

石墨烯强化铜铌复合线材的研究

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. 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用粉末套管法和集束拉拔技术, 成功制备出石墨烯包覆铌粉增强 Cu-Nb(7³芯)的复合线材(Cu-Nb-C)和纯铌粉增强 Cu-Nb(7³芯)的复合线材(Cu-Nb)。对两种复合线材的芯丝组态、微观组织进行表征, 结果表明, 引入石墨烯掺杂的 Cu-Nb-C 线材的芯丝形态较规则、分布较均匀, 这是由于石墨烯优异的润滑特性很好地协调了 Cu 基体和 Nb 芯丝之间的塑性变形。对不同尺寸的 Cu-Nb-C 线材和 Cu-Nb 线材力学性能和导电性能进行测试, 结果表明, 相比于 Cu-Nb 线材, Cu-Nb-C 线材的力学强度虽然仅提高了几十兆帕, 但其导电性明显增强, 提高了近 9%。石墨烯本身优异的特性及线材芯丝的均匀分布是其导电性提高的主要原因, 本实验研究可为发展新一代高强高导 Cu-Nb 复合线材提供一些理论依据和实验基础。

关键词: 石墨烯; 微观组织; Cu-Nb 复合线材; 导电机理; 力学性能

中图分类号: TG146.1; TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)11-1082-04

Research on the Cu-Nb Microcomposites Reinforced by Graphene

WANG Pengfei^{1,2}, LIANG Ming², XU Xiaoyan², JIN Lihua², FENG Jianqing²,
LI Chengshan², LI Jinshan¹, ZHANG Pingxiang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

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

Abstract: Cu-Nb was reinforced by graphene coated niobium powder and pure niobium powder to prepare Cu-Nb-C microcomposite 7³ filaments and Cu-Nb microcomposite 7³ filaments by powder casing method and bundle-drawing technology. Through the characterization of filaments configuration and the microstructure of two kinds of wires, it is found the filaments distribution with introduction of graphene doping is relatively regular and uniform, due to the lubricating property of graphene well coordinating the deformation between Cu matrix and Nb filaments. Through the analysis of mechanical properties and electrical conductivity of two wires with different sizes, the results show that the strength of Cu-Nb-C wires increases with only tens of MPa compared with Cu-Nb wires, however, the conductivity of the Cu-Nb-C wire increases obviously, which reaches 9%. The excellent properties of graphene itself and the uniform distribution of filaments are the main reasons for the improvement of conductivity, which may provide theoretical basis and experimental basis for the development of a new generation of high-strength and high-conductivity Cu-Nb composite wires.

Key words: graphene; microstructure; Cu-Nb composite wire; conductive mechanism; mechanical properties

1 前言

高强高导铜合金材料是集优良物理性能和力学性能为一体的有色金属复合材料, 其突出的优点是有着超高的强度和良好的电导率, 被广泛用于强脉冲磁场导体材料、转换开关、电接触器、引线框架、电车及电力火车导线等器件^[1-4]。传统 Cu-Nb 复合材料的制备主要采用原位技术和集束拉拔技术等, 如西北有色金属研究院制备的 Cu-Nb 系列多芯复合线材, 工艺稳定、性能优异,

收稿日期: 2018-07-17 修回日期: 2018-09-12

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

第一作者: 王鹏飞, 男, 1981 年生, 博士研究生

通讯作者: 张平祥, 男, 1965 年生, 教授, 博士生导师, Email: pxzhang@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201807016

被应用于国家大科学工程——华中科技大学国家脉冲磁场中心的脉冲磁体导体材料,并产生了磁场强度高达 90.6 T 的脉冲磁场,仅次于美国和德国,但成本却更低。理论预测脉冲磁场强度要突破 100 T,需要其磁体绕组材料的抗拉强度达到 1 GPa 以上,且电导率要在 65 %IACS 以上^[5]。目前,国内外研究机构都集中开展了优化 Cu 基复合材料结构和工艺的研究,相继研发出了一系列 Cu/Nb 多元复合材料,如 Cu/Nb-Ag、Cu/Nb-Cu、Cu-Ag、Cu/Nb (卷绕法)等。尽管线材的性能得到了一定程度的改善,但该种线材结构复杂、工艺不稳定、制备周期长,很难达到实际应用要求。

石墨烯是目前发现的最薄、强度最大、导电性能最强的一种新型纳米材料,被广泛引入各种复合材料中,以达到提高复合材料性能的目的。近年来国内外研究者对石墨烯掺杂 Cu 基复合材料的研究产生了浓厚的兴趣。Yao 等^[6]通过循环叠加轧制制备了 Cu/C 材料,材料硬度和导电性得到了明显的提高,电导率达到了 90 %IACS;Guo 等^[7]采用快速凝固法制备出了 Cu-Fe-C 合金材料,材料的塑性和强度得到了明显的改善;另外,Liang 等^[8]采用粉末冶金方法制备出了 Cu-Ti-C 复合材料,并研究了其在不同气氛中微观组织及性能的变化。但是关于石墨烯掺杂 Cu-Nb 复合材料的报道却很少。

本研究首次引入石墨烯掺杂 Cu-Nb 复合材料,采用粉末套管法、优化热处理工艺及集束拉拔技术成功制备出了 Cu-Nb-C 多芯复合线材和 Cu-Nb 多芯复合线材,对比分析了两种线材的微观组织及性能变化的微观机理,为高强高导多元复合线材的制备提供了新的思路。

2 实验

2.1 制备方法

本文通过将一定质量比的石墨烯粉末、纯铌粉末均匀混合后,进一步通过研磨细化晶粒,并对混合粉末进行热包覆还原处理,形成石墨烯包覆铌粉,然后将混合粉末装入铜管中,进行高温热处理,结合集束拉拔技术,套铜管复合制备出 Cu-Nb-C(7³芯)复合线材;Cu-Nb(7³芯)复合线材制备过程与 Cu-Nb-C(7³芯)复合线材制备过程相同。具体实验过程是:将石墨烯粉末与铌粉按照质量分数比为 2:50 混合,加入到乙醇和丙酮体积比为 1:(0.2~1)的混合溶剂中,然后添加增粘剂,采用电动搅拌充分搅拌 30 min 后,形成氧化石墨烯包裹铌粉的胶体;将胶体干燥去除多余溶剂后,在 400~500 °C 真空环境下保温 3 h,进行氧化石墨烯包覆铌粉末的还原热处理,最终得到石墨烯包覆铌粉;接着将混合粉末装入铜管中,两端封闭,再装入石英玻璃管中,置入真空炉中,在 950 °C 环境下

进行 4 h 热处理,结合集束拉拔技术,套管复合制备出单芯复合线材;接着重复 3 次,将 7 根六方棒材依次装入铜管中,加工获得 Cu-Nb-C(7³芯)复合线材;采用同样步骤获得 Cu-Nb(7³芯)复合线材。最后将多芯复合线材按一定尺寸装入铌管和铜管中,进行塑性拉拔。对线材的微观组织、力学性能及导电性能进行表征。

2.2 实验表征

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-C 复合线材和 Cu-Nb 复合线材微观结构进行表征;采用 Instron mode 5982 电子拉伸机测定复合线材应力-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复合线材在室温的电阻率和电导曲线。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 1 为 Cu-Nb-C 和 Cu-Nb 复合线材第 2 次和第 3 次复合后的微观形貌照片。图 1a 和 1b 分别是两种线材经过 2 次复合后的微观形貌照片,进行对比可以看出,在掺杂石墨烯的样品(Cu-Nb-C(7²芯))里,芯丝排列和分布较为均匀、形态规则,可以清晰地分辨出 7²芯的排列情况;而未掺杂石墨烯的样品(Cu-Nb(7²芯))里,芯丝排列杂乱、形态不规则,部分芯丝表面有粉体溢出现象,无法分辨出线材是二次复合后的 7²芯。图 1c 和 1d 分别是两种线材经过 3 次复合后的微观形貌照片,可以更加直观地看出,Cu-Nb-C(7³芯)样品的芯丝尺寸进一步变小,芯丝排列较为规则,分布较为均匀,芯丝数目清晰可辨;但未掺杂石墨烯的 Cu-Nb(7³芯)样品,芯丝发生了严重的异形化,团聚现象严重,已经无法分辨出芯丝的形态和芯数。

众所周知,金属铌属于体心立方结构,其晶体滑移面数量相对面心立方结构的较少^[9],且粉末流动性差,因此铌粉末和铜基体的塑性变形很难协调,易出现不同步,甚至滞后的情况,进一步导致线材的塑性协调变形更为困难。芯丝和铜基体之间的变形不一致、不同步,导致整个芯丝分布不均匀,形貌不规则,经过 3 次复合后,芯丝发生了严重异形化,如图 1d 所示。Liang 等^[8]发现高温热处理有利于 Cu/C 界面的结合和扩散,可以提高材料的韧性,避免线材出现断裂,增强界面结合力。本研究通过高温热处理,增强了 Cu/C 界面的结合力和线材的塑性;另外掺杂石墨烯后,线材的塑性变形可通过沿石墨烯表面的滑移来实现。由于石墨烯材料优良的润滑特性^[10],使得铜基体与粉体之间的塑性变形逐步得到同步,相比 Cu-Nb 多芯复合线材,Cu-Nb-C 复合线材的芯丝形态和分布更加规则、均匀。

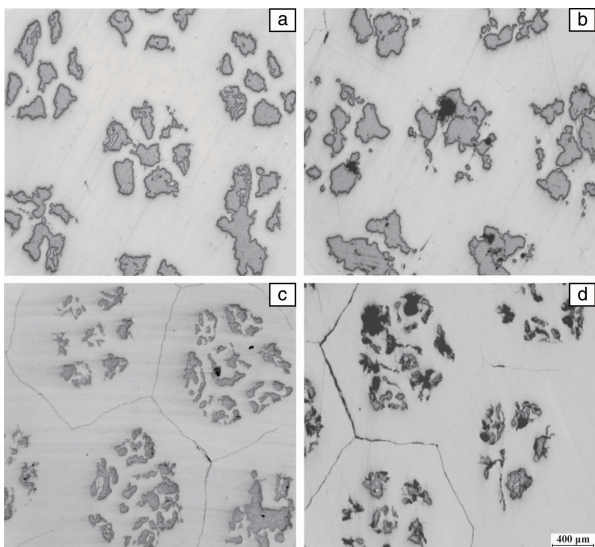


图 1 线材微观形貌: (a) Cu-Nb-C (7^2 芯), (b) Cu-Nb (7^2 芯), (c) Cu-Nb-C (7^3 芯), (d) Cu-Nb (7^3 芯)

Fig. 1 Micro-morphologies of wires: (a) Cu-Nb-C (7^2 filaments), (b) Cu-Nb (7^2 filaments), (c) Cu-Nb-C (7^3 filaments), (d) Cu-Nb (7^3 filaments)

3.2 微观组织分析

图 2 为两种线材第 3 次复合后的微观组织照片。由图 2a 和 2b 对比可以看出, 在掺杂石墨烯的 Cu-Nb-C 样品中, 可以清晰地分辨出石墨烯片层的存在, 由于线材产生大量的塑性变形后, 包覆铌的石墨烯的形态也发生相应变化, 如图 2a 中红色标注部位所示, 其形貌像薄薄的叶子, 不规则地分散在铜基体中, 呈现几个微米大小, 形态不规则, 且分布不均匀; 另外经过大量塑性变形后, 完整的石墨烯发生了破裂, 分布更加不均匀, 形态更加不规则, 并产生了团聚、堆积现象, 如图 2c 所示。对于未掺杂石墨烯的 Cu-Nb 样品, 线材经过塑性变形后, 其芯丝发生了严重的异形化, 出现严重的团聚, 以及越来越严重的加工硬化现象, 此外, 从图 2d 可以看出, 芯丝已经发生了严重的“钙化”, 如大片层的岩石, 且芯丝分布不均匀。

Du 等^[11]通过熔融搅拌和热挤压工艺, 制备了由低含量石墨烯纳米片增强的镁基合金, 该复合材料内石墨烯形态规则且分布均匀, 有效保证了石墨烯纳米片的完整性, 材料界面结合紧密。仅含 0.05% 石墨烯(质量分数)的复合材料的屈服强度可提高 62%, 且表现出超高的强化效率。由此可见, 在复合线材中实现石墨烯形态规则、分布均匀, 是线材性能提高的关键。

3.3 性能分析

3.3.1 力学性能分析

图 3 为室温条件下 Cu-Nb-C (7^3 芯) 和 Cu-Nb (7^3 芯) 线材抗拉强度随尺寸变化的曲线, 可以看出, 随着线材直

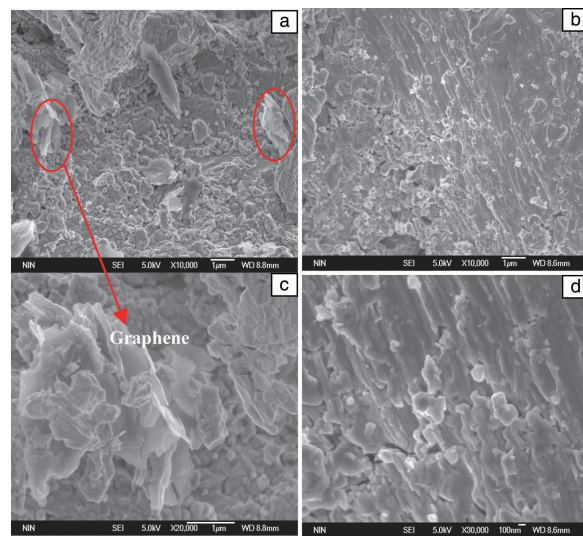


图 2 线材微观组织: (a) Cu-Nb-C (7^3 芯), (b) Cu-Nb (7^3 芯), (c) 图 2a 的放大图, (d) 图 2b 的放大图

Fig. 2 Microstructure of wires: (a) Cu-Nb-C (7^3 filaments), (b) Cu-Nb (7^3 filaments), (c) an enlarged image of fig. 2a, (d) an enlarged image of fig. 2b

径的不断减小, 相比 Cu-Nb 线材, Cu-Nb-C 线材的抗拉强度显著增大, 提高了几十个兆帕。从图 2 中线材的微观组织可明显观察到 Cu-Nb-C 与 Cu-Nb 线材断裂行为的不同, Cu-Nb 线材硬化非常明显, 呈现出“钙化态”, 基体和芯丝之间只是简单的机械结合, 且在塑性变形过程中, 线材表面极易出现节点、鼓包, 导致线材频繁断芯, 这与图 1 的芯丝微观形貌照片相一致。此外, 尽管在塑性变形后, Cu-Nb-C 线材芯丝分布不是很均匀, 但是加入的石墨烯协调了芯丝和铜基体之间的均匀变形, 从而使 Cu-Nb-C 复合线材的断芯现象得到了明显的改善, 但其力学性能提高不多, 这可能与石墨烯的不均匀分散、尺寸还比较大以及破裂不完整有关。

Zhang 等^[12]通过热力学分析模型研究得出, 在较大的层厚范围内(层厚大于 50 nm), Cu-Nb 复合材料的强度/硬度遵循 Hall-Patch 关系, 如果进一步减小层厚, 复合材料的强度/硬度服从 CLS 模型, 直至达到饱和强度/硬度。分析认为, 塑性变形引起的较大晶格畸变和界面(fcc/bcc)处的不匹配, 导致材料产生更高的位错密度, 因此线材模量的增强与 Nb 平面层的压缩间距有关。综上所述, 实现 Cu/C 界面的结合及石墨烯的均匀分布是提高线材力学性能的关键。

3.3.2 电学性能分析

图 4 为室温条件下 Cu-Nb-C (7^3 芯) 和 Cu-Nb (7^3 芯) 线材的电导率随尺寸变化曲线, 可明显看出, 掺杂石墨烯后, 尽管线材质量不高, 但导电性能明显提高, 提高了近 9%。Pantsymyi^[13]给出了 Cu-Nb 复合材料的电阻率公

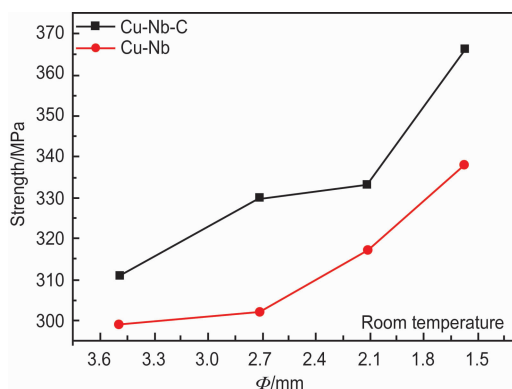


图 3 室温下 Cu-Nb-C(7³芯)和 Cu-Nb(7³芯)线材的直径与强度关系曲线

Fig. 3 The relationship curves of diameter and strength for Cu-Nb-C (7³ filaments) and Cu-Nb (7³ filaments) at room temperature

式, Cu-Nb 复合材料的电阻率较低, 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, 各种缺陷以及位错密度逐渐增加, 同时产生了大量的界面, 对电子的散射程度加剧, 导致材料的导电性降低。文献分析认为, 石墨烯掺杂 Cu-Nb 线材, 由于石墨烯自身优良的特性, 该复合材料的塑性变形沿石墨烯的滑移面进行^[14]。石墨烯协调了芯丝和基体之间的塑性变形, 使得基体和芯丝的变形均匀、一致, 也相应地抑制了芯丝的断裂, 增加了芯丝的完整性和连续性, 使线材的导电性得到了很大提高。至于线材电导率整体不高的原因, 可能是由于线材中铌含量较高, 在塑性加工过程中, 粉末的流动性较差, 导致石墨烯的含量降低, 且分布不均匀所致。

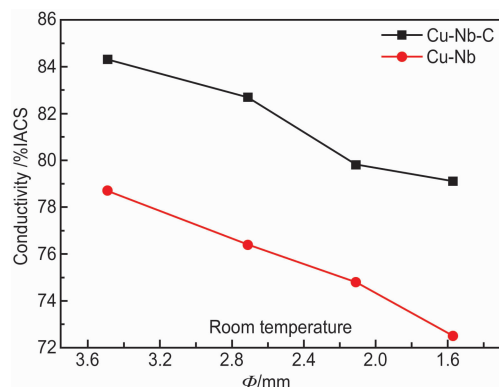


图 4 室温下 Cu-Nb-C(7³芯)和 Cu-Nb(7³芯)线材的直径与电导率关系曲线

Fig. 4 The relationship curves of diameter and conductivity for Cu-Nb-C (7³ filaments) and Cu-Nb (7³ filaments) at room temperature

4 结 论

本文采用粉末套管工艺, 并结合集束拉拔技术分别制备了石墨烯掺杂的 Cu-Nb-C 和 Cu-Nb 两种复合线材(7³芯)。经微观组织分析和性能测试, 得出以下结论:

(1) 引入石墨烯掺杂 Cu-Nb 线材后, 相比未掺杂石墨烯的线材(Cu-Nb), 其芯丝形态较为规则, 分布较为均匀, 塑性变形中芯丝的频繁断裂减少, 线材表面质量较高。

(2) 石墨烯掺杂 Cu-Nb 线材后, 复合线材的塑性、韧性、抗拉强度均优于未掺杂石墨烯的 Cu-Nb 线材, 尤其是导电性能明显提高, 提高了近 9%。

(3) 掺杂石墨烯后, 改善了粉体流动性差、与基体很难协调变形及界面结合力弱的问题, 使得芯丝和基体的变形一致, 芯丝分布更加均匀, 线材表面的节点和鼓包现象得到了明显改善, 从而提高了线材的性能。

(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, 起到了重要的协调基体和芯丝之间变形的作用, 改善了线材的表面质量, 提高了线材的塑性和导电性能。

参考文献 References

- [1] DENG L P, YANG X F, HAN K, *et al.* Materials Characterization [J], 2013, 81(81): 124-133.
- [2] DENG L P, HAN K, WANG B S, *et al.* Acta Materialia [J], 2015, 101(5): 181-188.
- [3] 梁明, 王鹏飞, 徐晓燕, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2017, 46(2): 382-386.
- [4] 梁明, 王鹏飞, 徐晓燕, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2017, 46(5): 1288-1292.
- [5] LIANG M, WANG P F, XU X Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2017, 46(2): 382-386.
- [6] 梁明, 王鹏飞, 徐晓燕, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2017, 46(5): 1288-1292.
- [7] LIANG M, WANG P F, XU X Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2017, 46(5): 1288-1292.
- [8] POPOVA E N, DERYAGINA I L, VALOVA-ZAHAREVSKAYA E G, *et al.* Defect and Diffusion Forum [J], 2014, 354: 183-188.
- [9] YAO G C, MEI Q S, LI J Y, *et al.* Materials & Design [J], 2016, 110: 124-129.
- [10] GUO M X, WANG F, YI L, *et al.*, Materials Science and Engineering: A [J], 2016, 657: 197-209.
- [11] LIANG Y H, ZHAO Q, LI X J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2016, 679: 65-73.
- [12] LIM S C V, ROLLETT A D. Materials Science and Engineering: A [J], 2009, 520(1): 189-196.
- [13] YIN J, ZHANG H B, TAN C, *et al.* Wear [J], 2014, 312(1/2): 91-95.
- [14] DU X, DU W B, WANG Z H, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2018, 711: 633-642.
- [15] ZHANG J Y, ZHANG P, ZHANG X, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2012, 545(545): 118-122.
- [16] PANTSYRNYI V I. IEEE Transactions on Applied Superconductivity [J], 2002, 12(1): 1189-1194.
- [17] ZHOU W Y, YI M Z, PENG K, *et al.* Materials Letters [J], 2015, 145: 264-268.