

熔炼路线制备涂层导体用无磁性织构的 Ni-12%V 合金基带

袁冬梅, 索红莉, 高忙忙, 马 麟, 王金华, 刘 敏

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用真空感应熔炼方法制备一种无磁性且表面具有锐利立方织构的 Ni-12%V(Ni12V, 摩尔分数)金属合金基带, 并对其性能进行表征。通过不同的轧制工艺研究大变形量冷轧前热轧处理对初始坯锭形变织构的影响。结果表明: 经大变形量冷轧后基带表面形成了高层错能材料所具有的铜型形变织构, 通过优化的再结晶工艺获得立方织构含量为 97.2%(<10°)的 Ni12V 合金基带, 小于 10°的小角度晶界含量占总晶界长度的 80.8%。先热轧再冷轧有利于改善立方织构的形成, 也为进一步优化其它 Ni 基合金基带提供了依据。

关键词: NiV 合金基带; 热轧; 形变织构; 立方织构

中图分类号: TM 26

文献标志码: A

Fabrication of non-magnetic and cube textured Ni-12%V alloy substrate used for coated conductors by melting route

YUAN Dong-mei, SUO Hong-li, GAO Mang-mang, MA Lin, WANG Jin-hua, LIU Min

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: A non-magnetic and high cube textured Ni-12%V(Ni12V, mole fraction) alloy substrate was developed by melting method. The fabrication processes of this tape and its essential characterizations were presented. The influence of hot rolling process before the large deformation on deformation texture of initial ingots was investigated by rolling technology. The results show that, after the optimized recrystallization annealing method, the cube texture content (<10°) as high as 97.2% and the fraction of small angle (<10°) grain boundaries as high as 80.8% are obtained in the Ni12V tape. The hot rolling before cold rolling is effective to improve the cube texture content, which is expected to provide a theoretical basis for fabricating other nickel-based alloy substrates.

Key words: NiV alloy substrate; hot rolling process; deformation texture; cube texture

第二代高温超导带材($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, YBCO)是一种钙钛矿型复杂氧化物, 晶界间存在弱连接问题, 因此必须使其具有双轴织构^[1]。1996 年, 美国橡树岭国家实验室采用压延辅助双轴织构技术(RABiTS)制备出具有高质量立方织构的金属 Ni 基带^[2-4], 可以满足外延生长过渡层和超导层的需求, 同时, 该金属基带还需具有高屈服强度和低(无)磁性等性能。近年来, Ni-5%W(摩尔分数)合金基带由于易获得立方织构、机械强度高、抗氧化性好以及低廉的价格优势等优点成

为研究最广泛、最系统的金属合金基带。目前, 多家公司和科研单位能够生产百米级 Ni5W 合金长带^[5-6]。但 Ni5W 合金基带在磁性能方面依然不能完全满足生产和应用的需求^[7-8]。因此, 制备无磁性同时具有锐利立方织构以及较高屈服强度的金属基带是获得高性能涂层导体带材的关键之一。迄今为止, 国内外涂层导体科研单位在无磁性织构金属基带方面的研究投入了大量的人力物力, 例如在寻找其他 Ni 合金基带方面, 前期的研究表明, 随 V 元素含量的增加, Ni 合金居里

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA032401); 国家自然科学基金资助项目(51171002); 教育部新世纪优秀人才资助(39009001201002); 北京市自然科学基金资助项目(2092006)

收稿日期: 2011-11-22; **修订日期:** 2012-05-28

通信作者: 索红莉, 教授, 博士; 电话: 010-67392947; E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

温度明显下降的同时其层错能并没有显著的降低^[9-10]。当V含量增加到12%时,其居里温度降低至4.2 K以下。BOER等^[11]采用熔炼方法制备Ni-9%V基带。VARESI等^[12]成功制备了Ni11V基带,相比于Ni5W基带,其孪晶较多。GAO等^[13]也采用粉末冶金方法制备出了具有高立方织构的Ni12V基带。因此,进一步研究NiV合金基带轧制和再结晶工艺对立方织构的影响对制备无磁性组织Ni基合金基带具有重要意义。

本文作者介绍了采用真空感应熔炼方法获得无磁性高度双轴织构Ni12V合金基带的方法和思路。在采用真空感应熔炼Ni12V合金基带的制备过程中,技术难点之一是如何获得成分均匀的初始坯锭,从而避免成分偏析,以满足后续获得高立方织构的要求。本文作者研究热轧对Ni12V立方织构形成的影响,同时对冷轧基带变形织构和表面再结晶退火织构进行分析和表征。

1 实验

本实验采用纯度为99.95%的Ni板(金川公司生产)和99.99%的V块(北京蒙泰技术有限公司生产),按合金元素Ni和V的摩尔分数分别为88%和12%配置原料,置于电磁感应真空熔炼炉熔炼并浇铸成直径50 mm的柱状铸锭,浇铸温度为1 650 ℃。经1 200 ℃锻造后,机械切割成两部分,其中一部分经33%变形量的热轧处理,然后均匀切割成尺寸为20 mm×13 mm×10 mm的初始坯锭,另一部分直接均匀切割成相同尺寸大小的初始坯锭。对初始坯锭进行冷轧,道次变形量小于5%,总变形量大于98%,最终获得冷轧至80 μm的冷轧基带。该冷轧基带的再结晶退火工艺为优化的两步退火工艺^[14]。

采用XRD四环衍射仪对获得的初始坯锭极图和RD-fiber进行表征,对获得的冷轧基带变形织构进行宏观表征。采用背散射电子衍射技术(EBSD)对再结晶退火后的Ni12V基带表面随机选取的区域(800 μm×800 μm)进行晶粒微取向、成分等信息的采集和分析。

2 结果与讨论

2.1 热轧对变形织构的影响

图1所示为未经过热轧处理(见图1(a))和经过热

轧处理(见图1(b))获得的Ni12V初始坯锭的(111)极图。从等高线的强度可以得出,经过热轧处理后的样品织构强度较高,同时织构更加集中且有向铜型织构转变的趋势。图2所示为初始坯锭未经过热轧和经过热轧处理的RD-fiber强度分布曲线。从图2可以看出,{001}〈100〉立方取向和{013}〈001〉取向的强度均比未

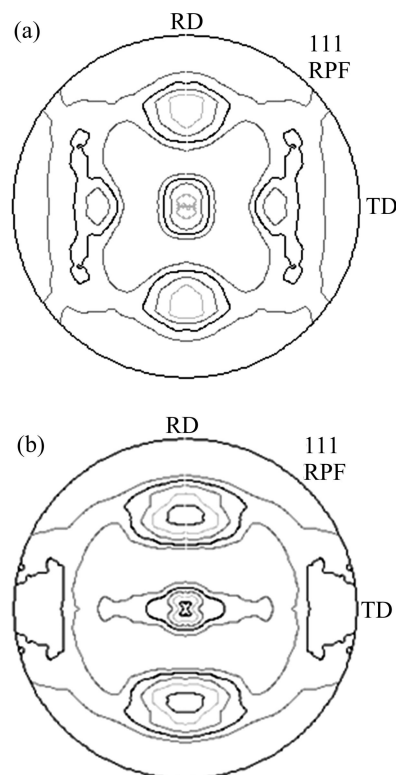


图1 未经过热轧和经过热轧处理的Ni12V合金初始坯锭的(111)极图

Fig. 1 (111) pole figures of Ni12V initial ingots without hot rolling (a) and with hot rolling (b)

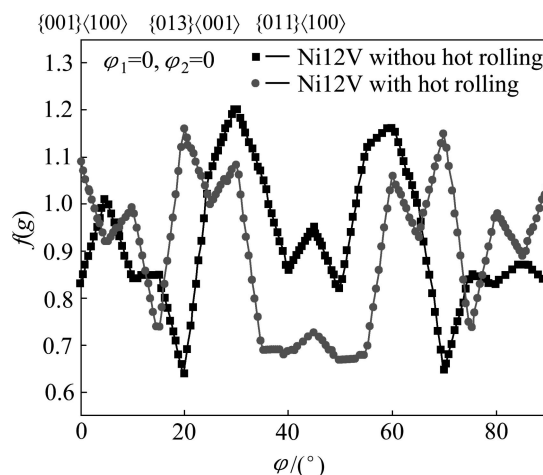


图2 热轧前后初始坯锭RD-fiber强度分布曲线

Fig. 2 Distribution of RD-fiber of Ni12V initial ingots without and with hot rolling

经过热轧处理的取向线强度高, 立方取向强度从 0.83 提高到了 1.09。同时也可以看到, 在热处理后, 坯锭中 $\{011\} \langle 100 \rangle$ Goss 取向有所降低。这说明热轧处理提升了坯锭中部分 $\langle 001 \rangle$ 织构的强度。由定向形核理论^[15]可知, 再结晶晶粒的取向来源于形变织构的取向, 增加初始坯锭或轧制过程中立方取向的含量可能会提高基带中再结晶立方织构的形核率, 因此, 冷轧前坯锭中立方取向的提高也将有利于 Ni12V 合金基带退火后形成强的再结晶立方织构。

2.2 冷轧基带表面形变织构分析

研究表明, 在面心立方金属中, 高层错能材料经大形量后可获得铜型形变织构, 这有利于再结晶退火后形成强立方织构^[16]。在本研究中, 采用 X 射线四环衍射技术检测了经过热轧处理后厚度为 80 μm 冷轧基带的形变织构的信息。图 3(a)所示为 Ni12V 合金冷轧基带的(111)面极图。将其与冷轧铜型织构(111)面极图^[16](见图 3(b))比较可知, 经大变形量冷轧后基带表面形成了高层错能材料所具有的铜型形变织构。图 4所示为 Ni12V 合金冷轧基带的 ODF 图。当 $\varphi_2=0^\circ$ 时, 主要为 B_r 取向($35^\circ, 45^\circ, 0^\circ$)和 G 取向($0^\circ, 45^\circ, 0^\circ$); $\varphi_2=45^\circ$ 时, 主要为 C 取向($90^\circ, 35^\circ, 45^\circ$); $\varphi_2=65^\circ$ 时, 主要为 S 取向($59^\circ, 33^\circ, 65^\circ$)。从图中等高线可以看

出, C 取向强度达到了 20.4, S 取向强度达到了 21.3, 从各取向织构体积分数可知, C 取向和 S 取向的含量分别为 13.5%和 33.6%。在具有较高和中等层错能的面心立方金属和合金中, 形变织构中 C 取向和 S 取向在再结晶过程中易发展成为立方织构^[17-18]。由于再结晶立方取向的晶粒与变形基体 S 取向之间具有 $40^\circ \langle 111 \rangle$ 方向的关系, 有利于具有立方取向晶粒的长大。因此, Ni12V 合金冷轧基带获得的形变织构有利于在再结晶退火过程中向强立方织构演变。

2.3 基带再结晶织构分析

对冷轧基带再结晶热处理工艺的研究中, 采用两步退火工艺, 即将冷轧制得的 Ni12V 合金基带先升至低温 550 $^\circ\text{C}$ 保温一定时间后再升至高温保温。经过热轧工艺处理的 Ni12V 合金基带其热处理工艺分别表示为 P1: 550 $^\circ\text{C}$ 下保温 30 min 再升温至 1 100 $^\circ\text{C}$ 保温 60 min; P2: 550 $^\circ\text{C}$ 下保温 30 min 再升温至 1 150 $^\circ\text{C}$ 保温 60 min; P3: 550 $^\circ\text{C}$ 下保温 30 min 再升温至 1 200 $^\circ\text{C}$ 保温 60 min。另将未经过热轧工艺处理的 Ni12V 合金基带作比较, 其热处理工艺与 P1 相同, 表示为 P1*。P1*、P1、P2 和 P3 工艺下 Ni12V 合金基带表面的 EBSD 微取向晶粒分布图分别如图 5(a)、(b)、(c)和(d)所示。图 5 中蓝色晶粒到红色晶粒代表与标准立方取向偏离

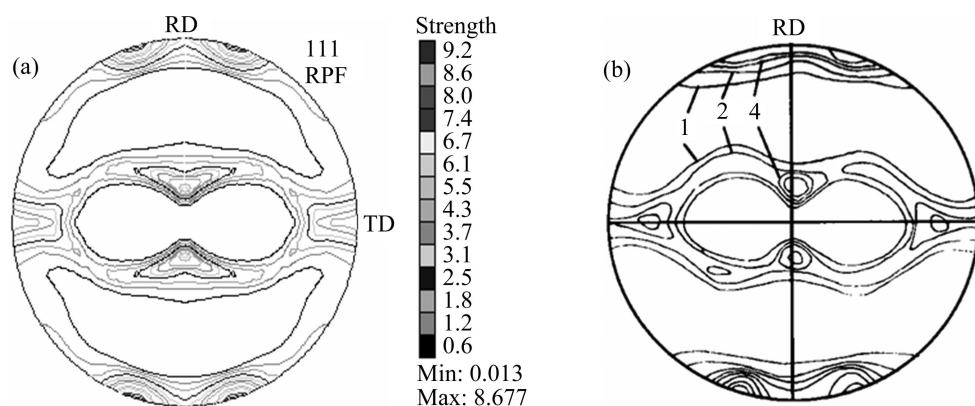


图 3 经热轧处理后 Ni12V 合金冷轧基带的(111)极图及冷轧铜型织构(111)极图^[16]

Fig. 3 (111) pole figures of cold rolled Ni12V alloy tapes(a) and (111) pole figure for Cu-type rolling texture(b)^[16]

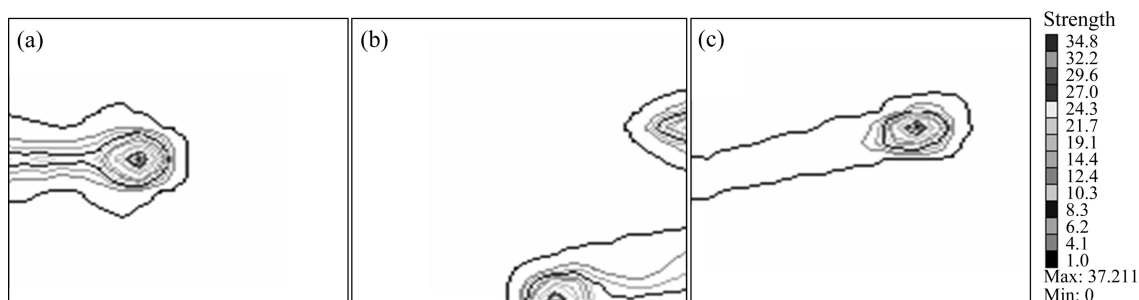


图 4 经热轧处理后 Ni12V 合金冷轧基带的 ODF 图

Fig. 4 ODF map of cold-rolled Ni12V alloy tape after hot rolling: (a) $\varphi_2=0^\circ$; (b) $\varphi_2=45^\circ$; (c) $\varphi_2=65^\circ$

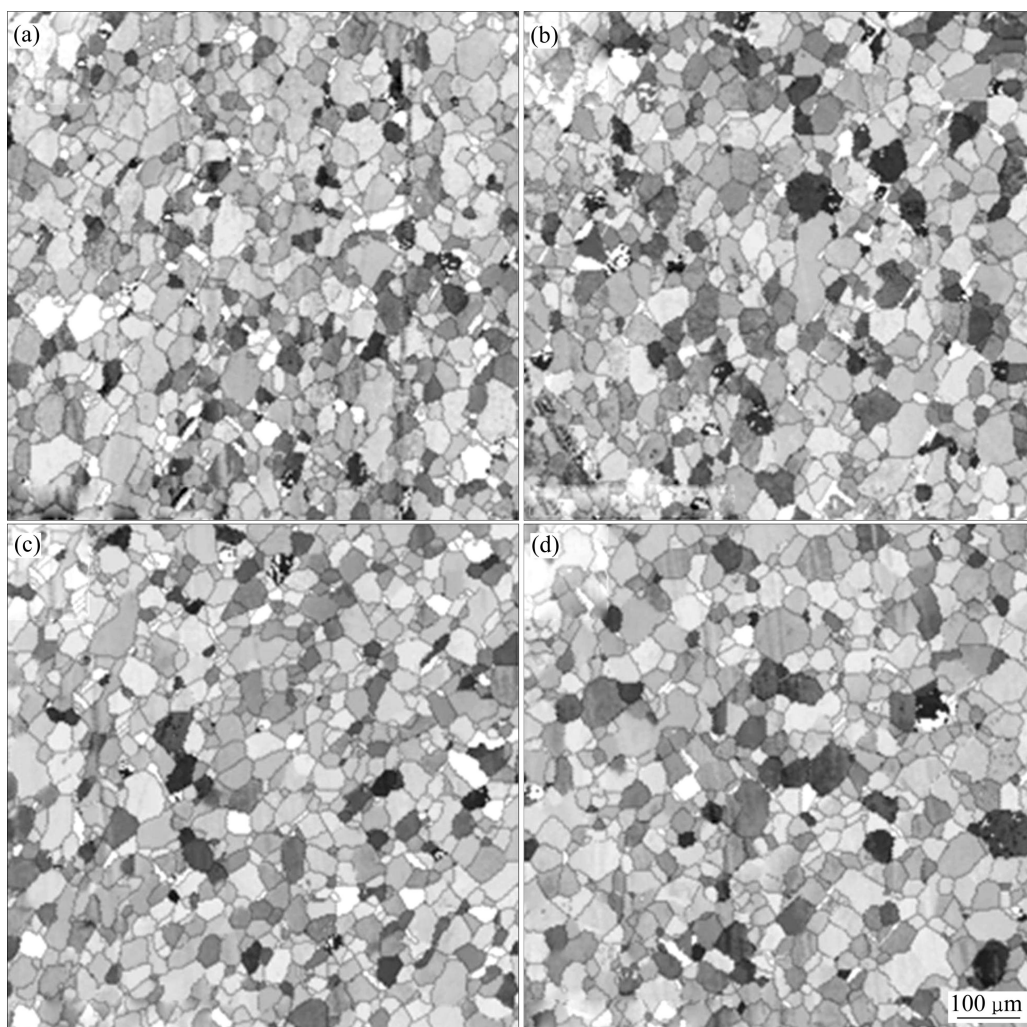


图 5 不同工艺制备的 Ni12V 合金基带晶粒微取向分布图

Fig. 5 Orientation distribution map of Ni12V alloy tapes by different processes

10°以内, 白色晶粒代表偏差 10°以上(见网络电子版), 所有晶粒的取向与立方织构均由计算机软件自动采集计算得出。结果表明, 经高温热处理后合金基带形成了以立方取向为主的再结晶织构。由图 5(a)和(b)可知, 在相同热处理条件下, 未经过热轧处理的样品 P1*获得的立方取向晶粒占总面积的 89%, 经过热轧处理的样品 P1 立方织构含量为 93.3%。这说明轧制过程中经过热轧处理的基带有利于获得更高的立方织构, 与上文中提到的结果相吻合。图 5(c)中立方织构含量为 94.2%, 与 P1 和 P2 热处理工艺制备的基带相比, 采用 P3 热处理工艺得到的立方取向晶粒面积分数达到 97.2%(见图 5(d)), 立方织构纯度更高, 获得的 Ni12V 合金基带质量更好。

为了进一步表征不同工艺对 Ni12V 合金基带再结晶织构的影响, 对 4 种工艺获得的基带中再结晶立方织构随微取向角的变化进行比较(见图 6)。从图 6 可以

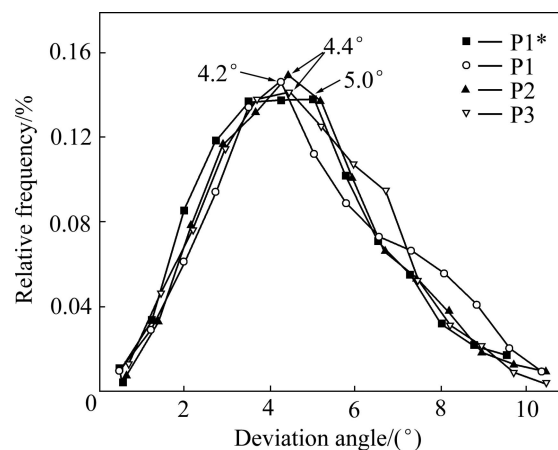


图 6 不同工艺制备的 Ni12V 合金基带立方织构随微取向角的变化曲线

Fig. 6 Cube texture as function of misorientation angle of Ni12V tapes by different processes

看出, P1*工艺获得的基带中立方织构主要集中在偏离立方取向 5.1°附近, 其他 3 种工艺处理后基带中立方取向主要集中在偏离立方取向 4.4°附近。可见, 4 种不同工艺均可使立方取向向标准立方取向靠近, 其中经过热轧处理后的样品更接近理想立方取向。因此, 大变形量冷轧前进行热轧处理, 在提高基带中再结晶立方织构含量和立方织构质量的同时, 其漫散程度最低。

表 1 所列为上述条件下制备的基带中立方织构含量、角度晶界含量以及平均晶粒大小。由表 1 可知, 经 P3 工艺获得的基带中小角度晶界(<10°)的含量为 80.8%, 均优于另 3 种工艺的。根据再结晶长大理论可知, 晶粒的长大与再结晶温度有关。因此, 后续的热处理过程中第二步保温温度的升高有效地加速了立方晶粒的长大。综上所述, 通过优化的轧制和热处理工艺, 获得了性能优良的强立方织构的 Ni12V 合金基带。

表 1 Ni12V 合金基带经不同工艺处理后立方织构、角晶界含量和平均晶粒尺寸比较

Table 1 Comparison of cube texture content, length fraction of grain boundary and mean grain size of Ni12V tape

Technique	Cube texture content/%		Angle grain boundaries content/%		Grain size/ μm
	<10°	<15°	<10°	Twin	
P1*	89.0	92.8	63.7	6.1	35
P1	93.3	96.1	69.7	5.5	22
P2	94.2	97.0	74.7	6.2	18
P3	97.2	98.2	80.8	5.6	29

3 结论

1) 采用真空感应熔炼制坯路线和 RABiTS 技术, 经优化的轧制工艺和再结晶热处理工艺制备出具有强立方织构的 Ni12V 合金基带。

2) 轧制过程中热轧处理增加了初始坯锭中部分<001>织构和立方取向的强度, 有利于 Ni12V 合金基带退火后形成强的再结晶立方织构。

3) 经过优化的两步退火工艺 Ni12V 合金基带的再结晶立方织构含量(<10°)达到 97.2%, 小于 10°的小角度晶界占总晶界长度的 80.8%, 所得到的强立方织构的 NiV 合金基带作为一种潜在的涂层导体材料具有广阔的应用前景。

REFERENCES

[1] YANG F, NARUMI E, PATEL S, SHAW D T. In-plane texturing and its effect on critical current densities of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films grown on polycrystalline substrates[J]. *Physica C*, 1995, 244: 299–304.

[2] NORTON D P, GOYAL A, BUDAR J D, CHRISTEN D K, SPECHTE E D, HE Qing, SAFFIAN B, PARANTHAMAN M, KLABUNDE C E, LEE D F, SALES B C, LIST F A. Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density[J]. *Science*, 1996, 274: 755–757.

[3] MATSUMOTO K, KIM S B, WEN Jian-guo, HIRABAYASHI I, WATANABE T, UNO N, IKEDA M. Fabrication of in-plane aligned YBCO films on polycrystalline Ni tapes buffered with surface-oxidized NiO layers[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 1999, 9(2): 1539–1542.

[4] 赵跃, 索红莉, 刘敏, 何东, 祝永华, 高忙忙, 周美玲. 涂层导体金属基带的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(3): 457–464.

ZHAO Yue, SUO Hong-li, LIU Min, HE Dong, ZHU Yong-hua, GAO Mang-mang, ZHOU Mei-ling. A review of metal substrates for coated conductors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(3): 457–464.

[5] Ni-5%W-evico-standard[OL]. <http://www.evico.cc>.

[6] EICKEMEYER J, SELBMANN D, OPITZ R, DE BOER B, HOLZAPFEL B, SCHULTZ L, MILLER U. Nickel-refractory metal substrate tapes with high cube texture stability[J]. *Supercond Sci Technol*, 2001, 14: 152–159.

[7] 赵跃, 索红莉, 祝永华, 刘敏, 高忙忙, 程艳玲, 叶帅, 马麟, 曹玲柱, 周美玲. 高强度低磁性织构金属 NiW 合金基带的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(4): 107–110.

ZHAO Yue, SUO Hong-li, ZHU Yong-hua, LIU Min, GAO Mang-mang, CHENG Yan-ling, YE Shuai, MA Lin, CAO Ling-zhu, ZHOU Mei-ling. Development of reinforced low magnetic cube textured NiW substrates for HTS coated conductors[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(4): 107–110.

[8] 祝永华, 索红莉, 赵跃, 高忙忙, 马麟, 高培阔, 王建宏, 周美玲. 涂层导体用 Ni-7%W 合金基带的织构分析[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(11): 2024–2028.

ZHU Yong-hua, SUO Hong-li, ZHAO Yue, GAO Mang-mang, MA Lin, GAO Pei-kuo, WANG Jian-hong, ZHOU Mei-ling. Structure analysis of Ni-7%W alloy substrate used for coated conductor[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(11): 2024–2028.

[9] BOER B D, EICKEMEYER J, REGER N, FERNANDEZ L, RICHTER J, HOLZAPFEL B, SCHULTZ L, PRUSSEIT W, BERBERICH P. Cube textured nickel alloy tapes as substrates

- for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors[J]. *Acta materials*, 2001, 49: 1421–1428.
- [10] CERESARA S, BOFFA V, PETRISOR T, FABBRI F, SCARDI P. Textured non-magnetic Ni-V10% alloy tape for epitaxial growth of high T_c superconductors[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 1999, 13: 1035–1040.
- [11] BOER D B, REGER N, FERNANDEZ L, EICKEMEYER J, HOLZAPFEL B, SCHULTZ L, PRUSSEIT W, BERBERICH P. Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and YBCO film growth[J]. *Physica C*, 2001, 351: 38–41.
- [12] VARESI E, BOFFA V, CELENTANO G, CIONTEA L, FABBRI F, GALLUZZI V, GAMBARDELLA U, MANCINI A, PETRISOR T, RUFOLONI A, VANNOZZI A. Biaxial texturing of Ni alloy substrates for YBCO coated conductors[J]. *Physica C*, 2002, 372/376: 763–766.
- [13] GAO M M, GRIVEL J C, SUO H L, ZHAO Y, HE D, ANDERSEN N H. Fabrication of a textured non-magnetic Ni-12at.%V alloy substrate for coated conductors[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2011, 21: 2973–2976.
- [14] 赵 跃. 涂层导体镍合金基板及过渡层的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2009: 37–45.
- ZHAO Yue. Study on textured nickel alloy substrates and buffer layers in coated conductors[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009: 37–45.
- [15] DUGGAN B J, LUKER K, KOHLHOFF G, LEE C S. On the origin of cube texture in copper[J]. *Acta Metall Mater*, 1993, 41: 1921–1927.
- [16] DOHERTY R D, HUGHES D A, HUMPHREYS F J, JONAS J J, JUUL JENSEN D, KASSNER M E, KING W E, MCNELLEY T R, MCQUEEN H J, ROLLETT A D. Current issues in recrystallization: A review[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 238: 219–274.
- [17] GERBER P, TARASIUK J, BACROIX B. Influence of the rolling reduction on static recrystallization in copper[J]. *Mater Sci Forum*, 2002, 408/412: 851–856.
- [18] DUGGAN B J, SINDEL M, KÖHLHOFF G D, LÜCKE K. Oriented nucleation, oriented growth and twinning in cube texture formation[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, 38(1): 103–111.

(编辑 龙怀中)