

Научно-популярное эссе на тему работы «Влияние степени деформации и режима отжига на структуру и прочностные характеристики микрокомпозита Cu-7.7Nb», представленной И. Л. Дерягиной¹, Е. Н. Поповой¹, Е. Г. Валовой-Захаревской¹, Е. И. Патраковым¹, Н. Е. Хлебовой² и В. И. Панцырным² на конкурс «Достижения ИФМ 2023».

¹ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург;

²ООО «Нанозлектро», г. Москва.

© Ирина Дерягина

Зачем электрическим проводам высокая прочность?

Что такое электрический провод сейчас знает даже дошкольник. А школьник знает, что для электрического провода важно иметь высокую электропроводность, то есть обладать низким сопротивлением пробегу электронов по телу проводника. Чем ниже сопротивление провода, тем больший ток по нему можно передать без дополнительных потерь энергии, вызванных его нагревом при прохождении тока. А вот зачем электрическому проводу нужна ещё и высокая прочность? Ну не грузы же им поднимать!

Но, оказывается, есть целый ряд таких областей применения электрических проводов, в которых прочность тоже имеет значение! Да ещё какое! Возьмем самый обычный пример из жизни – зима, сильные морозы, метели и вьюги и, только представьте себе, что случится, если от порыва ветра или наледи из-за недостаточной прочности оборвется провод, и город или поселок останутся без электричества! А ведь на нашей планете есть такие места, где почти круглый год и злые ветры дуют, и суровые морозы трещат.

А теперь – примеры из области техники. Здесь речь пойдет о тех электрических устройствах, в которых провод подвергается высокой механической нагрузке, и поэтому для долговечной работы таким устройствам необходимы провода повышенной прочности. Например, контактные провода высокоскоростных электропоездов, в которых провод под действием высоких сил трения истирается и может разрушиться. А еще – обмоточные провода мощных электромагнитов, в которых при протекании тока возникают силы (силы Лоренца), стремящиеся разорвать кольцо провода, по которому течет ток. Эти силы столь велики, что, если прочность провода невысока, электромагнит может в какой-то момент разорваться на куски, несмотря на прочную конструкцию его корпуса. Так, при генерации электромагнитом магнитного поля 60 Тл, что в миллион раз больше, чем магнитное поле Земли, величина разрывных напряжений в обмоточных проводах превышает 1000 МПа [1], а при 100 Тл – 2200 МПа [2, 3]. Такие силы способны разорвать даже стальной трос диаметром более 10 см [4]. Поэтому без проводов повышенной прочности такой магнит не создать. Это были примеры из области крупномасштабной техники, но есть и другая область техники – та, где требуются не массивные, а наоборот – миниатюрные приборы, которые должны быть как можно более мелкими, легкими и при этом – надежными. Такие приборы нужны и в космической индустрии, и в авиации, и в робототехнике. В таких приборах для соединения отдельных электрических элементов используются очень тонкие провода, которые называют микропроводами. Толщина микропровода может быть близка к толщине человеческого волоса, а прочность (в пересчете на единицу площади сечения) – выше, чем у стального каната.

Ну вот теперь, хотя бы в общих чертах, мы разобрались с ответом на вопрос – в каких случаях электрическим проводам нужна высокая прочность. А дальше мы поговорим о том, из каких металлов они создаются и от каких элементов внутренней структуры зависит их прочность.

Одним из основных металлов, которые используются для создания электрических проводов, является медь. Не будем забывать о том, что главной задачей электрического провода является передача тока, а медь обладает низким электросопротивлением. При этом предел прочности на разрыв у меди составляет всего лишь – в зависимости от ее марки – от 240-260 МПа до 360-390 МПа [5]. Понятно, что эти значения прочности недостаточны для использования медных проводов в тех устройствах, о которых мы говорили ранее. Для повышения прочности медного провода используются специальные технологии, одной из которых является создание так называемых композиционных материалов. В этом случае к медной матрице провода добавляется некоторое количество другого металла, способного под действием деформации образовывать прочную связь между кристаллическими решетками этого металла и меди. Основной «фишкой» полученного композиционного провода является то, что его прочность превышает суммарную прочность его исходных компонентов. Существует несколько видов упрочняющих провод металлов, но безусловным фаворитом по высоким показателям прочности готового композита является ниобий. Так, самый мощный в мире электромагнит, создающий в импульсе поле силой 100 Тл, работает благодаря использованию в его катушках проводов из суперпрочного медь-ниобиевого (Cu-18Nb) композита.

Для изготовления медь-ниобиевых композитов применяется два основных метода – сборка-деформация и плавка-деформация. В каждом из них сначала создается исходная заготовка большого диаметра, которая далее подвергается многоступенчатым процессам выдавливания (экструзии) и волочения. В методе сборки-деформация исходная заготовка собирается в виде стопки стержней из меди и ниобия, помещенных в медную трубу. Во втором случае исходная заготовка получается методом совместной плавки меди и ниобия, и по завершении процесса плавки заготовка состоит из медной матрицы и включений ниобия, распределенных в меди подобно ветвям разросшегося дерева (по этой причине структуру включений называют дендритами). Ниобий – удивительный материал. В процессе волочения медь-ниобиевой заготовки ниобий превращается (трансформируется) в тонкие ленты, вытянутые вдоль оси провода в продольном направлении и причудливо огибающие зерна медной матрицы в поперечном сечении провода (рис. 1). Параметры кристаллических решеток меди и ниобия отличаются. Но при формировании композита на границе раздела между зернами меди и ниобия (или как принято говорить – на интерфейсе Cu/Nb) образуется особая связь между их кристаллическими решетками. В итоге, на медь-ниобиевом интерфейсе формируется такая межфазная граница, которую в кристаллографии называют полукогерентной. Не будем вдаваться в детали того, чем отличается полукогерентная граница от когерентной и некогерентной. Просто отметим, что образование полукогерентных границ между медной матрицей и ниобием является важным условием обеспечения высокой прочности Cu/Nb композита.

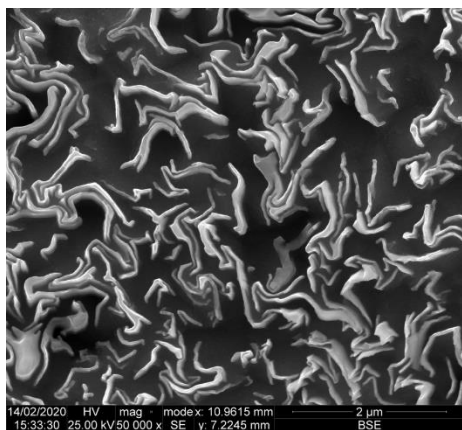


Рис. 1 – ниобиевые ленты (светлые включения) на фоне зерен медной матрицы в поперечном сечении Cu-7.7Nb композита, диаметром 1.5 мм. Изображение получено в сканирующем электронном микроскопе Inspect-F при увеличении 50 000.

Основным разработчиком таких высокопрочных композитов в России много лет являлось ОАО ВНИИ НМ, на базе которого впоследствии образовалось научно-производственное предприятие «Наноэлектро» (г. Москва), где была разработана, в частности, технология получения высокопрочных композиционных кабелей на основе Cu-18Nb для 100 Тл магнита в Лос-Аламосе [6-8]. Много лет и наша лаборатория прецизионных сплавов и интерметаллидов (ИФМ УрО РАН) сотрудничала с разработчиками этих уникальных композитов, занимаясь исследованием структуры меди и ниобия в композитах Cu-18Nb, влияния условий термообработки на структурные элементы, отвечающие за высокую прочность композиционного провода [9]. Несколько лет назад мы получили для исследования партию образцов медь-ниобиевого композита, заметно отличающегося по составу от всех ранее изученных проводов. Новая партия образцов была разработана в «Наноэлектро» для получения микропроводов с повышенной (выше, чем у Cu-18Nb) электропроводностью и высокой прочностью. Для повышения электропроводности провода, количество ниобия в композите было снижено до почти 8%. При этом диаметр финального провода не должен был превышать 0,05 мм. То есть провод должен быть тоньше человеческого волоса, толщина которого, согласно Большой медицинской энциклопедии, лежит в пределах 0,096 - 0,063 мм [10].

Нашей задачей было исследовать структуру медной матрицы и ниобия в составе композита после самых разных степеней деформации, определить влияние на структуру различных температур отжига. Для исследования таких структур не подходит обычный оптический микроскоп. Поперечные размеры ниобиевых лент при высоких степенях деформации составляют 20-30 нанометров. Ну, если мы уж взяли в качестве масштабной линейки человеческий волос, то размер в 30 нанометров в 2000 раз меньше, чем диаметр самого тонкого волоса. Столь мелкие структуры можно изучать только при очень больших увеличениях – 50 000 - 100 000. И такие увеличения нам дают современные электронные микроскопы, которые в зависимости от принципа получения электронного изображения разделяются на сканирующие и просвечивающие. Кроме того, современные методики исследования, использующие рентгеновское излучение (рентгеноструктурный анализ), позволяют нам определить не только состав материала, но и тип его кристаллической структуры, наличие в структуре внутренних малых (микро) и больших (макро) напряжений. Все эти данные

важны, чтобы понять, что происходит с материалом во время деформации и термообработки. А такое знание позволяет разработчикам материалов целенаправленно моделировать условия их получения для достижения максимально высоких эксплуатационных свойств.

Итак, основным фактором, влияющим на прочность композита, является состояние медь-ниобиевой границы раздела, полугогерентный характер которой формируется в процессе волочения при высоких степенях деформации. Медные зерна поворачиваются вдоль провода при деформации так, что преимущественной – параллельной оси провода – становится кристаллографическая ориентировка $\langle 111 \rangle$, а для зерен ниобия такой ориентировкой становится направление $\langle 110 \rangle$. О формировании полугогерентной границы свидетельствует появление постоянного малого (4-5 градусов) угла разориентировки между этими направлениями. И мы в своих исследованиях увидели признаки начала формирования полугогерентной Cu/Nb границы на промежуточном этапе волочения, когда диаметр провода достиг 2.5 мм (диаметр исходной заготовки составлял 45 мм). Некоторые результаты этого исследования вы можете увидеть на рис. 2. Рис. 2а показывает изображение фрагмента поперечного сечения такого композита, полученное в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). А рисунки 2б-2е получены в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) при увеличениях до 100 000. По этим изображениям вы можете оценить толщину ниобиевых лент. А определенные режимы работы ПЭМ позволяют оценить особенности кристаллографической структуры образца – свидетельствовать о наличии аморфных областей на интерфейсе (рис. 2в) или же показать малый угол разориентировки между направлениями текстуры меди и ниобия (рис. 2е).

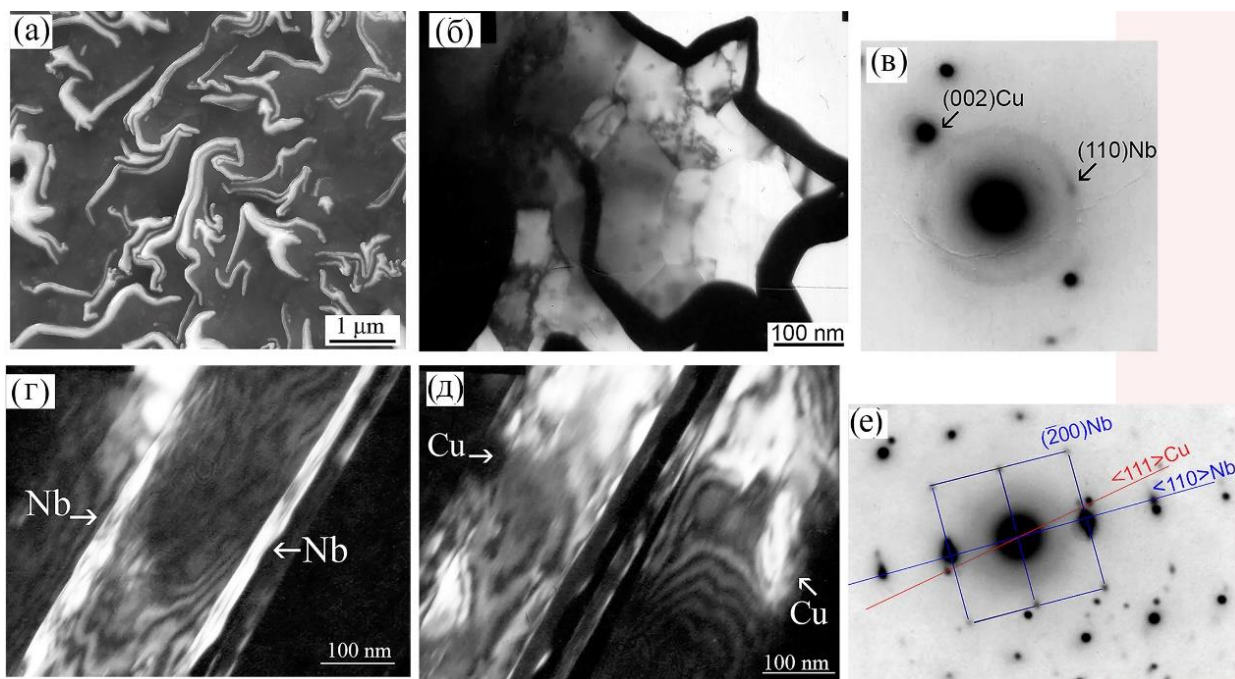


Рис. 2 – СЭМ (а) и ПЭМ (б,г,д) изображения поперечных (а,б) и продольных (г,д) сечений провода Cu-7.7Nb (\varnothing 2,54 мм); светлопольное изображение (б) и электронограмма (в); темнопольные изображения в рефлексах $(\bar{1}10)$ Nb (г) и (111) Cu (д) и электронограмма (е), ось зоны $[001]_{Nb}$.

Казалось бы – желанная цель достигнута. Материал упрочняется, полукогерентная Cu/Nb граница начала формироваться. Однако, в реальности процесс волочения провода осложняется тем, что внутри зерен под действием деформации (в нашем случае – волочения) с каждым шагом деформации все больше и больше в проводе накапливаются внутренние напряжения (микронапряжения), которые приводят к резкому снижению пластичности провода. Если не избавиться от этих напряжений, проволока просто порвется при попытках ее дальнейшего волочения. Наше исследование показало, что основным аккумулятором напряжений являются волокна ниобия. Для снятия микронапряжений в подобных случаях применяется стандартная процедура нагрева материала в течение определенного времени, которую называют отжигом. Разработчики материала опробовали три температуры отжига – 550 °С, 700 °С и 800 °С (время отжига – один час). Благодаря отжигу микронапряжения в ниобии полностью снимались, и пластичность провода возрастала почти в десять раз. Но наши исследования структуры образцов отжига показали, что все три исследованных температуры (даже минимальная – 550 °С) заметно изменяют внешний вид (морфологию) ниобиевых волокон (рис. 3) и разрушают начальную стадию формирования полукогерентной границы на Cu/Nb интерфейсе. Результатом таких структурных изменений стало то, что прочность провода после отжига резко снизилась.

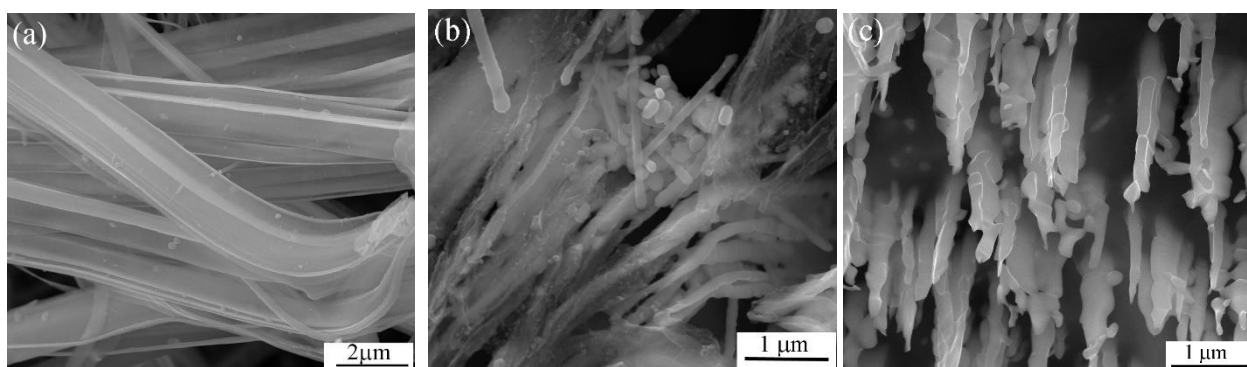


Рис. 3 – Ниобиевые волокна в проводе диаметром 2,5мм: до отжига (а) и после отжигов при 700 °С (b) и при 800 °С (с).

Мы с вами уже говорили о том, насколько мелкой является структура ниобиевых волокон в поперечном сечении композита, и насколько важна оценка этой структуры с точки зрения плотности интерфейса на разных стадиях волочения и термической обработки. Из-за сложной изогнутой формы поперечного сечения ниобиевых волокон и их высокой плотности рассчитать вручную по СЭМ изображениям периметр (межфазный интерфейс) волокон и плотность их распределения достаточно сложно. Но мы применили специально разработанную программу [11], которая выделяла и рассчитывала границы на Cu/Nb интерфейсе (рис. 4а) и площади поперечных сечений (рис. 4б) ниобиевых волокон на СЭМ изображениях с пиксельной точностью и позволяла проводить вычисления необходимых параметров по всей области изображения, которое было получено в электронном микроскопе.

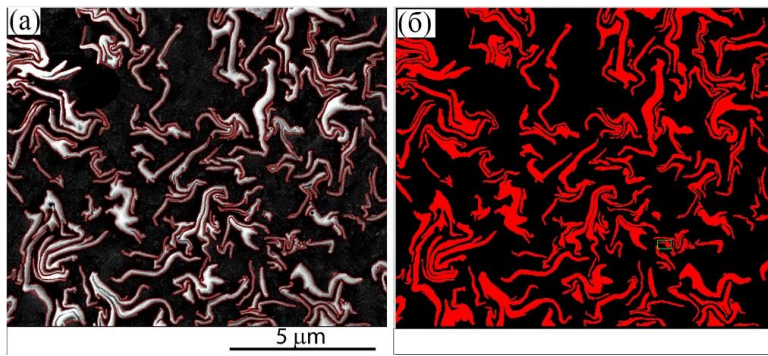


Рис. 4 – Выделение цветом областей интерфейса (а) и площади сечения (б) ниобиевых волокон с помощью программы анализа изображений.

В итоге мы смогли провести расчет плотности интерфейса ниобиевых волокон, их толщины и степени вытянутости в зависимости от деформации и температуры отжига. Результаты расчета показали, что повышение прочности композита при деформации происходит одновременно с увеличением плотности Cu/Nb интерфейса и измельчением структуры Nb волокон, а снижение плотности интерфейса при отжиге, вызванное изменением морфологии ниобиевых волокон и их коагуляцией при высоких температурах, сопровождается соответствующим разупрочнением композита. Например, отжиг при 800 °С/1ч приводит к снижению плотности интерфейса в 1,9 раза, что вызывает практически такое же снижение прочности композита – в 1,8 раза. Но снижением прочности при отжиге приходится временно пожертвовать, чтобы, напомним, восстановить пластичность провода на промежуточном этапе деформации и затем провести все этапы волочения, необходимые для получения микропровода. Итак, три режима отжига опробованы, анализ структурных изменений и прочностных характеристик отожженных образцов проведен. Дальше необходимо было думать о том, какая из трех примененных температур является оптимальной. Опираясь на результаты структурных исследований, мы можем сказать, что оптимальным является отжиг при 700 °С, поскольку при этой температуре практически полностью снимаются микронапряжения в ниобии (показано результатами рентгеноструктурного анализа), а изменения морфологии ниобиевых волокон (согласно данным электронной микроскопии) не столь радикальны, чтобы препятствовать восстановлению пониженной отжигом прочности при дальнейшем волочении провода. Действительно, наши данные ПЭМ показали, что при волочении отожженных проводов до диаметра 0,27 мм полукогерентная граница на Cu/Nb интерфейсе, нарушенная отжигом, восстанавливается, что приводит к более чем двукратному повышению прочности – до величины 1100 МПа. А использование отжига при 700 °С позволило разработчикам композитов компании НПП «Наноэлектро» получить микропровода диаметром 0,05 мм с максимально высокой прочностью 1370 МПа (рис. 5).

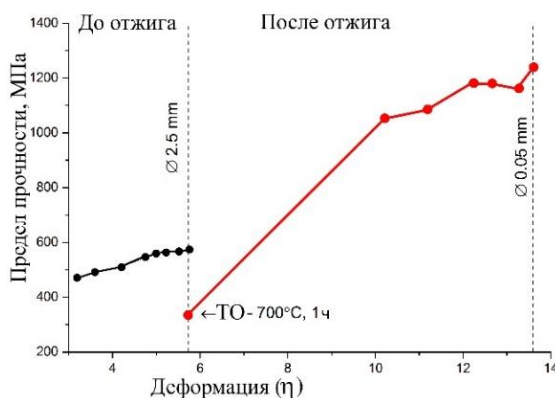


Рис. 5 – Зависимость предела прочности провода на разрыв от истинной деформации (η) до и после отжига при 700 °С, 1 ч. $\eta = \ln(S_0/S_i)$, где S_0 – площадь сечения исходной заготовки, S_i – площадь сечения провода на i -том этапе волочения.

Большая исследовательская работа проведена, но ставить точку в ней еще рано. Есть ряд вопросов, на которые мы пока не получили ответы – какова структура ниобиевых волокон в проводах финального диаметра, чем отличаются этапы возникновения макронапряжения в проводах с отжигом и без него, как влияет концентрации ниобия на эволюцию интерфейса и морфологию ниобиевых волокон при деформации. Но я надеюсь, что это эссе – хотя бы в общих чертах – смогло показать неискушенному в данной теме читателю, как происходит совместное движение науки и технологии в направлении получения новых материалов с уникальными свойствами.

Использованная литература:

- [1] Pantsyrnyi V. I. Status and Perspectives for Microcomposite Winding Materials for High Field Pulsed Magnets // IEEE Transact. Appl. Supercond. – 2002. – V. 12. – P. 1189–1194.
- [2] J.-B. Dubois, L. Thilly, P.-O. Renault, and F. Lecouturier. Cu–Nb nanocomposite wires processed by severe plastic deformation: Effects of the multi-scale microstructure and internal stresses on elastic-plastic properties // Advanced Engineering materials. – 2012. – V. 14. – P. 998–1003.
- [3] K. Spencer, F. Lecouturier, L. Thilly, J. D. Embury. Established and emerging materials for use as high-field magnet conductors. // Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6 – P. 290–297.
- [4] <https://gost-kanat.ru/informatsiya/razryvnaya-nagruzka-stalnogo-trosa/>
- [5] Электронный учебник для электротехнических материалов кафедры физики электротехнических материалов и компонентов Московского энергетического института (МЭИ), 2002 <http://ftemk.mpei.ac.ru/ukk/METALS/MET13.HTM>
- [6] A. Shikov, V. Pantsyrnyi, A. Vorob'eva, N. Khlebova, A. Silaev. High-strength and high-conductivity Cu-Nb based conductors with nanoscaled microstructure // Physica C. – 2001. – V. 354. – P.410–414.
- [7] A.K. Shikov, V. Pantsyrnyi, A.E. Vorob'eva, S.V. Sud'ev, N. E. Khlebova, A. K. Silaev, and N. A. Belyakov. Copper-Niobium high-strength and high-conductivity winding wires for pulsed magnets // Metal Science and Heat Treatment. – 2002. – V. 44. – P.401–495.
- [8] C. A. Swenson, W. S. Marshall, E. L. Miller, K. W. Pickard, A. V. Gavrilin, K. Han, and H. J. Schneider-Muntau. Pulse Magnet Development Program at NHMFL // IEEE Transact. Appl. Supercond. – 2004. V. 14. – P. 1233 – 1236.
- [9] И.Л. Дерягина, Е.Н. Попова, Е.Г. Валова-Захаревская, Е.И. Патраков. Структура и термическая стабильность высокопрочного композита Cu–18Nb в зависимости от степени деформации // ФММ. – 2018. Т. 119. – С. 99–108.
- [10] <https://бмэ.опр/index.php/ВОЛОСЫ>
- [11] Л.Н. Лобанов, И.Л. Дерягина, Е. И. Патраков. Особенности расчета по СЭМ изображениям аспектного отношения и интерфейса ниобиевых волокон // Тезисы докладов Объединенной конференции «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». – 2021. – Черноголовка. – С. 103-105.