

液固两相介质流中 Cu-Cr-Zr 合金的冲蚀磨损行为

刘 勇¹, 龙永强^{1,2}, 刘 平¹, 田保红¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 利用 MCF-30 冲蚀磨损试验机, 对固溶态及随后经过不同形变热处理 Cu-Cr-Zr 合金进行液固两相流冲蚀磨损实验, 并运用扫描电镜对其微观形貌进行观察与分析。结果表明: 在两种不同介质冲蚀磨损实验中, 固溶态合金冲蚀磨损质量损失最大, 且随形变时效后加工变形程度的增大, 冲蚀磨损质量损失呈先逐渐下降然后上升的变化趋势; 添加少量石英砂(10 g/L)后, 合金冲蚀磨损质量损失约增加 19%~35%; 铜合金线材二次加工变形率在 50%~80%之间时, 具有良好的抗冲蚀磨损性能。

关键词: Cu-Cr-Zr 合金; 液固两相流; 冲蚀磨损性能; 变形率

中图分类号: TG 146.1; TG 172

文献标识码: A

Erosion wear behavior of Cu-Cr-Zr alloy in liquid-solid two-phase flow

LIU Yong¹, LONG Yong-qiang^{1,2}, LIU Ping¹, TIAN Bao-hong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Using MCF-30 erosion wear resistance testing machine, the liquid-solid two-phase flow erosion wear test of Cu-Cr-Zr alloy contact wire solution treated or drawn in different deformation ratios subsequently were carried out in two mediums imitating the environments of industrial atmosphere and trace addition of arenaceous quartz in it. The morphology of Cu-Cr-Zr alloy was observed by SEM. The results show that the value of mass loss ratio of the soluted alloy is the highest and those of the other alloys decrease gradually while then rise slightly with the increasing deformation ratio. With trace addition (10 g/L) of arenaceous quartz, the values of mass loss ratio of the tested alloys are increased by about 19%~35%. These Cu-Cr-Zr alloys with 50%~80% deformation ratio have better erosion wear resistance based on this experiment.

Key words: Cu-Cr-Zr alloy; liquid-solid two-phase flow; erosion wear resistance; deformation ratio

冲蚀磨损是金属表面与腐蚀流体间由于高速相对运动而引起的金属损坏现象, 是材料受冲刷腐蚀和磨损交互作用的结果^[1]。与腐蚀性介质接触的金属部件, 由于经常承受严重的液固两相流或多相流的冲蚀磨损而导致部件失效、甚至设备报废, 因而日益引起科研工作者的重视。

铜及铜合金因具有较高强度、耐磨性和优异的塑性、良好的导电导热性, 以及在大气、海水等许多介质中良好的耐蚀性, 因而在多个行业中得到广泛应用。作为时效析出强化型^[2]的 Cu-Cr-Zr 合金, 已在高速电气机车的架空导线等方面得到广泛使用^[3-8], 但关于其冲蚀磨损性能的研究报道很少。针对我国幅员辽阔、

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03Z528); 河南省杰出人才基金资助项目(0521001200); 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2006430004)

收稿日期: 2007-01-23; **修订日期:** 2007-04-17

通讯作者: 刘 勇, 副教授; 电话: 0379-64229405; E-mail: liuyong@mail.haust.edu.cn

电气化列车需要在各种环境中安全运行的需求, 本文作者对经不同形变热处理的 Cu-Cr-Zr 合金在模仿工业大气环境及工业大气加少量沙尘环境两种介质中的冲蚀磨损性能进行研究, 探讨加工变形量对接触线材冲蚀磨损性能的影响, 以期为其大面积推广使用提供理论研究基础。

1 实验

国内外研究材料冲蚀磨损的实验装置主要有流式^[9-10]、喷射式^[11]、旋转式^[12-13]和组合式^[14]等, 这些实验装置可适用于不同工况。Heitz 等^[13]认为在实验室条件下, 旋转式最为适宜。旋转式实验机的优点是: 试样可在液固两相介质流中进行冲蚀磨损实验, 实验周期短, 数据可靠, 实验数据接近实际值; 设备占地面积小, 实验费用和维修费用低。其不足之处为试样圆盘的旋转引起涡流及流体随圆盘运动造成相对运动速度的降低, 加挡板虽可在很大程度上消除这方面的影响, 但却使流态变得复杂^[15]。

本研究中的冲蚀磨损实验在旋转式 MCF-30 型冲蚀磨损实验机上进行, 其主要技术参数为: 介质温度

为室温~120 ℃, 精度为±1.0 ℃; 转盘转速在 0~2 000 r/min 范围内可调, 试样线速度则相应可在 0~18 m/s 范围内任意设定; 试样冲蚀角度分别为 0°、30°、45°和 60°。

实验用 Cu-Cr-Zr 合金在 ZG-0.01 型真空中频感应熔炼炉中熔炼而成, 其成分如表 1 所示。参照相关文献^[16], 选取固溶态(950 ℃, 2 h)及经不同形变和时效处理(480 ℃, 2 h)后的 Cu-Cr-Zr 合金, 其成分及力学性能见表 1。

冲蚀磨损试样为将合金线材电火花切割加工后镶嵌在 $d\ 20\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$ 钢制试棒上, 该试棒对称装卡在转盘的轮沿上, 试样的形状和尺寸及试样的装卡方式见图 1, 其中试样的剖面线部分为冲蚀磨损面; 为对比不同工况下试样的冲蚀磨损性能, 分别选取未添加及添加 10 g/L 石英砂、pH=2 的稀 H_2SO_4 溶液作为腐蚀介质(分别对应模仿工业大气环境及工业大气加少量沙尘环境), 石英砂粒度为 215~315 μm , 硬度为 HV1 120; 实验机浆料罐中的腐蚀介质基本静止不动, 试样在腐蚀介质中作高速旋转运动, 腐蚀介质对试样产生冲蚀磨损作用, 从而导致材料发生损伤和破坏; 实验时主轴转速为 1 000 r/min, 实验时间为 600 min; 冲蚀角为 30°; 试样称量在精度为 0.1 mg 的 FA2004N

表 1 实验用 Cu-Cr-Zr 合金成分、处理状态及其力学性能

Table 1 Chemical composition of tested Cu-Cr-Zr alloy and its mechanical properties after different treatments

Sample No.	Alloy	Treatment	Hardness, HV	Tensile strength/MPa
1	Cu-0.38Cr-0.10Zr	Soluted	78	245
2		Soluted-40.0% deformation-aged-26.5% deformation	141	492
3		Soluted-40.0% deformation-aged-49.0% deformation	148	536
4		Soluted-40.0% deformation-aged-67.3% deformation	151	576
5		Soluted-40.0% deformation-aged-81.6% deformation	160	605
6		Soluted-40.0% deformation-aged-87.8% deformation	176	625

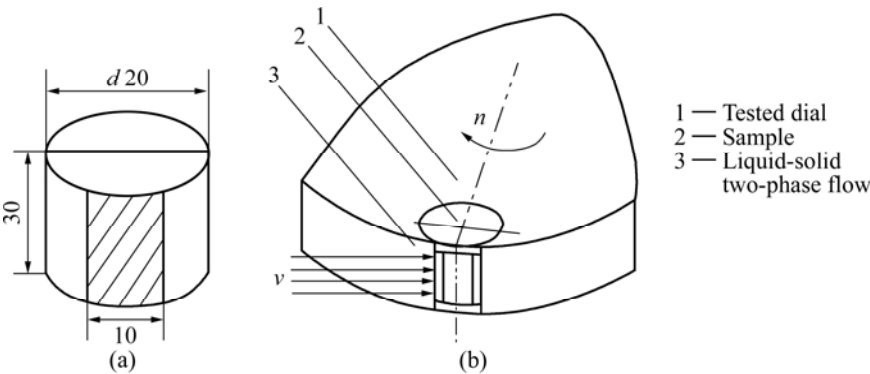


图 1 试样及其装卡方式示意图

Fig.1 Sketch of sample and its installed mode (mm): (a) Shape and dimension of sample; (b) Erosion wear system

型电子天平上进行;冲蚀形貌观察在 JSM JEOL-5610LV 扫描电镜上进行。

2 结果与分析

2.1 稀 H_2SO_4 溶液中冲蚀磨损实验结果及腐蚀磨损形貌观察

考虑在工业大气(主要污染物为 SO_2 , 溶于水汽后形成稀 H_2SO_4 溶液)环境中使用要求,对不同处理状态的 Cu-Cr-Zr 合金在稀 H_2SO_4 溶液($\text{pH}=2$)中进行冲蚀磨损实验,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,在本实验条件下,1 号样品的冲蚀磨损质量损失最大,达到 1.82%,这与其固溶处理后强度较低、抗冲击腐蚀能力较差一致。对固溶态 Cu-Cr-Zr 合金进行不同的形变热处理后,合金耐冲蚀磨损性能均优于固溶态合金,但随变形程度增加,合金的冲蚀磨损质量损失呈先下降后上升的变化趋势,2 号样品的质量损失为 1.22%,3,4 和 5 号样品的质量损失为 0.90%~0.94%,而 6 号样品的质量损失为 1.02%。

为更直观表现冲蚀磨损质量损失变化趋势,以固

溶态 Cu-Cr-Zr 合金(1 号样品)相对冲蚀磨损质量损失作为 100%,则合金其它几种状态下(2 号~6 号样品)相对冲蚀磨损质量损失依次为 67.0%、49.5%、51.1%、51.6%和 59.3%。

冲蚀磨损过程实际上是腐蚀分量损失和磨损分量损失协同作用的结果^[17]。本实验中的 Cu-Cr-Zr 合金,因其电极电位较高,具有较好的耐蚀性,所以实验合金的冲蚀磨损过程主要以磨损分量损失为主,因而强度和硬度升高,因而耐冲蚀磨损性能得以改善,但强度和硬度最高的 6 号样品的耐冲蚀磨损性能又有所下降。

为分析造成上述冲蚀磨损实验结果差异的原因,选取 3 种不同处理状态的 Cu-Cr-Zr 合金,对其冲蚀磨损形貌进行观察,结果如图 2 所示。

图 2(a)所示为 1 号样品(固溶态)的冲蚀磨损形貌。从图中可以看出,磨损表面有一些片状磨屑形成并附着在基体上,而其它区域有一些大小不一的孔洞存在。1 号样品的强度和硬度的较低,虽具有较好的抗冲击能力,但其抗冲刷能力较差,因而在高速液流冲刷作用下,在其磨损表面会形成片状磨屑并随后脱离基体,磨损机制以显微切削为主,因而使合金的磨损质量损失较大。

图 2(b)所示为 3 号样品的冲蚀磨损形貌。与图 2(a)

表 2 冲蚀磨损实验结果

Table 2 Erosion wear experimental results of the tested alloys (dilute H_2SO_4 solution, $\text{pH}=2$)

Sample No.	Original mass, m_0/g	Final mass, m_1/g	Wear mass loss, $\Delta m_0^{1)}/\text{g}$	Mass loss ratio/%	Relative mass loss ratio ^{2)/%}
1	3.075 8	3.019 8	0.056 0	1.82	100.0
2	3.418 6	3.376 9	0.041 7	1.22	67.0
3	3.257 2	3.227 9	0.029 3	0.90	49.5
4	2.394 1	2.371 8	0.022 3	0.93	51.1
5	2.330 8	2.308 9	0.021 9	0.94	51.6
6	3.779 0	3.738 2	0.040 8	1.08	59.3

1) $\Delta m_0=m_0-m_1$; 2) Mass loss ratio of samples 2-6 related to sample 1

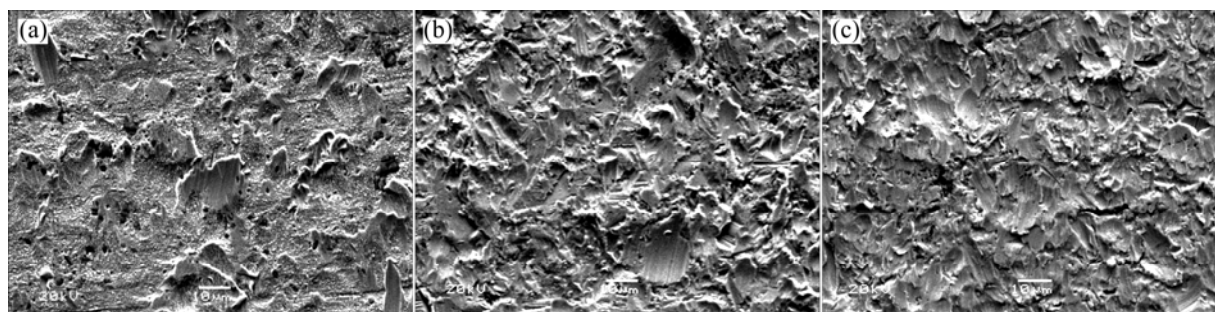


图 2 3 种不同处理状态 Cu-Cr-Zr 合金冲蚀磨损形貌

Fig.2 Morphologies of erosion wear of Cu-Cr-Zr alloys after different treatments: (a) Sample 1; (b) Sample 3; (c) Sample 6

相比, 图 2(b)中磨损表面没有片状磨屑, 存在冲刷作用造成的挤出硬化棱^[18]。相对 1 号样品而言, 3 号样品合金经固溶-时效-拉拔处理后强度和硬度明显提高(1 号样品显微硬度和抗拉强度分别为: 1 号样品 HV 78 和 245 MPa, 3 号样品分别为: HV 148 和 536 MPa), 此时磨损质量损失以挤出硬化棱的疲劳剥落为主, 因而其抗冲蚀磨损性能明显得到改善, 相对冲蚀磨损质量损失仅为 1 号样品(固溶态)的 49.5%。

6 号样品的拉拔变形量增大到 87.8%, 其冲蚀磨损形貌如图 2(c)所示。与图 2(b)相比, 二者表面形貌基本相当, 但在图 2(c)中出现一些裂纹。随着拉拔变形量的进一步增大, 合金的强度进一步升高, 6 号样品的抗拉强度达到 625 MPa。在高速液流的冲击作用下, 表面强化效应的增加导致裂纹的出现及挤出硬化棱的疲劳剥落趋势增大^[19], 造成耐冲蚀腐蚀性能也有所下降, 相对冲蚀磨损质量损失为 1 号样品(固溶态)的 59.3%。

2.2 含石英砂的稀 H₂SO₄ 溶液中冲蚀磨损实验结果及腐蚀磨损形貌观察

在工业大气环境中进一步考虑沙尘影响, 不同状态 Cu-Cr-Zr 合金在添加少量石英砂的稀 H₂SO₄ 溶液

(pH=2)中冲蚀磨损实验结果列于表 3 中。

与表 2 中的实验结果相比, 由于添加一定量的石英砂, 在冲蚀磨损实验过程中样品的磨损损失增大, 使得冲蚀磨损效应明显增大: 冲蚀磨损率由 0.90%~1.82%增至 1.09%~2.31%, 增幅达到 19%~35%; 而相对冲蚀磨损质量损失则基本相当, 变化不大(由 49.5%~67.0%变化为 47.2%~71.0%)。

在进行上述冲蚀磨损实验时, 选取与图 2 中相同处理状态的合金进行冲蚀磨损形貌观察, 结果如图 3 所示。

图 3 中 3 种不同处理态 Cu-Cr-Zr 合金的冲蚀磨损形貌基本相当, 即都有冲击坑和剪切唇, 这与石英砂的冲击作用及铜合金具有较好塑性是一致的; 但随着变形量的增加、合金强度升高, 冲击坑由图 3(a)中的大且深逐渐过渡到图 3(c)中的小而浅, 因而冲蚀磨损损失降低。同时, 由于合金强度高, 在图 3(c)中还可观察到 6 号样品的磨损表面与石英砂摩擦时生成氧化膜, 氧化膜在随后冲蚀过程中发生剥落, 可能是造成其冲蚀磨损质量损失(1.34%)大于图 3(b)中 3 号样品冲蚀磨损质量损失(1.11%)的原因。

2.3 两种腐蚀介质中冲蚀磨损实验结果质量损失

表 3 冲蚀磨损实验结果

Table 3 Erosion wear experimental results of tested alloys (dilute H₂SO₄ solution, pH=2; quartz sand content: 10 g/L)

Sample No.	Original mass, m_0 /g	Final mass, m_1 /g	Wear mass loss, $\Delta m_0^{1)}/g$	Mass loss ratio/%	Relative mass loss ratio ^{2)/%}
1	3.175 1	3.101 8	0.073 3	2.31	100
2	3.476 8	3.419 8	0.057 0	1.64	71.0
3	3.346 4	3.304 6	0.041 8	1.25	54.1
4	2.372 3	2.346 0	0.026 3	1.11	48.1
5	2.407 5	2.381 3	0.026 2	1.09	47.2
6	3.653 7	3.605 0	0.048 7	1.34	58.0

1) $\Delta m_0=m_0-m_1$; 2) Mass loss ratio of samples 2–6 related to sample 1

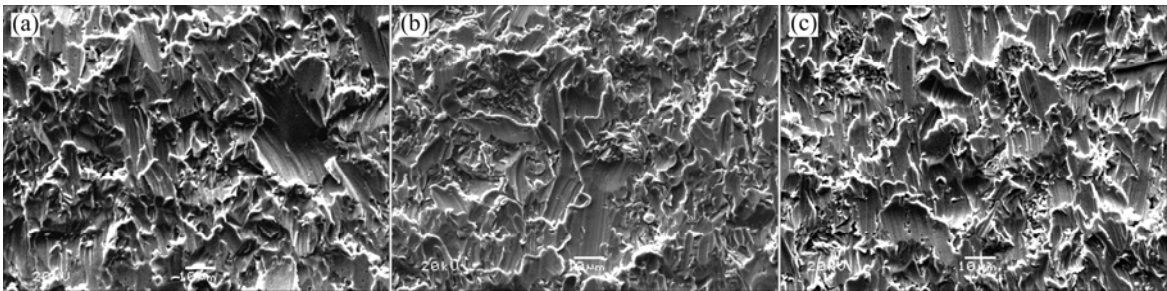


图 3 添加石英砂(10 g/L)后 3 种不同处理状态 Cu-Cr-Zr 合金的冲蚀磨损形貌
Fig.3 Morphologies of erosion wear of Cu-Cr-Zr alloys after different treatments with arenaceous quartz (10 g/L) addition: (a) Sample 1; (b) Sample 3; (c) Sample 6

不同加工变形合金在两种介质中进行冲蚀磨损实验,图4所示为其冲蚀磨损质量损失及相对冲蚀磨损质量损失对比结果。

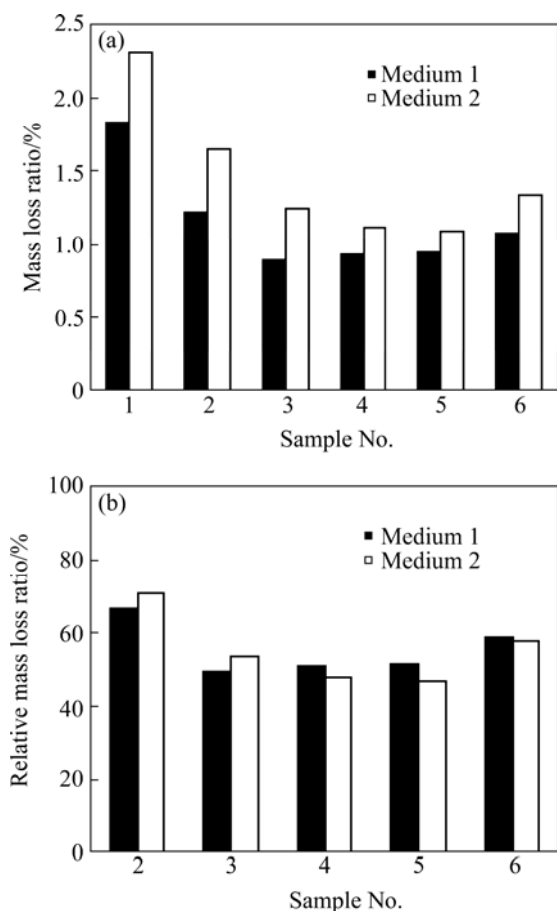


图4 合金在两种介质中的质量损失对比

Fig.4 Contrasted results of mass loss ratio (a) and relative mass loss ratio (b) of different tested alloys in two corroded medium (Medium 1: Diluted H_2SO_4 solution; Medium 2: With 10 g/L content of quartz sand into medium 1)

图4中,介质1为pH=2的稀 H_2SO_4 溶液,介质2是pH=2、含10 g/L石英砂的液固两相流。

在图4(a)中,无论是固溶态合金还是经不同变形处理的合金,介质2因含有石英砂而使各种状态合金(1号~6号样品)冲蚀磨损质量损失均不同程度高于在介质1中的质量损失,增加幅度在19%~35%之间。合金磨损质量损失随变形程度增大而持续降低,这是由于合金强、硬性随变形量增大而升高、改善了耐冲蚀磨损能力;但6号样品的变形量增大至87.8%时,质量损失又略有上升。

图4(b)中,由其它状态合金(2号~6号样品)与固溶态合金(1号样品)冲蚀磨损质量损失之比得到的相对冲蚀磨损质量损失与腐蚀介质没有明显对应关系,

与合金变形量的对应关系同在图4(a)中相当:即随变形量增大,相对冲蚀磨损质量损失呈先下降后上升的趋势。

综合分析可知:在本实验条件下,合金线材二次加工变形率在50%~80%(2号~5号样品)之间时,无论是在单一液流还是在液固两相流冲刷作用下,均具有良好的抗冲蚀磨损性能。

3 结论

1) 在两种不同介质冲蚀磨损实验中,固溶态合金冲蚀磨损质量损失均为最大,且随形变、时效后的加工变形程度增大,冲蚀磨损质量损失呈现先逐渐下降又有所升高变化趋势;添加少量石英砂(10 g/L)后,合金冲蚀磨损质量损失约增加19%~35%。

2) 在本实验条件下,合金线材二次加工变形率在50%~80%之间时,均具有良好的抗冲蚀磨损性能。

REFERENCES

- [1] 邢建东, 高义民, 张国赏. 不锈钢与高碳钢的冲刷腐蚀磨损实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(5): 469-473.
XING Jian-dong, GAO Yi-min, ZHANG Guo-shang. Investigation to erosion-corrosion behavior of stainless steel and high carbon steel[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(5): 469-473.
- [2] Hisazyun A, 叶娟. 析出强化铜合金(PHC)在接触导线上的应用[J]. 国外机车车辆与工艺, 2000, 31(7): 9-12.
Hisazyun A, YE Juan. Application of precipitation hardened copper(PHC) on contact wire[J]. Foreign Locomotive Vehicle and Technics, 2000, 31(7): 9-12.
- [3] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 等. 快速凝固Cu-Cr-Zr-Mg合金的时效析出与再结晶[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 241-246.
LIU Ping, KANG Bu-xi, CAO Xing-guo, et al. Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 241-246.
- [4] HUANG Fu-xing, MA Ju-sheng, NING Hong-long. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(1): 97-102.
- [5] Rishi P S, Alan L, Sam F. Microstructure and properties of spray cast Cu-Cr alloys[J]. Mater Sci Technol, 1991, A145: 243-255.
- [6] Da Hai He, Rafael R M, Norm G. Wear of railway contact wires against current collector materials[J]. Wear, 1998, 215(2): 146-155.
- [7] 黄崇祺. 我国电力牵引用接触线的发展与展望[J]. 电线电缆,

- 2003(2): 3-8.
- HUANG Chong-qi. Development and forecast of the contact wires for electrical traction in China[J]. Electric Wire & Cable, 2003(2): 3-8.
- [8] Nagasawa H, Kato K. Wear mechanism of copper alloy wire sliding against iron-base strip under electric current [J]. Wear, 1998, 216(2): 179-183.
- [9] Dean S W. Velocity-accelerated corrosion testing and predictions[J]. Material Performance, 1990, 29(9): 61-67.
- [10] Plulson B. Electrochemical measurements in flowing solutions[J]. Corrosion Science, 1983, 23(4): 391-430.
- [11] Pitt C H, Chang Y M. Jet slurry corrosive wear of hi-chromium cast iron and high-carbon steel grinding ball alloys[J]. Corrosion, 1986, 42(6): 312-317.
- [12] Chakraborty I, Basak A, Chatterjee U K. Corrosive wear behavior of Cr-Mn-Cu white cast irons in sand-water slurry media[J]. Wear, 1991, 143(3): 203-220.
- [13] Heitz E, Kreysa G, Loss C. Investigation of hydrodynamic test systems for the selection of high flow rate resistant materials[J]. J Appl Electrochem, 1979, 29(9): 243-253.
- [14] Madsen B W. Measurement of erosion-corrosion synergism with a slurry wear test apparatus[J]. Wear, 1988, 123(2): 127-142.
- [15] 张安峰, 邢建东. 腐蚀磨损实验机的研究近况[J]. 铸造技术, 1998(2): 36-38.
- ZHAN An-feng, XING Jian-dong. Recent developments of corrosive wear test machines[J]. Foundry Technology, 1998(2): 36-38.
- [16] 刘 勇, 刘 平, 董企铭, 田保红, 娄花芬. 变形量对接触线用 Cu- Cr-Zr-Y 合金时效特性和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 417-421.
- LIU Yong, LIU Ping, DONG Qi-ming, TIAN Bao-hong, LOU Hua-fen. Effect of cold working on aging characteristics and mechanical properties of Cu-Cr-Zr-Y alloy contact wire[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 417-421.
- [17] 赵国鹏, 于欣伟, 吴荫顺. 腐蚀磨损协同作用率的研究[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(2): 157-161.
- ZHAO Guo-peng, YU Xin-wei, WU Yin-shun. Research on synergy ratio between corrosion and wear[J]. Tribology, 1998, 18(2): 157-161.
- [18] 丁厚福, 崔方明, 杜晓东. 腐蚀条件下冲击功对钢冲击磨损性能与机制的影响[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 55-60.
- DING Hou-fu, CUI Fang-ming, DU Xiao-dong. Effect of impact energy on impact wear property and mechanism of steels in corrosive environment[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(2): 55-60.
- [19] 丁厚福, 崔方明, 杜晓东. 成分和组织对衬板钢在腐蚀料浆环境下的冲击磨损性能与机理的影响[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(3): 221-224.
- DING Hou-fu, CUI Fang-ming, DU Xiao-dong. Effect of composition and microstructure on impact wear behavior and mechanism of liner steels in corrosive slurry[J]. Tribology, 2005, 25(3): 221-224.

(编辑 龙怀中)