

Nb-Ti/Cu bimetál határfelületi diffúziós folyamatainak vizsgálata

¹Kárpáti Viktor*, ² Szabó Gábor, ¹ Szűcs Máté, ¹Végh Ádám, ¹Koncz-Horváth Dániel,
¹Mertinger Valéria

¹Fémteni Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, ²Metallurgiai Intézet, Miskolci

Egyetem, Miskolc, Magyarország

*Levelező szerző: femkv@uni-miskolc.hu

Absztrakt

Az Európai Nukleáris Kutatási Szervezet (CERN), a Wiegner Kutatóközpont és a Miskolci Egyetem egy közös kutatási projekt keretében új koncepciójú szeptum mágnes fejlesztését kezdte meg 2019 -ben. A mágnes kulcsfontosságú eleme a szupravezető/árnyékoló pajzs, mely rétegelt kompozitból áll. A funkcionális tulajdonságot a kompozit rétegtrendje és szövetszerkezete biztosítja. A kutatómunka célja egy a múlt században előállított kompozit struktúrától jobb/olcsóbb pajzs előállítása. Jelen munkánkban azt vizsgáltuk, hogy az eredendő Cu/Nb/Nb-Ti kompozitstruktúrából elhagyva a Nb réteget, melynek az a szerepe, hogy megakadályozza a rétegek közötti keresztidiffúziót, milyen határfelületi reakciókra számíthatunk. Kísérletünkben a Nb-Ti/Cu határfelületen, 400 °C-os hőkezelés hatására, a termodinamikailag lehetséges vegyületfázisok kialakulását vizsgáltuk. Az optikai és nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján kimutattuk, hogy nem alakulnak ki intermetallikus fázisok a határfelületen.

Kulcsszavak: nióbbium-titán, intermetallid, határfelület vizsgálat, kötőhengerlés, fémmkompozit

1. Bevezetés

A lamináris kompozit hengerlés általános célja olyan többrétegű lemezes szerkezet előállítása mellyel összetett tulajdonságok biztosíthatók [1]. A funkcionális szendvicsszerkezetek rétegenként erősen eltérő tulajdonságokkal bírnak. Minden esetben érvényes, hogy az egyes rétegek között a fémes kötésnek ki kell alakulnia, melynek biztosítása kötőhengerléssel történik. A lemeztétegek közötti kötések minőségét jelentősen befolyásolják a különböző technológiai paraméterek és az anyagtulajdonságok, valamint az utóhőkezelések ideje és hőmérséklete [2-4]. Ha a lemezek határfelületén nem alakul ki mechanikai kötés a diffúzió nem tud végbe

menni. A kötési szilárdság növelése érdekében a hideghengerlés után hőkezelést is lehetséges végezni, melynek hatására a mechanikai kötés mellett a diffúzió hatására erősebb kötés jöhet létre a határfelületen [5-6]. Melegalakítás során a rétegek közötti kötés hamarabb létrejön, illetve a kötés erősebb, mert a diffúzió hatására fázisátalakulás és vegyületképződés történhet melyek a kötést erősíthetik. Ha a keresztidiffúzió nagyobb mértékű, akkor új fázisok is képződhetnek, melyek szerepe lehet előnyös, de lehet hátrányos is [7].

A CERN a világ legnagyobb részecskefizikai kutató laboratóriuma, ahol a 2025 utáni időszak új tudományos és technológiai kihívása az új ütköztető gyűrű az FCC (Future Circular Collider)

megépítése. A 100 km átmérőjű FCC gyűrű nagyobb energiát tud biztosítani, így nő a felfedezési potenciál. Ütköztetés után a nyaláb intenzitása lecsökken és hiba esetén a nyaláb pusztító lehet, ezért a gyűrű bizonyos helyein úgynevezett nyalábtemetők vannak, ahova a kicsatolást speciális mágnesek végzik. Dr. Barna Dániel új koncepciója egy olyan szupravezető mágnes fejlesztés, ahol erős külső mágneses térben a szupravezető páncél hoz létre nulla mágneses terű (A/m) tartományt [8-9]. A mágnes kulcs eleme egy kb. 1 mm vastag, lemezes szerkezetű, sokszekvenciás fémkompozit, ahol egy szekvencia Cu/Nb/Nb-Ti/Nb/Cu rétegekből áll. Az 1 mm-es lemez közel 100 rétegből épül fel. A rétegek jellemző arányát az 1.ábra szemlélteti. A kompozit ideális szupravezető tulajdonságait a szekvenciáknak és a gyártás során alkalmazott hengerlés-hőkezelés kombinációjaként létrehozott szövetszerkezetnek köszönheti.



1. ábra - Szupravezető fémkompozit 1 szekvenciájának rétegrendje, a rétegek jellemző vastagságával

A Cu/Nb/Nb-Ti anyagtársítást már több évtizede használják például a szupravezető kábelek előállítására. A kompozitban a Cu a hővezető szerepet a Nb-Ti szilárdoldat pedig a szupravezető szerepet látja el. A két réteg közötti Nb a keresztidiffúziót hivatott megakadályozni [10-11]. A Nb-Ti réteg nem homogén, hanem ideális esetben alfa Ti kiválásokat tartalmaz, mely a mágneses erővonalak mozgását akadályozzák és biztosítják a stabil szupravezető állapotot. A Nippon Steel Co. japán cég az 1960-as években már gyártott nagy rétegszámú lemezes kompozitot hasonló kialakítással. A cég a gyártással leállt és nem érdeke a technológiai ismeretek átadása. Kutatómunkánk célja egy jobb, és esetleg mind

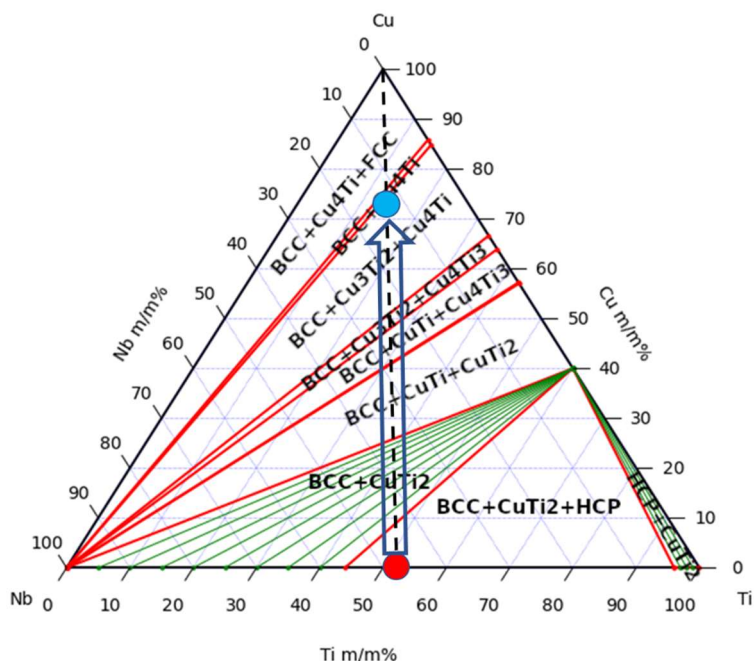
az alapanyag mind a gyártás szempontjából olcsóbb előállítási technológia kidolgozása. A saját koncepciónk eredendően eltér attól, amit a Japán technológiáról ismerünk, alternatívaként alacsonyabb technológiai hőmérséklet alkalmazásának a lehetősége is felmerült, ami a Nb réteg elhagyásának lehetőségét is felvetette (a nióbbium rendkívül drága alapanyag és a diffúzió gátló szerepén kívül más funkciót nem lát el). Ezen körülmények között alkalmazott hőmérséklet jellemzően a 400 °C. A kötéshengerléssel létrehozott rétegek között a hőmérséklet növelésével a diffúzió sebessége is nőni fog, így az intermetallikus fázisok kialakulásának a valószínűsége is nő. A Nb réteg elhagyásával a Nb-Ti/Cu határfelületen Ti₂Cu, TiCu and Ti₃Cu₄ stb. fázisok jelenhetnek meg, melyek az elektromos vezetőképességet csökkentik, vagyis a mágnes stabilitását rontják. Az intermetallikus fázisok megjelenése abban a mérettartományban okoz problémát, amely már a hővezetési tulajdonságokat érdemileg rontja [12].

Az intermetallid réteg kialakulását kétféleképpen érdemes vizsgálni: először termodinamikailag, majd kinetikailag. A Thermo-Calc szoftver és a Massalski-féle egyensúlyi fázisdiagramok [13] alkalmazásával történt számítás alapján (használt adatbázis: SSOL5 v5.0) a 2. ábráról leolvasható, hogy a Cu-Ti vegyületek termodinamikailag stabilak az egész koncentrációtartományon, 400 °C-on. A térben középpontos kockarácsú (BCC) Nb nagyon kis mennyiségben oldja mind a Cu, mind a Ti komponenseket. Ugyanez igaz a hexagonális rács alfa Ti-ra és a felületen középpontos kockarácsú (FCC) Cu-re is. (A fázisok korlátozott oldhatósága nem látszik az ábrán.) Ezekből az következik, hogy a Nb-Ti/Cu határfelületen a CuTi vegyületek kialakulása termodinamikai szempontból lehetséges.

Kinetikai szempontból azt kell megvizsgálnunk, hogy mely komponensek fognak diffundálni a Nb-Ti/Cu határfelületen keresztül, 400 °C-on. Ehhez érdemes a komponensek átlagos atomsugarát és az olvadáspontját összehasonlítani. A Nb atomsugara és

olvadáspontja a legnagyobb (0,146 nm és 2477 °C) a Ti (0,1448 nm és 1660 °C) és a Cu (0,1278 nm és 1084 °C) közül. Ebből azt a következtetést

lehet levonni, hogy a Nb atomok diffúziója nem várható a határfelületen keresztül 400 °C-on

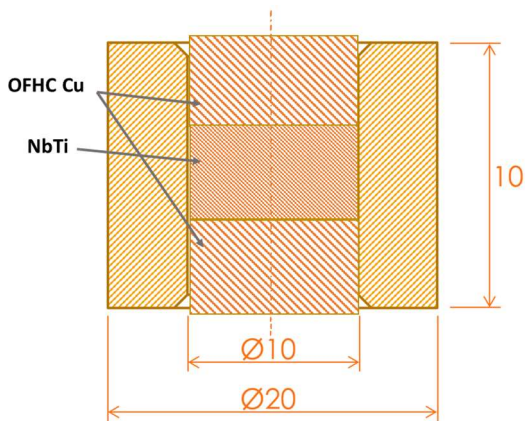


2. ábra. A Cu-Nb-Ti ternér fázisdiagramjának izotermás metszete 400 °C-on. A fekete szaggatott vonal az 1:1 tömegarányú Nb-Ti ötvözeteket jelöli. A piros pont a diffúzió előtti kezdeti állapotot, a kék pont (a Cu és a Nb-Ti ötvözet tömegaránya 4:1) a diffúzió befejeződése utáni egyensúlyi állapotot mutatja.

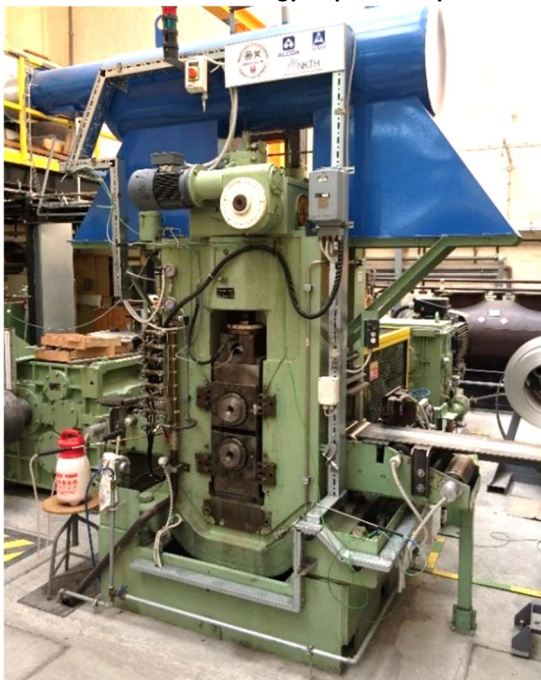
mind a nagy atomi méretének és az alacsony termikus mozgásának köszönhetően, másrészt a Nb oldhatósága is kicsi a Cu (FCC) fázisában. Legnagyobb diffúziósebessége a rendszerben a fenti adatok alapján a Cu-nek van, ezért ez lesz a meghatározó komponens az intermetallikus réteg kialakulásának szempontjából. Ezen Cu-Ti réteg kialakulása úgy képzelhető el, hogy a Nb-Ti/Cu határrétegen keresztül diffundálva a Cu atomok a Nb-Ti fázisban fognak (Ti-Nb)Cu csírát képezni, majd a (Ti-Nb)Cu intermetallidok növekedésnek indulnak a Nb-Ti fázis irányába, így az eredeti Nb-Ti/Cu rendszer Nb-Ti/(Ti-Nb)Cu/Cu rendszerré fog alakulni [14]. Ennek a feltételezésnek a tisztázására Nb-Ti/Cu diffúziós párokat hoztunk létre képlékenyalakítással és megvizsgáltuk, hogy az általunk alkalmazni kívánt hőkezelés hatására milyen folyamatok mennek végbe a határfelületen.

2. Anyag és vizsgálati módszer

A kísérletünkhöz nagy tisztaságú rezet (OFHC Cu: oxygen-free high thermal conductivity copper), valamint nióbbium-titán (Nb53Ti47) ötvözetet használtunk. Az előzetesen hengerelt kiinduló alapanyagokból két darab $\varnothing 10$ mm OFHC réz korongot és egy darab Nb-Ti korongot munkáltunk ki. A rétegek mechanikus egyben tartása és oxidvédelme érdekében $\varnothing 20 \times 10$ mm-es réz hengert (gyűrűt) készítettünk el, $\varnothing 10$ mm-es furattal. Az alapanyagokat és a gyűrűt zsírtalanítottuk, majd összeszereltük és a záródugóként is szolgáló OFHC réz korongokat besajtoltuk a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet (FKNI) Mechanikai Anyagvizsgáló Laboratóriumában található Instron 5982 univerzális anyagvizsgáló berendezéssel. Az összeszerelt gyűrűminta vázlata a 3. ábrán látható.



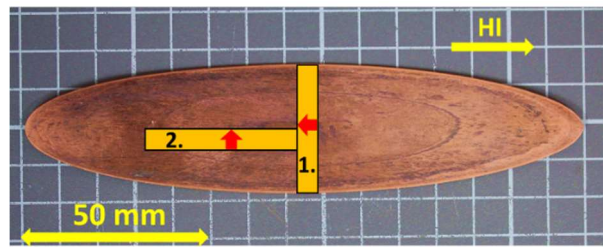
3. ábra. Az összeszerelt gyűrűpróba felépítése.



4. ábra. FKNI műhelycsarnokában található VON-ROLL hengerállvány.

A mintát ellenállás fűtésű kemencében előhevítettük 400 °C-on, 2 óra hőntartással. A mintát először Intézetünkben található excentersajtóval zömítettük 10 mm-ről 3,8 mm-re, majd a zömítést követő hideghengerlés során, több reverzáló szúrásban, 30 m/perc sebességgel 3,8 mm-ről 1 mm-es végvastagságig hengereltük. A hengerlést az Intézetünkben található VON-ROLL hengerállványon (4. ábra) végeztük. A mintát az alakításokat követően 400 °C-on 24 órán keresztül, normál légtérű elektromos fűtésű kemencében hőkezeltük. Az így kapott hengerelt bimetalót az 5. ábra szemlélteti. Az 1. jelölés a keresztirányú, a 2. jelölés a hengerlési irányú minták kimunkálási

helyeit, a piros nyilak pedig a vizsgálati síkokat jelölik.



b)

5. ábra. A zömített majd hidegen hengerelt bimetal, 1. és 2. a vizsgálati minta kimunkálásának helye, és a nyílal jelzett vizsgálati felületek.

Az így kivágott minták előkészítése 4 fokozatú mechanikus csiszolással és gyémántpasztával történő polírozással történt. A mintaelőkészítést követően Zeiss Axio Imager M1m optikai mikroszkópon vizsgáltuk a réteghatárt 100x-os és 1000x-es nagyítással. Az optikai mikroszkópos vizsgálatok után a mintákat arany réteggel gőzöltük és Zeiss EvoMa 10 elektronmikroszkóppal felvételeket készítettünk.



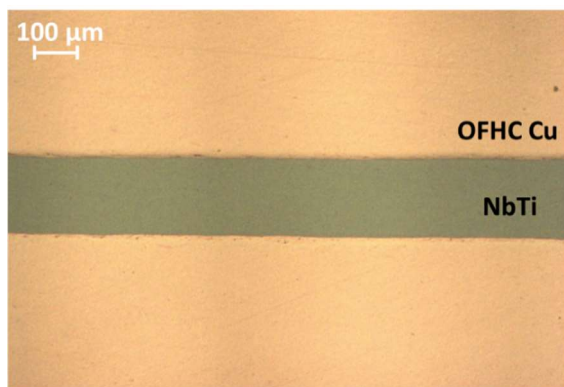
6. ábra. FKNI 3D LAB -ban található Thermo Scientific Helios G4 PFIB elektronmikroszkóp

A mechanikai előkészítés során gyakran tapasztalt probléma réteges fémstruktúrák esetén, hogy a csiszolás és polírozás közben a lágyabb fém részecskéi a keményebb rétegre rakódnak, ami optikai mikroszkópon nem

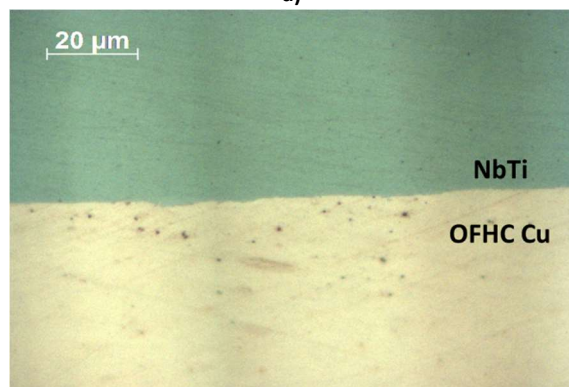
látszódnak. Sajnos ez történt a mi esetünkben is, a Cu elszennyezte a Nb-Ti réteg felületét. Ezért a mechanikus előkészítés nyomainak kizárása és a pontosabb eredmények prezentálása érdekében a rétegelt minta határfelületére merőlegesen, keresztirányban xenon plazmával 35 µm széles sávot vágtunk. A vizsgálatot az Intézet 3D Laboratóriumában található Thermo Scientific Helios G4 PFIB berendezésével végeztük, ami a 6. ábrán látható. A detektálás ICR detektorral történt 20 kV gyorsítófeszültség és 1.6 nA áramerősség mellett. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok során a Nb-Ti/Cu határfelületről elemtérképet készítettünk vonalelemzéssel. Vágás előtt a mintát egy 25 x 4 µm széles platina sávval láttuk el a felület megóvása érdekében.

3. Eredmények

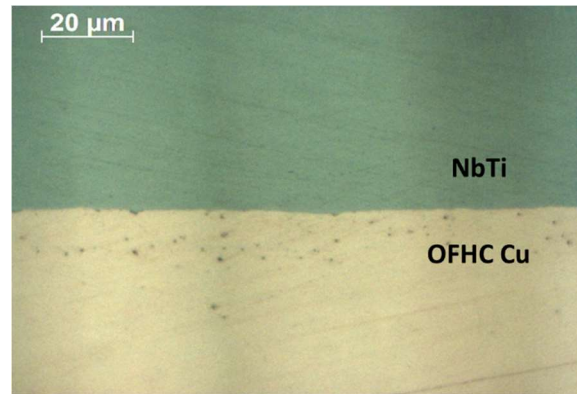
A 7. ábrán az optikai mikroszkóppal végzett vizsgálatok eredményei láthatók a kereszt és hosszmetsetről különböző nagyításban. A kialakult Nb-Ti/Cu rétegréteg jól látható és 1000x-es nagyításban sem figyelhető meg új fázis a réteghatáron.



a)



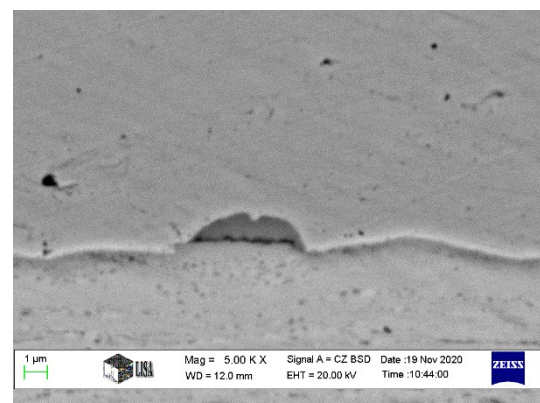
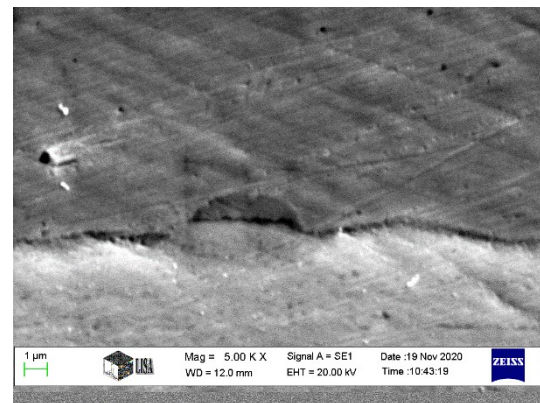
b)



c)

7. ábra. A kialakult rétegréteg fénymikroszkópos vizsgálata a), b) 1-es minta (keresztmetset) c) 2-es minta (hosszmetset)

A nagyfelbontású szekunder és visszaszórt elektronképeken is csak kevés tapadási hibát találtunk. Erre mutat példát a 8. ábra.

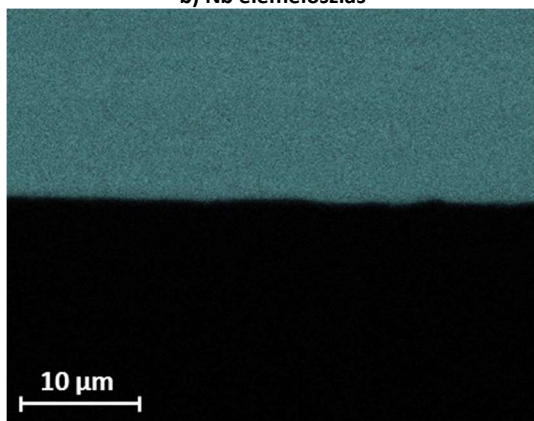
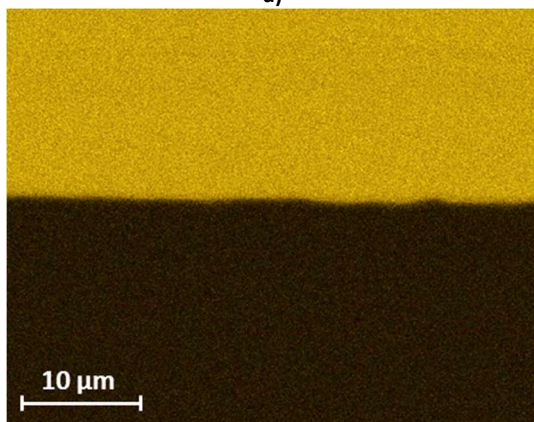
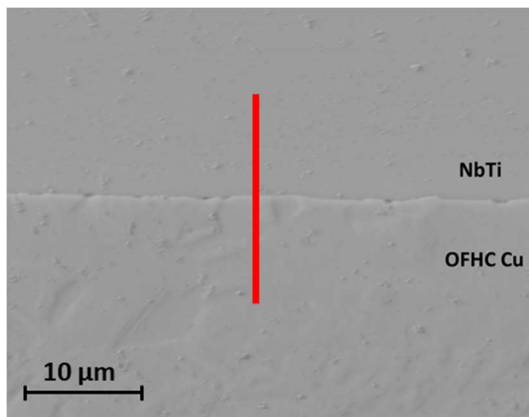


8. ábra. Egy tapadási hiba szekunder és visszaszórt elektronképe

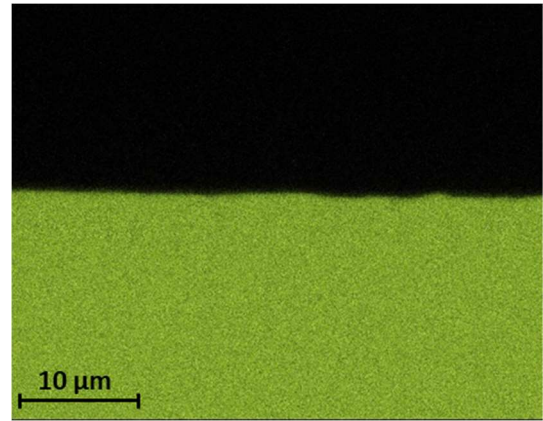
A 9. ábrán a Nb-Ti/Cu határfelület és a határfelület közelében mért elemtérkép látható az elemek szerinti bontásban, 5000x-es nagyításokban. A sárga szín a Nb-ot, a kék a Ti-t a zöld pedig a Cu-t jelzi. Az elemek eloszlása egyértelmű, a határ környezetében értelmezhető mértékű eltérés nem

tapasztalható, ezt megerősíti a vonalmenti eloszlás is, az ábra f) pontja mely a vonalmenti elemeloszlást szemlélteti határfelületre merőlegesen.

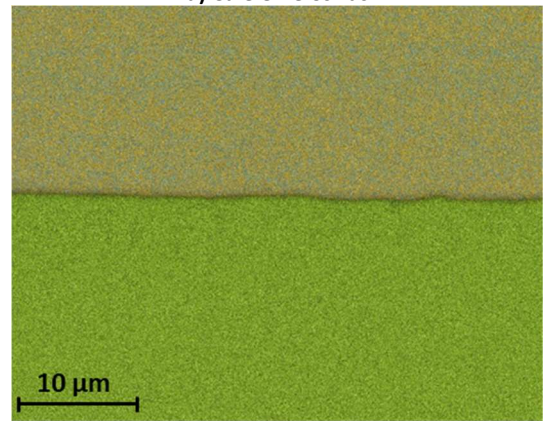
A plazmával történő keresztmetszeti bevágást szemlélteti a 10. ábra. Jól megfigyelhető, hogy a határ nem egyenes, ami az alakítás jellegéből adódik, viszont a rétegek tapadása kielégítő. A határon hibát nem lehet felfedezni, vagyis megállapíthatjuk, hogy a keresztidiffúzió lehetősége adott volt.



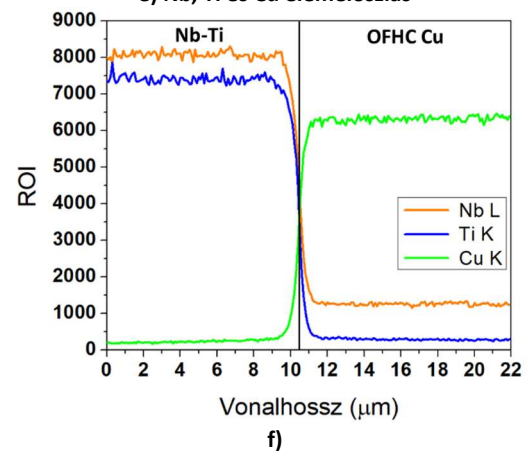
c) Ti elemeloszlás



d) Cu elemeloszlás



e) Nb, Ti és Cu elemeloszlás

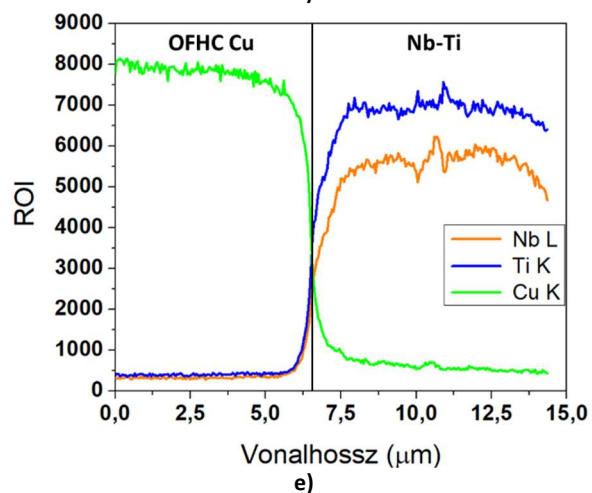
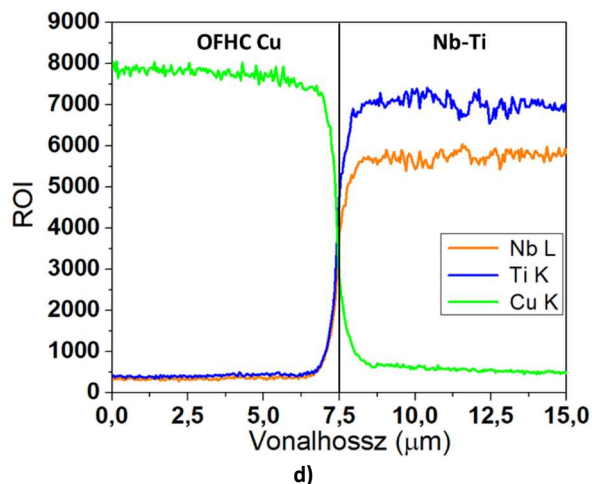
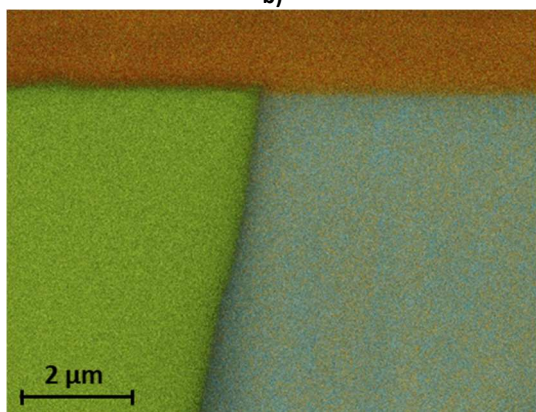
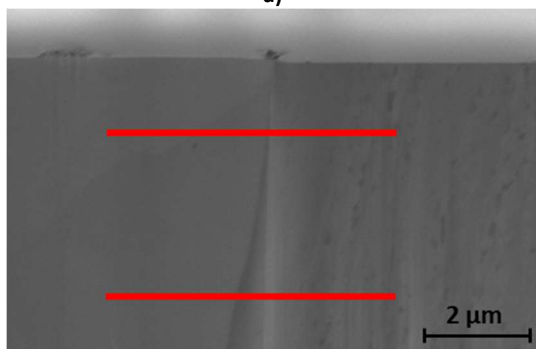
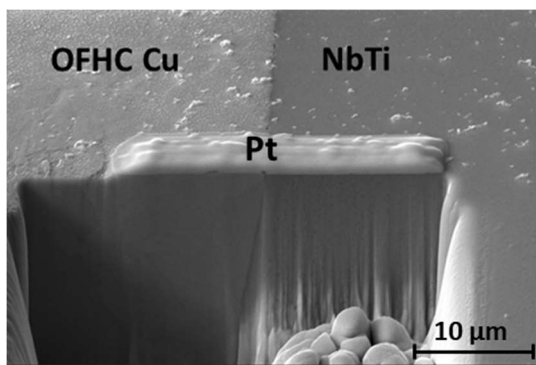


f)

9. ábra. a) Nb-Ti/Cu határfelület PFIB SEM felvétele és a vonalelemzés helye, b) nióbbium, c) titán, d) réz elemterképe, e) Összevont elemterkép 5000x-es nagyítás esetén, f) vonalmenti elemeloszlás.

A plazmavágás karakterisztikája eltérő a két ötvözetben, a Nb-Ti ellenállóbb a vágással szemben, mint a Cu, és a fókuszált ion nyalábbal történő (FIB-es) megmunkálásra jellemző „szoknyásodás” (hullámszerű anyageltávolodás) is sokkal jellemzőbb rá. A SEM 20.000 x-es nagyítású képen piros sávok jelzi azokat a vonalakat, amelyek mentén a vonalelemzéseket végeztük. Az elemterképeken a sárga szín jelen

esetben is a Nb, a kék a Ti, a zöld a Cu, a narancssárga pedig a Pt jelöli. Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a határfelületen nincsen kimutatható intermetallikus fázis. A határfelületen új fázis megjelenésére utaló eredményt nem találtunk a vizsgált határ egyik részén sem. Érdekes megjegyezni még, hogy a Nb-Ti rétegben a határfelülettől távolodva a Nb és Ti koncentráció eloszlása nem homogén, amit a SEM felvételen látható szürkességi különbözőség is jelez. Ezek az eltérések a hőkezelés hatására megjelenő alfa Ti kiválások lehetnek, de ennek igazolásához további vizsgálatra van szükség.



10. ábra. Nb-Ti/Cu plazmával bevágott határfelületének elemzése a) SEM felvétel, b) SEM felvétel és a vonalelemzés helyei c) elemtérkép d) vonalmenti elemeloszlás felső vonal, e) vonalmenti elemeloszlás alsó vonal

4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során határfelületi diffúziós vizsgálatot végeztünk, ahol a Nb-Ti/Nb/Cu rétegrendű lemezes kompozit nióbium rétegének elhagyása és a funkcionális tulajdonság miatti 400 °C-os 24 órás hőkezelés Nb-Ti/Cu határfelületre gyakorolt hatásának vizsgálatát mutattuk be. A Thermo-Calc szoftver makroszkopikus térfogati fázisegyensúlyt számol, viszont a határfelületet, mint diffúziót akadályozó tényezőt nem veszi figyelembe. Az elméleti számítások alapján intermetallikus fázisoknak kellene kialakulni. A zömített, majd hengerelt és hőkezelt minta kereszt és hossz irányú mintáinak keresztmetszetén optikai és nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkopos vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy nem alakulnak ki intermetallikus fázisok.

Amennyiben ezek a fázisok kialakulnak, csak méretük a mikroszkópi felontástól kisebb (nanoméretű tartomány), akkor sem jelentenek problémát mert ekkora méretben a szupravezető/árnyékoló pajzs funkcionalitását nem befolyásolják.

5. Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Kaptay György professzornak a konzultációkért. A cikkben ismertetett kutatómunka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetemen, egyfelől az Innovációs és Technológia Minisztérium támogatásával zajló Tématerületi Kiválósági Program keretében támogatott projekt részeként (Támogatói Okirat ikt. száma: NKFIH-846-8/2019), másfelől az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján támogatott projekt részeként valósult meg. A hengerlésben nyújtott segítséget Puskás Csabának köszönjük.

6. Irodalmi hivatkozások

[1] Gácsi Zoltán, Simon Andrea, Pázmán Judit: Fémkompozitok, Miskolci Egyetem (2011)

[2] Long Li, Kotobu Nagai and Fuxing Yin: Progress in cold roll bonding of metals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 023001 (11pp)

[3] Hull, D., Clyne, T.W.: An Introduction to Composite Materials, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge (1996)

[4] Seyed Mahmoud Ghalehbandi, Massoud Malaki, and Manoj Gupta: Accumulative Roll Bonding - A Review. *Appl. Sci.* (2019) 9, 3627

[5] Ken-ichiro Mori, Niels Bay, Livan Fratini, Fabrizio Micari, A. Erman Tekkaya: Joining by plastic deformation, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 62, pp. 673–694, (2013)

[6] R. Jamaati and M. R. Toroghinejad: Cold roll bonding bond strengths: review. *Materials Science and Technology* (2011) VOL 27 NO. 7 1101

[7] M. Eizadjou, H. Danesh Manesh, K. Janghorban: Investigation of roll bonding between aluminum alloy strips. *Materials and Design* 29 (2008) 909–913

[8] D. Barna: High field septum magnet using a superconducting shield for the Future Circular Collider. *Phys. Rec. Accel. Beams* (2017) 20. 041002

[9] D. Barna, M. Novák, K. Brunner, G. Kirby, B. Goddard, J. Borburgh, M. Atanasov, A. Sanz Ull, E. Renner, W. Bartmann, M. Szakaly: Conceptual design of a high-field septum magnet using a superconducting shield and a canted-cosine-theta magnet. *Review of Scientific Instruments*, 90 (2019) 053302

[10] Ikuo Itoh, Kazuo Fujisawa, Hioraki Otsuka: Nb-Ti/Nb/Cu Multilayer Composite Materials for Superconducting Magnetic Shielding. *Nippon Steel Technical Report.* (2002)

[11] D.L. Moffat and D.C. Larbalestier: The Competition between the Alpha and Omega Phases in Aged Ti-Nb Alloys. *Metallurgical Transactions* 19A, (1988) 1687

[12] C Scheuerlein, I Pong, C Senatore, M Di Michiel, L Thilly, A Gerardin, B Rehmer, L Oberli, G Willering and L Bottura: Temperature induced degradation of Nb-Ti/Cu composite

superconductors. Journal of Physics: Conference Series 234 (2010) 022031

[13] Okamoto, Hiroaki, and T. B. Massalski: Binary alloy phase diagrams. ASM International, Materials Park, OH, USA (1990).

[14] Dr. Kaptay György: Anyagegyensúlyok makro-, mikro- és nano-méretű rendszerekben, Miskolci Egyetem (2011)