文章编号：1004-0609(2009)11-2024-05

涂层导体用 Ni-7%W 合金基带的织构分析

祝永华，索红莉，赵　跃，高忙忙，马　麟，高培阔，王建宏，周美玲

(北京工业大学 国家教育部功能材料重点实验室，北京 100124)

摘　要：采用先进的放电等离子烧结技术(SPS)制备 Ni7W 合金初始坯锭，通过优化高能球磨和烧结工艺以及后续和热处理工艺制备出高度立方织构的 Ni7W 合金基带。利用电子背散射衍射(EBSD)技术对 Ni7W 合金基带的晶粒取向、晶界特征等信息进行采集和分析，对其织构进行了表征。该基带无需抛光，即可获得高花样质量的电子背散射衍射图像。EBSD 测试结果表明：该 Ni7W 基带表面 10°以内立方织构晶粒质量分数高达 99.4%，10°以内晶界长度质量分数为 93.6%，具有高质量的立方织构。
关键词：Ni-7%W 基带(Ni7W)；立方织构；涂层导体
中图分类号：TM 26　　文献标识码：A

Structure analysis of Ni-7%W alloy substrate used for coated conductor

ZHU Yong-hua, SUO Hong-li, ZHAO Yue, GAO Mang-mang, MA Lin,
GAO Pei-kuo, WANG Jian-hong, ZHOU Mei-ling

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
Beijing University of Technology, Beijng 100022, China)

Abstract: The cube textured Ni-7%W substrates were prepared by spark plasma sintered (SPS) ingot, followed by rolling-assisted biaxially textured substrate (RABiTS) processing. The grain orientation data and the grain boundaries information of the Ni-7%W(Ni7W) substrate were collected by electron backscatter diffractometry (EBSD). The texture of the Ni7W substrate was analyzed. The high quality of EBSD image is observed on the sample surface after annealing process without polishing. The Ni7W substrate forms a sharp cube texture, and the mass fraction and length fraction of the cube texture grains in the Ni7W substrate reach 99.4% and 93.6%, respectively, within tolerance angle smaller than 10°.
Key words: Ni-7%W substrate (Ni7W); cube texture; coated conductor

第二代涂层导体的实用化研究是超导材料研究和发展的热点，而制备双轴织构的韧性金属基带是获得高性能涂层超导线材的基础。由于 Ni-5%W(Ni5W)合金容易形成立方织构，作为第二代涂层导体的基带被广泛的研究[1−4]，目前已经可以工业化生产。但 Ni5W 基带的机械强度较低、其磁性导致较大的磁滞损耗，仍然不能满足 YBCO 涂层导体进一步广泛应用的要求[5−6]。而 W 含量不小于 9.3%(摩尔分数)(Ni9W)的 Ni-W 合金具有高强度和非磁性。高强度可以降低超导带的成本，而非磁性可以避免交流损耗，因此，制备强立方织构的 W 含量较高的 Ni-W(x(W)＞5%)合金基带将更有利于涂层超导的广泛应用。但由于 W 含量的增加使这类具有高 W 含量的 Ni-W 合金的层错能大大降低，以至于很难在这种高 W 含量的 Ni 合金中获得

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB601005)；国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03Z242)；国家自然科学基金资助项目(50771003)；北京市自然科学基金资助项目(2072004)
收稿日期：2008-12-29；修订日期：2009-06-15
通信作者：索红莉，教授，博士；电话：010-67392947；E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

单一取向的强立方织构[7−8]。

近年来制备高性能(包括锐利的立方织构，较高的机械强度和较低的磁性能)高 W 含量 Ni-W 合金基带是涂层超导基带研究的趋势和重要研究方向之一。世界上一些研究小组对制备高性能的高 W 含量 Ni-W 合金基带进行了相关研究，已经制备较高织构 Ni-(7%~9%)W 合金基带小样品。GOYAL 等[9]通过热轧改变 Ni-9.3%W 的形变织构成分，使铜型织构含量增加、有害织构含量减少，使得再结晶退火后立方织构的含量高达 97%。SAKAMOTO 等[10]对初始铸锭先进行一定程度的热挤压，之后进行总变形量约 90%的冷轧，退火后得到立方织构较好的 Ni7W 基带，其(111)面 d 扫描半高宽Δd=7.2°，面内取向集中。ZHOU 等[11]通过用高能球磨机控制粉末粒度采用冷等静压的方法制备初始锭子，然后进行优化冷轧和退火工艺得到的基带立方织构含量在 90%(10° 以内)以上。EICKEMEYER 等[12]采用中间退火轧制的办法制备织构为 90%的 Ni-7.5%W(Ni7.5W)。但这些研究成果都还存在很多问题，如织构强度不足、表面质量和长度都有待提高，离实用化的道路还很远。为了制备高性能的 Ni-9.3%W，本文作者先对 Ni-7%W 合金基带进行了制备研究。

电子背散射衍射(Electron back scatter diffraction，EBSD)技术是 20 世纪 80 年代发展起来的，用它可进行材料的微织构、相鉴定和微区应力的分析等[13]。由测量晶体取向可以得到晶体材料包括晶粒尺寸、晶粒形态、晶界特征及晶格错配等一系列信息[14]，而这些是表征织构的重要参数。本文作者首先采用先进的放电等离子烧结(SPS)技术制备初始合金锭，通过优化的冷轧和再结晶退火工艺成功制备锐利立方织构的 Ni-7W 合金基带。采用 EBSD 技术，对基带的织构进行表征，研究其立方织构分布、晶界微取向等，并且与德国 Dresden IFW 制备的 Ni7.5W 合金基带进行对比。

本文作者采用先进的放电等离子烧结技术(SPS)制备 Ni7W 合金初始坯锭，通过优化高能球磨和烧结工艺，以及后续的形变、热处理工艺，制备出高度立方织构的 Ni7W 合金基带，以满足进一步制备过渡层、超导层的要求。

1　实验

将 Ni 粉(99.9%)和 W 粉(99.5%)按摩尔比为 93:7 的比例配料。使用高能球磨混合均匀后放入石墨模具，采用先进的放电等离子烧结技术(SPS)烧结成初始坯锭，随后在 Ar(4%H_2)气氛中于 1 000~1 300 ℃下进行均匀化退火，时间为 12~24 h。热处理后的锭子使用 IRM 精密轧机冷轧到厚度为 70 μm，道次变形量小于 5%，总变形大于 99%。随后，将冷轧基带在 Ar(4%H_2)气氛中进行再结晶退火处理。退火工艺采用两步退火工艺(TSA)[15]，即在 750 ℃保温 0.5 h，然后再升温到 1 440 ℃保温 2 h。

使用配备 EBSD 附件的扫描电镜系统(Zeiss SUPRA)对大变形量、再结晶退火后的 Ni7W 基带的表面织构进行表征，对其晶粒晶界特征、晶粒取向分布等信息进行采集和分析。为获得基带退火后表面的微取向信息，在扫描电镜下对该样品上随机选取 1 500 μm×1 500 μm 大小的区域，选择扫描单元为四边形，步长为 5 μm，工作距离为 20 mm 进行数据采集，定义大于 2°的取向差为晶界。

2　结果与讨论

2.1　Ni7W 基带的取向分布分析

图 1 所示为 Ni7W 基带表面的 EBSD 微取向晶粒分布。图 1 中从黑色到灰色标定与标准立方晶粒偏离 10°以内的晶粒，超过 10°的晶粒以白色标记。当认为偏离 10°以内为立方织构的时候，立方晶粒所占的面积达到 99.4%，即其立方织构含量为 99.4%，表现出非常强的立方取向度。

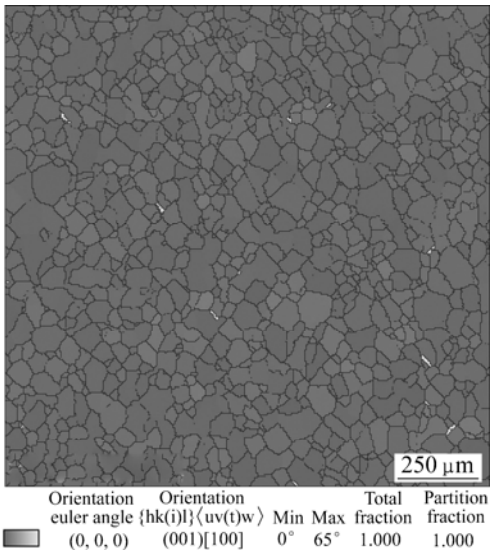

图 **1**　两步法再结晶退火后 Ni7W 基带表面的 EBSD 图

Fig.1　EBSD map of Ni7W substrate after two step annealing

图 2 所示为基带的立方晶粒分布曲线。即基带晶粒与理想立方织构偏离角度分布，横坐标为偏离角度，纵坐标为对应的晶粒面积。图 2 中方块代表的曲线是 Ni7W 基带的立方晶粒分布曲线，其峰值位于 2.5°(28.7%)，半高宽为 2.80°。图中另一条曲线是德国 Dresden IFW 实验室用熔炼锭子制备的 Ni7.5W 基带的相应曲线(数据来自对购买的 IFW Ni7.5W 测试结果)，其峰值位于 4.5°(14.4%)，半高宽为 5.65°，立方织构含量为 92.5%[3]。相比较来说，从立方晶粒分布曲线可以得出本实验制备的 Ni7W 合金基带的立方织构更加集中。

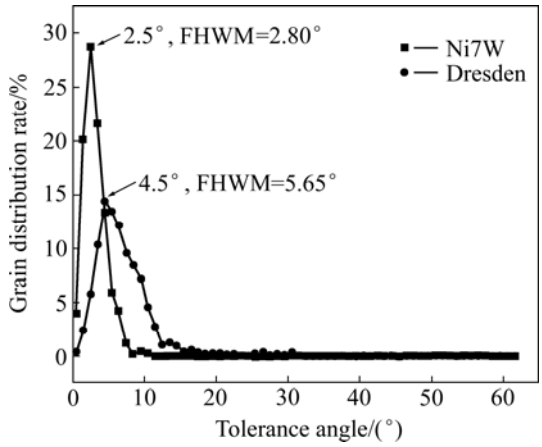

图 2 Ni7W 和 Dresden Ni7.5W 的立方晶粒分布曲线

Fig.2 Distribution curves of cube texture grain in Ni7W and dresden Ni7.5W substrate

2.2 Ni7W 基带的晶界特征分析

图 3(a)所示为 Ni7W 合金基带不同角度晶界分布图。图中采用不同灰度值和线条粗细分别代表 0°~10°晶界，10°~20°晶界和 20°以上晶界。图 3(b)所示为 Ni7W 合金基带晶界微取向分布曲线，即不同角度晶界所占比例的定量分布曲线。

表 1 所列为 Ni7W 基带和 IFW 研究小组报道的 Ni7.5W 基带[3]中不同角度晶界所占比例。

众所周知，晶界角度就是相邻两个晶粒之间的夹角，而晶界角度的大小、大角度晶界的含量对基带的性能有很大影响。虽然两个相邻晶粒与标准立方晶粒偏差都在 10°以内，但是可能相邻两个晶粒之间的相对取向差超过 10°，甚至达到 20°，所以只从立方织构含量判断织构的好坏是不够的。由于基带上要镀制过渡层和超导层，其由下到上各层之间都是外延生长关系，因此，基带的取向会影响过渡层和超导层的取向。大的取向差会导致超导层的弱连接，使得超导层的临界电流密度显著下降，从而严重影响 YBCO 超导层的超导性能。

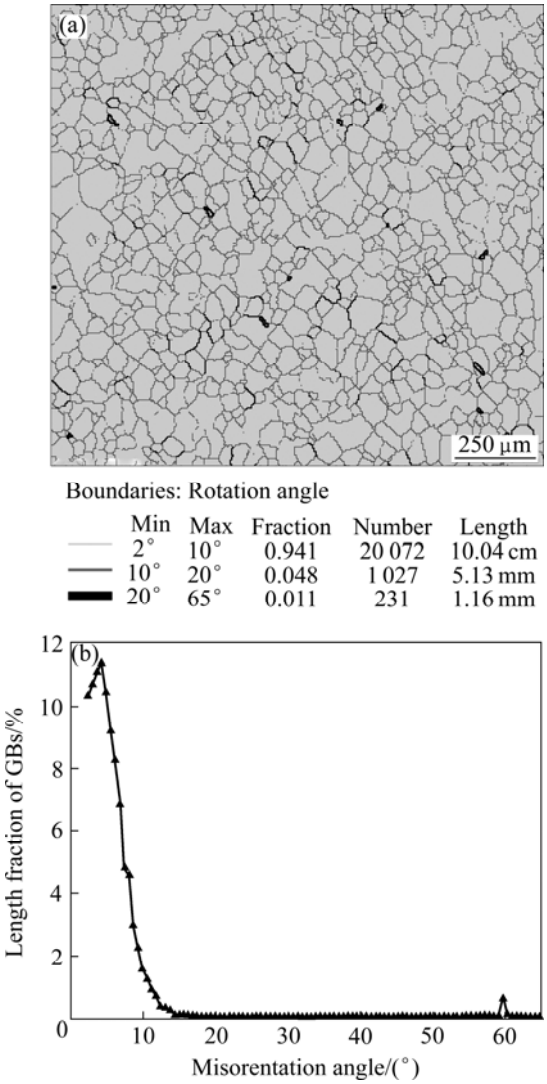

图 3 Ni7W 合金基带不同角度晶界分布图和晶界微取向分布曲线

Fig.3 Map(a) and distribution curve(b) of grain boundaries (GBs) at different misorientation angles in Ni7W alloy substrate

表 1 Ni7W 和 Dresden Ni7.5W 不同角度晶界所占比例

Table 1 Percentage of different misorientation angle GBs in Ni7W and Dresden Ni7.5W substrates

Sample	2°−10°	10°−20°	20°−65°
Ni7W	93.6%	4.7%	1.7%
Dresden Ni7.5W	78.2%(＜9.5°)[12]		

从图 3(a)和表 1 可以看出，本工艺制备的 Ni7W 合金基带在 10°以下的小角度晶界占绝大部分(93.6%)，说明该合金带具有良好的晶界性能。

2.3　Ni7W 基带的极图和 ODF 图分析

图 4 和 5 所示分别为由 EBSD 测试数据计算 Ni7W 的{200}和{111}极图以及 ODF 取向分布函数图(φ_2 从 0°~90°)。图 4 极图中背底很干净，几乎没有杂取向。从{111}极图中 4 个集中的峰可以看出，该基带具有锐利的{100}⟨001⟩立方织构。另外，由于立方织构会在 ODF 的 φ_2 为 0°和 90°截面图的 4 个角上呈集中分布，显然从图 5 中所示的 ODF 取向分布函数图中的 φ_2 为 0°和 90°截面图中可以观察到强立方织构的存在，这与从极图得出的结果是一致的。因此，从极图和取向分布函数图(ODF)的角度同样可以看出，该 Ni7W 基带具有锐利的立方织构。

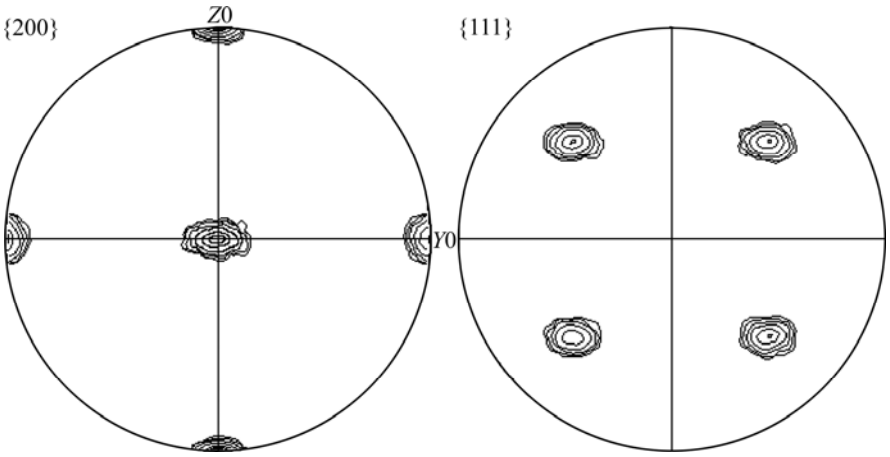

图 **4**　由 EBSD 测试数据计算出的 Ni7W 基带的{200}和{111}极图

Fig.4　{200} and {111} pole figures of Ni7W substrate calculated by EBSD data

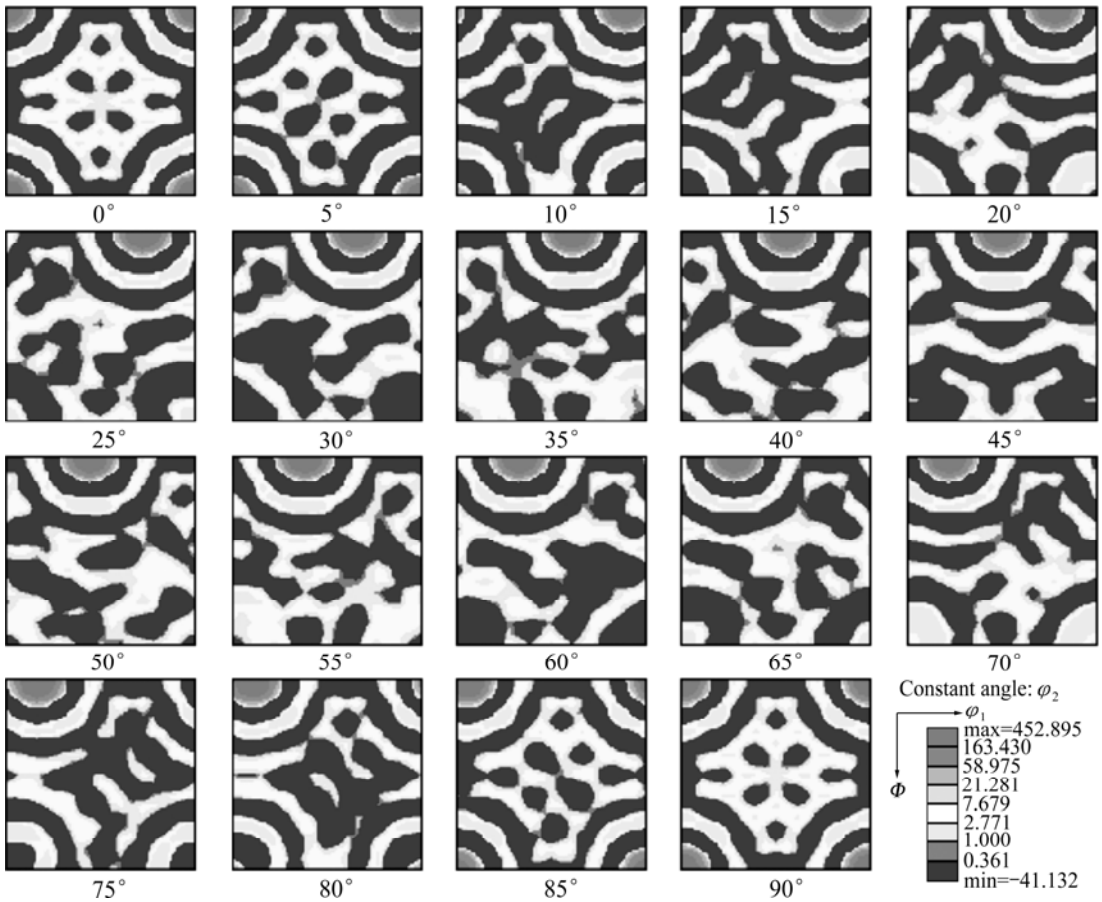

图 **5**　由 EBSD 测试数据计算的 Ni7W 基带的 ODF 取向分布函数图

Fig.5　ODF maps of Ni7W substrate calculated by EBSD data

3 结论

1) 通过先进的 SPS 技术和优化的均匀化退火工艺制备了合金元素分布均匀，晶粒尺寸细小的初始锭子，又通过优化的轧制变形工艺和再结晶退火工艺得到高立方织构的 Ni7W 合金基带。

2) 通过 EBSD 测试结果计算出该 Ni7W 合金基带立方织构含量高达 99.4%(10°以内)，小角度晶界长度所占比例为 93.6%(10°以内)。表明制备的基带具有高质量的立方织构，可以满足进一步制备过渡层、超导层的要求。

REFERENCES

[1] ZHOU Y X, NAGUIB R, FANG H, SALAMA K. Development of cube textured Ni-W alloy tapes using powder metallurgy along with high energy ball milling for HTS coated conductors[J]. Supercond Sci Technol, 2004, 17: 947−953.

[2] NAST R, OBST B, GOLDACKER W. Cube-textured nickel and Ni alloy substrates for YBCO coated conductors[J]. Physica C, 2002, 372: 733−737.

[3] KIM K T, LIM J H, KIM J H, JOO J, NAH W, JI B K, JUN B H, KIM C J, HONG G W. Development of cube-textured Ni-W alloy substrates for YBCO-coated conductor[J]. Physica C, 2004, 412: 859−863.

[4] CELENTANO G, VARESI E, PETRISOR T, BOFFA V, CIONTEA L, GALLUZZI V, GAMBARDELLA U, MANCINI A, RUFOLONI A, VANNOZZI A. Influence of the substrate microstructure on the superconducting properties of YBCO coated conductors[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2003, 13: 2591−2594.

[5] GOYAL A, PARANTHAMAN M, SCHOOP U. The RABiTS approach: Using rolling-assisted biaxially textured substrates for high-performance YBCO superconductors[J]. MRS Bull, 2004, 29: 552−561.

[6] IJADUOLA A O, THOMPSON J R, GOYAL A, THIEME C L H, MARKEN K. Magnetism and ferromagnetic loss in Ni-W textured substrates for coated conductors[J]. Physica C, 2003, 43: 163−171.

[7] SARMA V S, EICKEMEYER J, MICKEL C, SCHULTZ L, HOLZAPFEL B. On the cold rolling textures in some fcc Ni-W alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 380: 30−33.

[8] HIRSCH J, LÜCKE K. Mechanism of deformation and development of rolling textures in polycrystalline FCC metals[J]. Acta Materialia, 1988, 36: 2863−2927.

[9] GOYAL A, PARANTHAMAN M. Strategic substrate development for coated conductors[R]. Oak Ridge National Laboratory: DOE, 2007.

[10] SAKAMOTO H, NAGASU Y, OHASHI Y. Development of textured substrates with low magnetism[J]. Physica C, 2007, 463: 600−603.

[11] ZHOU Y X, GHALSASI S V, HANNA M, TANG Z J, MENG R L, SALAMA K. Fabrication of cube-textured Ni-9at%W substrate for YBCO superconducting wires using powder metallurgy[J]. IEEE Transactionson Applied Superconductivity, 2007, 17: 3428−3431.

[12] EICKEMEYER J, HUHNE R, GUTH A, RODIG C, KLAUß H AND HOLZAPFEL B. Textured Ni-7.5at%W substrate tapes for YBCO-coated conductors[J]. Superconductor Science and Technology, 2008, 21: 105012-1−7.

[13] HUMPHREYS F J. Characterisation of Fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD)[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 771−776.

[14] BABA-KISHI K Z, DINGLEY D J. Backscatter Kikuchi diffraction in the SEM for identification of crystallographic point groups[J]. Scanning, 1989, 1: 305−312.

[15] ZHAO Yue, SUO Hong-li, LIU Min, HE Dong, ZHANG Ying-xiao, MA Lin, ZHOU Mei-ling. Investigation of texture in Ni-W alloy substrates for coated conductors[J]. Materials Science Forum, 2007, 546: 2015−2018.

(编辑 李艳红)