

# Cu-Nb-C-Nb 多芯复合线材的制备及表征

王鹏飞<sup>1,2</sup>, 张平祥<sup>1,2</sup>, 梁明<sup>2</sup>, 金利华<sup>2</sup>, 徐晓燕<sup>2</sup>, 李成山<sup>2</sup>, 李金山<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 采用粉末套管工艺, 结合集束拉拔技术制备出了石墨烯包覆钨粉末增强 Cu-Nb 的多芯复合线材 (3#)、石墨烯未包覆钨粉末增强 Cu-Nb 多芯复合线材 (4#)、及纯钨粉增强 Cu-Nb 多芯复合线材 (5#) 3 种结构复合线材。通过优化热处理工艺发现, 线材在 750 °C/60 h 热处理后, 与线材的 Nb (110) 衍射峰强度相比加工态样品发生了明显的增强。微观结构及 EDS 能谱分析说明, 高温热处理有利于 Cu/Nb 界面之间的轻微扩散, 增加了界面的结合强度, 线材的塑性和韧性得到了明显改善。通过对 3 种线材微观结构、力学性能及电学性能的分析表明, 石墨烯包覆钨粉末的 Cu-Nb-C-Nb 线材导电性能优于其它 2 种线材。最后, 分析了 3 种不同线材的塑性变形机制及引起性能变化的微观机理。提出了进一步优化工艺, 为高强高导多元结构复合线材的制备开创了一种全新的方向。

**关键词:** 石墨烯包覆钨粉; 集束拉拔技术; 塑性变形机制; Cu-Nb-C-Nb 多芯复合线材

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)03-0936-05

高强高导复合材料是强脉冲磁体领域的一种关键材料<sup>[1]</sup>。通过设计合理的结构及优化工艺过程, 可获得优良的物理学性能。如西北有色金属研究院已经制备出的 Cu-Nb 多芯复合线材被应用于华中科技大学国家脉冲磁场中心的脉冲磁体导体材料, 产生了高达 90.6 T 的脉冲磁场, 打破了亚洲纪录, 仅次于美国和德国。高强高导铜基复合材料是集优良物理性能和力学性能为一身的有色金属材料, 其中形变铜基复合材料是高强高导铜合金的研究热点和发展方向之一, 如 Cu/Nb-Ag、Cu/Nb-Cu、Cu-Ag、Cu/Nb (卷绕法), 以及 Cu-C<sup>[2]</sup>等复合材料相继被研究和制备出来, 被广泛的用于高脉冲磁场导体材料、转换开关、电接触器、大电流传输导线及电磁武器等<sup>[3]</sup>。但是, 随着铜基复合材料应用领域的不断拓宽及其需求量的迅速增长, 对高强高导 Cu 基复合材料性能要求会越来越高。

目前, Cu-Nb 微观复合材料主要用于脉冲磁体的导体材料, 后续还会被广泛的应用于大电流传输导线及电磁武器等, 这对 Cu-Nb 复合线材的性能提出了更高的要求, 传统的 Cu-Nb 复合线材采用的是纳米钨纤维强化方式, 即通过多次复合获得连续纳米 Nb 纤维作为增强体。该方法制备的 Cu-Nb 复合线材已经接近理论的加工极限, 强度一般维持在 800~900 MPa 之间<sup>[4]</sup>。理论预测华中科大脉冲磁场中心要突破 100 T 脉冲磁场, 需要线材的强度在 1 GPa 以上。芯丝尺寸

进一步细化、Cu/Nb 接触面积增大, 或掺杂强度高, 是导电性强材料性能提高的必由之路。

本研究采用粉末套管工艺, 并结合集束拉拔技术成功制备出了石墨烯包覆钨粉末增强 Cu-Nb 多芯复合线材、石墨烯未包覆钨粉末增强 Cu-Nb 多芯复合线材、以及纯钨粉增强 Cu-Nb 多芯复合线材等 3 种复合线材, 对比分析了 3 种材料的微观组织及性能变化的微观机制, 为高强高导多元结构复合线材的制备开创了一种全新的方向。

## 1 实验

通过将一定质量比的石墨烯粉末、钨粉末均匀混合后, 先进行热包覆处理, 然后将混合粉末和一定质量的铜屑装入铜管中, 并结合集束拉拔技术, 3 次套铜管复合制备出石墨烯包覆钨粉增强 Cu-Nb 的 7<sup>3</sup> 芯复合线材、石墨烯未包覆钨粉增强 Cu-Nb 复合线材以及纯钨粉增强 Cu-Nb 复合线材, 其制备过程与包覆增强相同。具体工艺为: 石墨烯与钨粉按照质量比混合 (石墨烯:钨粉=1:50), 加入到乙醇和丙酮混合溶剂中 (乙醇:丙酮=1:0.2~1), 添加增粘剂, 采用电动搅拌充分搅拌 30 min 后, 形成氧化石墨烯包裹钨粉的胶体; 将胶体干燥去除多余溶剂后, 在真空环境下进行热处理还原, 得到石墨烯包裹的钨粉; 然后将混合粉末加入铜屑后缓慢装入到 Cu 管中, 进行塑性拉拔。结合集束

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51601151); 国家重大专项支持项目(2016YFA0401701); 陕西省自然科学基金项目(2017ZDJC-19)

作者简介: 王鹏飞, 男, 1981年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, E-mail: wpf\_chenxi@163.com

拉拔技术, 3次套管复合制备出3种复合线材, 最后将3种线材依次装入铌管后, 再装入到铜管中, 加工获得3种Cu-Nb-C-Nb多芯复合线材(编号依次为3#、4#、5#)。对线材的微观组织、力学性能及导电性能进行表征。图1为Cu-Nb-C-Nb复合线材及横截微观组织, 加工期间需要进行相应的退火处理。

利用日本JEOL公司生产的JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜对Cu-Nb-Cu复合线材微观结构进行表征; 采用Instron mode 5982电子拉伸机测定应力-应变曲线, 拉伸速度为2 mm/min; 采用四引线法并结合公式测试和计算线材在300 K的电阻率和电导曲线。

Sandim 等人<sup>[5]</sup>研究结果显示, Cu-Nb材料经过热处理后, 材料的微观结构发生了明显的变化, 特别是经过850 °C高温处理后, Cu基体和Nb芯丝都发生了不同程度的再结晶; 尤其当温度高达1050 °C时, Nb芯丝之间的传导路径得以恢复。由于芯丝为混合原始态粉末, 流动性差, 塑性变形不一致, 导致粉末与基体之间结合强度薄弱, 几乎处于分离状态, 线材塑性差, 呈脆性断裂。因此, 选择石墨烯包覆铌粉和铜粉装管粉体样品进行高温长时间保温处理实验。图2为Cu-Nb-C-Nb单芯复合体的XRD图谱。由图2可知, 相比加工态样品, 高温处理后, Nb(110)衍射峰强度明显增强, 说明高温处理下, 晶粒发生了明显的回复、再结晶, 使得晶界和晶粒发生了转动, 从而改变了取向关系, 线材塑性、韧性、强度得到了改善, 这与文献<sup>[6]</sup>报道的结果一致。

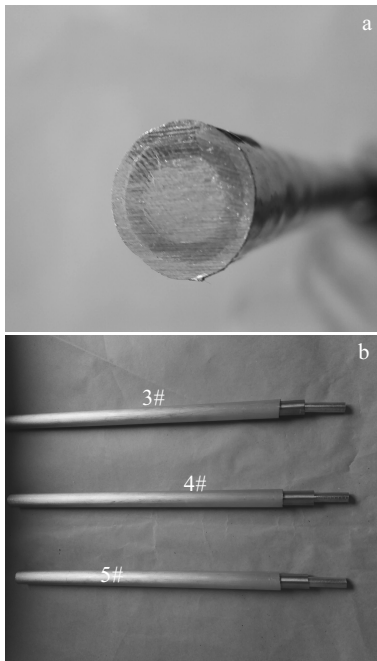


图1 Cu-Nb-C-Nb复合体照片

Fig.1 Cross section (a) and longitudinal section (b) of the Cu-Nb-C-Nb composite with multi-filaments

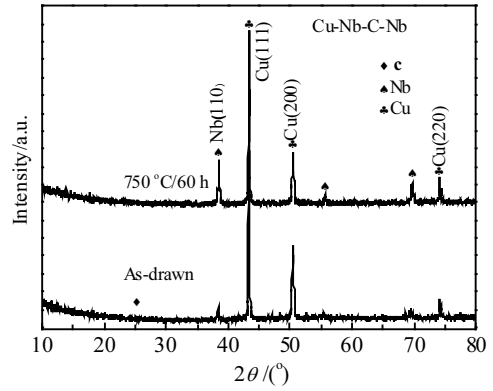


图2 Cu-Nb-C-Nb单芯复合体的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of Cu-Nb-C-Nb single core composites

图3为样品的SEM照片及EDS元素线扫描。由图3更直观发现, 高温长时间保温处理后, 3#样品界面两侧发生了轻微的扩散, 界面界限不是很清楚, 5#样品没有发生界面扩散, 界面两侧较为清晰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

图4为3#、4#、5#样品的横截面XRD图谱。由图可以看出, Cu和Nb的主要特征峰很明显, 没有其它第二相存在, C峰不是很明显, 由于添加的石墨烯粉末太少, 同时粉末的不均匀分布, 导致加工中石墨烯粉末的流失, C峰很弱, 这与EDS能谱分析的结果一致。另外(110)<sub>Nb</sub>衍射峰的强度逐渐减弱, 3#样品的峰织构锐利, 强度较高, 但Cu(111)和Cu(220)衍射峰的强度却在逐渐增大, 说明石墨烯包覆铌粉的3#样品的晶粒细化明显, 结晶性能好, 取向性优于其它2种样品, 认为石墨烯包覆铌粉后, 冷加工的变形增大了石墨烯和铌粉的比表面积, 完整性、变形协调一致, 避免粉末的各自流动性差, 变形不一致, 从而导致芯丝粉末不均匀<sup>[7]</sup>。Deng等<sup>[6]</sup>采用EBSD技术对不同尺寸铌芯丝数Cu/Nb复合线材的径向织构进行了表征。结果表明, 复合线材在拉拔过程中, 各层织构存在差异, 织构种类由表及里减少, 且主要向平行于拉拔方向的<111>丝织构聚集, 变形量大的线材内部织构更集中于<111>织构组分, 易形成纳米Nb纤维组织。但对4#、5#复合材料来讲, 粉末之间流动性差异大, 变形不一致, 导致芯丝分布不均匀, 另外由于铜铌之间的晶格不匹配, Nb粉末与铜基体之间很难结合形成界面, 只是加工过程中简单的机械结合, 界面结合强度弱。

### 2.2 微观结构分析

图5为不同掺杂形式样品的纵截面SEM照片。由

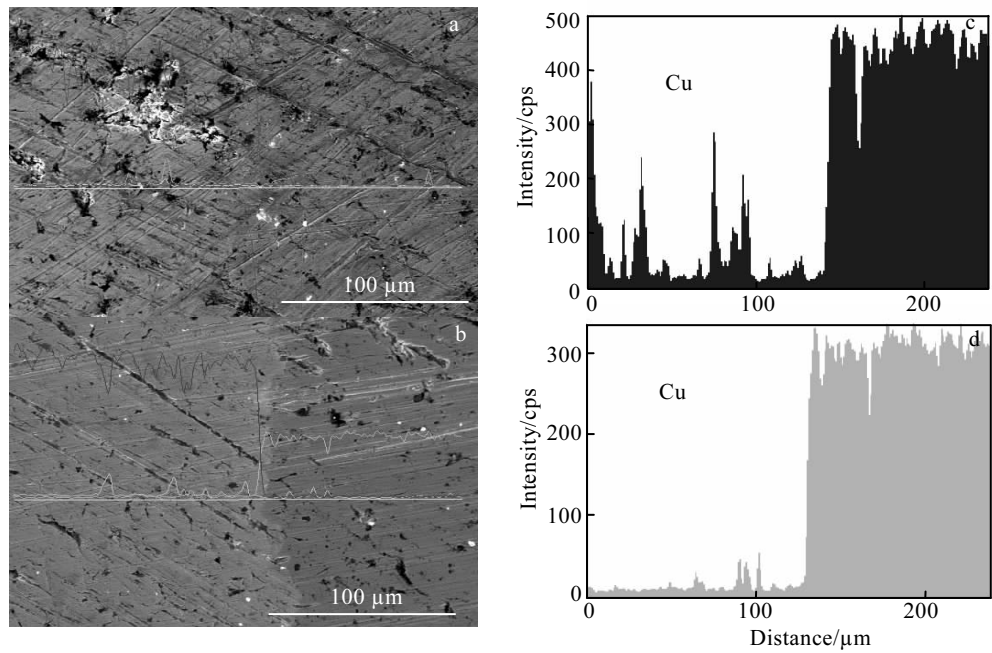


图 3 样品的 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.3 SEM images (a, b) and EDS element line scanning (c, d) of samples: (a, c) 3# and (b, d) 5#

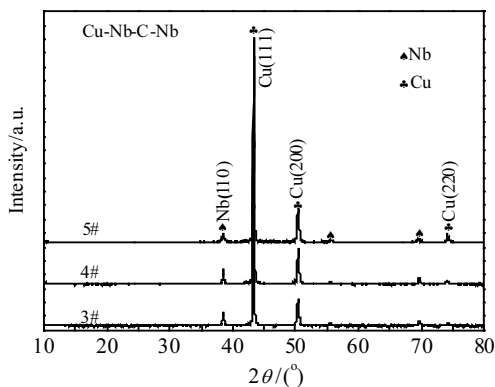


图 4 3#、4#、5#样品横截面的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-drawn and annealed samples in vacuum

图 5 可以看出, 3#样品相比 4#、5#样品, 在纵截面方向, 芯丝排列较为规则, 芯丝尺寸分布较为均匀, 芯丝表面平整度高, 没有出现大量的气孔、裂纹等缺陷, 4#样品芯丝分布也较规则, 但芯丝表面出现了少量不均匀分布的空洞, 如图中红色圆圈所示, 另外 5#样品芯丝排列已开始趋向不规则排列, 芯丝表面已经大面积出现不平整, 如裂纹、位错等, 这与在塑形加工过程中 5#线材极易断裂一致。

由于粉末的流动性差, 铌粉和石墨烯相互之间也不成相, 特别是铌粉是体心立方, 滑移面少, 在塑性加工过程中, 粉末芯丝和基体之间的变形不一致、不

同步, 部分粉体受挤压后溢出, 整个芯丝分布不均匀, 形貌不规则<sup>[8,9]</sup>。在没有高温长时间保温处理前, 线材塑性差、成脆性断裂, 多次复合后部分芯丝出现断裂, 界面结合力较弱, 也没有出现扩散层, 线材表面出现裂纹和微型空洞, 表面质量较差, 线材纵向分布不均匀, 芯丝呈不连续断裂状, 即一节、一节。3#样品铌粉经过石墨烯粉末包覆后, 其比表面积和活性得到了增强, 由于石墨烯粉末优良的塑性、韧性, 基体、粉体之间的塑性变形逐步得到协调一致、同步。

### 2.3 应力-应变分析

图 6 为室温条件下 3#、4#、5#样品的应力-应变曲线。可以看出整个变形过程符合铜基复合材料的塑性变形机制。从线材断裂处明显观察到 3#、4#、5#样品断裂芯丝变形不规则, 扭曲严重, 芯丝与基体之间的结合也不是很好, 粉末硬化非常明显, 即“钙化态”, 5#样品最明显, 但相比未高温热处理的样品, 芯丝的塑性, 韧性得到了很大的提高。由图可以看出 3#样品的力学性能优于 4#、5#样品, 强度较高、塑性好, 4#样品的力学性能优于 5#样品的, 说明掺杂石墨烯有助于提高 Cu/Nb 复合线材的力学性能, 石墨烯不同形式掺杂对线材的力学性能影响也不同。

由图 6 可以明显看出, 曲线上有明显的屈服点, 符合体心立方晶体的应变硬化特点。因此, Cu-Nb-C-Nb 复合线应力-应变曲线可划分为 3 个区。这 3 个区是: I - 弹性变形区, 应力应变成直线关系 (符合虎克定律), 即复合线发生弹性变形阶段; II - 过渡区,

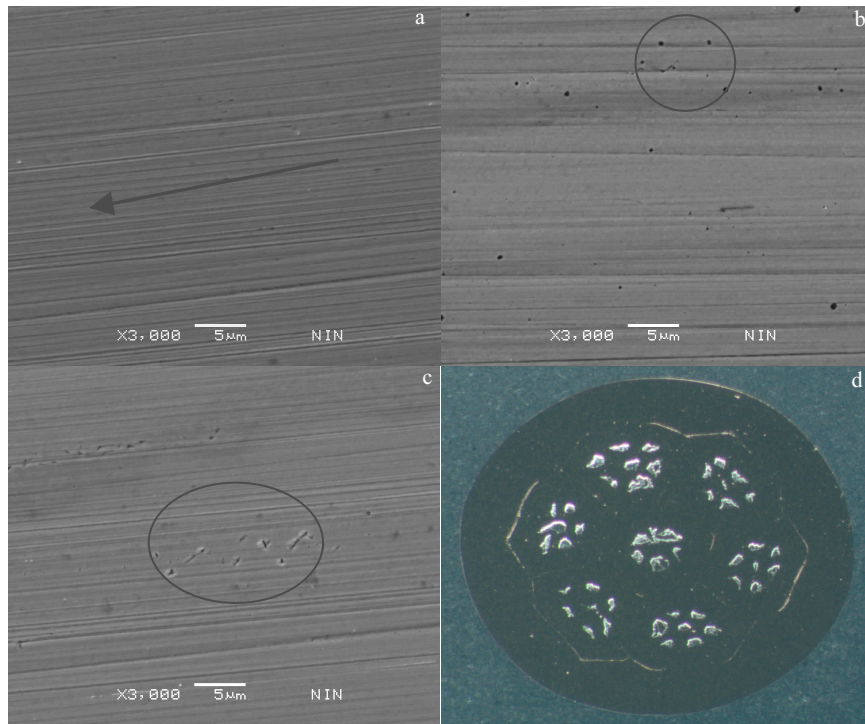


图 5 Cu-Nb-C-Nb 的微观结构 SEM 照片

Fig.5 Microstructures of Cu-Nb-C-Nb: (a) 3#, (b) 4#, (c) 5#, and (d) cross section

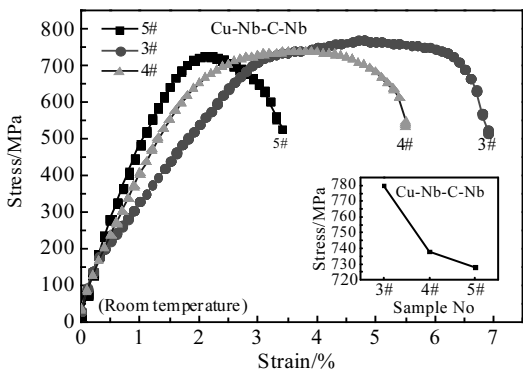


图 6 3#、4#、5#样品的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of 3#, 4#, 5# samples

硬化速率不断减小; III-抛物线硬化区, 此时应力  $\sigma$  正比于  $\epsilon^{1/2}$ , 硬化速率不断减小。由于粉体和基体是弱机械结合, 也不成相, 线材发生断裂后, 芯丝和粉体完全处于脱离状态, 说明它们之间的结合力较弱。文献报道<sup>[10]</sup>石墨烯是由碳原子构成的只有一层原子厚度的二维晶体, 是目前发现的最薄、强度最大、导电导热性能最强的一种新型纳米材料, 其断裂强度比最好的钢材还要高 200 倍。同时它又有很好的弹性, 拉伸幅度能达到自身尺寸的 20%。石墨烯包覆铌粉后, 其均匀性变好, 混合粉末变形一致, 很大程度体现出了石墨烯的特性, 4#样品虽

然也掺杂了石墨烯粉末, 由于石墨烯和铌粉是独立的, 相互之间变形差异大, 导致线材均匀性差, 没有发挥出石墨烯优异的特点, 5#样品只有铌粉, 与铜基体之间结合强度弱、强度低, 塑性最差。

### 2.4 导电性能

采用四引线法分别测试了 3#、4#、5#样品 ( $\Phi 4.68$  mm) 的电阻, 根据公式计算了电导, 如表 1 所示。可以看出, 电导和强度呈正比关系, 这与传统 Cu-Nb 材料强度降低, 电导必然升高有所不同<sup>[11]</sup>。Pantsyrnyi<sup>[12]</sup>给出了 Cu-Nb 复合材料的电阻率计算公式, 其  $\rho_{dis}$  是材料内部位错散射引起的,  $\rho_{int}$  是界面散射引起的, 还有其它因素就不一一列举了。对 Cu-Nb 复合材料, 材料的电阻率主要归因于其内部的位错散射和界面散射, 随着加工真应变的不断增大, Cu 基体和 Nb 芯丝尺寸逐渐减小, 晶粒细化明显, 各种缺陷、高密度位错增加, 同时产生了大量的相界面, 对电子的散射加

表 1 不同 Cu+Nb+C 样品的强度和电导性能参数

Table 1 Strength and conductivity parameters of different Cu+Nb+C samples

Sample No.	Strength/MPa	Conductivity/%IACS
3#	770	64
4#	740	52
5#	728	47

剧。因此,强度提高,电导降低<sup>[13]</sup>。本研究 Cu-Nb-C-Nb 这种结构的优化,说明掺杂石墨烯不仅能提高线材的力学性能,同时能提高其电导性能。另外掺杂方式不同,对其电导的影响也不同,解决了强度和电导不能同时提高的矛盾。文献[14]分析认为石墨烯的加入,相应地减少了位错及界面的散射,再加上石墨烯本身导电性强的特点,线材的电导得到了提高,至于电导整体上不高的原因,首先可能是铌含量较高,另外长线中粉末的不均性,流动性差,使得粉末流失,石墨烯的含量降低,分布不均匀,但 3#样品相比 4#样品其均匀性较好,因此电导较高。

### 3 结 论

1) 750 °C/60 h 热处理后,线材的 Nb (110)衍射峰强度相比加工态样品发生了明显的增强。

2) 3#样品,即石墨烯包覆铌粉末后,线材的加工塑性、韧性好于 4#, 5#线材,尤其是导电性明显优于其它 2 种结构线材。

3) 由于粉末的流动性差,变形不一致,也没有形成很好的界面,导致芯丝分布、排列不均匀,芯丝表面出现大量的缺陷,强度不高。

4) 总体上石墨烯有助于提高线材的力学和电学性能,石墨烯的润滑特性在线材变形过程中,起到了很重要的协调作用,抑制了线材在加工过程的断芯现象。下一步实验在提高石墨烯掺杂比的基础上,进一步优化热处理工艺,设计线材挤压工艺,使芯丝更均匀,进一步细化,使线材充分发挥出石墨烯的优异特性。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Pengfei(王鹏飞), Liang Ming(梁明), Xu Xiaoyan(徐晓燕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 918
- [2] Yao G C, Mei Q S, Li J Y *et al. Materials and Design*[J], 2016, 110: 124
- [3] Xu X Y, Lu Y F, Liang M *et al. Materials Science Forum*[J], 2013, 745: 163
- [4] Xu X Y, Lu Y F, Liang M *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2012, 22(3): 6 002 004
- [5] Sandim M J R, Sandim H R Z, Bernardi H H *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2005, 18(1): 35
- [6] Deng L P, Han K, Wang B S *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 101(5): 181
- [7] Lei R S, Wang M P, Wang H P *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 118: 324
- [8] Fogagnolo J B, Adilson V. *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 297: 34
- [9] Costa F A D, Melchioris G, Gomes U U *et al. Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2015, 51: 207
- [10] Zhou W Y, Yi M Z, Peng K *et al. Materials Letters*[J], 2015, 145: 264
- [11] Botcharova E, Freudenberger J, Gaganov A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 416: 261
- [12] Pantisyrnyi V I. *IEEE Trans Appl Superconduct*[J], 2002, 12(1): 1189
- [13] Lei R S, Wang M P, Wang H P *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 118: 324
- [14] Guo M X, Wang F, Yi L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 657: 197

## Preparation and Characterization of Cu-Nb-C-Nb Multi-core Composite Wires

Wang Pengfei<sup>1,2</sup>, Zhang Pingxiang<sup>1,2</sup>, Liang Ming<sup>2</sup>, Jin Lihua<sup>2</sup>, Xu Xiaoyan<sup>2</sup>, Li Chengshan<sup>2</sup>, Li Jinshan<sup>1</sup>

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

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

**Abstract:** Three kinds of multi-core composite wires were prepared by powder casting technology combined with bundling and drawing process, including graphene-coated niobium powder reinforced Cu-Nb (3#), grapheme and niobium powder reinforced Cu-Nb (4#), and pure niobium powder reinforced Cu-Nb (5#). It is found that the intensity of Nb (110) diffraction peak is obviously enhanced after 750 °C/60 h heat treatment. The analyses on the microstructure and energy spectrum (EDS) show that the high temperature heat treatment is favorable for the slight diffusion between the Cu/Nb interface, increasing the bonding strength of interface; plasticity and toughness are also improved greatly. The results show that the conductivity of Cu-Nb-C-Nb wire with graphene-coated niobium powder is better than that of the other two kinds of wires. Finally, plastic deformation mechanism and micro-mechanism of performance change of the three different materials were analyzed. An idea of further optimization of the process is put forward, which opens up a new direction for the preparation of high strength and high conductivity multi-element composite wires.

**Key words:** graphene coated niobium powder; bundling and drawing process; plastic deformation mechanism; Cu-Nb-C-Nb multi-core composite wire

Corresponding author: Zhang Pingxiang, Ph. D., Professor, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: pxzhang@c-nin.com