

Nb 管增强 Cu-Nb 复合线材的结构及力学性能研究^{*}

贾佳林[†], 吴艺凡, 梁明, 王鹏飞[†]

西北有色金属研究院, 西安 710016

收稿日期: 2023-03-09; 接收日期: 2023-05-15

【摘要】 Cu-Nb 复合材料兼具高强度、高电导率以及高热稳定性等优势, 已成为脉冲磁体和电磁线圈导体材料的首选. 本文通过集束拉拔技术成功制备出了 Nb 管增强 Cu-Nb 三次复合线材. 综合利用 TEM/HRTEM、EBSD 等表征和测试手段分析了冷拉变形后材料的微观组织, 揭示了大塑性变形后 Nb 管增强 Cu-Nb 复合线材的微结构演变特征. 并基于线材强度与 Nb 芯丝的量化关系分析, 探讨了 Nb 管增强 Cu-Nb 复合线材的强化机理.

关键词: Cu-Nb 复合线材, 集束拉拔技术, 织构取向, 强化机理

PACS: 62.20.fq, 62.23.-c, 62.23.Hj, 62.23.Pq, 73.21.Ac, 77.84.Lf

DOI: 10.13380/j.ltpl.2023.03.003

Study on Structure and Mechanical Properties of Cu-Nb Composite Wire Reinforced with Nb Tube^{*}

JIA Jialin[†], WU Yifan, LIANG Ming, WANG Pengfei[†]

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016

Received date: 2023-03-09; accepted date: 2023-05-15

【Abstract】 Cu-Nb composite has the advantages of high strength, high conductivity and high thermal stability, and has become the first choice of pulsed magnets and electromagnetic coil conductor materials. In this contribution, Nb tube reinforced Cu-Nb cubic composite wire was prepared successfully by bundling and drawing technique. TEM/HRTEM, EBSD and other characterization and testing methods were used to analyze the microstructure of the materials after cold drawing deformation. The microstructure evolution characteristics of Nb tube-reinforced Cu-Nb composite wires after large plastic deformation were revealed. Based on the quantitative relationship between wire strength and Nb core wire, the strengthening mechanism of Nb tube reinforced Cu-Nb composite wire was discussed.

Keywords: Cu-Nb composite wire, Accumulative drawing and bundling process, Texture orientation, Strengthening mechanism

PACS: 62.20.fq, 62.23.-c, 62.23.Hj, 62.23.Pq, 73.21.Ac, 77.84.Lf

DOI: 10.13380/j.ltpl.2023.03.003

Reference method: JIA Jialin, WU Yifan, LIANG Ming, WANG Pengfei, Low. Temp. Phys. Lett. **45**, 0142 (2023)

^{*} 国家自然科学基金项目(编号:52073233)和陕西省重点研发计划一般项目(2022GY-376)资助的课题.

[†] 283627006@qq.com (贾佳林), wpf_chenxi@163.com (王鹏飞)

1 引言

强磁场是极端条件下开展凝聚态物理、化学、材料等领域前沿基础科学研究的极限科研平台^[1]. 而脉冲磁体是实现 80 T 以上高强磁场的主要载体^[2]. 脉冲磁体及其技术在国家战略发展中发挥着举足轻重的作用, 在军事、民用和工业领域都具有广泛的应用前景. 磁体系统的硬件核心——导体材料是实现高水平脉冲强磁场的关键. 在脉冲强磁体中, 磁应力是产生超强磁场的最大的挑战, 脉冲强磁体的发展在很大程度上取决于磁应力的解决情况, 要提高磁场的强度, 就必须开发出高性能导体材料并充分利用其性能^[3].

研究表明^[4-6], Cu-Nb 材料作为抗拉强度、电导率、热稳定性匹配优异的复合材料, 是脉冲强磁体的首选导体材料. Cu-Nb 复合材料的主要制备技术为极塑性变形法^[7]、机械合金化法^[8-10]及原位法^[11]. 目前, Cu-Nb 熔炼主要存在 Nb 相偏析、界面二次裂纹、后续加工工艺复杂等技术难题. Chung 等^[12]将 Cu-Nb 铸锭热挤压后再冷拉拔成 $\Phi 1.5$ cm 棒材, 结果表明, Nb 界面二次裂纹出现频率逐渐增加. 针对铜铌合金在熔炼过程存在元素偏析、组织不均匀、元素蒸发等问题^[13], Verhoeven 等^[14]开展了 Cu-Nb 电弧熔炼实验, 通过设计三种不同电极使 Nb 条间隔排布, 实现材料一次熔铸合金化. 研究表明, 制备的铸锭中 Nb 枝晶组织分布均匀, 宏观偏析极少. 但发现将 Cu-Nb 铸锭经低温挤压后的棒材中出现局部 Nb 富集区, 影响组织均匀性. 总之, 由于 Cu、Nb 之间熔点差异较大 ($T_{\text{Cu}} = 1083$ °C, $T_{\text{Nb}} = 2468$ °C), 室温下彼此固溶度极小, 因此, 在技术层面上要获得成分和组织均匀的高质量铜铌合金仍然存在很大难度^[15]. 而大塑性变形技术通过在变形过程中对材料微观组织的控制, 以获得具有高强度与超塑性的具有典型纳米结构的 Cu-Nb 宏观体材料. 如累计叠轧^[16]、高压扭转 (HPT^[17]、集束拉拔^[18]等). 国内西北有色金属研究院首次采用完全集束拉拔方法成功制备出满足高场磁体需求的大截面 (≥ 12 mm²) 高强高导 Cu-Nb 复合线材, 室温抗拉强度突破 870 MPa, 电导率大于 70% IACS, 芯丝根数高达 6 亿, 芯丝尺寸约为 100 多纳米, 线材制备技术达到国际先进水平. 为我国脉冲强磁场突破 94.8 T、立足世界三强奠定了坚实的材料基础. 该方法避免了

熔炼过程中引入杂质, 保持了铜基体的纯净性, 提高了电导率.

当前, 明确材料的强韧化机理、实现材料的性能调控, 是决定材料工程化应用的关键. 人们通过材料结构分析、建立强化模型以及理论计算等, 提出了不少有关复合材料的强韧化理论. 常见的强化理论有: 加工硬化、细晶强化、时效强化、过剩相强化、固溶强化、及形变强化^[19-21]. Zhang 等^[22]制备出了具有片状双网络结构的 YBCO 复合块体, 实现了 YBCO 由脆性变形向高韧性变形的转变. 研究表明, 常温下细晶粒金属比粗晶粒金属有更高的强度、硬度、塑性及韧性^[23]. Liang 等^[24]研究表明, Nb 芯丝尺寸与复合线材的抗拉强度满足指数关系. 因此, 可通过晶粒尺寸的充分纳米化以达到提高复合材料强度或硬度的目的. 正是基于此理论, 本文通过集束拉拔技术充分细化 Nb 管增强 Cu-Nb 三次复合线材的芯丝尺寸 (纳米化), 以提高 Cu-Nb-Cu 复合线材的室温抗拉强度.

目前, 集束拉拔技术面临材料加工硬化难题、且加工周期长, 成本较高, 迫切需要开展 Cu-Nb 复合线材制备技术优化研究, 以提升材料的综合性能, 满足日益增长的工程应用需求. 本文在传统集束拉拔技术基础上重新设计线材结构, 成功制备出采用 Nb 管增强的 Cu-Nb 三次复合线材, 实现了 Nb 芯丝的充分纳米化. 综合利用 TEM/HRTEM、EBSD 等表征和测试手段分析冷拉变形后材料的微观组织, 揭示了大塑性变形后 Nb 管增强 Cu-Nb 复合线材的微观结构演变特征. 同时基于线材强度与 Nb 芯丝尺寸的量化关系分析, 探讨了 Nb 管增强 Cu-Nb 复合线材的强化机理. 本文为脉冲强磁场技术的快速发展提供了理论研究基础及强有力的导体材料支撑.

2 实验

本文采用集束拉拔技术成功制备出 Nb 管增强 Cu-Nb 三次复合线材 (简称 Cu-Nb-Cu). 具体步骤: 首先将 Cu-Nb 单芯棒材、无氧 Cu 包套分别去油污、酸洗及烘干, 然后将 Cu-Nb 单芯棒材拉拔加工成截面为六边形的 Cu-Nb 单芯线材; 再将一定数量 Cu-Nb 单芯线材组合后装入无氧铜包套中, 采用真空电子束焊将无氧铜包套两端封焊, 将顶端封焊后的 Cu-Nb 复合包套经保温处理后进行热挤压; 最后

将 Cu-Nb 复合包套进行塑性拉拔加工, 得到 Cu-Nb-Cu 一次复合线材. 重复上述工艺步骤三次, 最终获得 Nb 管增强 Cu-Nb 三次复合线材. 图 1 为 Cu-Nb-Cu 线材的单芯和多芯结构图.

采用日本 NEC 公司的 JEM-200CX 透射式电子显微镜对 Cu-Nb-Cu 三次复合线材进行微观结构的表征; 采用德国 QUANTAX 电子背散射衍射仪 (EBSD) 观察了 Cu-Nb 样品的晶体取向演变; 采用 Instron mode 5982 电子拉伸机获得了不同尺寸 Cu-Nb-Cu 复合线材的室温抗拉强度, 拉伸速度为 2 mm/min.

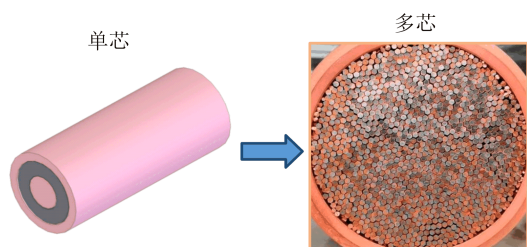


图 1 Cu-Nb-Cu 线材的单芯和多芯结构图.

Fig. 1 Single-core and multi-core structure diagram of Cu-Nb-Cu wire.

3 结果及讨论

3.1 微观结构分析

为了深入研究尺寸效应下 Cu-Nb-Cu 复合材料中 Cu 基体和 Nb 芯丝的形态、尺寸、分布及 Cu/Nb 界面特征, 采用 TEM/HRTEM 观察了加工态 Cu-Nb-Cu 复合材料的横纵截面微观组织结构, 如图 2 所示. 从图中可以看出, Cu-1 层区域 (图 2(a)) 内包含 Cu-1、Cu-2 以及纳米 Nb 芯丝, 由于动态重排导致层破裂, 层厚从几十纳米到几百纳米不等. 经过大塑性变形后, Nb 管发生了破裂, 以细长条带状分布 (见图 2(b)), Nb 条带的长宽之比约为 5 : 1, 表明该结构材料芯丝纤维强化效果更为突出. 从图 2b 明显可以看出, 大量的 Nb 条带相互交叉, Nb 条带略微弯曲. 研究表明^[25], Nb 带的弯曲状分布表明其包含大量的残余应变. 但在 Nb 带上无法分辨附近 Cu-2 和 Cu-1 层的纳米芯丝, 这与 Cu 相和 Nb 相的持续变形有关. 由纵截面 TEM 图可以看出 (见图 2(c)), Nb 芯丝和 Cu 基体依次交替排列, 宽度约为 50 ~ 100 nm, 部分 Cu 基体发生破裂, 以致 Nb 芯丝发生裸露, Nb 带晶粒内部产生大量的位错缠结. 插图处

所示衍射斑点较为分散, 表明 Cu 相和 Nb 相的晶粒取向是相对随机的, 材料最终呈现出 $(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Nb}}$ 的 K-S 低能取向关系 (见图 2(c)). 从 HRTEM 图中可以发现 (图 2(d)), Cu/Nb 界面处的非晶态层厚约为 2 nm, 并在 Cu/Nb 界面处观察到轻微扩散, 表明经大塑性变形后 Cu、Nb 之间形成有效界面冶金结合, 增强了界面的结合强度. 分析认为, 这与大变形促使 Cu/Nb 界面两侧的原子扩散有关^[26].

总之, 通过引入 Nb 管改变界面结构以增加界面面积的同时, 也实现了 Nb 芯丝的充分细化. 材料经过大塑性变形后, Nb 管发生了破裂, 分析认为这是由于 FCC-Cu 和 BCC-Nb 的复杂滑移类型导致在大塑性变形下 Nb 管破裂. Nb 带晶粒内部产生大量位错缠结, 以致 Nb 界面区域的位错密度急剧增大, Cu/Nb 易形成半共格界面.

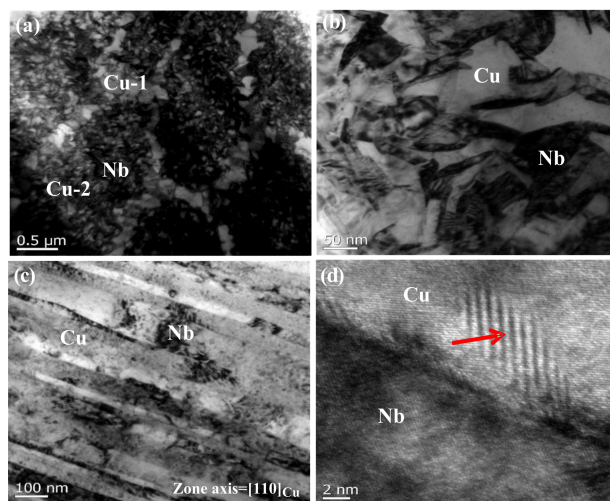


图 2 Cu-Nb-Cu 复合材料的 TEM 和 HRTEM 图像: (a)、(b) 横截面不同放大倍数图像, (c) 纵截面 TEM 图像, (d) 高分辨图像.

Fig. 2 TEM and HRTEM images of Cu-Nb-Cu composites: (a) and (b) cross-sectional images with different magnifications, (c) longitudinal section images with different magnifications, and (d) HRTEM image.

3.2 EBSD 分析

Nb 相的取向差、Nb 相晶粒尺寸及晶界统计图如图 3 所示. 从图中可以清晰地看出, 在经历大塑性变形后, Nb 相的取向差峰值主要分布在小角度区域 (图 3(a)). 一般认为^[27], 小角度峰值代表了位错启动的数量, 即峰值越大, 对应材料内部的位错密度

就越高. 分析认为, 由于小角度峰值代表位错的数量, 因此, Cu-Nb-Cu 复合材料在经历大塑性变形后, Nb 相中的位错密度急剧升高, 强度更高. 另外, 从 Nb 相的晶粒尺寸分布统计图可以看出(图 3(b)), 与 Cu 基体晶粒的多尺度结构不同, 经过大塑性变形后, 增强相 Nb 晶粒主要以纳米尺寸分布, 平均晶粒尺寸约为 100 nm(图 2(b)), 达到了材料细晶纤维强化的目的. 有研究表明^[28], Cu-Nb 复合线材在拉拔过程中, 各层织构存在明显差异, 织构种类由表及里逐渐减少, 当线材变形量较大时其内部织构更集中于<110>织构组分, 形成纳米 Nb 纤维组

织. 由晶界分布图可以明显看出(图 3(d)), 材料在经历大塑性变形后, 内部产生大量的晶界, 在中心区域存在大量小角度晶界, 而在边沿部位有一定量的大角度晶界存在. 分析认为, 这是由于 Cu 基体的多尺度结构, 处于边沿部位的 Cu 易产生大角度晶界, 且在大角度晶界处及其附近产生了大量的位错, 通过大量位错来协调材料的塑性变形.

综上分析, 相比传统 Cu-Nb 复合材料, 由于 Nb 管取代 Nb 棒, Nb 管的塑性变形能力优于 Nb 棒. 因此, 经历大塑性变形后, Cu-Nb-Cu 复合材料晶粒细化更为明显, 纳米纤维强化效果更为显著.

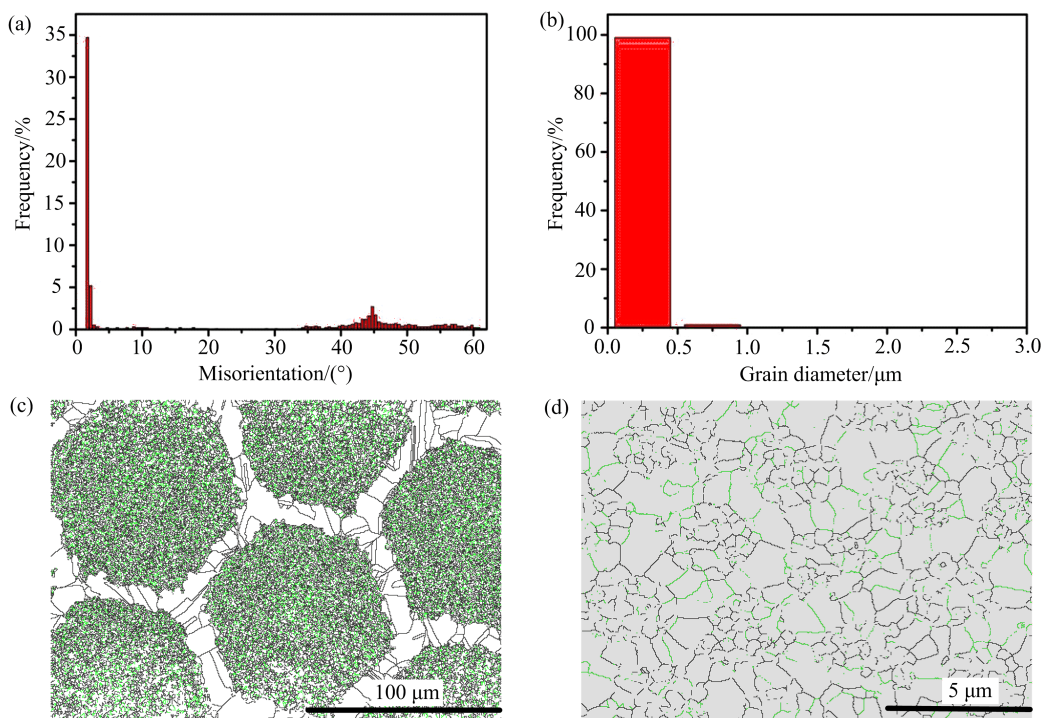


图 3 Cu-Nb-Cu 复合材料中 Nb 相的 EBSD 统计图: (a) 取向差, (b) 晶粒尺寸, (c) 晶界, (d) 为 (c) 图的放大.

Fig. 3 EBSD statistical diagrams of Nb phase in Cu-Nb-Cu composites: (a) misorientation, (b) grain size, (c) grain boundary, and (d) magnification of (c).

3.3 力学性能研究

研究认为^[29], 晶粒尺寸越小、晶界面积越大、晶界越曲折就越有利于阻碍位错运动. 在对 Cu-Nb-Cu 复合材料进行研究时发现, 随着复合线材直径的逐渐减小, 其抗拉强度逐渐增大, 线材的抗拉强度与线径尺寸的对数坐标曲线呈近似直线关系, 如图 4 所示. 分析认为, 由于 Nb 芯丝在 Cu-Nb-Cu 复合线材起强化作用, 因此, 增强相 Nb 芯丝尺寸大小对 Cu-Nb-Cu 复合材料的抗拉强度起主导作用. Cu-Nb-Cu 复合材料采用 Nb 管取代了 Nb 棒, 增大了

Cu/Nb 界面面积, 降低了复合材料变形难度, 使得 Cu-Nb-Cu 复合材料芯丝更充分纳米化.

图 5 为 Cu-Nb-Cu 复合材料室温抗拉强度与 Nb 芯丝尺寸的拟合关系曲线, 从图中可以看出, 随着 Nb 芯丝尺寸的不断减小, Cu-Nb-Cu 复合材料的室温抗拉强度逐渐升高, 室温抗拉强度与 Nb 芯丝尺寸的非线性拟合如式(1)所示.

$$\sigma_{\text{Cu-Nb-Cu}} = 976.3 + 46030.7 \exp(-d_{\text{Nb}}/17.7) \quad (1)$$

由式(1)可以看出, 当芯丝处于纳米尺度时, 材料的

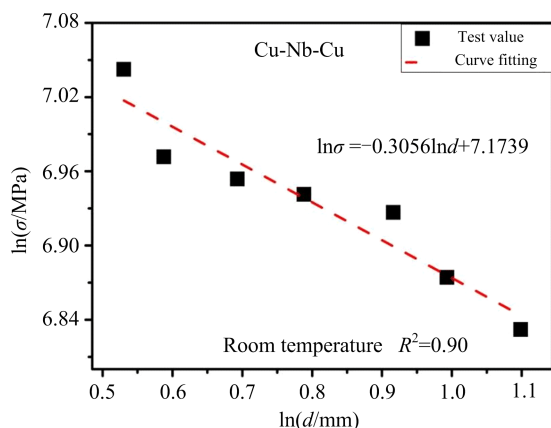


图4 Cu-Nb-Cu复合线材的室温抗拉强度-尺寸对数坐标拟合曲线。

Fig. 4 Fitting curve in logarithmic coordinate between tensile strength and size of Cu-Nb-Cu composite wires at room temperature.

抗拉强度随Nb芯丝尺寸的减小呈指数增加,这与霍尔-配奇(Hall-Petch)公式有着类似之处。根据相关研究表明^[30],Hall-Petch关系主要适用于微米量级单相晶粒,当晶粒尺寸为微米尺度时,晶界所占体积可以忽略不计,而晶粒尺寸达到纳米尺度时,晶界所占体积显著增大,使得应力集中远小于相邻晶粒中位错开动所需的临界切应力,抑制了位错的运动。

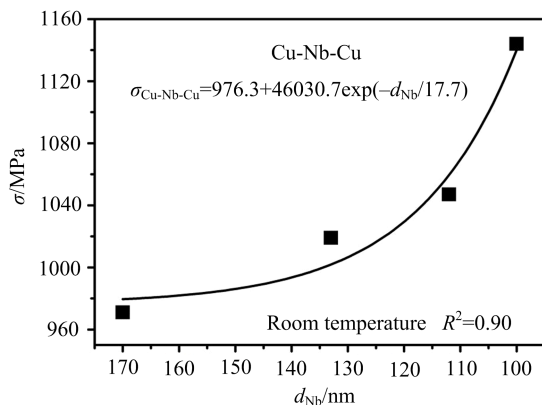


图5 Cu-Nb-Cu复合材料室温抗拉强度与Nb芯丝尺寸拟合关系曲线。

Fig. 5 Fitting curve between tensile strength and sizes of Nb filaments of Cu-Nb-Cu composites at room temperature.

因此,Hall-Petch关系不适用于纳米单相晶粒。而对芯丝处于纳米尺度的Cu-Nb-Cu复合材料,随着应变量的不断增加,复合材料内部产生了大量的Cu/Nb界面,界面与位错之间的相互作用可有效协调Cu基体和Nb芯丝之间的塑性变形,从而进一步细化晶粒。总之,纳米尺度Cu-Nb-Cu复合材料的强化机制更为复杂,受多种强化方式共同作用,传统强化理论模型已无法适用,有待进一步深入研究。

4 结 论

本文通过集束拉拔技术成功制备出了Nb管增强Cu-Nb三次复合线材,实现了Nb芯丝的充分纳米化。综合利用TEM/HRTEM、EBSD等表征和测试手段分析冷拉变形后复合线材的微观组织,揭示了大塑性变形后Nb管增强Cu-Nb复合线材的微观结构演变特征。基于线材强度与Nb芯丝的量化关系分析,探讨了Nb管增强Cu-Nb复合线材的强化机理。主要总结如下:

(1) TEM/HRTEM表征结果表明,Cu-Nb-Cu复合材料经历大塑性变形后,Cu基体和Nb增强相呈现出多尺度混合结构,从最外层向最里层,芯丝从微米尺度向纳米尺度逐渐转化,Nb芯丝最终以不规则条带状弥散分布在Cu基体中。Cu-Nb-Cu复合材料中的Nb管发生破裂,细化更为明显,其条带长宽比更大。高分辨率图像显示,在界面处观察到部分非晶态层及扩散层。

(2) EBSD表征结果表明,在经历大塑性变形后,Nb相的取向差峰值主要分布在小角度区域,增强相Nb晶粒主要以纳米尺寸分布,内部产生大量的晶界。可观察到在中心区域存在大量的小角度晶界,而在边沿部位存在一定的大角度晶界。这与TEM表征结果相一致。

(3) 对Cu-Nb-Cu复合材料而言,经典Hall-Petch公式存在一定的局限性。强度与Nb芯丝尺寸拟合关系曲线表明,随着Nb芯丝尺寸的不断减小,Cu-Nb-Cu复合材料的室温抗拉强度呈现指数关系上升。

参 考 文 献

- [1] 彭涛, 辜承林. 物理, **8** (2004), 570
- [2] X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D. H. Ping, K. Hono, *Acta Mater.*, **49** (2001), 389
- [3] X. T. Han, T. Peng, H. F. Ding, T. H. Ding, Z. W. Zhu, Z. C. Xia, J. F. Wang, J. B. Han, Z. W. Ouyang, Z. X. Wang, Y. B. Han, H. X. Xiao, Q. L. Cao, Y. L. Lv, Y. Pan, L. Li, *Matter Radiat. at Extremes*, **2** (2017), 278
- [4] K. Spencer, F. Lecouturier, L. Thilly, J. D. Embury, *Adv. Eng. Mater.*, **6** (2004), 290
- [5] P. F. Wang, M. Liang, Y. F. Wu, X. Y. Xu, J. F. Li, *Rare Metal Mat. Eng.*, **52** (2023), 1
- [6] M. Liang, P. F. Wang, X. Y. Xu, C. S. Li, P. X. Zhang, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **30** (2020), 4301004
- [7] L. Li, Y. L. Lv, H. X. Xiao, Y. Pan, T. Peng, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **26** (2016), 4303204
- [8] X. K. Shang, H. F. Xiao, X. T. Wang, *Chin. J. Rare Metals*, **44** (2020), 122
- [9] W. A. Spitzig, P. D. Krotz, *Scr. Metall.*, **21** (1987), 1143
- [10] 谢伟滨, 刘刚, 谢明旺, 吴春斌, 周忠明, 杨桢. 一种铜铌复合材料的制备方法[P]. CN110465643B, 2021
- [11] K. Han, V. J. Toplosky, R. Walsh, C. Swanson, B. Lesch, V. I. Pantsyrnyi. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **12** (2002), 1176
- [12] J. H. Chung, J. S. Song, S. I. Hong, *J. Mater. Process. Tech.*, **113** (2001), 604
- [13] A. R. Pelton, F. C. Laabs, W. A. Spitzig, C. C. Cheng, *Ultramicroscopy*, **22** (1987), 251
- [14] J. D. Verhoeven, F. A. Schmidt, E. D. Gibson, *J. met.*, **38** (1986), 20
- [15] L. P. Deng, K. Han, B. S. Wang, X. F. Yang, Q. Liu, *Acta Mater.*, **101** (2015), 181
- [16] I. Radchenko, H. P. Anwarali, S. K. Tippabhotla, A. S. Budiman, *Acta Mater.*, **156** (2018), 125
- [17] J. A. Beach, M. Wang, P. Bellon, S. Dillon, Y. Ivanisenko, T. Boll, R. S. Averbach, *Acta Mater.*, **140** (2017), 217
- [18] 梁明, 徐晓燕, 王鹏飞, 李成山, 张平祥. 稀有金属材料与工程, **46** (2017), 699
- [19] 张蓓, 张治国, 李卫. 材料导报, **26** (2012), 93
- [20] S. Laubea, A. Kauffmanna, F. Ruebeling, J. Freudenberger, M. Heilmaier, C. Greiner, *Acta Mater.*, **185** (2020), 300
- [21] L. Jiang, X. Y. Zhang, Y. H. Zhou, *Acta Mech. Sinica*, **39** (2023), 122322
- [22] B. Q. Zhang, X. Y. Zhang, Y. H. Zhou, *Nat. Sci. Rev.*, **10** (2023), nwad030
- [23] T. L. Huang, L. F. Shuai, A. Wakeel, G. L. Wu, N. Hansen, X. X. Huang, *Acta Mater.*, **156** (2018), 369
- [24] M. Liang, Y. F. Lu, Z. L. Chen, C. S. Li, P. X. Zhang, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **20** (2010), 1619
- [25] L. P. Deng, X. F. Yang, K. Han, Y. F. Lu, M. Liang, Q. Liu, *Mater. Charact.*, **81** (2013), 124
- [26] L. P. Deng, Z. F. Liu, B. S. Wang, K. Han, H. L. Xiang, *Mater. Charact.*, **150** (2019), 62
- [27] K. M. Youssef, M. A. Abaza, R. O. Scattergood, C. C. Koch, *Mater. Sci. Eng. A*, **711** (2018), 350
- [28] 邓丽萍, 杨晓芳, 卢亚峰, 梁明, 刘庆. 电子显微学报, **30** (2011), 399
- [29] A. Misra, J. P. Hirth, R. G. Hoagland, *Acta Mater.*, **53** (2005), 4817
- [30] 邹章雄, 项金钟, 许思勇. 物理测试, **30** (2012), 13