

基带厚度对无磁性 Cu-45Ni 合金 基带立方织构形成的影响

田 辉, 索红莉, 梁雅儒, 马 麟, 孟易辰, 李孟晓, 王金华

(北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 对总形变量相同, 厚度分别为 80 和 40 μm 的 Cu-45Ni (at%, 下同) 合金基带进行再结晶热处理后, 采用 X 射线四环衍射, 分析其冷轧织构及再结晶织构; 采用电子背散射衍射技术 (EBSD), 通过对比分析两者高温热处理后立方织构、小角度晶界及孪晶界含量等的变化, 研究基带厚度对无磁性 Cu-45Ni 合金基带立方织构形成的影响。结果表明: 对于总形变量均为 99% 的 2 种基带, 冷轧后均形成 “Copper” 型轧制织构, 且轧制织构对不同厚度的 Cu-45Ni 合金基带再结晶立方织构的形成影响较小。厚度为 40 μm 的超薄带在高温热处理后更容易形成较强的立方织构, 同时小角度晶界的含量也较高, 这主要是由于发生部分再结晶时, 厚度小的超薄基带中 2 个立方晶粒相遇并迅速长大, 形成强立方织构的几率要大于普通厚度的基带。

关键词: Cu-45Ni 合金; 基带厚度; 立方织构; EBSD

中图分类号: TG132.2*6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0085-06

目前, 强立方织构的 Ni-5at%W (Ni5W) 合金基带已经广泛地应用于 YBCO 涂层导体带材的制备^[1-5]。但是由于 Ni5W 合金的居里温度约为 335 K, 在 YBCO 涂层导体的应用温度范围 (77 K) 内具有铁磁性, 并导致在交流电的应用中产生磁滞损耗^[1,5,6]。因此, 易形成强立方织构、无铁磁性、且成本较低的 Cu 基合金引起了人们广泛的关注^[6-15]。研究表明, 在 Cu-Ni 合金中, 当 Cu 含量 > 54 at% 时, Cu-Ni 合金无铁磁性^[12], 并且采用压延辅助双轴织构技术^[16]已获得立方织构 (<10 \circ) 含量约为 95% 的 Cu-Ni 合金基带。

在织构合金基带的研究制备过程中, 由于受轧制设备及轧制条件等多方面因素的影响, 其基带的厚度一般为 80 μm ^[2-4], 而铜镍合金基带由于其硬度比 Ni5W 合金基带低, 在现有的正常轧制条件下, 铜镍合金基带的厚度可以降低到 40 μm 。由于基带厚度的减小, 与普通厚度的基带相比, 其立方织构的形成与发展将有所不同, 并且目前国内外对织构合金超薄带的报道很少。本实验通过电子背散射衍射技术 (EBSD) 详细研究了基带厚度对 Cu-45Ni 合金基带立方织构形成及发展的影响。

1 实 验

将纯度分别为 99.95% 的 Cu 和 Ni 的金属块材以原子比为 55:45 进行配比, 采用真空熔炼的方法, 经锻造、热轧等获得了平均晶粒尺寸约为 10 μm 的初始 Cu-45Ni 合金坯锭。经线切割后获得初始厚度为 8 和 4 mm 的坯锭, 并将其冷轧到厚度分别为 80 (普通薄带) 和 40 μm (超薄带)。冷轧过程中道次变形量约为 5%, 总形变量为 99%。将厚度不同的 2 种冷轧基带分别在 Ar-5% H_2 保护气氛中热处理 1 h, 热处理的温度范围为 700~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 EBSD 技术 (Zeiss Supra-35) 研究 2 种厚度的 Cu-45Ni 基带在立方晶粒长大过程中微观组织及织构的变化。EBSD 测试的步长为 2~5 μm , 扫描面积约为 1.5 cm^2 。在本研究中定义 1.5~10 $^{\circ}$ 的晶界为小角度晶界; 大于 10 $^{\circ}$ 的晶界为大角度晶界; 与 60 \circ <111> 的偏差角在 3 $^{\circ}$ 以内的晶界被定义为 $\Sigma 3$ 晶界, 一般认为是孪晶界。在强织构的合金基带中, 立方织构的含量采用与标准立方的取向差小于 10 $^{\circ}$ 的立方晶粒来统计。采用 X 射线四环衍射技术 (Bruker D8), 分析冷轧及再结晶

收稿日期: 2014-01-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51171002); 北京市自然科学基金 (2132011); 北京市自然科学基金重点项目 B 类 (KZ201310005003); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20121103110012); 北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划 (IDHT20130510)

作者简介: 田 辉, 女, 1982 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392947, E-mail: tianhuisy@126.com

样品的极图, 并通过取向分布函数计算冷轧织构及立方取向的含量 (各取向与标准取向的取向差为 15°)。

2 结果与讨论

2.1 Cu-45Ni 合金薄带 (80 μm) 的立方织构的形成

图 1 为厚度是 80 μm 的 Cu-45Ni 合金基带在不同温度下热处理 1 h 的 EBSD 图, 其热处理的温度分别为 700, 800, 900 和 1000 °C, 其中小角度晶界, 大角度晶界及 Σ3 晶界分别用灰色、黑色及红色线表示。图中用由蓝到红渐变的颜色来表示晶粒取向与标准立方 ({001}<100>) 的取向差从 0° 到 60° 的变化。一般在涂层导体用织构合金基带的研究中, 常采用与标准立方的取向差小于 10° 的晶粒表示有效的立方织构^[2,5,16]。因此, 图中蓝色表示具有立方织构的晶粒, 其他颜色表示取向差大于 10° 的晶粒。由于红色表示与标准立方取向偏离 60°, 因此, 图中红色的细长条状晶粒可被认为是孪晶。由图 1 得出, 随着热处理温度

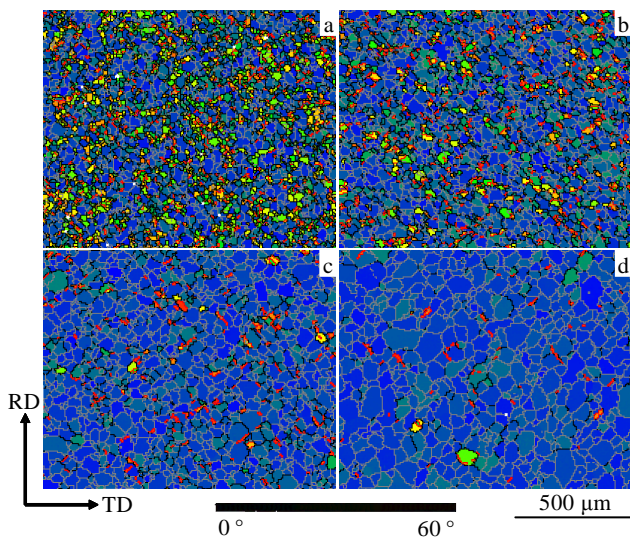


图 1 厚度为 80 μm 的 Cu-45Ni 合金基带在不同热处理温度下保温 1 h 的 EBSD 图 (RD-TD 轧面) (小角度晶界, 大角度晶界及 Σ3 晶界分别用灰色、黑色及红色线表示; 晶粒取向用由蓝到红渐变的颜色来表示与标准立方 ({001}<100>) 的取向差从 0° 到 60° 的变化)

Fig.1 EBSD maps of the recrystallized Cu-45Ni alloy substrates with the thickness of 80 μm annealed for 1 h at different temperatures: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C; (d) 1000 °C (Low and high angle grain boundaries, LABs and HABs, are represented as gray and black lines, respectively, and the red lines are Σ3 grain boundaries; the misorientation of grains in the range of 0°~60° are represented as the color changed from blue to red)

的升高, 其立方织构和小角度晶界含量逐渐增加, 且平均晶粒尺寸在晶粒长大过程中逐渐增大。另外, 立方孪晶的含量显著降低。

厚度为 80 和 40 μm 的 Cu-45Ni 合金基带在热处理过程中其立方织构、小角度晶界、Σ3 晶界的含量和平均晶粒尺寸随温度的变化曲线如图 2 所示。当热处理温度为 700 °C 时, 此 Cu-45Ni 合金基带中立方织构的含量为 65.4%; 当热处理温度增加到 1000 °C 时, 其立方织构的含量为 96.7%。在强立方织构逐渐形成的同时, 小角度晶界的含量从 35.7% 增加到 85.2%; Σ3 晶界的含量则由 8.6% 降低到 4.7%; 其平均晶粒尺寸增加了约 1 倍, 达到 29.9 μm。

2.2 Cu-45Ni 合金超薄带 (40 μm) 立方织构的形成

图 3 是厚度为 40 μm 的 Cu-45Ni 超薄合金基带在不同温度下热处理 1 h 的 EBSD 图。其热处理的温度分别为 700, 800, 900 和 1000 °C, 晶界与晶粒取向的表示与图 1 相同。通过对比厚度分别为 80 和 40 μm 的 2 种 Cu-45Ni 合金基带再结晶热处理过程中的 EBSD 图可知, 经过相同温度的再结晶热处理后, 厚度为 40 μm 的超薄基带与普通薄带相比具有更高的立方织构和小角度晶界含量, 并且 Σ3 晶界的含量亦较少。由图 2 可知, 厚度为 40 μm 的 Cu-45Ni 超薄合金基带在 900 °C 热处理 1 h 后的立方织构含量达 95.8%, 与厚度为 80 μm 的普通基带在 1000 °C 热处理 1 h 后的立方织构含量相似, 且其 Σ3 晶界的含量只有 2.96%。虽然厚度为 80 μm 的普通基带经高温再结晶热处理后亦能形成强立方织构 (96.7%), 但是其小角度晶界的含量为 85.2%, 比相同热处理条件下超薄带得到的小角度晶界的含量低约 5%。

2.3 超薄基带更容易形成强立方织构的原因

对比厚度不同的 2 种 Cu-Ni 合金基带, 由图 1 和图 3 的 EBSD 图分析得, 700 °C 热处理后二者均已完成初始再结晶, 此时与普通薄带相比, 超薄带具有较高的立方织构含量和较大的晶粒尺寸。Zhang Y B 等^[17,18]采用 Monte Carlo 点阵模拟纯 Ni 立方晶粒长大的结果表明, 初始再结晶完成后, 初始立方织构含量越高, 立方晶粒尺寸越大, 在晶粒长大过程中立方织构含量增长越快。这与 Cu-Ni 合金的晶粒长大过程所得到的结果相一致。

另外, 在 700 °C 到 1000 °C 范围内, 相同温度保温 1 h 后, 超薄基带的平均晶粒尺寸均大于普通基带。另外, 虽然强织构的形成中伴随着晶粒的长大, 但是在实际材料中, 晶粒长大不可能无限制地进行下去。一方面会受到材料厚度的限制, 尤其是对于本研究的薄带和超薄带, 材料内部晶粒尺寸长到可以和其厚度

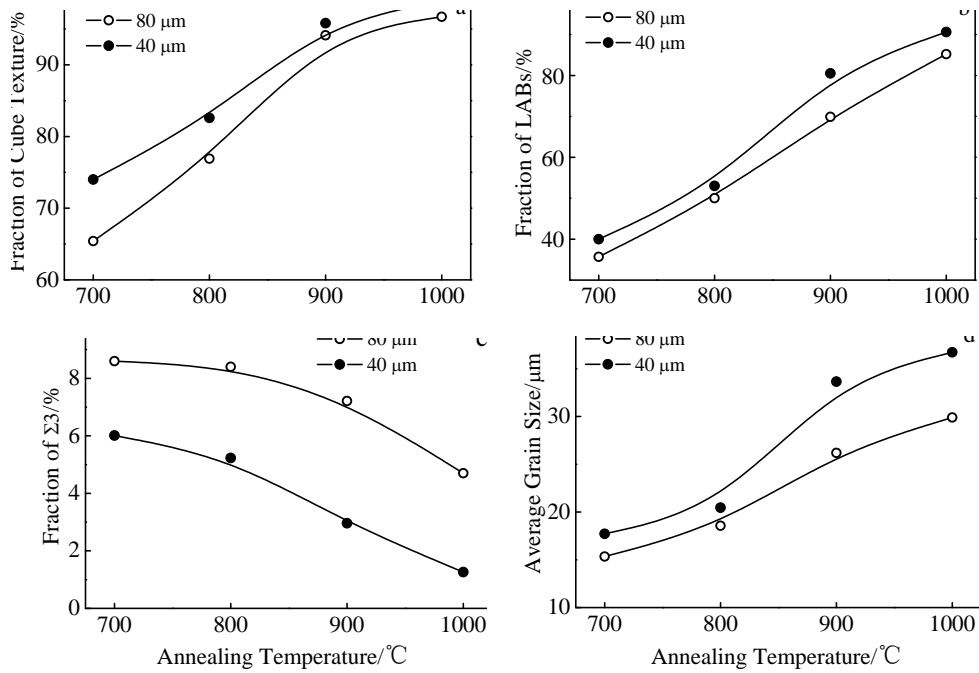


图 2 厚度为 80 和 40 μm 的 Cu-45Ni 合金基带在热处理过程中其立方织构、小角度晶界及 Σ3 晶界含量和平均晶粒尺寸随温度的变化曲线

Fig.2 Annealing temperature dependence of the fractions of cube texture (a), LABs (b) and Σ3 boundaries (c), as well as the average grain size (d) for the Cu-45Ni alloy substrates with two different thickness, 80 and 40 μm

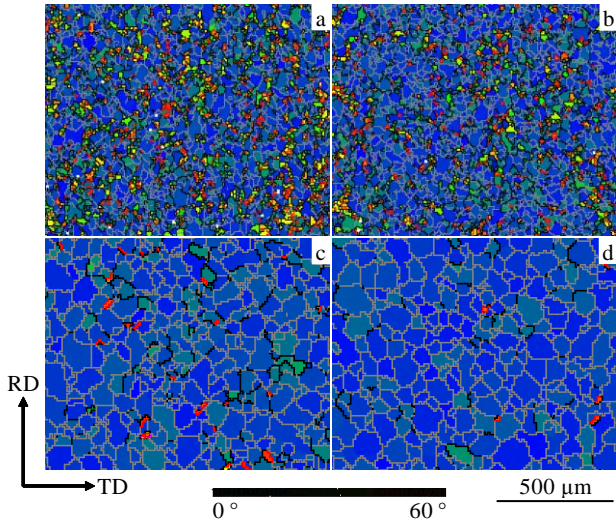


图 3 厚度为 40 μm 的 Cu-45Ni 合金超薄基带在不同热处理温度下保温 1 h 的 EBSD 图 (RD-TD 轧面) (小角度晶界大角度晶界 Σ3 晶界及晶粒取向差的颜色标记与图 1 一致)

Fig.3 EBSD maps of the recrystallized Cu-45Ni alloy substrates with the thickness of 40 μm annealed for 1 h at different temperatures detected on the RD-TD plane: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C; (d) 1000 °C (The marks for LABs, HABs, Σ3 boundaries and the color of the misorientation of the grains are the same as Fig.1)

相比时，晶粒因表面热蚀沟的影响很难进一步长大；另一方面在某一温度下，当晶粒长大到一定程度时，由于界面能引起的驱动力下降很多，进一步延长时间，晶粒的长大也会减慢^[17]。经 1000 °C 热处理 1 h 后，对于厚度分别为 80 和 40 μm 的 2 种 Cu-45Ni 合金基带其平均晶粒尺寸分别约为 30 和 37 μm。通过对比基带厚度及平均晶粒尺寸的关系，对于普通厚度的基带，截面上应该有 2~3 个晶粒；而对于基带厚度为 40 μm 的超薄基带，由于其平均晶粒尺寸接近基带厚度，会出现 1 个大的立方晶粒贯穿整个基带截面的现象。

图 4 为 1000 °C 热处理 1 h 后厚度分别为 80 和 40 μm 的 Cu-45Ni 合金基带截面的背散射电子像。从图中可清晰地看出，厚度为 80 μm 的普通基带的截面有 2~3 个晶粒，且存在孪晶 (图 4a)，而厚度为 40 μm 的超薄基带，其截面只有 1 个晶粒 (图 4b)。这也与图 1 和图 3 中所示的普通厚度的基带在 1000 °C 热处理 1 h 后其 Σ3 晶界的含量明显高于超薄基带的结论相一致。从图 2d 平均晶粒尺寸与热处理温度的关系中亦可看出，超薄带的平均晶粒尺寸在 800~900 °C 范围内快速增加，然后受到样品厚度的限制其晶粒尺寸的增加趋于缓慢。这可能是由于平均晶粒尺寸与样品厚度接近时，晶界在表面形成一定的钉扎后降低了晶界的移动性，进而降低了平均晶粒尺寸的增加速度。

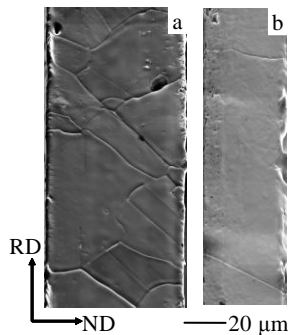


图 4 1000 °C 热处理 1 h 后厚度为 80 和 40 μm 的 Cu-45Ni 合金基带 RD-ND 截面的背散射电子像

Fig.4 Back scattered electron images of the RD-ND plane for the Cu-45Ni alloy substrates with different thickness annealed at 1000 °C for 1 h: (a) 80 μm and (b) 40 μm

从以上对比中得出, Cu-45Ni 合金超薄带比普通薄带在相同热处理条件下具有更强的立方结构。一般再结晶过程中立方结构的形成与形变结构有一定的关系, 因此对 2 种厚度的 Cu-45Ni 合金冷轧基带及其再结晶样品采用 X 射线四环衍射对其冷轧织构和再结晶立方结构进行了研究。图 5 为 2 种厚度的 Cu-45Ni 合金冷轧基带及其 700 °C 热处理后再结晶基带的 {111} 极图。图 5a 和 5c 为冷轧样品 (80 μm-冷轧和 40 μm-冷轧) 的 {111} 极图, 显示为典型的 “Copper” 型轧制织构。主要织构成分包括 S({123}<634>) 取向、Copper ({112} <111>) 取向和 Brass ({110}<112>) 取向, 并将此 3 种主要的织构称为轧制织构^[19,20]。图 5b 和 5d 为 700 °C 热处理后再结晶样品 (80 μm-700 和 40 μm-700) 的 {111} 极图, 显示为较强的立方结构, 同时含有较弱的轧制织构。

图 5 中各样品的轧制织构及立方结构的含量如表 1 所示。对于不同厚度的 2 种 Cu-45Ni 合金冷轧薄带, 总形变量均为 99%, 其轧制织构均为典型的 “Copper” 型轧制织构, 且轧制织构的总含量均在 90% 以上。虽然超薄带的冷轧织构含量略高, 但是不足以用来解释超薄带再结晶后容易形成较强的织构。大应变塑性变形的金属在再结晶过程中, 立方结构逐渐形成, 轧制织构被消耗掉。由极图得, 700 °C 热处理后, 普通薄带中含有相对较高的轧制织构, 约为 24%, 其取向差小于 15° 的立方结构含量约为 70%。超薄带中则含有约 18% 的轧制织构和 76% 的立方结构 (取向差小于 15°)。

以上 EBSD 和 XRD 分析说明, 无论从轧面还是从材料整体来看, 超薄 Cu-45Ni 合金基带 (厚度 40 μm) 立方结构的发展要优于普通厚度的 Cu-45Ni 合金

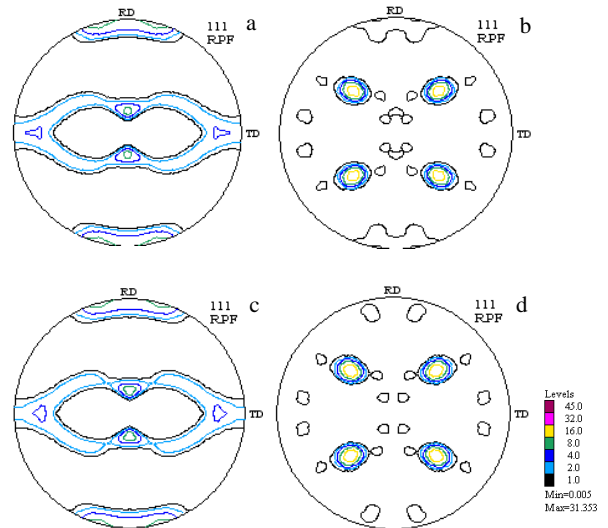


图 5 Cu-45Ni 合金形变量为 99% 的冷轧基带及其 700 °C 热处理后再结晶基带的 {111} 极图

Fig.5 {111} pole figures of the 99% deformed and annealed Cu-45Ni alloy substrates at 700 °C: (a) 80 μm-CR; (b) 80 μm-700; (c) 40 μm-CR; (d) 40 μm-700

表 1 形变量为 99% 的 Cu-45Ni 合金冷轧基带及其 700 °C 热处理后再结晶基带的各织构的含量 (由 XRD 极图经 ODF 计算得出), 每个取向相对于其标准取向的取向差为 15°

Table 1 Fractions of the main orientations in the 99% deformed and annealed Cu-45Ni alloy substrates at 700 °C (detected by XRD), and each misorientation of 15° (%)

Samples	S	Copper	Brass	Rolling texture	Cube
80 μm-CR	43.6	24.9	21.7	90.2	0.58
40 μm-CR	43.8	24.8	22.1	90.7	0.60
80 μm-700	15.1	4.8	3.9	23.8	70.3
40 μm-700	12.4	3.3	2.7	18.4	75.6

基带。两者在轧制工艺和总形变量均相同的条件下, 形成几乎相同的轧制织构 (如图 5 a 和 5c), 排除了轧制织构对立方结构形成的影响。另外, 冷轧前两者的初始坯锭源于同一热锻和热轧的坯锭, 因此排除了冷轧前初始晶粒尺寸的影响, 并且由于 2 种薄带的轧制工艺和总变量均相同, 其冷轧后微观组织也会相似。这就说明了初始晶粒尺寸、轧制组织和轧制织构均不是影响其再结晶立方结构形成的主要因素。因此, 其立方结构的发展必与合金基带的厚度有密切的关系。这主要是因为再结晶过程中, 立方取向的晶粒相对于其他取向的晶粒具有很明显的长大优势, 且初始再结晶完成后立方结构的形成与立方晶粒的长大密切相关^[20]。研究表明, 晶粒长大过程中, 随着大角度晶界的迁移, 立方取向的晶粒逐渐长大, 而 2 个立方取向

的晶粒之间形成小角度晶界。因此, 伴随强立方织构形成的同时, 小角度晶界含量增加, 且平均晶粒尺寸亦逐渐增大。

一般材料的初始再结晶行为受材料、塑性变形工艺及塑性变形总量的影响。对于轧制条件, 轧制总形变量以及轧制织构均相同的两种 Cu-45Ni 合金薄带, 其初始再结晶过程不会存在太大的差异。但是在初始再结晶完成后, 伴随着立方晶粒尺寸的增加, 其晶粒长大便会受到样品厚度的影响。部分再结晶阶段, 立方晶粒相对其他取向的晶粒具有很明显的尺寸优势, 图 6 为 RD-ND 截面上立方晶粒与基带厚度的示意图。图 6 简单示意了部分再结晶阶段的立方晶粒, 用深色表示; 白色区域表示轧制组织。再结晶过程中, 立方晶粒的长大伴随着大角度晶界的迁移; 当具有相同立方取向的 2 个晶粒相遇时, 之间形成小角度晶界, 并迅速发展成强立方织构, 同时晶粒的平均晶粒尺寸迅速增加。如图 6 所示, 发生部分再结晶时, 厚度小的超薄基带中 2 个立方晶粒相遇并迅速长大, 形成强立方织构的几率要大于普通厚度的基带。这也是初始再结晶完成后, Cu-45Ni 合金超薄带的立方织构的发展具有优势的原因。

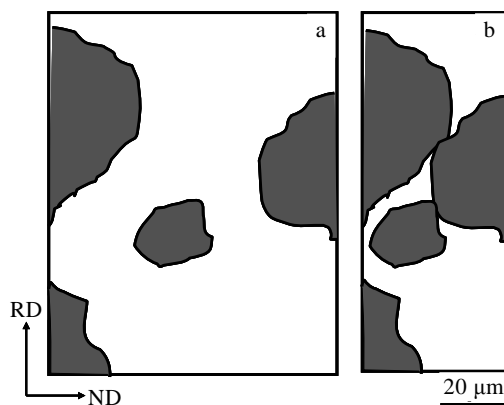


图 6 RD-ND 截面立方晶粒与基带厚度 (80 和 40 μm) 示意图 (深色晶粒为立方晶粒)

Fig.6 Schematic diagram of the cube grains and tape thickness on RD-ND plane: (a) 80 μm and (b) 40 μm (the dark grains are cube)

3 结 论

1) 厚度分别为 80 和 40 μm 的 Cu-45Ni 合金基带在 700~1000 $^{\circ}\text{C}$ 的再结晶热处理过程中, 超薄基带 (40 μm) 的小角度晶界含量、立方织构含量以及平均晶粒尺寸均高于普通厚度的合金基带 (80 μm)。

2) 对于总形变量均为 99% 的 2 种厚度的 Cu-45Ni

合金基带, 其冷轧织构相同, 均为 “Copper” 型轧制织构, 且轧制织构的含量均大于 90%, 因而不同厚度的 2 种基带中立方织构的形成受轧制织构的影响很小。

3) 初始再结晶完成后, 超薄带立方织构的形成具有优势, 这与基带的厚度有密切的关系: 发生部分再结晶时, 厚度小的超薄基带中 2 个立方晶粒相遇并迅速长大的几率要大于普通厚度基带。

参考文献 References

- [1] Subramanya S V, Eickemeyer J, Schultz L *et al. Scripta Mater* [J], 2004, 50 (7): 953
- [2] Zhao Y, Suo H, Liu M *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 546: 2015
- [3] Zhao Y, Suo H, Zhu Y *et al. Acta Mater*[J], 2009, 57(3): 773
- [4] Tian Hui(田 辉), Suo Hongli(索红莉), Zhou Jingyi(周静怡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 87
- [5] Wulff A C, Mishin O V, Grivel J-C. *Journal of Alloys Compound*[J], 2012, 539: 161
- [6] Varanasi C V, Barnes P N, Yust N A. *Superconductor Science Technology*[J], 2006, 19: 85
- [7] Kim Y H, Sung T H, Han S C *et al. Physica C*[J], 2007, 463-465: 625
- [8] Nast R, Obst B, Goldacker W *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2006, 43: 357
- [9] Vadlamani S S, Eickemeyer J, Schultz L *et al. Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(17): 7586
- [10] Soubeyroux J L, Bruzek C E, Girard A *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2005, 15(2): 2687
- [11] Shi K, Zhou Y, Meng J *et al. Physica C*[J], 2003, 386: 353
- [12] Vannozzi A, Thalmaier G, Angrisani Armenio A *et al. Acta Mater*[J], 2010, 58: 910
- [13] De Boer B, Eickemeyer J, Reger N *et al. Acta Materialia*[J], 2001, 49(8): 1421
- [14] Wulff A C, Mishin O V, Andersen N H *et al. Materials Letters*[J], 2013, 92(1): 386
- [15] Tian H, Suo H L, Zhao Y *et al. Materials Letters*[J], 2013, 108(1): 142
- [16] Goyal A, Norton D P, Christen D K *et al. Applied Superconductivity*[J], 1996, 4(10-11): 403
- [17] Godfrey A, Zhang Y B, Lin F X *et al. Materials Science Forum*[J], 2005, 475-479: 3149
- [18] Zhang Y B, Godfrey A, Miodownik M *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 558-559: 1043
- [19] Tian H, Zhang Y B, Mishin O V *et al. Risø International*

Symposium on Materials Science[J], 2012, 33: 349

Science[J], 2013, 48(12): 4183

[20] Tian H, Suo H L, Mishin O V *et al. Journal of Material*

Effect of Substrate Tape Thickness on Cube Texture Formation of Non-magnetic Cu-45Ni Alloy

Tian Hui, Suo Hongli, Liang Yaru, Ma Lin, Meng Yichen, Li Mengxiao, Wang Jinhua

(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The cold rolling texture and recrystallization texture of the 99 % reduced Cu-45Ni alloy substrates with thickness of 80 and 40 μm were investigated by XRD. The recrystallization evolution of those two Cu-45Ni alloy substrates were also investigated by electron backscattered diffraction (EBSD). The cube texture formation of Cu-45Ni alloy substrates with different thicknesses were demonstrated from the fraction of cube texture, low angle grain boundaries, and the average grain size. The results show that a “Copper” type rolling texture is obtained after 99% deformation reduction for both two tapes, and the rolling texture causes little impact on the cube texture formation. The substrates with 40 μm in thickness have a stronger cube texture and a high fraction of low angle grain boundaries. It is because the probability is higher that two cube grains meet and grow up fast to form a strong cube texture in the substrate with small thickness during partial recrystallization.

Key words: Cu-45Ni alloy; thickness of the substrates; cube texture; EBSD

Corresponding author: Suo Hongli, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392947, E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn