

[文章编号] 1004- 0609(2001)05- 0731- 10

大功率真空开关铜铬触头材料^①

冼爱平

(中国科学院 金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 综述了大功率真空开关铜铬触头材料最近的进展。主要包括: 铜铬合金的发明及技术上的优点, 铜铬合金二元相图上的特点及常规铸造工艺上的困难; 铜铬合金的主要制备工艺包括粉末烧结法、粉末烧结-熔渗法以及自耗电极法等, 铜铬合金中杂质的影响, 包括残余气体的影响、残余碳的影响及第三组元的影响等。对铜铬合金及其材料的显微组织对真空电触头的基本电性能(分断电流能力, 抗电弧烧蚀能力, 截断电流等)的影响进行了简要的概述, 最后对铜铬合金进一步发展方向(如铬粒子细化, 材料回收及准快速凝固工艺, 喷射成型等)进行了简要的讨论。

[关键词] 铜合金; 触头材料; 制备工艺; 电性能

[中图分类号] TG 172

[文献标识码] A

1 真空开关

近年来大功率电路断路器技术正发生飞速的发展。其中两项最显著的成就是用于高压电路(≥ 72 kV)的六氟化硫开关和用于中压电路(5~ 38 kV)的真空开关^[1], 两者均已成为这一领域的主流产品, 对 SF₆ 高压开关, 仍然使用传统材料如 W-Ag, W-Cu 或 Cu^[2], 而真空开关则采用一种铜铬合金作为关键触头材料, 作者将试图对后者进行简要的综合性述评。

真空开关的结构简图由图 1 所示, 开关内部是一个封闭的腔体, 冷态真空度为 1.33×10^{-4} Pa, 采用金属与陶瓷真空钎焊技术, 实现腔体的最后封接, 以保证内部获得高真空状态。真空开关的工作原理是通过机械传动使真空室中的动触头与静触头分开或闭合实现电路的开关。在触头分离的瞬间, 由于强电场作用, 触头间燃起电弧, 电弧的高温使触头表面微区金属熔化并蒸发形成金属蒸汽流, 后者使电弧得以持续。这个过程一直进行到触头之间的金属蒸汽密度太小, 不足以维持电弧为止, 这时电流突然截断, 电路亦随之断开。电弧引起的金属蒸汽一部份沉积在触头表面, 另一部份则沉积在专门设计的金属屏蔽罩壳上, 与其它类型的电路开关相比, 真空开关最突出的优点是电路的闭合或分断是在高真空下进行的, 触头工作表面一直维持在真

空清洁状态, 因此触头表面接触电阻十分稳定, 并且在整个使用期间内保持不变。其它非真空开关则易于在表面生成各种不确定的表面氧化膜, 或由表面吸附油污产生不确定的表面污染, 因而触头接触电阻具有不确定性, 并在使用过程中有很大变化, 开关的电性能也不稳定。真空开关另一个主要的优点是当分开的触头之间没有气体(严格地说应当是气体很稀薄)时, 电绝缘性能可大幅度提高, 间隙相同条件下, 真空状态的耐击穿电压值比大气下

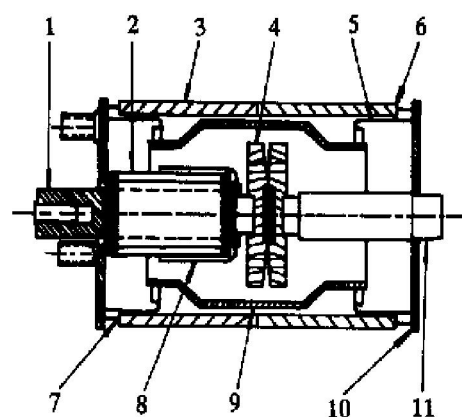


图 1 真空开关结构图

Fig. 1 Structure of vacuum interrupter

- 1—Movable electrical terminal; 2—Flexible metallic bellows;
3—Insulating vacuum envelope; 4—Contacts; 5—End shields;
6, 7—Metal/ceramic joining; 8—Bellows shield;
9—Metal vapor condensing shield; 10—End cap;
11—Stationary electrical terminal

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59981005)

[收稿日期] 2001- 05- 14; [修订日期] 2001- 06- 01

[作者简介] 冼爱平(1955-), 男, 研究员, 博士。

高得多, 利用这一性能, 可以采用更小的间隙设计, 因此与其它类型的电路断路器产品相比, 真空开关的体积最小。真空开关主要的缺点是: 1) 要采用金属/陶瓷的真空钎焊技术, 工艺难度较大; 2) 对触头材料的要求较严。

2 铜铬合金

目前用于不同规格的真空开关触头材料大致可分成 3 类: 1) 半难熔金属加良导体, 典型的如铜铬合金; 2) 难熔金属加良导体, 典型的如钨铜合金, 3) 铜合金, 如铜铋等。这 3 类材料的定性比较结果表明^[3], 第 3 类以铜铋合金为代表的材料除了在气体含量方面较优外, 其余性能均低于第 1 类以铜铬合金为代表的材料。因此, 目前第 3 类材料仅用于一些老式低性能产品上, 而铜铬合金正全面取代铜铋合金, 成为换代产品。到目前为止, 尚未发现有新的电触头材料的性能在中压大功率真空开关应用方面优于铜铬合金。

2.1 铜铬合金的发明

铜铬合金二元系统的最初研究可以追溯到 1906 年, Guillet 第一次研究了铜铬二元合金系统^[4], 1908 年 Hindrichs 第一次完成了铜铬二元合金相图的测定^[5], 但这种合金一直没有实际应用。20 世纪 60 年代中期英国电气公司工程师 Robinson 提出一个设想, 将具有耐高压、有高抗电弧烧蚀能力的铜钨与具有高电流分断能力的铜铋结合起来, 合成一种新的触头材料, 以同时获得高分断电流能力, 耐高压和长寿命等优越性能。Robinson 称之为 C 材料。这种设想首次实施是将铬粉涂复在薄的镍片上, 经压制, 真空烧结, 最后在石墨坩锅中真空渗铜。渗铜过程中镍与铜形成铜镍合金, 铬则与合金中的碳反应生成碳化铬, 弥散分布在铜镍基体中, 最后获得一种高电阻的触头材料, 在英国电气公司发明这种材料的同时, 美国西屋公司也正在寻找一种高性能触头材料, 用于当时迅速发展的真空开关工业。两公司在 60 年代末达成技术合作, 对上述工艺进行了分析, 改进, 去除原合金中的镍, 而获得一种低电阻触头, 当时称之为 CLR 材料。后来又增加了合金中铜含量所占的比例, 称之为 LR 材料。

尽管铜铬合金早在上世纪 60 年代末就已研制成功, 并在 1972 年产业化用于真空开关^[6]。但认识到它的优越性能, 并认为它可以全面替代当时流

行的铜铋合金的过程却十分漫长。直到 1980 年, 除了英国电气公司和美国西屋公司两家使用这种专利材料外, 只有德国 Siemens 公司和日本 Mitsubishi 公司在他们的真空开关产品中使用铜铬合金, 而世界上大部份真空开关产品仍然大量使用铜铋合金作为触头材料。1980 年以后, 铜铬合金的优点才广泛得以承认, 1992 年以后, 这种新材料已大规模地应用于中压大电流真空开关, 并全面淘汰了第一代真空触头材料铜铋合金。

2.2 铜铬相图的特点

Masalski 用热力学计算的方法获得铜铬二元相图(图 2)^[7]。固态铬中不溶解铜, 铜熔化后可溶解一部份铬, 当温度超过 1 076 °C 后存在一个液-固两相区, 室温下为铜和铬的机械混合物。实验很难测定铜铬二元相图, 由于铬是一种活性金属, 在高温下与坩埚材料会发生强的反应, 此外合金吸氧或吸氮也是必须考虑的问题, 最新的相图测定工作是由 Muller 完成的^[8], 他采用超纯 Ar 气和相对较快的加热或冷却速率(60 °C/min), 以减小坩埚与合金的反应。所获结果见图 3。其特点是在 1 750 °C 处有一偏晶线, 比早期的相图^[5]偏晶线的位置高出 280 °C, 在偏晶线上, 富铜液相中铬的溶解度为 40% (质量分数, 下同), 而富 Cr 液相中铜的含量达 5.5%。新的相图揭示, 当合金中铬的浓度低于 94.5% 时, 加热至 1 750 °C, 合金已全部熔化, 但含 Cr 量为 40% ~ 94.5% 时, 存在着液/液两相区, 分别为富 Cu 相和富 Cr 相, 只有温度超过双结点线以上

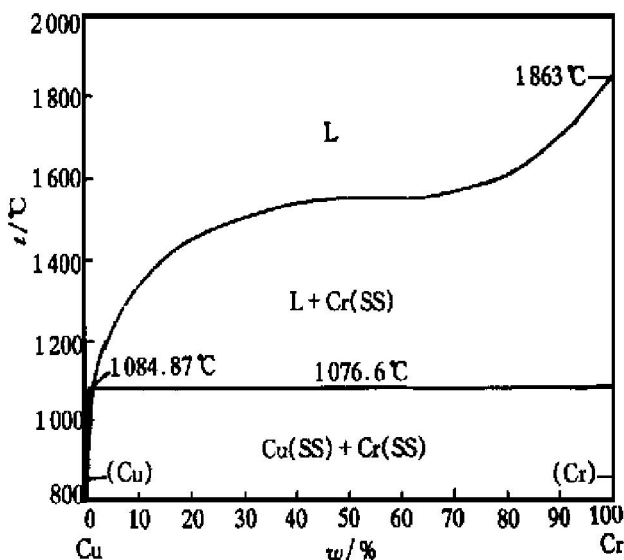
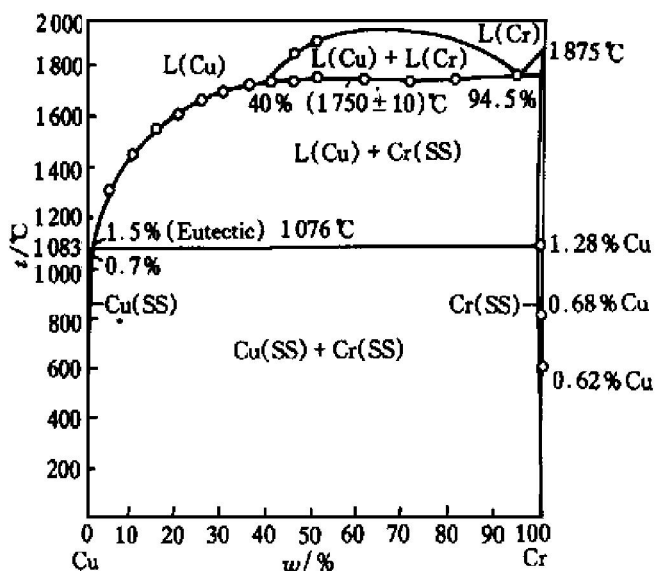


图 2 热力学计算的 Cu-Cr 二元相图^[7]

Fig. 2 Binary phase diagram of Cu-Cr calculated by thermodynamics method^[7]

图 3 新测定的铜铬二元相图^[8]Fig. 3 New binary phase diagram of Cu-Cr by experiment^[8]

时, 才能获得单一均匀的高温熔体。

根据相图的这些特点, 用常规工艺生产铜铬铸锭是不可能的。当铬含量为 1.5% ~ 40% 时, 合金由高温单相区冷却进入液-固两相区时, 液相中将析出过饱和的铬, 在重力场作用下, 密度较轻的固态 Cr 粒子将迅速上浮, 导致 Cu/Cr 两相分离。当 Cr 含量为 40% ~ 94.5% 之间时, 合金由高温单相区进入液/液两相区时, 单一的液相还要经历一个液相分解过程, 分离的铬相在重力场下也将迅速上浮而实现铜/铬分离, 最后导致合金化过程失败。因此一般不采用常规铸造法制备铜铬合金。尽管铜铬系统的研究已有近百年的历史, 除了没有找到合适的用途外, 制备困难也是这种合金发展缓慢的重要原因之一。

2.3 合金中铬的含量

铜铬合金中铬的含量达到 25% 左右就可以保证很好的触头电性能, 高的铜含量可以使触头材料具有高的电导率和热导率, 有利于增加触头分断电流的能力, 因此合金中过高的铬含量既无必要, 亦不合理, 对合金中铬含量影响的最新研究结果表明^[9], 当铬含量在 25% ~ 75% 范围变化时, 无论是单一阴极材料电弧烧蚀速率还是总电弧烧蚀速率均基本不变, 合金的平均截断电流亦与合金中铬含量无关, 但无论是触头的本体电阻还是表面接触电阻均随合金中铬含量的上升而上升。基于各个实验室的研究结果, 目前粉末烧结法和自耗电极法制备的铜铬合金中铬含量在 25% ~ 40% 范围以内, 而熔渗

法则根据工艺的特殊需要, 采用含铬量为 50% 的合金。

2.4 几种主要的制备工艺

目前铜铬合金的制备工艺大多是一些专利技术, 主要分成下列 3 种, 即粉末烧结法、熔渗法和自耗电极法。

2.4.1 粉末烧结法

将一定比例的铜粉和铬粉经充分混合均匀, 压坯, 然后烧结成形。根据压坯和烧结条件的不同, 又可细分为真空热压烧结 (Siemens), H_2 还原气氛下热压烧结 (Mitsubishi), 冷压真空烧结 (Westinghouse) 和冷压 H_2 还原烧结 (Doduco), 国内部份厂家也采用粉末烧结技术, 如原冶金部钢铁研究总院、中国科学院金属研究所以及原电子部锦州 777 厂等, 其中 777 厂在近年已全套引进了美国西屋公司的冷等静压真空烧结技术制备铜铬触头。

图 4 所示为典型的粉末烧结法制备的铜铬合金的显微组织。粉末烧结法主要的优点是工艺相对比较简单, 合金成分易于调节和控制, 适合制备铬含量较低的合金且生产成本相对较低, 它的主要缺点是对粉末质量, 尤其是铬粉的质量要求很严。国外铬粉原料含氧要求低于 0.06%, 而国内由于缺少合格的铬粉原料 (通常的工业铬粉氧含量在 0.5% 左右), 与其它几种工艺相比, 该工艺制备的产品质量相对较低, 含氧量波动大, 有时高达 0.2%。

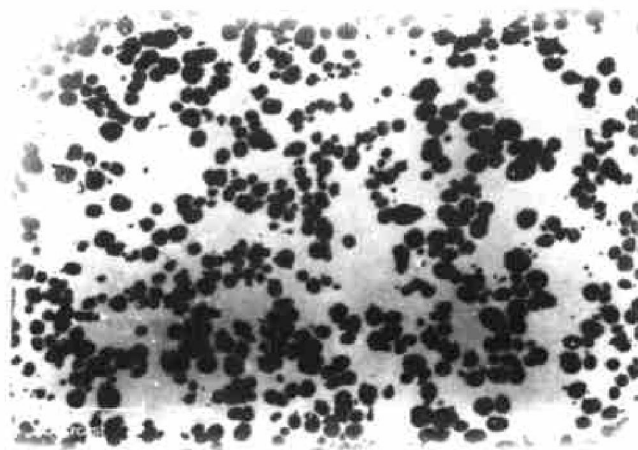


图 4 粉末烧结法制备的铜铬合金的显微组织

Fig. 4 Microstructure of Cu-Cr alloy prepared by powder sintering process

2.4.2 熔渗法

英国电气公司最早发明铜铬合金时就是采用了熔渗技术。它的主要工艺路线是将适量铜粉与全部的铬粉充分混合后压坯, 在真空或还原性气氛下先烧结成多孔的铬骨架, 烧结温度控制在铜的熔点附

近(1083℃),然后在真空下浸入熔融铜中,使之在毛细力作用下,充分浸入预先烧结的铬骨架中,该工艺可以比粉末烧结法得到更致密的产品,致密度达98%以上,整个烧结-熔渗过程一次完成,时间约3h。这种技术的优点是在烧结铬骨架时进行氢还原或真空碳热还原,使铬粉原料中的氧大大减小,从而获得含氧量很低的优质产品。国外几大主要生产商如English Electric, Westinghouse, Siemens等均采用这种工艺生产铜铬触头。国内桂林电器科学研究所20世纪80年代末引进德国Siemens公司的技术,批量生产铜铬触头,西安交通大学经多年研究^[10, 11],攻克了这种工艺的一些技术关键并已逐渐实现了产业化。该技术已成为国内生产铜铬触头的主流生产技术,除了桂林电器科学研究所外,其它几个主要的铜铬触头生产大厂,如洁天公司,斯瑞公司,莱阳科技城集团等均采用这种技术生产。

图5所示为熔渗法工艺生产的铜铬合金的显微组织。熔渗法主要的缺点是生产效率较低,铬粒子相对比较粗大,且含铬量要达到相当的比例,一般为50%,合金的电导率和热导率均较低,含铬较少的合金,如Cu-25%Cr不易制备,这些缺点与该工艺的制备原理有关。

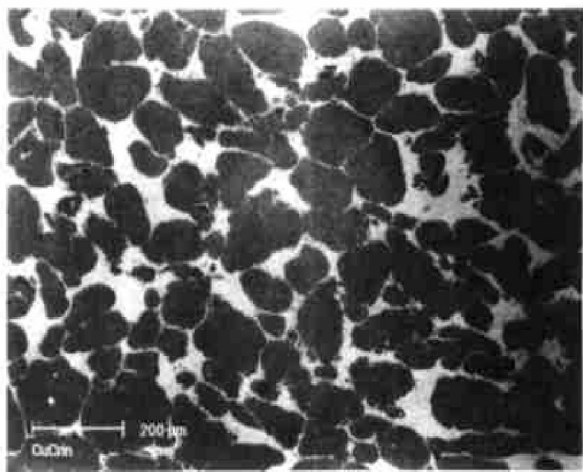


图5 熔渗法工艺生产的铜铬合金的显微组织

Fig. 5 Microstructure of Cu-Cr alloy prepared by sintering-infiltrating process

2.4.3 自耗电极法

为了进一步提高铜铬触头的内在质量和生产效率,德国Siemens公司从1986年起研制成功一种自耗电极法生产铜铬合金,工艺路线是将比例合适的铜粉和铬粉先充分混合均匀,然后在 2×10^8 Pa压力下等静压压制棒坯,并在真空下950℃进行烧结,制成自耗电极棒坯。自耗电弧炉中充以低压Ar

气,以避免合金过多蒸发。所获得的铸造单锭质量达30kg左右,毛坯锭直径达80mm,生产效率达42~48kg/h。铸锭经进一步冷挤,可直接从 $d75$ mm挤成 $d30$ mm棒材,大变形量冷挤过程中铬枝晶颗粒有一定形变能力,可随基体变形不破碎。这种工艺的特点是自耗熔炼时由于水冷铜结晶器的激冷有效地抑制了合金凝固中铬的析出和分离过程,获得均匀合金,同时这种快冷有利于获得很细的第二相铬粒子均匀分布,提高合金的综合性能。在低压Ar气环境下电弧熔炼,有助于除去一部份原料带入的氧,使产品含气量得以控制。在3种现有主要制备工艺中,自耗电极法是生产效率最高、产品质量最好的一种工艺方法,特别适于大批量生产,因此是最有发展潜力的一种技术。除Siemens公司外,近期国内桂林电器科学研究所已引进这项技术,预计很快将成为生产铜铬触头的主流生产技术。3种不同的技术路线生产的铜铬触头性能的定性对比由表1给出。

表1 3种不同工艺制备的铜铬合金性能^[8, 12, 13]

Table 1 Properties of Cu-Cr alloy prepared by three different processes^[8, 10, 13]

Process	Cr content / %	Electric conductivity / ($m\Omega^{-1} \cdot mm^{-2}$)	Hardness
Powder sinter	25	30~32	70~110(HV10)
Sinter-infiltrate	50	16~17.5	80~90(Briell)
Arc melting	30	22	HV30

2.5 残余气体的影响

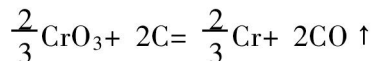
早在铜铬合金发明的初期,人们就希望最大限度地减少真空触头材料中的气体含量,当时普遍认为触头材料中的气体,无论以什么形式存在,在高温电弧作用下都将充分释放和电离,引起开关腔体内的真空度破坏,严重的将引起电路关断失败。铜铬合金中最重要的残余气体是氧,它是由铜粉和铬粉表面氧化带入的,尤其是铬粉带入的氧很难被除去,其次还有少量氮,但比氧要低得多。铜铬触头产品中实际氧含量一般控制在0.05%~0.08%,与原材料和制备工艺有关,有些产品可能高达0.16%,而氮含量一般为0.001%~0.006%。

一个有趣的现象是,有不少研究结果表明,尽管铜铬合金中有时氧含量很高,但真空开关仍然有很好的电流分断能力,换言之事实并非如以前想像的那么严重,Frey清楚地解释了产生这种现象的原因^[13]。他在实验中发现铜铬合金中由电弧蒸发的铬粒子有极强的捕集气体的能力,以至于在铬蒸汽

沉积过程中可以有效地捕集真空腔内任何残存的氧, 这种效应是如此之强, 以至实验中在电弧持续时间的末期, 已根本无法检测残余氧的存在, 因此他们认为铜铬合金中的残氧量并非是一个很大的问题, 最高残氧量可能高达 0.2%, 事实上美国 Werting house 公司的企业标准中残余气体含量更是高达氧 $\leq 0.3\%$, 氮 $\leq 0.01\%$ (25% Cr)。尽管如此, 目前一般认为铜铬合金中残余气体含量不宜过高, 我国 JB/T 7098-93 标准中规定 CuCr50 合金中的氧 $\leq 0.005\%$, 氮 $\leq 0.005\%$ 。

2.6 合金中的残余碳

碳并非是铜铬合金中的合金化元素, 铜铬合金中存在残余碳是国内产品特有的一种现象, 原因是国产铬粉原料中含氧太高 (0.5%), 碳的存在是由于真空碳热还原除氧工艺而引进的。Ding 等^[14]通过实验证明熔渗法烧结铬骨架工艺流程中, 在铬粉中添加适量碳粉可以有效地除去铬粉中的氧, 使残氧量降到 0.01% 以下, 真空碳热还原的反应为:



$$\Delta G = 514\,340 - 338T + RT \ln p_{\text{CO}}$$

式中 p_{CO} 为 CO 的分压, 计算结果表明自左向右反应的热力学条件为 1 200 K 下, $p_{\text{CO}} = 4.31 \times 10^2$ Pa, 或 1 300 K, $p_{\text{CO}} = 3.12 \times 10^2$ Pa 或 1 400 K 下, $p_{\text{CO}} = 1.7 \times 10^3$ Pa。当温度达到 1 400 K 时, 粗真空条件即可满足碳热还原的热力学条件, 表 2 为碳热还原铬粉中的氧化物的一组相应的实验结果。

表 2 碳热反应还原铬粉的含氧量
(真空度 7.73×10^{-3} Pa)

Table 2 Residual oxygen in Cr powder prepared by carbothermic reduction in vacuum (7.73×10^{-3} Pa)

Condition	$w(\text{O}_2) / \%$	$w(\text{N}_2) / \%$
Original	> 0.53	$> 4 \times 10^{-3}$
1 400 K annealing	> 0.53	$< 5 \times 10^{-4}$
Carbothermic at 1 200 K	0.53	$< 5 \times 10^{-4}$
Carbothermic at 1 300 K	0.12~0.14	$< 5 \times 10^{-4}$
Carbothermic at 1 400 K	0.013~0.016	$< 5 \times 10^{-4}$

由表中给出的结果可见, 在 1 400 K 条件下, 铬粉中大部分氧均可被除去, 而温度偏低, 除氧效果就很不理想。实验中还发现铬粉的平均尺寸是影响铬粉真空碳热还原的重要参数, 铬粉越细, 除氧

效果也越好, 铜铬合金中的残余碳主要是以铬的碳化物 Cr_{23}C_6 形式存在的。研究表明, 少量碳化物的存在对触头表面抗熔焊性能有利, 同时也可以使触头材料的耐压强度提高。试验结果表明, 温度低于 1 250 K 时, 残余碳对击穿场强的影响不大, 但温度进一步升高时, 残余碳的存在有利于提高击穿场强这一重要的性能指标。其机理目前还不十分清楚, 可能的原因是碳化物的弥散分布有利于提高触头表面的硬度, 引起阴极表面硬化。据此他们认为铜铬合金中存在一定残余碳对触头性能是有利的。残余碳含量不宜过高, 最高含量水平建议控制在 1.8% 以内。

2.7 第三组元添加剂

为了进一步改进铜铬合金的使用性能, 以满足不同产品对使用性能提出的各种要求, 也研究了添加第三组元的 Cu-Cr-X 三元合金配方, 一些成功的结果包括:

钨^[15], 添加量为 2%, 主要目的是提高触头的耐电压强度; 铋^[16], 添加量 0.1%~4%, 主要目的是提高触头表面抗熔焊的能力; Bi, 添加量 2.5%~15%, 主要目的是减小截断电流; Ti 或 Er, 添加量为 1%, 主要目的是增加分断电流能力和提高击穿电压; 锑^[17], 添加量 2%~9%, 主要目的是减小截断电流。另外由原料铜粉和铬粉中含有不同的杂质水平, 这些杂质大部分也积累在最后的铜铬产品中, 表 3 是优质原料中杂质所允许的含量。

表 3 优质铜粉和铬粉中杂质水平

Table 3 Limit of impurities content in high-grade Cu powder or Cr powder (%)

Impurity	Cr powder	Cu powder
Fe	0.22	< 0.001
O	0.036~0.064	0.17
S	$< 0.000\,5$	0.004
C	0.004~0.012	0.03
Al	< 0.001	0.004
Si	< 0.001	
Pb	$< 0.000\,5$	0.02
Cu	< 0.001	
Ca	< 0.001	0.002
Mg	$< 0.000\,5$	$< 0.000\,5$
As	$< 0.000\,5$	$< 0.000\,5$
Na	$< 0.000\,5$	$< 0.000\,5$

3 铜铬触头的电性能

3.1 分断电流能力

真空开关最重要的性能指标之一就是分断电流的能力, 取决于多种因素以及它们之间的相互交互作用, 包括真空开关的结构设计(如金属屏蔽罩设计, 屏蔽材料及表面处理, 触头间隙等), 触头的几何设计, 以及触头材料的成分和制造质量等。经 40 年来不断的改进, 真空开关的分断电流能力已比早期的产品提高了很多。当年美国 Westing House 公司第一批真空开关, 外壳 $d127\text{ mm}$ 的产品的性能指标是在 5 kV 下分断电流 12 kA , 而现在完成同样任务的产品的的外壳尺寸仅为 $d63.5\text{ mm}$ 。目前 $d127\text{ mm}$ 直径外壳的真空开关其电流分断能力为 15 kV 下 50 kA , 或 38 kV 下 40 kA , 铜铬合金作为一种新材料逐渐取代铜铍合金作为中压大电流真空开关触头材料最主要的技术优势就是在于这种材料具有更好的分断电流能力, 这一优点在最初的试验中就表现出来^[6], 并且被后来所有的相关试验所重复证明。

Dullni 等^[18]引证激光投影(Laser shadow)技术的数据证实, 在经历大电流电弧烧蚀之后, 纯铜与铜铬合金相比, 无论是触头表面的形变凸起, 还是表面局部微区电弧烧蚀坑的形貌, 均有重大的差别, 实验数据显示在相同分断电流的条件下与纯铜相比, 铜铬合金触头表面由电弧烧蚀喷出的金属微粒不但尺寸更小, 而且数目更少, 纯铜喷出的粒子平均尺寸 $50\sim 450\text{ }\mu\text{m}$ 。对此现象, 他们提出几个可能的原因: 1) 铜铬合金的热导率较小, 因而触头表面微区由电弧烧蚀形成的熔池深度较浅(纯铜为 1 mm , 而铜铬仅为 $150\text{ }\mu\text{m}$); 2) 在微区熔池中存在未熔化的固态铬粒子。这两个效应结合, 阻碍触头表面微区熔池中液体运动, 抑制了液滴长大的过程, 由于这些微观机制的作用, 使得真空电弧持续阶段金属蒸汽的质量密度急剧降低。这就是铜铬合金具有大电流分断能力的基本原因。同理, 可解释铜铬触头另一个突出的技术优点, 即触头表面十分光滑, 这种光滑无裂纹的表面对于触头电性能是十分重要的, 它不但可以有效地提高分断电流能力, 而且对触头其它电性能如抗电弧烧蚀能力, 击穿电场强度, 载流能力和表面抗熔焊能力均十分有利。

在低电涌电路中使用的真空开关, 也应用其它一些触头材料。如 AMF 式真空开关使用 WC-Ag 触头可以在 12 kV 下分断短路电流 30 kA ^[19]或在 7.2 kV 下分断短路电流达 40 kA , 另外 Cu-Te, Cu-Te-

Se-Fe 和 Cu-Cr-Te 等材料在低电涌电路中也表现了很好的分断短路电流的能力, 并已成功地获得了应用, 然而在中压宽电流电路下使用, 在所有这些材料中铜铬合金具有最好的电性能。

3.2 抗电弧烧蚀能力

在真空开关的实际应用中, 铜铬触头已无可争辩地显示出很长的使用寿命, 有若干专门的试验报告证明这一优良的性能。一种标准的试验方法是采用螺旋吹弧式触头 100 次故障电流分断试验。Benfatto 等采用 $50\sim 60\text{ kA}$ 直流电对 $d100\text{ mm}$ 的 AMF 触头进行 1 500 次电流分断试验^[20], 实验结果表明, 在这一电流水平下, 铜铬触头的使用寿命可以超过 2 000 次。在低电流水平下, Reininghaus^[21]的实验发现铜铬合金也有很好的抗电弧烧蚀能力, 与这一条件下工作的最好触头材料 W-Cu 和 Mo-Cu 合金相当, 而铜铍合金的电弧烧蚀速率相对较大。在低电流低电压电路中, WC-Ag 是最好的触头材料, 使用寿命极长, 铜铬铍也有很好的抗电弧烧蚀能力, 并且在分断高的短路电流方面性能较优, 综合这些结果, 可以认为铜铬合金在中压电路中是一种很好的长寿命真空触头。

3.3 耐电压强度

铜铬合金有很高的耐电压强度, 实验表明^[22] 24 kV 真空开关中 CuCr25 触头间隙为 $1\sim 3\text{ mm}$ 时, 临界击穿电场 E_c 为 $10.2 \times 10^9\text{ V/m}$, Osmokrovic^[23]采用螺旋吹弧和轴向磁场两种真空开关试验铜铬触头耐电压强度与分断次数的关系, 发现随着分断次数的增加, 触头间隙的耐电压强度是逐渐下降的, 其中 AMF 触头的下降幅度较少, 即使如此, 经过 100 次关断试验后, 螺旋吹弧式触头, 其耐压强度仍然高于 7 kV 。

3.4 抗熔焊性能

真空开关发明的早期, 人们曾担心清洁的触头表面可能易于产生粘连。因此第一代真空开关触头材料铜铍合金中铍的一个主要作用是提高触头抗熔焊性能。然而通过对真空开关结构设计的改进和触头材料的研究, 表面熔焊粘接并未成为真空开关中的一个问题。对铜铬合金, 研究发现在使用过的触头横切面可以清楚地看见一层表层细晶层, 其硬度比基体要高得多^[15], 这是由于电弧高温作用下, 表层瞬间熔化后, 又被基体高速冷却淬硬形成的, 由于这一硬脆的表面细晶层存在, 大大提高了触头材料

的抗熔焊性能。因此后来在铜铬合金中添加第三组元铋，其作用并非提高抗熔焊性能，而是减小截断电流。

3.5 截断电流

截断电流是开关电路中一个受到普遍关注的技术指标，当交流电路中电流过零时，电弧产生的金属蒸汽也急剧减少，当金属蒸汽密度下降到一个临界水平，真空电弧便不能支持它自己。这时电流突然截断为零^[24]，这种电流的快速变化会在电路中产生一个不希望的过电压，因此截断电流越小，材料性能越好。对于多数开关电路实际使用经验表明，铜铬合金的平均截断电流和最大截断电流均较低，因此对真空开关的用户，可根据电路浪涌阻抗的大小，采用或不用浪涌保护装置^[25]，表 4 所列为不同材料的平均截断电流和最大截断电流^[3]，因为测定条件不同，将这些数据精确比较是没有意义的。由表中可以发现纯铜的截断电流较高，添加铬或钨后，截断电流降为原来的 1/3 以下，这是由于低熔点高蒸汽压金属铜与高熔点低热导率金属铬或钨相互作用的结果。据此 WC-Ag，Cu-Cr-Bi 也可以具有低的截断电流，一般开关次数对截断电流影响不大，实验数据表明随着开关次数的增加，最大截断电流基本不变，而平均截断电流呈逐渐下降的趋势。

表 4 不同材料的截断电流

Table 4 Chopping current of different contact materials (kA)

Material	Average chopping current	Maximum chopping current
Cu	15.0	21.0
Ag	3.5	6.7
Cr	7.0	16.0
CuCr25	4.0	8.0
CuCr50	4.5	10.0
CuCr25Bi5	1.1	13.1
CuCr25Bi15	0.78	11.1
CuCr25Sb2	4.0	10.5
WC-Ag(25%)	0.5	1.1
WC-Ag(40%)	0.75	1.4
CuW70	5.0	10.0
CuW70Sb1	3.0	
Cu-Bi-Pb(1%)	5.0	11.0

4 今后发展的方向

铜铬合金经 30 多年持续的研究和发展，已基本取代了其它材料，成为中压大电流真空开关的首选触头材料。目前存在的一些主要问题包括：1) 合金组织中铬粒子的细化问题；2) 高效优质工艺熔炼-快凝法的新技术路线；3) 大尺寸锭坯的制备技术。

最近的研究发现，铜铬合金中第二相铬粒子的尺寸大小及其分布对触头电性能有重要的影响。Rieder 等^[9]对含 Cr25% ~ 75% 的铜铬合金进行广泛研究后发现随着基体中铬粒子平均尺寸细化，触头的截断电流减小，绝缘强度增高。因此，减小合金中铬粒子的尺寸是十分有利的，丁秉均等^[26]进一步研究了显微组织对电击穿机制的影响，发现电击穿总是首先发生在介电强度较低的铬相上，实验表明 CuCr50 合金起始击穿场强较低，与纯铬大体相当，但当电击穿次数超过 40 次后，击穿场强显著提高，并在以后一直保持不变，他们认为这是由于在电弧作用下表面生成一层硬化的细晶层，使原始组织中粗大的铬粒子充分细化引起的。

王亚平^[12]提出一种看法，认为电弧阴极斑点的直径大约只有几个微米，当触头表面铬粒子尺寸大于电弧阴极斑点时电弧弧根将相对固定在铬粒子上，导致局部温度升高，蒸发加剧，所以电击穿造成的损伤总是首先从 Cr 粒子处开始。随着 Cr 粒子变小，尺寸小于阴极斑点时，电弧弧根将难以固定于某一局部位置，而在整个触头表面随机跳跃，结果触头表面局部热点温度下降，因而有利于全面提高触头的各项电性能指标。据此他提出了纳米触头的设想。

铬粒子的细化对现有粉末冶金制备工艺是一个难题，它要求制备合格的高纯铬粉，国内目前铬粉的平均尺寸一般在 60~ 70 μm，进一步减小铬粉的尺寸将引起严重的表面氧化。而 Cr₂O₃ 相当稳定，后继的烧结过程中很难有效地还原，难免使铜铬合金中的含氧量将显著增高。同时对熔渗法而言，过细的铬粉，将影响烧结铬骨架时的孔隙度控制，后者对渗铜工艺是十分关键的。因此，要制备细铬粒子的高质量铜铬合金，其关键要发展以熔炼工艺为主的新技术，包括自耗电极法和快速凝固法，中国科学院金属研究所最近在快速凝固法制备铜铬合金方面取得了成功。

前文已经说明铜铬合金由于强烈的凝固偏析倾

向常规铸锭法只能导致铜铬重力分层的结果,要抑制这种重力偏析,获得组织均匀的合金必须采用激冷方法,即提高凝固速度,使固/液界面的生长速度超过固态铬粒子或液态铬滴的上浮速度。德国 Siemens 公司发明的专利技术,自耗电弧法是一个成功的实例,它显示在水冷铜结晶器的准快速凝固条件下,可以获得合格的铸锭,这种技术一出现就表现了很强的技术优势,该法生产的产品不但组织细化,材料质量明显提高,更重要的是它的生产效率提高很多,采用这种技术一台自耗电弧炉年生产电触头的能力可达到 50 万对以上,超过目前国内全部生产厂家产量的总和(约 40 万对),因此这一技术进步已对国内现有铜铬触头的生产厂构成了现实的危机,目前急需发展具有自主知识产权的新的铜铬合金制备技术。

中国科学院金属研究所有关技术人员通过大量试验克服了一些关键的技术难点后,采用准快速凝固法浇注成功成分均匀的合格铜铬铸锭,图 6 所示为这种工艺制备的样品的显微组织,可以清楚的看到第二相铬粒子细小,分布均匀,合金含氧量很低,最低可达到 0.0035%,远远超过其它工艺所能达到的技术水平。熔铸法另一技术优点是适用于制

造熔渗法难于制备的 CuCr25 合金,实践表明它比 CuCr50 的电性能更为优良,此外熔铸法还有一个突出的优点,即它可以将废旧料回收重熔,实现材料的循环利用,这是粉末冶金工艺所无法解决的,目前国内各铜铬触头生产厂已积累了大量废旧料无法处理,采用这种技术可以大量节省资源,降低成本。然而相对于其它工艺,熔铸法的技术难度较大,要达到稳定生产,必须严格控制各个工艺环节和技术参数,同时对冶炼设备,坩埚材料,铸锭模具等均有特殊的要求,受传热速度的限制铸锭尺寸不宜过大等,因此这种技术适合生产中等尺寸($d70\text{ mm}$ 左右)的高档触头。

铜铬合金存在的另一个问题是大尺寸触头制造技术,除了粉末烧结法以外,上述其它的几种工艺路线在制备大尺寸触头方面均存在不同程度的困难,如熔渗在心部易于浸渗不足,而自耗电弧法和铸锭法制备尺寸均受铜铬合金本身的导热能力的限制。喷射成形是一种快速凝固技术,它采用高压惰性气体将过热的熔体雾化快冷,使之迅速凝固,以抑制任何可能的偏析过程,因此它可以用于铜铬合金的制备^[27],由于到达沉积表面的雾化流实际上是一种过冷的半固态液体,原则上这种技术可制备大尺寸的铸锭。这种技术的缺点是对熔炼设备及惰性气体的纯度等要求很严,否则由于合金在气雾化时大量氧化、吸气而使产品含有过量的气体。此外与熔铸法相似,这种方法对高温坩埚材料,导流管材料及工艺参数的选择等均极为敏感,只有严格控制每一环节才能获得合格的产品,这方面还有大量工作要做。与此类似另一种可能的技术选择是先用气雾化法获得高质量的铜铬合金粉,再用粉末烧结法制备大尺寸锭坯,该工艺路线同样可获得超细的铬粒子分布。

5 结束语

表 5 给出了真空开关触头材料的若干性能

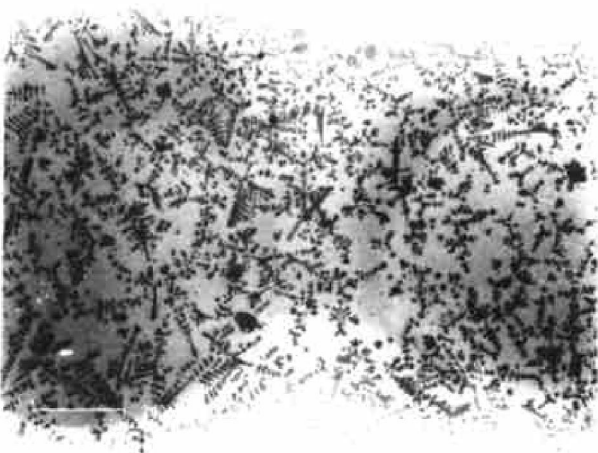


图 6 准快速凝固法工艺制备的试样显微组织
Fig. 6 Microstructure of Cu-Cr alloy prepared by quench fast solidification process

表 5 各种触头电性能定性的比较

Table 5 Comparison of electric properties in different contact materials

Material	Circuit interruption	Resistance to erosion	Dielectric strength	Current carry capacity	Chopping current	Welding resistance
Cu-Cr	Excellent	Excellent	Excellent	Good	Good	Adequate
Cu-Cr-Bi	Adequate	Good	Adequate	Good	Good	Good
W-Cu-Ag	Poor	Excellent	Excellent	Adequate	Good	Good
W-Cu	Poor	Excellent	Excellent	Good	Adequate	Good
Cu-Bi	Adequate	Excellent	Poor	Excellent	Excellent	Good

比较, 对中压真空开关, 铜铬合金是最佳的触头材料, 它结合了触头材料几种最关键的电性能于一身, 即优良的导电性, 高的分断电流能力, 良好的抗电弧熔蚀性能和很好的抗表面熔焊能力, 是近年来真空开关触头材料研究领域取得的最好的成就。目前国内这一产业主要的问题是规模小, 生产工艺落后, 原料质量得不到保证, 产品质量有待于进一步提高, 用熔炼法制备这种合金对进一步提高触头的内在质量, 提高生产效率和降低生产成本是必要的, 也是可行的。但这方面仍有大量的工作要做。

致谢

西安交通大学王亚平副教授, 锦州 777 厂王力成高级工程师和中国科学院金属研究所楼兰宏研究员提供了部分样品。本文经中国科学院金属研究所朱耀宵研究员和西安交通大学王亚平副教授审阅并与作者进行了有益的讨论, 作者在此一并深表感谢。

[REFERENCES]

- [1] Browne T E. Circuit Interruption, Theory and Design [M]. Marcel Dekker Pub, 1984.
- [2] Bregel T, Krauss-Vogt W, Michal R, et al. On the application of W/Cu materials in the field of power engineering and plasma technology [J]. IEEE Trans Comp Hybrids Manu Technol, 1991, 14: 8.
- [3] Slade P G. Advances in material development for high power, vacuum interrupter contacts [J]. IEEE Trans Comp Pack Manu Technol, 1994, 17(1): 96.
- [4] Guillet L. Recent researches on alloys of industrial importance [J]. Rev Met, 1906, 3: 176.
- [5] Hindrichs G. Kupfer-chrom-legierung [J]. Z Anorg Chem, 1908, 415: 448.
- [6] Slade P G. Contact materials for vacuum interrupters [J]. IEEE Trans Comp Hybrids Packaging, PHP-1972, 10(1): 43.
- [7] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1 [M]. American Society for Metals, 1986. 819.
- [8] Muller R. Arc-melted Cu-Cr alloys as contact materials for vacuum interrupters [J]. Siemens Forsch U Entwickl Ber Bd D17, 1988, 105.
- [9] Rieder W F, Schusseck M, Giatzle W, et al. The influence of composition and Cr particle size 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.
- [10] DING Bing-jun(丁秉均). Xi'an: Jiaotong University, 1990.
- [11] WANG Ya-ping(王亚平). Xi'an: Jiaotong University, 1997.
- [12] Kippenberg H. Cr-Cu as a contact material for vacuum interrupters [A]. Proc 13th Int Conf On Electric Contacts [C]. Zurich: Schweiz Elektrotechnischer Verein, 1986. 140.
- [13] Frey P, Jager K, Klink N, et al. Investigation on the release of gas from contact materials for vacuum switching devices during operation [A]. Proc 11th Int Conf On Electric Contacts [C]. Berlin, 1982. 317.
- [14] Ding B J, Li H, Wang X, et al. Residual carbon in Cu-Cr contact materials [J]. IEEE Trans Comp Hybrids Manu Technol, 1991, 14(2): 386.
- [15] Frey P, Klink N, Michal R, et al. Metallurgical aspects of contact materials for vacuum switch devices [J]. IEEE Trans Plasma Sci, 1989, 17: 734.
- [16] Qzawa K, Matsumoto K, Nakanishim T, et al. Sintered Cu-Cr-Te alloy for vacuum circuit breaker contact [A]. Proc Int Conf Electrical Contacts, Electromechanical Components and Their Applications [C]. Nagoya, Japan, 1986. 823.
- [17] Czarniecki L, Lindmayer M. Influence of contact material properties on the behavior of vacuum arcs around current zero [A]. Proc Int Conf Electrical Contacts Electromechanical Components and their Applications [C]. Nagoya, Japan, 1986. 807.
- [18] Dullni E P, Reininghaus A. Research for vacuum circuit breakers [J]. ABB Rev Mar, 1989: 11-18.
- [19] Satoh Y, Kaneko E, Yokoura K, et al. Development of new type, low surge and high current vacuum interrupters [A]. Proc 11th Int Symp On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum [C]. Santa Fe, USA, 1990. 446.
- [20] Benfaho I, Delorenzi A, Maschio A, et al. Life tests on vacuum switches breaking 50 kA unidirectional current [J]. IEEE Trans Power Del, 1991, 6: 824.
- [21] Reininghaus U. Electrode materials and their switching characteristics in high vacuum [A]. Proc 11th Int Conf on electric Contacts [C]. Berlin, 1982. 309.
- [22] Vries L M J, Damstra G C. Prebreakdown emission current measurements in a 24KA vacuum interrupter with butt contacts [J]. IEEE Trans Electrical Ins, 1988, 23: 97.
- [23] Osmokrovic P. The irreversibility of dielectric strength of vacuum interrupters after short circuit current interruption [J]. IEEE Trans Power Del, 1991, 6: 1073.
- [24] Lafferty J M. Vacuum Arcs, Theory and Application [M]. New York: Wiley, 1980.

- [25] Perkins J F, Bhasavanich D. Vacuum switchgear application study with reference to switching surge protection [J]. IEEE Trans Ind Appl, 1983, IA-19: 879.
- [26] Ding B J, Yang Z, Wang X. Influence of microstructure on dielectric strength of Cu-Cr contact materials in a vacuum [J]. IEEE Trans Comp Pack Manu Technol, 1996, 19(10): 76.
- [27] XIAN Aiping (洗爱平). A preparation method of monotectic alloy (一种偏晶合金的制造方法) [P]. China Patent, Appl. No. 00110681.3, 1999.

Cu-Cr contact materials for high power vacuum interrupters

XIAN Aiping

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

[Abstract] The recent development of Cu-Cr contact materials for high power vacuum interrupters is concluded. It includes the origination of Cu-Cr alloy and technical advantages; the characteristic of Cu-Cr binary diagram and the difficulties in convenient casting process; the main preparation processes of Cu-Cr alloy, such as powder sinter, sinter and vacuum infiltrate and arc melting process; the influence of impurities, such as residual gases, residual carbon and the third element in Cu-Cr alloy, on the properties of Cu-Cr alloy etc. Also, it summarizes the effect of Cu-Cr alloy and its microstructure on the basic electrical properties of the vacuum contactor (such as circuit interruption ability, resistance to erosion by arc, current chop etc.). Finally, the developing direction of the Cu-Cr contact materials in the future (Cr particle dispersion, alloy recycle and quick solidification process, and spray forming etc.) are also discussed.

[Key words] copper alloy; contact materials; process; electrical properties

(编辑 黄劲松)