

石墨烯掺杂对 Cu-Nb 复合线材 微观结构及性能的影响

王鹏飞^{1,2}, 梁明², 徐晓燕², 金利华², 冯建情², 李成山², 李金山¹, 张平祥^{1,2}

(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, 结合集束拉拔技术成功制备出了石墨烯包覆钨粉增强 Cu-Nb 的 7 芯复合线材及纯钨粉增强 Cu-Nb 的 7 芯复合线材。通过优化热处理工艺, 线材在塑性变形过程中的断芯现象得到了明显的改善, 尤其是石墨烯包覆钨粉增强 Cu-Nb 复合线材, 其芯丝分布较为规则和均匀, 协调变形能力较好。通过对不同尺寸 ($\Phi 2.49$ mm、 $\Phi 2.29$ mm、 $\Phi 2.02$ mm、 $\Phi 1.84$ mm) 的 2 种线材的微观结构、力学性能及电学性能的分析, 结果表明, 相比同尺寸条件下纯钨粉增强 Cu-Nb 线材, 石墨烯包覆钨粉增强 Cu-Nb 线材的力学性能虽然仅提高了几十个 MPa, 但其导电性明显增强, 接近 10%IACS, 最后分析了 2 种不同尺寸线材的塑性变形机制及引起线材性能变化的微观机理。

关键词: 石墨烯掺杂; Cu-Nb 复合线材; 导电机理; 力学性能

中图分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2630-05

铜基复合材料由于其兼备高强度, 高电导, 因此成为强磁场领域磁体绕组材料的一种关键核心材料^[1]。通过设计合理的结构及优化工艺, 材料可获得优良的物理学性能。国内如西北有色金属研究院已经成功制备出的 Cu-Nb 多芯复合线材, 工艺稳定, 性能优异, 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, 仅次于美国和德国, 而且成本更低。目前开发出的铜基复合材料很多, 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^[2]等, 被广泛地用于强磁场导体材料、转换开关、电接触器、大电流传输导线及电磁武器等^[3]。但随着强磁场领域技术的不断创新和升级及应用领域的拓展, 铜基复合材料的性能已经无法满足实际的应用。

目前 Cu-Nb 微观复合材料主要用于脉冲磁体的导体材料, 后续还会被广泛地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 800~1000 MPa 之间^[4]。

理论预测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^[5]。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%, 另外电阻率比铜或银更低, 为世上电阻率最小的材料, 被人们称为“黑金”, 是“新材料之王”^[6]。本研究把石墨烯粉引入 Cu-Nb 复合材料, 采用粉末套管工艺, 同时优化热处理工艺, 结合集束拉拔技术成功制备出了石墨烯包覆钨粉增强 Cu-Nb 复合线材(8#)、纯钨粉增强 Cu-Nb 多芯复合线材(9#), 并对比分析了不同尺寸 2 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, 通过玛瑙研磨, 达到适合装管的粒度, 然后将混合粉末装入铜管中, 进行高温热处理, 并结合集束拉拔技术, 套铜管复合制备出石墨烯包覆钨粉增强 Cu-Nb 的 7 芯复合线材。纯钨粉增强 Cu-Nb 的 7 芯复合线材制备过程与包覆增强相同。具体实验过程是:

收稿日期: 2018-08-25

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

作者简介: 王鹏飞, 男, 1981 年生, 博士生, 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072, E-mail: wpf_chenxi@163.com

石墨烯与铌粉按照质量分数比混合(石墨烯:铌粉=2 g:50 g), 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 30 min 后, 形成氧化石墨烯包裹铌粉的胶体; 将胶体干燥去除多余溶剂后, 接着在 400~500 °C 真空环境下保温 3 h, 进行包覆粉末热处理, 得到石墨烯包覆的铌粉(见图 1a); 然后将混合粉末缓慢装入到 Cu 管中, 压实, 两端封闭, 塑性加工 1~2 两个模具后, 装入到石英玻璃管中(见图 1b), 封闭两端, 接着置入到真空炉中, 采用 950 °C/4 h 的优化热处理工艺进行热处理。结合集束拉拔技术, 套管复合制备出单芯复合线材, 最后将 7 根六方两种线材依次再装入到铜管中, 加工获得 Cu-Nb 的 7 芯复合线材(编号依次为 8#, 9#)。对线材的微观组织、力学性能及导电性能进行表征。图 1c 为石墨烯粉掺杂增强 Cu-Nb 的 7 芯复合线材(8#)的横截微观组织图, 图 1d 为纯铌粉增强 Cu-Nb 的 7 芯复合线材(9#)的横截微观组织图, 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 型号场发射扫描电子显微镜对 Cu-Nb 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

式测试和计算了线材在 300 K 的电阻率和电导曲线。

由图 1c, 图 1d 可以更直观地看出, 石墨烯掺杂后, 线材芯丝分布较规则、均匀, 而且变形能力好, 未掺杂石墨烯样品, 芯丝发生严重异形化, 分布极不规则。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 2 为 Cu-Nb 线材用硝酸溶掉铜基体后的 SEM 图片。由图 2a 和图 2c 进行对比可以看出, 在 8# 掺杂石墨烯的样品里, 观测到了石墨烯的存在。由于芯丝受到巨大的应力变形后, 石墨烯的形态也发生了变化, 像薄薄的树叶不规则地分散在芯丝粉体中, 如图片中红色标注, 呈现几个微米, 形态不规则, 分布不均匀; 经过复合后, 完整的石墨烯薄层发生了破裂, 分布更加不均匀, 形态更加不规则, 发生了团聚, 堆积现象。在 9# 未掺杂石墨烯样品, 其芯丝受巨大塑性变形后, 团聚、硬化现象越来越严重, 芯丝发生严重的“钙化”形态, 如大片层的岩石, 尺寸不均匀。图 2b 和图 2d 是样品背散射电子图片, 可以看出, 红色标注出的黑色物质为石墨烯, 分布不均匀, 团聚现象严重。

由于粉末的流动性差, 导致和铜基体之间的变形

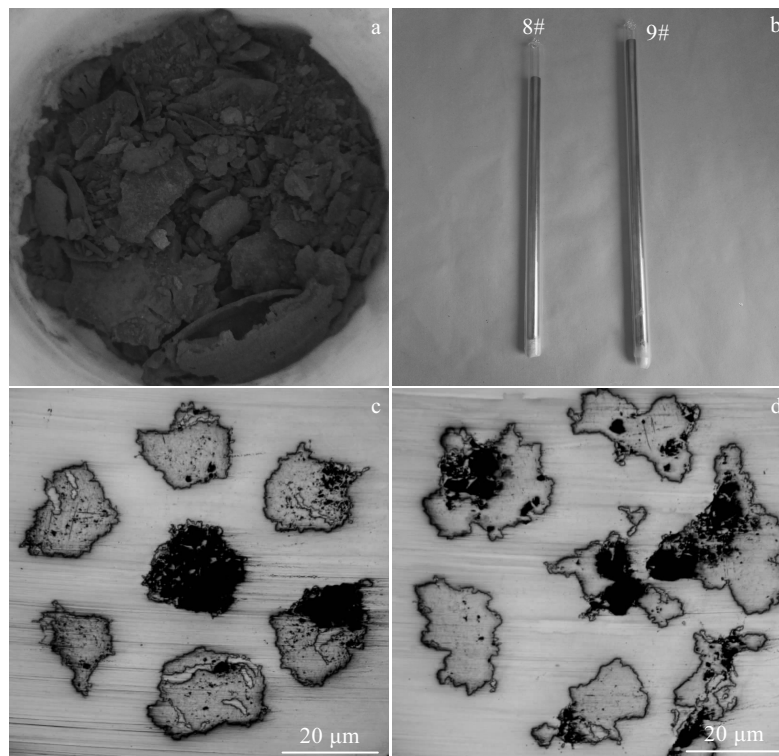


图 1 石墨烯包覆铌粉, 石英管中的 8#、9# 样品以及 8# 和 9# 样品的微观结构

Fig.1 Graphene coated niobium powder (a), 8# and 9# sample in the Quartz tube (b), microstructures of 8# sample (c) and 9# sample (d)

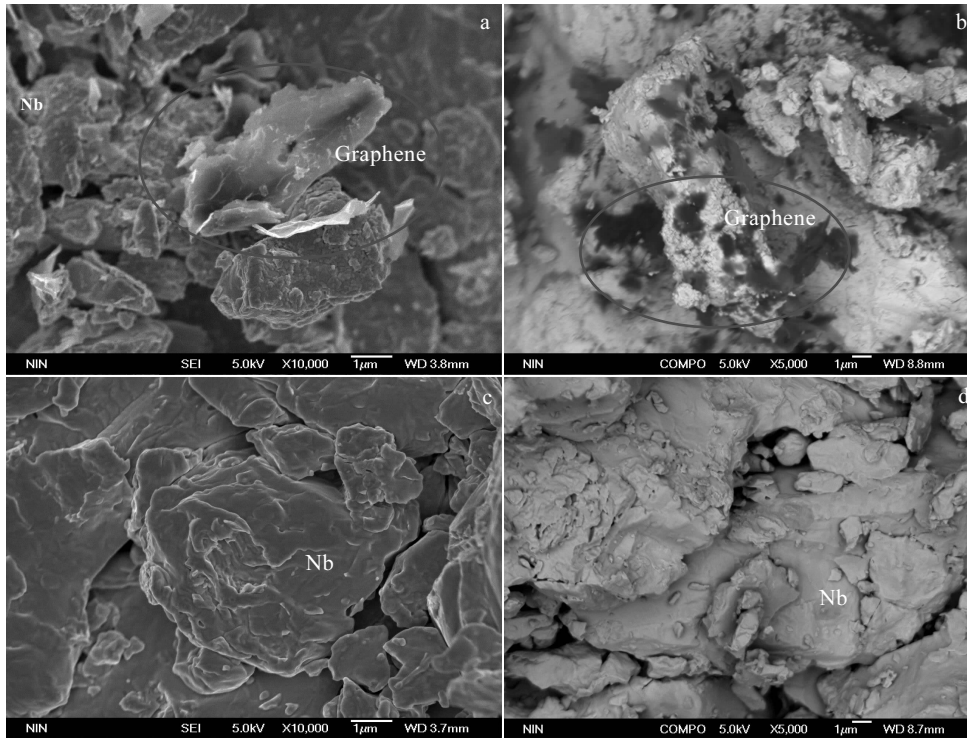


图 2 8#和 9#样品的微观结构

Fig.2 SEM images (a, c) and back-scattered electron images (b, d) of 8# sample (a, b) and 9# sample (c, d)

不协调、不同步，另外铌属于体心立方，其晶体滑移面相对面心立方较少^[7]，因此在塑性变形过程中，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。文献[8]报道高温热处理有利于 Cu/C 界面的结合和扩散，能够提高材料的韧塑性，避免线材出现断裂，并增强界面结合力。8#样品的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。由于石墨烯材料优良的塑性、润滑等特性，使得基体、粉体之间的塑性变形逐步得到协调一致、同步，相比纯铌增强 Cu-Nb 线材，其塑性得到了明显的改善。

2.2 力学性能分析

图 3 为室温条件下 8#、9#样品的强度随尺寸变化曲线，可以看出在整个塑性变形过程中，对于 8#样品，强度随尺寸变化不大，9#样品在 $\Phi 2.5$ mm 时，强度较低，其它 3 个尺寸的强度比较接近。这是因为 9#样品在塑性加工到 $\Phi 2.5$ mm 的过程中，线材曾发生断裂，可能是线材在某一位置处有缺陷导致。从线材断裂处可以明显观察到 8#、9#样品断裂口的不同，9#样品扭曲严重，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”，且线材在加工过程中，表面最早出现节点，鼓包，易断芯，从图 1 的芯丝分布

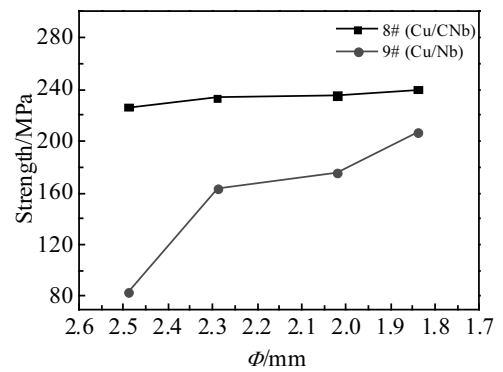


图 3 8#、9#样品的强度与尺寸的关系曲线

Fig.3 Relationship curves of strength and size for 8# and 9# samples

图也可以反映出来。这充分说明石墨烯掺杂的 Cu-Nb 线材，尽管在塑性变形中分布不均匀，但是石墨烯协调了芯丝和铜基体之间的变形，克服了铌粉与铜基体之间很难协调变形的难点，从而使得掺杂石墨烯后，Cu-Nb 复合线材的断芯现象得到了很好的改善。尽管相比同尺寸纯铌粉掺杂线材，其力学性能提高幅度不大，仅为几十个 MPa，但是掺杂石墨烯后，线材力学

性能整体上有提高。力学性能提高幅度不大,可能与石墨烯的不均分布,尺寸还不够小,以及石墨烯的破裂不完整有关。

众所周知,铌、碳及铜之间不易形成界面,在高温热处理下,也不合成第二相,它们之间的扩散更是微乎其微。文献[9]报道采用机械合金方法制备的 Cu-Nb 材料,通过研磨可以产生位错缺陷,形成小于 5 nm 的碎片或亚晶粒,有利于形成完全的 Cu-Nb 固溶体,通过 Johnson-Mehl-Avrami 方程分析, Nb 原子进入 Cu 的扩散速度是非常缓慢的。另外 Yao^[2]等将石墨烯粉末和铜箔叠加,通过辊压技术制备出 Cu/C 复合材料,循环次数为 30 次,与同条件下纯铜相比,其硬度为纯铜的 3.3 倍。因此,实现 Cu/C 界面的结合及石墨烯的均匀分布是提高线材性能的关键。

2.3 导电性能

采用四引线方法^[10]分别测试了 8#、9#不同尺寸样品的室温电阻,并根据电阻率公式计算出了样品的电导,如图 4 所示。可以看出,随着样品尺寸的不断减小,2 种样品的电导都逐渐降低,但 8#样品相比 9#样品,其电导随尺寸降低缓慢。

Pantsyrnyi^[11]给出了 Cu-Nb 复合材料的电阻率公式,影响其导电性的主要因素为位错和界面的散射等。对 Cu-Nb 复合材料,材料的电阻率主要归因于其内部的位错和界面对电子的散射。随着应力和应变的不断增大,Cu 基体和 Nb 芯丝尺寸逐渐减小,芯丝细化明显,各种缺陷,高密度的位错逐渐增加,同时产生了大量的界面,对电子的散射程度加剧,因此材料的导电性降低。表 1 定量描述了尺寸效应下 8#和 9#样品的力学和电学性能参数,结果表明掺杂石墨烯后线材的力学性能和导电性能都有所提高,尤其是材料的导电性能明显提高,接近 10%IACS。文献[12]分析认为石

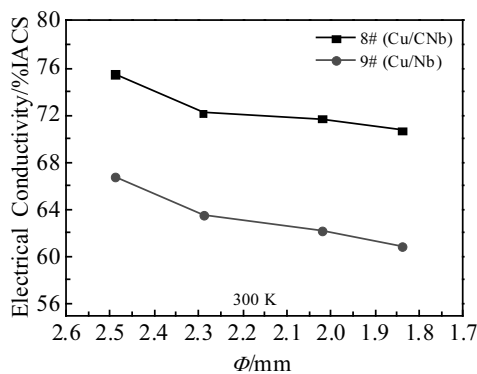


图 4 8#、9#样品的电导与尺寸的关系曲线

Fig.4 Relationship curves of electrical conductivity and size for 8# and 9# samples

表 1 不同尺寸 8#、9#样品的强度和电导性能参数
Table 1 Strength and conductivity parameters of 8#, 9# samples with different sizes Φ

Φ /mm	Strength/MPa		Conductivity/%IACS	
	8#	9#	8#	9#
2.49	226.525	103.339	75.5	66.8
2.29	233.468	163.067	72.2	63.5
2.02	235.527	175.654	71.7	62.2
1.84	239.717	206.481	70.7	60.9

墨烯包覆铌粉后,由于石墨烯自身优良的特性,在塑形变形中,协调了粉体和基体之间的变形,使得线材变形均匀、同步,同时相应抑制了芯丝的断裂,增加了芯丝的完整和连续性,从而线材的导电性得到了很大提高。至于线材电导整体上不高的原因,可能铌含量较高,长线中粉末的流动性较差,导致石墨烯的含量降低,分布不均匀。但总的来说,掺杂石墨烯能改善 Cu-Nb 材料的性能,尤其是导电性能。

3 结 论

1) 相比未掺杂石墨烯样品,掺杂石墨烯的样品的芯丝分布较为规则和均匀,协调变形好,减少了芯丝的断裂。

2) 石墨烯包覆铌粉后的线材的加工塑性、韧性均好于未掺杂石墨烯样品,尤其是导电性明显提高,接近 10%IACS。

3) 由于粉末的流动性差,和基体很难协调变形,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,力学性能不高。

4) 石墨烯掺杂对线材的电学性能影响较为明显,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基体和芯丝的变形作用,减少了线材在加工过程的断芯现象,但是石墨烯的分布不均匀导致线材整体性能不高。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,以便使芯丝更均匀,更好地发挥出石墨烯的高强度高导特性。

参考文献 References

- [1] Liang Ming(梁明), Xu Xiaoyan(徐晓燕), Wang Pengfei(王鹏飞) et al. *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 699
- [2] Yao G C, Mei Q S, Li J Y et al. *Materials and Design*[J], 2016, 110: 124
- [3] Liang Ming(梁明), Li Chengshan(李成山). *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 382
- [4] Xu X Y, Lu Y F, Liang M et al. *IEEE Transactions on Applied*

- Superconductivity*[J], 2012, 22(3): 6 002 004
- [5] Wu Kai, Zhang Jinyu, Wang Yaqiang *et al. Materials Letters* [J], 2017, 206: 44
- [6] Ran Liping, Peng Ke, Yi Maozhong *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(13): 2076
- [7] Deng Liping, Han Ke, Wang Bingshu *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 101: 181
- [8] Yin Jian, Zhang Hongbo, Tan Cui *et al. Wear*[J], 2014, 312(1-2): 91
- [9] Lei Ruoshan, Wang Mingpu, Wang Huanping *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 118: 324
- [10] Liang Ming(梁明), Xu Xiaoyan(徐晓燕), Wang Pengfei(王鹏飞) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1288
- [11] Pantsyrnyi V I. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2002, 12(1): 1189
- [12] Guo Mingxing, Wang Fei, Yi Long. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 657: 197

Effect of Graphene Doping on Microstructures and Properties of Cu-Nb Composite Wires

Wang Pengfei^{1,2}, Liang Ming², Xu Xiaoyan², Jin Lihua², Feng Jianqing²,
Li Chengshan², Li Jinshan¹, Zhang Pingxiang^{1,2}

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

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

Abstract: Cu-Nb microcomposite with 7 cores reinforced by graphene coated with niobium powder and reinforced by pure niobium powder with 7 cores were prepared by accumulative drawing and bundling process. The breakage phenomenon of wire in plastic processing was significantly improved after the optimization of heat treatment process, especially the wire reinforced by graphene coated with niobium powder, which has a regular uniform distribution of the core and a good coordination. Through the analysis of the microstructure, mechanical properties and electrical properties of the two kinds of wires with different sizes ($\Phi 2.49$ mm, $\Phi 2.29$ mm, $\Phi 2.02$ mm, $\Phi 1.84$ mm), the results show that the mechanical properties of Cu-Nb wire reinforced by graphene coated with niobium powder increase only tens of MPa compared with those of Cu-Nb wire reinforced by pure niobium powder, however, the conductivity of the Cu-Nb wire reinforced by graphene coated with niobium powder increases obviously, reaching 10%IACS. Finally, the plastic deformation mechanism of two kinds of the wires were analyzed.

Key words: graphene doping; Cu-Nb composite wire; conduction mechanism; mechanical properties

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