

文章编号: 1004-0609(2004)08-1372-05

喷射成形 CuCr25 合金触头材料的致密化与性能^①

张永安¹, 刘红伟¹, 朱宝宏¹, 熊柏青¹, 石力开¹, 张济山², 夏茅栗²

(1. 北京有色金属研究总院 国家有色金属复合材料中心, 北京 100088;

2. 北京科技大学 国家新金属材料重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 研究了喷射成形 CuCr25 合金沉积坯件的致密化处理工艺及其在 860~1 070 ℃保温 1 h 后的组织演变, 确定了热变形加工温度, 研究了热锻压和热等静压后材料的组织、致密化以及电导率、密度、硬度等触头材料常规性能。结果表明: 在 1 070 ℃保温 1 h, 触头材料未发生熔化, 组织略微长大, 但在正常范围内, 经热锻压和热等静压处理后可实现致密化。这种先进工艺制备的新型触头材料具有良好的性能。

关键词: 喷射成形; 热等静压; 致密化处理; 触头材料

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

Densification process and properties of CuCr25 alloys from spray forming process

ZHANG Yong-an¹, LIU Hong-wei¹, ZHU Bao-hong¹, XIONG Bai-qing¹,

SHI Li-kai¹, ZHANG Ji-shan², XIA Xu-li²

(1. National Engineering & Technology Research Center for Nonferrous MMCs,
Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,
University of Science and Technology Beijing 100083, China)

Abstract: The densification process of CuCr25 alloy contact materials prepared by spray forming process were studied. The microstructures of the samples kept at different temperatures for 1 h and after hot forging and HIP (hot isostatic pressing) were investigated. The properties of the CuCr 25 alloy after hot-forging and HIP were analyzed too. The results show that kept at 1 070 ℃ for 1 h, the contact materials will not melt again, and the grains increase little in size, but can be accepted. After hot forging pressing and hot isostatic pressing, the density can be improved. Meanwhile, the new contact materials prepared through spray forming process have well properties.

Key words: spray forming; hot isostatic pressing(HIP); densification; contact materials

高性能配变电设备的设计和制造对大功率真空断路器的性能提出了愈来愈高的要求, 对这类开关产品的需求量也急剧增加。CuCr 合金触头(Cr 质量分数 25%~50%)具有分断电流能力大、耐电压强度高、电弧烧损率低等优点, 是目前国内外制造大功率真空断路器时普遍采用的材料, 该材料对

开关性能起决定性作用^[1~3]。

目前生产触头主要采用浸渗法和混粉烧结法(铜粉和铬粉机械混合烧结), 但上述 2 种传统粉末冶金工艺所制备的触头材料存在质量低或成本高的缺点^[4, 5]。因此一些研究单位试图采用电弧熔炼法、等离子体喷涂法、机械合金化法等特种工艺来

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G20000672)

收稿日期: 2003-12-19; 修订日期: 2004-03-29

作者简介: 张永安(1971-), 男, 博士, 高级工程师。

通讯作者: 张永安, 博士, 高级工程师; 电话: 010-82241228; E-mail: project@mail.grim.com.cn

制备触头材料, 并使 CuCr 触头材料中的铬颗粒尺寸从 75~150 μm 减小至 3~30 μm , 从而提高触头材料的综合使用性能^[6-9], 但是这些特殊工艺工序繁多、生产效率低、成本高, 很难转化为大规模工业化生产。

喷射成形技术是一种新型的快速凝固技术, 其基本原理是利用高速气流击碎、冷却熔融的金属液流, 在雾化粉末还没有完全凝固时将其沉积为一个形状比较规则的沉积坯锭^[10, 11]。为了满足市场要求, 瑞士 Swissmetall Boillat 公司开发了 4 种喷射成形铜合金, 例如 Cu-Bi 合金、Cu-Ni-Sn 合金等, 该公司利用喷射成形技术制备了长 2 500 mm 的铜合金棒坯, 经过后续热挤压、拉拔、轧制工艺制备成细棒、线材、薄板、窄带等产品。瑞士 Swissmetall Boillat 公司和德国 Weiland 公司的年生产能力达到 2 000 t, 主要应用于电子接触器, 例如远程通讯领域。目前 Swissmetall Boillat 公司生产的喷射成形接触器已经开始逐步取代传统工艺制备的 Cu-Be 合金和粉末冶金制备的 Cu-Ni-Sn 合金。

基于 CuCr 的物理特性, 本文作者利用快速凝固喷射成形技术制备 CuCr25 合金沉积坯件, 然后在一定的温度下进行热锻压和热等静压致密化处理, 并测试了触头材料的常规性能。

1 实验

实验所用合金成分为 Cu75Cr25(质量分数), 原料选用无氧铜和热解铬, 喷射成形实验在北京有色金属研究总院和锦州市冶金技术研究所联合研制的高真空高温喷射成形设备上完成, 采用双层非限制式气流雾化喷嘴, 雾化气体为高纯氩气, 雾化喷嘴与沉积坯件接收系统配合方式为直喷斜拉, 斜拉角度为 30°, 偏心距为 30 mm, 接收距离为 500~700 mm, 熔体质量流率为 6~8 kg/min, 雾化压力为 0.6~0.8 MPa。

将喷射成形得到的沉积坯件机加工成 d 60 mm 的圆片, 利用热锻压机在 950 $^{\circ}\text{C}$ 进行锻压, 压下量为 50%, 然后利用 200 MPa 级热等静压机在 1 070 $^{\circ}\text{C}$ 进行致密化处理, 所用设备是北京有色金属研究总院的 QIH-6 热等静压机, 所采用的气体为氩气, 其处理工艺为: 1 070 $^{\circ}\text{C}$, 200 MPa 保压 8 h。

显微组织分析分别在 NEOPHOT-2 型光学显微镜和 CAMBRIDGE-2 型扫描电镜上观察, 密度用排水法测量, 采用 WD-Z 型涡流电导仪测试电导率, 用布氏硬度计测量硬度, 钢球直径为 5 mm, 载

荷为 2 500 N, 保持时间为 30 s。

2 结果与讨论

2.1 喷射成形材料显微组织

利用喷射成形技术制备了 CuCr25 合金圆锭, 文献[12]中有详细的论述, 通过工艺实验和理论分析, 确定了相应的工艺参数, 制备了致密度为 96% 的 CuCr25 合金锭坯。图 1 所示为坯件的显微组织, 从整体来看, 第二相铬颗粒细小, 尺寸均匀, 弥散地分布在铜基体上, 铬颗粒的尺寸大约为 3~10 μm 。Wang 等^[13]的研究结果表明: 阴极电弧斑点总是首先发生在介电强度较低的铬相颗粒上, 通常阴极电弧斑点的尺寸为 20 μm ; 当触头材料中的第二相铬颗粒大于 20 μm 时, 阴极斑点则会相对固定在铬颗粒上, 从而造成局部熔蚀; 当铬颗粒尺寸小于 20 μm 时, 则会大幅度减小阴极斑点固定在某一点的概率。因此, 控制铬颗粒的尺寸可以有效地提高材料的综合性能, 目前利用常规工艺制备 CuCr25 合金的铬颗粒为 70~120 μm , 而利用喷射成形技术制备的材料铬颗粒只有 3~10 μm 。因此, 利用该技术制备的材料具有较高的耐电击穿能力。

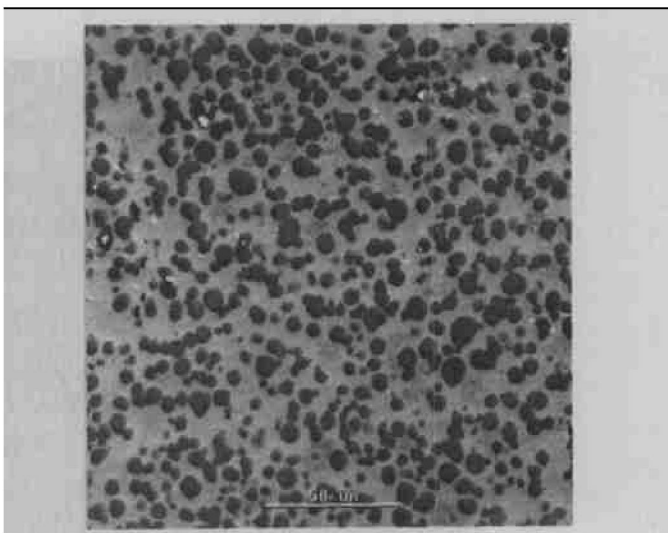


图 1 喷射成形沉积坯件的显微组织
Fig. 1 Microstructure of as-deposited alloy

2.2 热致密化处理

由于喷射成形工艺特点的限制, 沉积态材料的致密度只有材料理论密度的 95%~98% 左右, 材料内部存在一些细小孔洞, 这种松散的结构在真空开关实际运行中会大大降低开关的分断性能和耐压强度, 影响开关的可靠性。因此, 需要进行后续的致密化处理, 通常选用的致密化处理主要包括热等静压、热锻压、热轧制和热压等工艺, 本文主要采用

了热轧制和热等静压处理。

2.2.1 热变形加工温度

为了确定热等静压温度,将沉积坯件分别在 850, 980, 1 010, 1 070 °C 保温 1 h, 然后随炉冷却, 观察显微组织。图 2 所示为在不同温度保温后材料的显微组织, 可以发现, 在不同的温度下第二相铬颗粒基本没有发生长大, 这是由于喷射成形制备的 CuCr 合金沉积坯件中第二相铬呈颗粒状均匀分布, 而铬在铜中的平衡固溶极限为 0.78%^[14], 铬颗粒若要聚集长大, 溶质原子必需通过长程扩散来实现。因此在 1 070 °C 下长时间保温第二相铬颗粒基本不会长大, 考虑到材料的热变形抗力随着温度的升高而逐渐减小, 所以后续的热变形加工温度设定在 1 070 °C。

2.2.2 热锻压

图 3 所示为 950 °C 时压下量为 50% 的工艺条件下 CuCr25 合金样品的显微组织。可以发现, 在沉积态下以不同形态存在的孔洞或疏松经 950 °C 锻压后基本达到了致密化, 这是由于在热锻压处理过程中, 沉积态的样品在持续的压力作用下发生了一定程度的变形, 变形使材料发生局部的相对流动, 从而导致沉积坯件中的孔洞的相对面发生接触。但是加压变形的时间较短, 同时材料的相对流动较

小, 并不足以使孔洞的相对面发生焊合形成冶金结合。这是一种假的致密化, 材料在后续的装配和使用中将会承受一定的拉力, 在拉应力的作用下, 假的闭合孔洞的相对面就会发生分离, 形成孔洞, 影响开关的开断性能。

2.2.3 热等静压处理

为了使热锻压后形成的闭合孔洞产生冶金结合, 需要进行热等静压处理, 热等静压处理的最高温度为 1 070 °C, 压力为 200 MPa, 保温保压 8 h。图 4 所示为 1 070 °C 下热等静压 CuCr25 合金的显微组织, 可见铬相以颗粒状弥散分布在铜基体上, 铜基体以连续相状态存在。可以看出, 原来相邻的铬颗粒在一定程度上发生聚集长大, 使铬颗粒尺寸达到 10~ 15 μm 左右, 这比沉积态铬颗粒尺寸增大了 1 倍, 但是仍然比传统的铸锭冶金和真空浸渗工艺制备的材料中铬颗粒尺寸 (70~ 120 μm) 要细小很多。与此同时, 在铜基体上出现了大量的球形度非常好的铬颗粒, 这些颗粒是原来固溶在铜基体中的那部分铬, 在 1 070 °C 热等静压的保温保压过程中这部分铬颗粒从基体中不断聚集, 当积累到一定程度时, 就会析出。另外, 从显微组织分析和密度测量来看材料已基本达到致密化。

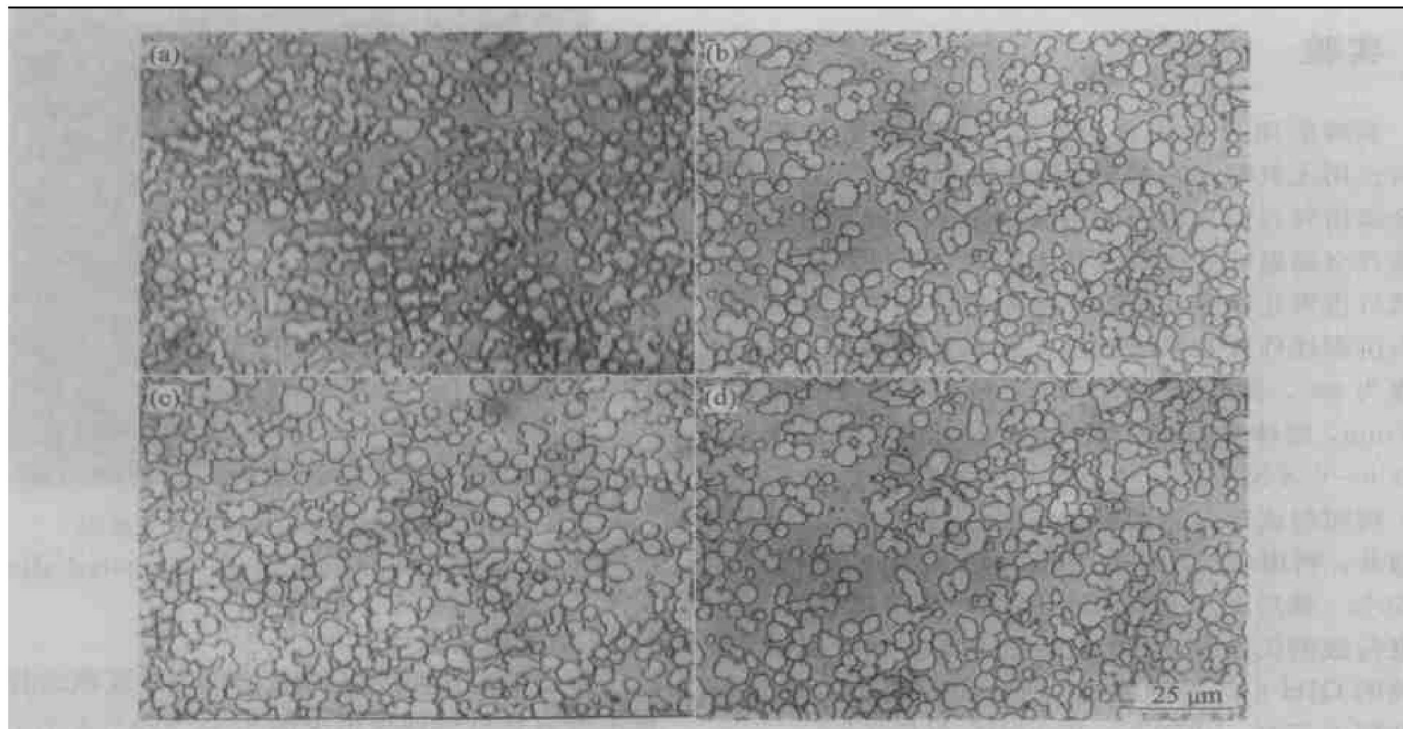


图 2 不同温度下的 CuCr25 合金显微组织

Fig. 2 Microstructures of CuCr25 alloy held at different temperatures for 1 h
(a) —850 °C; (b) —980 °C; (c) —1 010 °C; (d) —1 070 °C

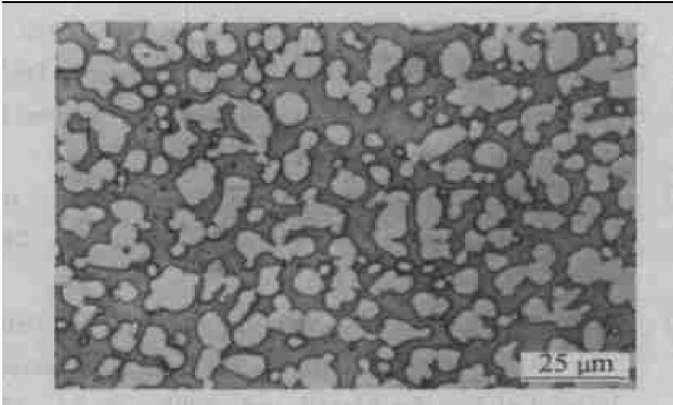


图 3 950 °C 锻压后显微组织

Fig. 3 Microstructure of CuCr25 alloy after hot-forging for 50% at 950 °C

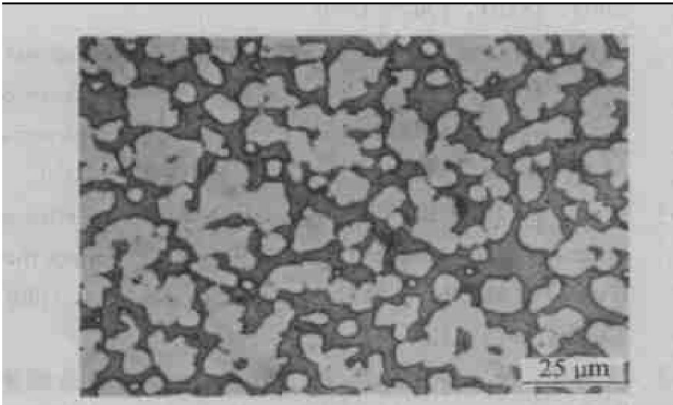


图 4 热等静压后 CuCr25 合金显微组织

Fig. 4 Microstructure of CuCr25 alloy after HIP

2.3 性能分析

表 1 所列为实测的 CuCr25 合金在沉积态、热锻压态和热等静压态时的密度、电导率和硬度。从表中可以看出, 沉积态时材料的密度为 7.956 g/cm³, 热锻压后达到 8.144 g/cm³, 而再经过热等静压后材料的密度可以达到 8.170 g/cm³, 基本达到致密化。

经过热锻压和热等静压致密化处理后, 喷射成形 CuCr25 合金的电导率从最初的 18~20 MS/m 提高到 26~29 MS/m, 这是由于喷射成形制备过程中合金的冷却速度非常快, 当高温熔体冷却进入液相不互溶区时, 熔体中过饱和的铬来不及完全析出, 在向已经形核析出的铬颗粒边界扩散过程中, 被凝固下来, 在铬相的周围形成一圈具有一定厚度的富铬层, 另外在铜基体中还固溶了大量过饱和的铬, 降低了铜的导电性能^[15]。在 950 °C 热锻压和 1 070 °C 热等静压致密化处理的同时, 也相当于对合金进行了 2 次退火处理, 铜基体中固溶的铬和富铬层中的铬聚集析出, 提高了材料的导电性能。

表 1 喷射成形 CuCr25 合金在不同状态下的密度、电导率和硬度

Table 1 Density, electrical conductivity and hardness of CuCr25 alloy prepared by spray forming in different processing stages

Stage	Density/ (g·cm ⁻³)	Electrical conductivity/ (MS·m ⁻¹)	Hardness HB
As deposited	7.956	18~20	81.3
After hot-forging	8.144	22~24	108
After HIP	8.170	26~29	99.7

另外, 热锻压后 CuCr25 合金的硬度从 HB 81.3 提高至 HB 108.0, 而热等静压后材料的硬度为 HB 99.7, 硬度值略有下降。这是因为在热等静压后材料铜基体中铬的固溶量减小, 铬的固溶强化效果已没有热等静压前那么强烈, 但是材料的硬度仍在可接受的范围内。

表 2 所列为喷射成形 CuCr25 合金在沉积态、热锻压态和热等静压态的氧、氮含量。可以看出, 热锻压和热等静压处理几乎没有增加合金中的氧、氮含量。

表 2 喷射成形 CuCr25 合金的氧、氮含量

Table 2 Residual oxygen and nitrogen in CuCr25 alloy prepared by spray forming

Stage	w(O)/%	w(N)/%
As deposited	0.038 5	0.001 6
After hot-forging	0.039 0	0.001 7
After HIP	0.039 6	0.001 9

3 结论

- 1) 喷射成形 CuCr25 合金在 1 070 °C 以下保温 1 h, 铜基体中的铬颗粒基本不发生聚集长大。
- 2) 喷射成形 CuCr25 合金经过 950 °C 热锻压和 1 070 °C 热等静压后可以实现致密化, 同时铜基体中的铬颗粒尺寸保持在 10~15 μm。
- 3) 喷射成形 CuCr25 合金经过致密化处理以后, 材料的密度达到 8.170 g/cm³, 电导率达到 26~29 MS/m, 硬度达到 HB 99.7。

REFERENCES

[1] Rieder W F, Schusseck M, Giatzle W, et al. The influ-

- ence of composition and Cr particle site of Cu-Cr contacts on chopping current, contact resistance, and breakdown voltage in vacuum interrupters[J]. IEEE Comp Hybrids Manu Technol, 1989, 12(2): 273-277.
- [2] Slade P G. Advances in material development for high power vacuum interrupter contacts[J]. IEEE Trans on CPMT, 1994, 17(1): 96-106.
- [3] 洗爱平. 大功率真空开关铜铬合金触头材料[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 731-740.
XIAN Aiping. CuCr contact materials for high power vacuum interrupters[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 731-740.
- [4] 张永安, 熊柏青, 刘红伟, 等. CuCr50 合金粉末的制备及微观组织分析[J]. 稀有金属, 2002, 26(4): 245-248.
ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, LIU Hong-wei, et al. Production and microstructure of CuCr50 alloy powder[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(4): 245-248.
- [5] 王亚平, 崔建国, 丁秉均, 等. 微晶 CuCr 材料的制备及电击穿性能的研究[J]. 西安交通大学学报, 1997, 31(3): 76-91.
WANG Yaping, CUI Jian-guo, DING Bing-jun, et al. Production of microcrystal CuCr alloy and electricity property[J].
- [6] Stobrawa J, Ciura L. Rapidly solidified strips of Cu-Cr alloys[J]. Scripta Materialia, 1996, 34(11): 1759-1763.
- [7] Szablewski, Kuznicka B. Electrical properties of rapidly solidified Cu-Cr alloys[J]. Materials Science and Technology, 1991, 7(5): 407-409.
- [8] Cooper K P, Ayers J D. Microstructural evolution and thermal stability in rapidly solidified high chromium-containing copper alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1991, A142: 221-233.
- [9] 丁秉钧. 真空断路器触头材料的组织结构控制及其对电性能影响规律[D]. 西安: 西安交通大学, 1990.
DING Bing-jun. Influence of Microstructure on Dielectric Strength of CuCr Contact Material in Vacuum[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1990.
- [10] Singer A R E. The principles of spray rolling of metals[J]. Metallurgical & Materials, 1970, 4: 246-249.
- [11] Alan G, Leatham, Alan Lawley. The osprey process: principle and applications[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1993, 29(4): 321-329.
- [12] 张永安, 熊柏青, 刘红伟, 等. CuCr25 触头材料的喷射成形制备及组织分析[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1067-1070.
ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, LIU Hong-wei, et al. Spray forming processs and microstructure of CuCr25 contactor material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1067-1070.
- [13] Wang Y, Ding B. The preparation and properties of microcrystalline and nanocrystalline CuCr contact material[J]. IEEE Trans Comp Package Technol, 1999, 22(2): 467-472.
- [14] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. 317.
YU jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, et al. Phase Diagrams in Binary Alloys[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 317.
- [15] 夏茅栗. 喷射成形铜铬合金触头材料的研究[M]. 北京: 北京科技大学, 2003.
XIA Xu-li. Study on CuCr Alloy Contact Material Prepared by Spray Forming[M]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2003.

(编辑 李向群)