

无磁性强立方织构 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带的制备和性能

刘志勇^{1,2}, 黎文峰¹, 张娜^{1,2}, 杨枫¹, 宋桂林^{1,2}, 安义鹏¹, 张卉¹, 常方高^{1,2}

(1. 河南师范大学, 河南 新乡 453007)

(2. 河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要: 采用轧制辅助双轴织构技术 (RABiTS) 制备了无磁性强立方织构的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带。对 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带冷轧及再结晶退火后的织构进行分析。结果表明: 轧制总变形量及再结晶退火工艺是影响 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带再结晶晶粒取向的主要因素。经过大变形量冷轧, $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带表面可以得到典型的铜型轧制织构。通过优化的冷轧及两步再结晶退火工艺获得了立方织构含量高达 99.7% ($\leq 10^\circ$)、小角度晶界含量高达 95.1% 的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带, $\Sigma 3$ 孪晶界含量为 0.1%。

关键词: 铜镍合金基带; 轧制辅助双轴织构技术; 立方织构; 晶界

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2295-05

以 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ (YBCO) 为代表的稀土类第二代高温涂层超导材料由于本身固有的物理特性, 使得高温超导体在电力、交通运输、磁体和军事技术等诸多方面有着广泛潜在的应用^[1]。对于采用轧制辅助双轴织构技术 (RABiTS)^[2] 制备的 YBCO 涂层导体用织构金属基带而言, 需要有高的织构度、小的交流损耗、高的屈服强度。镍钨合金基带是一种受到广泛研究的 2 代高温涂层超导材料用金属基带, 目前 Ni-5at%W 合金基带的制备工艺已经趋于成熟^[3,4], 已经出现商业化产品^[5,6]。但是由于其居里温度为 330 K, 且具有一定的铁磁性 ($T = 77 \text{ K}$ 下), 会造成一定的交流磁滞损耗^[7]。为了解决这个问题, 一些研究小组对无磁性、低磁性合金基带进行了详细的研究, 如镍基和铜基二元合金^[7-12] 以及三元合金^[13-15] 的磁性能、力学性能及再结晶立方织构的形成过程和机制。研究发现, 铜和镍可以形成无限固熔体, 且铜的含量在 54 at% 以上时, 铜镍合金基带在 $T = 77 \text{ K}$ 下是无磁性的^[13]。另外, 铜的价格只有镍的 1/6, 用铜取代镍可以大大降低基带的制备成本。A. Tuissi 等^[16] 人采用熔炼法制备了镍原子分数为 10% 和 30% 的 CuNi 合金基带, 分别对这 2 种合金基带的再结晶立方织构、力学性能及磁性能进行了表征; A. Girard 等^[8] 人对 $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ 和 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 2 种铜镍合金基带进行了研究, 退火后在 2 种合金基带中都有强立方织构并有部分孪晶产生, 同时也研究了退火工艺对晶

界深度的影响; A. Vannozzi 等^[14] 人对 Ni-Cu-Co 三元合金基带进行了研究, 高温退火后其立方织构含量达到 95% 以上; 范峰等^[17] 人对 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带进行了研究, 在 650~1000 °C 退火 1 h 后该合金基带可获得良好的 (001) 织构。但是这些结果都没有对合金基带的微取向和晶界特征进行系统的分析。本实验采用熔炼法结合 RABiTS 技术制备了无磁性的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带, 着重研究了冷轧及热处理工艺对再结晶立方织构和晶界微取向的影响, 获得了强立方织构、高晶界质量的无磁性 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带。

1 实验

实验所用的初始原料为纯度 99.9% 的电解 Cu 块和电解 Ni 块。按照 Cu 和 Ni 的原子比 60:40 进行配比, 充分研磨后采用真空感应熔炼炉进行熔炼, 得到 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 初始铸锭。随后将铸锭进行高温锻造及热轧, 将得到的合金坯锭切割成 20 mm×15 mm×10 mm 的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金坯锭。然后将坯锭进行大变形量冷轧, 其中, 道次变形量为 5%, 总变形量在 90% 以上。采用 X 射线四环衍射仪对其冷轧织构进行测试分析; 采用 HVS-1000 型数显显微硬度仪测量不同热处理温度得到的基带表面的硬度值, 放大倍数为 400 倍, 压力为 20 N, 压头与样品的接触时间持续 20 s, 每个样品测量 6 个硬度值, 然后计算其平均值。

收稿日期: 2014-09-30

基金项目: 国家自然科学基金 (U1204111, 11304084, U1304109); 国家博士后科研基金 (2013M531677)

作者简介: 刘志勇, 男, 1980 年生, 博士, 讲师, 河南师范大学物理与工程学院, 河南 新乡 453007, 电话: 0373-3326331, E-mail: 021168@htu.cn

将大变形量冷轧后得到的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带在 $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$ 保护气氛下进行再结晶退火。采用一步退火和两步再结晶退火结合的方式，分析不同退火工艺对 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带再结晶立方织构和晶界的影响。采用 EBSD 技术对再结晶退火后合金基带表面微区的织构进行表征，定义大于 2° 的取向差为晶界，对其晶粒取向分布、晶界特征等信息进行采集与分析。

2 结果与分析

2.1 轧制工艺对 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带形变织构的影响

大量的基带制备工艺研究表明，在面心立方金属中形变织构和再结晶织构具有直接的联系^[18]：铜型轧制织构经再结晶退火可以得到强立方织构；混合型轧制织构经再结晶退火可以得到混合型再结晶织构；但黄铜型轧制织构采用再结晶退火的方式得不到强立方织构；S 取向与再结晶立方织构之间的取向表现为沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶轴转动 40° 的关系。其晶界的迁移速率相对较高，因此 Copper 取向和 S 取向的含量直接影响再结晶立方织构的含量；另外，轧制工艺的选择将直接影响合金基带的形变织构。根据这一结论，为了得到高表面织构的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带，利用冷轧的方法分别对 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带进行了总变形量为 90%、95% 和 99% 的轧制。图 1a、1b 和 1c 分别给出了冷轧总变形量为 90%、95% 和 99% 的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 基带表面的 ODF 图。从图中可以看出，当总变形量从 90% 增加到 95% 时， $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带表面的 Copper 取向和 S 取向强度均有所增加。当总变形量从 95% 增加到 99% 时，S 取向强度几乎不变，Copper 取向逐渐趋于集中，强度逐渐增加。这表明对于冷轧合金基带采用变形量为 99% 的工艺可以得到更强的铜型轧制取向，这一工艺更有利于其再结晶立方织构的形成。这一结果同高层错能的面心立方金属经大变形量的轧制后可获得铜型形变织构的结论相一致。

2.2 热处理工艺对 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带再结晶织构的影响

将总变形量分别为 90%、95%、99% 的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 冷轧基带在不同退火温度下保温 30 min 后淬火，图 2 给出了淬火后样品的显微硬度值与热处理温度的关系。从图 2 可以看出，低的变形量会导致再结晶发生一定程度的延迟，随着变形量的增加回复过程趋于明显，总变形量越大，形变储能越高，在再结晶过程中形核驱动力越高，越易形核。

图 3a、3b 和 3c 分别为总变形量为 90%、95% 和 99% 的 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带升温至 1000°C 保温 30 min 后表面晶粒取向分布图。其中蓝色到红色标定依次

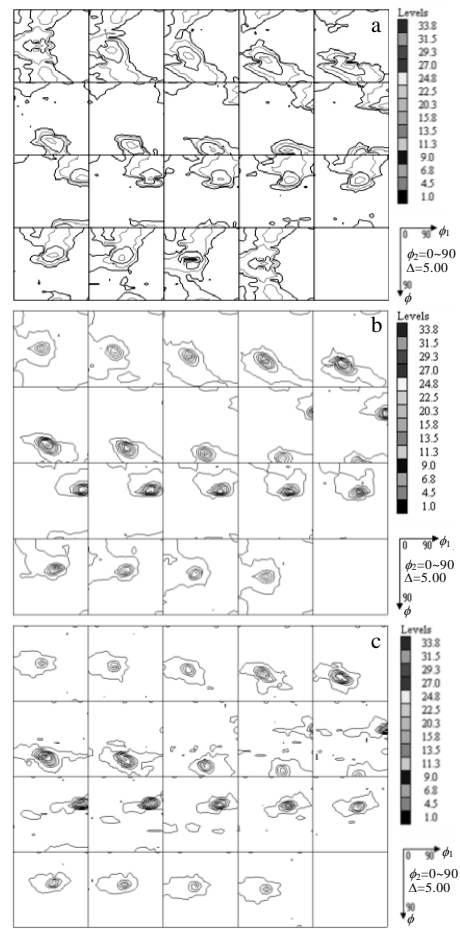


图 1 不同总变形量下 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 基带的 ODF 图

Fig.1 ODF figures of various deformed $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ substrates: (a) 90%, (b) 95%, and (c) 99%

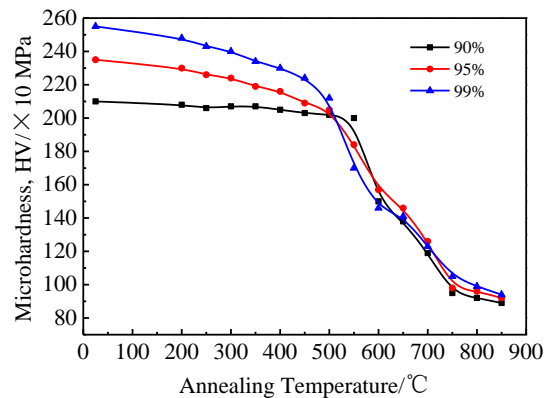


图 2 不同变形量 $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金基带显微硬度随退火温度的变化曲线

Fig.2 Micro-hardness of the $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ substrates as a function of annealing temperature

代表与标准立方取向偏离 $0^\circ\sim 10^\circ$ 以内的晶粒，取向偏离超过 10° 的晶粒用白色标记。从图 3 中可知，随着形变量的增加，微观组织结构内立方织构含量逐渐增加，具体数值见表 1 所示。同时表 1 中还列出了立方

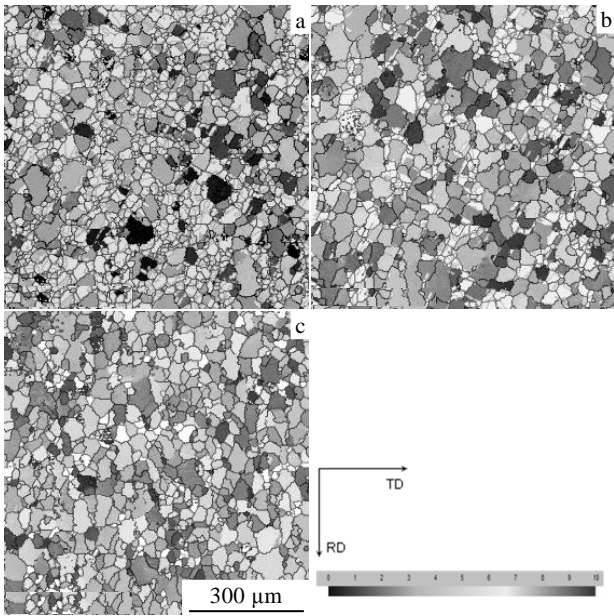


图 3 1000 °C 保温 30 min 的不同变形量的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带的 EBSD 取向重构图

Fig.3 EBSD mappings of Cu₆₀Ni₄₀ substrates with different total reduction by annealing at 1000 °C for 30 min: (a) 90%, (b) 95%, and (c) 99%

表 1 不同变形量的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带再结晶后立方织构含量以及立方与非立方晶粒平均晶粒尺寸比

Table 1 Cube texture content and ratio between cubic and non-cubic grain sizes in Cu₆₀Ni₄₀ substrates with different reduction

Reduction/%	Cube ($\leq 10^0$) texture content/%	$D_{\text{cube}}/D_{\text{non-cube}}$
90	48.3	1.25
95	78.2	1.6
99	94.0	1.85

取向晶粒与非立方取向晶粒的平均晶粒尺寸比。可以看出，对于不同形变量的基带，在再结晶退火后立方取向晶粒均比非立方取向晶粒尺寸大，表明对于不同形变量的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带再结晶过程中立方取向长大速率较其他取向晶粒快。并且随着形变量的增加，立方取向晶粒与非立方取向晶粒的平均晶粒尺寸比变大，立方取向晶粒在长大过程中形成大角晶界的几率就较高^[19]。由于形变量增加，进而使得立方取向晶粒长大速率更快，从而在完全再结晶时形成的晶粒尺寸优势越明显。对退火后形变量为 90%、95% 和 99% 的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带表面的晶界质量进行统计，其中小角度晶界的含量 ($2\sim 10^0$) 分别为 28%、67% 和 80%，并且在退火后均产生了部分退火孪晶。总变形量为 99% 的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带中立方织构含量较高，但是小角度晶界含量并不是很高。主要原因是退火后有一部分孪晶产生，其

中 $\Sigma 3$ 晶界的含量为 7.6%。在第 2 代高温超导涂层导体用织构金属基带中，退火孪晶和大角度晶界的存在会严重影响超导体的临界电流密度，为了获得高的临界电流密度。需要尽量消除基带中的非立方晶粒和退火孪晶，并相应提高小角度晶界和立方织构的含量^[20,21]。

图 4a 和 4b 为总变形量为 99%、退火温度升高到 1050 和 1100 °C 保温 30 min 得到的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带的表面再结晶晶粒的取向分布图。从图中可以看出，退火温度从 1050 °C 升高到 1100 °C 时，立方织构含量由 96.3% 升高到 98.6%，小角度晶界的含量由 85% 增加到 89%， $\Sigma 3$ 孪晶界的含量由 6.2% 降低到 3.6%。但是温度升高后基带表面出现了少量大尺寸晶粒。这一结果与文献报道的一致^[21]。如果继续升高温度或延长保温时间，晶粒会出现异常长大，发生二次再结晶，抑制立方晶粒的形成。

根据 V. Subramanya Sarma 等^[22]人的研究结果：在 Ni-W/Ni-Cr 复合基带制备中，两步退火工艺明显优于一步退火工艺，采用两步退火工艺可以有效地提高复合基带的立方织构和晶界质量。因此，在研究中，为了消除退火后的孪晶取向，进一步提高 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带的晶界质量，对冷轧 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带采用两步再结晶退火工艺。通过对图 2 中 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带硬度与退火温度的关系曲线分析，将总变形量为 99% 的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带的第 1 步再结晶退火工艺确定为：500 °C 保温 30 min。表 2 为两步再结晶退火工艺的具体参数，表中试样 A、试样 B 和试样 C 分别代表第 2 步热处理工艺为 1000 °C 保温 30 min、1050 °C 保温 30 min

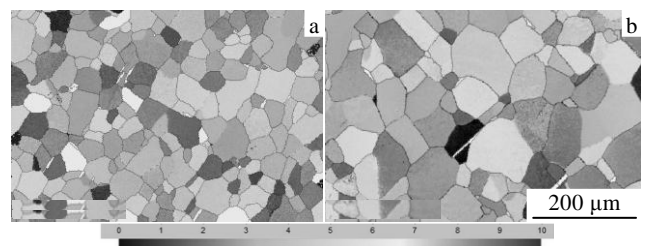


图 4 不同退火温度下保温 30 min 的 99% 变形量的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带的 EBSD 图

Fig.4 EBSD mappings of Cu₆₀Ni₄₀ substrates with a total reduction of 99% at different annealing temperatures: (a) 1050 °C and (b) 1100 °C

表 2 两步退火工艺的不同工艺参数

Table 2 Various parameters of two-step annealing processes

Sample	The first step	The second step
A	500 °C/30 min	1000 °C/30 min
B	500 °C/30 min	1050 °C/30 min

C 500 °C/30 min 1100 °C/30 min

和 1100 °C 保温 30 min 制备的样品。

图 5 给出了试样 A、试样 B 和试样 C 的表面晶粒微取向分布图。两步退火后 3 种 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带表面晶粒的再结晶立方织构 (≤10°) 含量分别达到了 98.7%、99.4% 和 99.7%，与商业化 Ni5W 合金基带表面立方织构含量相当。并且基带 C 的小角度晶界 (2°~10°) 含量为 95.1%，大大高于基带 A (88.6%) 和 B (92.0%) 中的小角度晶界含量。在 60° 微取向差角附近基带 C 中 Σ3 孪晶界含量达到最小值 (为 0.1%)，这将非常有利于获得高质量的外延过渡层及超导层。

采用两步再结晶热处理的方式，Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带表面再结晶立方织构的含量以及晶界的质量得到了明显改善。为了研究两步再结晶热处理中第 1 步低温再结晶对 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带表面立方织构形成的影响，对总变形量为 99%、在 500 °C 保温不同时间得到的 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带的立方取向与非立方取向晶粒尺寸进行了统计，结果如图 6 所示。随着保温时间的延长，

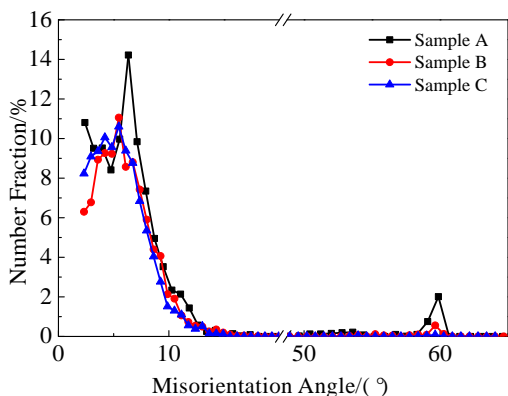


图 5 不同退火工艺 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带晶界微取向差角的分布曲线

Fig.5 Distribution curves of misorientation angles of grains in Cu₆₀Ni₄₀ alloy tapes annealed at various annealing conditions

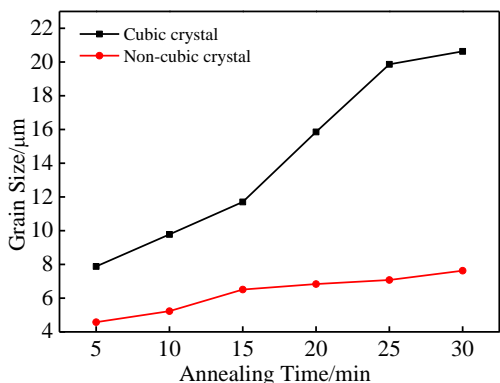


图 6 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带中立方取向与非立方取向晶粒尺寸随退火时间的变化曲线 (退火温度为 500 °C)

Fig.6 Sizes of cube and non-cube grains in Cu₆₀Ni₄₀ tape

annealed at 500 °C for different time

Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带中立方取向与非立方取向的晶粒尺寸均逐渐增大，但立方取向的晶粒尺寸增加得更快。当保温时间达到 30 min 时，Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带中立方取向的晶粒尺寸明显大于非立方取向的晶粒尺寸，立方取向的晶粒尺寸约为非立方取向的 2.7 倍。这一结果表明，相比非立方取向，在形核长大过程中，立方取向具有非常明显的尺寸优势，进而在后续高温再结晶过程中，立方取向的晶粒利用其尺寸上的优势，逐渐吞并非立方取向晶粒得到强立方织构。

3 结 论

1) 随着总变形量的增加，在 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带中轧制织构趋向于形成典型的铜型形变织构，再结晶退火后更容易形成立方织构。采用道次变形量为 5%，总变形量为 99% 的冷轧工艺在 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带中得到了有利于再结晶立方织构形成的强的铜型轧制织构。

2) 再结晶热处理过程中，第 1 步低温退火有利于立方取向的形核和长大，同时立方取向晶粒具有明显的尺寸优势。这有利于高温再结晶退火过程中形成强的立方织构。

3) 两步再结晶退火工艺是提高 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带表面立方织构含量及晶界质量的有效方式。通过优化热处理工艺，500 °C 保温 30 min 后再随炉升温至 1100 °C 保温 30 min 得到了立方织构含量为 99.7% (≤10°)，小角度晶界 (2°~10°) 含量为 95.1%，Σ3 孪晶界含量为 0.1% 的无磁性 Cu₆₀Ni₄₀ 合金基带，与商业化的 Ni5W 合金基带处在同一水平。

参考文献 References

[1] Kang S, Goyal A, Li J *et al. Science*[J], 2006, 311(5769): 1911
 [2] Norton D P, Goyal Amit, Budai John D *et al. Science*[J], 1996, 274(5288): 755
 [3] Ji Yongbin(冀勇斌), Li Chengshan(李成山), Zheng Huiling (郑会玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1526
 [4] Hühne R, Eickemeyer J, Sarma V S *et al. Supercond Sci Technol* [J], 2010, 23(3): 34 015
 [5] Graitzsch U, Eickemeyer J, Rodig C *et al. Scripta Materialia* [J], 2010, 62(7): 512
 [6] Tomov R I, Krusumovic A, Kang D C *et al. Physica C*[J], 2002, 372(12): 810
 [7] Zhou Y X, Ghalsasi S V, Hanna M *et al. IEEE Trans Appl Surpercond*[J], 2007, 17(2): 3428
 [8] Girard A, Bruzek C E, Jorda J L *et al. Journal of Physics:*

- Conference Series*[J], 2006, 43(1): 341
- [9] Sarma V S, Eickemeyer J, Schultz L *et al. J Mater Sci*[J], 2007, 42(17): 7586
- [10] Eickemeyer J, Hühne R, Güth A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2008, 21(10): 105 012
- [11] Eickemeyer J, Hühne R, Güth A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2010, 23(8): 85 012
- [12] Zhao Y, Suo H L, Zhu Y H *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(3): 773
- [13] Vannozzi A, Celentano G, Angrisani A *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2008, 97(1): 12 188
- [14] Vannozzi A, Thalmaier G, Angrisani A *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(3): 910
- [15] Gaitzsch U, Eickemeyer J, Christian R *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 62(7): 512
- [16] Tuissi A, Corti R, Villa E *et al. Inst Phys Conf Ser*[J], 2000, 167: 399
- [17] Fan Feng(范峰), Lu Yuming(鲁玉明), Liu Zhiyong(刘志勇) *et al. Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2009, 31(2): 102
- [18] Hirsch J, Lücke K. *Acta Metall*[J], 1988, 36(11): 2863
- [19] Bay B, Hansen N, Kuhlmannwilsdorf D. *Mater Sci Eng A*[J], 1992, 158(2): 139
- [20] Petrisor T, Boffa V, Celentano G *et al. Physica C*[J], 2002, 377(1-2): 135
- [21] Celentano G, Boffa V, Ciontea L *et al. Physica C*[J], 2002, 372-376(2): 790
- [22] Sarma V Subramanya, Eickemeyer J. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(16): 4919

Fabrication and Properties of Non-magnetic Strong Cube Textured Cu₆₀Ni₄₀ Alloy Substrate

Liu Zhiyong^{1,2}, Li Wenfeng¹, Zhang Na^{1,2}, Yang Feng¹, Song Guilin^{1,2}, An Yipeng¹, Zhang Hui¹, Chang Fanggao^{1,2}

(1. Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(2. Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The non-magnetic Cu₆₀Ni₄₀ alloy substrates containing strong cube texture were prepared by rolling assisted biaxially textured technology (RABiTS). The surface textures of the Cu₆₀Ni₄₀ alloy substrates after cold-rolling and the recrystallization treatment were studied. The results show that the key factors that influence grain orientation in Cu₆₀Ni₄₀ alloy substrate are the total amount of rolling deformation and recrystallization annealing process. Through the large deformation of cold-rolling, the strong copper-type rolling texture in the Cu₆₀Ni₄₀ alloy substrates can be obtained. The content of the cube texture ($\leq 10^\circ$), the fraction of small angle and $\Sigma 3$ grain boundaries in the Cu₆₀Ni₄₀ alloy substrates prepared by optimized cold rolling and two-step recrystallization annealing process are 99.7%, 95.1% and 0.1%, respectively.

Key words: CuNi alloy substrate; rolling assisted biaxially textured technology (RABiTS); cube texture; grain boundary

Corresponding author: Liu Zhiyong, Ph. D., Lecturer, College of Physics Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, P. R. China, Tel: 0086-373-3326331, E-mail: 021168@htu.cn