

高强高导 Cu-Nb 微观复合材料的界面结构

梁 明, 王鹏飞, 徐晓燕, 焦高峰, 李成山, 张平祥

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 通过集束拉拔技术获得了高强度高电导 Cu-Nb 微观复合材料, 采用 SEM 及 EDS 观察分析了 4 次复合过程中内部 Nb 芯丝和 Cu 层的微观形貌变化, Cu/Nb 界面的互扩散行为; 对不同复合条件下的挤压、拉拔样品, 通过 XRD 测试, 表征了芯丝和基体的晶体取向的演变规律; 通过 HRTEM 和反傅里叶变换研究了 Cu/Nb 的界面结构和晶体学位向关系。研究表明, 在极塑性变形条件下, Cu/Nb 界面在 3 次复合出现明显扩散, Cu、Nb 逐渐形成丝织构取向, 界面存在典型的 $(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Nb}}$ 取向关系, 晶面夹角为 18.7° , 每 6 个 $(111)_{\text{Cu}}$ 晶面出现 1 个晶面错配。

关键词: Cu-Nb; 高强度; 高电导; 界面结构

中图分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1288-05

高强度高电导铜微观复合材料是非破坏性高场脉冲磁体, 电力机车接触线以及输运导线领域的关键材料。近年来, 美国洛斯阿拉莫斯国家强磁场中心采用高强高导 Cu-Nb 微观复合材料实现了 100 T 脉冲高磁场目标, 我国国家脉冲强磁场中心也采用该种材料获得了 90.6 T 的亚洲脉冲磁体纪录^[1], 因此以 Cu-Nb 为代表的脉冲强磁场用导体材料得到了广泛关注。为了满足脉冲强磁体需求, 材料要求达到 1 GPa 抗拉强度和 70% IACS (international annealed copper standard; 国际标准退火铜在 293 K 时电阻率为 $1.7241 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 一般以标准退火铜电阻与材料电阻的比率来表示材料的电导性能), 这就需要充分发挥 Nb 的强化效应, 同时兼顾 Cu 的良好电导特性。

高强高导 Cu-Nb 材料的制备通常采用原位技术或者集束拉拔技术^[2], 旨在通过熔炼或者多芯集束的方法促使 Nb 宏观体材料转变为长径比极大(一般大于 100)的纳米 Nb 芯丝弥散均匀分布于铜的基体中, 因此材料需要经历极塑性变形过程, 通常以加工真应变 η ($\eta = \ln(A_0/A)$, A_0 为加工起始截面积, A 为最终截面积) 来衡量。仅通过熔炼, 锻造, 轧制工艺加工, 真应变 η 的极限值为 10, 而 Cu-Nb 材料经历的极塑性变形的 η 值一般大于 20。经过变形加工后, 纳米 Nb 芯丝的强化效果显著提升, 其强度值远大于由经典 Hall-Petch 公式计算的理论值^[3]。同时, 为了获得高强度, 需要在铜基体中保持一定的 Nb 含量(一般在 17%~23%, 质量分数),

因而内部 Nb 纳米芯丝的数量将达到千万级甚至上亿级。最终, 由集束拉拔制备技术可获得含有千万级纳米 Nb 芯丝的 Cu 基复合材料。

Cu、Nb 材料的 fcc-bcc 晶格匹配方式促使 Nb 芯丝逐步均匀细化, Pantyrny 认为 Cu/Nb 晶格错配将导致 Nb 芯丝呈弯曲的条带状分布, 并形成大量的 Cu/Nb 界面, 这将带来强度的显著提升^[2]。Thilly 通过位错环理论解释了 Cu-Nb 材料的宏观塑性变形机理^[4]。Nb 在 Cu 中的固溶度极小, 且 Cu、Nb 之间无合金相产生, Cu/Nb 界面多呈半共格界面^[5]。Dupouy 发现 Cu/Nb 界面处存在规则排列的错配位错^[6]。Raabe 认为缺陷、位错以及剪切带的作用将会导致 Cu/Nb 界面出现非晶态层^[7]。由于极塑性变形过程带来大量 Cu/Nb 界面, 高界面能以及位错密度的改变, 这都将影响 Cu/Nb 界面的稳定性。Sandim 研究发现热处理后的纳米 Nb 芯丝表面会产生热蚀沟, Nb 芯丝径向出现球化现象^[8]。因此, 本实验研究极塑性变形条件下 Cu/Nb 界面的扩散行为, Cu-Nb 的晶体取向变化, Cu/Nb 的界面结构, 这对于表征该类金属纳米复合材料具有重要意义。

1 实 验

采用纯度 99.9% Cu 无氧铜, 99.9% 铌作为原材料, 加工获得 Cu/Nb 单芯复合线材, 按照定尺截断, 将 85 根 Cu/Nb 单芯集束组装复合, 后经真空电子束封焊(真空度 $4.9 \times 10^{-2} \text{ Pa}$), 热挤压(挤压温度 750°C 保温 1 h)

收稿日期: 2016-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(51031002)

作者简介: 梁 明, 男, 1977 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: mliang@c-nin.com

以及冷拉伸加工获得一次多芯复合线材，按照定尺截断，重新进行 85 芯多芯集束复合，并重复前面加工获得二次多芯复合线材。该集束复合加工共进行 4 次，最终获得含有 $N=85^4=5.22 \times 10^7$ 根 Nb 芯的 Cu-18vol%Nb 微观复合材料^[9]。材料加工真应变 $\eta=23.7$ 。材料 4 次集束复合样品横截面形貌及内部微区形貌如图 1 所示。采用 JSM-6460 和 JSM-6700 型扫描电镜观察材料微观形貌，采用 shimadzu 的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析材料晶体取向变化， 2θ 范围为 $30 \sim 90^\circ$ 。通过 HRTEM-2100F 观察 Cu/Nb 界面结构，TEM 制样中离子减薄角度选取 12° 。

2 结果与讨论

图 1 为 Cu-Nb 4 次集束复合样品的截面形貌，可以发现细化内部 Nb 芯丝，使其最终达到纳米尺寸，通过材料强化提高复合材料的强度；进一步通过控制复合材料最终的铜层尺寸 d_{Cu-i} (尤其是 d_{Cu-0}) 以保持材料的高导电特性。经过 4 次挤压的 Cu-Nb 复合棒的截面图还表明，材料内部的复合组元变形均匀一致，对于最内层 Nb 芯丝，由于前面提到的 fcc-bcc 晶体结构促使芯丝截面由开始的六边形到最终的芯丝边沿被拉长，尤其在 85 芯的外部芯丝中，该现象较为明显。通过 4 次复合过程，材料芯丝及铜层厚度逐渐细化，并最终达到 $40 \sim 150 \text{ nm}$ 范围，在此条件下，材料具有特殊的微观结构、力学性能及电导特性。

图 2 为不同复合挤压后样品的界面形貌及能谱线扫描。经过 1 次复合挤压后 (图 2a 所示)，Nb 芯丝 (浅色六边形区域) 呈规则六边形分布，在芯丝边缘可观察到部分微小锯齿状区域，这是由 Cu、Nb 材料的协调变形引起的。通过成分线扫描发现，材料界面处无 Cu、Nb 元素扩散，这归结于宏观体材料状态下，Nb 在 Cu 组元中的极小固溶度。2 次挤压后 (图 2b 所示)，内部组元变化仍呈规则的六边形，且不同区域的组元变化相

对均匀，对比一次复合形貌，不同组元区域的芯丝变形有微小差异，其中靠近横截面边缘区域的芯丝截面相对伸长，且在单一芯丝边沿存在较为明显的毛刺现象，界面处的位错堆积和高界面能是此现象的诱因。能谱线扫描测试表明，Cu/Nb 界面仍然无明显的 Cu、Nb 元素的互扩散。3 次复合后的组元形貌如图 2c 所示，复合体中，宏观组元仍然呈近似的块体区域排列，Nb 芯丝边缘有逐渐圆滑的趋势，组元间 Cu 层厚度较为一致，由微区的 SEM 图片可见，可发现内部的各微组元仍然保持了较好的芯丝变形协调性。由 3 次挤压后的 Cu/Nb 界面线扫描可见，界面处存在部分互扩散现象，分析认为主要是由于极塑变形引起的高界面能导致界面处空位扩散机制所致。材料经过极塑性变形后，Cu/Nb 界面能升高，动力学平衡发生变化，界面处具有较高的空位激活能，而且 Cu、Nb 材料的原子半径较为接近 ($d_{Cu}=0.135 \text{ nm}$, $d_{Nb}=0.145 \text{ nm}$)，因此，原子沿晶界、位错以及加工中所形成的位错网等高扩散率通道进行快速扩散。通过最内部 Nb 芯丝的形貌观察可见，85 芯的整体协调变形，而由于反复的加工过程导致不同芯

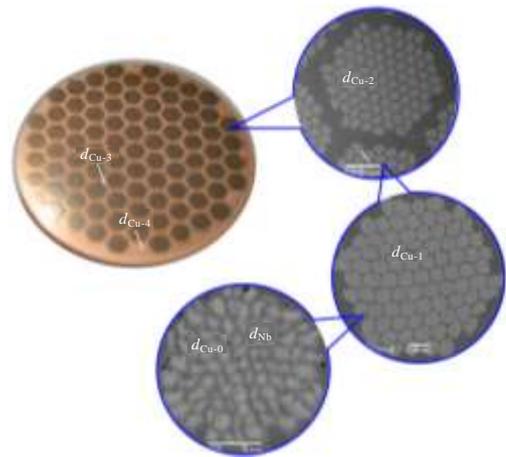


图 1 Cu-Nb 微观复合材料横截面微观形貌

Fig.1 Cross-sectional structure of Cu-Nb microcomposite

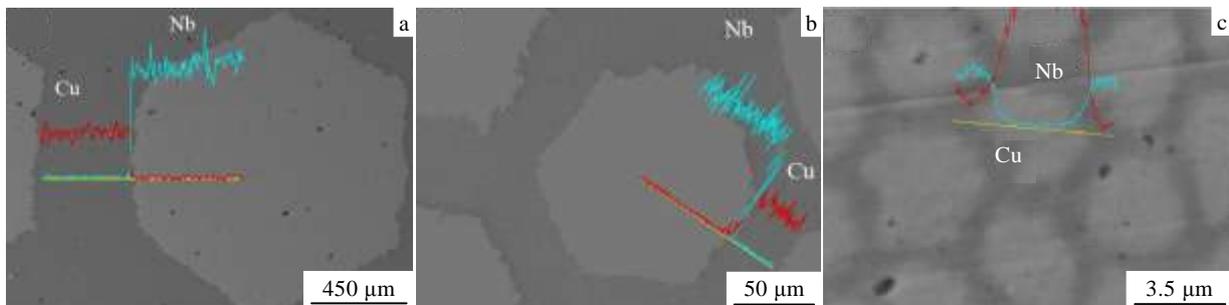


图 2 不同复合挤压后样品的界面形貌及能谱线扫描

Fig.2 SEM images of interface and EDS line scanning of the samples at different composing and extrusion stages: (a) after 1st extrusion, (b) after 2nd extrusion, and (c) after 3rd extrusion

丝截面产生形状差异，在低温超导材料 Nb₃Sn、NbTi 的加工中也观察到了类似现象^[10,11]。分析认为通过极塑性变形（3 次复合加工真应变 η 达到 17.0），Cu-Nb 材料的 fcc-bcc 晶体结构的不匹配导致芯丝边界的卷曲，同时促使 Nb 芯丝形成强烈的形变织构取向。Pantsyrny^[2] 研究认为，这种边界卷曲的芯丝结构有利于材料的界面强化。

Cu、Nb 单质材料在连续的挤压、拉拔的加工过程中通常形成单一的丝织构，在极塑性条件下由于 Cu、Nb 的协调变形作用，Cu-Nb 微观复合材料的晶体取向变化相比单质材料存在一定差异。图 3 为 Cu-Nb 材料在不同复合条件下的样品截面 XRD 测试结果。由图 3a 中 Cu 基体在不同阶段的 $I/I_{(111)}$ 值的变化曲线可见，除了 2 次复合挤压后(200)_{Cu} 衍射峰的比对值相比标准 PDF 卡数值（标准值 46%）略有降低外，其他挤压复合样品测试值均明显增高，而随后续的拉拔加工的进行该衍射峰比值由 60% 快速降至 30% 以下， $I_{(220)}/I_{(111)}$ 在多次的集束复合过程中则逐渐降低，最终小于 10%，(311)_{Cu} 衍射峰则逐渐消失；对应地，对于 Nb 芯丝而言（图 3b），(200)_{Nb} 和(211)_{Nb} 衍射峰在集束的挤压拉拔加工中都逐渐降低，最终消失，形成单一的(110)_{Nb} 晶体取向。在挤压过后，Cu 基体主要形成(200)_{Cu} 和(111)_{Cu} 的双向晶体取向（2 次挤压样品的测试值的降低可能与衍射光斑在样品表面局部的聚焦有关），而在随后的拉拔加工中(200)_{Cu} 取向衍射峰逐渐减弱，形成以(111)_{Cu} 取向为主的分布趋势；Nb 芯丝在加工过程中则形成单一的(110)_{Nb} 丝织构。分析认为，Cu 基体在挤压过程中形成双向晶体取向主要有两点原因，一方面，在每次的集束挤压过程中都需要重新引入外层 Cu 包套体材料，这部分材料的晶体取向类似标准退火铜材料，并不具有特定的晶体取向，将影响整体 Cu 基体取向的判别。另一方面，在大塑性变形条件下，高温的再结晶热处理将会显著影响材料的晶体取向，有研究表明高温热处理后，fcc 晶体结构材料更易于产生(200)取向^[6]。Nb 芯丝在后续的变形过程中逐步细化，其晶体取向也逐渐转变为丝织构。

通过 TEM 观察了 Cu-Nb 样品横截面的微观形貌，如图 4 所示。图 4a 中 Nb 芯丝呈弯曲的条带状分布，芯丝宽度方向平均尺寸 90 nm，长宽比大于 2，芯丝间 Cu 层厚度为 34 nm，受到极塑性变形加工的影响，内部芯丝已完全部分扭转。相比组装时的正六边形芯丝截面，弯曲的条带状芯丝有利于芯丝的进一步细化和 Cu/Nb 界面面积的大幅提升。随着芯丝尺寸的进一步细化，形成单晶或准单晶的纳米芯丝，根据 Thilly 提出的位错环强化机制分析，材料的强度得以大幅提升。同时

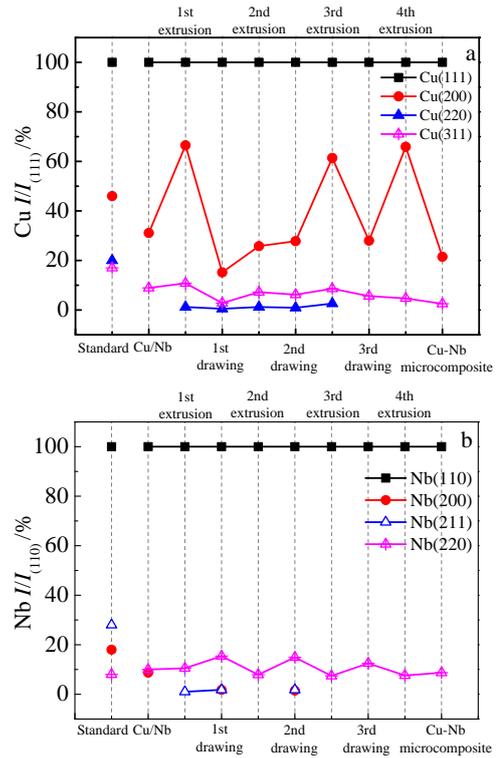


图 3 不同复合阶段样品的晶体衍射峰比率
Fig.3 Ratio of integrated intensities of the Bragg peaks on samples at different fabrication stages at different composing stages: (a) Cu matrix and (b) Nb filaments

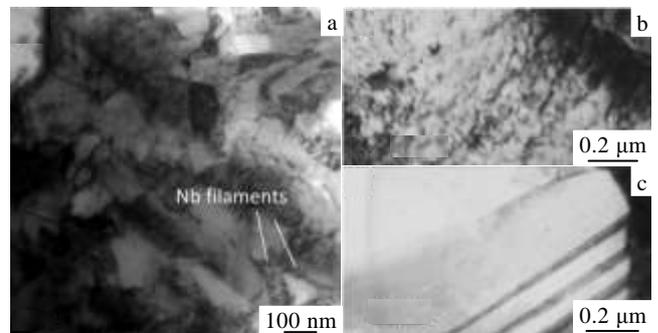


图 4 Cu-Nb 微观复合材料明场像及亚结构
Fig.4 Bright-field TEM images and substructures of Cu-Nb microcomposites: (a) bright-field TEM images of cross section, (b) dislocation in matrix, and (c) deformation twin

在外 Cu 层基体中可观察到大量位错缠结，如图 4b 所示。研究认为，由 3 次或 4 次复合引入的外层的 Cu 层，作为宏观体材料，在晶界处形成大量的位错堆积。同时在 Cu 基体中还观察到形变孪晶，如图 4c 所示。对于 fcc 的 Cu 基体而言，由于其滑移系较多，且孪晶和层错的形成均需要较高的激活能，故一般不容易产生形变

孪晶。合金在极塑变形阶段形成强烈形变织构, 导致晶粒内部可动滑移系减少, 同时由于晶粒尺寸达到纳米尺度使位错密度降低同时使滑移受到限制。强烈的应变使合金内部积蓄了较高的应变能和晶格畸变能, 可以达到孪晶形成的激活能。因此合金在达到一定变形程度以后会出现形变孪晶。

为了进一步分析 Cu/Nb 界面结构, 进行了材料的 HRTEM 分析, 如图 5 所示。随着加工真应变的增加, 在 Nb 芯丝的边缘出现了 3~6 nm 的非晶态层, 且厚度分布均匀。非晶态层的出现直接关系到材料的界面结合程度, 影响材料的力学性能。由前面分析可知, 加工初期, 由于 Nb 在 Cu 中的固溶度极小, Cu/Nb 界面无扩散情况, 随着加工真应变的增加 ($\eta > 15$), 经过 3 次复合后, 在界面处观察到部分扩散, 形成较为均匀的非晶态层, Cu/Nb 界面形成半共格界面。由反傅里叶变换 (IFFT) 图像可以清晰地看到界面处存在 $(111)_{\text{Cu}}// (110)_{\text{Nb}}$ 取向关系, 且两晶面夹角约为 18.7° , 由 Cu/Nb 多层膜的研究^[12]发现, 界面处存在 fcc-bcc 结构所特有的 K-S 晶体取向关系, 通过本试验的极塑性变形过程也获得了类似的结果, 然而角度偏差相对较大 (镀膜角度偏差约为 4°), 分析认为这主要是由于大塑性变形过程使界面位错能增加, 界面能较高, 从而影响了晶体的取向关系。界面晶格错配根据 Hong 提出的改进后的晶格错配 (δ) 公式计算^[13]。

$$\delta = 2(d_{\text{Nb}} / \cos \theta - d_{\text{Cu}}) / (d_{\text{Nb}} / \cos \theta + d_{\text{Cu}}) \quad (1)$$

其中, θ 为取向夹角, d_{Nb} , d_{Cu} 均为平行晶面的晶面间距。由标准 PDF 卡可知 d_{Nb} , d_{Cu} 分别为 0.2338, 0.2088 nm。当晶面夹角 θ 为 18.7° 时, 由此计算材料的晶格错配值为 0.167。通过界面处出现位错的错配距离的计算可估计位错周期出现长度 (D), 其计算公式如下。

$$D_{\text{misfit}} = d / \delta \quad (2)$$

以 Cu 基体为例计算, d 在此表示铜基体的 $(111)_{\text{Cu}}$ 的晶面间距, 由此计算的错配长度为 1.25 nm, 也就是说,

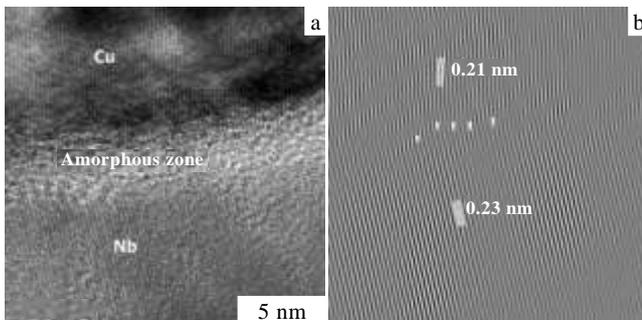


图5 Cu/Nb 界面 HRTEM 像及 IFFT 变换图

Fig.5 HRTEM image of Cu/Nb interface (a) and IFFT (b)

经过每 6 个 $(111)_{\text{Cu}}$ 晶面将会出现 1 个由刃型位错引起的错配。该结果与 Snoeck 所计算的每 8 个晶面出现错配的结果相近似^[14]。通过溅射沉积膜, 粉末冶金, 熔炼加工以及集束拉拔技术获得的 Cu/Nb 材料界面中均可观察到典型的 K-S 晶面取向关系, 但平行晶面夹角存在一定差异。分析认为, 晶体学位向关系及晶面错配度与 Cu、Nb 材料的协调变形程度, 加工应变, 热处理条件以及变形方式密切相关。在多芯集束的挤压、拉拔加工过程中, 芯丝和芯丝间 Cu 层逐渐细化, 并逐渐表现出丝织构取向特征, 晶体学位向关系由随机取向逐渐转变为平行关系, 晶面夹角也逐渐减小。

3 结论

1) Cu-Nb 材料经过 3 次集束复合加工, Cu/Nb 界面存在明显扩散, Nb 芯丝横截面边缘呈卷曲状。

2) 在极塑性变形过程中, $(200)_{\text{Cu}}$ 取向衍射峰逐渐减弱, $(111)_{\text{Cu}}$ 取向逐渐作为主要取向, Nb 芯丝则形成单一的 $(110)_{\text{Nb}}$ 丝织构取向。

3) 经过 4 次复合的 Cu-Nb 微观复合材料的最内层铜层厚度为 34 nm, 内部 Nb 芯丝平均宽度为 90 nm, Nb 芯丝在基体中呈扭曲的条带状分布, 在外 Cu 层中出现形变孪晶。Cu/Nb 界面处存在 3~6 nm 的非晶态层, 存在 $(111)_{\text{Cu}}// (110)_{\text{Nb}}$ 的晶面取向关系, 每 6 个 $(111)_{\text{Cu}}$ 晶面出现 1 个晶面错配。

参考文献 References

- [1] Peng T, Jiang F, Sun Q Q *et al.* *IEEE Trans Supercon*[J], 2014, 24(1): 4300 604
- [2] Pantisyrny V I, Khlebova N E, Sudyev S V *et al.* *IEEE Trans Supercon*[J], 2014, 24(1): 0502 804
- [3] Thilly L, Petegem S V, Renault P-O *et al.* *Acta Mater*[J], 2009, 57: 3157
- [4] Thilly L, Veron M, Ludwig O *et al.* *Phil Mag*[J], 2002, 82(5): 925
- [5] Hong S I, Hill M A. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 281: 189
- [6] Dupouy F, Snoeck E, Casanove M J *et al.* *Scripta Mater*[J], 1996, 34: 1067
- [7] Raabe D, Ohsaki S, Hono K. *Acta Mater*[J], 2009, 57: 5254
- [8] Sandim H R Z, Sandim M J R, Bernardi H H *et al.* *Scripta Mater*[J], 2004, 51: 1099
- [9] Liang Ming(梁明), Chen Zili(陈自力), Lu Yafeng(卢亚锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1774
- [10] Li Jianfeng(李建峰), Zhang Pingxiang(张平祥), Liu Xianghong(刘向宏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*

(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 263

Mater[J], 2008, 58: 874

[11] Pong I, Hopkins S C, Fu X *et al.* *J Mater Sci*[J], 2008, 43: 3522

[13] Lee K H, Hong S I. *Phil Mag Lett*[J], 2004, 84: 51

[12] Mara N A, Bhattacharyya D, Hoagland R G *et al.* *Scripta*

[14] Snoeck E, Lecouturier F, Thilly L *et al.* *Scripta Mater*[J], 1998, 38: 1643

Interface Structure of High Strength and High Conductivity Cu-Nb Microcomposites

Liang Ming, Wang Pengfei, Xu Xiaoyan, Jiao Gaofeng, Li Chengshan, Zhang Pingxiang

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

Abstract: High strength and high conductivity Cu-Nb microcomposites were fabricated by Accumulative Bundling and Drawing (ABD) process. The microstructure of the composite and interface diffusion were observed during four compositing processes by SEM and EDS. Crystal orientation evolution of Nb filaments and Cu matrix were characterized by XRD at extrusion and drawing conditions of different compositing processes. The interface structure and crystal orientation were analyzed by HRTEM and IFFT. Results show that the diffusion between Cu/Nb interfaces occurs during the 3rd compositing. The texture of Nb fibers is $\langle 110 \rangle$ orientation while for Cu matrix is $\langle 111 \rangle$ orientation after the severe plastic deformation. And atomic planes $(111)_{\text{Cu}}$ are parallel to $(110)_{\text{Nb}}$ with an angular deviation of 18.7° , which means that a crystal mismatch dislocation appears at interval of every six Cu (111) crystal planes.

Key words: Cu-Nb; high strength; high conductivity; interface

Corresponding author: Li Chengshan, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: csli@c-nin.com