

W 含量对 Ni-W 合金基带取向及织构形成的影响

马 麟, 索红莉, 喻 丹, 刘 婧, 彭发学, 梁雅儒, 王 盼, 田 辉

(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, 结合 X 射线衍射和电子背散射衍射技术, 系统研究了 W 量 (原子分数) 分别为 5%、7% 和 9.3% 的 Ni-W 合金基带在冷轧形变和再结晶热处理过程中的取向及织构形成的变化规律。研究发现, 在冷轧形变过程中, 随着 W 含量的增加, Ni-W 合金基带中 S 和 Copper 取向含量的增量逐渐降低, 而 Brass 取向含量的增量则呈现上升趋势, 最终低 W 合金获得 Copper 型轧制织构, 而高 W 合金获得 Brass 型轧制织构。在再结晶热处理过程中, 低 W 合金立方晶粒形核较早并迅速长大, 吞并其它取向, 容易获得立方织构; 高 W 合金的立方取向晶粒则和其它取向晶粒一同形核和长大, 且长大速度不及其它取向晶粒, 最后形成杂乱取向。

关键词: Ni-W 合金基带; 涂层导体; 取向; 织构

中图分类号: TG146.1^{†5}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3332-06

以钇钡铜氧 (YBCO) 为代表的第 2 代高温超导带材可应用于电力 (超导电缆、超导限流器、超导变压器)、能源 (超导电动机、超导发电机)、医疗 (磁共振成像仪)、交通 (超导磁悬浮列车)、军工 (超导电磁弹射武器) 等领域^[1,2]。为了将第 2 代高温超导体 (2G-HTS) 推向实用化, 需要将具有陶瓷属性和弱连接特性的 YBCO 超导材料外延生长在具有双轴织构的基板上。目前, Ni 及其合金材料是公认的金属韧性基带优选材料, 它易于形成立方织构, 并且具有一定的机械性能, 可以采用压延辅助双轴织构基板 (RABiTS) 路线制备织构 Ni 基合金基带^[3,4]。

纯 Ni 容易通过 RABiTS 路线获得很强的立方织构, 但同时具有铁磁性、机械强度低等缺点, 不能满足 YBCO 超导材料在工程中的应用。而在 Ni-W 合金体系中, W 元素的加入, 极大改善了 Ni-W 合金的铁磁性和机械强度。伴随 W 含量的增加, 虽然 Ni-W 合金的铁磁性降低, 机械强度升高, 但其获得立方织构的能力也由于层错能 (SFE) 的降低而迅速降低, 这在 Ni-W 合金中 W 元素的含量超过 5% (原子分数) 以后显得尤为明显^[5,6]。

多年来的研究发现, Ni-5%W (Ni5W) (原子分数) 合金易于形成立方织构, 类似纯 Ni 通过 RABiTS 路线得到接近 100% 的立方织构, 美国超导公司、德国 Evico 公司等少数研究机构和公司也能够生产出百米

级商业 Ni5W 合金基带^[7]。Ni-7%W (Ni7W) (原子分数) 合金获得立方织构较 Ni5W 更加困难, 通常通过改善再结晶热处理工艺参数 (如提高热处理温度等) 来获得^[8,9], 德国 Evico 公司也能够生产出商业 Ni7W 合金基带, 但数量和规模要比 Ni5W 小很多, 价格也更贵一些。而最希望被应用于韧性金属基带上的合金材料是 Ni-9.3%W (Ni9.3W) (原子分数) 合金, 因为它可以实现应用温度范围内无铁磁性, 并且能够提供更高的机械强度, 但 Ni9.3W 合金获得立方织构要比 Ni7W 困难更多, 需要同时改进形变工艺参数 (如引入温轧及轧制间回复热处理等) 和再结晶热处理工艺参数 (如提高热处理温度等) 来提高^[10-12]。尽管研究人员努力改进和优化工艺参数, 但在 Ni9.3W 合金基带上稳定获得锐利立方织构, 仍是目前悬而未决的课题。

在前期试验中, 采用完全相同的冷轧工艺 (道次变形量 5%、总变形量 97.3%) 和再结晶热处理工艺 (随炉升温至 1000 °C 保温 1 h), Ni5W、Ni7W 和 Ni9.3W 3 种合金基带表面获得如图 1 所示的立方织构, 立方织构含量及晶粒尺寸各不相同。Ni-W 合金基带在制备过程中, 从坯锭到织构基带大致经过 2 个过程: 金属冷轧形变过程和再结晶热处理过程。完全相同的形变和热处理工艺只会在这 2 个阶段对不同 W 含量的 Ni-W 合金基带产生不同的影响。

为了研究 W 含量对 Ni-W 合金基带最终织构的影

收稿日期: 2016-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51571002); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20121103110012); 2013 年度北京市自然科学基金重点项目 B 类资助 (KZ201310005003); 211 计划专项资金资助

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

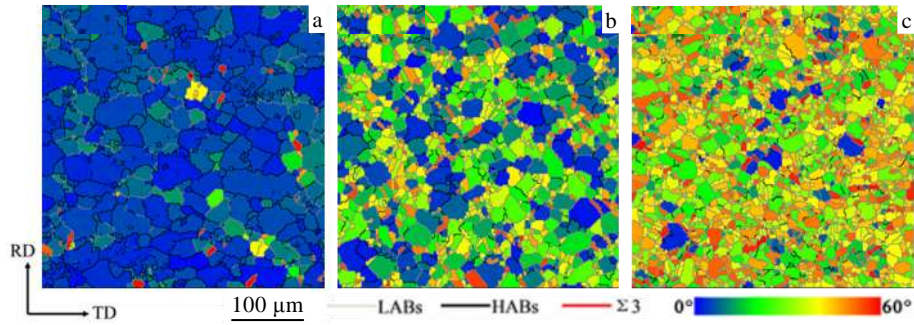


图 1 不同 Ni-W 合金基带的 EBSD 图像

Fig.1 EBSD mappings for different Ni-W alloy tapes: (a) Ni5W, (b) Ni7W, and (c) Ni9.3W

响, 需要对不同 W 含量的 Ni-W 合金基带在形变过程中的形变织构形成及再结晶热处理过程中的再结晶织构转变进行对比分析, 研究其演变规律。本研究主要以 Ni5W、Ni7W 和 Ni9.3W 3 种合金基带为研究对象, 采用相同冷轧形变参数和再结晶热处理工艺参数, 分析制备过程中这 3 种 Ni-W 合金取向的形成及织构的转变规律。

1 实验

将纯度为 99.8% 的 Ni 块和 W 块按照原子比例 95:5、93:7、90.7:9.3 分别配料, 采用真空感应熔炼法辅以电磁搅拌进行充分熔炼, 分别获得 Ni5W、Ni7W 和 Ni9.3W 3 种原始铸锭, 再经过高温热锻、热轧等热加工形变工艺, 获得实验用合金坯锭。

取初始厚度均为 3 mm 的 3 种 Ni-W 合金坯锭, 以 5% 的道次变形量逐道次进行冷轧形变加工。轧制过程中分别截取厚度为 900、600、300、150 和 80 μm (对应的总变形量分别为 70%、80%、90%、95% 和 97.3%, 其真应变 ε_{VM} 分别为 1.39、1.86、2.66、3.46、4.19) 的样品, 以研究不同 W 含量 Ni-W 合金冷轧过程中的轧制织构形成规律。随后将 80 μm 厚的 3 种 Ni-W 合金带材分别在 400、600、650、700、750 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 1 h 保温热处理 (流动 Ar-4% H_2 , 体积分数, 保护气氛), 以研究不同 W 含量 Ni-W 合金带材在回复和再结晶过程中织构的演变和立方织构的形成。通过在相同的形变百分比节点和再结晶热处理温度节点下进行对比, 研究 W 含量对 Ni-W 合金基带取向及织构形成的影响。

利用 X 射线四环衍射仪 (Bruker D8, Cu $\text{K}\alpha$) 对冷轧形变及等温热处理样品的宏观织构进行测量, 获得各样品在各个节点下的极图 (PF) (文中只用 Ni-W 合金基带表面的 (111) 面极图进行分析), 并通过取向分布函数 (ODF) 对各取向的含量进行计算 (LaboTex 织构分析软件, 版本号 3.0.29a; 各取向与理想立方取向的

取向差为 15°); 利用电子背散射衍射 (EBSD) 技术对初始再结晶完成后 Ni-W 合金基带表面晶粒的晶体学取向进行收集统计, 扫描面积为 $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$, 扫描步长为 2 μm , 并利用随机配备的 Channel 5 软件对微观组织、立方织构含量和 $\Sigma 3$ 孪晶界含量进行表征。

2 结果与讨论

2.1 冷轧形变过程

有研究表明, 在 Ni-W 合金中, 随着 W 含量的增加, 大变形量冷轧后得到的轧制织构会从 Copper 型向 Brass 型发生转变, 即低 W 含量 Ni-W 合金拥有较高的 SFE, 容易得到 Copper 型轧制织构, 而高 W 含量的 Ni-W 合金由于较低的 SFE, 更容易获得 Brass 型轧制织构^[13,14]。

图 2 是 Ni5W、Ni7W 和 Ni9.3W 3 种 Ni-W 合金基带在总变形量分别为 70%、80%、90%、95% 和 97.3% 时的 (111) 面极图。从图中可以清楚地看出, 在 70% 总变形量时, 3 种 Ni-W 合金带材的织构组成大致相仿, Ni9.3W 极图中有明显的 Goss 取向 ($\{011\} \langle 100 \rangle$) 存在。伴随总变形量的增加, Ni5W 极图中的 S 取向 ($\{123\} \langle 634 \rangle$) 和 Copper 取向 ($\{112\} \langle 111 \rangle$) 在逐渐加强, 最终仍旧保持 Copper 型轧制织构; 而 Ni9.3W 极图中的 Brass 取向 ($\{110\} \langle 112 \rangle$) 迅速加强, S 取向和 Copper 取向在逐渐减弱, 最终转变为 Brass 型轧制织构; Ni7W 极图中的取向变化则介于 Ni5W 和 Ni9.3W 之间, 最终形成了 Copper-Brass 型混合轧制织构。

为了更进一步研究这 3 种 Ni-W 合金基带的取向和织构的变化过程, 利用 LaboTex 软件通过 ODF 计算出各样品在各个节点时的轧制织构含量, 及其主要组分如 S 取向、Copper 取向和 Brass 取向的百分含量, 并作出对真应变 ε_{VM} 的变化曲线图, 如图 3 所示, 其中轧制织构含量为 S、Copper 和 Brass 3 种取向含量之和。

当 ε_{VM} 从 1.39 (中应变) 增加到 4.19 (大应变)

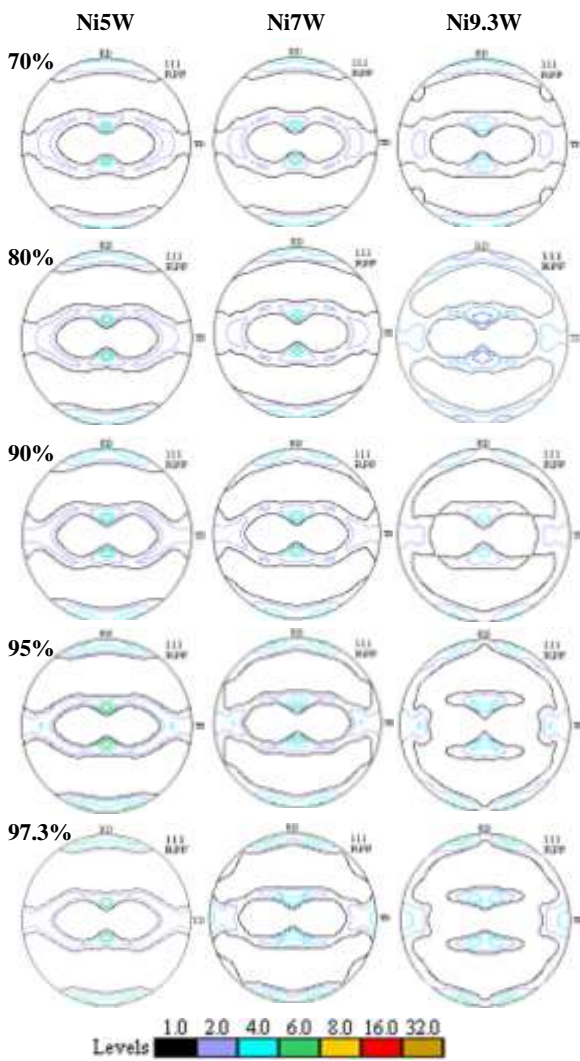


图 2 不同形变量时 Ni-W 合金基带的极图

Fig.2 PFs of Ni-W alloy tapes with different deformation reductions

时, 3 种 Ni-W 合金基带的轧制织构含量变化趋势不尽相同: Ni5W 合金基带呈现快速上升趋势, 其轧制织构含量从 65.17% 快速上升至 84.06%, 增加了 28.99%; Ni7W 合金基带的上升趋势则缓慢很多, 轧制织构含量从 66.98% 上升至 74.32%, 只增加了 10.96%, 约为 Ni5W 的 1/3; Ni9.3W 合金基带的变化趋势不同于 Ni5W 和 Ni7W 的单调递增, 而是呈现先增后减再增的趋势, 从 66.77% 震荡升至 72.40%, 共增加了 8.43%。

将轧制织构分解开来, 更容易观察到 3 种不同 Ni-W 合金基带各取向随形变量变化的规律。研究认为, S 取向和 Copper 取向有益于最后转变为立方织构^[15]。在这 2 种取向的变化曲线中, 随着 ϵ_{VM} 的增加, Ni5W 均呈现上升趋势, S 取向含量从 33.88% 上升至 40.45%, 增长率为 19.39%, Copper 取向含量从 17.76% 上升至 20.71%, 增长率为 16.61%; 而 Ni7W 和 Ni9.3W 的 S 取

向含量和 Copper 取向含量则都呈现下降趋势, S 取向含量分别从 35.12% 下降至 32.99% 和从 32.59% 下降至 28.63%, 增长率分别为 -6.06% 和 -12.15%, Copper 取向含量分别从 17.55% 下降至 13.33% 和从 15.95% 下降至 7.56%, 增长率分别为 -24.05% 和 -52.60%, Ni9.3W 比 Ni7W 的起点更低、下降趋势更甚。在 Brass 取向的变化曲线中, Ni5W、Ni7W 和 Ni9.3W 3 种合金基带均呈现上升趋势, 分别从 13.51% 上升至 22.90%、从 14.31% 上升至 28.00% 和从 18.23% 上升至 36.21%, 增长率分别为 60.50%、95.67% 和 98.63%, 这里随着 W 含量的增加, Brass 取向含量的起点更高、上升趋势更甚。

在冷轧形变过程中, Ni5W 的 S 取向和 Copper 取向均呈现上升趋势, 获得 Copper 型轧制织构; Ni7W 和 Ni9.3W 则都呈现下降趋势, 减少了对立方织构有益的取向含量, 同时 Brass 取向又呈现上升趋势, 这使得高 W 含量 Ni-W 合金基带易于获得 Brass 型轧制织构; 而 Ni7W 并没有 Ni9.3W 变化那样陡峭, 3 种取向综合后获得了 Copper-Brass 型混合轧制织构。

2.2 再结晶热处理过程研究

对于经过大应变量冷轧的面心立方 (fcc) 金属而言, 再结晶过程中不仅微观组织发生变化, 其再结晶织构也会与轧制织构存在很大不同, 轧制织构会伴随温度的升高逐渐向立方织构发生转变。图 4 和图 5 分别是厚度为 80 μm (即形变量达到 97.3%, 对应的真应变为 4.19) 的 3 种终轧 Ni-W 合金基带在升温过程中的 (111) 极图和 Cube、S、Copper、Brass 4 种主要取向及其它织构含量随温度变化的曲线。由于 Ni5W 的再结晶温度较低, 为了清楚观察到中间的转变过程, 增加了 675 $^{\circ}\text{C}$ 时的样品。

从图 4 中可以看出, Ni5W 基带在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时仍旧保持铜型轧制织构, 而在 650 $^{\circ}\text{C}$ 时就开始出现立方取向, 此时的织构为轧制织构与立方织构的混合织构。随着温度的升高, 立方取向逐渐加强, 而轧制取向则逐渐减弱, 最后在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时就基本形成了立方取向占绝对优势的状态。在温度升高过程中, Ni5W 逐渐由铜型轧制织构向立方再结晶织构发生转变。相应地, Ni7W 和 Ni9.3W 在温度升高的过程中, 700 $^{\circ}\text{C}$ 附近才出现立方取向, 但立方取向并没有像 Ni5W 那样快速长大, 而是和其它取向一同长大。随着 W 含量的增加, 其它取向的增加速度也在提高, 这使得 Cube 取向呈现出占比下降的现象。800 $^{\circ}\text{C}$ 时, Ni7W 和 Ni9.3W 都出现了其它取向占优的情况, Ni9.3W 更为严重。

通过图 5 可以更加清晰地看出不同 Ni-W 合金在升温过程中各取向的变化规律。从室温到 600 $^{\circ}\text{C}$, 不同 W 含量 Ni-W 合金的 S 取向含量出现了微小的变化,

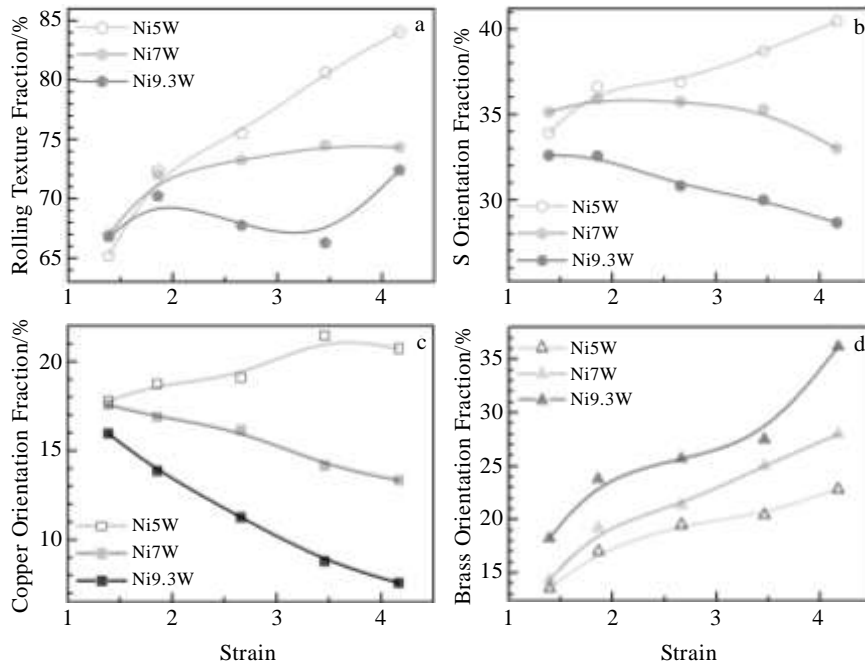


图 3 织构含量随形变量变化曲线

Fig.3 Curves of texture fractions versus deformation reductions: (a) Rolling texture, (b) S orientation, (c) Copper orientation, and (d) Brass orientation

Ni5W 和 Ni7W 出现一定程度的增加, 而 Ni9.3W 则基本保持不变。Copper 取向虽然也出现了微弱的波动, 但是变化也不明显。而 Brass 取向含量出现了不同的变化规律, Ni5W 和 Ni7W 的 Brass 取向含量出现了较为明显的增加, 但是 Ni9.3W 的 Brass 取向含量出现了下降。在 600~800 °C 之间, 各 Ni-W 合金基带的 S 取向含量均出现不同幅度的下降, 说明它被其它取向吞并; 伴随 W 含量的升高, 其下降的幅度在逐渐变缓, Ni5W 为 36.20%, Ni7W 为 25.45%, 而 Ni9.3W 仅为 14.26%, 说明 S 取向被吞并的趋势也在降低。Copper 取向含量在 W 含量升高时, 也出现降幅变缓的趋势, Ni5W 的降幅为 18.29%, Ni7W 为 4.96%, 而 Ni9.3W 却不降反升, 增幅为 4.43%, 这说明 Ni5W 的 Copper 取向逐渐被其它取向吞并, 而 Ni9.3W 的 Copper 取向则反过来逐渐吞并了其它取向。在温度升高的过程中, 3 种 Ni-W 合金基带的 Brass 取向含量均出现先微升后陡降的现象, 说明 Brass 取向随着温度升高先吞并了少量其它取向, 达到峰值后又其它取向吞并, 随着 W 含量的升高, 这个峰值对应的温度也逐渐升高, 从峰值开始下降的幅度也逐渐扩大, Ni5W 的最大降幅为 27.17%, Ni7W 的最大降幅增至 36.10%, 而初始以 Brass 取向占优的 Ni9.3W, 最大降幅则达到 39.67%。

值得注意的是, 结合轧制织构、其它织构以及 Cube 取向随温度的变化曲线可以清楚地看出, 在再结

晶阶段, 随着温度的升高, 3 种 Ni-W 合金基带的轧制织构均呈现下降趋势, 但只有 Ni5W 的 Cube 取向含量快速上涨。Ni5W 的立方取向含量从 650 °C 开始迅速增加, 即在 650 °C 附近立方晶粒就开始形核并迅速长大, 在 700 °C 以前基本完成立方晶粒的形核过程, 800 °C 时, 其立方取向含量就从 650 °C 时的 1.09% 迅速上升至 79.52%, 增幅高达 78.43%。而 Ni7W 的 Cube 取向含量仅有 Ni5W 的 32.28%, Ni9.3W 则仅有 Ni5W 的 6.95%。Cube 取向含量的巨大差异在其它织构的曲线中得到了互补的结果, 高 W 合金基带的其它取向快速增加, Ni5W 则始终保持相对稳定的低值。换言之, 随着温度升高, 低 W 合金的 S、Copper 和 Brass 取向含量均呈现陡降, 即形变织构迅速减少, 同时立方织构迅速增加, 而高 W 合金基带的 S、Copper 和 Brass 取向没有明显转变成 Cube 取向, 而是转变成除形变织构和 Cube 取向之外的其它取向, 这使其最终获得的 Cube 取向占比很少, 无法形成立方织构。

从图 1 可以看出, 随着 W 含量的升高, 基带表面的晶粒尺寸在逐渐变小, 同时偏离理想立方晶粒的情况愈加严重, 取向也变得杂乱无章。利用 EBSD 分析软件的统计功能计算出各种基带的性能结果, 见表 1。晶粒尺寸的下降说明高 W 含量 Ni-W 合金需要更高的温度、更多的能量才能促进晶粒长大; 立方织构含量的骤降, 说明 W 含量的升高使 Ni-W 合金在形变和热

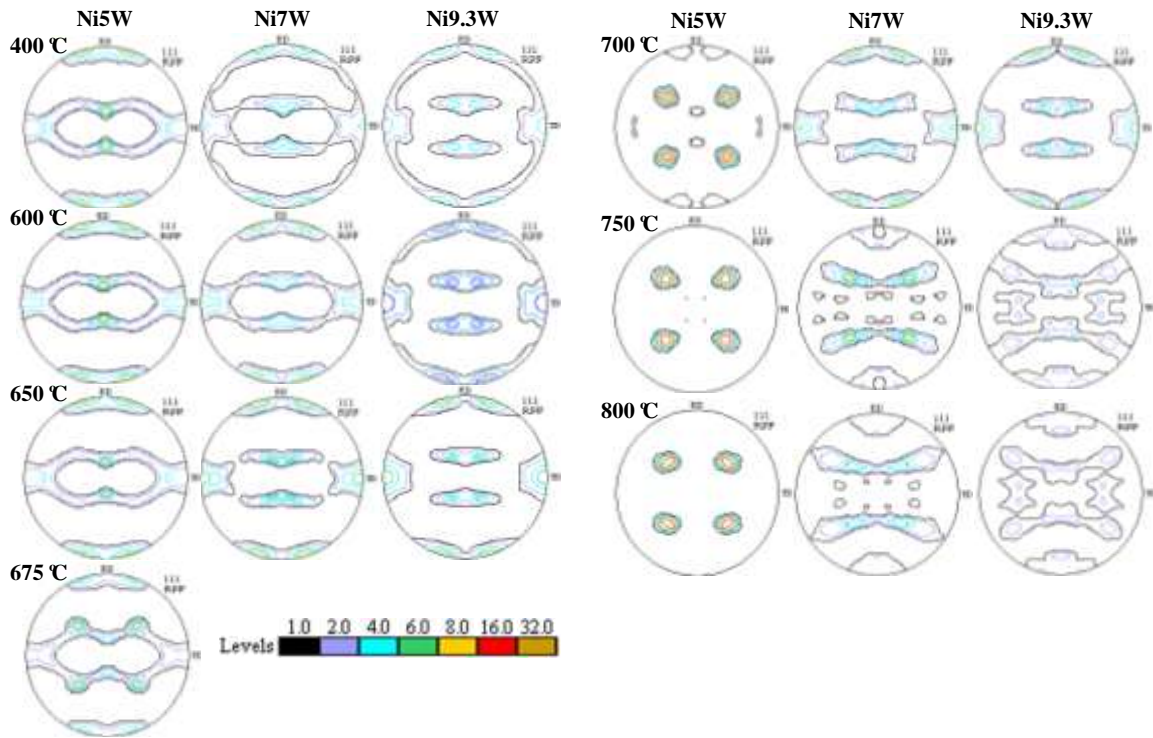


图 4 不同温度下 Ni-W 合金基带的极图

Fig.4 PFs of Ni-W alloy tapes at different temperatures

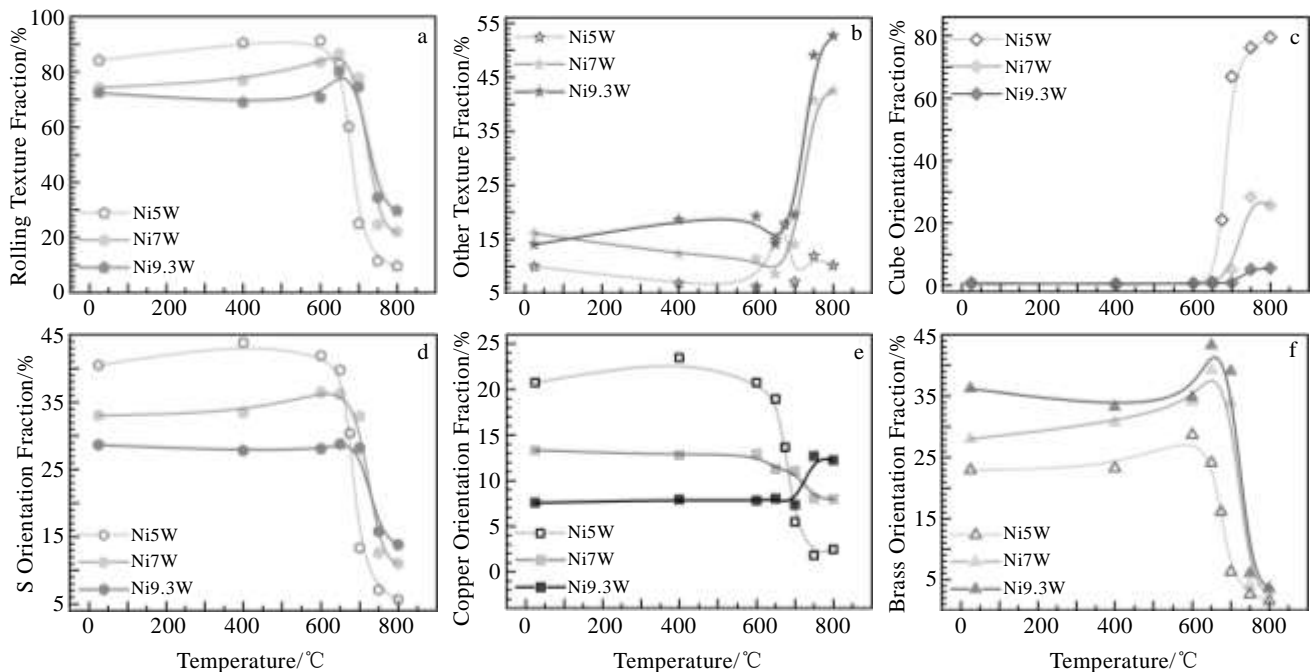


图 5 织构含量随温度变化曲线

Fig.5 Curves of texture fractions versus temperature: (a) Rolling texture, (b) other texture, (c) Cube orientation, (d) S orientation, (e) Copper orientation, and (f) Brass orientation

处理过程中，织构的转变不利于形成立方织构，而是容易形成随机取向。共格 $\Sigma 3$ 孪晶界含量也随着 W 含量的升高而升高，由于 $\Sigma 3$ 孪晶界能量较低，迁移性差，

其晶粒在高温热处理时不易发生转动，会保持目前非立方取向的状态，因此也不易形成所需的立方织构。

表 1 不同 W 含量 Ni-W 合金基带的相关性能

Properties	Ni5W	Ni7W	Ni9.3W
Grain size/ μm	18.57	12.56	7.63
$f_{\text{Cube}}/\%$	93.1	37.3	6.5
$f_{\text{Non-Cube}}/\%$	6.9	62.7	93.5
$f_{\Sigma 3}/\%$	2.6	19.5	25.9

3 结 论

1) 伴随形变量的增加, Ni5W 的 S、Copper 取向的增量与 Brass 取向相仿, 最终保持 Copper 型轧制织构; Ni9.3W 的 S、Copper 取向都减少, Brass 取向激增, 最终得到 Brass 型轧制织构; Ni7W 介于二者之间, 得到 Copper-Brass 型混合轧制织构。

2) 厚 80 μm 的不同 W 含量的 Ni-W 合金基带随热处理温度的升高, Ni5W 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 开始立方形核并迅速长大, 吞并其它取向; Ni7W 和 Ni9.3W 都是在 700 $^{\circ}\text{C}$ 才明显出现立方形核, 但和其它取向一同长大, 而立方取向的长大速度不及其它取向, 最后形成杂乱取向, 其中 Ni9.3W 更为严重。

参考文献 References

- [1] Norton D P, Park C, Prouteau C *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 1998, B56(2-3): 86
- [2] List F A, Goyal A, Paranthaman M *et al.* *Physica C*[J], 1998, 302(1): 87
- [3] Norton D P, Goyal A, John D *et al.* *Science*[J], 1996, 274(5288): 755

- [4] Goyal A, Norton D P, Christen D K *et al.* *Applied Superconductivity*[J], 1996, 4(10-11): 403
- [5] Eickemeyer J, Selbmann D, Opitz R *et al.* *Superconductor Science & Technology*[J], 2001, 14(14): 152
- [6] Eickemeyer J, Selbmann D, Opitz R *et al.* *Physica C*[J], 2002, 372-376(12): 814
- [7] Rupich M W, Li X P, Sathyamurthy S *et al.* *Superconductor Science & Technology*[J], 2010, 23(1): 014 015
- [8] Eickemeyer J, Huhne R, Guth A *et al.* *Superconductor Science & Technology*[J], 2008, 21(10): 52
- [9] Liang Y R, Tian H, Suo H L *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2015, 30(10): 1686
- [10] Eickemeyer J, Huhne R, Guth A *et al.* *Superconductor Science & Technology*[J], 2010, 23(8): 85 012
- [11] Gaitzsch U, Hanisch J, Hvhne R *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2013, 26(8): 625
- [12] Wang Jinhua(王金华), 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], 2014, 43(8): 2027
- [13] Gao M M, Suo H L, Zhao Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(4): 1299
- [14] Wang Yingxia(王莹霞), 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(8): 1611
- [15] Sarma V S, Eickemeyer J, Schultz L *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2004, 50(7): 953

Influences of Different Tungsten Contents on Orientation and Texture Formation in Ni-W Alloy Substrates

Ma Lin, Suo Hongli, Yu Dan, Liu Jing, Peng Faxue, Liang Yaru, Wang Pan, Tian Hui
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Through rolling assisted biaxially textured substrate route, X-ray diffraction and electron backscatter diffraction technique were used to research the laws of orientation and texture formation in Ni-W alloy substrates with 5, 7 and 9.3 (at%) of W contents during cold rolling deformation and recrystallizing heat-treatment processes. Results show that during cold rolling deformation process, the increments of S and Copper orientation fractions present a downward trend, while that in Brass orientation fraction shows a rising trend with the increase of W content. Therefore, the alloy substrates with lower and higher W contents gain Copper and Brass types rolling texture, respectively. During recrystallization heat-treatment process, the cube nuclei in lower W content alloy substrates initiate early and grow quickly, and then it obtains cube texture easily by annexing other orientations. However, cube-oriented grains nucleate and grow together with other orientation grains in higher W content alloy substrates. It obtains random orientations finally because the growth rate of cube grains is slower than others.

Key words: Ni-W alloy substrate; coated conductor; orientation; 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