



УДК 539.4.015.1; 548.24

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ИТТРИЕМ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОСРЕДСТВОМ ВАКУУМНО-ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ

Н.В. Камышанченко, А.В. Гальцев, М.И. Дурыхин^{*)},
И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, С.В. Шевченко^{**)}

^{*)} Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия, e-mail: kamysh@bsu.edu.ru

^{**)} ННЦ «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

Аннотация. Получена микролегированная медь ММВ [1,2], которая обладает однородной мелкозернистой структурой и квазиизотропными физическими свойствами. Исследованные её физико-механические свойства позволяют утверждать, что она обладает высокой электропроводностью и стабильными значениями электрических характеристик. Полученный материал может быть использован при создании изделий, когда необходимо применение меди с высокой электропроводностью и однородной мелкозернистой структурой.

Ключевые слова: микролегирование, иттрий, мелкозернистая структура.

1. Введение. Применение меди в технологических узлах и деталях электровакуумных приборов, в системах управления, в электронной и криогенной технике и в других устройствах связано с удовлетворением высоких требований к механическим характеристикам, к устойчивости по отношению к термоударам и электромагнитным импульсам, а также к хорошей электропроводности. В частности, медь, применяемая для электровакуумных приборов, должна иметь относительное остаточное электросопротивление $\rho_{273K}/\rho_{4.2K} \simeq 150 - 300$.

За международный стандарт электросопротивления (YACS), введенный в 1913 г., принята отождествленная медь с удельным электрическим сопротивлением $1,724 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при 20°C и с удельной электропроводностью $58 \cdot 10^6$ 1/Ом·м, которая принимается за 100% проводимости [3].

Величина электрического сопротивления меди в твёрдом состоянии зависит от многих факторов и, в первую очередь, от чистоты меди. Так для меди чистотой 99,999% значение удельного электрического сопротивления равно $1,7526 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что составляет 103,4% электропроводности по YACS.



В бескислородной меди, нашедшей широкое применение в ответственных технических устройствах, имеется большое количество примесей, оказывающих влияние на величину механических характеристик и на электрофизические свойства. Термическая обработка может существенно изменить влияние примесей. Так, отжиг при температуре 500°C в течение четырех часов в вакууме 10^{-5}Па и в кислородном потоке с парциальным давлением $2 \cdot 10^{-2}\text{Па}$ даёт возможность получить следующие электрические величины (табл. 1).

Таблица 1

Электрическое состояние меди в зависимости от способа обработки

№ п/п	Вид термообработки	Удельное электрическое сопротивление, $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$
1	Состояние поставки	4,37
2	Отжиг в вакууме	1,76
3	Отжиг в токе кислорода	0,361

В работе приводятся результаты исследования влияния микролегирования на электрические параметры меди ММВ, полученной индукционной переплавкой в вакууме меди МОк.

2. Материалы, оборудование и методы исследования. В качестве исходного материала была выбрана катодная медь МОк, химический состав которой приведен в табл. 2.

Заметим, что в материале шихты содержание примесей строго ограничивается [4].

Переплавку меди и микролегирование металлическим иттрием ИтМ – 1 проводили в вакуумной индукционной печи (ВИП) при вакууме не хуже $10^{-1} - 10^{-2}$ мм.рт.ст. Плавка осуществлялась при температуре $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ и нагрев при этой температуре продолжался в течение 10-30 мин. [5]. Разлив меди производился в водоохлаждаемую металлическую изложницу через графитовую втулку.

Далее по тексту полученная в результате вакуумно-индукционной переплавки медь будет обозначаться как медь марки МВ, а микролегированная иттрием в пределах 0,01-0,03 масс.% – как медь марки ММВ.

Выплавленная медная заготовка подвергалась ковке при 700°C на сутунку размером $25 \times 80 \times 180$ мм. Прокованные заготовки подвергались дальнейшему прессованию.

Прессование слитков проводили в соответствии с ТУ Я80.021.264 ТК на 1600 тонном прессе. Нагрев слитков перед прессованием проводился в индукционной печи до 850°C . Скорость прессования 30 мм/сек. После прессования шины разрезались на заготовки длиной 450 мм. Часть таких заготовок подвергались последующей горячей прокатке при 700°C по схеме прокатки 25-19-15-12-7,5-6-5-4,5-4-3,6-3,2-2,0 на полосы толщиной 2,0 мм. Из части полученных полос после отжига в вакууме при 600°C в течение 1 часа холодной прокаткой с обжатием в пропуск $\sim 20\%$ получали ленты толщиной 0,5-0,3 и 0,25 мм, что составляло 83; 90 и 92% суммарной деформации соответственно.



Таблица 2

Химический состав катодной меди в процентах

Примеси	Bi	Sb	As	P	Pb	S	Sn	Ni	Fe	Zn	Ag	O
Исходное состояние меди МОК не менее 99,97 %	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,015

Электроискровым способом вырезались образцы соответствующих размеров.

Из темплетов литого материала вырезались образцы в следующих направлениях: а – вблизи кромки темплетта; б – вдоль дендритов первого порядка; в – поперек дендритов; г – из центральной части. Все образцы перед измерением электрических параметров отжигались в вакууме при температуре 520⁰С в течение 1 часа. В табл. 3 приведены результаты измерения.

Таблица 3

Значения величины относительного остаточного электросопротивления для различных участков слитка

№ п/п	Марка меди	№ тем-плета	Значение $\rho_{300K}/\rho_{4.2K}$ в участках слитка			
			а	б	в	г
1	МВ	В	65	102	62	64
		Н	59	120	64	46
2	ММВ с 0,018У	В	245	265	238	225
		Н	234	253	235	228

В – верхний темплет; Н – нижний темплет.

Из полос после горячей прокатки вырезались образцы размером 2×2×60 мм, а из лент после холодной прокатки – 0,5×2×60 мм. вдоль проката. В табл. 4 приведены некоторые результаты измерений образцов из полос и лент меди МВ и ММВ, где ε – величина заключительной деформации в % лент перед окончательным отжигом.

Электрические характеристики образцов определяли с использованием четырехточечной методики по компенсационной схеме с использованием потенциометра Р-348. В токовой цепи образца использовали стабильный источник тока И-138. Максимальная чувствительность измерения по данной схеме – 2·10⁻⁹ Ом. Измерения электрического сопротивления проводили при 20⁰С, а также в среде жидкого хладагента.



Таблица 4

Результаты измерений образцов после проката из меди МВ и ММВ

№ п/п	Характеристики материала	термообработка	ММВ с 0,018 %У	МВ	
				$\varepsilon=50\%$	$\varepsilon=90\%$
1	σ_B , кг/мм ²	530°С, 1 час	22,8±1,0	21,4±1,0	19,2±1,0
2	$\sigma_{0.2}$, кг/мм ²	530°С, 1 час	5,9±0,4	5,1±0,5	4,5±0,7
3	δ , %	530°С, 1 час	63,0±4,0	60,0±5,0	51,0±20
4	величина зерен	530°С, 1 час	20 - 30	40 - 45	45 - 65
5	$\gamma = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4.2K}}$	530°С, 1 час	225±15	106±25	102±25
6	ρ_{300} , Ом·м·10 ⁻⁹	530°С, 1 час	17,19±0,06	17,27±0,07	

3. Результаты и обсуждение эксперимента.

3.1. Влияние текстуры на электрофизические свойства меди.

Листовая медь должна удовлетворять комплексу требований: иметь оптимальный размер зерна, необходимый запас пластичности и уровень прочности, быть изотропной, соответствовать требованиям электрофизических свойств.

Практически, всегда в результате деформирования поликристаллического металла, в большинстве кристаллитов, образуется определенное кристаллографическое направление или определенная кристаллографическая плоскость, располагающаяся параллельно направлению деформации [6,7,8]. Это приводит к развитию преимущественных ориентировок (текстур). Природа текстуры зависит от схемы порождавшего ее процесса деформации, от типа кристаллической структуры металла, определяющей действие системы скольжения.

Текстура металлов оказывает влияние на анизотропию их свойств. Тепловые свойства, теплопроводность и тепловое расширение изотропны для кубических металлов. Вследствие этого в поликристаллическом материале не может появиться анизотропия этих свойств, обусловленная текстурой. Но в тех же кубических металлах наблюдается анизотропия электропроводности в монокристаллах, в то время для поликристаллических образцов она изотропна. Текстура металлов оказывает влияние и на их коррозионные свойства.

В отожженных металлах рекристаллизованные зёрна также будут иметь преимущественную ориентировку (текстуру), которая в некоторых случаях бывает более выраженной, чем текстура деформации. Существует много типов рекристаллизации даже среди металлов с одинаковым кристаллическим строением в зависимости от условий отжига. Однако, выработанный оптимальный режим МТО, например, прокаткой и отжигом из этих металлов может резко измениться даже при сравнительно небольшом изменении химического состава различного рода примесей, микролегирующих добавок РЗЭ [9,10,11,12,13,14,15].

Имеющиеся исследования показывают, что анизотропию свойств листовой меди можно уменьшить рациональным выбором режимов МТО и ТО полуфабрикатов, а также введением микролегирующих добавок.



Среди РЗЭ следует выделить иттрий, отличающийся влиянием на целый спектр свойств в сплавах на медной основе. Введение иттрия в медь приводит к дополнительной рафинировке меди от газовых и других «вредных» легкоплавких примесей; иттрий является хорошим модификатором многих свойств и способствует измельчению структуры матриц и второй фазы, что делает оставшиеся примеси менее «вредными» [16]. Малые добавки иттрия в медь повышает жаропрочность, устраняет горячеломкость, повышает температуру рекристаллизации. При этом основной эффект в области температуры рекристаллизации достигается в области концентрации ниже 0,03 вес.% [17].

Оптимальный выбор количества легирующего элемента связан с растворимостью его в металле. Так в меди, полученной индукционной переплавкой в вакууме, количество иттрия зависит от температуры обработки. В частности, было получено, что при обработке до 1020°C содержание иттрия не должно превышать 0,015%. С увеличением температуры обработки до 1100°C содержание иттрия может быть увеличено до 0,02%. При наличии иттрия 0,005-0,1% в меди ММВ наблюдается активная очистка меди от «вредных» примесей. Оптимальная очистка обеспечивается содержанием в меди ~ 0,01% иттрия. В табл. 5 приведены результаты исследования влияния количества иттрия на содержание примесей в ММВ в слитках.

Таблица 5

Содержание примесей по высоте темплет и от процентного содержания иттрия в слитке меди ММВ

№ п/п	Медь не менее 99,99%	Содержание элементов примеси не более, % масс. × 10 ⁻³										
		Zn	Bi	P	As	Si	Fe	Se	Ni	Mg	Al	Na
1	Верхний темплет ММВ с Y=0,018%	0,7	<1	<1	0,7	1,7	0,35	–	0,4	0,6	–	–
2	Нижний темплет ММВ с Y=0,0175%	1,0	<1	<1	0,8	1,1	0,3	–	0,7	0,3	–	–
3	Нижний темплет ММВ с Y=0,0178%	0,7	<1	<1	0,6	1,2	0,31	–	0,6	0,6	–	–
4	Медь ММ	1,2	<1	<1	1,5	2,8	1,8	3,0	0,8	0,9	–	–

Из полученных экспериментальных результатов видно, что наблюдается заметное изменение содержания примесей в зависимости от процентного содержания иттрия. Относительное остаточное электросопротивление такого сплава имеет значение меньше 150.

Результаты исследования позволили установить, что оптимальное соотношение структуры, электропроводности, механических и технологических характеристик достигается в том случае, когда в меди будет растворено иттрия в пределах 0,01-0,02%. При таких значениях иттрия в меди, методом индукционной плавки в вакууме, можно получить медный сплав с названными свойствами на уровне образцов меди электроннолучевого переплава.



3.2. Влияние режимов обработки на величину остаточного электрического сопротивления.

Результаты исследований установили, что во всех слитках наблюдается разброс остаточного электрического сопротивления в зависимости от места вырезки образца (табл. 6).

Наблюдаемый разброс удельной электрической проводимости можно связать с неоднородным распределением примесей в процессе кристаллизации слитка.

На рис. 1 представлены соотношения между относительным электросопротивлением и величиной деформации лент для меди МВ (кривая 1) и ММВ с 0,017% иттрия (кривая 2), прошедшие холодную деформацию прокаткой. Резкое снижение связано, очевидно, с накоплением при деформации структурных дефектов в кристаллической решетке материала.

Таблица 6

Результаты измерений относительного остаточного электрического сопротивления для образцов из литых заготовок

№ п/п	Марка меди	Положение темплета	Значение $\gamma = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4.2K}}$ в участках слитка			
			а	б	в	г
1	ММВ с 0,015Y	В	235	254	227	220
		Н	247	262	239	236
2	ММВ с 0,018Y	В	245	265	238	225
3	МВ	В	65	102	62	64
		В	83	116	79	68
		В	92	124	87	74

В,Н – верхний и нижний темплет соответственно; значения в столбцах:
а – зона вблизи кромки темплета; б – вдоль дендрита первого порядка;
в – поперек дендрита; г – центральная часть темплета.

Так, например, при деформации 20% величина $\lim_{\Delta\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta\gamma}{\gamma \cdot \Delta\epsilon}$, характеризующая интенсивность изменения проводимости вблизи данной точки, для меди МВ и ММВ стремится к 0,61 и 0,48 соответственно. Следовательно, электропроводность, связанная с большей интенсивностью накопления структурных дефектов, наблюдается в меди МВ и сравнительно меньшая интенсивность накопления структурных дефектов свойственна микролегированной меди ММВ.

Поскольку холодная обработка снижает величину относительного электрического сопротивления медных материалов, то в целях уменьшения её воздействия необходимо применить дополнительно термическую обработку.

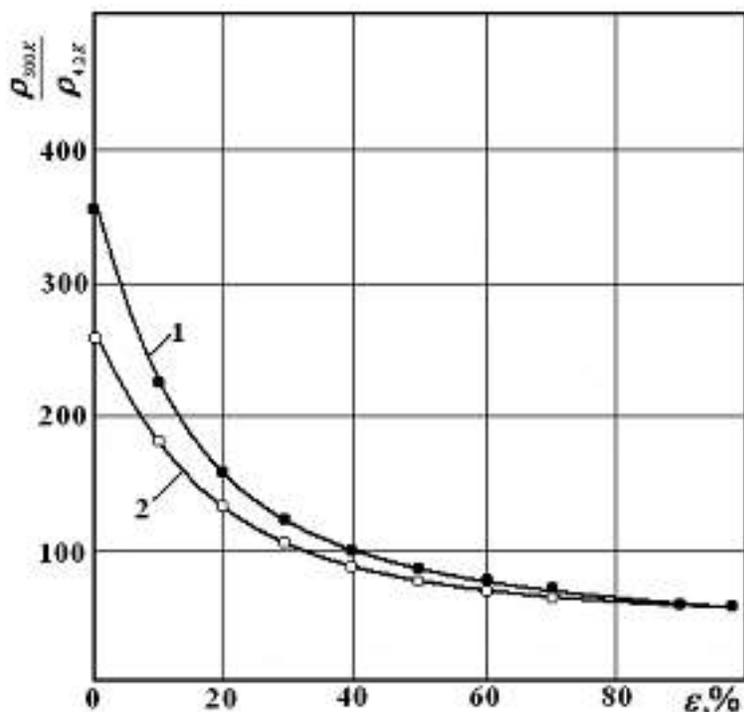


Рис.1. Зависимость относительного остаточного электросопротивления от величины предварительной деформации для меди МВ (1), ММВ (2).

На рис. 2. приведена зависимость относительного удельного электрического сопротивления для меди МВ и ММВ от величины деформации после отжига образцов при температуре 550°С в течение 1 часа. Видно, что максимальное значение изменения удельной электрической проводимости существенно повышается.

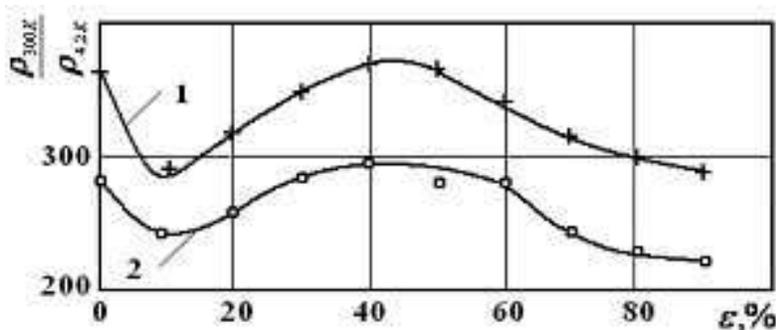


Рис. 2. Зависимость относительного остаточного электросопротивления для меди МВ (1) и ММВ (2) от величины предварительной деформации после отжига образцов при 550°С, 1 час.

На рис. 3. представлены зависимости остаточного относительного сопротивления меди МВ (кривая 1) и ММВ (кривая 2) от температуры отжига после предварительной деформации до 50%. Видно, что практически полное восстановление проводимости наступило после отжига при 300°С. Повышение температуры отжига образцов меди выше 600°С ведёт к резкому снижению проводимости по сравнению с температурой отжига

в области 300-600°C. Это связано, по-видимому, с образованием крупной кристаллической структуры, а также с переходом в твёрдый раствор сопутствующих примесей. Резкого падения проводимости для меди ММВ с повышением температуры до 700°C не наблюдается.

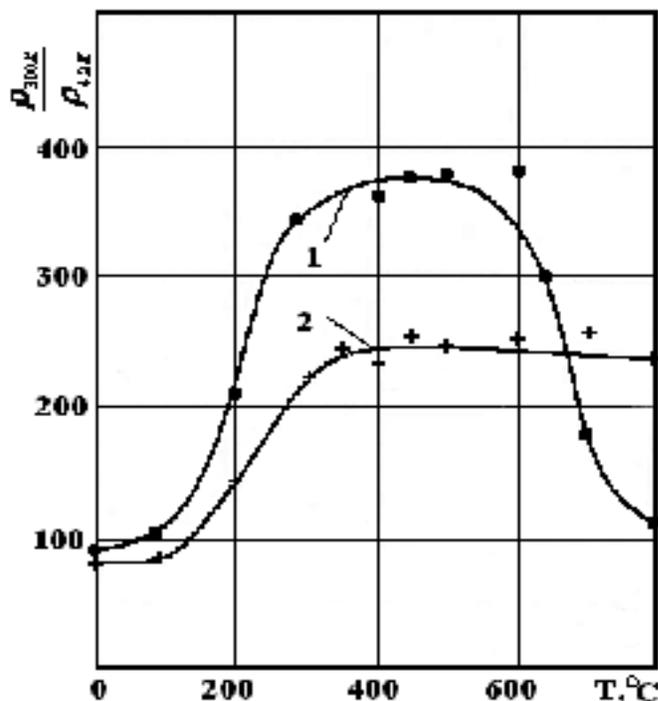


Рис. 3. Зависимость относительного остаточного электросопротивления меди МВ (1) и ММВ (2) от температуры отжига. Предварительная деформация 50%.

3.3. Влияние микролегирования на электрические свойства плоского проката.

Анализ результатов структурных исследований показал, что в полосах и лентах меди МВ, полученных холодной прокаткой с суммарным обжатием 83; 90 и 92%, с помощью изотермических отжигов от 150 до 700°C невозможно сформировать мелкозернистую равноосную структуру.

Рентгеноструктурный анализ полос и лент меди показал, что кристаллическая текстура холоднокатаной меди ($\varepsilon \sim 90\%$) приближается к системе (112)[111], ей сопутствуют следы системы (100)[001]. После изотермического отжига этих лент при температуре 600°C (температуре вторичной рекристаллизации) в плоском прокате формируется текстура куба (100)[001].

Легирование меди иттрием существенно изменяет тонкую структуру материала. В меди, микролегированной 0,02% иттрия, обнаружена способность к оригинальному травлению в направлении [111], образующему субструктуру, представленную на рис. 4 а. Плотность дислокаций в этом материале составляет 10^8 - 10^9 см⁻³. Дислокации собраны в скоплениях (рис. 4 б и 4 г). Кроме одиночных, характерных для меди

фаз внедрения, наблюдаются мелкодисперсные выделения размерами до 20 нм (рис. 4 в и 4 г).

С увеличением иттрия до 0,03% обнаружено наличие более крупных (до 25 нм) мелкодисперсных выделений по сравнению с медью ММВ с содержанием 0,02% иттрия.

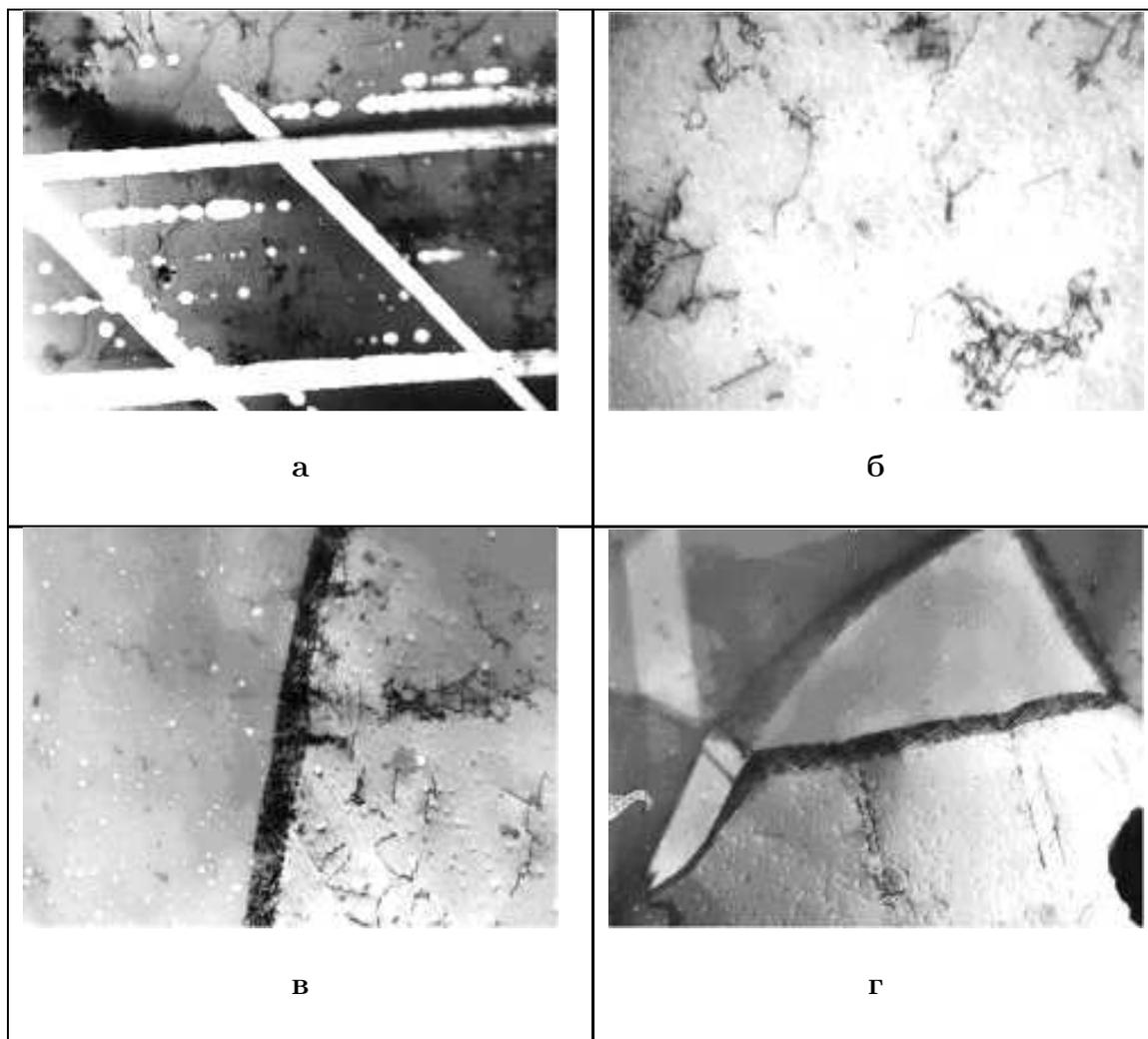


Рис. 4. Микроструктура микролегированной меди ММВ с содержанием 0,02% иттрия:
а – (X20000), б – (X26000), в – (X100000), г – (X32000).

Определение относительного удельного электросопротивления $\gamma = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{4.2K}}$ промышленно выпускаемых марок МОк и полуфабрикатов из меди МВ и ММВ показала, что для промышленно выпускаемых сортов меди имеется существенный разброс значений электрических характеристик в сравнении с образцами из меди МВ и особенно ММВ (табл. 7).



Легирование меди в процессе вакуумно-индукционной плавки небольшими (0,01-0,02%) добавками иттрия стабилизирует (снижает разброс) и повышает электропроводность меди даже по сравнению с нелегированной медью МВ.

Таблица 7

Сравнительные характеристики электропроводности меди марок МОк, МВ и ММВ

№ п/п	Марка меди	Характеристики проводимости	
		$\rho_{300} \cdot 10^{-9}$ Ом·м	$\gamma = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{4,2K}}$
1	МОк	17,09 - 17,62	30 - 162
2	МВ	1,05 - 17,61	40 - 210
3	ММВ с 0,01% Y	16,90 - 17,43	155 - 240
4	ММВ с 0,02% Y	16,93 - 17,52	160 - 262

4. Выводы.

1. Исследования электрических свойств микролегированной иттрием в пределах (0,01-0,02)% меди ММВ вакуумно-индукционной плавки показали, что медь ММВ обладает высокой электропроводностью, стабильным значением электрических характеристик в сравнении как с медью МВ вакуумно-индукционной плавки и особенно промышленно выпускаемых марок, в частности, МОк.
2. Предложенная технология обработки меди ММВ даёт возможность получить материал, который по стабильности значений электрических характеристик существенно превосходит промышленно выпускаемые марки типа МОк.
3. Разработанный микролегированный сплав ММВ на основе вакуумно-индукционной переплавки МОк является новой разработкой и может быть использована в качестве исходного материала для изготовления деталей, где требуется материал с устойчивыми и высокими показателями электрических характеристик.

Работа выполнена в центре коллективного пользования БелГУ (при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг. государственный контракт № П2275 от 13 ноября 2009 г.) и в ННЦ ХФТИ АН, Украина в соответствии с договором между БелГУ и ННЦ ХФТИ.

Литература

1. Тронь А.С., Шевченко С.В., Неклюдов И.М., Лопата А.Т., Гноев З.В., Катаев Р.С., Андреева С.С. Сплав на основе меди / Авторское свидетельство №1584406 от 6.01.89, Бюл. №17.
2. Камышанченко Н.В., Неклюдов И.М. Медный сплав / Патент на изобретение №22441776 от 10.12.2004, Бюл. №34.



3. Тихонов Б.С. Медь и медные деформированные полуфабрикаты /Б.С. Тихонов. – М.: Цветметинформация, 1974. – 74 с.
4. Ващенко В.В., Донской А.В., Соломахин И.Н. Электроплавильные печи цветной металлургии / В.В. Ващенко. – М.: Металлургия, 1974. – 320 с.
5. Фриндлянский Р.М., Стрельцов Ф.Н., Молдавский О.Д. Вакуумная плавка меди и её сплавов / Р.М. Фриндлянский. – М.: Цветные металлы, 1974. – 85 с.
6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 908 с.
7. Вассерман Г., Гревен Н. Текстура металлических материалов / Г. Вассерман. – М.: Металлургия, 1960. – 654 с.
8. Микляев П.Г., Фридман Я.Б. Анизотропия механических свойств металлов / П.Г. Микляев. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
9. Бутамо Д.Г., Зедин Н.Н., Фиркевич И.А. Анизотропия механических свойств на ленте бронзы БрХ0,5 // Цветные металлы. – 1960. – 11. – С.65-69.
10. Лейнер Д.Н., Харитонова Л.Д. О природе фестонности мелхиоровой ленты // Цветные металлы. – 1956. – 4. – С.62-67.
11. Федоров В.Н., Журба А.А. Влияние иттрия на свойства меди // Металлы. – 1975. – 1. – С.166-169.
12. Бейлин В.М., Ловчиков А.В., Федоров В.Н. и др. О возможности улучшения свойств проводниковой меди путем легирования РЗМ // Цветные металлы. – 1981. – 2. – С.80-82.
13. Ловчиков А.В., Бейлин В.М., Федоров В.Н., Цыпкин М.И. Исследование возврата 0 электросопротивления медных малолегированных сплавов // Изв. АН СССР, Металлы. – 1986. – 3. – С.190-194.
14. Степанюк В.С., Канцельсон А.А. Расчет остаточного сопротивления благородных сплавов // Металлофизика. – 1985. – 7;4. – С.104-105.
15. Судзуки Х. Влияние микродобавок элементов переходной группы на переходные свойства и теплостойкость холоднокатаной меди // Нихон киндзоку гаккайси. – 1984. – 48;2. – С.209-213.
16. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий. – М.: Наука, 1975. – 120 с.
17. Николаев А.К., Пружинин И.Ф., Розенберг В.М. Влияние примесей на температуру рекристаллизации // Цветные металлы. – 1976. – 2. – С.75-77.



**INFLUENCE OF YTTRIUM MICRODOPING
ON ELECTRICAL PROPERTIES
OF COPPER OBTAINED BY VACUUM-INDUCTION MELTING**

N.V. Kamyshanchenko, A.V. Galtsev, M.I. Durykhin^{*)},
I.M. Neklyudov, B.V. Borts, S.V. Shevchenko^{**)}

^{*)}Belgorod State University,

Studencheskaya St., 14, Belgorod, 308007, Russia, e-mail: kamysh@bsu.edu.ru

^{**)} National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»
Akademicheskaya St., 1, Kharkov, 61108, Ukraine

Abstract. Microdoping copper MMV [1,2] is obtained. It has uniform small-grained structure and quasi-isotropic physical properties. Discovered physical and mechanical properties permits to assert that such a material has high electrical conductivity and stable values of electrical characteristics. The material obtained may be used for such items when it is necessary to use copper with sufficiently large electrical conductivity and uniform small-grained structure.

Key words: microdoping, yttrium, small-grained structure.