

高强高导铜铌微观复合材料的微观结构与性能

梁 明^{1,2}, 陈自力², 卢亚锋², 李成山², 闫 果², 李金山¹, 张平祥^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 采用集束拉拔制备技术获得了含有 $N=85^4$ 铌芯的 Cu-Nb 微观复合材料。在 77 K 条件下材料的电阻率为 $0.36 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在 293 K 时, 复合材料导电率大于 70%IACS。复合材料截面面积大于 5 mm^2 时, 复合材料室温抗拉强度达到 915 MPa。通过扫描电镜观察了材料拉伸断口形貌及芯丝排布情况。

关键词: 集束拉拔; Cu-Nb; 抗拉强度; 电阻率

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1774-04

研制高强度、高导电铜基材料一直是铜合金研究的热点之一。高强高导铜合金被广泛应用于转换开关、电接触器、引线框架、电车及电力火车架空导线、电导弹簧等器件中^[1~9]。近年来, 兼顾高强度、高导电的铜基复合材料被应用于非破坏性脉冲强磁场领域。磁体须在 60 T 以上的高场条件下运行, 因而要求磁体绕制材料具有高电导以减少焦耳热效应; 同时, 脉冲磁体在 10~100 ms 级脉宽的高场运行时, 需要导体材料具有高强度来承受磁体线圈受到的巨大洛伦兹力。因此, 制备导电率大于 65%IACS, 材料截面面积大于 5 mm^2 时室温抗拉强度大于 1 GPa 的高强度、高导电的导体材料绕制磁体线圈, 成为脉冲磁体领域的关键。

近年来, 一些国际著名研究机构先后开展了铜微观复合材料 (Cu-Nb、Cu-Ag 等) 的研究并开始应用于磁体建设中^[4~9]。世界各国科研人员在多年实践的基础上普遍认为, 采用 Cu-Nb 或 Cu-Ag 微观复合材料绕制磁体线圈有可能实现 100 T 的脉冲强磁场^[10]。因此, 铜微观复合材料将成为脉冲强磁场导体材料的研究重点。

集束拉拔技术在近几十年来广泛应用于 Nb_3Sn 、 NbTi 等低温超导材料的制备, 包套组装、真空封焊、热挤压、拉伸以及轧制技术已应用于工业化生产过程。而 Cu-Nb 微观复合线材的装管集束拉拔制备技术正是在此基础上发展起来的, 通过反复的包套组装和挤压拉伸过程, 材料的微观结构及相关性能发生巨大变化, 内部的 Nb 芯丝可达到几十纳米, 材料的力学

性能远大于由复合材料混合定律计算的理论值。因此, 在此技术基础上获得的 Cu-Nb 微观复合材料已引起广泛关注。

1 实 验

以纯度 99.9% 无氧 Cu、99.9%Nb 作为原材料, 采用集束拉拔制备技术获得了含有 $N=85^4=5.22\times 10^7$ 根铌芯的 Cu-18%Nb (体积分数, 下同) 微观复合材料。加工包括 4 次包套组装、电子束封焊 (封焊时, 真空度达到 $4.9\times 10^{-2} \text{ Pa}$)、热挤压以及挤压后的冷拉伸过程, 材料加工应变 $\eta=23.7$ ($\eta=\ln(A_0/A)$, A_0 为加工起始截面积, A 为最终截面积), 最终复合材料直径为 2.55 mm, 材料截面形貌如图 1 所示。

采用 JSM-6460 扫描电镜观察材料微观形貌, 在 Instron5800 拉伸机上进行室温拉伸试验, 采用标准四点引线法测试复合材料在 77, 293 K 条件下的电压与电流关系, 计算材料电阻率以及相对导电率。

2 结果与讨论

图 1 为 $\Phi 2.55 \text{ mm}$ 的 Cu-Nb 微观复合材料截面形貌。图中规则排列的芯丝为 Nb 芯丝股线, 其中每一个六边形芯丝部分为 3 次复合后六边形芯丝股线, 其余深色部分为无氧铜。由图 1 可见, 经过热挤压和后续的冷拉伸过程, 芯丝股线形状仍保持为六边形, 且排列规则, 均匀。通过观察图 1 中截面图的局部放大图, 可以发现内部股线由于经过反复的挤压拉伸加工,

收稿日期: 2009-02-25

基金项目: 国家“863”科技计划课题 (2007AA03Z513)

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

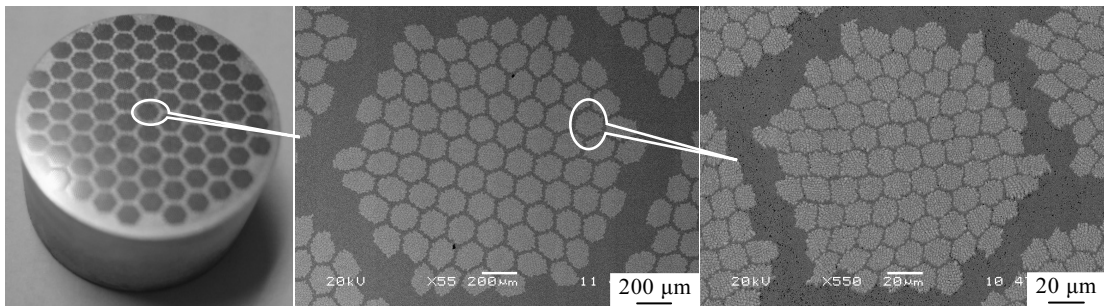


图 1 Cu-Nb 微观复合材料股线截面形貌

Fig.1 SEM cross-section morphology of Cu-Nb microcomposite wire

边沿部位芯丝部分变形，而总体排列相对规则。

图 2 为 $\Phi 5.7$ mm 的 Cu-Nb 微观复合材料的纵断面形貌。由图可见，沿拉伸轴向 Nb 纤维变形较为均匀，能够保持长纤维的连续性，纤维长径比较大，且长线均匀性较好。然而由于在集束拉拔过程中，反复进行拉伸的复合材料内部应力状态的变化，包套组装的芯丝受力均匀性和挤压条件的细微变化都可能导致内部 Nb 纤维的局部断裂，如图中所示。因此，精细控制材料制备过程中的应力状态是材料获得良好性能的关键。

图 3 为室温条件下， $\Phi 2.55$ mm 的 Cu-Nb 复合材料的拉伸应力-应变曲线。表 1 为其相关的参数与力学性能。由表 1 可知，复合材料的室温抗拉强度达到 915 MPa，材料断后伸长率达到 53.2%，根据复合材料强度计算的混合定律：

$$\sigma_c = \sigma_{Cu}(1 - V_{Nb}) + \sigma_{Nb}V_{Nb} \tag{1}$$

式中， σ_c 为复合材料强度， σ_{Cu} 为纯铜材料强度， σ_{Nb} 和 V_{Nb} 分别为 Nb 的强度与 Nb 纤维的体积分数。硬态直径在 $\Phi 2.5 \sim 4.0$ mm 的纯铜线材的抗拉强度为 365 MPa，以性能优良的冷加工硬态铌材料为例，其抗拉强度可达到 617 MPa，根据式（1）计算可得 Cu-Nb 复合材料的理论强度为 410 MPa。而试验得出的室温

强度结果却远高于理论计算值，这可能是由于铜、铌两种材料的晶体结构分别为 fcc，bcc 结构，这种不匹配结构使得在界面处大量位错缠结，从而大幅提高材料强度。另一方面，由于复合材料的大加工应变（ $\eta=23.7$ ），结合加工应变 η 的定义，理论计算复合材料内部的 Nb 芯丝经大变形后直径达到 93 nm，当材料达到纳米尺度后，其相应力学性能发生较大改变。据 L. Thilly^[1]研究发现，当 Nb 芯丝尺寸达到 26 nm 时，室温抗拉强度约为 4.3 GPa，这可能是 Cu-Nb 微观复合材料的强度大幅提高的主要原因。

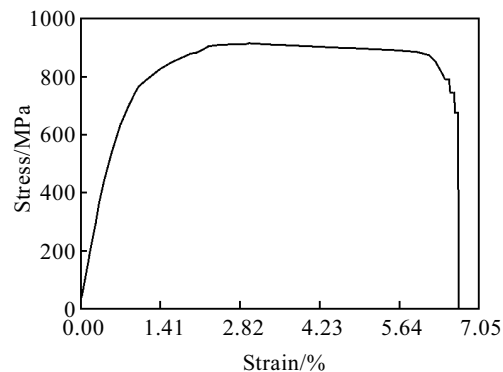


图 3 Cu-Nb 微观复合材料室温拉伸曲线

Fig.3 Stress-strain curve of Cu-Nb microcomposite wires at room temperature

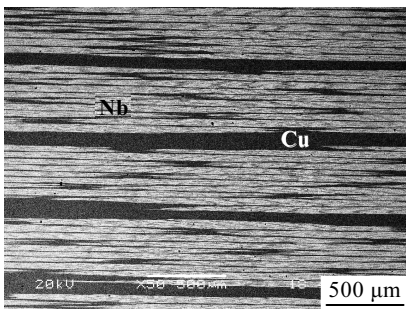


图 2 Cu-Nb 微观复合材料股线纵断面形貌

Fig.2 SEM vertical-section morphology of Cu-Nb microcomposite wires

表 1 Cu-Nb 拉伸的特征参数	
Table 1 Characteristic parameters of Cu-Nb tension	
Parameter	Cu-18%Nb
Wire diameter/mm	2.55
L_c /mm	100
$R_{p0.2}$ /MPa	800
R_m /MPa	915
E /GPa	75
A /%	53.2
Z /%	36.1

图 4 为室温条件下, $\Phi 2.55$ mm 的 Cu-Nb 复合材料的拉伸断口形貌。断口表现出典型的延性断裂特征, 断裂过程首先是铜基体的弹性变形、塑性变形过程, 然后通过界面的载荷传递促使内部 Nb 芯丝发生弹性变形, 直至断裂。该过程可通过断口边沿区域的规则六边形或圆形浅色的铜区域得以体现, 如图 4c 所示。然而断口的中心部分与边沿部分形貌差异较大(图 4b 与图 4c), 中心区域可观察到大量韧窝、纤维拔出与纤维头, 无明显界面脱粘现象, 仅存在部分沿纤维周围的铜基体开裂; 而对于断口边沿部分, 形貌较为规则, 断裂对应复合材料截面图呈规则排列, 每个较大内部六边形或圆形的铜区域内部仍有微小浅色铜区域呈蜂窝状排列。

表 2 为 $\Phi 2.55$ mm 的 Cu-Nb 微观复合材料在室温和 77 K 条件下的电阻率、以及室温下相对于标准铜的导电率。室温条件材料导电率大于 70%IACS, 在 77 K 条件下, 复合材料的电阻率仅达到 $0.36 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。表 2 还给出了纯 Nb 在 293, 77 K 条件的电阻率, 由此可见 Nb 的体积分数直接影响到复合材料的最终导电特

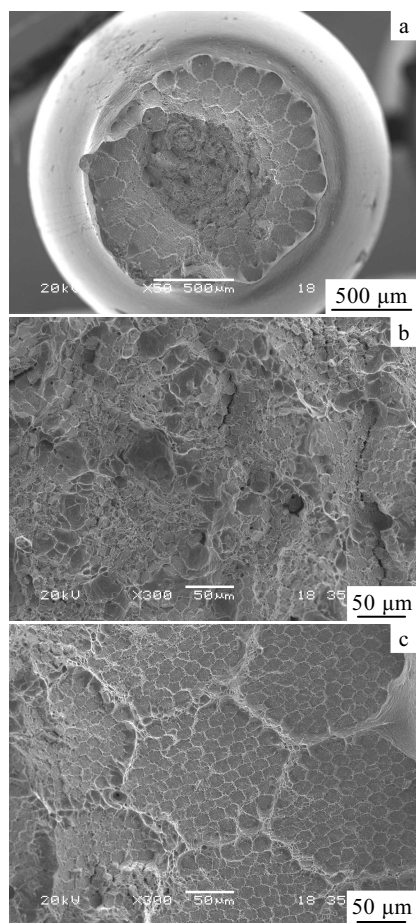


图 4 Cu-Nb 微观复合材料拉伸断口形貌

Fig.4 Fracture surfaces of Cu-Nb microcomposite: (a) as drawn, (b) center area, and (c) edge area

表 2 Cu-Nb 微观复合材料电阻率

Table 2 Electrical resistivity of Cu-Nb microcomposites	$\rho_{293\text{ K}} / \mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_{77\text{ K}} / \mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_{293\text{ K}} / \rho_{77\text{ K}}$	Conductivity / %IACS
Cu-18%Nb	2.33	0.36	6.5	73
In situ Cu-18%Nb ^[12]	2.43	0.52	4.2~4.7	61~71
Nb ^[13]	15	2.7	5.6	11

性, 而根据最终材料的性能要求选择最佳的 Nb 含量是成功制备复合材料的关键。在此基础上, 针对 Cu-Nb 微观复合材料的特点, 材料的导电率还与微观组织结构有关, 而与内部 Nb 芯相邻的铜层厚度与有效电子自由程的关系是影响材料导电率的主要因素。

Cu-Nb 复合材料的电阻率 $\rho_{\text{Cu-Nb}}$ 是由声子散射引起的电阻率 $\rho_{\text{声子}}$ 、位错散射引起的电阻率 $\rho_{\text{位错}}$ 、界面散射的电阻率 $\rho_{\text{界面}}$ 、杂质散射的电阻率 $\rho_{\text{杂质}}$ 和析出物应力场引起的电阻率 $\rho_{\text{析出物}}$ 组成^[14]。集束拉拔技术中 $\rho_{\text{杂质}}$ 可以降低到最小, 而析出物应力场引起的 $\rho_{\text{析出物}}$ 可以得到有效控制。因此在集束拉拔 Cu-Nb 微观复合材料中, $\rho_{\text{界面}}$ 和 $\rho_{\text{位错}}$ 是电阻率的主要来源。而界面的电子散射是温度的函数^[15], 有待进一步研究。而且, 通过控制铜基体的冷加工与回复再结晶过程从而影响材料的位错密度, 改变位错对电子的散射程度是未来研究的重点。

3 结 论

1) 采用集束拉拔技术通过 4 次复合可以制备出含有 $N=85^4=5.22 \times 10^7$ 铌芯的 Cu-18vol%Nb 微观复合材料, 材料内部芯丝排列规则, 复合材料轴向 Nb 芯变形均匀, 长径比较大。

2) 复合材料抗拉强度达到 915 MPa, 拉伸断口呈延性断裂, Cu/Nb 界面结合良好, 无明显脱粘现象。

3) 77 K 条件下, Cu-Nb 复合材料电阻率达到 $0.36 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 室温导电率大于 70%IACS。

参考文献 References

- [1] Lei Jingguo(雷静果), Liu Ping(刘 平), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30: 1
- [2] Xiang Wenyong(向文永), Chen Xiaozhu(陈小祝), Kuang Tongchun(匡同春) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20: 122
- [3] Shi Gewang(师歌旺), Zhang Meng(张 萌). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2005, 25: 534
- [4] Pantisyrny V, Shikov A, Vorobieva A *et al. IEEE Trans Appl Superconduct*[J], 2006, 16: 1656
- [5] Thilly L, Renault P O, Vidal V *et al. Appl Phys Lett*[J], 2006,

- 88: 191 906
[6] Vidal V, Thilly L, Lecouturier F *et al. Scripta Mater*[J], 2007, 57: 245
[7] Botcharova E, Freudenberg J, Gaganov A *et al. Mater Sci Eng*[J], 2006, A416: 261
[8] Han Ke, Toplosky Vince J, Walsh Robert *et al. IEEE Trans Appl Superconduct*[J], 2002, 12: 1176
[9] Cui B Z, Xin Y, Han K. *Scripta Mater*[J], 2007, 56: 879
[10] Lecouturiera F, Spencerb K, Thillyc L *et al. Physica B*[J], 2004, 346~347: 582
[11] Thilly L, Lecouturier F, Coffe G *et al. Physica B*[J], 2001, 294~295: 648
[12] Shikov A, Pantsyrny V, Vorobieva A *et al. Physica C*[J], 2001, 354: 410
[13] Pantsyrnyi V I. *IEEE Trans Appl Superconduct*[J], 2002, 12: 1189
[14] Hong S I, Hill M A. *Scripta Mater*[J], 2001, 44: 2509
[15] Hong S I, Hill M A. *Mater Sci Eng*[J], 1999, A264: 151

Microstructure and Properties of High Strength and High Conductivity Cu-Nb Microcomposite

Liang Ming^{1,2}, Chen Zili², Lu Yafeng², Li Chenshan², Yan Guo², Li Jinshan¹, Zhang Pingxiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

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

Abstract: Cu-Nb microcomposite wire materials containing $N=85^4$ niobium filaments were prepared by bundling and drawing technique. The electrical resistivity of the materials is $0.36 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ at 77 K. The conductivity values could be greater than 70%IACS at 293 K. The ultimate tensile strength could reach 915 MPa at room temperature when the sectional area of the materials was larger than 5 mm^2 . And the fracture surface morphology and the Nb filaments arrangement of Cu-Nb wires were observed by SEM.

Key words: bundling and drawing process; Cu-Nb; tensile strength; electrical resistivity

Biography: Liang Ming, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: mliang@c-nin.com;

Corresponding Author: Lu Yafeng, Professor, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: yflu@c-nin.com