

# 高性能织构 Cu 基合金复合基带 立方织构形成的研究

刘志勇, 张 娜, 宋桂林, 杨 枫, 安义鹏, 黎文峰, 常方高

(河南师范大学, 河南 新乡 453007)

**摘 要:** 采用放电等离子体烧结的方法制备了外层为  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  合金, 芯层为  $\text{Ni}_9\text{W}$  合金的 Cu 基复合坯锭, 结合传统的 RABiTS 路线成功获得了无铁磁性、高强度、强立方织构的  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  复合基带。利用 EBSD 技术对复合基带轧制织构及再结晶退火后的微取向特征进行了分析表征。测试结果表明: 大变形量冷轧后复合基带表面形成了典型的铜型轧制织构, 在截面方向上织构呈现梯度分布的特征, 在再结晶退火后该复合基带表面立方织构含量达到了 97.6% ( $<10^\circ$ ), 并发现, 在再结晶过程中立方织构优先在外层材料中形核、长大, 并逐渐吞并周围的非立方晶粒。对其力学性能表征发现: 该复合基带在室温下的屈服强度为 170 MPa, 达到了商业化  $\text{Ni}_5\text{W}$  合金基带的水平。

**关键词:**  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  复合基带; RABiTS 路线; 立方织构

中图分类号: TG26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2757-05

对于采用 RABiTS<sup>[1]</sup>路线制备的 YBCO 涂层导体用织构金属基带而言, 除了需要基带具有高的织构度外, 还需要有高的屈服强度、低磁性或无磁性来减小基带厚度, 降低成本和减小交流损耗, 目前 Ni-5at%W 合金基带已经可以工业化生产<sup>[2]</sup>, 但是其在液氮温区具有铁磁性, 在交流电的应用中会造成一定的交流损耗<sup>[3]</sup>。而采用价格低廉、无磁性、易形成立方织构、且不与 YBCO 发生反应的 CuNi 合金制备 YBCO 涂层超导用的金属基带, 是目前制备涂层超导织构基带的一个重要课题。研究发现, 铜的含量在 54at% 以上时, 铜镍合金基带在  $T=77\text{ K}$  下是无磁性的<sup>[4]</sup>, 并且 Cu 含量越高基带的居里转变温度越低, 但单层 CuNi 合金基带机械强度较低, 使其在涂层超导的制备及应用领域受到了限制<sup>[5]</sup>。为了提高 CuNi 合金基带的机械强度, A. Vannozzi 等人<sup>[4]</sup>对 Ni-Cu-Co 三元合金基带进行了研究, 高温退火后立方织构含量达到了 95% 以上, 并且室温下的屈服强度与相应二元合金基带相比有一定的提高, 但是微量 Co 元素的添加提高了三元合金基带的居里温度, 不利于获得无铁磁性合金基带, 其中 Ni-48.5at% Cu-3at% Co 合金基带的居里温度达到了 155 K, 比相应单层合金基带的居里温度增加了 133.5 K, Co 元素的添加使 Cu 基合金基带在液氮温区由无铁磁性转变成了铁磁性, 制备无磁性、高强度的

织构 Cu 基合金基带是涂层导体用织构基带领域的研究热点也是难点。另外, 一种织构金属基带即复合基带的制备也是高性能金属基带领域里的重要发展方向, 复合基带的制备思路是将容易获得强立方织构的金属作为外层材料, 高强度、无磁性金属作为芯层材料制备层状结构的复合基带<sup>[6]</sup>。目前制备复合基带的方法主要有套管法<sup>[7-9]</sup>、共轧制法<sup>[10]</sup>和复合坯锭法<sup>[11-14]</sup>, 其中套管法和共轧制法主要依靠机械结合的方法复合而成, 在后续大变形量冷轧过程中容易造成层间开裂, 复合坯锭法是通过逐层放置初始材料再进行热处理制备得到层间结合良好的复合坯锭, 然后再结合基带的制备路线获得高性能复合基带。因此, 复合坯锭法更具有产业化生产复合基带的前景。本研究的目标是克服单层 Cu 基合金基带机械强度低的缺点, 制备具有高织构度、无铁磁性、高屈服强度的 Cu 基合金复合基带, 为获得高性能的涂层超导带材提供一定的实验依据。本研究从复合基带的设计思路出发, 以  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  熔炼合金坯锭为外层材料,  $\text{Ni}_9\text{W}$  混合粉末为芯层材料, 采用复合坯锭法, 优化形变工艺及再结晶热处理工艺, 期望获得基带整体具有无铁磁性、高强度、强立方织构的 Cu 基合金复合基带。

## 1 实 验

收稿日期: 2014-11-05

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); 河南省教育厅科学技术重点研究项目(14A140010); 河南师范大学科研启动专项(01026500256)

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

将纯度为 99.95% 的电解镍块和纯度为 99.99% 的电解铜块按照质量比为 60:40 配置后采用真空感应熔炼炉熔炼得到  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  合金铸锭, 然后对合金铸锭进行高温锻造及热轧得到  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  合金坯锭, 作为复合坯锭的外层材料。将纯度均为 99.9% 的 Ni 粉和 W 粉, 按照摩尔比为 91:9 采用高能球磨得到 Ni-9at%W 混合粉末, 作为复合坯锭的芯层, 将准备好的外层和芯层原料按照  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  的顺序分层置于模具中, 层间比例设计为 1.5:1:1.5; 采用放电等离子体烧结技术, 将已填充了  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  样品的模具放入 SPS 烧结设备中, 烧结过程中压强为 30 MPa, 烧结温度为 850 °C, 保温时间为 10 min; 将烧结得到的坯锭进行热轧得到  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  复合坯锭, 然后对复合坯锭进行道次变形量为 5%, 总变形量为 99% 的冷轧, 得到冷轧复合基带, 并采用 X 射线四环衍射仪对其冷轧织构进行测试分析; 采用的两步再结晶热处理工艺为: 随炉升温至 500 °C 保温 30 min, 再随炉升温至 1000 °C 保温 1 h, 采用 EBSD(JEOL JSM6500F, OIMTSL 5.2) 技术对冷轧及再结晶退火后复合基带表面微区的织构及晶界质量进行表征, 采用扫描电镜 (JEOL JSM6500F) 观察冷轧复合基带截面的微观形貌和元素分布情况, 采用 HVS-1000 型数显显微硬度仪测量不同热处理温度下的硬度值, 测量时的放大倍数为 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, 采用 Zwick/Roell2100 电子万能试验机测试复合基带的屈服强度, 采用材料物理特性测试系统 (PPMS-9) 测试复合基带的磁性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 冷轧复合基带截面形貌分析

图 1 为冷轧  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  复合基带的截面背散射电子照片。从图中可以看出整个基带的厚度约为 75  $\mu\text{m}$ , 内外层厚度很接近, 每层厚度约为 25  $\mu\text{m}$ ,

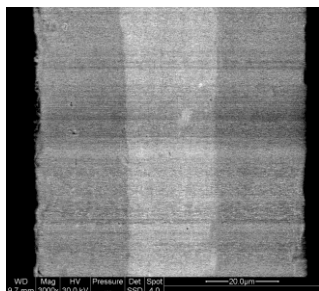


图 1 冷轧复合基带截面 BSE 形貌

Fig.1 BSE image of cross section for cold rolled composite substrate

从图 1 中可以看到 2 条非常清晰的内外层界面, 没有出现层间开裂及分层现象, 表明复合坯锭的内外层界面连接性能够满足大变形量冷轧工艺的要求。

### 2.2 冷轧复合基带表面形变织构的分析与表征

研究表明: 高层错能的面心立方金属 (fcc) 经大形变量的轧制后, 可获得铜型形变织构, 基带的轧制织构与再结晶织构有相应的对应关系, 铜型轧制织构退火后容易得到强的立方织构<sup>[15]</sup>。图 2 为冷轧后  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  复合基带表面的 (111) 面极图。从图中可以明显看出, 复合基带表面形变织构类型为典型的铜型形变织构, 与单层 CuNi 合金基带的形变织构类型一致<sup>[16]</sup>, 这为其后续通过再结晶退火工艺获得强立方织构的复合基带提供了必要的前提条件。

### 2.3 再结晶热处理后复合基带表面再结晶织构的分析

由于 YBCO 具有弱连接的性质<sup>[17]</sup>, 因此需要 YBCO 具有双轴织构<sup>[18,19]</sup>, 而制备强立方织构的金属基带是获得高临界电流密度的关键因素之一<sup>[20]</sup>。研究表明, 采用两步再结晶退火有利于立方织构的形成, 所谓两步退火的工艺是将基带先升至低温保温一段时间, 使立方晶粒具有形核优势, 再升至高温进行保温, 利用立方晶粒的长大优势吞并其他非立方晶粒, 从而获得强立方织构<sup>[7]</sup>。图 3 为根据软件计算得到的采用两步再结晶热处理后  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  复合基带表面的 (111) 面极图。从图中可以明显看出, 极图背底非常干净, 几乎没有杂取向存在, 表明在再结晶热处理后复合基带表面形成了非常锐利的立方织构。图 4 为两步再结晶热处理后基带表面 EBSD 取向分布图, 其中白色晶粒代表与标准立方取向偏离 10° 以上, 蓝色晶粒到红色晶粒代表与标准立方取向偏离 10° 以内, 通过软件计算可知复合基带表面再结晶立方织构的含量达到了 97.6% (与理想立方取向偏离 10° 以内), 与商业化 NiW 合金基带表面立方织构含量相当, 并且该复合基带表面小角度晶界的含量达到了 92%, 非常有利于外延生长高织构度的过渡层及超导层。

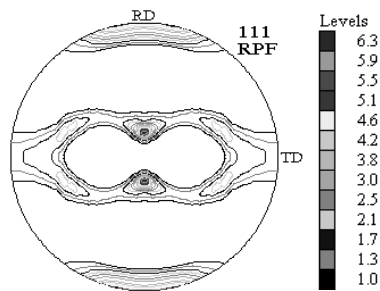


图 2 冷轧复合基带表面的 (111) 面极图

Fig.2 (111) pole figure of the composite substrates by cold rolling

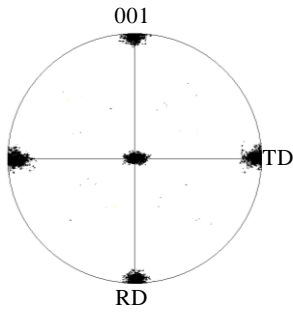


图 3 两步再结晶退火后复合基带表面(111)面极图

Fig.3 (111) pole figure of the composite substrates after two-steps annealing

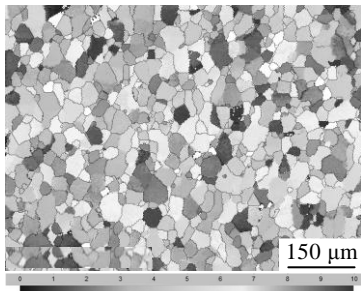


图 4 两步再结晶退火后复合基带表面的取向分布图

Fig.4 Orientation distribution map of the composite substrates after two-steps annealing

### 2.4 复合基带中强立方织构形成的分析

在复合基带的轧制变形过程中，由于内外层合金材料具有不同的合金成分，塑性变形能力有一定的差别，可能造成复合基带内外层中形变织构的差别，进而在再结晶过程中影响到复合基带表面立方织构的含量。图 5 为冷轧复合基带内外层材料中形变织构分布图。从图中可以明显看出，外层各取向形变带均平行于 RD（轧制方向），并且以有利于立方织构形成的 S 和 Copper 取向为主，而在芯层材料中可以观察到明显的剪切带。研究表明，剪切带能够为随机取向的形核提供有利条件<sup>[21]</sup>，并且在芯层还可以观察到大量的不利于立方织构形成的 Brass 取向。

为了研究复合基带内外层材料织构之间的关联性，将冷轧复合基带在不同温度下保温 30 min 热处理。图 6 为复合基带表面的硬度与退火温度的变化关系曲线。从图中可以看出，复合基带在 500 °C 时发生初始再结晶，700 °C 时再结晶完成。图 7 为再结晶过程中不同热处理温度后 Cu<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>-Ni<sub>9</sub>W-Cu<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> 合金复合基带内外层立方织构含量的变化曲线。当温度为 500 °C 时外层合金中立方织构含量明显比芯层中的多，说明立方织构容易在外层材料中形核并长大，随着热处理温度的升高，内外层立方织构含量均逐渐增

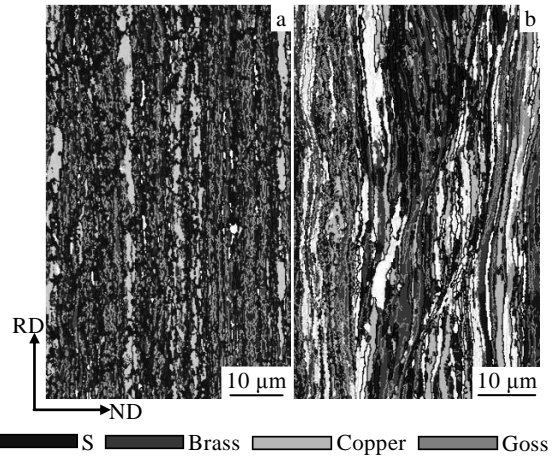


图 5 复合基带内外层合金形变织构分布图

Fig.5 EBSD mappings of the deformation texture for the composite substrates: (a) outer layer and (b) inner layer

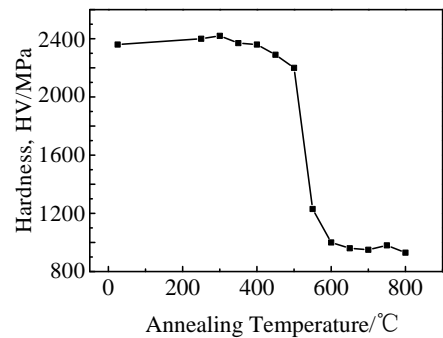


图 6 复合基带显微硬度随退火温度的变化曲线

Fig.6 Micro-hardness of the composite substrates as a function of annealing temperature

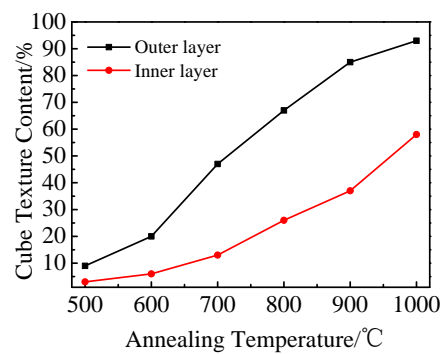


图 7 在不同热处理温度下复合基带外层和内层中立方织构含量的变化曲线

Fig.7 Cube texture contents of the outer and inner layers of composite substrates annealed at different temperatures

加，当温度升高到 1000 °C 时内层材料中立方织构含量达到 58%，外层含量达到了 93%。图 8 为再结晶晶粒长大过程中不同退火温度下复合基带整个截面上的

EBSD 取向分布图。从图中可以明显看出退火当温度为 700 °C 时，外层材料中立方取向的晶粒明显比芯层的多。随着再结晶热处理温度的升高，外层立方取向的晶粒有逐渐向芯层和表层长大的趋势，这可能是由于芯层材料为粉末烧结得到的，晶界、位错及孔洞等缺陷较多，并且芯层溶质元素 W 含量较高，芯层的缺陷及溶质元素对晶界的迁移具有“钉扎”作用，进而外层立方取向的晶粒更容易向表层和沿 RD 方向长大，而基带的外层厚度仅为 25 μm 左右，沿 RD 方向足够长，所以当热处理温度逐渐升高时，立方取向的晶粒很快吞并表层附近的晶粒至表面，并迅速沿 RD 方向吞并周围的非立方取向晶粒，当热处理温度升高到 1000 °C 时，外层合金中再结晶晶粒尺寸很大，同时从图中可以明显看出立方取向的晶粒沿 RD 方向的尺寸明显比 ND 方向（厚度方向）的尺寸要大，并且内层合金中大部分晶粒被外层立方晶粒所吞并，在立方取向的晶粒吞并非立方取向晶粒的同时并没有改变自身的取向。

### 2.5 再结晶热处理后复合基带磁性能及机械性能的分析

织构金属基带的铁磁性会使超导材料在交流电的应用中产生磁滞损耗<sup>[22]</sup>，制备高性能的涂层导体需要金属基带具有低磁性或无磁性，并且在涂层导体的制备过程中需要金属基带能够承受一定的应力应变，同时在涂层导体应用方面需要织构金属基带具有高的机械强度<sup>[23]</sup>，因此为了满足第 2 代涂层导体生产的需求并拓宽其应用范围，需要织构金属基带具有无磁性、强立方织构及更高的机械强度。图 9 为再结晶退火后 Cu<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>-Ni<sub>9</sub>W-Cu<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> 合金复合基带在 77 K 下测试得到的磁滞回线。由图可知该复合基带表现为顺磁性的特性，能够很好的满足涂层导体对金属基带磁性能的要求。图 10 为该复合基带在室温下的应力应变曲线。由图可知该复合基带室温下的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  为 170 MPa，明显高于单层 CuNi

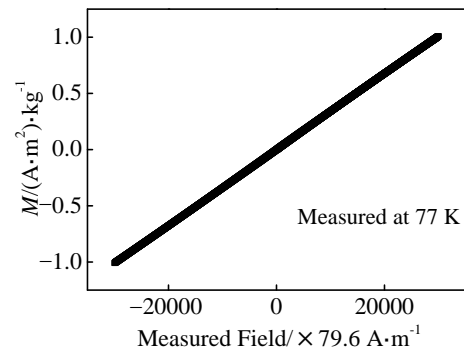


图 9 复合基带的磁滞回线

Fig.9 Hysteresis loops of the composite substrates

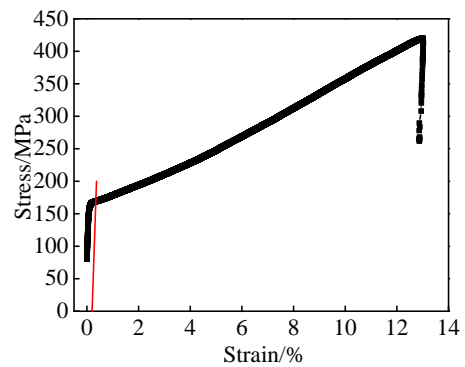


图 10 复合基带的应力应变曲线

Fig.10 Strain-stress curve of the composite substrates

二元及其三元合金基带的屈服强度<sup>[4,24]</sup>，并达到了商业化 Ni<sub>5</sub>W 合金基带的屈服强度，采用 Ni<sub>9</sub>W 合金作为复合基带的芯层，机械性能与单层 CuNi 合金基带相比得到了有效地改善，因此它可以替代现有织构单层 CuNi 合金基带，用于高性能涂层导体材料的制备。

### 3 结论

1) 采用放电等离子体烧结技术结合大变形量冷轧及再结晶热处理成功获得了强立方织构的层状 Cu<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>-Ni<sub>9</sub>W-Cu<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> 合金复合基带，该复合基带在液氮温区下表现为无铁磁性，通过复合基带的设计思路可以有效提高基带整体力学性能，其室温下的屈服强度与商业化 Ni<sub>5</sub>W 合金基带水平相当，因此采用复合坯锭法制备的 Cu 基层状复合基带能够很好的兼顾基带表面立方织构与磁性能、机械强度的协调统一，能很好的满足高性能涂层导体的制备及应用。

2) 复合基带内外层合金中形变织构沿截面方向上表现出梯度分布的特征，即在冷轧复合基带外层中含有较多的 S 和 Copper 取向，而芯层则含有较多的 Brass 取向，并出现了大量的剪切带。因此，根据形变织构和形变组织的分析结果得出，在复合基带外层合

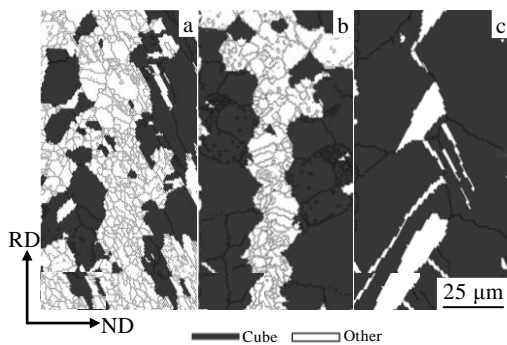


图 8 不同退火温度下复合基带截面的 EBSD 取向图

Fig.8 EBSD mappings of cross section for composite substrates annealed at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 800 °C, and (c) 1000 °C

金中形成了有利于再结晶立方取向形核的区域; 在再结晶过程中, 立方取向的晶粒优先在复合基带外层中形核并长大; 复合基带芯层的结构并没有破坏表面立方织构的形成, 在晶粒长大阶段, 外层立方晶粒逐渐吞并周围的非立方晶粒。

#### 参考文献 References

- [1] Norton D P, Goyal A, Budai J D *et al. Science*[J], 1996, 274(5288): 755
- [2] <http://www.evico.cc>
- [3] Zhou Y X, Ghalsasi S V, Hanna M *et al. IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2007, 17(2): 3428
- [4] Vannozzi A, Celentano G, Angrisani A *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2008, 97: 012 188
- [5] Vannozzi A., Thalmaier G, Armenio A *et al. Acta Materialia* [J], 2010, 58(3): 910
- [6] Qiu Huoqin(邱火勤), 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(1): 180
- [7] Subramanya S V, Eickemeyer J, Singh A *et al. Acta Materialia* [J], 2003, 51: 4919
- [8] Subramanya S V, Boer D B, Eickemeyer J *et al. Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 1167
- [9] Subramanya S V, Eickemeyer J, Schultz L *et al. Trans Indian Inst Met*[J], 2004, 57: 651
- [10] Goyal A. *US Patent*, No. 6375768 B1[P]. 2002
- [11] Suo H L, Zhao Y, Liu M *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2007, 17(2): 3420
- [12] Suo H L, Zhao Y, Liu M *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56: 23
- [13] Bhattacharjee P P, Ray R K. *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*[J], 2008, 18: 1704
- [14] Bhattacharjee P P, Ray R K, Upadhyaya A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 488: 84
- [15] Hirsch J, Lücke K. *Acta Metall*[J], 1988, 36(11): 2863
- [16] Girard A, Bruzek C E, Jorda J L *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2006, 43: 341
- [17] Jin Lihua(金利华), Lu Yafeng(卢亚峰), Li Chengshan(李成山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1439
- [18] Dimos D, Chaudahari P, Mannhart J. *Phys Rev B*[J], 1990, 41: 4038
- [19] Wang Xue(王雪), Li Chengshan(李成山), Yu Zeming(于泽铭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1075
- [20] Lei Ming(雷鸣), Wang Wentao(王文涛), Pu Minghua(浦明华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 227
- [21] Bhattacharjee P P, Ray R K, Tsuji N. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 2166
- [22] Goyal A, Paranthaman M, Schoop U. *MRS Bull*[J], 2004, 29: 552
- [23] Zhou Y X, Ghalsasi S V, Hanna M *et al. IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2007, 17: 3428
- [24] Nast R, Obst B, Nyilas A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2004, 17: 710

## Development of the Cube Texture in High-Performance Textured Cu Based Composite Substrate

Liu Zhiyong, Zhang Na, Song Guilin, Yang Feng, An Yipeng, Li Wenfeng, Chang Fanggao

(Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** The composite alloy ingot with  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  alloy as the outer layer and  $\text{Ni}_9\text{W}$  alloy as the inner layer was obtained using the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Then the  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  composite substrate with non-magnetic, high strength and strong cube texture were prepared by RABiTS technology. The rolling texture and the micro-orientation of composite substrates processed by heavy cold rolling and recrystallization annealing was analyzed by EBSD technique. The results show that a typical copper-type rolling texture is obtained in the surface of the  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  composite substrate after heavy cold rolling; meanwhile the texture gradient is rendered in the section direction in the sample. The cube texture ( $<10^\circ$ ) in the surface of the composite substrate reaches 97.6%. In the recrystallization process, the cube grains have the tendency to nucleate and grow up in the outer layer rather than in the inner layer, and the cube grains in the outer layer gradually merge the non-cubic grains in the inner layer. Moreover, through the analyses of mechanical properties, the yield strength  $\sigma_{0.2}$  of the tapes approaches to 170 MPa, which is similar to the level of the commercial  $\text{Ni}_5\text{W}$  tapes.

**Key words:**  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}\text{-Ni}_9\text{W-Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  composite substrate; RABiTS; cube texture

Corresponding author: Chang Fanggao, Ph. D., Professor, College of Physics Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, P. R. China, Tel: 0086-373-3326331, E-mail: chfg@henannu.edu.cn