

合金成分对 Cu-Ni 合金薄带再结晶组织形成的影响

王均安, 刘二微, 陈纪昌, 王华明, 张志磊, 贺 英

(上海大学, 上海 200072)

摘 要: 采用冷坩埚悬浮熔炼技术冶炼了 Cu-18%Ni、Cu-32%Ni、Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni (原子分数) 4 种合金铸锭, 铸锭经锻造、热轧、冷轧和再结晶退火, 最终获得了厚度为 80 μm 的薄带。采用背散射电子衍射 (EBSD) 技术表征了合金再结晶组织, 利用高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析了显微组织结构。结果表明, 4 种 Cu-Ni 合金冷轧后的形变组织相似, 但随着合金薄带中 Ni 含量增加, 再结晶退火后立方织构的份额减少, 晶粒取向变得散乱, 晶粒尺寸明显变大; 合金成分处于 52%~72%Ni 范围时, 形变合金在回复阶段的调幅分解是引起再结晶组织散乱的主要原因, Cu-Ni 合金的单相固溶体是形变-再结晶后获得立方织构的关键因素。

关键词: Cu-Ni 合金; 再结晶组织; 调幅分解; EBSD; HRTEM

中图分类号: TG166; TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2975-06

在采用轧制辅助双轴织构技术制备二代高温超导涂层 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 导线工艺中, 要求金属基带具有立方织构, 以提高导体的临界电流密度, 同时为了减少超导导线使用过程中电流的损耗, 金属基带应该在使用环境温度下呈现顺磁性。Cu-Ni 合金可以同时满足上述要求, 尤其在降低居里温度方面具有显著的优势。

与大多数二元合金不同, Cu-Ni 合金可以以任意比例形成固溶体, 合金的居里温度可以通过控制 Ni 含量调整到期望的范围。基于这个特征, 人们设计了不同成分的 Cu-Ni 合金并对其形变-再结晶后立方织构的形成进行了广泛的研究^[1-6]。从现有的研究结果不难看出, 随着合金中 Cu 含量的增加, 居里温度显著降低, 并且易于获得集中的立方织构, 但合金的强度降低, 而随着 Ni 含量的增加这种变化趋势正好相反。值得注意的是, 对于纯铜或者纯镍, 经过大形变量冷轧-退火后, 都可以得到集中的立方织构^[7,8]。这种形变-再结晶组织随 Cu-Ni 合金成分的变化尚没有一个清晰的解释。

一般认为层错能是影响 fcc 金属或合金形变-再结晶组织的主要因素, 层错能的下降将导致再结晶组织中立方织构份额减少、集中度降低^[9,10]。在完全互溶的 Cu-Ni 合金中, 当 Ni 含量 < 33% (原子分数, 下同) 时, 合金的层错能不会显著地偏离纯铜; 当 Ni 含

量 > 33% 时, Cu-Ni 合金层错能单调增加^[11]。这就意味着在 Cu 中加入 Ni 后, Cu-Ni 合金的层错能总是高于纯铜, 这种合金经过形变-再结晶后立方织构应该是主要织构组分。但研究结果并非如此^[5], 并且随着 Ni 含量增加立方织构份额下降。在高镍 Cu-Ni 合金中为了降低合金的居里温度, 常常引入第 3 种合金元素^[2,12-14], 同时这些引入了第 3 种合金元素的 Cu-Ni 合金也能通过形变-再结晶得到高份额立方织构。这些研究结果说明, 除了合金的层错能外, 还有其他因素对 Cu-Ni 合金再结晶立方织构的形成起着关键作用。

为了理解合金元素对 Cu-Ni 合金形变与再结晶组织的影响, 本研究对 Cu-18%Ni、Cu-32%Ni、Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni 合金以及在此基础上添加 3%W 的合金的形变与再结晶进行了比较研究。

1 实 验

结合 Cu-Ni 合金二元相图, 设计了居里温度不同的 Cu-18%Ni、Cu-32%Ni、Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni (原子分数, 下同) 4 种合金。采用纯度均为 99.95% 以上的 Cu 和 Ni, 通过冷坩埚悬浮熔炼获得与设计成分相同的合金铸锭。铸锭经过 1000 $^{\circ}\text{C}$ 均匀化退火 10 h 后, 再通过热锻、950 $^{\circ}\text{C}$ 热轧、再结晶退火和酸洗获得厚度约为 4.5 mm 的热轧酸洗退火板。随后, 将试样多道次冷轧 (单次最大压下量 < 15%, 总压下量 > 98%), 制

收稿日期: 2015-11-28

基金项目: 上海市“科技创新行动计划”重大科技项目 (11DZ1100303)

作者简介: 王均安, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 上海大学材料科学与工程学院, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200072, 电话: 021-56338634, E-mail: jawang@i.shu.edu.cn

备出厚度约为 80 μm 的金属薄带。薄带试样经过丙酮超声清洗后，在不同温度下真空退火 60 min (真空度 <math> < 10^{-3}</math> Pa)。利用 D/Max 2550 X 射线衍射仪和 EBSD 技术研究形变和退火样品的组织，采用高分辨透射电镜分析显微组织结构，采用 Shimadzu Vickers (HMV 2000) 显微硬度计测定样品的硬度，载荷 490 mN。

2 结果与讨论

2.1 再结晶组织与成分的关系

图 1 是 Cu-32%Ni 合金经过大形变量冷轧后的典型组织，冷轧薄带的形变组织结构组分为：Copper (Cu) {112}<111>, S {123}<634>, Brass (Bs) {011}<112>, 其余少量组分是高斯 {110}<001> 和 Cu 织构孪晶 Copper (TC) {552}<115>。其他成分的 Cu-Ni 合金冷轧组织结构组分与 Cu-32%Ni 相似。可以看出，4 种合金经过大形变量冷轧后的形变组织与 fcc 金属或合金相一致。

形变样品在退火过程中其硬度会随退火温度发生显著的变化。为了确定 4 种 Cu-Ni 合金薄带的最佳再结晶退火条件，选取在不同温度下保温 60 min 的样品测量其显微硬度。图 2 为硬度随着温度变化的再结晶曲线。由图中可以看到 300 °C 之前 4 种合金各自的硬度值变化不大，为回复阶段。此阶段主要是空位和位错的运动。在 300~500 °C 之间，硬度值迅速下降，标志着初次再结晶的开始。在 600~800 °C 之间硬度值变化相对缓慢，这与残余应力继续释放和新晶核不断长大相关。在 800 °C 之后硬度变化不很明显，此阶段即为晶粒长大阶段。可以看出，不论在退火过程的任一阶段，4 种合金的显微硬度都是随 Ni 含量的增加而提高。基于这种显微硬度随再结晶温度的变化，选择 500~1000 °C 温度范围来研究 4 种 Cu-Ni 合金薄带的再结晶组织的变化。

对 4 种 Cu-Ni 合金薄带不同温度退火后的晶粒取向用 EBSD 进行了分析，图 3~图 5 给出了几个代表性退火温度下轧面上晶粒取向。可以看出，经过 500 °C

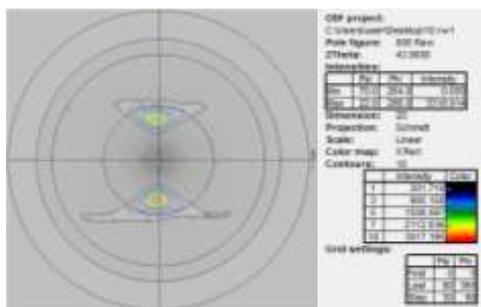


图 1 Cu-32%Ni 合金薄带的 {111} 极图

Fig.1 {111} pole figure of heavily cold rolled Ni-32%Cu tape

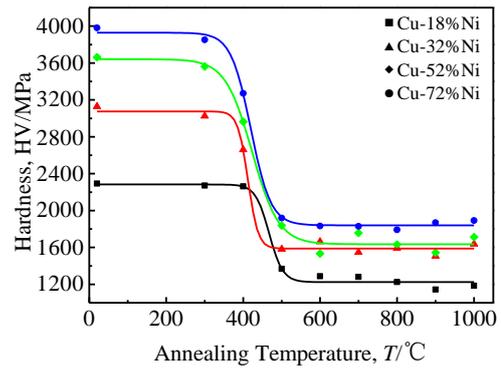


图 2 不同温度退火 60 min 后，Cu-18%Ni、Cu-32%Ni、Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni 合金薄带的显微硬度

Fig.2 Variation of micro-hardness with annealing temperature of Cu-18%Ni, Cu-32%Ni, Cu-52%Ni and Cu-72%Ni alloy tapes

退火后，所有形变合金都发生了再结晶，并且再结晶显微组织与合金成分有密切的关系：在 Ni 含量低的合金中立方取向的晶粒所占份额明显高于高 Ni 合金，并且随着 Ni 含量增加，再结晶晶粒取向变得散乱。在高 Cu 合金中，立方取向晶粒呈现明显的再结晶优势，但由于取向钉扎的缘故，晶粒比较细小；而在高 Ni 合金中晶粒生长速率异常，出现尺寸较大的不同取向的晶粒。

当再结晶温度升高到 800 °C 时，Cu-18%Ni 合金中立方结构份额显著增大，但依然存在立方取向晶粒的孪晶和其他取向的晶粒，高 Ni 合金 (Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni) 中晶粒长大更为明显，平均晶粒尺寸在 100 μm 以上，相对而言，Cu-32%Ni 合金再结晶晶粒尺寸较小，但没有可以觉察的组织特征。

当形变合金样品经过 1000 °C，60 min 退火后，退火组织与合金成分之间呈现出清晰的对应关系，低 Ni 合金中形成集中的高份额的立方结构，平均晶粒尺寸约 60 μm；高 Ni 合金中晶粒粗大，取向散乱。

不同成分 Cu-Ni 合金薄带经过不同温度真空退火后，立方结构所占份额如表 1 所示。随着退火温度的升高，立方结构组分所占份额增加；经过 1000 °C，60 min 退火后，Cu-Ni 合金中立方结构组分随着合金中 Ni 含量的增加显著减少。

4 种不同成分 Cu-Ni 形变合金的再结晶显微组织表明，当合金中 Ni 含量小于 32% 时，通过大形变-退火可以形成高份额的立方结构，进一步增大合金中 Ni 含量则不能获得立方结构；随着合金中 Ni 含量的增加，立方结构所占份额减少，集中度变差，同时再结晶组织中晶粒取向变得散乱，晶粒尺寸明显变大。

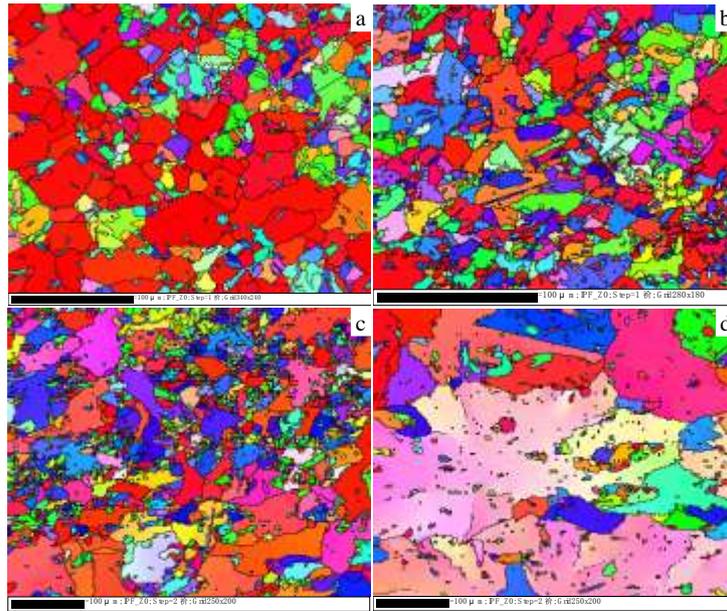


图 3 在 500 °C 下退火 60 min 后，Cu-18%Ni, Cu-32 %Ni, Cu-52%Ni, and Cu-72%Ni 合金薄带轧面上的晶粒取向
 Fig.3 Orientation distribution map on the rolling plane of Cu-18%Ni (a), Cu-32%Ni (b), Cu-52%Ni (c), and Cu-72%Ni (d) alloy tapes annealed at 500 °C for 60 min

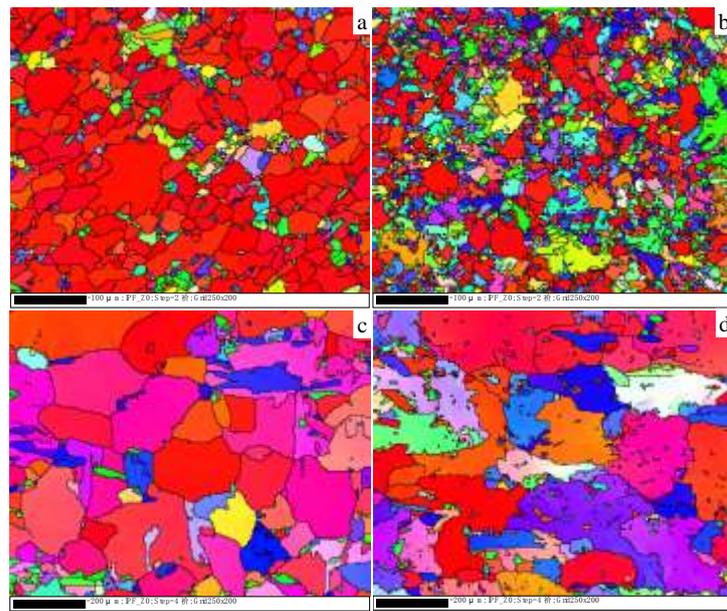


图 4 在 800 °C 下退火 60 min 后，Cu-18%Ni, Cu-32 %Ni, Cu-52%Ni, and Cu-72%Ni 合金薄带轧面上的晶粒取向
 Fig.4 Orientation distribution map on the rolling plane of Cu-18%Ni (a), Cu-32%Ni (b), Cu-52%Ni (c), and Cu-72%Ni (d) alloy tapes annealed at 800 °C for 60 min

2.2 合金成分、晶格常数、层错能与形变-再结晶组织的变化

从表 1 结果可以看出，随着 Ni 含量的增加，在 Cu-Ni 合金中获得立方织构的难度变得越来越大。以往的研究认为，在 fcc 合金中立方织构的形成主要与合金的层错能相关^[11]，层错能降低是引起立方织构份

额下降的直接原因。但从图 6 可以看出，实验合金的层错能在 60~120 mJ/m² 范围变化，而且变化的趋势是随着 Ni 含量增加而单调地上升。从纯铜和纯镍的形变再结晶组织可以看出，在整个层错能变化范围内（47~153 mJ/m²），都应该能够获得集中的立方织构。很显然，在 Cu-Ni 合金中层错能变化不是引起再结晶组织

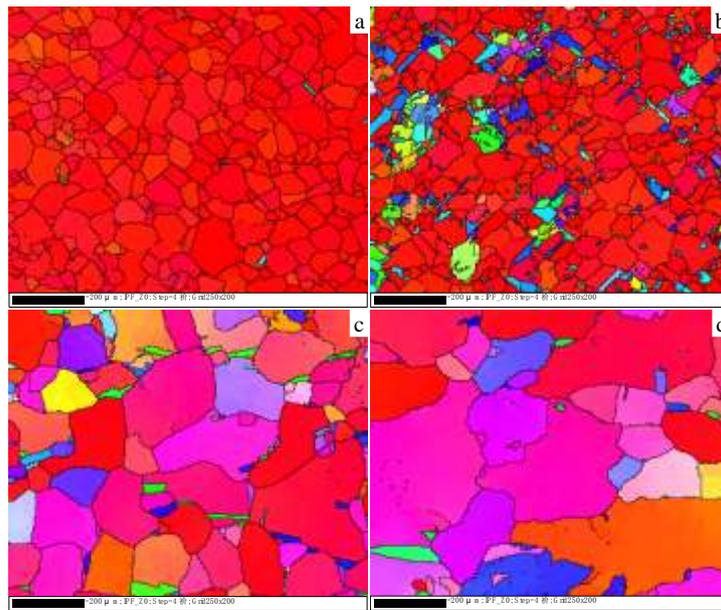


图 5 在 1000 °C 下退火 60 min 后, Cu-18%Ni, Cu-32 %Ni, Cu-52%Ni, and Cu-72%Ni 合金薄带轧面上的晶粒取向
Fig.5 Orientation distribution map on the rolling plane of Cu-18%Ni (a), Cu-32%Ni (b), Cu-52%Ni (c), and Cu-72%Ni (d) alloy tapes annealed at 1000 °C for 60 min

表 1 不同温度退火 60 min 后 Cu-Ni 和 Ni-Cu-W 合金薄带中立方织构所占份额
Table 1 Percentage of cube texture component of Cu-Ni and Ni-Cu-W alloy tapes annealed at different temperatures for 60 min (%)

Specimen	1000 °C	900 °C	800 °C	700 °C	600 °C	500 °C
Cu-18%Ni	98.5	97.4	79.1	72.4	55.9	40.5
Cu-32%Ni	75.2	49.4	29.0	26.3	25.3	9.8
Cu-52%Ni	45.4	42.6	27.2	26.1	23.2	12.1
Cu-72%Ni	30.3	29.2	26.4	25.6	21.5	10.1
Ni-31.7%Cu-3%W	95.6	90.4	-	-	-	-

变化的主要原因。

图 6 为合金成分与晶格常数的关系。可以看出, 通过对高温退火样品的 X 射线 2θ 扫描 (200) 峰计算得到的晶格常数基本符合维加德定律^[16], 即, 随着 Ni 含量的增加, Cu-Ni 合金的晶格常数线性减小。一般认为, 在 Ni 与过渡族元素形成的二元合金中, 过渡元素含量增加会导致合金的晶格常数变大 (纯镍 $a=0.353$ nm), 从而导致合金形变组织中铜织构组分减少, 黄铜织构组分增加, 经过高温退火后出现退火孪晶, 使再结晶组织中立方织构份额大大减少; 但也有文献报道在 Ni-50%Fe 合金中, 尽管合金 a 值高出纯镍 1.6% 以上, 依然能够形成集中的立方织构^[17]。Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni 合金的 a 值分别为 0.3565 和 0.3544 nm, 远小于镍基合金可以获得再结晶立方织构的 a 值上限。因此, 应该都是可以通过形变-再结晶退火得到立方织构。本实验中高镍合金形变-再结晶后出现的散乱的晶粒取向显然是不符合合金再结晶的一般规律, 尚不能

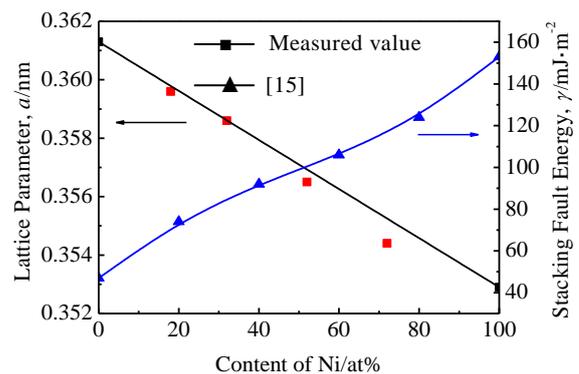


图 6 Cu-Ni 合金晶格常数和层错能随合金成分的变化
Fig.6 Correlation between lattice parameter, stacking fault energy^[15] and composition of Cu-Ni alloys

用合金的晶格常数或者层错能变化给出适当的解释。

2.3 调幅分解对织构形成的影响

为了了解高镍 Cu-Ni 合金难于通过形变-再结晶

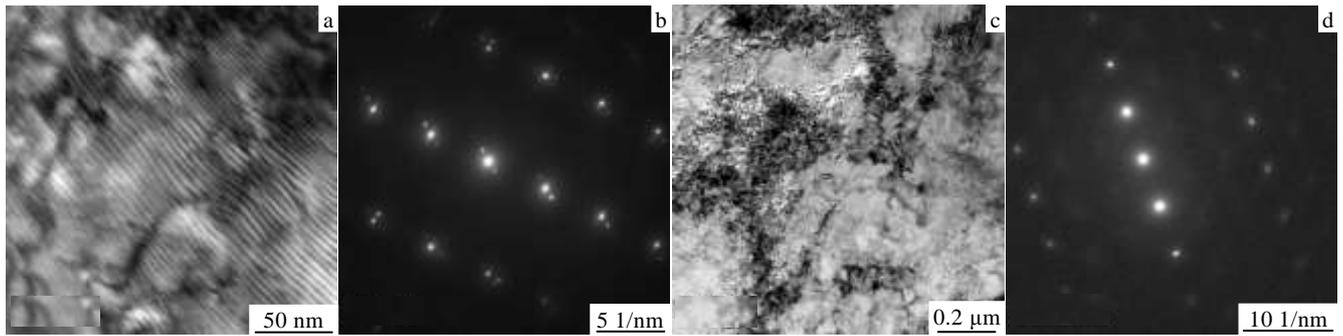


图 7 Ni-32.7%Cu 和 Ni-31.7%Cu-3%W 合金薄带经过 350 °C, 3 h 处理后的 HRTEM 图像和衍射斑点

Fig.7 HRTEM images (a, c) and SAD patterns (b, d) of Ni-32.7%Cu (a, b) and Ni-31.7%Cu-3%W (c, d) alloy tapes after heating at 350 °C for 3 h

获得集中立方织构的原因, 在 Ni-32.7%Cu 合金 (成分在 Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni 之间) 中加入 3%W, 得到了 Ni-31.7%Cu-3%W 合金 (该合金经过大形变量冷轧-再结晶后的立方织构份额见表 1)。对镍铜合金而言, 3%W 可能在一定程度上降低层错能, 但实验发现在 Ni-31.7%Cu-3%W 合金中却可以得到高份额的立方织构组分。从这 2 种合金的大形变冷轧试样在 350 °C 时效 3 h 后的 HRTEM 分析结果 (图 7) 不难看出, 在 Ni-32.7%Cu 合金中存在等距黑白相间的层片状组织, 其主衍射斑点周围有明显的卫星斑点, 这些特征表明相对于 Ni-31.7%Cu-3%W 合金, Ni-32.7%Cu 合金中发生了明显的调幅分解现象。合金中的调幅分解相虽然都具有 fcc 结构, 但在再结晶过程初期不同相之间会发生相互钉扎作用, 再结晶晶核生长受到抑制, 结果造成了晶粒取向比较散乱的再结晶组织。由此可以推测, 调幅分解应该是引起 Ni-32.7%Cu 合金薄带再结晶后立方织构份额减少的主要原因。

从 Cu-Ni 二元相图看, Ni 含量为 30%~96% 的 Cu-Ni 合金在 322 °C 以下都存在亚稳分解区, 据此也可以推断, Cu-32%Ni、Cu-52%Ni 和 Cu-72%Ni 形变合金在回复阶段, 都会不同程度地发生调幅分解, 最终导致了形变-再结晶组织中晶粒取向散乱、无法获得立方织构的结果。

一般而言, 合金元素, 如 Fe、Cr、Sn、Ti、Si 等, 能显著改变 Cu-Ni 合金可能发生调幅分解的浓度-温度范围。C. P. Wang 等人^[18]采用相图计算的方法, 同样发现 Cu-Ni 合金在 600 K 下存在较宽的可混溶区, 并且第 3 种合金元素 Sn 可以改变可混溶区的宽度、调幅分解发生的温度以及调幅结构的稳定性。由于调幅分解是受扩散控制的相变过程, 第 3 种合金元素对 Cu 或 Ni 扩散系数的影响对调幅分解现象会有显著的作用。尽管有在高镍 Cu-Ni 合金中加入少量第 3 种合金

元素, 如 Al、Mn、Co 后, 通过形变-再结晶得到高份额立方织构的文献报道^[12-14], 但对于第 3 种合金元素作用的论述仅局限在降低合金的居里温度, 而没有考虑对组织演化的影响。结合相关文献的研究结果和对加 W 前后 Ni-32.7%Cu 合金显微组织的分析, 可以认为高镍 Cu-Ni 合金难于通过形变-再结晶获得集中立方织构的主要原因是在形变合金的回复阶段发生了调幅分解, 由此产生的两相组织导致了再结晶晶粒取向散乱。在 Ni-32.7%Cu 合金中加入 3%W 可以显著地提高立方织构份额的实验结果, 不仅佐证了高镍 Cu-Ni 合金调幅分解对立方织构形成的影响, 而且表明 Cu-Ni 合金在形变-再结晶过程中保持单相固溶体状态是获得立方织构的关键因素。

3 结 论

1) 在 Cu-Ni 合金中, 当 Ni 含量小于 32% 时, 通过大形变-退火可以形成高份额的立方织构, 进一步增大合金中 Ni 含量则不能获得立方织构; 随着合金中 Ni 含量的增加, 立方织构的份额减少, 晶粒取向变得散乱, 晶粒尺寸明显变大。

2) 合金成分处于 52%~72%Ni 范围时, 形变合金在回复阶段的调幅分解是引起再结晶组织散乱的主要原因; 在 Ni-32.7%Cu 合金中加入 3%W 可以显著地提高立方织构的份额, 表明 Cu-Ni 合金在形变-再结晶过程中保持单相固溶体状态是获得立方织构的关键因素。

参考文献 References

- [1] Tuissi A, Corti R, Villa E *et al. Inst Phys Conf Ser*[J], 2000, 167: 399
- [2] Soubeyrou J L, Bruzek C E, Girard A *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2005, 15: 2687
- [3] Girard A, Bruzek C E, Jorda J L *et al. Journal of Physics:*

- Conference Series*[J], 2006, 43: 341
- [4] Vadlamani S S, Eickemeyer J, Schultz L *et al. Mater Sci*[J], 2007, 42: 7586
- [5] Vannozzi A, Celentano G, Angrisani A *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2008, 97: 012 188
- [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] Kim Y H, Sung T H, Han S C *et al. Physica C*[J], 2007, 463-465: 625
- [8] Specht E D, Goyal A, Lee D F *et al. Supercond Sci Technol*[J], 1998, 11: 945
- [9] Doherty R D, Hughes D A, Humphreys F J *et al. Mater Sci Eng A-Struct* [J], 1997, 238: 219
- [10] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Elsevier, 2004: 379
- [11] Gallagher P C J. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1: 2429
- [12] Varanasi C V, Brunke L, Burke J *et al. Supercond Sci Technol* [J], 2006, 19: 896
- [13] Thieme C L H, Annavarapu S, Zhang W *et al. IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2001, 11(1): 3329
- [14] Vannozzi A, Thalmaier Gy, Angrisani Armenio A *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58: 910
- [15] Li W, Lu S, Hu Q M *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2014, 26: 265 005
- [16] Vegard, L. *Zeitschrift für Physik*[J], 1921, 5 (1): 17
- [17] Gervas'eva I V, Rodionov D P, Khlebnikova Yu V *et al. The Physics of Metals and Metallography*[J], 2011, 111(3): 271
- [18] Wang C P, Liu X J, Jiang M *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 256

Effect of Alloying Elements on the Formation of Recrystallization Texture of Cu-Ni Alloy Tapes

Wang Jun'an, Liu Erwei, Chen Jichang, Wang Huaming, Zhang Zhilei, He Ying
(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Cu- $x\%$ Ni ($x=18, 32, 52, 72$, atomic fraction) alloys were smelted by cold crucible induction levitation melting, and tapes with a final thickness of 80 μm were obtained after forging, hot rolling, cold rolling and recrystallization annealing. The recrystallization texture and microstructure of alloy tapes were characterized by electron backscatter diffraction technology (EBSD) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) respectively. The results show that the deformation textures of these Cu-Ni alloys are similar. However, with the increase of Ni content, the volume fraction of cube texture in alloy tapes decreases after recrystallization annealing, the grain orientation scatters, and grains grow significantly. In the alloys with 52%~72%Ni, spinodal decomposition at the recovery stage is the main cause of scattered recrystallization texture; single-phase solid solution of Cu-Ni alloy is the key element in obtaining the cube texture after recrystallization.

Key words: Cu-Ni alloy; recrystallization texture; spinodal decomposition; EBSD; HRTEM

Corresponding author: Wang Jun'an, Ph. D., Professor, Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338634, E-mail: jawang@i.shu.edu.cn