

涂层导体用 Ni-5at%W 长带制备研究

马麟, 田辉, 梁雅儒, 孟易辰, 彭发学, 王毅, 高忙忙, 索红莉

(北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 采用压延辅助双轴织构基板制备路线成功轧制出长度大于 100 m、厚度约为 66 μm 的 Ni-5at%W (Ni5W) 合金长带, 从中截取 10 m 长带在自制的卷到卷热处理系统中进行再结晶动态退火处理。XRD 织构分析显示, 整条长带退火前的轧制织构含量平均值为 63.8% ($\leq 10^\circ$), 动态退火长带面内和面外织构的半高宽平均值分别为 7.2° 和 6.1°。EBSD 分析发现, 基带立方织构含量为 98.7% ($\leq 10^\circ$), 小角晶界含量为 87.7% ($\leq 10^\circ$)。长带轧制过程中变更轧机时增加首道次压下量可以有效改善轧制过程中带材断裂的情况。此工艺可以制备出符合 YBCO 超导层需求的、具有高立方织构含量和均匀性的 Ni5W 合金长带。

关键词: Ni-W 合金基带; 压延辅助双轴织构基板; 卷到卷; 立方织构

中图分类号: TG146.1¹⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2249-05

作为第 2 代高温超导体 (2G-HTS) 的代表, 钇钡铜氧 (YBCO) 涂层导体可广泛用于大电流应用系统中, 如传输线缆、发电机、电动机、变压器、断路器和高场磁体系统等^[1-4]。由于 YBCO 超导材料本征的陶瓷属性和弱连接特性, 必须将其外延生长在具有双轴织构的基板上才能满足应用要求, 如采用压延辅助双轴织构基板 (RABiTS) 路线技术制备的 Ni-W 合金基带等^[5-7]。实际应用过程中为了满足应用要求, 需要将多段 YBCO 超导带材首尾相连起来, 获得长度更长的超导带材。而超导带材的连接不像铜缆连接那样简单容易, 接头处复杂的连接工艺和较高的制备成本使得制备百米级乃至更长的超导长带成为当前 2G-HTS 实用化过程中遇到的重要难题之一^[8]。为了获得单根长度较长的超导长带, 需要提供质量稳定、单根长度也较长的金属合金基带, 这对金属合金长基带的制备提出了更高的要求和挑战。

多年来的研究发现, Ni-5at%W (Ni5W) 合金易于形成立方织构, 是采用 RABiTS 路线制备织构金属合金长带的优选材料。如今, 世界范围内只有几家公司能够生产百米级商业 Ni5W 合金基带, 如美国超导公司、德国 Evico 公司和韩国 Kiswire 公司等, 但只有德国 Evico 公司对华销售他们的商业 Ni-W 合金基带, 而且价格不菲。相对于廉价的 Ni 和 W 的原材料, 复

杂的制备工艺和较高的技术壁垒是 Ni-W 合金基带增值的主要因素。由于技术难点不只存在于初始坯锭的制备环节, 还存在于轧制形变环节以及后续的再结晶热处理环节, 这也使得成功、高效地制备具有高性能、均匀质量的百米长度 Ni5W 基带变得更加困难。原材料本身的质量和组成、熔炼的过程以及均匀化热处理等制备过程中存在的影响因素对最终基带的影响还悬而未决, 并没有明确的定论。此外还需要更多的研究来降低产品的高成本, 提高制备成功率和稳定性。

本实验主要围绕 Ni5W 长带制备的 2 个方面进行研究: 一个是在对 Ni5W 坯锭进行大变形量冷轧过程中的关键工艺进行研究, 另一个是采用卷到卷 (reel-to-reel) 热处理系统对长带动态连续退火效果进行研究。最终获得具有强立方织构且均匀质量的百米级 Ni5W 长带, 同时进一步提高长带的制备成功率。

1 实验

将纯度为 99.8% 的 Ni 块和 W 块按照原子分数比 95:5 配料, 在真空感应熔炼炉中辅以电磁搅拌进行充分熔炼, 获得 Ni5W 熔炼合金坯锭。经过热锻、热轧等热加工工序, 再采用机械打磨去除坯锭的氧化外皮, 获得尺寸为 9 mm×21 mm×1000 mm 的方形 Ni5W 初始坯锭。将该坯锭以道次变形量 5% 进行多道次冷轧,

收稿日期: 2015-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51171002); 北京市自然科学基金 (2132011); 2013 年度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项目 (IDHT20130510)

作者简介: 马麟, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392947, E-mail: malin@bjut.edu.cn

最终获得厚度约为 66 μm 、长度超过 100 m 的 Ni5W 长带，其厚度总变形量超过了 99%。整个冷轧过程由 3 台不同的轧机顺次完成：大型二辊轧机负责开坯轧制、中型二辊轧机负责中间轧制、小型四辊精轧机负责最后精轧。所述二辊轧机的辊面粗糙度都小于 1 μm ，而四辊轧机中工作辊的辊面粗糙度达到 5 nm。冷轧后最终获得的 Ni5W 合金长带经过裁边和分条，获得 2 条 10 mm 宽的带材。

为了满足这种长带的再结晶退火要求，动态热处理过程在一套自制的卷到卷热处理系统中完成，并施以流动 N_2 -5vol% H_2 保护气氛。该系统的结构由放带卷腔体、加热炉体和收带卷腔体组成，之间由高纯石英管进行密闭连接，整个系统辅以真空和送气装置以及带卷传动装置^[9]，其卷到卷之间各位置的工作温度曲线如图 1 所示。在炉体中部，有大于 500 mm 长的均温区。流动的热保护气体在热处理过程当中会对未处理和已处理完毕的盘圆带材产生消极影响，因此收放带卷腔体和加热炉体之间增加冷却水套来降低保护气体的温度，阻止热量进入腔体。为了检验 Ni5W 合金长带在该系统中动态连续退火处理的效果，从轧制获得的百米长带上截取一段 10 m 长的带材进行退火试验。退火参数为 1150 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min，结合均温区的长度，带材动态通过加热炉体的走带速率设为 15 mm/min。

热处理完毕后，采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对长带轧向上不同位置的宏观织构进行测量 (Bruker D8, Cu $\text{K}\alpha$)，面内和面外取向分别用 NiW 的 (111) 面 φ 扫描和 (200) 面 ω 扫描来表征，并推算出半高宽 (FWHM) 值。通过配备 HKL 探头的扫描电镜 (SEM, Zeiss Supra 35)，利用电子背散射衍射 (EBSD) 技术对长带表面晶粒的晶体学取向进行收集分析，同时利用 Channel 5 软件对菊池花样进行自动收集和处理。

2 结果与讨论

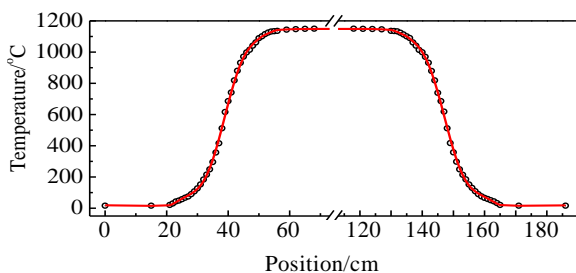


图 1 卷到卷热处理系统中不同位置的温度曲线

Fig.1 Curve of temperature to position in the reel-to-reel heat-treatment system

2.1 机械形变

采用 3 个不同的轧机来制备 Ni5W 百米长带，主要是分别利用它们进行开坯轧制、中间轧制和最终精轧。根据轧制理论^[10]，工作辊具有较大的直径，可以产生较小的临界咬入角，提供更大的轧制力，因此能够在初始坯锭开始轧制的头几道次产生较大的绝对压下量。另外，四辊轧机的小直径工作辊经过表面镜面抛光，可以获得带材更薄的最终厚度，同时给长带提供更好的轧制精度和平整光滑的表面质量。

轧制过程中，在大型二辊轧机上完成开坯轧制的轧件需要移到中型二辊轧机上进行继续轧制，而工作辊直径也比开坯轧制时的工作辊小很多。由于工作辊尺寸的变化，施加在坯锭上的轧制力和剪切力也都随之发生变化（轧制力和剪切力在竖直方向上的合力为轧辊压力，即轧辊施加在轧件上的下压力）。当轧辊压力一定时，在轧件变更轧机前后，直径大的工作辊咬入角小，轧制力大、剪切力小；而直径小的工作辊咬入角大，轧制力变小、剪切力增大。因此变更为更小直径工作辊的轧机后，降低的轧制力将不能通过轧件的水平中线，这会产生轧件分层、应力集中甚至断带的情况。因此在更换轧机后不能继续保持普通轧制过程中 5% 的道次变形量，而是在更换轧机后的第一道次，要根据工作辊直径和带材的厚度适当采用相对较大的道次变形量。同样，从中型二辊轧机变更到小型四辊精轧机后的第 1 道次也应进行类似的调整。尽管这种调整会导致剪切力的增大，对带材表面轧制织构有消极影响^[11]，但这种操作的道次数较少，影响不大，却可有效提高长带轧制成功率。该试验在 2 次更换轧机后的第一道次均采用大于 10% 的道次变形量来保证工作辊给坯锭施加足够的轧制力。这个关键步骤可以显著减少带材在轧制过程中断裂的情况。

图 2a 是在最终百米长带长度方向上每间隔 0.5 m 处所测量的厚度分布情况。由图可以看到，整条长带的厚度除头部略微偏高外，大多集中于 64~67 μm 之间，平均厚度为 65.7 μm ，标准差为 1.0 μm 。长带长度方向的形变织构分布情况如图 2b 所示，所选的各测试点按照指数间隔分布，其形变织构 (S、C、B 3 种取向之和) 含量在 62.5% 到 65.0% 之间 ($\leq 10^{\circ}$)，平均值为 63.8%，标准差为 0.7%。厚度和织构含量的小标准差值说明长带长度方向上的厚度和形变织构分布均匀。

为了获得更好的板型和表面质量，在轧制过程中需要通过牵引辊对带材施加轧制方向上的张力。需要指出的是，合适的张力有益于保证长带的板型。较低的张力在带材较厚时无法达到牵引拉直的需要，而过

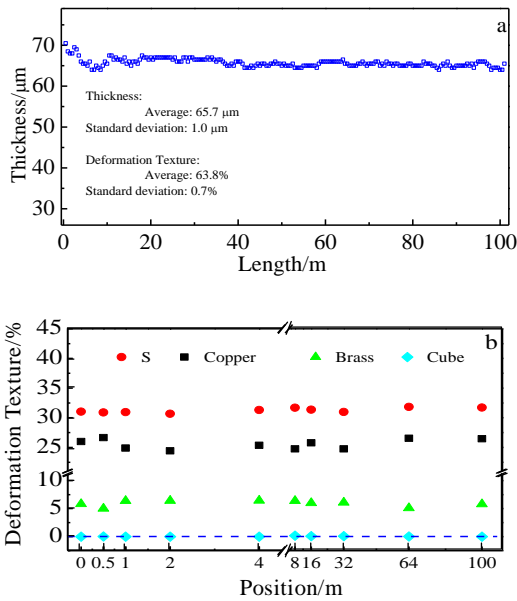


图 2 Ni5W 合金百米长带上厚度和形变织物的分布情况
Fig.2 Thickness (a) and deformation texture distribution (b) of the 100 m long Ni5W alloy tape

高的张力虽然能够防止长带出现 S 形弯（也称为蛇形弯），但同时也会增加带材断裂的风险。同时还要调节两侧的牵引辊来为长带施加不同的张力，以满足不同的需要。换言之，收卷牵引辊所施加的张力应略高于放卷牵引辊，可增加前滑值，改善带材表面质量，但过大就会增加带材与工作辊之间的摩擦力，对带材的表面产生不良影响。

2.2 再结晶组织

将 10 m 长 Ni5W 长带在卷到卷热处理系统中退火完毕后，间隔 0.25 m 长分成等长的 40 个小段，取各段之间间隔处的共 39 个样品进行宏观组织 XRD 分析。各个样品的面内和面外（轧向，RD）取向的半高宽值如图 3 所示，其中面内取向的半高宽平均值为 7.2°，标准差为 0.35°，大约是平均值的 5%；而面外取向的半高宽平均值为 6.1°，标准差为 0.54°，大约是平均值的 9%。较小的标准差说明这条 10 m 长的 Ni5W 基带沿长度方向上再结晶组织的分布是均匀的。

图 4 是 39 个样品中随机选取 1 个样品的 ϕ 扫描和 ω 扫描图谱，其中的曲线经过 OriginPro 8 软件采用高斯拟合进行平滑处理，并同时计算出各峰的半高宽。面内取向 ϕ 扫描的半高宽值为 6.4°，面外取向 ω 扫描的半高宽值为 5.7° (RD)。

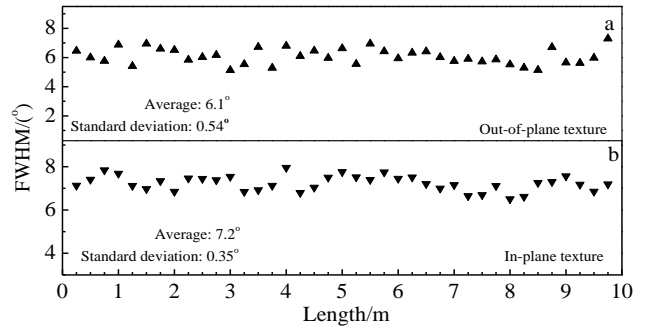


图 3 退火长带的 ω 扫描和 ϕ 扫描的半高宽值
Fig.3 FWHM values of ω -scans (a) and ϕ -scans (b) of the annealed tape

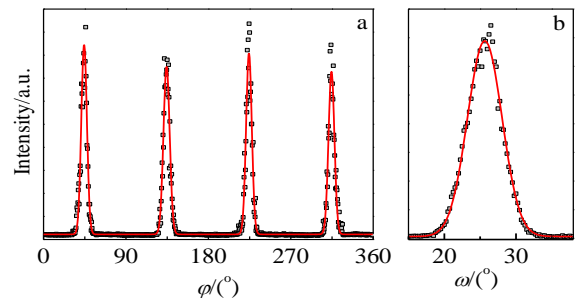


图 4 退火带上 1 个样品的 ϕ 扫描和 ω 扫描曲线
Fig.4 ϕ -scan (a) and ω -scan (b) on one sample taken from the annealed tape

图 5a 是上述所选样品表面区域的 EBSD 取向分布图 (600 μm×300 μm)，从中可以看出整个区域呈完全再结晶状态。尽管含有少量的退火孪晶，但其立方结构与标准立方取向 {001}<100> 偏差角在 10° 以内的含量仍然达到 98.7%，而在 5° 以内则高达 83.2% (图 5b)，并且在偏差角分布中 3.5° 处出现峰值 29.3%，如图 5c 所示。这说明该基带具有较好的立方结构，也验证了之前 XRD 对宏观组织分析的结果。

除了表面结构分析，EBSD 技术还能分析晶界之间的偏差。从图 6a 可以看出，样品中多数晶粒之间的晶界夹角非常小，介于 1.5° 到 10° 之间，定义为小角晶界 (LAGBs)，用灰色线来标示，大于 10° 的晶界夹角则用黑色线来标示。对于 $\Sigma 3$ 孪晶界，特别用红色线来标示。图 6b 是晶界间夹角的分布曲线，由图可以看出，尽管有少量的 60° 孪晶界，但 LAGBs 的累积含量仍达到 87.7%。这些结果说明此方法制备的 Ni5W 长带能够满足后续镀膜对立方结构的要求。

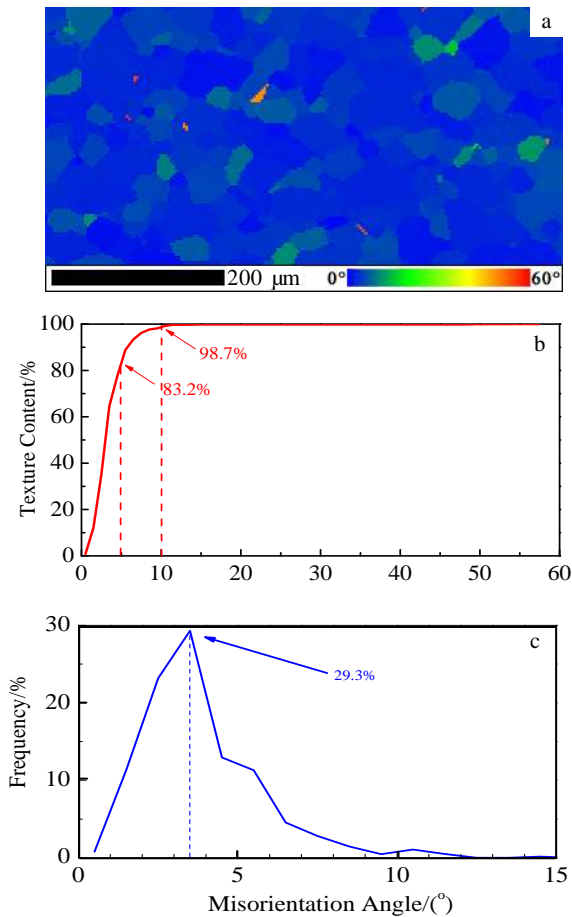


图 5 退火样品表面的 EBSD 分布图

Fig.5 EBSD mapping on the surface of a sample taken from the annealed tape: (a) orientation mapping, (b) cube texture content and (c) distribution of misorientation angle

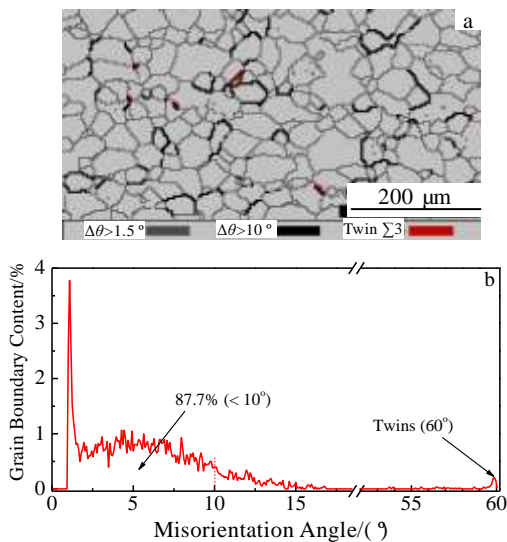


图 6 图 5 相同区域内晶界分布图

Fig.6 A grain boundary map representing the microstructure in the same region in Fig.5: (a) grain boundaries mapping and (b) distribution of boundary misorientation angle

3 结 论

1) 通过 3 台不同功能的轧机成功冷轧出 66 μm 厚的 Ni5W 合金百米长带，并采用动态热处理方式对其中的 10 m 长带进行了连续再结晶退火。

2) 冷轧过程中当坯锭在轧制过程中由 1 台轧机更换到另 1 台轧机时，由于工作辊辊径的减小，更换轧机后的首道次变形量要大于 10%，约为常规轧制道次变形量 5% 的 2 倍，这样可以保证轧制力通过轧件的水平中线，有效降低带材断裂的风险。冷轧过程中在带材上施加合适的张力可以获得较好的板型和表面质量，张力过小不能阻止带材出现 S 形弯，而张力过大则会增加长带断裂的风险。

3) 在再结晶热处理过程中，长带必须匀速通过均温加热区，并且在均温区中保持足够的时间来完成 Ni5W 的再结晶过程。在优化的条件下，该工艺能够制备出具有高立方织构含量和均匀质量的 Ni5W 合金长带。

参考文献 References

[1] Goyal A, Lee D F, List F A *et al. Physica C*[J], 2001, 357-360: 903

[2] Shiohara Y, Fujiwara N, Hayashi H *et al. Physica C*[J], 2009, 469(15-20): 863

[3] Rupich M W, Li X P, Thieme C *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2010, 23(1): 014 015

[4] Selvamanickam V. *Coated Conductors: From R & D to Manufacturing to Commercial Applications*[R]. Houston: Department of Mechanical Engineering Texas Center for Superconductivity University of Houston, 2011

[5] Norton D P, Goyal A, Budai J D *et al. Science*[J], 1996, 274(5288): 755

[6] Goyal A, Norton D P, Budai J D *et al. Applied Physics Letters*[J], 1996, 69(12): 1795

[7] Goyal A, Norton D P, Kroeger D M *et al. Journal of Materials Research*[J], 1997, 12(11): 2924

[8] Li Haigen(李海根), Wu Ronggen(吴荣根). *Chinese Patent*(中国专利), CN 101971273 A[P], 2011

[9] Wang Yi(王毅), Suo Hongli(索红莉), Ma Lin(马麟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2590

[10] Zhang Xiaoping(张小平), Qin Jianping(秦建平). *Rolling Theory*(轧制理论)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 136

[11] Tian H, Suo H L, Liang Y R *et al. Materials Letters*[J], 2015, 141: 83

Fabrication of Ni-5at%W Long Tapes for Coating Conductors

Ma Lin, Tian Hui, Liang Yaru, Meng Yichen, Peng Faxue, Wang Yi, Gao Mangmang, Suo Hongli
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: A 100-meter-long Ni-5at%W (Ni5W) alloy tape with $\sim 66 \mu\text{m}$ thickness has been fabricated by rolling assisted bi-axially textured substrate route technique (RABiTS). A 10 m long section was taken from the original piece and recrystallized in a home-designed reel-to-reel heat treatment system. XRD texture characterization shows that the average content of rolling textures is 63.8% ($\leq 10^\circ$) before annealing, and the average FWHM values of the in-plane and out-of-plane texture over the annealed tape length are 7.2° and 6.1° , respectively. Moreover, EBSD analyses indicate that the content of the cube texture reaches 98.7% ($\leq 10^\circ$) and that of the grain boundaries exceeds 87.7% ($\leq 10^\circ$). In the cold-rolling process, increasing the reduction in the first pass while changing to another mill can effectively reduce the broken cases. These results prove that the process has the ability to yield Ni-5at%W tapes with a high cube texture and homogeneous qualities, which will be able to satisfy the requirements of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductive layer.

Key words: Ni-W alloy substrate; RABiTS; reel-to-reel; cube texture

Corresponding author: Ma Lin, Ph. D., Lecturer, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392947, E-mail: malin@bjut.edu.cn