

涂层导体用 Ni9W 合金基带再结晶及强立方组织的形成研究

梁雅儒, 田 辉, 索红莉, 马 麟, 王金华, 孟易辰, 王 盼, 彭发学

(北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 采用 X 射线四环衍射技术对比分析了通过冷轧和轧制中间热处理制备的 2 种 Ni-9.3at%W (Ni9W) 合金基带的轧制组织和再结晶组织, 研究了不同 Ni9W 合金基带在热处理过程中轧制组织向再结晶组织的演变。其次, 采用背散射电子衍射 (EBSD) 技术对以上 2 种 Ni9W 合金基带的微观组织和立方组织进行了表征。结果表明, 与传统冷轧 Ni9W 合金基带的轧制组织相比, 经轧制中间热处理后其轧制组织中 S 取向和 Copper 取向的含量增加、Brass 取向的含量减少, 使其轧制组织的类型介于 Brass 型轧制组织与 Copper 型轧制组织之间。2 种 Ni9W 合金基带经低温回复后, 其轧制组织含量均有一定的增加; 另外, 再结晶过程中轧制组织的含量均迅速降低, 但立方取向的含量并没有明显增加, 而是出现大量的随机取向, Ni9W 的再结晶具有了连续再结晶的特征, 这也是导致 Ni9W 合金基带较难形成立方组织的一个主要原因。虽然经过轧制中间热处理后 Ni9W 合金基带在初始再结晶完成后并没有形成一定强度的立方组织, 但其立方取向的含量仍然能在进一步热处理过程中通过立方取向晶粒的长大而得到加强。最后, 采用轧制中间热处理制备的 Ni9W 合金基带经两步高温热处理后其立方组织的含量达到 84.5% ($< 15^\circ$)。

关键词: Ni9W 合金基带; 轧制组织; 轧制中间热处理; 再结晶; 立方组织

中图分类号: TG132.2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2491-05

钇系涂层超导材料 (YBCO) 相对于铋系超导材料具有高的不可逆场、低的微波表面电阻等优异性质, 是一种有着广泛应用前景和巨大潜在商业价值的高温超导材料。1997 年美国橡树岭国家实验室通过轧制辅助双轴织构基带 (RABiTS) 技术获得了具有稳定的双轴立方织构的 Ni 基带, 该技术工艺相对简单, 是制备高 J_c 的 YBCO 带材的重要途径之一^[1]。在众多金属材料中, Ni 容易通过 RABiTS 技术形成很强的立方组织, 但是纯 Ni 具有铁磁性、屈服强度低等缺点, 已被 NiW 合金所取代^[2]。与纯 Ni 基带相比, Ni-5at%W 的居里点温度由 627 K 降低到 335 K; 基带的屈服强度由 40 MPa 提高到 160 MPa 左右, 并且在国际上已经实现了产业化^[3]。但是 Ni5W 合金在实际应用中依然会产生较大的交流损耗。而 Ni-9.3at%W (Ni9.3W) 合金能实现应用温度范围内无铁磁性及满足更高的机械强度上的要求, 但却很难得到稳定的强立方组织^[4], 这对 NiW 合金基带的进一步发展提出了严峻的考验。研究人员通过轧制间回复处理对 Ni9W 合金基带轧制组织进行了改善并取得了一定的成果^[5,6], 然而对 Ni9W 合金基带再结晶

过程中轧制组织向再结晶组织的演变却未见报道。本研究对比研究传统冷轧和通过轧制中间热处理制备的 Ni9W 合金基带的轧制组织、轧制组织向再结晶组织的演变以及立方组织的形成等, 为揭示低层错能 Ni9W 合金基带的再结晶机理和强立方组织 Ni9W 合金基带的制备提供一定的理论依据。

1 实 验

采用真空感应熔炼法制备原始铸锭, 通过高温热锻、热轧等得到实验用坯锭。样品 1#是采用传统冷轧工艺, 以 5% 的道次变形量冷轧至总变形量为 99%, 另外在轧制过程中截取变形量分别为 70%, 80%, 90%, 95%, 97% 和 99% 的样品用以研究 Ni9W 合金冷轧过程中轧制组织的形成。样品 2#是在冷轧过程中引入轧制中间热处理, 每变形 50% 时回复一次, 回复退火的具体工艺为: 随炉升温至 550 °C 保温 2 h, 同样以 5% 的道次变形量冷轧至总变形量为 99%。随后将样品 1#和 2#分别在 200, 400, 600, 650, 700, 750, 800, 850 °C 下进行 1 h 等温热处理, 以研究其回复、再结晶过程中组织的演变和立方组织的形成。最后分

收稿日期: 2014-10-11

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项目(IDHT20130510)

作者简介: 梁雅儒, 男, 1990 年生, 硕士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392947

别对样品 1 #和 2 #进行两步退火处理 (750 °C 保温 30 min 之后 1250 °C 保温 2 h) 以获得强织构 Ni9W 合金基带。

利用 X 射线四环衍射技术 (Bruker D8) 对冷轧及等温热处理样品的织构进行分析, 并通过取向分布函数 (ODF) 对各取向的含量进行计算 (各取向与标准取向的取向差为 15 °); 采用电子背散射技术 (EBSD) 分析 2 种 Ni9W 合金基带初始再结晶完成后的微观组织和织构, 扫描步长分别为 0.5 和 1 μm, 扫描面积为 80 μm×100 μm。另外, 采用 EBSD 对两种 Ni9W 合金基带两步热处理后的微观组织及立方织构含量进行表征。EBSD 测试的步长为 4 μm, 扫描面积为 800 μm×800 μm。

2 结果与讨论

2.1 Ni9W 合金基带传统冷轧织构的形成

图 1 是样品 1#在变形量分别为 70%, 80%, 90%, 95%, 97% 及 99% 时的 {111} 极图。从图中可以发现, 随着轧制变形量的增加, 轧制织构的强度逐渐增加; 并且 Brass 取向({110}<112>)的强度迅速增加, 逐渐形成以 Brass 取向和 S 取向({123}<634>)为主的轧制织构, 另外包括少量的 Goss 取向({011}<100>), Copper 取向({112}<111>)和 Cube 取向({001}<100>), 最后形成典型的 Brass 型轧制织构^[7]。

样品 1#冷轧过程中各种取向 (Brass, S, Copper, Goss, Cube) 含量随轧制应变变量增加的变化曲线如图 2 所示。其中变形量为 70%, 80%, 90%, 95%, 97% 和 99% 时其对应的轧制应变变量分别为 1.4, 1.85, 2.7, 3.5, 4 和 5.3。从图 2 中可以看出, Brass 取向随着变形量的增加而迅速增加, S 取向的增加则相对缓慢, 与此同时 Copper, Goss 和 Cube 取向含量则有所减少。通过传统冷轧, 样品 1#形成了以 Brass 取向和 S 取向为主的 Brass 型轧制织构。应变达到 5.4 即总变形量为 99% 时, 轧制织构的总含量为 70% 左右, 其中 Brass 取向, S 取向和 Copper 取向的含量分别为 33.44%, 33.18% 和 6.95%。

2.2 轧制中间热处理对 Ni9W 合金基带轧制织构的影响

图 3 为样品 1#和 2#在总变形量均为 99% 时的 {111} 极图。从中可以看出, 经过轧制中间热处理后 Ni9W 合金基带的冷轧织构发生了变化, 其轧制织构不再是典型的 Brass 型织构, 而是介于 Brass 型和 Copper 型轧制织构之间的混合织构。表 1 为变形量同为 99% 时 2 种 Ni9W 基带中各主要取向的含量 (各取向的取向差为 15 °)。样品 2#与样品 1#的轧制织构相比, 其 Brass 取向的含量减少了 1.06%, 而 Copper 取向含量

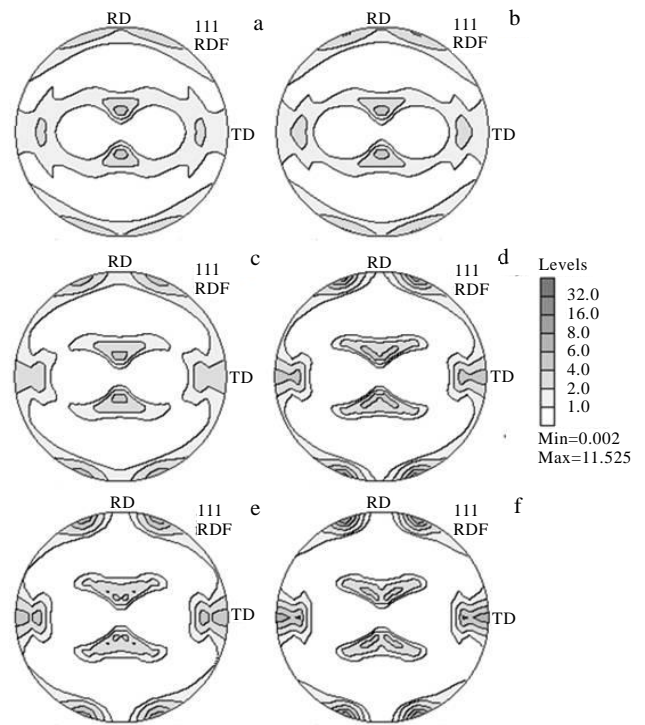


图 1 Ni9W 在传统冷轧过程中不同变形量下的 {111} 极图
Fig.1 {111} pole figures of cold rolled Ni9W tapes with different reductions: (a) 70%, (b) 80%, (c) 90%, (d) 95%, (e) 97%, and (f) 99%

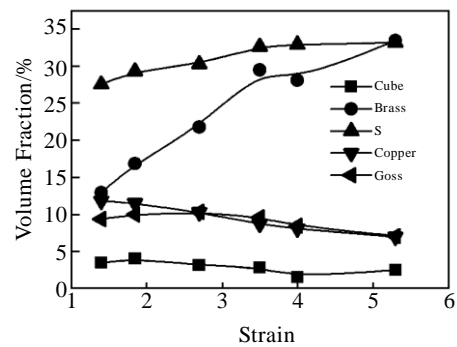


图 2 Ni9W 冷轧过程中各取向含量与轧制应变量的关系曲线
Fig.2 Volume fractions of Goss, Brass, S, Copper and Cube orientations with different strains

则有非常明显的增加, 由 6.95% 增加到了 12.24%。另外, 通过轧制间热处理增加了轧制织构的总含量, 使得随机取向的含量与冷轧样品相比降低了大约 5%。

轧制织构的形成与材料本身的属性有关, Ni9W 是低层错能面心立方合金, 在塑性变形过程中滑移承

担的变形会变少，而孪晶变形机制则开始占主导地位，这使得晶粒取向在 Copper 取向的聚集变得困难，轧制织构中 Brass 取向开始增多^[8]。而轧制中间热处理则通过消除变形中的一部分应力使得流向 Copper 取向的晶粒变多，使得样品 2# 中 Copper 取向的含量有显著的增加，这可能对再结晶过程中立方结构的形成是有利的。

2.3 热处理过程中 2 种 Ni9W 基带的织构演变

研究表明，轧制织构对再结晶织构的形成有一定的影响。高层错能的面心立方金属材料在大变形量轧制后得到的轧制织构为 Copper 型轧制织构，它容易在再结晶退火后获得强立方结构^[9]；而低层错能面心立方金属材料在轧制过程中则容易形成 Brass 型轧制织构，不利于再结晶过程中立方结构的形成^[7]。Ni9W 属于低层错能面心立方金属，经大应变变量的塑性变形后，其轧制织构为典型的 Brass 型轧制织构（如图 1，图 2 所示）。另外，Ni9W 含量经轧制中间热处理后其轧制织构相对纯冷轧 Ni9W 合金已经发生了一定的变化（如图 3 和表 1 所示），对比研究两者再结晶过程中织构的演变对阐明其立方结构的形成有重要的意义。

对样品 1# 和样品 2# 在不同温度下（200~800 °C）进行热处理，再结晶过程中其织构发生显著变化，主要表现为轧制织构的减少和再结晶织构的形成。图 4 为样品 1# 和样品 2# 热处理过程中轧制织构和立方取向含量随热处理温度的变化曲线，表明 2 种 Ni9W 合金基带均随着热处理温度的升高依次发生回复和再结晶。由图 4 得出，样品 1# 在 650~750 °C 发生再结晶；而样品 2# 的再结晶发生在 700~800 °C。表明经轧制中间热处理后，Ni9W 合金基带的再结晶温度提高了 50 °C。这可能是由于在轧制中间热处理的过程中，释放了部分形变储存能，使得供给再结晶的能量有所降低。

另外，样品 1# 和样品 2# 在回复过程中轧制织构的强度均有增强，同时立方取向的含量也有微弱的增加（如图 4 所示）。再结晶过程中，轧制织构含量由 80% 下降到 30% 左右，立方织构含量的增加却并不明显。初始再结晶完成时（800 °C，1 h），样品 1# 和样品 2# 中立方取向的含量分别为 5.32% 和 3.97%，与形变状态中立方取向的含量相比分别只增加了 4.5% 和 3%。

图 5 显示了 2 种 Ni9W 合金在回复和再结晶过程中其他取向的含量（除轧制织构和立方织构以外）随热处理温度的变化曲线。表明再结晶过程中，轧制织构的消耗并没有伴随再结晶立方结构的形成，而是迅速形成了大量的随机取向，随机取向的含量从轧制完成的

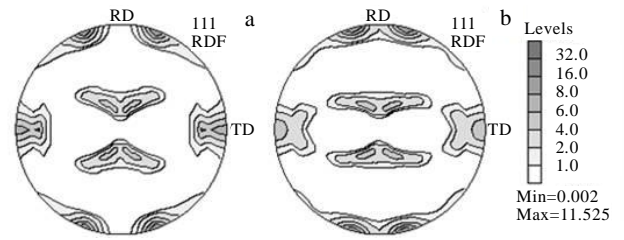


图 3 变形量同为 99% 时 2 种 Ni9W 基带的 {111} 极图

Fig.3 {111} pole figures of Ni9W deformed tapes with deformation reduction of 99%: (a) traditional cold rolled tape and (b) cold rolling with intermediate annealed tape

表 1 变形量同为 99% 时 2 种 Ni9W 基带中各主要轧制织构的体积分数

Table 1 Volume fractions of the main rolling orientations for the two kinds of Ni9W tapes with 99% deformation reduction(%)

Ni9W No.	S	Copper	Brass	Goss	Rolling
1#	33.18	6.95	33.44	7.08	73.57
2#	33.41	12.24	32.38	6.89	78.03

18% 左右迅速生长到 60% 左右。说明 Ni9W 合金基带的再结晶过程具有连续再结晶的特征，已有大量的研究证明连续再结晶过程不易于结构的形成，再结晶完成后易形成随机取向的晶粒^[10]。由 2 种 Ni9W 合金基带再结晶过程中织构的演变表明：虽然采用轧制中间热处理，在一定程度上改善了其轧制织构的类型，但是并没有对其再结晶过程产生本质的影响。

与具有高层错能的面心立方金属或合金相比，经大应变变量塑性变形的纯 Ni，Ni5W 和 CuNi 合金在再结晶过程中立方取向的晶粒通过大角度晶界迁移吞并周围轧制取向和其他组织而迅速长大，与其他取向的再结晶晶粒相比，立方取向的晶粒具有一定的尺寸优势^[11]。这种不连续再结晶过程的发生，使得其初始再结晶完成后立方取向的含量均能达到 50% 以上，为高温下强立方结构的形成提供了有利的条件^[12,13]。

2.4 晶粒长大阶段 2 种 Ni9W 基带中立方结构的形成

虽然 2 种 Ni9W 合金基带在初始再结晶完成后并没有形成一定强度的立方结构，但其立方取向的含量仍然能再进一步热处理过程中通过立方取向晶粒的长大而得到加强。图 6 为 2 种 Ni9W 样品在 850 °C 保温 1 h 后的 EBSD 图。如图 6 所示，2 种 Ni9W 样品初始再结晶结束后均没有形成一定强度的立方结构，存在大量随机取向的晶粒。此时，样品 1# 和样品 2# 中立方取向的含量分别为 4% 和 14%（立方晶粒的用深色标

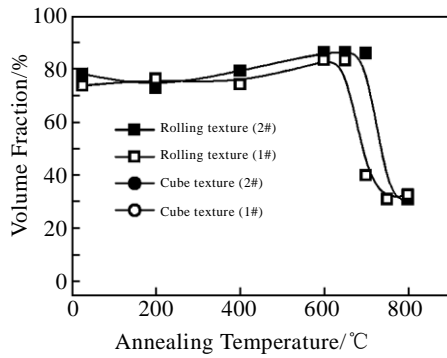


图 4 2 种 Ni9W 基带的轧制组织和立方织构随温度变化的关系曲线

Fig.4 Volume fractions vs. annealing temperature for rolling texture and cube texture of Ni9W tapes cold rolled with and without intermediate annealing

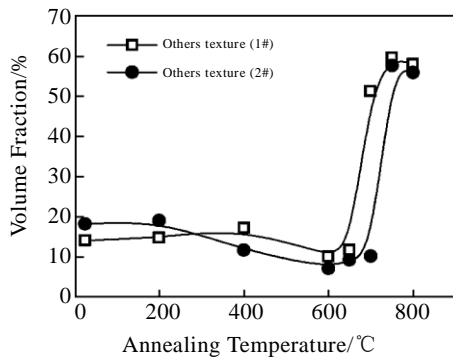


图 5 2 种 Ni9W 基带的随机取向随温度变化的关系曲线

Fig.5 Volume fractions vs. annealing temperature of other orientation of Ni9W tapes cold rolled with and without intermediate annealing

出)。与初始再结晶完成时相比, 样品 2# 中立方取向的含量在晶粒长大过程中有较快的增加, 且立方取向晶粒的平均尺寸也比样品 1# 中立方晶粒的平均尺寸要大。另外, 立方取向的晶粒均被大角度晶界所包围, 将有利于立方晶粒在长大过程中通过大角度晶界的迁移吞并周围的非立方取向晶粒而长大, 为高温下立方织构的形成提供了有利的条件。

图 7 为样品 1# 和样品 2# 经两步退火后的 EBSD 图, 样品 1# 中立方织构含量为 40.2% ($< 15^\circ$), 而样品 2# 中立方织构含量则达到了 84.5% ($< 15^\circ$), 这说明了轧制中间热处理虽然没有改变其再结晶的本质, 但却有益于晶粒长大阶段立方织构的形成。

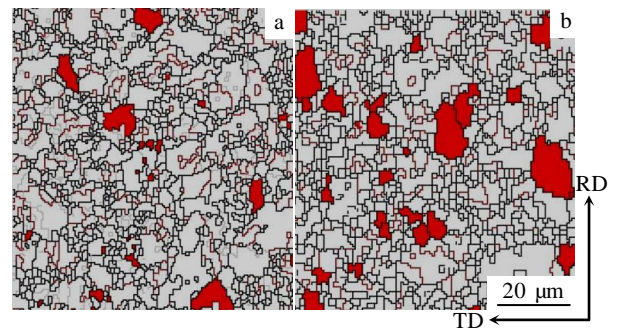


图 6 2 种 Ni9W 样品在 850 °C 保温 1 h 后的 EBSD 图

Fig.6 EBSD map of Ni9W tapes annealed at 850 °C for 1 h: (a) deformed by cold rolling and (b) deformed by cold rolling with intermediate annealing

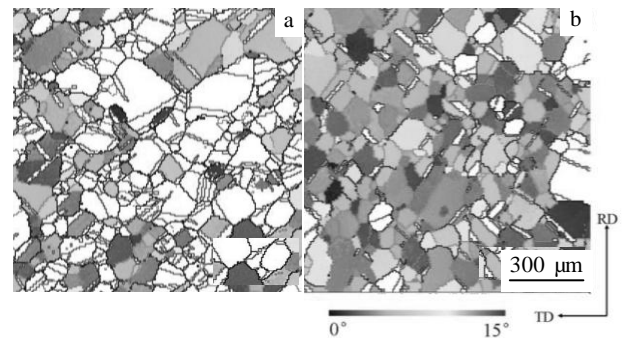


图 7 2 种 Ni9W 样品两步退火后的 EBSD 图

Fig.7 EBSD maps of the two-step annealed Ni9W substrates: (a) deformed by cold rolling and (b) deformed by cold rolling with intermediate annealing

3 结 论

1) 经过轧制中间热处理后, Ni9W 合金的轧制织构为介于 Brass 型轧制织构和 Copper 型轧制织构之间的混合织构, 与纯冷轧 Ni9W 合金相比其 Copper 取向的含量由 6.95% 增加到了 12.24%。

2) Ni9W 合金基带在回复过程中其轧制织构的强度均有一定的增强; 再结晶过程中轧制织构的含量迅速降低, 立方取向的含量并没有迅速增加, 却形成了约 60% 的随机取向, 表明 Ni9W 合金基带的再结晶过程具有连续再结晶的特征。

3) 与纯冷轧的 Ni9W 合金基带相比, 经过轧制中间热处理后, 其再结晶温度提高了 50 °C。虽然经过轧制中间热处理后 Ni9W 合金基带在初始再结晶完成后并没有形成一定强度的立方织构, 但其立方取向的

含量仍然能在进一步热处理过程中通过立方取向晶粒的长大而得到加强。

4) 采用轧制中间热处理制备的 Ni9W 合金基带经两步高温热处理后其立方织物的含量达到 84.5% (< 15°)。

参考文献 References

- [1] Norton D P, Goyal A, Budai J D *et al. Science*[J], 1996, 274(5288): 755
- [2] Zhao Yue (赵跃), Suo Hongli (索红莉), Zhu Yonghua (祝永华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 107
- [3] Goyal A, Feenstra R, Paranthaman M *et al. Physica C: Superconductivity*[J], 2002, 382(2): 251
- [4] Sarma V S, Eickemeyer J, Mickel C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 380(1): 30
- [5] Eickemeyer J, Hühne R, GÜth A *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2010, 23(8): 085 012
- [6] Gao M M, Suo H L, Grivel J *et al. Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*[J], 2011, 21(3): 2969
- [7] 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
- [8] Mao Weimin(毛卫民), Yang Ping(杨平), Chen Leng(陈冷). *Material Structural Analysis Principle and Testing Technology* (材料织构分析原理与检测技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
- [9] Gaitzsch U, Hänisch J, Hühne R *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2013, 26(8): 085 024
- [10] Jazaeri H, Humphreys F J. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(11): 3251
- [11] Bellier S, Doherty R. *Acta Metallurgica*[J], 1997, 25(5): 521
- [12] Bhattacharjee P P, Ray R K, Tsuji N *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41(11): 2856
- [13] Tian H, Suo H L, Mishin O V *et al. Mater Sci*[J], 2013, 48: 4183

Recrystallization and Cube Texture Formation of Ni9W Alloy Substrate for Coated Conductors

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

Abstract: Deformation and recrystallization textures of Ni9W alloy tapes deformed by cold rolling with and without intermediate annealing were investigated by XRD, which indicated the texture transition between rolling and recrystallization textures during annealing. Furthermore, the microstructure and cube texture of Ni9W alloy substrates were studied by electron back scattered diffraction (EBSD). The results show that there are more fractions of S and Copper orientations as well as less Brass orientations in the rolling texture of Ni9W alloy tapes cold rolled with intermediate annealing, resulting in a mixed rolling texture between Brass type and Copper type. The fractions of rolling texture for both Ni9W tapes are increased during a long-term recovery, and then decreased significantly in recrystallization process. But, the fraction of cube orientation does not increase obviously, while a large amount of random orientation forms during recrystallization. The recrystallization of the Ni9W alloy is continuous, which is one of the main reasons for rough cube texture formation in Ni9W substrates. Though there is no strong cube texture formed after primary recrystallization for the Ni9W taps cold rolled with intermediate annealing, the fraction of cube orientation can be enhanced during grain growth with high temperature annealing. At last, strong cube texture fraction of 84.5% (< 15°) is obtained by two-step annealing for the Ni9W substrates deformed by cold rolling with intermediate annealing.

Key words: Ni9W alloy substrate; rolling texture; intermediate annealing; recrystallization; cube texture

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