

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0005- 07

高温超导 Ag 基带的织构研究^①

刘丹敏, 周美玲, 郭汉生, 胡延槽, 左铁镛

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 通过温轧及退火制备了强立方织构的 Ag 基带, 通过冷轧及退火制备了强{110}双轴织构的 Ag 基带, 为高温涂层超导提供了很好的基带材料。探讨了 Ag 基带中立方织构和{110}双轴织构的形成机理。得到立方织构的关键是轧制时尽量使形变过程以滑移为主, 从而有较高的 C 取向, 通过动态再结晶首先出现立方织构晶核。得到{110}双轴织构的关键是利用 Ag 冷轧时黄铜取向易以孪晶方式形变的特点, 保持 B 取向的稳定; 再结晶退火时, 利用其首先形成退火孪晶的特性, 随后的扩散长大即以此为核心形成较强的{110}双轴织构。在所制备的强{110}〈112〉双轴织构的银带上, 用 PLD 方法直接沉积的 YBCO 超导薄膜, J_c 值达到 $(2\sim 6) \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0T)。

关键词: 高温超导薄膜; Ag 带; 立方织构; {110}双轴织构; 孪晶

中图分类号: O511.9; O733.3

文献标识码: A

采用在多晶韧性金属基带上沉积超导膜的方法, 可以将脆性高温超导材料制成线、带材, 但金属基带的织构状态对超导膜的电性能有很大的影响。美国的 ORNL 研究组在{001}〈001〉双轴取向的 Ni 带上, 经外延多层缓冲层, 得到高 J_c 的高温超导膜^[1]。由于 Ni 会与氧化物超导体发生反应, 因此, 必须首先在 Ni 基带上镀隔离层, 这使超导材料的制备工艺复杂, 不利于实用化。Ag 是唯一不需隔离层的高温超导基带材料, 如能实现对多晶 Ag 带的织构控制, 则可望在多晶 Ag 带上直接制备高 J_c 的高温超导膜。

对 Ag 而言, 立方取向的基带适合于 Tl 系、Hg 系超导膜的外延生长, 而对于 Y 系, {110}双轴织构更为有利^[2]。最近, Yamazaki 等通过实验证实, 在{110}取向的多晶 Ag 带上制备 YBCO 薄膜效果最佳^[3]。Budai 等人在单晶 Ag 基片上用激光外延沉积 YBCO 薄膜, 认为{110}面对实际应用有重大价值^[4]。因此得到比较纯的立方取向或{110}双轴织构, 对 Ag 基带的实际应用极为重要。

Ag 具有低的层错能, 在轧制过程中孪晶和滑移机制同时起作用, 因而冷轧后其主要晶体取向为黄铜取向 B{110}〈211〉到高斯取向 G{110}〈001〉, 退火后容易形成{236}〈385〉及{012}〈uvw〉再结晶织构^[5]。上述退火织构不适合任何超导体, 而且取向非常不集中, 为了实际应用, 必须获得单一

的、强的立方织构或{110}∥板面的双轴织构。

本研究的主要目的就是要制备具有强的立方织构和{110}∥板面的双轴织构 Ag 基带, 并探索其形成机理。

1 实验过程及结果

所用材料为厚 Ag 板, 纯度为 99.99%, 氧含量 < 0.0001%, 初始织构如图 1, 属典型的黄铜型再结晶织构。为获取强的立方织构取向和{110}双轴织构, 采用了不同的轧制工艺将 Ag 板轧成薄带。

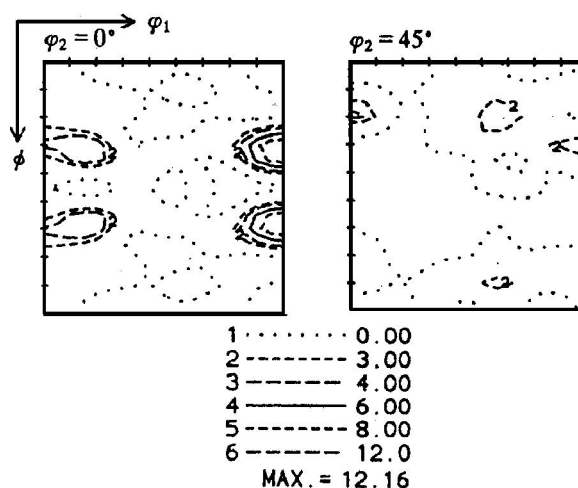


图 1 Ag 板原始织构 ODF 截面图

Fig. 1 Original texture of silver plate

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59771010

收稿日期: 1999- 01- 04; 修订日期: 1999- 06- 01

作者简介: 刘丹敏(1965-), 女, 硕士, 高级工程师

轧辊直径为 130 mm, 轧速为 50 m/min, 所有轧制薄带样品均在 700 °C 退火 30 min(随炉)。

1.1 立方织构控制

为了得到强的立方织构, 采用的轧制温度为:

室温及 50, 80, 110, 120, 130, 140, 150, 190 °C。各个样品的道次变形量基本相等。部分轧制样品的 ODF 截面图见图 2。

由于高温超导带膜多在 700 °C 左右进行, 因

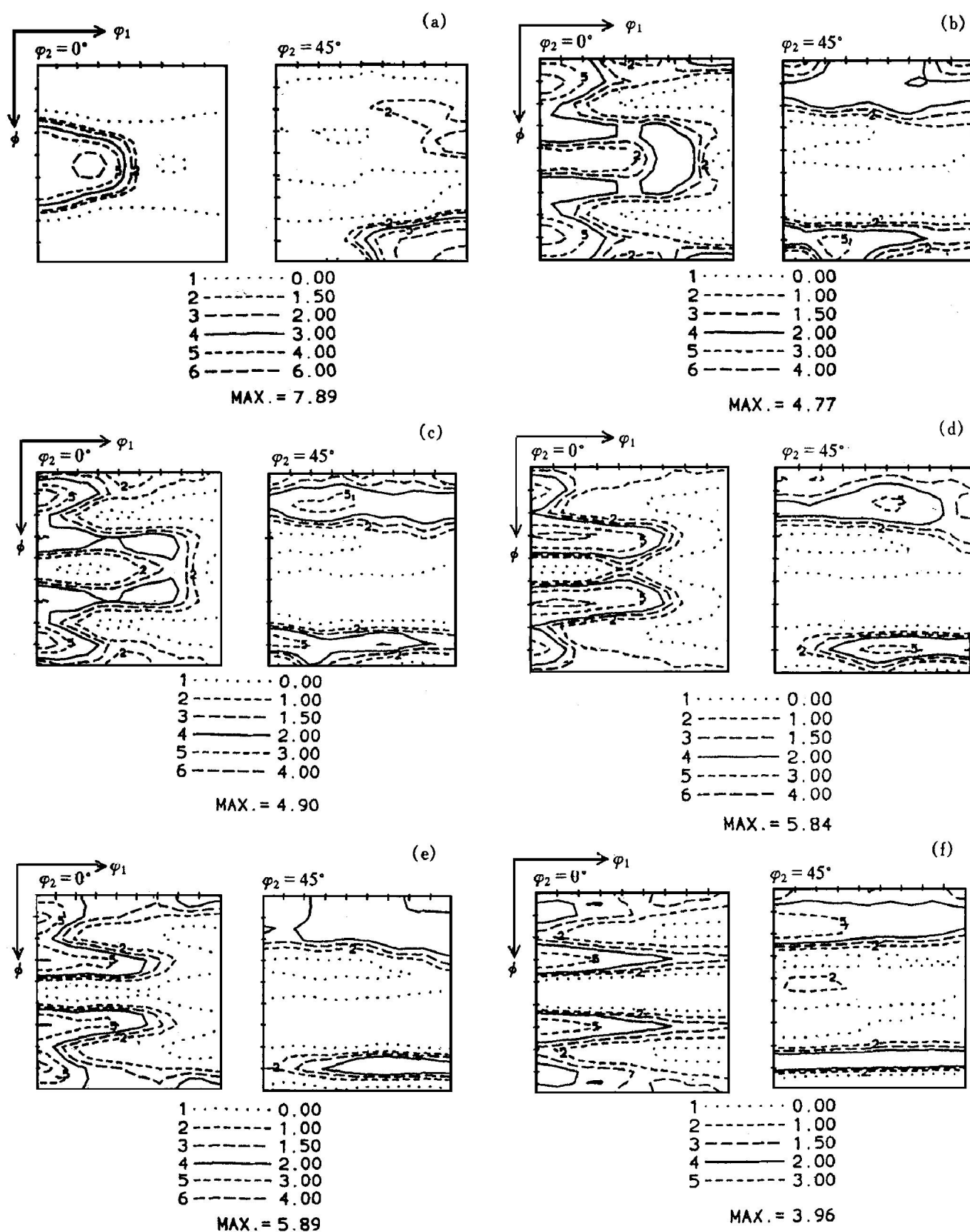


图 2 不同温度下轧制(总变形量 79%) Ag 样品的 ODF 截面

Fig. 2 ODF sections of silver samples rolled at different temperatures (reduction 79%)

(a) —Room temperature; (b) —50 °C; (c) —80 °C; (d) —120 °C; (e) —140 °C; (f) —190 °C

而我们选用退火温度为 700 °C。轧制样品在 700 °C 退火 30 min 后, 部分样品的 ODF 截面图示意于图 3 ($\varphi_2 = 0^\circ$)。

由图 2 可见, Ag 板冷轧后具有很强的黄铜织构, 晶体取向分布从 G{110}〈001〉到 B{110}〈211〉。随着轧制温度的提高, 黄铜取向逐渐减弱, 晶体逐渐转为{012}面 // 板面。与此同时, 立方织构取向和接近立方织构的取向也随着轧制温度的升高而逐渐增强, 显然这是发生动态再结晶的结果。

轧制样品经 700 °C 退火后形成不同的再结晶织构。在较低温度下轧制的样品再结晶以后没发现立方织构, 大多数晶粒仍以{110}面平行于轧面。随着轧制温度的提高, 退火后逐渐以{023}和{012}面平行于轧面, 同时立方织构取向逐渐增强, 在 140 °C 温轧后经退火立方织构的取向密度 $f(g)$ 达到最大值。图 4 为在不同温度下轧制样品经 700 °C/30 min 退火后立方织构的取向密度 $f(g)$ 图。由图可见, 经 140 °C 温轧和 700 °C 退火后立方织构的取向密度 $f(g)$ 值可高达 43.51。图 5 为该样品的(111)和(200)极图。

实验表明, 采用适当的热轧和退火工艺, 可以得到强的立方织构, 而且有很好的重复性。

1.2 {110} 面双轴织构的控制

不同的高温超导材料需要使用不同织构类型的 Ag 基带。对 Y 系而言, {110} 面双轴织构较为合适。为了得到较纯的{110}面双轴织构, 在冷轧后应具有较纯的黄铜织构{110}〈211〉。为了避免在轧制过程中产生动态再结晶, 需要控制每道次的压下量, 以避免轧制时产生过多的热量。不同道次压下

量冷轧样品的轧制织构示于图 6, 经 700 °C/30 min 退火后的再结晶织构示于图 7。结果表明, 轧制时的道次压下量对退火后的织构有较大影响, 只有在道次压下量较小的情况下才能得到强的黄铜织构, 并且 700 °C 退火后能得到较强的{110}双轴织构{110}〈552〉, 其 $f(g) = 11$ 。

退火温度对{110}织构的形成也有影响。实验表明, 550 °C 退火后的{110}织构比其它退火温度下的强。但由于此温度不利于随后的超导薄膜制备, 因此在本实验中仍然采用 700 °C 退火, 并且随炉加热以利于{110}织构的形成和变强。

79% 的变形量和退火处理, 仍不能形成很强的{110}织构。将总变形量加大到 90%, 并经再结晶退火后, 明显提高了黄铜织构的强度。冷轧和退火后的 ODF 截面分别见图 8(a) 和(b)。由图可见, 大变形量冷轧后形成的形变织构仍是从高斯取向 G{110}〈001〉到黄铜取向 B{110}〈211〉, 但 $f(g)$ 大幅度增强, 且 B 取向的密度明显比 G 高, 围绕{110}面的漫散度则明显减小。退火后形成了很强的黄铜织构取向, 其 $f(g)$ 高达 57。在此银带上通过准分子激光(PLD)法直接沉积的 YBCO 薄膜, 其临界电流 J_c 值为 $(2 \sim 6) \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0T), 而且重复性很好。表明本研究制备的{110}双轴织构银带是 YBCO 涂层超导的优良基带。

2 讨论

2.1 立方织构的形成

高层错能的 FCC 金属在轧制过程中晶体学上

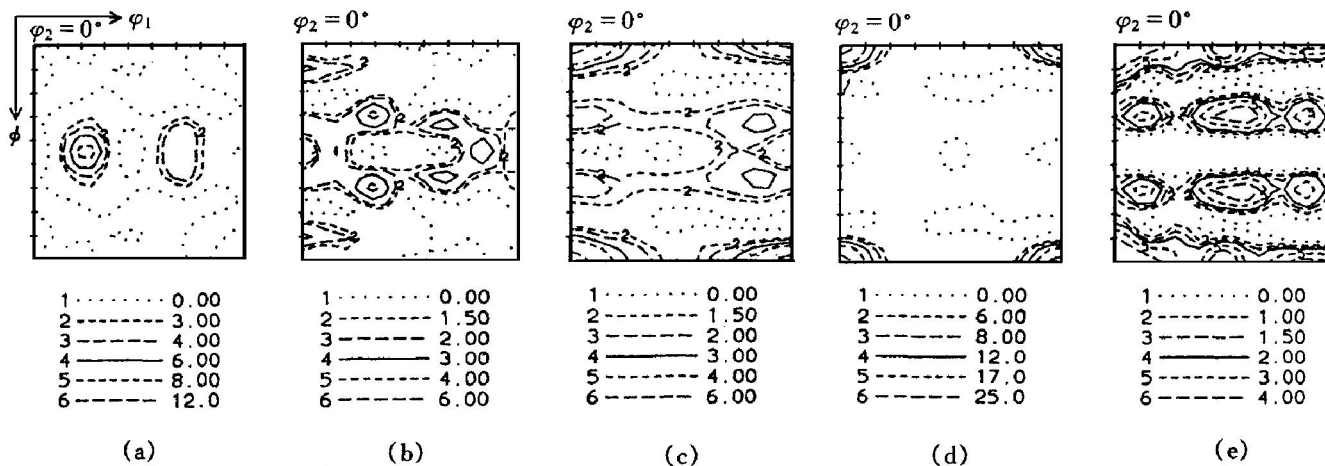


图 3 不同温度下轧制(总变形量 79%)样品退火(700 °C, 30 min)后的 ODF 截面

Fig. 3 ODF sections of silver samples rolled at different temperatures

(reduction 79% and annealed at 700 °C for 30 min)

(a) -50 °C; (b) -80 °C; (c) -120 °C; (d) -140 °C; (e) -190 °C

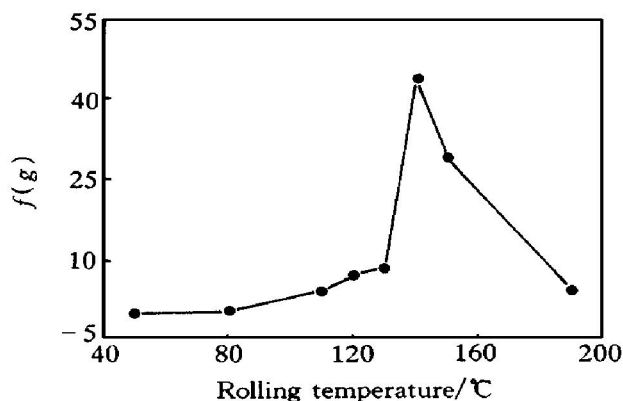


图 4 经不同轧制温度变形的 Ag 样品经退火后立方织构的取向密度 $f(g)$ 图

Fig. 4 ODF values of cube orientation of silver samples rolled at different temperatures and annealed

基本上靠位错滑移完成塑性变形。研究表明^[6], 当平面应变塑性变形仅以位错滑移方式进行时, 铜取向 $C\{112\} \langle 111 \rangle$ 和黄铜取向 $B\{110\} \langle 211 \rangle$ 同为稳定取向。晶粒取向在轧制变形过程中会造成较大的绕法向的切应变。在轧制时这种切变很难实现, 所以晶粒较难达到 B 取向, 而较多地流向 C 取向, 使结构呈铜型特征。

低层错能的 FCC 金属在轧制过程中容易出现孪晶变形, 使轧制组织中 C 取向逐渐减少^[7], 如图 2(a) 和图 8(a) 所示。

高层错能的 FCC 金属在冷轧后形成较强的铜取向 $C\{112\} \langle 111 \rangle$, 退火后得到较强的立方织构取

向 $\{100\} \langle 100 \rangle$ 。C 取向在变形过程中是稳定取向, 其滑移系随着形变的进行不再改变, 因此在其滑移面上位错增多, 其方向垂直于滑移方向。FCC 金属的滑移系为 $\{111\} \langle 110 \rangle$, 由于轧制对称性, $\{112\} \langle 111 \rangle$ 取向最活跃的滑移系为 $(\bar{1}11)[110]$ 和 $(1\bar{1}1)[110]$, 在轧制过程中滑移产生的位错集中在这两个面上, 并与 $[110]$ 方向垂直。在随后的退火过程中原子沿位错的扩散速度较快, 由此在 C 取向的滑移面上形成定向扩散。进而 C 取向的再结晶晶核最先形成, 而新晶核以其密排面 $\langle 111 \rangle$ 垂直于扩散时原子流的方向, 立方取向 $\{100\} \langle 100 \rangle$ 满足这一条件, 所以立方取向 $\{001\} \langle 001 \rangle$ 的新晶核最先形成^[8]。由于立方取向最先形核, 优先长大, 最终获得较强的立方织构。低层错能的 FCC 金属要想得到立方织构, 必须使其在变形过程中产生滑移, 形成 $C\{112\} \langle 111 \rangle$ 取向。温轧是得到 C 取向的途径之一, 在较高温度下形变可以减少滑移的阻力, 使晶粒产生滑移而形成 C 取向。

本实验对 Ag 板进行温轧, 使其在形变过程中产生滑移而得到 $C\{112\} \langle 111 \rangle$ 取向。但由于 Ag 在较低的温度下就可以发生再结晶^[9], 所以 Ag 在温轧过程中产生动态再结晶而使 C 取向再结晶成为立方取向, 故温轧样品的 ODF 截面图中没有较强的 $C\{112\} \langle 111 \rangle$ 组分而有立方织构组分。在随后的退火过程中, 由于立方取向晶粒已经形核, 因而优先长大, 最终得到较纯立方织构的 Ag 带。

得到立方织构的关键是轧制时尽量减少孪晶的形成, 使形变过程以滑移为主, 从而有较高的 C 取

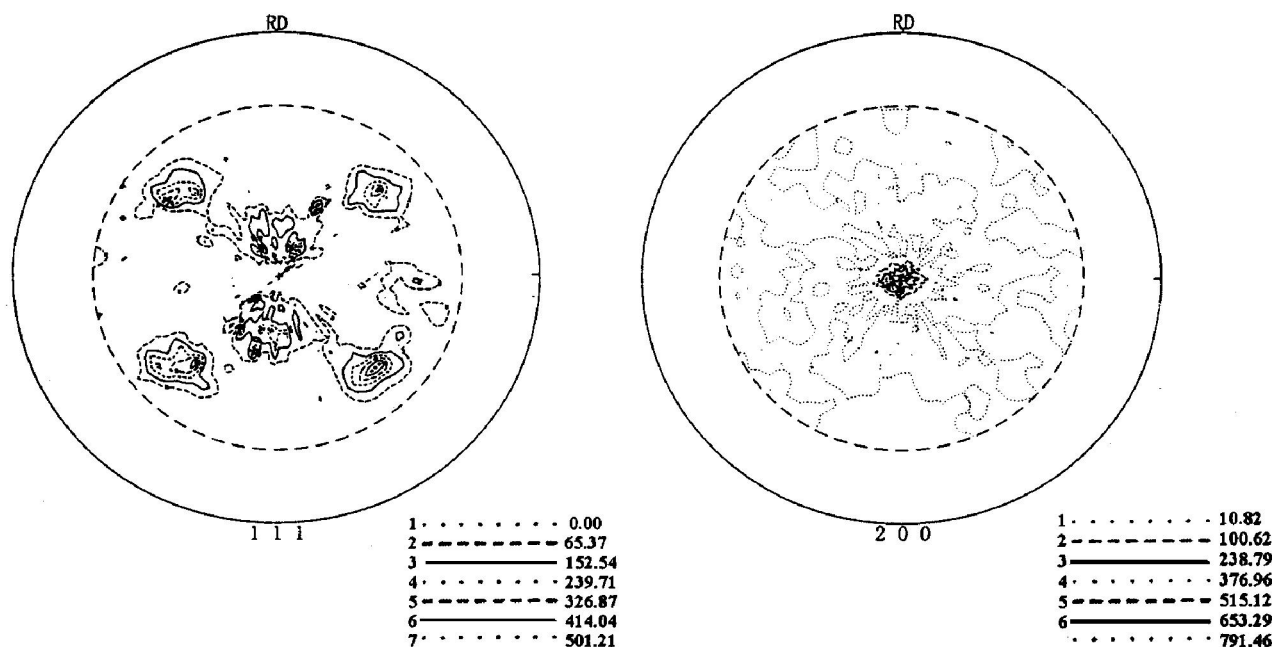


图 5 经 140 °C 温轧并经 700 °C, 30 min 退火后 Ag 样品的 (111) 和 (200) 极图

Fig. 5 (111) and (200) polarograms of silver sample rolled at 140 °C and annealed at 700 °C for 30 min

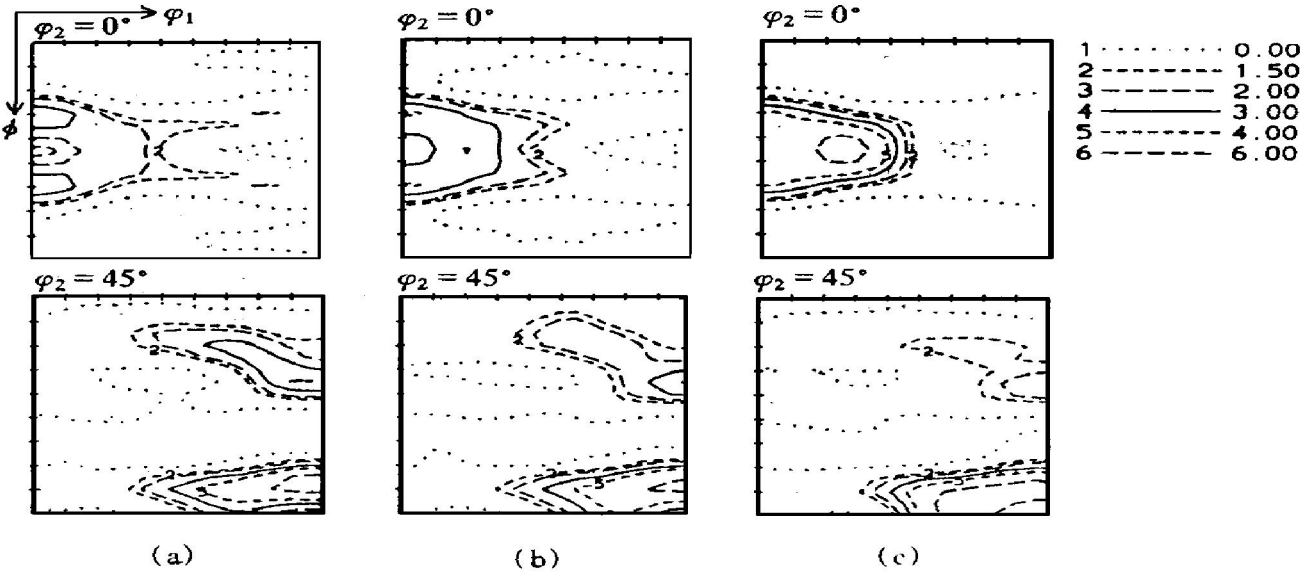


图 6 不同道次压下量冷轧 Ag 样品的轧制织构 ODF 截面图

Fig. 6 Rolling textures cold-rolled with different reduction per pass

(a) —High reduction per pass; (b) —Medium reduction per pass; (c) —Low reduction per pass

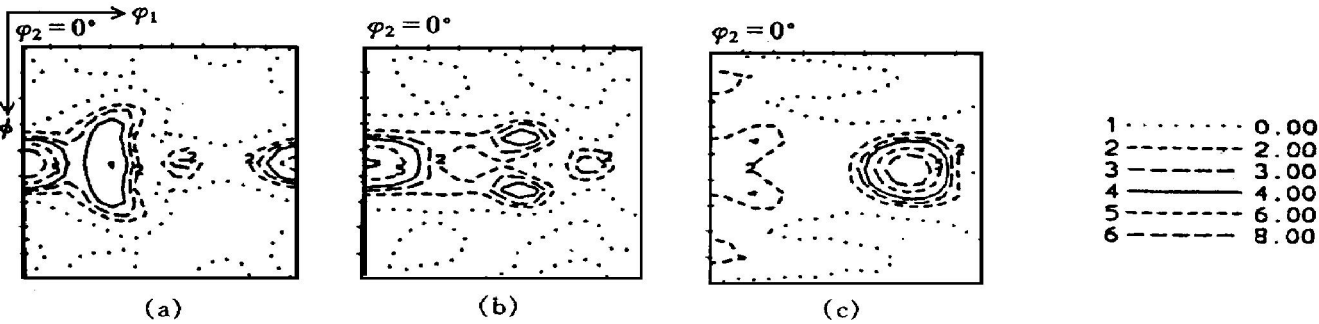


图 7 不同道次压下量冷轧样品的退火后织构 ODF 截面图

Fig. 7 Rolling textures cold-rolled with different reduction per pass and annealed at 700 °C for 30 min

(a) —High reduction per pass; (b) —Medium reduction per pass; (c) —Low reduction per pass

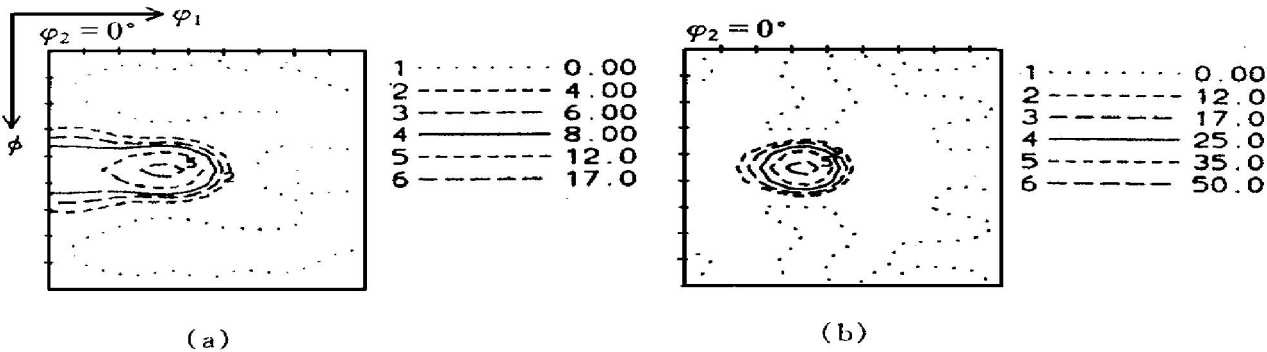


图 8 经 90% 冷轧变形(a)及退火后(b)样品的 ODF 截面图

Fig. 8 ODF sections of reduction 90% cold-rolled (a) and annealed (b) of silver samples

向, 通过动态再结晶而首先出现立方织构晶核。

2.2 {110} 双轴织构的形成

如前所述, 冷轧后 Ag 的主要晶体取向为高斯取向 G{110} <001> 到黄铜取向 B{110} <211>。{110}

// 轧面, 轧向由 <001> 到 <211>, φ 漫散度达 35° , 不能用于高温超导镀膜。而对冷轧样品进行较高温度退火后, 可以得到 {110} 双轴织构。

冷轧后的 Ag 在退火时容易形成退火孪晶, 这

已得到许多研究者的证实^[5, 9, 10]。我们通过透射电镜也观察到冷轧 Ag 带退火后几乎都是孪晶组织。

黄铜取向 B{110}〈211〉在变形过程中是稳定取向, 在轧制过程中滑移系随着形变的继续不再改变, 形变过程中总是这些滑移系在开动, 因此在这些滑移面上缺陷(如位错)最多, 该取向的形变量也“好像”比其他取向的高。在随后的退火过程中, 由于是随炉加热, 在最初的加热过程中冷轧黄铜织构易形成自己的退火孪晶^[10]。孪晶的生成速度非常快以至于来不及消除形变过程中形成的缺陷, 因此在黄铜取向 B 的孪晶的密排面上仍集中了最多的缺陷。在黄铜取向 B 的孪晶的这些密排面上, 缺陷最为集中。当炉温升高时, 沿缺陷方向的扩散速度比沿其他方向的扩散速度要快, 因此黄铜取向 B 的孪晶优先长大, 并逐步吞噬其它取向的晶粒。若冷轧变形量足够大, 则退火后可形成很强的{110}双轴织构(见图 8)。

得到{110}双轴织构的关键是利用 Ag 冷轧时黄铜取向易以孪晶方式形变的特点, 得到较强的 B 取向, 并且避免在轧制时发生动态再结晶, 使 B 取向保持稳定。再结晶退火时, 利用其首先形成退火孪晶的特性, 随后的扩散长大即以此为核心, 最终形成较强的{110}双轴织构。

3 结论

1) 由于层错能低, Ag 在形变和退火过程中容易形成孪晶, 很难得到立方织构。但经过热轧和退火可以获得强的立方织构, 最佳轧制温度为 140 °C。

2) 温轧可以降低 Ag 产生滑移的阻力, 在温轧过程中 Ag 通过滑移和交滑移产生铜取向 C{112}〈111〉组分, 而铜取向伴随动态再结晶在温轧过程中又转变为立方取向。在随后的退火过程中, 由于立方取向最先形核, 优先长大, 最终获得具有较强立方织构的 Ag 带。

3) 通过冷轧可以获得黄铜取向 B{110}〈211〉较强的 Ag 带, 但冷轧时道次的变形量要小, 而总变形量要大。将冷轧 Ag 带在较高的温度下退火可得到单一取向的{110}面双轴织构。

4) 黄铜取向 B{110}〈211〉的滑移面在变形过程中集中了很多缺陷, 在随后的扩散过程中黄铜取向 B{110}〈211〉的退火孪晶优先长大, 并逐步吞噬

其他取向的晶粒。若冷轧变形量足够大, 则退火后可形成强的{110}双轴织构。

致谢

在银基带上用准分子激光方法沉积 YBCO 超导膜的实验得到中科院物理所的大力协助, 深表感谢。

非常感谢刘维鹏教授、张新明教授对本文机理研究方面的指导。

REFERENCES

- [1] Norton D P, Goyal A, Budai J D, *et al.* Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on biaxially textured nickel (001): an approach to superconducting tapes with high critical current density [J]. *Science*, 1996, 274(1): 755~ 757.
- [2] MacManus-Driscoll J L. Recent developments in conductor processing of high irreversibility field superconductors [J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28: 421~ 462.
- [3] Yamazaki M, Thanh T D, Kudo Y, *et al.* Preparation of in-plane aligned YBCO film on textured Ag tape [A]. In: *Proceedings of 10th International Symposium on Superconductivity* [C]. Japan, Gifu, 1997.
- [4] Budai J D, Young R T and Chao B S. Tem study of nanostructures of ultrafine YBCO particles [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(7): 1836~ 1839.
- [5] Liu W P, Liu Y C, Suo H, *et al.* Texture in Ag [J]. *Materials Science Forum*, 1998, 273~ 275: 503~ 508.
- [6] MAO Weimin(毛卫民) and ZHANG Xinming(张新明). *Quantitative Texture Analysis of Crystalline Materials(晶体材料织构定量分析)* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [7] ZHANG Xinming(张新明), Hirsch J and Lucke K. 用取向分布函数研究铜及铜锌合金的变形非均匀性 [J]. *J Cent-South Inst Min Metall(中南矿冶学院学报)*, 1988, 19(2): 187~ 194.
- [8] Liu W P and Bunge H J. A Mechanism of cube texture formation [A]. In: *ICOTOM-11* [C]. Xi'an, China, 1996. 509~ 514.
- [9] Slakhorst J W H G and Verbraak C A. The development of recrystallization textures in heavily rolled FCC metals with a low stacking fault energy [A]. In: *ICOTOM-4* [C]. Cambridge, England, 1975. 160~ 167.
- [10] Bunge H J and Plege B. *Theoretical Methods of Texture Analysis* [M]. Germany: DGM Informations Gesellschaft, Verlag, 1987. 289.

Texture control of silver substrates for high temperature superconductor

LIU Dan-min, ZHOU Mei-ling, GUO Han-sheng, HU Yan-cao, ZUO Tie-yong

*School of Materials Science and Engineering,
Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, P. R. China*

Abstract: The silver tape with $\{100\} \langle 100 \rangle$ texture was obtained by hot rolling and subsequent annealing. A $\{110\}$ biaxially textured silver tape was obtained by cold rolling and subsequent annealing. The formation regulations of the cube texture and the $\{110\}$ biaxially texture in the silver tape were investigated. Cube texture can be obtained by hot-rolling. In the process of rolling, twin must be avoided in order to increase the strength of the C orientation. The crystals in C orientation turn into cube orientation by dynamic recrystallization. A strong single orientation $\{110\}$ texture can be formed by cold-rolling and recrystallizing annealing. In the process of cold-rolling, dynamic recrystallization must be avoided in order to maintain the stability of the B orientation. When cold-rolled Ag tapes were recrystallizing annealed in high temperature, a strong single orientation $\{110\}$ texture can be formed. YBCO was deposited by pulsed laser deposition (PLD) on the silver foil with texture $\{110\} \langle 211 \rangle$. The transport currents measured for the films were $(2 \sim 6) \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ at 77 K, 0T.

Key words: film of high temperature superconductors; silver tape; cube texture; $\{110\}$ biaxial texture; twinning

(编辑 袁赛前)