

ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ В ТЕКСТУРОВАННЫХ ТОНКИХ ЛЕНТАХ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ

© 2019

Т.Р. Суаридзе, младший научный сотрудник

Ю.В. Хлебникова, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

Д.П. Родионов, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник

Л.Ю. Егорова, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

Ключевые слова: текстурованные ленты; бинарные медные сплавы; окисление; структура поверхности; комплексные оксиды.

Аннотация: В настоящей работе проведено исследование развития процесса окисления в ряде бинарных медных сплавов (Cu – 40 % Ni, Cu – 30 % Ni, Cu – 1,6 % Fe, Cu – 0,4 % Cr). Определены преимущественные места зарождения очагов коррозии на поверхности текстурованных лент-подложек из сплавов Cu–Me (где Me=Ni, Cr, Fe) после отжига в окислительной атмосфере в течение 5, 30 и 250 мин при температуре 700 °С. Установлено, что окисление поверхности тонких лент из сплавов Cu – 0,4 % Cr и Cu – 1,6 % Fe происходит не однородно, в отличие от сплавов Cu – 40 % Ni и Cu – 30 % Ni. Более интенсивно очаги коррозии формируются на выделившихся частицах легирующего элемента – чистого хрома или железа, обладающих ОЦК-решеткой.

Обнаружено, что оксидная пленка, сформировавшаяся в результате длительного отжига, в сплавах Cu–Cr и Cu–Fe имеет большую толщину в области границ зерен. По данным рентгеноспектрального микроанализа, в спектрах, снятых с границ, регистрируется большее содержание кислорода, чем в центральной зоне зерна.

Показано, что в текстурованных лентах из сплавов Cu–Cr и Cu–Fe в процессе кратковременного отжига (700 °С, 5 и 30 мин) происходит не только окисление поверхности, но и внутреннее окисление лент. В результате электронно-дифракционного анализа было установлено, что в процессе окисления на частицах легирующего элемента при отжиге образуется слой комплексного оксида типа шпинели CuMe_2O_4 (Me=Cr, Fe), в медной матрице при этом происходит выделение дисперсных оксидов меди, преимущественно Cu_2O с незначительной долей CuO .

ВВЕДЕНИЕ

В ряде случаев при выполнении совокупности технологических приемов в ГЦК-сплавах на медной или никелевой основе возможно формирование острой биаксиальной кубической текстуры $\{100\} \langle 100 \rangle$ [1; 2]. Использование бинарных сплавов Cu–Me при создании текстурованных лент-подложек, полученных путем холодной деформации с высокими степенями обжатия и рекристаллизационного отжига, для последующего осаждения на них высокотемпературных сверхпроводников (далее – ВТСП) нацелено прежде всего на повышение механических свойств металлических лент при сохранении немагнитных характеристик и острой биаксиальной текстуры, присущих лентам-подложкам из чистой меди [3–5]. Согласно [6–8], добавка железа в медь способствует увеличению прочностных характеристик лент более чем в 2 раза по сравнению с медными лентами, а никеля – более чем в 3 раза [9–11]. Упрочнение медно-го сплава за счет легирования такими металлами, как Ni, Fe и Cr, позволяет в дальнейшем уменьшить вес всей конструкции ВТСП-провода. Вместе с тем, следует отметить, что сплавы Cu–Cr и Cu–Ni также обладают высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью [12; 13].

Поскольку протяженные ленты-подложки в дальнейшем планируется применять в технологии изготовления высокотемпературных сверхпроводящих проводов 2-го поколения (2G HTSC) необходимо, чтобы ленты из бинарных медных сплавов не уступали по своим характеристиками медным лентам. Помимо совершенной кубической текстуры, немагнитности при 77 К (рабочая температура ВТСП) и высоких прочностных свойств, спла-

вы Cu–Me должны обладать еще и достаточной стойкостью к окислению при температурах нанесения эпитаксиальных слоев, которые, в свою очередь, варьируются в зависимости от химического состава и желаемой толщины функционального слоя. Однако зачастую температура нанесения буферных и сверхпроводящих слоев составляет 600–700 °С [14–16]. В частности, в работе [17] температура роста слоев достигала 760 °С.

В настоящее время в литературе имеются немногочисленные данные об исследовании процесса коррозии в текстурованных лентах-подложках. В работе [2] обобщены данные для сплавов на основе никеля. Авторами [18] были проведены термогравиметрические исследования тонких лент из медных сплавов, в результате которых было установлено, что медно-никелевые сплавы обладают более высокой стойкостью к окислению, чем чистая медь и сплавы Cu–Fe и Cu–Cr, что согласуется с данными работ [12; 19; 20], полученными в результате испытаний массивных образцов. В связи с этим представляет интерес более подробно изучить процесс коррозии в тонких лентах из бинарных медных сплавов, толщина которых составляет 80–100 мкм. К тому же, согласно [19], высокотемпературный нагрев сплавов на основе Cu способствует не только окислению поверхности, но также под слоем окислы на некоторую толщину в зависимости от условий (времени и температуры нагрева) происходит внутреннее окисление, что особенно опасно для изделий с малой толщиной. В тонких металлических лентах процесс внутреннего окисления может привести к падению прочностных свойств подложек ввиду перехода легирующего элемента, находящегося в твердом растворе, в оксиды.

Цель работы – исследование развития процесса окисления в тонких текстурованных лентах из сплавов Cu–Me (где Me=Ni, Fe, Cr) на различных стадиях отжига в окислительной атмосфере при 700 °С.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе для исследований были выплавлены медь и бинарные медные сплавы следующих составов (вес.%): Cu – 40 % Ni, Cu – 30 % Ni, Cu – 1,6 % Fe, Cu – 0,4 % Cr. Выплавка сплавов системы Cu–Me проводилась с использованием меди марки М0 (чистота 99,95 %) и никеля (чистота 99,99 %), чистота таких легирующих элементов, как железо и хром, составляла не менее 99,93 %.

Технология создания тонких металлических лент, где детально описаны все операции по выплавке лабораторных сплавов, холодной деформации прокаткой заготовок, рекристаллизационным отжигом лент с целью формирования текстуры рекристаллизации, опубликована в работах [8; 10]. Наиболее острая кубическая текстура на поверхности тонких лент, в которой доля зерен с ориентацией $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ составляла не менее 95 %, формировалась в результате текстурообразующего отжига, проведенного при температурах 700–850 °С для сплавов Cu – 1,6 % Fe, Cu – 0,4 % Cr, и 1050–1100 °С для сплавов Cu – (30–40 %) Ni (таблица 1). Длительность отжига составляла 1 ч. Далее, текстурованные ленты-подложки были дополнительно отожжены при 700 °С в течение 5, 30 и 250 мин в окислительной атмосфере, с целью выявления на поверхности сплавов преимущественных мест зарождения очагов коррозии.

Анализ микроструктуры поверхности образцов был проведен с помощью сканирующих и просвечивающих электронных микроскопов: Phenom XL, FEI Quanta-200, JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ, и Tescan G² 30 Twin, CM-30 Philips при ускоряющем напряжении 300 кВ. Тонкие фольги для исследований на просвет были изготовлены по стандартным методикам в реактиве «Ленуара».

Оценка содержания кислорода и легирующих элементов на поверхности лент на различных стадиях окисления была произведена при помощи спектрометра EDAX на электронных микроскопах Phenom XL и FEI Quanta-200.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Структура поверхности текстурованных лент-подложек до окисления. Изображение структуры поверхности текстурованных лент-подложек из меди и бинарных медных сплавов представлено на рис. 1. Как можно видеть из рис. 1 а и 1 б, на поверхности лент из чистой меди и медно-никелевых сплавов формируется однородная структура с небольшим количеством двойников. Размер сформировавшихся зерен в медной ленте составлял $d_{\text{ср}} \sim 30 \pm 2$ мкм, а у сплавов Cu – 40 % Ni и Cu – 30 % Ni величина зерен имела несколько большее значение – от 50–90 мкм, что связано с применением более высокой температуры рекристаллизационного отжига для медно-никелевых сплавов.

Исследование текстурованных лент-подложек из двойных сплавов Cu–Fe и Cu–Cr показало, что в структуре данных сплавов в направлении прокатки наблюдается вытянутость зерен (рис. 1 в, 1 г). Это обусловлено выделением дисперсных частиц – чистого железа и хрома соответственно. Отметим, что выделившиеся включения, обладающие ОЦК-решеткой, были распределены равномерно по всей медной матрице, как по границам, так и внутри зерен. Их размер в сплаве Cu – 1,6 % Fe составлял 50–200 нм [8], а в сплаве Cu – 0,4 % Cr – 20–100 нм [10]. В качестве примера на рис. 2 изображена структура сплава Cu – 1,6 % Fe после текстурообразующего отжига при 850 °С, 1 ч и представлены результаты энергодисперсионного микроанализа, снятые с частицы легирующего элемента и участка матрицы.

Структура поверхности тонких лент после окисления. Поскольку основная цель настоящей работы заключалась в исследовании развития процесса окисления в тонких лентах, для ее достижения необходимо было определить области преимущественных мест зарождения очагов коррозии. Для этого с использованием микрорентгеноспектрального анализа определялось содержание кислорода и легирующих элементов на поверхности образцов на различных этапах окисления, т. е. после отжигов в течение 5, 30 и 250 мин при 700 °С. Следует отметить, что до проведения дополнительных отжигов на поверхности всех образцов, по данным микроанализа, наличие кислорода не было обнаружено.

На рис. 3 изображена структура поверхности образцов из чистой меди и сплава Cu – 40 % Ni после отжига,

Таблица 1. Химический состав, температура начала первичной рекристаллизации, предел текучести при 20 °С и параметры текстуры отожженных лент из меди и бинарных сплавов Cu–Me [8; 10]

Состав сплава, вес. %	Температура начала рекристаллизации, °С	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа*	Параметры текстуры после рекристаллизационного отжига	
			Температура оптимального отжига, °С	Доля кубической составляющей в текстуре отжига, %
Cu	200	25	600	95
Cu – 0,4 Cr	330	65	700	95
Cu – 1,6 Fe	260	78	850	98
Cu – 30 Ni	520	80	1050	96
Cu – 40 Ni	535	82	1100	99

* Приведено среднее значение по результатам измерений не менее трех образцов.

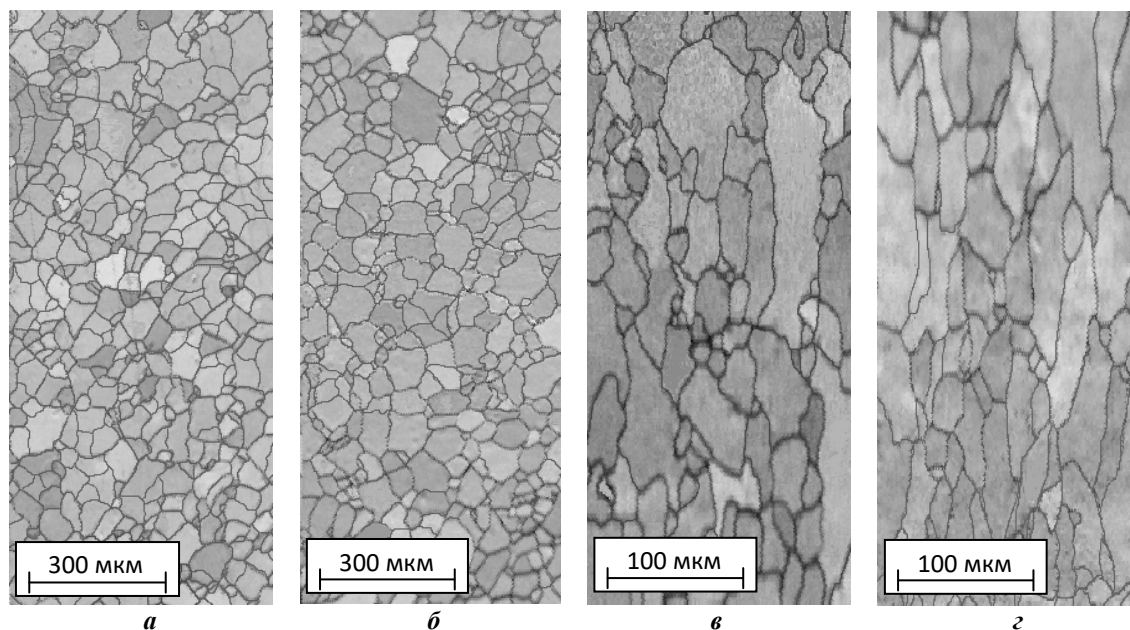


Рис. 1. Структура поверхности лент-подложек из чистой меди (**а**) и сплавов Cu–Me: **б** – Cu – 30 % Ni; **в** – Cu – 0,4 % Cr; **г** – Cu – 1,6 % Fe

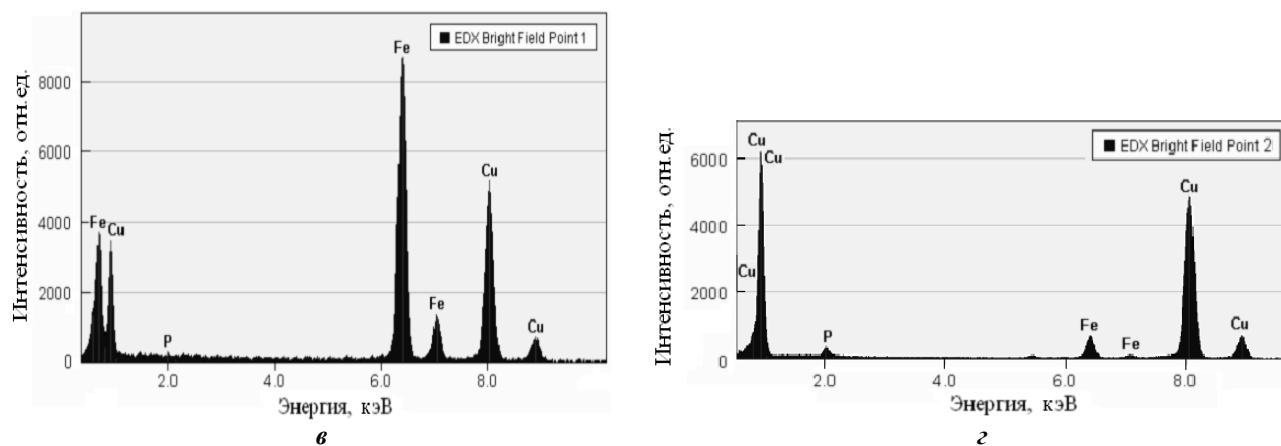
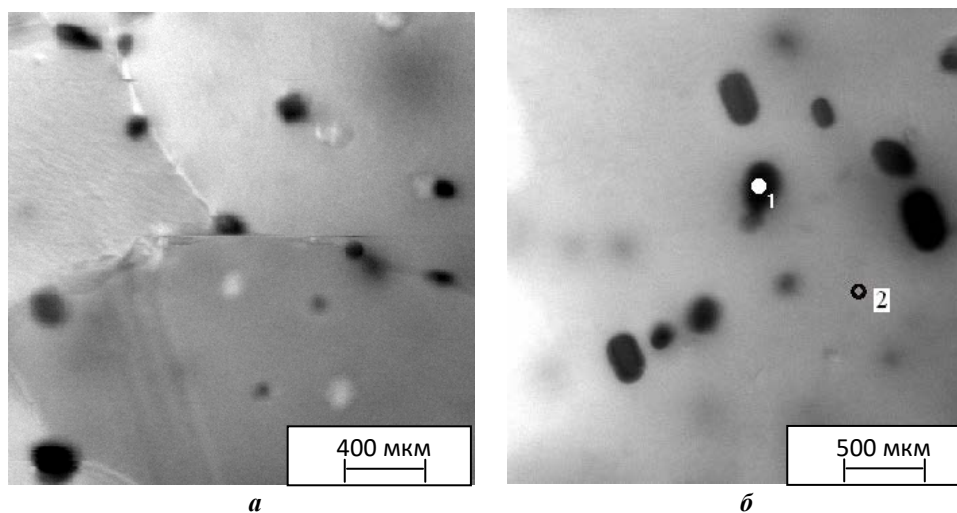


Рис. 2. Микроструктура ленты из сплава Cu – 1,6 % Fe после текстурообразующего отжига при 850 °С, 1 ч:
а – характер распределения дисперсных частиц в структуре ленты;
б – участки съемки спектров; **в** – спектр, снятый с частицы (точка 1);
г – спектр, снятый с матрицы (точка 2)

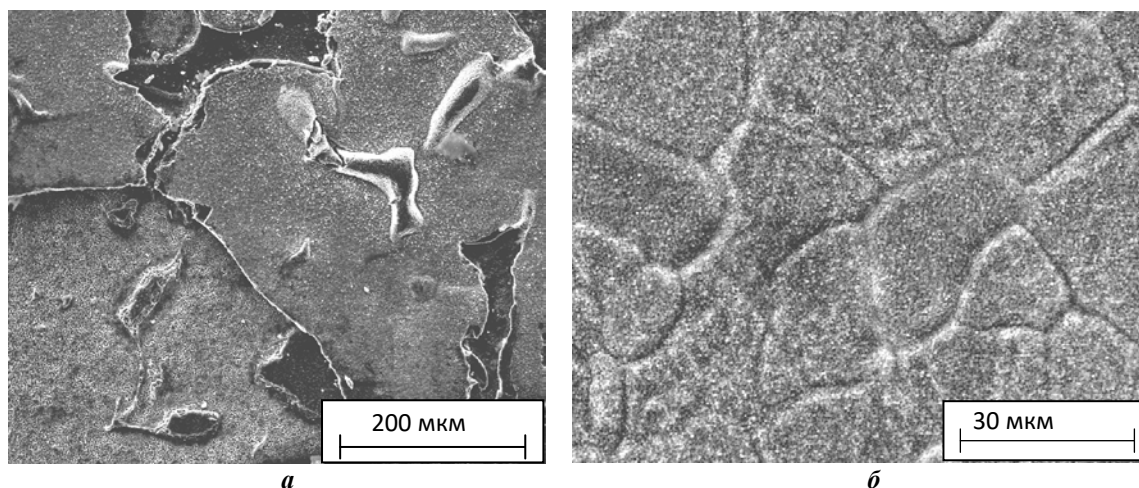


Рис. 3. Электронные микрофотографии окисленной поверхности лент из чистой меди (а) и бинарного сплава Cu – 40 % Ni (б) после отжига в течение 250 мин при 700 °С

проводившегося в течение 250 мин при 700 °С. Дополнительный отжиг способствовал формированию на поверхности медной ленты плотного оксидного слоя с множеством трещин, по своему составу близкого к Cu_2O (рис. 3 а). Исследование структуры после изотермической выдержки в течение 30 мин при 700 °С показало, что образовавшаяся в результате отжига оксидная пленка была более тонкой и содержание кислорода в ней варьировалось от 17 до 23 ат. %. На самых ранних стадиях окисления (5 мин при 700 °С) было определено, что процесс коррозии шел равномерно по всей поверхности образца из медной ленты.

Исследование окисленной поверхности лент-подложек из медно-никелевых сплавов показало, что на начальных стадиях окисления наблюдалось такое же однородное изменение поверхности образцов, как и в медной ленте. Ярко выраженных оксидных очагов в структуре сплавов Cu – 40 % Ni и Cu – 30 % Ni не было обнаружено. Следует отметить, что процесс окисления в медно-никелевых сплавах проходил значительно медленнее, чем в образцах из чистой меди. На рис. 3 б видно, что даже после отжига при 700 °С в течение 250 мин сквозь сформировавшуюся оксидную пленку на поверхности тонких лент из сплавов Cu–Ni просматривались границы зерен.

Еще больший интерес представляло исследование развития процесса окисления в медных лентах с добавками Fe и Cr. После отжига образцов в окислительной атмосфере в течение 30 мин при 700 °С было обнаружено, что образование оксидов на поверхности шло неоднородно, как это было в чистой меди и сплавах Cu–Ni, а более интенсивно на выделившихся включениях – чистого железа и хрома соответственно. Анализ структуры сплавов Cu–Fe и Cu–Cr на более поздних стадиях окисления показал, что со временем отдельные очаги коррозии растут и постепенно формируются в общую оксидную пленку.

Заметим, что образовавшаяся в результате длительного отжига (выдержка 250 мин при 700 °С) пленка имела большую толщину в области границ зерен (рис. 4). Исходя из данных рентгеноспектрального микроанализа,

в спектрах, снятых с центральной зоны зерна, было зафиксировано меньшее содержание кислорода, чем в спектрах, снятых с границ зерен, к тому же регистрировалось повышенное содержание легирующего элемента, по сравнению со средним его содержанием в сплавах (рис. 4 б, 4 в). В медно-никелевых сплавах при этом не наблюдалось различий в окислении тела и границ зерна.

Внутреннее окисление в лентах-подложках их сплавов Cu – 0,4 % Cr и Cu – 1,6 % Fe. За счет диффузии кислорода вглубь металла ленты в процессе отжига и избирательного окисления легирующего элемента возможно образование оксидного слоя на выделившихся включениях по всей толщине тонких лент из сплавов Cu–Fe и Cu–Cr, а также дисперсных оксидных частиц в медной матрице, обладающей ГЦК-решеткой.

В результате электронно-микроскопического исследования структуры лент-подложек из сплавов Cu – 0,4 % Cr и Cu – 1,6 % Fe после отжига в течение 5 мин при 700 °С были обнаружены многочисленные оксидные выделения разных составов, большая часть из которых имела четкую кристаллографическую огранку. Размер наиболее крупных частиц в сплаве Cu – 0,4 % Cr достигал 0,3 мкм, а в сплаве Cu–Fe – 0,5 мкм.

При анализе структуры ленты из сплава Cu – 0,4 % Cr после отжига в течение 30 мин на темнопольных и светлопольных изображениях не наблюдалось заметного контраста центральной и периферийной зон частиц, как это было на самых ранних стадиях окисления (рис. 5, рис. 6). Согласно полученным данным, на электронно-дифракционных картинах были обнаружены рефлексы типа (113), (022), (115), (135), (224), (355) и (260), относящиеся к решетке комплексного оксида CuCr_2O_4 с осью зоны $[\bar{1}5\ 54]$. Темнопольное изображение, представленное на рис. 5 б, было получено в рефлексе $g_1=026$ оксида CuCr_2O_4 (на электронограмме показан стрелкой). Помимо комплексного оксида типа шпинели, имеющего четкую кристаллографическую огранку, в медной матрице также обнаружены дисперсные частицы закиси меди (Cu_2O) и оксидов меди (CuO) (рис. 5 а, 6 а). Одна из частиц оксида CuO , которая находится в отражающем положении, представлена на

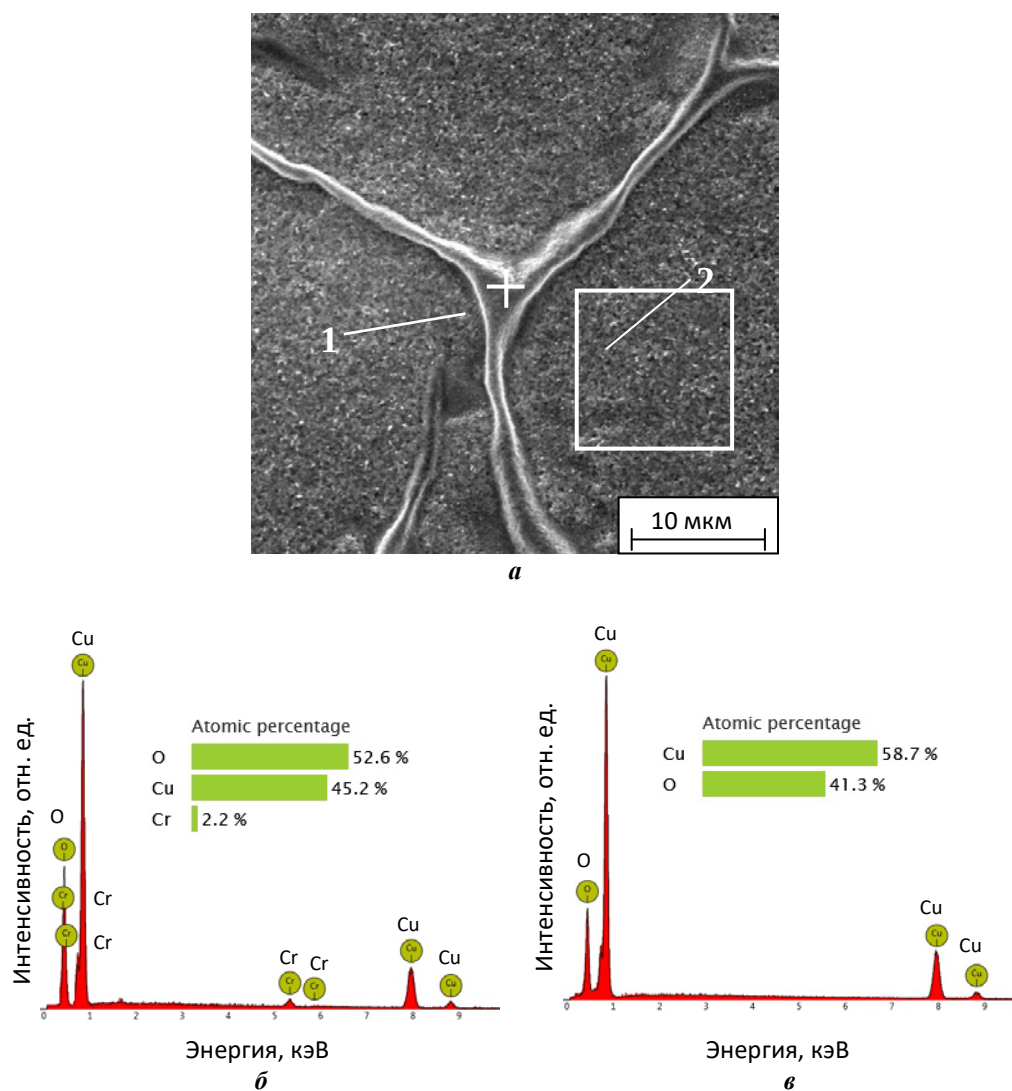


Рис. 4. Электронная микрофотография окисленной поверхности ленты из сплава Cu – 0,4 % Cr (а) и результаты микрорентгеноспектрального анализа с границы зерна (б) и участка в центре зерна (в)

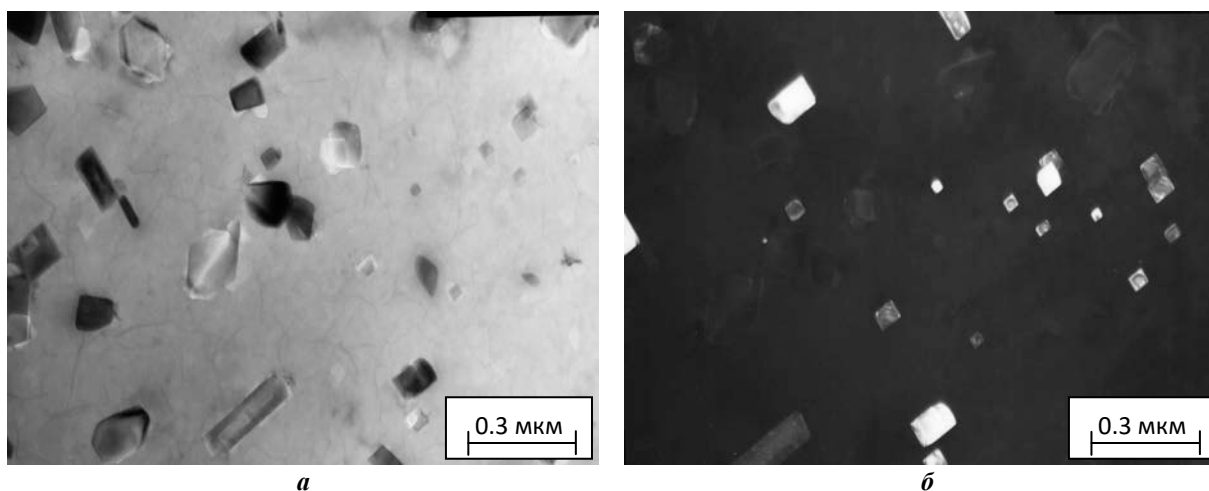
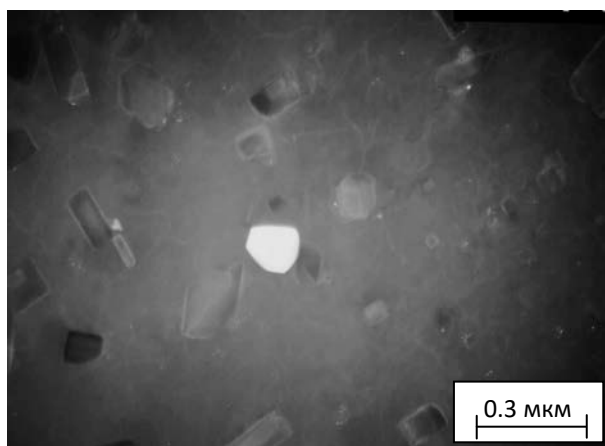
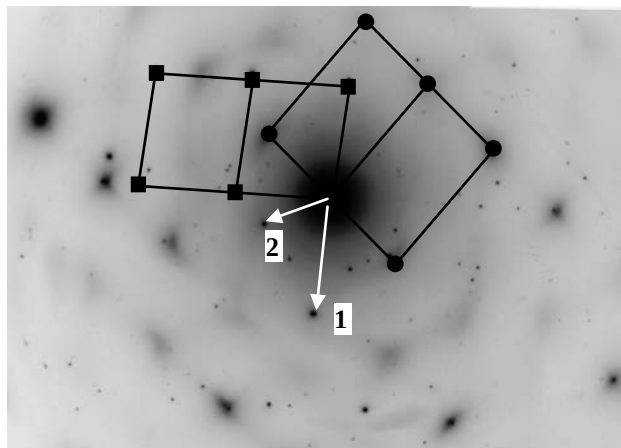


Рис. 5. Структура ленты из сплава Cu – 0,4 % Cr после отжига в течение 30 мин при 700 °C:
а – светловое изображение;
б – темнопольное изображение в рефлексе типа $g_1=026$ комплексного оксида CuCr_2O_4 ;



а



б

Рис. 6. Структура ленты из сплава Cu – 0,4 % Cr после отжига в течение 30 мин при 700 °C:

а – темнопольное изображение в рефлексе $g_2 = \bar{1}11$ окиси меди CuO;

б – электронно-дифракционная картина и схема расшифровки.

● – медная матрица с осью зоны $[11\bar{2}]$;

■ – комплексный оксид CuCr_2O_4 с осью зоны $[\bar{1}5\bar{5}4]$

рис. 6 а (темнопольное изображение получено в рефлексе $g_2 = \bar{1}11$, показан стрелкой на электронограмме рис. 6 б).

Исследование структуры текстурованных лент из сплава Cu – 1,6 % Fe после отжига в течение 5 мин при 700 °C показало, что образующиеся в процессе отжига оксиды повторяют кристаллографическую огранку частиц железа и по составу относятся к оксидам типа шпинели CuFe_2O_4 . На электронно-дифракционных картинах, кроме рефлексов, относящихся к медной матрице и комплексному оксиду, присутствуют также рефлексы записи меди Cu_2O .

По мере увеличения продолжительности дополнительного отжига до 30 мин в структуре ленты из бинарного сплава Cu–Fe происходят изменения, аналогичные тем, что наблюдались в сплаве Cu–Cr. Увеличение толщины комплексного оксида на частицах легирующего элемента приводит к исчезновению контраста центральной и периферийной зон частиц и отсутствию рефлексов на электронограммах, принадлежащих ОЦК-железу.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе работы показано, что процесс окисления в сплавах Cu–Ni идет равномерно по всей поверхности образцов, а в сплавах Cu–Fe и Cu–Cr на ранних стадиях более интенсивно на выделившихся включениях легирующего элемента, о чем свидетельствует регистрация более высоких значений содержания кислорода в спектрах, снятых с этих дисперсных включений.

Обнаружено, что в текстурованных лентах-подложках из бинарных сплавов Cu – 0,4 % Cr и Cu – 1,6 % Fe в процессе дополнительных отжигов происходит как окисление поверхности, так и внутреннее окисление тонких лент. Согласно данным электронно-дифракционного анализа, на частицах легирующего элемента при кратковременном отжиге (5 и 30 мин при 700 °C) образуется слой комплексного оксида типа шпинели CuMe_2O_4 (Me=Cr, Fe), в медной матрице при этом происходит

выделение дисперсных оксидов меди, преимущественно закиси меди Cu_2O с незначительной долей окиси меди CuO.

Структурные исследования были проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура», при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00309 мол.а.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / под ред. А. Гояла. М.: ЛКИ, 2009. 432 с.
2. Родионов Д.П., Гervasьева И.В., Хлебникова Ю.В. Текстурованные подложки из никелевых сплавов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 112 с.
3. Soubeyroux J.L., Bruzek C.E., Girard A., Jorda J.L. Thermal Treatments for Biaxially Textured Cu-Ni Alloys for YBCO Coated Conductors // IEEE Transaction on applied superconductivity. 2005. Vol. 15. № 2. P. 2687–2690.
4. 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 // Journal of Materials Science. 2013. Vol. 48. № 12. P. 4183–4190.
5. Girard A., Bruzek C. E., Jorda J.L., Ortega L., Soubeyroux J.L. Industrial Cu-Ni alloys for HTS coated conductor tape // Journal of Physics: Conference Series. 2006. Vol. 43. № 1. P. 341–343.
6. Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. Biaxially textured copper-iron alloys for coated conductors //

- Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. 2012. Vol. 209. № 5. P. 875–879.
7. 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*. 2006. Vol. 19. № 19. P. 85–95.
 8. Хлебникова Ю.В., Гervas'ева И.В., Суаридзе Т.Р., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю. Создание текстурованных лент-подложек из сплавов Cu–Fe для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // Письма в Журнал технической физики. 2014. Т. 40. № 19. С. 27–33.
 9. Chen X.P., Sun H.F., Chen D., Wang L.X., Liu Q. On recrystallization texture and magnetic property of Cu–Ni alloys // *Materials Characterization*. 2016. Vol. 121. P. 149–156.
 10. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Гervas'ева И.В., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. Совершенная кубическая текстура, структура и механические свойства лент-подложек из немагнитных сплавов на основе меди // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 3. С. 73–83.
 11. Varanasi C.V., Brunke L., Burke J., Maartense I., Padmaja N., Efstathiadis H., Chaney A., Barnes P.N. Biaxially textured constantan alloy (Cu 55 wt%, Ni 44 wt%, Mn 1 wt%) substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors // *Superconductor Science and Technology*. 2006. Vol. 19. № 9. P. 896–901.
 12. Смирягин А.П., Смирягин Н.А., Белова Л.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 488 с.
 13. Чембарисова Р.Г., Александров И.В., Ямилева А.М. Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 2. С. 192–201.
 14. 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. High $\{T_c\}$ YBCO superconductor deposited on biaxially textured Ni substrate. US Patent № 5,968,877. 1999.
 15. Norton D.P., Park C., Goyal A. Buffer architecture for biaxially textured structures and method of fabricating same. US Patent № 6,716,795. 2004.
 16. Paranthaman M., Goyal A., Kroeger D.M., List F.A. Method for making MgO buffer layers on rolled nickel or copper as superconductor substrates. US Patent № 6,468,591. 2002.
 17. Гараева М.Я., Черных И.А., Крылова Т.С., Шайнуров Р.И., Красноперов Е.П., Занавескин М.Л. Разработка подхода формирования эпитаксиальных структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -интерслоя- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с высокой токнесущей способностью // Письма в Журнал технической физики. 2014. Т. 40. № 20. С. 47–53.
 18. Хлебникова Ю.В., Суаридзе Т.Р., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю., Гervas'ева И.В., Гуляева Р.И. Антикоррозионные свойства текстурованных лент-подложек из бинарных сплавов на основе меди // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 10. С. 1030–1037.
 19. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
 20. Тихонов Б.С. Тяжелые цветные металлы. М.: Цветметинформация, 1999. 416 с.

REFERENCES

1. Goyal A., ed. *Second-Generation HTS Conductors*. Kluwer Academic Publisher, 2005. 348 p.
2. Rodionov D.P., Gervasyeva I.V., Khlebnikova Yu.V. *Teksturirovannye podlozhki iz nikelovykh splavov* [Textured nickel alloy substrates]. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 2012. 112 p.
3. Soubeyroux J.L., Bruzek C.E., Girard A., Jorda J.L. Thermal Treatments for Biaxially Textured Cu–Ni Alloys for YBCO Coated Conductors. *IEEE Transaction on applied superconductivity*, 2005, vol. 15, no. 2, pp. 2687–2690.
4. 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. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, no. 12. pp. 4183–4190.
5. Girard A., Bruzek C. E., Jorda J.L., Ortega L., Soubeyroux J.L. Industrial Cu–Ni alloys for HTS coated conductor tape. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, vol. 43, no. 1, pp. 341–343.
6. Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. Biaxially textured copper–iron alloys for coated conductors. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 2012, vol. 209, no. 5, pp. 875–879.
7. 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*, 2006, vol. 19, no. 19, pp. 85–95.
8. 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, pp. 841–844.
9. Chen X.P., Sun H.F., Chen D., Wang L.X., Liu Q. On recrystallization texture and magnetic property of Cu–Ni alloys. *Materials Characterization*, 2016, vol. 121, pp. 149–156.
10. 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, no. 3, pp. 389–399.
11. Varanasi C.V., Brunke L., Burke J., Maartense I., Padmaja N., Efstathiadis H., Chaney A., Barnes P.N. Biaxially textured constantan alloy (Cu 55 wt%, Ni 44 wt%, Mn 1 wt%) substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 2006, vol. 19, no. 9, pp. 896–901.
12. Smiryagin A.P., Smiryagin N.A., Belova L.V. *Proyshlennye cvetnye metally i splavy* [Industrial non-ferrous metals and alloys]. M.: Metallurgiya, 1974. 488 p.
13. Chembarisova R.G., Alexandrov I.V., Yamilova A.M. The Influence of Structural Factors on Strength and Electric Conductivity of Bulk Nanostructured Copper Alloys. *Technical Physics*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 162–170.
14. 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. High $\{T_c\}$ YBCO superconductor

- deposited on biaxially textured Ni substrate. US Patent № 5,968,877. 1999.
15. Norton D.P., Park C., Goyal A. *Buffer architecture for biaxially textured structures and method of fabricating same*. US Patent № 6,716,795. 2004.
 16. Paranthaman M., Goyal A., Kroeger D.M., List F.A. *Method for making MgO buffer layers on rolled nickel or copper as superconductor substrates*. US Patent № 6,468,591. 2002.
 17. Garaeva M.Ya., Chernykh I.A., Krylova T.S., Shainurov R.I., Krasnoperov E.P., Zhanaveskin M.L. Developing an approach based on the formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -interlayer- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ epitaxial structures with high current-carrying ability. *Technical Physics Letters*, 2014, vol. 20, no. 10, pp. 905–908.
 18. Khlebnikova Yu.V., Suaridze T.R., Rodionov D.P., Egorova L.Yu., Geras'eva I.V., Gulyaeva R.I. Anticorrosion properties of textured substrates made of copper-based binary alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 10, pp. 982–989.
 19. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med' i mednye splavy: otechestvennye i zarubezhnye marki* [Copper and copper alloys: domestic and foreign brands]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 336 p.
 20. Tihonov B.S. *Tyazhelye cvetnye metally* [Heavy non-ferrous metals]. Moscow, Tsvetmetinformatsiya Publ., 1999. 416 p.

THE OXIDATION PROCESS IN THE TEXTURED THIN TAPES OF BINARY COPPER-BASED ALLOYS

© 2019

T.R. Suaridze, junior researcher**Yu.V. Khlebnikova**, PhD (Engineering), leading researcher**D.P. Rodionov**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), chief researcher**L.Yu. Egorova**, PhD (Engineering), senior researcher*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)*

Keywords: textured tapes; binary copper alloys; oxidation; surface structure; complex oxides.

Abstract: In the present work, the authors studied the development of the oxidation process in some binary copper alloys (Cu – 40 % Ni, Cu – 30 % Ni, Cu – 1.6 % Fe, Cu – 0.4 % Cr). The authors determined the principal locations for the formation of corrosion centers on the surface of textured tape substrates of Cu–Me alloys (where Me=Ni, Cr, Fe) after annealing in an oxidizing atmosphere for 5, 30, and 250 min at the temperature of 700 °C. The study established that the oxidation of the surface of thin tapes of Cu – 0.4 % Cr and Cu – 1.6 % Fe alloys is not homogeneous, in contrast to the Cu – 40 % Ni and Cu – 30 % Ni alloys. The corrosion centers formed more intensively on the segregated particles of the alloying element – pure chromium or iron with a bcc lattice.

The study discovered that the oxide film formed as a result of prolonged annealing, in Cu–Cr and Cu–Fe alloys, has a greater thickness in the zone of grain boundaries. According to the X-ray spectrum analysis, in the spectra taken from the boundaries, the higher oxygen content is registered than in the central zone of a grain.

The study shows that in the textured tapes of Cu–Cr and Cu–Fe alloys, both the surface oxidation and internal oxidation of tapes occur in the process of short-term annealing (700 °C, 5 and 30 min). As a result of electron-diffraction analysis, the authors identified that, in the course of oxidation, a layer of complex spinel-type CuMe_2O_4 (Me=Cr, Fe) oxide appears on the alloying element particles during the annealing, and the dispersed copper oxides, mainly Cu_2O with a small quantity of CuO , are produced in the copper matrix.