли лантаниды, иттрий, скандий, гафний и другие редкие элементы [3-6]. В настоящей работе представлены результаты исследований изменения структуры чистой и микролегированной меди при изотермическом и скоростном отжиге образцов, деформированных прокаткой на различную степень при комнатной температуре.

## Методика исследований

Объектами исследований являлись образцы чистой меди вакуумной электронно-лучевой плавки (МВЭ) и меди, микролегированной добавками 0,01-0,03 % (по массе) иттрия (ММВ) [6]. Химический состав исследуемой меди приведен в табл. 1.

Таблица 1.  
Химический состав исследуемой меди (в % по массе  $\times 10^3$ )

	Y	Zn	Bi	P	As	Si	Fe	Se	Ni	Mg	Al	Na
МВЭ	-	1,0	<1	<1	0,5	2,3	0,3	0,8	0,4	1,3	0,2	1,0
ММВ	10											
ММВ	20	0,7	<1	<1	0,7	1,7	0,4	-	0,4	0,6	-	-
ММВ	30											

Образцы для исследований структуры вырезались из лент, полученных прокаткой

темплетов из соответствующих плавок до толщины примерно 0,2-0,3 мм. Общая деформация лент изменялась от 40 до 90%.

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе МИМ-8.

Тонкую субструктуру изучали с помощью электронного микроскопа EM-100СХ. Образцы для электронномикроскопических исследований представляли собой диски диаметром 3 мм, вырезанные из лент толщиной 0,2 мм, после чего отожженные при 520°C в течение одного часа. Подготовку образцов к просмотру в электронном микроскопе проводили с помощью установки струйной электрополировки "Микрон-2" в электролите из 96% уксусной кислоты с добавками  $\text{CrO}_3$  при напряжении 25 В. Для приготовления экстракционных реплик использовали два электролита. Травление проводили в электролите, состоящем из 66%-го этилового спирта и 34%-й азотной кислоты. Угольные реплики с экстрагированными на них выделениями вторых фаз подтравливали в 75%-м водном растворе фосфорной кислоты. Углерод напыляли на установке ВУП-2к в вакууме. Толщина угольной пленки составляла приблизительно 100 нм. Для анализа выделений вторых фаз использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр "Luk Systems-860".

### **Влияния отжига на структуру меди МВЭ и ММВ**

Анализ структуры исходных слитков чистой и микролегированной меди электроно-лучевой плавки показывает, что добавки в медь малого количества иттрия приводят к значительному измельчению структуры слитка, к снижению дендритной ликвации и очистке меди от ряда сопутствующих примесей (табл. 1). Средний размер зерна в центральной части слитка микролегированной меди в три раза меньше, чем у литой чистой меди МВЭ.

Известно, что при всех видах пластической деформации (прокатка, волочение, прессовка) в материале создается текстура - преобладание определенных кристаллографических плоскостей и осей в направлении деформации. При последующем отжиге деформированного материала рекристаллизованные зерна также имеют преимущественную ориентацию (текстуру), которая может быть более выраженной, чем текстура деформации. Текстура отжига возникает в результате полигонизации, первичной и вторичной рекристаллизации.

Металлы и сплавы с ГЦК решеткой после прокатки имеют простую главную текстуру прокатки:  $\{110\} \langle 112 \rangle$ , т.е. плоскости  $\{110\}$  и направления  $\langle 112 \rangle$  располагаются соответственно параллельно плоскости прокатки и вдоль направления прокатки [7]. В меди при холодной прокатке эта текстура сопровождается возникновением уже при небольших деформациях второй текстуры, которая при больших деформациях приближается к системе  $\{112\} \langle 111 \rangle$ . Как видно из рис.1,2, после прокатки вырезанных из слитков темплетов чистой и микролегированной меди наблюдается сильная текстура прокатки. Во всех случаях сечения вытянутых вдоль прокатки зерен у микролегированной меди существенно меньше, чем у чистой меди.

С целью выяснения влияния отжига на структуру деформированной прокаткой до 40-90% меди образцы по частями отжигались в течение одного часа в вакууме при температурах 150-700°C с последующим охлаждением со скоростью 70° в минуту. Metalлографические исследования показали, что у меди МВЭ отжиг при 150°C приводит к появлению на общем фоне тонковолокнистой деформированной структуры зародышей новых зерен. Отжиг при 200-250°C сопровождается протеканием первичной рекристаллизации. Объем деформированных волокон полностью заполняется новыми мелкими зернами. При этом зеренная текстура прокатки сохраняется. Отжиг при 300°C полностью завершает первичную рекристаллизацию и приводит к началу собирательной рекристаллизации.

Формируется неравновесная структура с зернами, вытянутыми вдоль направления прокатки. При температурах отжига 400-450°C завершается собирательная рекристаллизация. Создавшаяся при этом структура еще сохраняет "наследственность" ориентации зерен. Отжиг при 500-600°C формирует неравновесную разнотернистую структуру. Это связано с тем, что завершается процесс собирательной рекристаллизации и начинается вторичная рекристаллизация. За счет вторичной рекристаллизации при более высоких температурах отжига создается крупнозернистая структура с большим количеством двойников (рис. 1).

Для образцов меди ММВ, отожженных при 150°C в течение одного часа, характерна тонковолокнистая деформированная структура. Лишь в некоторых волокнах обнаруживаются зародыши новых зерен. В процессе отжига при 250-300°C у меди с 0,01% Y в основном завершается первичная рекристаллизация. Для образцов меди ММВ с содержанием иттрия до 0,02% процесс первичной рекристаллизации завершается в процессе отжига при 400°C. Процесс собирательной рекристаллизации для холоднопрокатанной меди с 0,01% Y происходит при температурах отжига 400-450°C., а для меди с 0,02% Y при температурах 500-600°C. Отжиг при температурах выше 500°C для меди с 0,01% иттрия и выше 600°C для меди с 0,02% иттрия сопровождается протеканием процесса вторичной рекристаллизации. Средний размер зерен образцов меди ММВ после отжига при температурах 500-650°C в 1,5-2 раза меньше чем у образцов нелегированной меди, отожженной в аналогичных условиях (рис. 1).

Наблюдаемое повышение температуры рекристаллизации меди с добавками иттрия хорошо согласуется с данными других авторов [8-11]. Влияние малых добавок примеси на температуру и интенсивность ее протекания тем сильнее, чем больше разница атомных радиусов добавки и основы и чем меньше их растворимость. Этим условиям хорошо отвечает большинство редких и редкоземельных элементов. В нашем случае для сплава медь-итрий величина размерного несоответствия составляет 0,053 нм, а его растворимость в меди сильно ограничена (менее 0,05% вес. [9]).

Рентгеноструктурный анализ лент меди показал, что кристаллическая текстура холоднокатанной меди МВЭ и ММВ до 90% приближается к системе {112} <111>, ей сопутствуют следы системы {100} <001>. После изотермического отжига образцов при температуре 600°C в плоском прокате формируется текстура куба: {100} <001>.

### **Изменение структуры меди при ускоренном нагреве**

С целью выяснения возможности сокращения процесса отжига деформированных слитков меди исследовалось влияние скоростного неизотермического отжига на структуру. Это связано с тем, что представления о закономерностях изменения структуры при изотермическом отжиге нельзя механически переносить на процессы структурных изменений в условиях неизотермического нагрева при непрерывном повышении температуры. Считается, что при ускоренном нагреве происходит более интенсивное зарождение и быстрый рост центров кристаллизации. При этом уменьшается роль примесей и подавляется процесс возврата. Высокая свободная объемная энергия металла, накопленная при деформации, сохраняется до высоких температур. По этой причине сам процесс рекристаллизации развивается с большой скоростью. На рис.2 представлена микроструктура деформированных до 60% образцов чистой и микролегированной меди в исходном состоянии и после нагрева в течение одной минуты до 800, 900 и 1050°C. Анализ структурных изменений при скоростном нагреве показал возможность достижения равновесной мелкозернистой структуры (с размером зерна 15-30 мкм) при нагреве до 1050°C течение 30 секунд для чистой меди и в течение 60 секунд для микролегированной меди.

## Особенности тонкой структуры меди МВЭ и ММВ

Электронномикроскопические исследования отожженной в течение одного часа при 520°C меди МВЭ показали, что основными элементами субструктуры являются линейные дислокации, двойники и частицы выделений второй фазы (рис.3). Плотность дислокаций в матрице зерен невысокая и составляет  $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Использование критерия погасания  $\vec{G} \cdot \vec{b} = 0$  в трех различных действующих рефлексах -  $1\bar{1}\bar{1}, 0\bar{2}\bar{2}$  и  $11\bar{2}$  позволило определить вектор Бюргера дислокаций -  $a/2[110]$ . Двойниковые прослойки располагаются под углом 30° к направлению [100]. Концентрация выделений второй фазы в меди МВЭ составляет  $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Микрорентгеноспектральный анализ показал, что основными выделениями являются сульфиды и фосфиды меди с примесями железа хрома и марганца (рис.4).

Легирование меди иттрием изменяет тонкую субструктуру материала. Изменяется локальное распределение компонентов дислокационной структуры и плотность дислокаций. Плотность в основном сгруппированных в скоплениях на плоскостях плотной упаковки {111} дислокаций повышается до  $10^8\text{-}10^9 \text{ см}^{-2}$  (рис.5). Кроме одиночных, характерных для меди фаз внедрения с концентрацией  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , наблюдаются мелкодисперсные выделения размером до 20 нм, идентифицировать которые затруднительно. У меди с добавками выше 0,02% иттрия выявляются более крупные выделения, в которых содержится иттрий (рис.4). Это непосредственно свидетельствует о рафинирующем действии иттрия. Наблюдающиеся в микролегированной меди большая плотность дефектов упаковки, расщепление дислокаций и уширение их изображения при аналогичных условиях контраста электронномикроскопического изображения дают основание считать, что введение иттрия в твердый раствор меди приводит к снижению энергии дефекта упаковки. Количественные оценки степени повышения энергии дефекта упаковки будут описаны позже.

## Электропроводность чистой и легированной меди

Величины электросопротивления образцов чистой и микролегированной меди определялись при 300°C и 4,2°K. Измерения проводились на образцах размером (0,3×2×80) мм<sup>3</sup>, вырезанных электроискровым методом из темплетов слитков. Предварительно образцы отжигались в вакууме при 520°C в течение одного часа. Скорость охлаждения образцов после отжига составляла примерно 70° в минуту.

Электросопротивление определялось с использованием четырехточечной методики на базе потенциометра Р-348. В таковой цепи образца использовали стабильный источник питания П-138. Максимальная чувствительность электросопротивления составляла  $2 \cdot 10^{-9}$  Ом.

В табл.2 приведены результаты измерений  $\rho_{300}$  и относительного остаточного электросопротивления  $\rho_{300}/\rho_{4,2}$  для образцов трех партий. Видно, что существует соответствующий разброс значений электрических свойств у образцов чистой и микролегированной меди. Однако, хотя и повышаются нижние значения относительного электросопротивления  $\rho_{300}/\rho_{4,2}$  микролегированной меди, для практического использования очень важным фактором является существенное снижение интервала разброса величины ее электросопротивления. Малое изменение величины электросопротивления микролегированной меди по сравнению с чистой также свидетельствует о рафинирующем действии иттрия.

Таблица 2.

Значения удельного и относительного остаточного электросопротивления  
 меди МВЭ и ММВ

Тип меди	$\rho_{300} \text{ Ом}\cdot\text{м}\times 10^9$	$\gamma = \rho_{300} / \rho_{4,2}$
МВЭ	16,86-17,61	80-375
ММВ(0,01% Y)	16,90-17,43	155-240
ММВ(0,02% Y)	16,93-17,52	160-262

### Выводы

1. Микролегирование меди иттрием существенно измельчает структуру, снижает дендритную ликвацию и вредное влияние легкоплавких примесей, приводит к дополнительной очистке матрицы и границ зерен от сопутствующих элементов.
2. Текстура холоднокатанной чистой и микролегированной меди примерно до 90% приближается к системе  $\{112\} \langle 111 \rangle$ . После отжига в температурной области вторичной рекристаллизации в плоском прокате формируется текстура куба:  $\{100\} \langle 001 \rangle$ .
3. При отжиге деформированных чистой и микролегированной меди процесс первичной рекристаллизации завершается соответственно при  $300^\circ$  и  $400^\circ\text{C}$ , а процесс собирательной рекристаллизации соответственно при  $400^\circ$  и  $600^\circ\text{C}$ .
4. При изотермических и скоростных отжиге и нагревах в меди с добавками иттрия достигается более однородная мелкозернистая структура, чем у исходной чистой меди.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Горынин И.В., Глухих В.А., Рыбин В.В. и др. Конструкционные материалы первой стенки, blankets и дивертора, разрабатываемых в России в обеспечение проектирования ИТЭР. Труды 2 Международной конференции "Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов". -Ч.1. -СПб., 1992. -С. 4-34.
2. Butterworth G.J., Forty C.V.A. A survey of the properties of copper alloys for use as fusion reactor materials. J. Nucl. Mater., 189. 1992. -P. 237-276.
3. Елесина О.П., Селиванова М.В. Роль кальция и РЗЭ в формировании структуры и свойств стали. Обзорная информация. Сер.: Металловедение и термическая обработка. -М., 1985. -27 с.
4. Воронцова Л.М., Селезнев Л.П. Влияние РЗМ на свойства проводниковой меди//МиТОМ, -1977. -№ 3. -С. 41-44.
5. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М. Влияние РЗЭ на радиационную стойкость материалов. Труды Международной конференции по радиационному материаловедению (Алушта-1990). -Т.2. -Харьков: ХФТИ, 1990. -С. 45-57.
6. Катаев Р.С., Тронь А.С., Шевченко С.В., Неклюдов И.М. и др. Сплав на основе меди. Бюл. № 7. 10.03.95.
7. Хоникомб Г. Пластическая деформация металлов. -М.: Мир, 1972. -408 с.
8. Червяков В.В., Соколова Г.К. Влияние малых добавок различных элементов на температуру рекристаллизации сплавов медь-серебро. Труды ИЯФ АН Каз.ССР, 1969. -Т.9. -С. 52.
9. Федорова В.Н., Журба А.А. Влияние иттрия на свойства меди//Изв. АН СССР Металлы. -1975. -№ 1. -С. 166-169.
10. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. -М.: Металлургия, 1978. -576 с.
11. Lucei A. Solute effect on recrystallization of pure copper/Scr. Met. 1981. -V. 15. -№ 10. -P. 1127-1130.

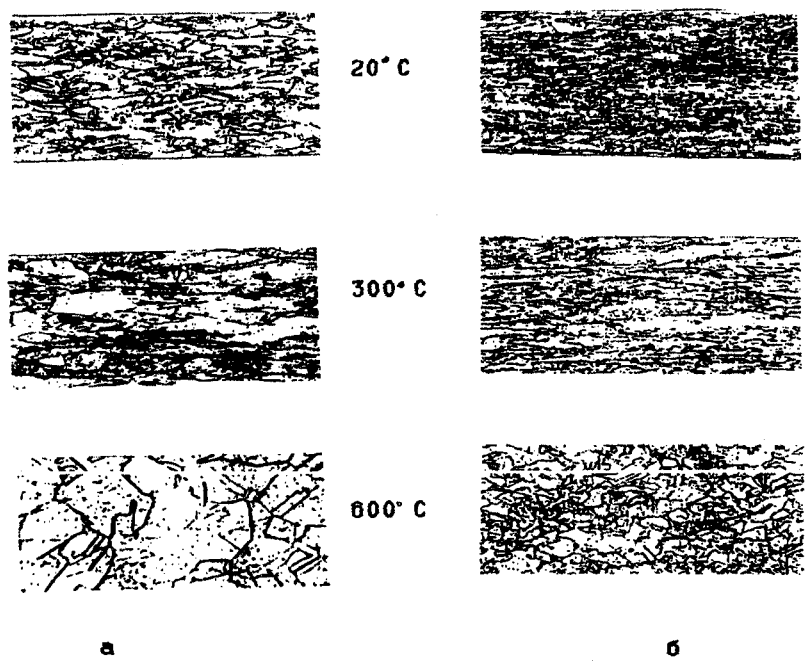


Рис.1. Влияние температуры отжига (1 час) на микроструктуру деформированной на 50% меди МВЭ (а) и ММВ (б) (×200).

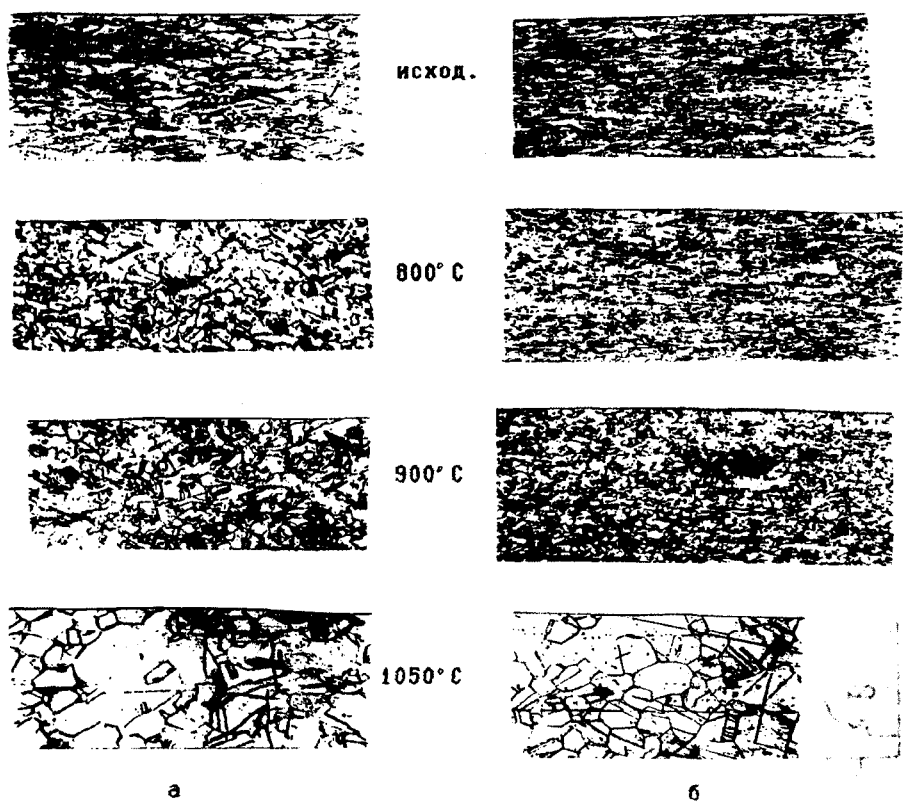


Рис.2. Микроструктура лент меди МВЭ (а) и ММВ (б) в исходном состоянии и после нагрева в течение 60 сек. до 800°, 900° и 1050°С.



Рис.3. Фрагменты типичных электронномикроскопических снимков субструктуры меди МВЭ: а - выделения, границы зерен, двойники ( $\times 21000$ ); б - малоугловая граница и закрепленные примесями дислокации в матрице ( $\times 132000$ ).

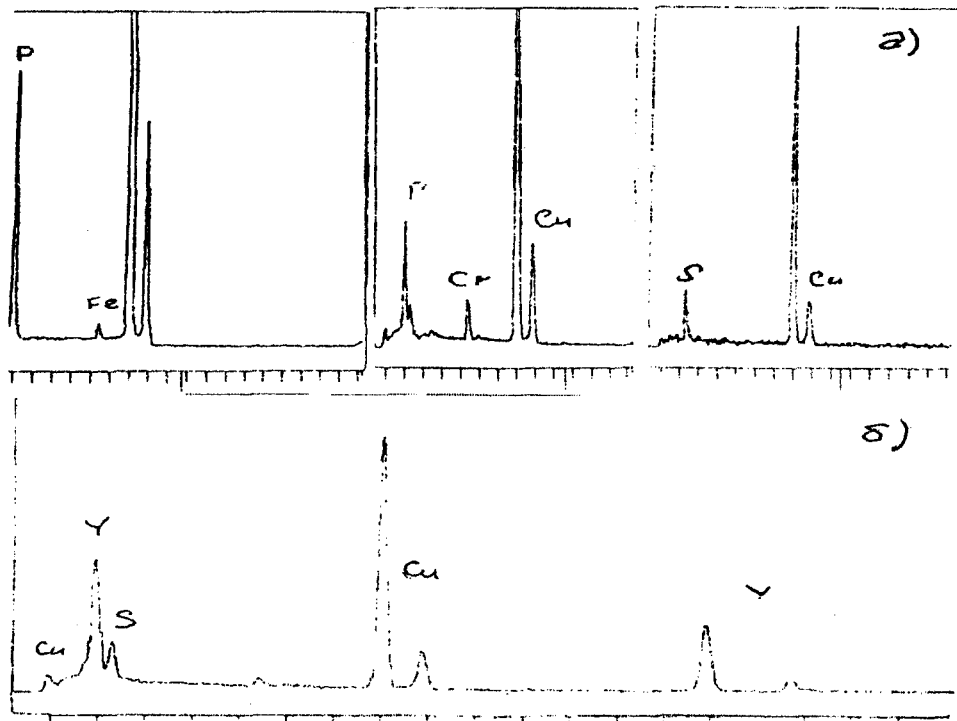


Рис.4. Рентгеновские спектры от сульфидов и фосфидов меди в чистой (а) и микролегированной (б) меди.

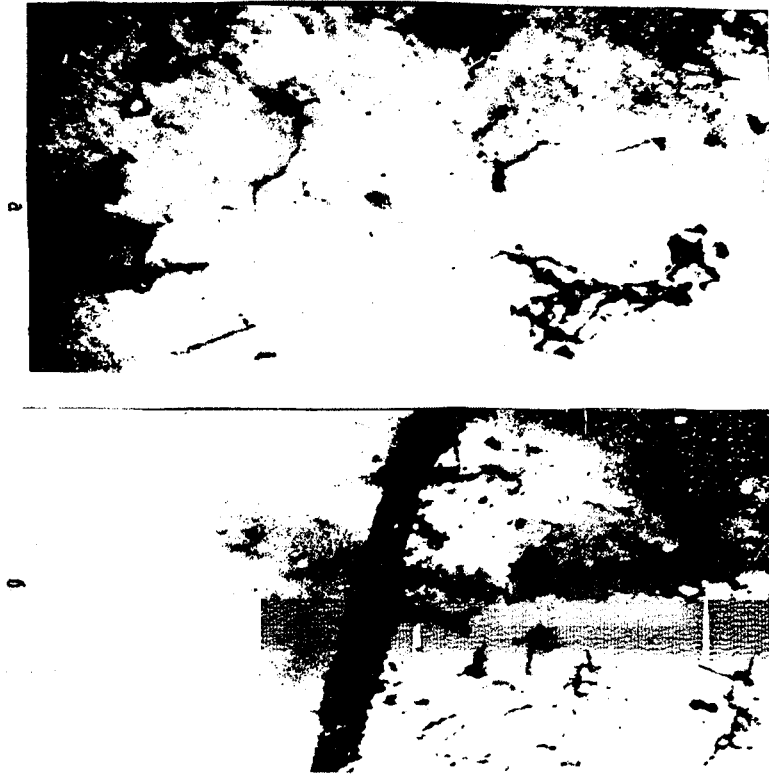


Рис.5. дислокации и мелкодисперсные выделения в микролегированной меди ( $\times 100000$ ).