

# 再结晶退火工艺对 Ni-5at%W 基带立方织构形成的影响

张永军<sup>1,2</sup>, 张平祥<sup>1,2,3</sup>, 李成山<sup>2</sup>, 郑会玲<sup>2</sup>, 于泽铭<sup>2</sup>, 卢亚锋<sup>2</sup>, 陈绍楷<sup>2</sup>

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西部超导材料科技有限公司, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 采用粉末冶金与中频感应炉重熔相结合的方法制备 Ni-5at%W 合金锭, 经旋锻和拉拔成为丝材, 再冷轧为 70 μm 厚带材。随后, 在 800~1300 °C 区间进行 0~3 h 再结晶退火处理。采用 X 射线衍射和电子背散射衍射对基带织构进行评估, 同时也对基带硬度进行了表征。实验发现, Ni-5 at%W 合金基带几乎在 800 °C 就已完成初始再结晶过程; 在 980 °C 退火时, 立方织构体积分数随时间的延长 (1~3 h) 没有发生明显变化; 在 1100, 1300 °C 退火后形成了锐利的立方织构, 偏离 {001} <100> 8° 范围内的晶粒表面积占总晶粒表面积的分数的分数分别为 93%, 99.8%。在 1300 °C 以下温区退火时, 基带组织均匀, 没有出现晶粒异常长大现象, 立方织构具有良好的高温稳定性。当退火温度达 1400 °C 时, 出现晶粒异常长大现象并伴有其它织构成分出现。

**关键词:** Ni-5at%W 合金基带; 再结晶; 立方织构

中图分类号: TH142.8; TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0705-04

YBCO 涂层导体获得高临界电流密度的一个必要条件是沉积具有双轴织构的 YBCO 薄膜。而外延生长方法将此条件转移到沉积 YBCO 薄膜的膜板, 即在具有双轴织构膜板上生长, 可以获得双轴织构 YBCO 薄膜。美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 以 Ni 作为基带材料研制的轧制辅助双轴织构工艺 (RABiTS) 可以制得高立方织构的基带<sup>[1,2]</sup>, 它为薄膜生长提供了合适的取向膜板。在 RABiTS 工艺中, 通过大变形量冷轧金属和随后再结晶退火处理获得双轴立方织构。最初纯 Ni 被广泛作为基带材料来使用。然而, 纯 Ni 的强度不高、力学性能较差、常温下呈铁磁性等缺点, 使得制备长带材和在高磁场下应用遇到困难; 由于磁滞损耗的作用, 以纯 Ni 作为基带的 2G 线材在交流应用中会导致能量损耗。合金化是解决上述问题的有效途径, 其中 Ni-W 合金是最受关注的基带材料, 原因如下:

(1) 合金材料强度提高, 力学性能更好; (2) 磁性很小<sup>[3]</sup>; (3) 大变形量冷轧和再结晶退火后形成锐利的立方织构<sup>[4]</sup>; (4) 同其它 Ni 基合金相比, 具有更好的抗氧化性。因此, 使用 RABiTS 工艺制备的 Ni-W 合金基带更适宜商业化生产能在液氮温区 (77K) 和高

磁场中承载高临界电流密度的高温超导 YBCO 带材。

通常, Ni-W 基带的热处理温度范围是 800~1200 °C<sup>[5,6]</sup>, 时间从 30 min 到几个小时<sup>[7,8]</sup>。一般来说, 退火温度越高, 再结晶越快和形成的织构越锐利<sup>[9]</sup>, 因此普遍采用高温再结晶退火。另一方面, 基带再结晶的温度过高或时间过长会导致负面影响, 尤其是随温度升高和时间延长会导致晶界沟痕的出现<sup>[9]</sup>, 从而影响基带表面粗糙度, 进而会影响到阻隔层、YBCO 层的外延生长<sup>[10,11]</sup>。

目前, Ni-W 合金的制备主要采用两种工艺: 粉末冶金工艺 (P/M) 和熔化铸造工艺, 都能获得锐利立方织构和高质量表面<sup>[12,13]</sup>。本实验采用粉末冶金+中频感应炉重熔的方法制备 Ni-5at%W 合金, 通过旋锻、拉拔、轧制和再结晶退火制备基带, 系统研究了再结晶工艺(包括温度、时间等)对 Ni-5at%W 合金基带织构形成的影响。

## 1 实 验

采用纯度为 99.9% 的 Ni 粉和纯度为 99.99% 的 W 粉为原材料。先用粉末冶金法(P/M)制备 Ni-5at%W 预

收稿日期: 2008-04-10

基金项目: “863” 探索导向类课题

作者简介: 张永军, 男, 1981 年生, 硕士生, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: zhayoju@sohu.com

合金锭，再经中频感应炉重熔制备合金锭。合金锭经旋锻和拉拔成为丝材，再冷轧制成最终厚度为 70 μm 的带材。随后，(1) 分别在 800~1300 °C，Ar-4.01% $H_2$ (原子百分数，下同)气氛中进行再结晶退火 1 h；(2) 在 980 °C，Ar-4.01% $H_2$ 气氛中分别进行 0~3 h 再结晶退火处理。采用 X 射线衍射(XRD)和电子背散射衍射(EBSD)评估再结晶退火处理后实验样品的立方织构和晶粒取向度。采用载荷为 1.96 N 的维氏显微硬度仪(401MVD)测量带材硬度。EBSD 试验是用 JSM26460 型扫描电镜上安装的 Oxford INCA crystal EBSD 完成。

## 2 结果和讨论

锐利立方织构的形成与再结晶退火工艺有很大的关系。为此，分别研究了再结晶退火时间与温度对(200)织构(立方织构或退火织构)形成的影响，从而为获得锐利立方织构寻找最佳的再结晶退火工艺提供依据。

图 1 显示了冷轧态和在 980 °C 经不同时间(0~3 h)退火试样的 XRD 图谱。0 h 表示将样品加热到 980 °C，不经过保温过程，直接冷却到室温。从图 1 可知，冷轧态样品的 XRD 含有(111)、(200)和(220)峰；退火态样品仅有(200)峰，而(111)和(220)峰全部或几乎全部消失。表明通过退火形成了(200)织构。并且，随退火时间的延长，(200)峰的强度以及和立方织构百分数相关的  $I_{200}/I_{111}$  强度比<sup>[14]</sup>(见图 2)没有发生明显的变化，这与 S K Chen *et al*<sup>[15]</sup>的结果一致，表明{001}<100>立方织构形成非常迅速。在 980 °C，1 h 甚至几十分钟内就可以完成从轧态织构向立方织构的转变，这可能与原子在高温下的快速扩散有关。

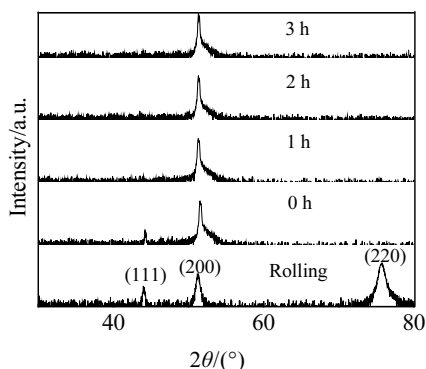


图 1 冷轧态和在 980 °C 不同时间退火试样的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of the Ni-5at.%W alloy substrate finished by cold rolling and annealing at 980 °C for different time

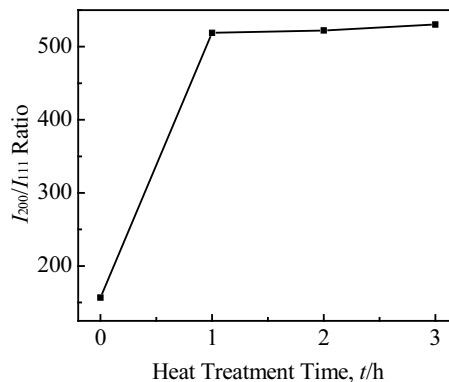


图 2  $I_{200}/I_{111}$  强度比与再结晶退火时间的关系(温度 980 °C)  
Fig.2  $I_{200}/I_{111}$  intensity ratio versus recrystallization annealing time at 980 °C

1300 °C)再结晶退火 1 h 的 XRD 图谱。从图 3 看出，随退火温度的升高，(111)和(220)形变织构峰强度降低，退火织构峰(200)增加；当温度在 1100~1300 °C 范围时，仅可以看到(200)峰，(111)和(220)峰消失。

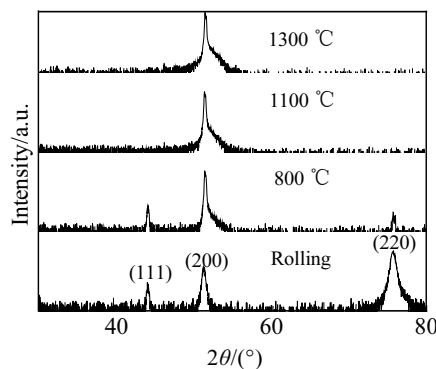


图 3 带材轧制态与不同温度退火 1 h 的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of the Ni-5at.%W alloy substrate after cold rolling and annealing at various temperature for 1 h

采用 EBSD 评估了 Ni-5at%W 合金基带的立方织构。图 4 分别是冷轧态和在 800, 1100, 1300 °C 再结晶退火 1 h 后 Ni-5at%W 合金基带的(111)极图。图 4a 显示了冷轧态样品的织构形式是典型的“铜式”变形织构(主要成分： $C\{112\}<111>$ ， $S\{123\}<634>$ ， $B\{110\}<112>$ )，极图呈对称性。这些织构成分通常都可以在 fcc 金属中观察到，在欧拉空间主要集中在  $\beta$  取向线附近，以 C 型织构为起始点，经过 S 型织构，到 B 型织构，与  $\alpha$  取向线相遇，在再结晶退火后充分转变为立方织构<sup>[16]</sup>。因此，通过再结晶形成的立方织构直接与形变织构有关，因为  $\beta$  取向线越强，立方织构越锐利<sup>[17]</sup>。

图 4b~4d 显示，Ni-5at%W 合金基带随退火温度的升高，立方织构增强。在 800, 1100, 1300 °C 退火

图 3 为带材轧制态和在不同退火温度下(800~

后, 偏离 $\{001\}\langle 100\rangle$   $8^\circ$ 范围内的晶粒表面积占总晶粒表面积的分率分别为 53%, 93%, 99.8%。基带在 1100~1300 $^\circ\text{C}$  范围内退火, 都形成了锐利的立方织构, 仅有小体积分数的晶粒为非立方织构取向。残余的非立方织构取向晶粒经辨认为孪晶<sup>[15]</sup>, 且随温度的提高而减少, 没有发现任意取向晶粒存在。定向生长理论认为: 初始再结晶过程形成了各种位向的晶核, 但只有某些具有特殊位向的晶核才可能迅速向变形基体中生长, 形成再结晶织构; 在低温退火(800 $^\circ\text{C}$ )时, 立方织构较差, 可能是由于温度不高或时间不足, 使这些特殊位向的晶核(立方取向晶核)没有充分长大造成的。另一方面, 再结晶退火温度的高低不仅影响立方织构的体积分数, 而且影响立方织构是否偏离正常位置<sup>[18]</sup>, 当再结晶退火温度较低时, 立方织构成分将偏离正常位置, 这也是在低温退火形成立方织构较差的原因之一。

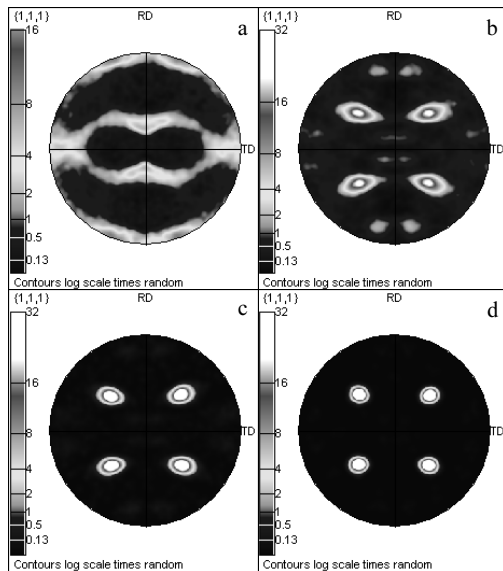


图4 Ni-5at%W 合金基带轧态样品(a)和在 800 $^\circ\text{C}$ (b) 1100 $^\circ\text{C}$ (c) 1300 $^\circ\text{C}$ (d)再结晶退火后的(111)极图(时间 1 h)

Fig.4 (111) pole-figures of the Ni-5at%W alloy substrate of (a) as rolled and annealed at (b) 800 $^\circ\text{C}$ , (c) 1100 $^\circ\text{C}$ , (d) 1300 $^\circ\text{C}$  for 1 h

因此, 在其它条件不变的情况下, 退火温度越高, 立方织构越锐利。

文献[5,6]曾报道, Ni-5at%W 合金基带的锐利立方织构可以保持到 1200 $^\circ\text{C}$ , 在 1300 $^\circ\text{C}$ 就会有其它织构成分出现(如孪晶织构 $\{221\}\langle 221\rangle$ )和发生晶粒异常长大现象。本实验直到 1300 $^\circ\text{C}$ 退火后还能保持体积分数高达 99.8%的锐利立方织构, 只有当再结晶退火温度达到 1400 $^\circ\text{C}$ 时, Ni-5 at%W 合金基带才出现其它织

构成分, 这是由于发生了异常晶粒长大现象(二次再结晶)。

与纯 Ni 基带(立方织构的稳定范围为 700~900 $^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup>相比, 由于 W 的添加, 使 Ni-5at%W 合金基带增强了立方织构的形成和高温退火下立方织构的稳定性。

普遍认为, 固溶合金成分的添加提高了再结晶温度, 因为异质原子的存在有效抑制晶界的迁移(“solute drag effect”)和降低再结晶速率<sup>[6]</sup>。研究<sup>[10]</sup>显示, 纯 Ni 基带几乎在 600 $^\circ\text{C}$ 以下就完全完成了再结晶过程; 从 Ni-5at%W 合金基带的硬度与再结晶退火温度的关系曲线看出(图 5), 由于 W 的添加提高了再结晶温度, 使 Ni-5 at%W 合金带材在 800 $^\circ\text{C}$ 才完全或几乎完全完成初始再结晶过程。因此, 再结晶温度和速率的改变也可能是 Ni-5at.%W 合金基带在高温退火后保持稳定立方织构的原因之一。

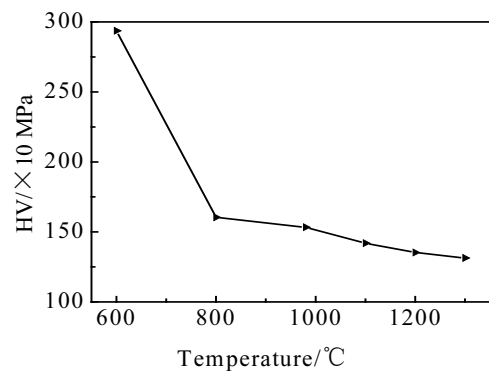


图5 Ni-5at%W 合金基带的硬度与再结晶退火温度的关系曲线(时间 1 h)

Fig.5 Dependence of hardness on various annealing temperature for 1 h

一般来说, 发生异常晶粒长大的基本条件是正常晶粒在长大过程中被分散相微粒、织构或表面的热蚀沟等所强烈阻碍<sup>[19]</sup>。过高温度处理的样品出现二次再结晶部分是由强烈的立方织构和/或热蚀沟(表面可以明显看到)造成的。此外, 据报道<sup>[5]</sup>, 异常晶粒长大或孪晶的出现(在 fcc 金属中, 形成相应的孪晶织构)倾向于使织构形式变形, 形成其它织构形式。

### 3 结 论

1) 采用粉末冶金与中频感应炉重熔相结合的方法制备合金锭, 通过冷轧和退火处理可以获得具有锐利立方织构的 Ni-5 at%W 合金基带。

2) Ni-5 at%W 合金基带几乎在 800 $^\circ\text{C}$ 就已完成初始再结晶过程。

3) 在 980 $^\circ\text{C}$ , 退火时间(1~3 h)对立方织构体积分

数的影响不大。

4) 随温度的提高, 立方织构增强, 在 1300 °C 退火后, 立方织构体积分数高达 99.8%, 组织均匀, 没有出现晶粒异常长大现象。

#### 参考文献 References

- [1] Goyal A, Norton D P, Budai J D *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 1996, 69: 1795
- [2] Norton D P, Goyal A, Budai J D *et al.* *Science*[J], 1996, 274: 755
- [3] Subramanya Sarma V, Eickemeyer J, Schultz L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2004, 50: 953
- [4] Eickemeyer J, Selbmann D, Opitz R *et al.* *Physica C*[J], 2002, 372~376: 814
- [5] Kyu Tae Kim, Jun Hyung Lim *et al.* *Physica C*[J], 2004, 412~414: 859
- [6] Kyu Tae Kim *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2005, 15(2): 2683
- [7] Varesi E, Celentano G, Petrisor T *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16: 498
- [8] Bindi M, Botarelli A, Gauzzi A *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2004, 17: 512
- [9] Vannozzi A, Rufoloni A *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2006, 19: 1240
- [10] De Boer B, Eickemeyer J, Reger N *et al.* *Acta Mater*[J], 2001, 49: 1421
- [11] Gladstone T A, Moore J C. *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2001, 11: 2923
- [12] Bong Ki Ji, Dong-Wook Lee, Min-Woo Kim *et al.* *Physica C*[J], 2004, 412~414: 853
- [13] Yue Zhao, Hongli Suo, Min Liu *et al.* *Physica C*[J], 2006, 440: 10
- [14] Liu Chunfang(刘春芳), Lu Yafeng(卢亚锋) *et al.* *Rare Metal Letters*(稀有金属快报)[J], 2006, 25(9): 18
- [15] Chen S K, Liu C F, Zhang P X *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2007, 546~549: 1997
- [16] Doherty R D *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 1997, 42 (1~4): 39
- [17] Varesi E *et al.* *Physica C*[J], 2002, 372~376: 763
- [18] Liu Chunfang(刘春芳), Wu Xuan(吴宣), Wang Feiyun(王飞云) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(5): 269
- [19] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundament of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2006: 207

## Effects of Recrystallization Annealing Process on Development of Cube Textured of Ni-5at%W Alloy Substrate

Zhang Yongjun<sup>1,2</sup>, Zhang Pingxiang<sup>1,2,3</sup>, Li Chengshan<sup>2</sup>, Zheng Huiling<sup>2</sup>, Yu Zeming<sup>2</sup>, Lu Yafeng<sup>2</sup>, Chen Shaokai<sup>2</sup>

(1. Northeast University, Shenyang 110004, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Western Superconducting Technologies Co.Ltd., Xi'an 710016, China)

**Abstract:** A Ni-5at%W ingot was prepared by a combination process of PM and remelting. Afterwards the ingot was swaged and drawn into wires which were finally cold-rolled into trips with 70 μm thickness. A recrystallization annealing for the substrate trip was carried out at different temperatures (800~1300 °C) for different time (0~3 h). Cube texture in the substrate was evaluated by means of X-ray diffraction and electron back-scatter diffraction, meanwhile, the hardness of the substrate was characterized. It was found that the recrystallization process was almost completed below 800 °C and the fraction of cube texture did not obviously change upon annealing time prolonging for 1~3 h at 980 °C. Strong cube texture was obtained after annealing at 1100 °C and 1300 °C, and the surface area fraction of the grains orientated within 8° around ideal {001}<100> texture were about 93% and 99.8% of the total grains, respectively. After the substrate trip was annealed at and below 1300 °C, its microstructure was uniform, no abnormal grain growth was found, and the cube texture exhibited good stability at high temperature. However, abnormal grain growth and other texture components appeared in the substrate trip after annealed at 1400 °C.

**Key words:** Ni-5 at%W alloy substrate; recrystallization; cube texture

Biography: Zhang Yongjun, Candidate for Master, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: zhayaju@sohu.com