

动态与静态退火对 Ni-5at%W 合金 基带织构转变的影响

喻丹, 马麟, 索红莉, 刘婧, 崔瑾, 纪耀堂, 梁雅儒, 田辉

(北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 利用卷到卷动态退火方法热处理 Ni5W 合金长带和实验室常规静态方法热处理 Ni5W 基带短样的过程中各晶体取向含量的变化规律存在明显的差异。研究发现, 长带动态热处理过程较大的升温速率使 Cube 形核不足后续长大迟缓, Cube 取向含量的增长一度趋于停滞, 同时 S 取向含量出现不降反升的现象, 随着温度的进一步升高 Cube 取向含量急速增长。常规静态热处理过程进行保温处理充分发挥 Cube 取向形核优势和长大优势, 基带在形核阶段获得大量的 Cube 晶核, 随着温度的升高 Cube 晶核快速长大。实验探究长带动态热处理方法和常规静态热处理方法之间的联系, 指导长带的动态再结晶退火, 推进实验室短样研究向长带产业化的转变。

关键词: Ni5W 合金长带; 晶体取向; 升温速率; 保温热处理

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3806-05

以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 为代表的第 2 代高温超导材料由于具有高的不可逆场、高的载流能力和低的交流损耗等性能, 成为研究的热点并最有可能实现大规模的应用。压延辅助双轴织构基板 (RABiTS) 技术作为制备 YBCO 超导带材的常用方法之一具有效率高和成本低的优势, 而制备单根长度长、强度高、磁性低和立方织构优良的金属基带是该技术的关键^[1-3]。

Ni-5at%W (Ni5W) 合金基带由于具有优良的力学性能、低磁性以及易于加工和获得立方织构的特性, 成为国内外重点研究的对象之一^[4,5]。世界范围内只有少数发达国家能够制备织构 Ni5W 合金长带并实现产业化, 如美国 American Superconductor Corporation、韩国 Kisware 和德国 Evico GmbH, 且德国 Evico GmbH 公司已经面向国际市场销售高性能的 Ni5W 合金长带。我国的科研队伍也一直致力于产业化 Ni5W 合金长带, 但相对国外起步较晚, 而且 Ni5W 合金长带的制备工艺复杂、技术壁垒较高。国内在产业化 Ni5W 合金长带的道路上还需要探明长带热处理过程各取向转变规律和再结晶机理等系列问题^[6,7]。

本课题组前期研究发现, 利用搭建的卷到卷动态热处理系统退火 Ni5W 合金长带 (1150 °C/0.5 h) 和实验室常规静态方法退火 Ni5W 基带短样 (1100 °C/1 h),

长带和短样都完全再结晶, 获得较好的立方织构。长带和短样均获得超过 97% ($\leq 10^\circ$) 的立方织构含量, 且小角度晶界 ($1.5^\circ \sim 10^\circ$) 的累积含量均达到 80% 以上^[8]。

动态方法热处理 Ni5W 合金长带与常规静态方法热处理短样相比区别较大。如动态退火过程, 升温速率超过 100 °C/min, 而常规静态方法的随炉升温速率一般小于 10 °C/min, 但是二者获得了相仿的立方织构含量。研究长带动态热处理和短样静态热处理过程各自取向的变化规律, 发现实验室短样和长带之间变化规律的联系, 推进实验室短样研究向长带产业化的转化。

1 实验

将纯度为 99.8% 的 Ni 块和 W 块按照原子分数比 95:5 进行配料, 采用真空感应熔炼法辅以电磁搅拌进行充分熔炼, 获得 Ni5W 原始铸锭。经过高温热锻以及热轧等热加工形变工艺, 获得形状和尺寸大小合适的 Ni5W 合金坯锭, 以 5% 的道次变形量进行冷轧形变加工, 最终获得 Ni5W 合金长带。

利用动态空淬 (dynamic air quenching) 方法研究长带热处理过程各取向变化规律, 取长带室温区至恒温区的部分空淬处理, $\text{N}_2-5\text{vol}\% \text{H}_2$ 作为保护气氛。在长带上截取一定大小的样品作为 Ni5W 基带短样。常

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51571002); 北京市自然科学基金 (2172008); 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 (KZ201310005003); 211 计划专项资金

作者简介: 喻丹, 男, 1993 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392947, E-mail: yd@emails.bjut.edu.cn

规静态保温 (static insulation) 方法研究基带短样, 分别将短样随炉升温到 400, 500, 600, 650, 675, 700, 750, 800, 900, 1000 °C, 进行 1 h 的保温处理, Ar-4vol%H₂ 作为保护气氛^[9]。对比发现, 静态保温加入了保温时间, 而动态空淬是没有保温的连续退火; 另外, 动态过程的升温速率比静态过程的随炉升温速率更高。将短样分别随炉升温到 400, 500, 600, 650, 675, 700, 750, 800, 900, 1000 °C 后进行空淬处理, 获得静态空淬 (static air quenching) 样品。

利用 X 射线四环衍射仪 (Bruker D8, Cu K α) 对 Ni5W 合金长带及短样热处理样品的宏观织构进行测量, 再通过取向分布函数 (ODF) 计算各取向的含量 (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 Ni5W 合金长带和短样完全再结晶的样品进行测试, 扫描步长为 2 $\mu\text{m}/\text{step}$, 扫描面积为 300 $\mu\text{m}\times 600 \mu\text{m}$; 对静态保温和静态空淬样品进行测试, 扫描步长为 2 $\mu\text{m}/\text{step}$, 扫描面积为 400 $\mu\text{m}\times 400 \mu\text{m}$ 。利用 EBSD 分析软件 (OIM) 对立方织构和小角度晶界含量等信息进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 动态空淬和静态保温过程各取向的转变规律

Ni5W 合金基带在热处理过程中立方取向经历形核与长大的过程, 轧制织构不断被立方取向所吞并, 同时轧制织构也会吞并其他取向, 热处理过程各取向之间的转化是一个复杂的过程^[10-12]。试验利用静态保温和动态空淬方法研究 Ni5W 合金基带在热处理过程各取向的变化情况。结果如图 1 所示, 随着温度的升高, 轧制织构被消耗, 2 种模式下最终获得了较高含量的 Cube 取向。但是, 分别对比 2 种模式下 Cube、S、Brass 和 Copper 取向含量的变化, 可以发现转变过程存在不同。

静态保温下 650 °C 左右 Cube 开始形核到 700 °C 左右形核结束, 获得 66.98% 的 Cube 取向含量; 动态空淬下 650 °C 左右 Cube 开始形核到 750 °C 左右形核结束, 仅获得 26.80% 的 Cube 取向含量。两种模式下 Cube 初始形核后的含量差距较大。更加明显的是, 静态保温下 750~1000 °C 附近 Cube 处于长大阶段, Cube 取向含量保持着较为匀速的增长; 动态空淬下 750 °C 附近 Cube 取向也开始了长大过程, 但是 Cube 取向含量出现了先缓慢增长后急剧增长的变化规律, 在 750~1100 °C 左右 Cube 取向含量增长缓慢, 1100 °C 后出现了急剧的增长。

2 种热处理模式下 S、Copper 和 Brass 取向含量分别有着不同的变化, 尤其 S 取向含量的变化存在着较大的差异。静态保温下 Cube 取向形核过程中, S 取向

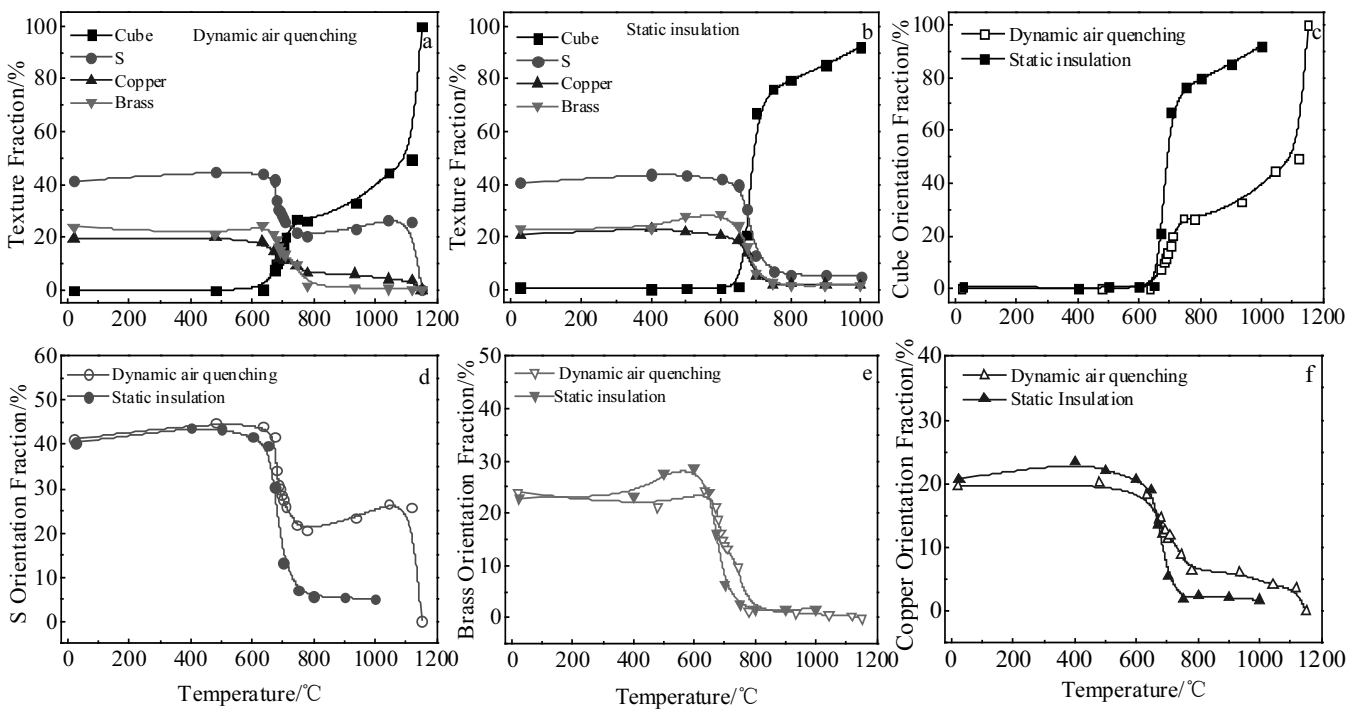


图 1 动态空淬和静态保温下各取向含量随温度变化曲线

Fig.1 Curves of orientation fraction to temperature with dynamic air quenching (a) and static insulation (b): (c) Cube, (d) S, (e) Brass, and (f) Copper

含量由 39.76% 下降到 7.08%，下降率为 82.19%；在动态空淬下，S 取向含量由 44.14% 下降到 21.86%，下降率为 50.48%。而且动态空淬下 800 °C 之后 S 取向含量出现了升高的现象，到 1100 °C 左右，S 取向含量由 21.86% 升高到 26.64%，增长率为 21.87%。动态空淬下出现 S 取向含量在 800~1000 °C 不降反升的情况，说明此阶段，S 取向在动态的吞并与被吞并中，长大速率超过了被其他取向吞并的速率，表现为 S 取向含量的升高。2 种模式下 Brass 和 Copper 取向含量的各自变化差别较小，可以看出动态空淬与静态保温相比，Brass 和 Copper 取向含量的下降出现一定的滞后。

2.2 动态空淬和静态保温过程取向转变规律各异的原因

利用静态空淬与动态空淬、静态保温的两两对比，分别研究动态空淬较快的升温速率和静态保温一定的保温时间如何影响各取向的转变规律。图 2a, 2b 分别表示动态空淬和静态空淬下温度随时间变化的曲线。从两图的对比中可以看出，动态热处理的升温速率一直较快但并不恒定，测量和计算发现，升温速率最高可达 150 °C/min，而实验室静态方法的升温速率为 5 °C/min。

图 3 所示的是动态空淬和静态空淬下各取向含量随温度的变化曲线。通过对比动态空淬和静态空淬可以发现，2 种模式下 Copper 和 Brass 取向含量的变化

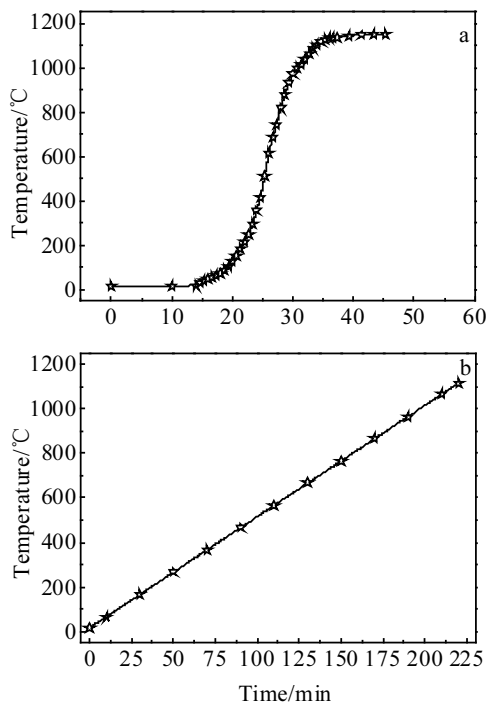


图 2 动态空淬和静态空淬下升温过程随时间的温度曲线
Fig.2 Curves of temperature to time in the heating process of dynamic air quenching (a) and static air quenching (b)

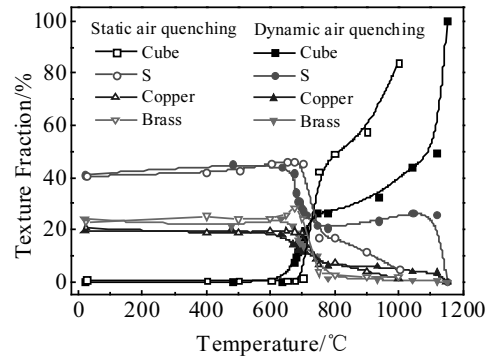


图 3 动态空淬和静态空淬下各取向含量随温度的变化曲线
Fig.3 Curves of orientation fraction to temperature with dynamic air quenching and static air quenching

情况差别较小，而 S 与 Cube 取向含量的变化存在较大的不同。静态空淬下 750 °C 左右 Cube 形核结束，获得 42.39% 的 Cube 取向含量，比动态空淬下获得 26.80% 的取向含量略有提高。Cube 取向的长大阶段，2 种模式下 Cube 取向的增长都出现先减速后加速的情况。静态空淬下 750~900 °C 的 Cube 取向含量增速减缓，900 °C 后增速加快，但是动态空淬比静态空淬出现的减缓更为明显，后续的加速也更加迅速。在静态空淬下 Cube 形核时，S 取向含量由 45.52% 下降到 16.83%，下降率为 63.03%，比动态空淬下 S 取向含量的下降率（50.48%）略有提高；在 800~1000 °C，S 取向含量的下降出现一定程度的减缓，但是并没有类似动态空淬出现不降反升的情况。对比静态空淬和动态空淬认为，相对于静态空淬，动态空淬具有较高的升温速率导致了上述的差异。

图 4 表示静态保温和静态空淬下各取向含量随温度的变化曲线。从图中可以明显看出，Cube 形核阶段静态保温比静态空淬获得更高的 Cube 取向含量，静态保温下 Cube 形核结束获得 66.98% 的 Cube 取向含量，而静态空淬下获得 42.39% 的 Cube 取向含量。2 种模式下 Brass 取向含量的变化差别不大，S 与 Copper 取向含量的变化存在着一定程度的不同。与静态保温相比，静态空淬下的 S 与 Copper 取向含量的下降略有推迟，在 750 °C 之后二者的下降都出现了明显的减缓，此时静态空淬模式下 Cube 取向含量的上升也出现了明显的减缓。与静态保温不同的是，静态空淬下没有进行保温处理。

将 Ni5W 基带短样升温到 800 和 1000 °C 分别空淬和保温 1 h，并测试 EBSD。结果如图 5 所示。在图 5a 中，静态空淬下 800 °C 时获得了 18.1% 的 Cube 含量 ($\leq 10^\circ$)，图 5c 中，静态保温下 800 °C 获得 58.1%

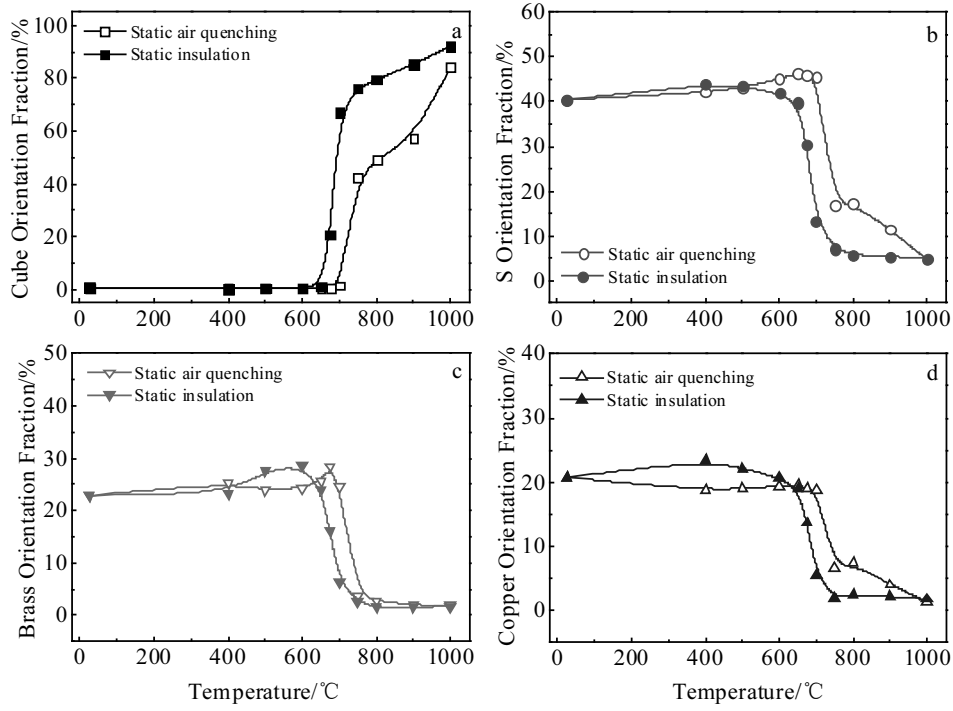


图 4 静态保温和静态空淬下各取向含量随温度的变化曲线

Fig.4 Curves of orientation fraction to temperature with static insulation and static air quenching: (a) Cube, (b) S, (c) Brass, and (d) Copper

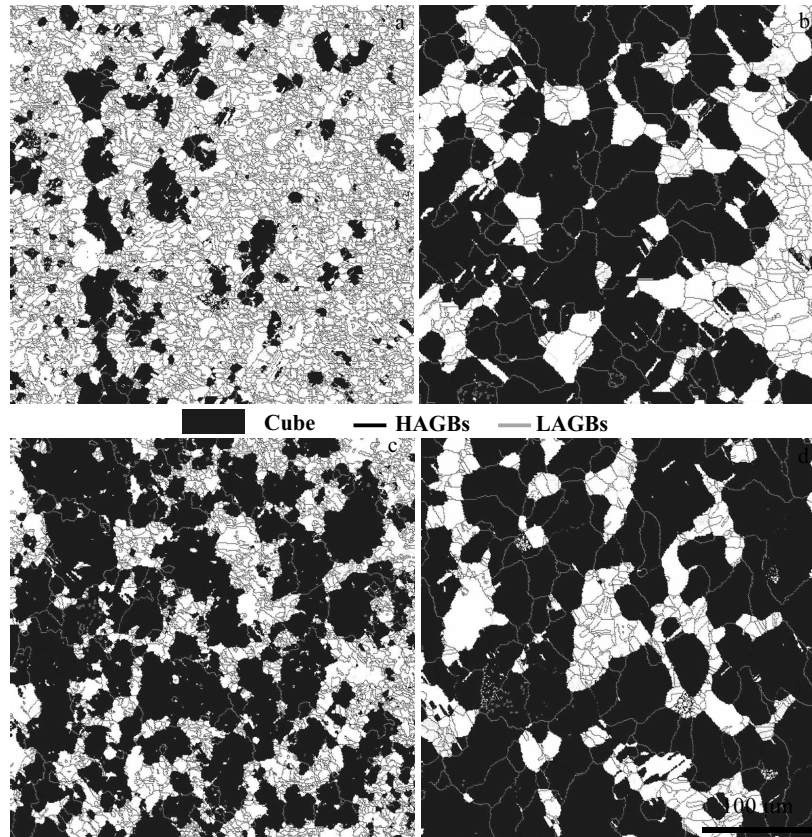


图 5 静态空淬下 800 °C, 1000 °C 和静态保温下 800 °C, 1000 °C 退火样品表面的 EBSD 分布图

Fig.5 EBSD mapping on the sample with static air quenching (a, b) and static insulation (c, d): (a, c) 800 °C and (b, d) 1000 °C

的 Cube 含量 ($\leq 10^\circ$), 比静态空淬多获得 40% 的 Cube 含量; 图 5b 和 5d 分别表示 1000 °C 下没有保温时间和保温 1 h 的情况, 分别获得 64.1% 和 73.8% 的立方取向含量 ($\leq 10^\circ$), 静态保温比静态空淬多获得 9.7% 的 Cube 含量。

3 结 论

1) 动态热处理和静态热处理过程中 Ni5W 合金基带各取向含量的变化规律存在明显的差异。

2) 动态退火中较快的升温速率造成晶粒转动不充分, Cube 取向形核结束获得 26.80% 的 Cube 取向含量, 低于静态空淬下获得 42.39% 的 Cube 取向含量; 动态退火中 Cube 取向的长大阶段, Cube 取向在动态的吞并与被吞并中生长速率无法占据明显的优势, 甚至一度达到动态的平衡, S 取向在动态的吞并与被吞并中表现出一定的优势, 出现了取向含量不降反升的情况。

3) Ni5W 基带短样热处理过程进行保温处理, 使各取向能够获得足够的能量完成充分的转变, 静态保温下 800 °C 获得 58.1% 的 Cube 含量 ($\leq 10^\circ$), 而静态空淬下 800 °C 仅获得 18.1% 的 Cube 含量 ($\leq 10^\circ$)。相比发现, 静态保温下 Cube 取向在动态的吞并与被吞并中优势明显, 优先形核并快速长大获得锐利的立方织构。

参考文献 References

[1] List F A, Goyal A, Paranthaman M *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 1998, 302(1): 87

[2] Goyal A, Lee D F, List F A *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 2001, 357-360: 903

[3] Goyal A, Norton D P, Christen D K *et al.* *Applied Superconductivity*[J], 1996, 4(10-11): 403

[4] Eickemeyer J, Selbmann D, Opitz R *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 2002, 372-376: 814

[5] Hühne R, Eickemeyer J, Sarma V S *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2010, 23(3): 034 015

[6] Gaitzsch U, Hänisch J, Hühne R *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2013, 26(8): 085 024

[7] Rupich M W, Li X P, Thieme C *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2009, 23(1): 014 015

[8] Ma Lin(马 麟), Tian Hui(田 辉), Liang Yaru(梁雅儒) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2249

[9] Ji Y B, Li C S, Zheng H L *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(9): 1526

[10] 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

[11] Wang Yi(王 毅), 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(12): 2590

[12] Zhao Y, Suo H L, Liu M *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 2006, 440(1-2): 10

Influences of Dynamic and Static Annealing on Texture Transformation in Ni-5at%W Alloy Substrate

Yu Dan, Ma Lin, Suo Hongli, Liu Jing, Cui Jin, Ji Yaotang, Liang Yaru, Tian Hui

(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The laws of the crystal orientation in the annealing process of Ni5W long tapes by the reel-to-reel method and Ni5W short tapes by the static method in laboratory are obviously different. Results show that with higher heating rate of dynamic annealing process, the formation of Cube nuclei is insufficient and the growth of Cube nuclei is slow. Meanwhile, Cube orientation fraction stops growing and S orientation fraction does not decrease at some point, and Cube orientation fraction increases rapidly with further increase of temperature. With the insulation heat treatment, Cube orientation nucleation and growth advantage are shown in static annealing process. In the nucleation stage, many Cube nuclei are obtained, and Cube nuclei grow rapidly with the increase of temperature. The relationship between the reel-to-reel method and the static method were studied for guiding the recrystallization annealing of long tapes which helps the transformation of the study of the short tapes to the industrialization of the long tapes.

Key words: Ni5W alloy long tape; crystal orientation; heating rate; insulation heat treatment

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