

March-Dollase 函数在计算铜带择优取向上的应用*

李英楠¹, 李凤华¹, 樊占国¹, 李成山², 卢亚锋²

(1 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2 西北有色金属研究院超导材料研究所, 西安 710016)

摘要 根据 XRD 衍射图谱分析了 Cu 加工的择优取向行为, 采用极密度相除的方法对 March-Dollase 函数求解过程进行了简化, 使之可以直接根据 XRD 衍射图谱的若干峰值算出 r 值, 间接计算择优取向的体积分数。把实测样品的 XRD 衍射花样与由 Rietveld 程序根据 March-Dollase 函数反推的 XRD 衍射花样进行对比, 发现当 r 值小于 0.45 时两者符合良好, 说明在此条件下 ($r < 0.45$) 本数值计算方法对 r 值的计算准确可靠, 能够估算择优取向体积分数。

关键词 冷轧 再结晶 March-Dollase 函数 择优取向
中图分类号: TB31

Application of March-Dollase Function in the Calculation of Preferred Orientation of Copper Tape

LI Yingnan¹, LI Fenghua¹, FAN Zhanguo¹, LI Chengshan², LU Yafeng²

(1 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004; 2 Institute of Superconducting Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016)

Abstract The preferred orientation behavior in the process of copper is analyzed, the solution procedure of March-Dollase function is simplified by a method of using division between two polar-intensity data, which can work out r in terms of some peak values from XRD pattern directly and figure out the volume fraction of preferred orientation indirectly. Compared with the XRD patterns of experiment, the simulation by Rietveld inverting from March-Dollase shows a satisfactory agreement when $r < 0.45$, which confirms this numerical calculation for r is accurate and reliable in that condition ($r < 0.45$), and this numerical calculation is suitable to estimate the volume fraction of preferred orientation.

Key words cold rolling, recrystallisation, March-Dollase function, preferred orientation

0 引言

Cu 基带具有导电性好、不易被磁化、容易加工和成本低等优点, 是制备 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 高温超导带材的优良基带材料之一, 对 Cu 基带的要求是具有强 $\{100\}\langle 001 \rangle$ 立方织构, 而在 Cu 基带中形成强 $\{200\}$ 取向是形成立方织构的基础^[1,2]。具有高择优取向的 Cu 基带可使其过渡层获得良好的外延生长环境, 间接促进 YBCO 层产生 c 轴高择优取向, 进而提高样品在超导态承载的临界电流^[3]。March-Dollase 函数^[4]通过测量板材与粉末样品 $0 \sim 90^\circ$ 极角方向的 $\{200\}$ 取向的极密度分布情况, 结合相关的归一化公式确定归一化因子, 进而确定相应极角方向的实际 $\{200\}$ 极密度分布, 并通过拟合来确定 March-Dollase 函数参数 r 。对 March-Dollase 函数进行了一些处理, 采用对板法向极密度与其它极角方向极密度相除的方法消掉了归一化因子, 避开了归一化因子的求解过程, 使之可以直接根据 XRD 衍射图谱的若干峰值估算出择优取向度 r 值, 间接计算择优取向的体积含量, 从而确定 $\{200\}$ 择

优取向铜带制备的最优工艺过程。该法适用于强单极取向的定量分析, 可以在不进行极图分析的情况下对 Cu 基带 $\{200\}$ 择优取向进行定量计算。

1 实验

采用轧制辅助双轴织构基带技术 (RABiTS)^[5,6] 制备具有强立方织构 $\{001\}\langle 100 \rangle$ 的 Cu 基带。将纯度为 99.5% 的铜锭在 1200°C 、真空度 0.3Pa 条件下熔炼 30min, 以消除原来的取向, 随炉冷却后形成 $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的铜锭, 将其沿长轴进行轧制。在样品总变形量达到 88.4% (厚度 1.74mm, 20 道次) 时, 选择 400°C 进行第一次退火 30min, 随后进行第二次轧制, 直至总变形量达到 99.07% (厚度 0.14mm, 20 道次)。

把经过二次轧制的样品分别在 125°C 、 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 850°C , Ar(99.99%) 保护条件下进行再结晶处理 30min。用 X 射线衍射 (XRD) 对上述不同退火温度的铜样品进行测试, 对上述样品中 $\{200\}$ 取向最强的样品

* 国家科技部十一·五“863”项目(2008AA03Z202); 辽宁省博士启动基金(20071017)

李英楠: 1977 年生, 博士生 E-mail: 21588807@qq.com

进行极图测试和织构分析。X射线衍射测试采用荷兰 PAN-ALYTICAL 公司的 PQ 3040/60 型 X'Pert Pro MPD 衍射仪,织构测试时采用 Co K α 靶, $\lambda=0.17890100\text{nm}$; X射线物相分析采用 Cu K α 靶, $\lambda=0.15405980\text{nm}$, 步长 0.03° 。

2 March-Dollase 函数在分析铜带取向上的应用

March-Dollase 函数值表示在与样品板法向成 $0\sim 90^\circ$ 之间的某一方向上,被测样品 hkl 面的极密度与粉末样品 hkl 面的极密度之比乘以归一化因子(按式(3)进行归一化处理^[4]后得到归一化因子 N):

$$P_{hkl}(\eta) = (r^2 \cos^2 \eta + r^{-1} \sin^2 \eta)^{-3/2} = \frac{I_{\text{sam}}(\eta)}{I_{\text{pow}}(\eta)} \cdot N \quad (1)$$

式中: r 表示择优取向的程度, $r=1$ 代表样品完全无取向, $0 < r < 1$ 表示样品有择优取向且择优取向程度越高 r 越趋近于 0; $I_{\text{sam}}(\eta)$ 和 $I_{\text{pow}}(\eta)$ 分别是样品的实测极密度和粉末的实测极密度; N 是归一化因子; η 是 hkl 面法向与与板法向之间的夹角, 当 $\eta=0$ 时, $P_{hkl}(0)$ 是样品与粉末的 XRD($\theta-\theta$ 模式)中 hkl 面衍射峰的峰强比再乘以归一化因子 N 。March-Dollase 函数^[4]满足式(2)的标准化等式形式:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} P_{hkl}(\eta, \varphi) \sin \eta d\eta d\varphi = 2\pi \quad (2)$$

式中: $P_{hkl}(\eta, \varphi)$ 是归一化的 hkl 面极密度分布函数, φ 是方位角。在轴对称织构中, $P_{hkl}(\eta)$ 是 $P_{hkl}(\eta, \varphi)$ 在 φ 从 $0\sim 2\pi$ 的均值, 式(2)可以简化成:

$$\int_0^{\pi/2} P_{hkl}(\eta) \sin \eta d\eta = 1 \quad (3)$$

通过式(3)计算板材和粉末样品的极密度之比的归一化过程, 虽然可以得到归一化因子 N , 但这一过程需要进行极密度测试, 因此, 本研究构造式(4)以避免求解归一化因子的过程:

$$\begin{aligned} \frac{P_{hkl}(\eta_1)}{P_{hkl}(\eta_2)} &= \frac{(r^2 \cos^2 \eta_1 + r^{-1} \sin^2 \eta_1)^{-3/2}}{(r^2 \cos^2 \eta_2 + r^{-1} \sin^2 \eta_2)^{-3/2}} \\ &= \frac{I_{\text{sam}}(\eta_1)/I_{\text{pow}}(\eta_1)}{I_{\text{sam}}(\eta_2)/I_{\text{pow}}(\eta_2)} = \frac{I_{\text{sam}}(\eta_1)/I_{\text{sam}}(\eta_2)}{I_{\text{pow}}(\eta_1)/I_{\text{pow}}(\eta_2)} \quad (4) \end{aligned}$$

当用 $\theta-\theta$ 方式进行 XRD 测试时, 有 hkl 取向的样品除了在 hkl 面形成衍射峰外, 还将存在一些其它 hkl 面形成衍射峰。这些 hkl 面的面法向与样品板法向相同, 根据晶体坐标系与样品坐标系之间的对应关系和晶格结构参数, 可以在与 hkl 衍射面对应的晶体坐标系里找到与其相应 hkl 面的法线法向, 进而可以确定这组 hkl 面的面法向与板法向之间的夹角 η 。通过对比样品粉末的 XRD 花样, 选取不同峰位的峰值进行比较, 间接得到 March-Dollase 函数对应在不同极角方向(η_1, η_2)的极密度之比。

在研究某一具体取向时, 可以令式(4)中的 $\eta_1=0$, 式(4)化简为:

$$\begin{aligned} \frac{P_{hkl}(0)}{P_{hkl}(\eta_2)} &= \frac{r^{-3}}{(r^2 \cos^2 \eta_2 + r^{-1} \sin^2 \eta_2)^{-3/2}} \\ &= \frac{I_{\text{sam}}(0)/I_{\text{sam}}(\eta_2)}{I_{\text{pow}}(0)/I_{\text{pow}}(\eta_2)} \quad (5) \end{aligned}$$

式中: $I_{\text{sam}}(0)$ 和 $I_{\text{pow}}(0)$ 分别为样品和粉末在 XRD 中对应的择优取向 hkl 峰值; $I_{\text{sam}}(\eta_2)$ 和 $I_{\text{pow}}(\eta_2)$ 分别为样品和粉末在 XRD 中与 η_2 对应的 hkl 峰值。通过对式(5)进行动力学拟合, 即可求出 r 值。用参考文献[7]的方法计算样品择优取向的体积分数:

$$V_{\text{oriented}} = \int_0^{\eta_1} (P(\eta) - 1) \sin \eta d\eta \quad (6)$$

η_1 在 $P(\eta)=1$ 处取得。

经 XRD 测试, (200)、(111)、(311) 和 (220) 面衍射峰强度随热处理温度的变化关系如图 1 所示。图 1 中的样品经 400°C 热处理及二次冷轧。

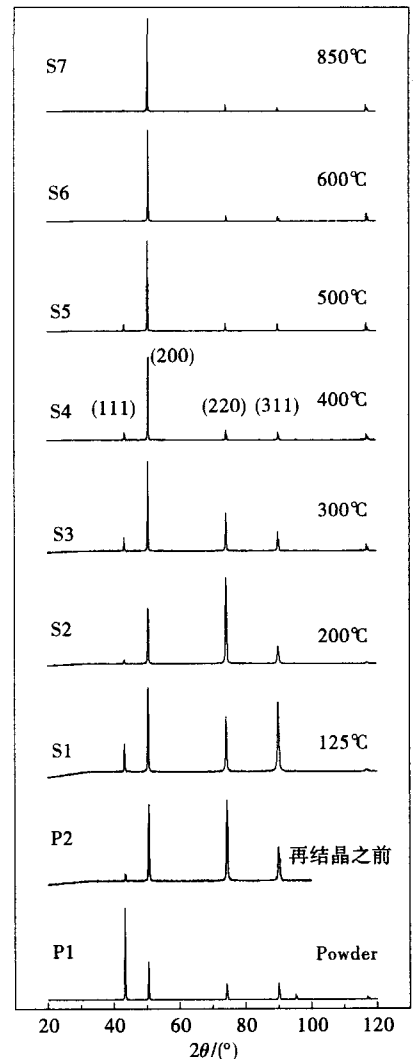


图 1 样品经不同温度再结晶后的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the samples recrystallized at different temperature

用 Rietveld 方法^[8-11]模拟计算出铜粉末的 XRD 花样(如图 1 中 P1 所示), 选取 (111)、(200)、(220)、(311) 峰作为拟合点, (311)、(220) 和 (111) 取向的 (200) 面法向与与板法向之间的夹角分别为 25.24° 、 45° 和 54.74° 。March-Dollase 参数 r 、择优取向的体积分数 V_{oriented} 、相应拟合数据及结果见表 1 (S1-S7 对应图 1 中的样品)。拟合结果如图 2 所示。

表 1 再结晶样品(200)极密度拟合数据

Table 1 (200) polar intensity fitting data of the recrystallisation samples

Sample	$I_{(200)}/I_{(200)}$	$I_{(200)}/I_{(311)}$	$I_{(200)}/I_{(220)}$	$I_{(200)}/I_{(111)}$	r	$V_{oriented}$
S7	1	9.71	5.58	687.01	0.22	0.69
S6	1	8.68	6.93	179.38	0.30	0.59
S5	1	5.26	4.42	31.42	0.44	0.44
S4	1	4.90	3.42	27.32	0.45	0.43
S3	1	1.77	0.87	16.23	0.52	0.36
S2	1	1.39	0.27	33.89	0.44	0.44
S1	1	0.54	0.65	7.25	0.64	0.25
P2	1	0.95	0.41	17.12	0.52	0.36

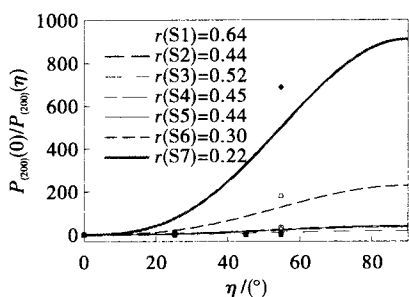


图 2 March-Dollase 函数拟合结果

Fig. 2 The result with March-Dollase function fitting

3 结果与讨论

用式(5)拟合出极密度函数在不同角度之比的分布函数,间接确定了 March-Dollase 函数的参数 r ;随着 r 的确定, March-Dollase 函数表述的极密度分布函数也被确定,至此 r 值的准确程度将被进一步确定。 r 值的准确程度可以通过对比由 Rietveld 程序根据模拟极密度函数 (March-Dollase 函数) 反推出的 XRD 花样图谱与样品实测图谱之间的差异,确定模拟极密度函数的失真情况。

用 Accelrys Software 公司开发的商业软件 Material Studio 4.0 分析 r 值的准确程度。先用 Build Crystal 模块并根据铜的晶体结构参数建立铜的晶体结构模型;用 Reflex Powder Diffraction 模块载入实测样品的 XRD 花样数据,设定模拟方式为 March-Dollase 函数,根据不同样品设定相应的 r 值,完成初步估算后用 Reflex Powder Refinement 模块进行计算,计算残余权重因子 R_{wp} 和 R_p , S1-S7 样品的 R_{wp} 和 R_p 与 r 值对应关系如表 2 所示。将 S6、S7 样品的 XRD 和由 r 值反推的模拟 XRD 花样进行对比,对比结果如图 3 所示。

表 2 R_{wp} 和 R_p 与 r 值对应关系

Table 2 The relation of R_{wp} , R_p and r

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
r	0.64	0.44	0.52	0.45	0.44	0.30	0.22
$R_{wp}/\%$	58.53	70.51	94.36	12.31	13.38	9.10	12.84
$R_p/\%$	75.82	82.73	94.38	5.89	5.86	3.77	6.31

从表 2 可以看出,在对比 S1-S3 样品实测 XRD 与模拟 XRD 过程中,残余权重因子 R_{wp} 和 R_p 值较高,存在较大偏差,这是因为样品没有形成强{200}单极择优取向,还存在与{200}取向相当的其它取向(如图 1 所示),多极取向的存在超出了 March-Dollase 函数的应用范围。S2 样品虽然与 S5 样品有相同的 r 值,但 S2 样品已呈现明显的{220}择优取向,因此, S1-S3 样品不适合采用 March-Dollase 函数进行择优取向度分析。S4-S7 样品在实测 XRD 中已呈现出明显的{200}择优取向(如图 1 所示),满足 March-Dollase 函数使用前提,残余权重因子 R_{wp} 和 R_p 值较低(R_{wp} 和 R_p 值小于 15%),因此 S4-S7 样品的实测 XRD 与用 r 值模拟的 XRD 具有很高的相符程度,说明用本研究的数值模拟方法计算的 r 值可靠。S7 样品的这种相符程度如图 3 所示。

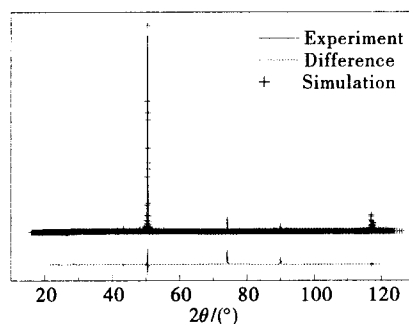


图 3 $r=0.22$ 时 March-Dollase 函数模拟的 XRD 与实测 XRD 的比较

Fig. 3 Compared with the XRD patterns of experiment and the simulation by March-Dollase function of val $r=0.22$

极图和 ODF 分析技术已经作为织构研究的主要手段,其应用非常广泛^[12-15]。本研究用 ODF 函数对 S7 样品($r=0.22$)的(200)择优取向体积分数进行验算,如图 4 所示。

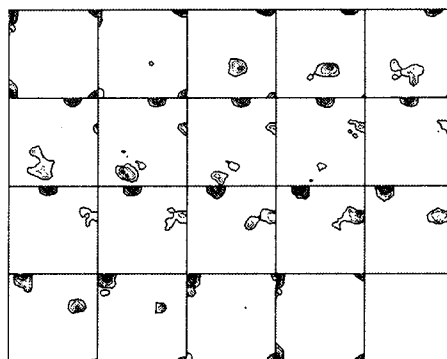


图 4 850^\circ C 再结晶结构的 ODF 图

Fig. 4 ODF plots of recrystallisation texture after annealing at 850^\circ C

用 ODF 函数验算 S7 样品{200}择优取向的体积含量为 70.85%,与用 March-Dollase 函数计算的{200}择优取向的体积含量(69.30%)接近,说明本数值模拟方法能够反映择优取向的体积分数。

3 结论

当 $r < 0.45$ 时,本研究的数值计算方法对 March-Dollase 函数 r 值的计算准确可靠。用 r 值计算的择优取向体积含量与用实验测得 ODF 函数计算结果相一致,说明本研究的数值模拟方法能够反映择优取向含量。

参考文献

- 1 Jin Mingji, Han Sang-chul, Taehyun Sung, et al. Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO₂ buffer layer for YBCO HTS films[J]. Physica C,2000,334:243
- 2 Kim Y H, Sung T H, Han S C, et al. Factors associated with biaxial texturing of Cu tapes for YBCO coated conductors[J]. Physica C,2007,463-465:625
- 3 Rupich M W, Zhang W, Li X, et al. Progress on MOD/RABiTSTM 2G HTS wire[J]. Physica C,2004,412-414:877
- 4 Dollase W A. Correction of intensities for preferred orientation[J]. J Appl Crystallography,1986,19:267
- 5 Shi D Q, Qin M J, Kim J H, et al. Superconducting properties of coated conductor grown by RABiTS on Ni-Mn tape[J]. Physica C,2007,460-462:1392
- 6 Lee D F, Christen H M, List F A, et al. R&D of RABiTS-based coated conductors; Conversion of ex situ YBCO superconductor using a novel pulsed electron-beam deposited precursor[J]. Physica C,2005,426-431:878
- 7 Ming Wei, Dan Zhi, David G B. Oxide ceramic laminates with highly textured α -alumina interlayers: I. Texture

- control and laminate formation [J]. Mater Sci,2006,1:7425
- 8 Parviz Pourghahramani, Erguen Altin, Madhusudhan Rammallembakam, et al. Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using Rietveld and XRD line profile analyses[J]. Powder Techn,2008,186:9
- 9 Kim Yong-il, Jung Maeng-joon, Kang Sung-oong. Rietveld refinement of highly textured copper sheet using pole density distribution[J]. Mater Lett,2002,55:241
- 10 Xie Xiaojun, Cheng Yonghong, Wang Hong, et al. Structural study of cubic pyrochlores based on quantum mechanical simulation[J]. Ceram Int,2008,34:689
- 11 Erik J O, George H B, Jennifer R, et al. A method for quantitative pyrite abundance in mine rock piles by powder X-ray diffraction and Rietveld refinement[J]. Appl Geochemistry,2007,22:2907
- 12 Frommert M, Zobrist C, Lahn L, et al. Texture measurement of grain-oriented electrical steels after secondary recrystallization[J]. J Magn Magn Mater,2008,320:657
- 13 Lee Ju-youn, Lim Hyun-kyu, Kim Do-hyung, et al. Effect of icosahedral phase particles on the texture evolution in Mg-Zn-Y alloys[J]. Mater Sci Eng A,2008,491:349
- 14 Chen Yang, Tian Ni, Zhao Gang, et al. Evolution of {001} <110> orientation and related lattice rotation of Al alloy 6111 during rolling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2007,17:523
- 15 Bunge H J. Texture analysis in materials science[M]. London: Butterworths,1982

(责任编辑 云 哲)

《材料导报》研究简报征稿

《材料导报》创刊于1987年,是中文核心期刊,中国科技论文统计源期刊(科技核心期刊),中国科学引文数据库来源期刊和CNKI期刊全文数据库收录期刊。

科学技术的飞速发展使研究成果产出的周期缩短,对快速及时发布科学研究新成果的需求也日益增强。为使科技工作者及其单位抢先获得科技成果的首发权和知识产权,本刊将特设一个新栏目——“研究简报”。此栏目以创新性和快速发布研究成果为特色,主要征集学术性强、具有创新思想的研究报道,以促进成果推广和学术交流。

一 投稿要求

- (1)研究简报是学术论文、科技报道的一种新形式,是对课题研究成果的快速报道,具有原创性和较强的学术性、创新性。
- (2)报道内容应为研究课题的最新阶段性或部分科研新成果或进展。
- (3)文稿应论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字通顺。
- (4)文稿格式与研究论文相同,字数一般不超过6000字。
- (5)文稿必须经过导师和课题组的严格讨论和审查,保证文稿的质量和原创性,投稿作者主要针对博士、教授及研究员等。稿件中需有第一作者简介、E-mail、电话、通讯地址等,以便联系。
- (6)研究课题必须为国家或省部级基金资助项目。
- (7)来稿一律不退,请自留底稿。

二 投稿及刊发

- (1)投稿时请邮寄2份打印稿到重庆市渝北区洪湖西路18号《材料导报》编辑部,并在信封上注明“特投研究简报栏目”,同时将稿件的电子版发送至 mat-rev@163.com。
- (2)投稿一经采用将在3个月内安排发表。
- (3)如有一稿多投、剽窃或抄袭行为者,一切后果由作者本人负责。

《材料导报》编辑部