

高强高导 Cu-Nb 微观复合材料热稳定性

梁 明, 王鹏飞, 徐晓燕, 焦高峰, 李成山, 张平祥

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 通过集束拉拔技术制备了高强高导 Cu-Nb 微观复合材料, 采用 X 射线衍射和扫描电镜等手段分析了不同热处理条件下材料晶体取向和界面结构的演变, 通过应力应变曲线和电导测试研究了不同热处理条件对材料强度和电导的影响规律, 结果表明: 700 °C 热处理就可促使形成 Cu、Nb 的再结晶结构, 由极塑变形所导致的区域化学势差异及原子扩散是影响 Cu/Nb 界面稳定性的关键因素; 而 700 °C 的中间热处理可以极大改善材料后续的加工塑性, 同时在一定后续形变量条件下仍可获得高强度性能, 而且通过低温调整热处理可改善材料导电性, 同时保持较高强度。

关键词: Cu-Nb; 高强度; 高电导; 热稳定性

中图法分类号: TG146.1⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0382-05

高强度高电导 Cu-Nb 微观复合材料是高场脉冲磁体的首选材料。美国洛斯阿拉莫斯高场磁体中心于 2012 年获得了 100.75 T 的高场脉冲磁体新纪录, 我国国家磁体中心也于近期达到的 90.6 T 的亚洲脉冲磁体新纪录^[1]。随着脉冲磁体技术的迅速发展, 磁体用导体材料, 即高强高导 Cu-Nb 材料也引起广泛关注。

Cu-Nb 微观复合材料主要通过多次的多芯集束复合加工获得, 集束加工的主要目的是促使内部 Nb 芯丝的纳米化和纤维化, 充分发挥材料的强化作用。材料经过多次复合的极塑性变形, 芯丝也经历了极大的加工应变, 在 Cu/Nb 界面位错由起初的位错堆积, 位错绕过, 位错切过等逐渐转变为位错环的形成^[2]。变形过程中界面密度、化学势和位错密度的变化都将决定材料的界面状态从而影响材料的稳定性^[3]。

在材料的加工过程中, 极塑性变形引起的加工硬化, 而提高塑性的热处理必将改变材料的界面状态, 从而决定材料的热稳定性。Sandim 研究了 Cu-15%Nb (质量分数) 复合材料发现, 当热处理温度升高到 800 °C 时, 球化的 Nb 芯丝表面逐渐转变为分层状的界面形态^[4]。Sharma 则认为, 大角度晶界的高扩散性可能导致芯丝的断裂^[5]。Hong 研究发现, Nb 芯丝的球化和分裂机制是 Cu-15%Nb 材料强度衰减的主要原因^[6]。本实验从中间热处理和最终调整热处理入手, 研究不同热处理条件下, Cu-Nb 材料界面演变, 材料强度电导性能变化规律, 获得材料热稳定性特征, 为材料工程化应用奠定基础。

1 实 验

采用纯度 99.9% 的 Tu₀ 无氧铜和纯铌作为原材料, 加工获得 Cu/Nb 单芯复合线材, 按照定尺截断, 将 85 根 Cu/Nb 单芯集束组装复合, 后经真空电子束封焊 (真空度 4.9×10^{-2} Pa), 热挤压 (挤压温度 750 °C) 以及冷拉伸加工获得一次多芯复合线材, 按照定尺截断, 重新进行 85 芯多芯集束复合, 并重复前面加工获得二次多芯复合线材。该集束复合加工共进行 4 次, 最终获得含有 $N=85^4=5.22 \times 10^7$ 根 Nb 芯的 Cu-18vol%Nb 微观复合材料^[7]。材料加工真应变 $\eta = 23.7$ 。不同热处理条件下, Cu/Nb 界面演变的研究可通过去除 Cu 基体后观察 Nb 芯丝表面的方式进行。具体步骤为, 热处理后采用 1:5 稀硝酸溶液缓慢腐蚀去除铜基体, 从而观察 Nb 芯丝表面, 即 Cu/Nb 界面的微观形貌变化。采用 JSM-6700 型扫描电镜观察 Nb 芯丝表面形貌, 采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析材料晶体取向变化, 2θ 范围为 30°~90°。在 Instron5800 拉伸机上进行拉伸实验, 采用标准四点引线法测试材料在 77 和 293 K 条件下电压与电流关系, 计算材料电阻率以及相对导电率。

2 结果与讨论

Cu-Nb 材料在特定温度条件下的界面能释放, 将会改变复合材料的微观结构与相关特性。研究表明, 经过多次的挤压和拉拔过程, Cu 基体形成 (111) 取向的丝

收稿日期: 2015-12-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51031002)

作者简介: 梁 明, 男, 1977 年生, 博士, 高工, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: mliang@c-nin.com

织构, Nb 芯中形成平行于拉伸轴向 $\langle 110 \rangle$ 的形变丝织构。热处理后, Cu-Nb 材料的晶面取向发生了相对变化, 如图 1 所示。相比加工态样品, 400 °C 后材料中 Cu 基体的 (111) 衍射峰强度明显下降, Nb 芯丝的 (110) 峰相对变化较小。经过 700 °C 处理后, Cu 的 (111) 峰又略有回升, Nb (110) 峰值也相对增加。分析认为, 峰值的变化与材料的再结晶密切相关。 η 大于 10 的大变形加工促使形成了大量位错网、形变孪晶和高晶界储能, 这将大幅降低 Cu 基体的回复和再结晶退火温度, 一般认为, 极塑性变形 Cu 在 350~380 °C 温度范围发生再结晶。因此, Cu 基体经过 400 °C 处理后发生了再结晶, 从而形成 Cu 的再结晶织构。对于面心立方 Cu 而言, 由挤压和拉拔过程产生 $\langle 111 \rangle$ 形变丝织构, 经过再结晶退火后, 根据再结晶的定向形核机制, 形核靠晶界弓出和亚晶界长大形成与形变基体相同的位相, 即 Cu 基体的 $\langle 111 \rangle$ 再结晶织构, 当温度升高到 700 °C 时, 基体晶粒定向长大促使 (111) 衍射峰略有增强。对于体心立方的 Nb 而言, 在 700 °C 发生再结晶过程, 生成与形变织构相同的 $\langle 111 \rangle$ 再结晶织构, 由于 Cu-Nb 材料中 Nb 含量较低(18vol%), 因此衍射峰变化不明显。

将 Cu-Nb 微观复合材料样品在真空条件下热处理, 然后随炉冷却, 腐蚀去除 Cu 基体后获得 Nb 芯丝, 在 SEM 下观察不同处理温度后的芯丝形貌, 如图 2 所示。经过 300 °C 处理后, 观察 Nb 芯丝纵面发现, Nb 芯丝以最小单元 85 芯亚组元成束分布, 纵面尺寸约为 110 nm,

部分芯丝表面出现连续状球状凸起, 尺寸小于 10 nm。随着温度升高, 表面凸起愈发明显, 在 500 °C 处理后, 部分 Nb 芯丝表面已经出现“球化”现象, 但仍有部分芯丝纵向相对平滑。经过 600 °C 保温, 85 芯亚结构中芯丝表面基本都出现凸起, 且部分芯丝经过球化过程已断裂成不连续分布的小节状。700 °C 处理后, 芯丝明显“球化”沿芯丝纵向形成不连续的竹节状结构, 并且通过原子间扩散相互连接。温度升高到 700 °C 以上时, 内部的 Nb 芯丝发生明显的断裂现象, 在晶粒中重新形成大角度晶界。分析认为, 在 700 °C 高温时, 由于 Nb 芯丝不同部位曲率不同所形成的化学势梯度将促使原子离开亚晶界, 而原子扩散后打破了原来的平衡, 需要

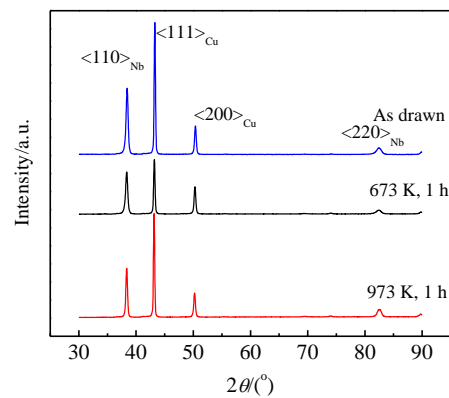


图 1 Cu-Nb 材料不同温度处理后横截面的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Cu-Nb microcomposites after HT

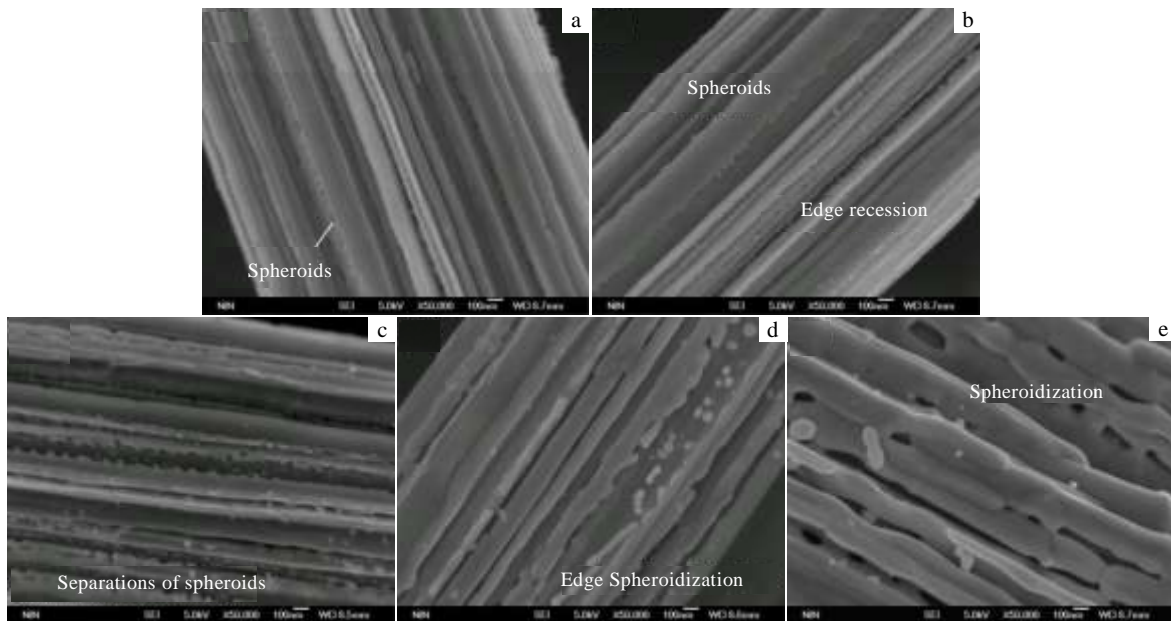


图 2 Cu-Nb 材料不同温度保温 1 h Nb 芯丝表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of samples after HT at different temperatures for 1 h: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, and (e) 700 °C

消耗更多的亚晶界来重新建立平衡，结果使得亚晶界处的热蚀沟加深，以至于晶界的分裂。在片层状 Nb 芯丝的横截面上，片层两端部分与中心部分存在较大曲率差，这将诱发中心的原子暂时向两端迁移，随着两个突出部分的长大并向中心靠拢，原子再从片层端部向中心位置扩散，最后完成柱状化演变。同时，按照表面能最小化原理，毛细管不稳定性导致微小轴对称扰动逐渐扩大，最终使 Nb 芯丝沿径向断开形成一系列球状粒子。这在 Cu-Fe、Cu-Cr 材料的相关研究中也得到了证实^[5]。

Nb 芯丝表面即界面结构演变表明，极塑变形带来界面能的攀升，位错亚结构的增加，化学势的差异，扩散驱动力的增强。因此，在低温处理时，高畸变能诱使 Nb 芯丝中晶粒发生再结晶，从而导致晶界在热蚀沟机制的作用下发生开裂。而且，Nb 芯丝的截面形状是影响芯丝热稳定性的关键，对于宽厚比较大的芯丝易于受到球化效应的影响的同时还会受到 Rayleigh 扰动机制的作用；对于圆柱状截面芯丝，则主要受到 Rayleigh 扰动的影响。

Cu-Nb 样品经 400 °C 不同保温时间处理的 Nb 芯丝

形貌变化，如图 3 所示。经过 3 h 保温后，Nb 芯丝表面球状粒子相对增多，热蚀沟现象较为明显；10 h 保温后，Nb 芯丝表面形貌略有变化，但芯丝边沿的球化未见加剧。由前面的界面扩散分析可知，当保温时间增加时，在 Cu/Nb 界面方向出现扰动起伏，由于曲面的化学势的驱动下导致 Nb 芯丝边沿球化，而在较低温度下，化学势驱动力较弱，芯丝表面结构相对稳定。经过 400 °C 长时间保温后，Nb 芯丝表面仍未发现芯丝横向断裂现象，表明，处理温度将明显改变化学势的驱动力，原子扩散程度，决定 Nb 的再结晶，促使芯丝的球化和柱状化以及芯丝劈裂等现象的出现。

Cu-Nb 材料在两次热处理间的拉拔总加工量较大 (RA>90%)，而且极塑性变形引起明显的加工硬化，需要引入中间热处理。图 4 为分别经过 400, 700 °C 保温 1 h 热处理后继续冷拉拔的样品在不同尺寸的室温和 77 K 条件下的强度与尺寸曲线。分析认为，在 400 °C 处理时，部分达到纳米级的铜层发生再结晶，基体中位错密度降低，导致位错强化和细晶强化效果减弱；此时 Nb 芯丝则保持不变，芯丝内部部分残余应力经过热处

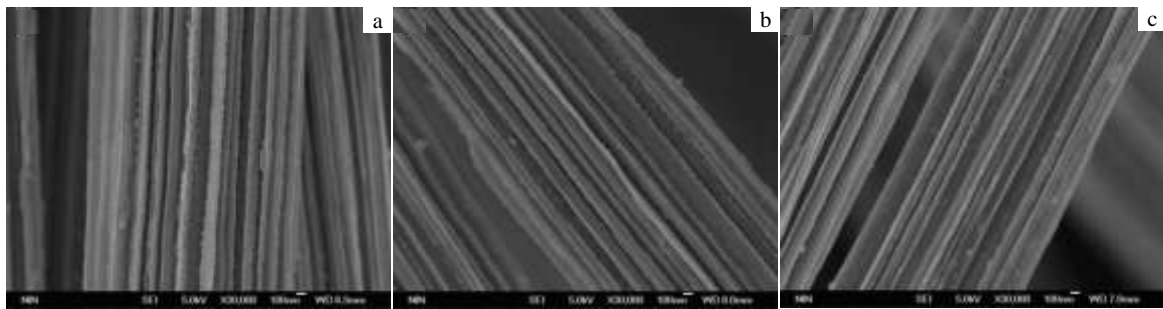


图 3 400 °C 不同保温时间 Nb 芯丝的形貌变化

Fig.3 SEM images of samples after HT at 400 °C for different time: (a) 3 h, (b) 5 h, and (c) 10 h

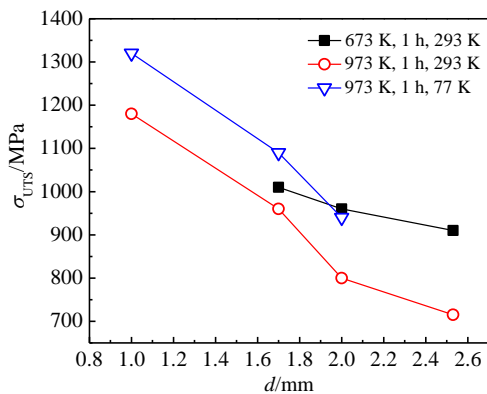


图 4 中间退火条件下材料抗拉强度随材料直径的变化曲线

Fig.4 Curves of σ_{UTS} vs. wire diameter *d* after intermediate annealing

理得以消除，样品具有较好塑性，利于后续冷拉拔加工。由前面分析可知，700 °C 退火将会引起 Nb 芯丝的再结晶，同时由于芯丝的断裂、球化和柱状化将会导致 Nb 纤维长径比的严重降低，这都严重影响材料的强度提升。然而，实验结果表明，经过 700 °C 处理后，样品在后续的拉拔加工中仍可获得较高的强度。分析认为，经过高温处理后，Nb 芯丝重新具备良好加工塑性，同时在界面强化的作用下，球化和柱状化 Nb 芯丝在后续的拉拔加工过程中能够进一步快速细化，芯丝与基体协调变形，芯丝尺寸大幅降低。在此条件下，形成单晶或准单晶芯丝通过位错环强化机制促使材料重新获得良好的力学性能。因此，经过中间退火的样品在室温和 77 K 条件下，随线材直径的逐步降低，芯丝尺寸完全纳米化，材料的强度则大幅提升。由样品在 77 K 的试

验结果看, 经过 700 °C 中间热处理后, 材料仍然可达到 1320 MPa 的高强度。

Cu-Nb 材料经过 300~700 °C 不同温度保温 1 h 后样品的应力应变曲线如图 5a 所示。由图可见, 室温条件下, Cu-Nb 材料具有较高的抗拉强度, 但塑性相对较差, 这主要归结于材料的高界面能以及高密度位错网的作用。300 °C 保温处理消除了材料内部的残余应力, 基体中的位错密度也相对降低, 导致材料强度的下降, 但材料保持了较好的塑性。经过 400 °C 基体的再结晶过程, 位错密度迅速减小, 导致位错亚结构和晶粒细化引起的强化效应降低。进一步升高退火温度到 500 °C 时, 再结晶进一步充分进行, 位错密度继续减少, 当温度升高到 700 °C 时, Nb 纤维断裂, 球化, 使 Cu-Nb 材料的强度持续下降。由于位错密度的降低, 致使 Cu-Nb 材料的塑性逐渐增大, 但强度下降明显。

由上面分析可知, 200~300 °C 的低温热处理有助于改善 Cu-Nb 材料的塑性同时保证材料具有较高的强度。图 5b 为经过 300 °C 保温 1 h 后, 不同材料直径的样品的抗拉强度变化关系。由图可见, 相比室温条件下, 300 °C 处理后不同直径材料的抗拉强度下降了 17%~20%, 但伸长率增加了 50%~60%。由于加工态 Cu-Nb 材料的塑性较差, 在脉冲磁体的绕制过程中, 可

能引起材料的断裂, 或在复合材料内部形成微裂纹, 影响到材料的正常服役。考虑到热处理的去应力退火可在保证材料相对强度的同时大幅提高材料的塑性, 而且适当的热处理过程有助于调整内部的位错密度, 从而提高材料的导电率。

Cu-Nb 材料经过不同温度处理后的样品的相对电导率与抗拉强度的关系如图 6 所示, 随着处理温度的提升, 材料的强度逐渐降低, 电导则快速提升。Cu-Nb 材料的电阻率受到界面和位错散射的作用。极塑变形过程中, Cu 基体发生动态回复和再结晶, 使位错密度保持在 $10^{11}/\text{cm}^2$ 范围内, 位错对材料电阻的贡献较小 (约在 $0.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) [8]。因此, 在热处理过程中, 由位错散射引起的电阻率变化不大。而界面散射在加热过程中却发生了较大变化。分析认为, 材料在 300 °C 处理时, 电阻率的降低主要是由于回复过程使位错散射电阻率和界面散射电阻率降低。一般认为, 由于材料热处理过程中晶体再结晶和晶粒长大, 材料电阻率相对下降。在 400 °C 保温时, Cu 基体的再结晶作用促使材料电导率增加, 随着温度的升高, 基体中的晶粒长大明显, 而晶界的减少降低了散射作用导致电导率进一步升高。与此同时, 当抗拉强度在 700~750 MPa 时, 电导率随抗拉强度的下降而相对增加, 对应于 Cu 基体的回复再结晶过程完成后的阶段。试验还表明, 材料的强度与电导存在相互制约的关系, 要求获得更高的强度必然要以牺牲材料的电导性能为代价。相对应地, Cu 基体的再结晶可明显降低基体中的位错密度, 降低基体中的晶界散射效果, 大幅提升以基体为主导的电导性能; 同时 400 °C 以下的热处理对 Nb 芯丝的表面结构无明显影响, 可保证较高的材料强度。因此, 选择低温热处理, 控制 Cu 基体的再结晶过程, 调整 Cu 基体中的位错密度, 晶界散射, 可实现材料强度与电导的最佳匹配, 以满足强磁场的高强度、高导电要求。

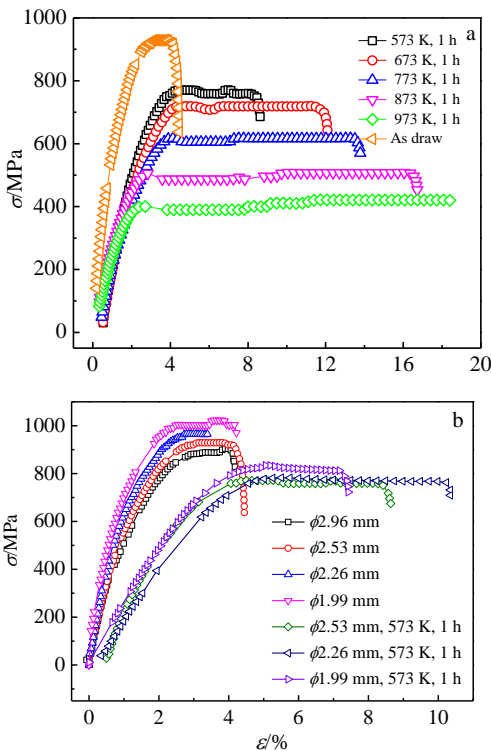


图 5 不同热处理条件 Cu-Nb 材料的应力应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of Cu-Nb HT after HT: (a) at different temperatures for 1 h and (b) at 300 °C for 1 h with different wire diameters

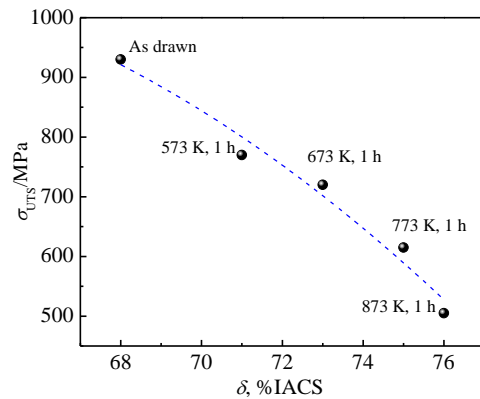


图 6 热处理后 Cu-Nb 材料强度随材料电导率的变化关系

Fig.6 σ_{UTS} vs. electrical conductivity δ of samples after HT

3 结 论

1) 经过 700 °C 的再结晶退火, Cu 基体和 Nb 芯形成再结晶组织, 取向与形变组织方向一致, 即形成 Cu 的〈111〉和 Nb 的〈110〉组织。

2) Nb 芯丝的截面形状是影响芯丝热稳定性的关键, 对于宽厚比较大的芯丝易于受到球化效应的影响的同时还会受到 Rayleigh 扰动机制的作用。700 °C 的中间热处理使 Nb 芯丝重新具备良好加工塑性, 同时在大塑性变形作用下, 球化和柱状化 Nb 芯丝逐渐形成均匀排布的纳米纤维, 促使材料重新获得良好的力学性能。

参考文献 References

- [1] Peng T, Jiang F, Sun Q Q, *et al. IEEE Trans Supercon*[J], 2014, 24(1): 4 300 604
- [2] Thilly L, Ludwig O, Veron M *et al. Phil Mag A*[J], 2002, 82: 925
- [3] Carpenter J S, Zheng S J, Zhang R F *et al. Phil Mag A*[J], 2013, 93: 718
- [4] Sandim M J R, Sandim H R Z, Shigue C Y *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16: 307
- [5] Sharma G, Ramanujan R V, Tiwari G P. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 875
- [6] Hong S I, Hill M A. *J Mater Sci*[J], 2002, 37: 1237
- [7] Liang Ming(梁明), Chen Zili(陈自力), Lu Yafeng(卢亚锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1774
- [8] Hong S I, Hill M A. *Acta Mater*[J], 1998, 46: 4111

Thermal Stability of High Strength and High Conductivity Cu-Nb Microcomposites

Liang Ming, Wang Pengfei, Xu Xiaoyan, Jiao Gaofeng, Li Chengshan, Zhang Pingxiang

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: High strength and high conductivity Cu-Nb microcomposites were fabricated by an accumulated bundling and drawing process. The crystal orientation and morphology of Cu-Nb materials under different HT conditions were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The change rules of strength and conductivity at different HT states were investigated by stress-strain and resistivity measurements. Results indicate that recrystallization textures are formed after HT at 700 °C. Chemical potential difference and atomic diffusion caused by severe plastic deformation are key factors of interface stability. And intermediate HT at 700 °C will be of great benefit to improve the mechanical properties of Cu-Nb microcomposites. It is believed that low temperature adjustment could improve the material plasticity and keep the material strength.

Key words: Cu-Nb; high strength; high conductivity; thermal stability

Corresponding author: Li Chengshan, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: csli@c-nin.com