

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0309-06

自生复合 Cu-Cr 合金综合性能的热稳定性^①

彭立明¹, 毛协民², 丁文江¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

[摘 要] 研究了用于电车线材料的自生复合 Cu-Cr 合金的综合性能及其热稳定性。实验表明: 自生复合 Cu-Cr 合金不仅在室温下具有优良的综合性能 M 指标 ($\sigma_b^2 \cdot \sigma_r$), 而且还具有良好的热稳定性。室温下, 自生复合 Cu-Cr 合金线的综合性能可高达 $18.3 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$, 高于目前所知各种铜合金电车线; 而在 500°C , 3 h 加热保温条件下, 自生复合 Cu-Cr 合金的综合性能仅下降 3%。同时分析了自生复合合金热稳定性与强化机制的关系。

[关键词] 自生复合; Cu-Cr 合金; 热稳定性; M 指标

[中图分类号] TG 142

[文献标识码] A

电车线, 又称电接触线, 是电气化铁路、工矿电机车等用的滑接馈电线的总称。电车线悬挂于高空, 通过与接触弓的直接接触将电能从牵引变电所传输给电力机车。由于电车线这种特殊的使用条件, 电车线要求两个主要性能指标: 高的电导率和高抗拉强度。高电导率保证电能传输的效率, 高强度保证电车线的使用寿命。铜是工业应用的主要导电材料, 目前国内铁路的电车线大多数是使用纯度高于 99.9% 的纯铜导线, 它是一种在拉拔成电车线形状后不经退火处理而直接使用的硬铜电车线, 其强化单纯依靠冷作硬化来提高强度, 其效果往往有限, 强度不高, 而且由于自然时效的作用, 强度将会逐渐减小。同时, 由于电车线应用的特殊性, 输电过程中电车线与接触弓接触部位由于大电流的通过会在局部产生过热, 在这种热效应作用下, 电车线强度衰减更加显著。因此, 对于电车线材料来说, 不仅要求在室温下具有良好的综合性能, 而且要求其性能具有良好的耐热冲击性。

近年来, 为提高电车线的强度, 人们研制了铜合金电车线, 采用固溶、时效强化来进一步提高强度, 这些作用一方面仍难以使铜材强度大幅度提高, 另一方面在铜基体中由于溶质原子的嵌入而引起大量晶格畸变, 给铜材的导电性能造成不利影响。也就是说, 在铜合金电车线材料的研究过程中, 长期以来存在着高强度和高电导率难以兼顾的矛盾, 一般认为, 要保持铜材的高电导率, 则强度往往不足, 而提高强度却在很大程度上降低了其电

导率。虽然近年来已发展了多种铜合金电车线材料, 并取得了一定进展^[1~3], 但在其综合性能方面均没有取得令人满意的结果。

作者在文献[4]中提出采用自生复合(DSCC)技术和连续铸造相结合的方法制备两相均匀相间、定向排列的导电 Cu-Cr 合金, 并取得显著进展。这种自生复合 Cu-Cr 合金同时具有良好的强度和导电率, 而且具有制造成本低的优点, 使之具有很大的潜力, 可成为一种新型的电车线材料^[5~8]。本文作者主要考察了如何综合评价自生复合 Cu-Cr 合金的综合性能及其热稳定性。

1 实验方法

实验采用自行设计的双区加热定向凝固装置^[5]制备了不同含 Cr 量的自生复合 Cu-Cr 合金试样。试样经取样, 分别测定了其力学性能及相对导电率, 并计算其综合性能 M 指标。同时, 以亚共晶的 Cu-1.0% Cr 及过共晶的 Cu-1.42% Cr 两种合金为实验材料, 选择 $L_9(3^4)$ 正交设计表安排实验方案, 系统考察了试样定向凝固速率、软化热处理温度及保持时间对其抗拉强度、相对导电率以及综合性能 $\sigma_b^2 \cdot \sigma_r$ 的影响, 即采用了三因素、三水平的正交实验方案。定向凝固速率的三水平分别为 3 mm/min, 6 mm/min, 12 mm/min; 软化热处理温度分别为 100°C , 300°C , 500°C ; 热处理保持时间分别为 1 h, 2 h, 3 h。

① [基金项目] 上海市科委发展基金资助项目(972112047)

[收稿日期] 2001-06-07; [修订日期] 2001-07-12

[作者简介] 彭立明(1972-), 男, 博士。

2 实验结果

2.1 综合性能评价方法

对于强度与电导率两个性能指标,单方面地追求其中之一而忽视另一方面都得不到最佳的使用效果,二者必须综合起来考虑。如何综合地定量评估强度与电导率的关系,也就是如何量化综合性能,在电缆线应用行业,研究人员通过长期实践的经验提出了用 M 指标来表示综合性能, $M = \sigma_b^2 \cdot \sigma_r$, 即 M 是电车线抗拉强度(σ_b)的平方与相对电导率(σ_r)的乘积。这个 M 指标既包括了力学性能的作用,又体现了电导率的作用,因此能较好反映电车线的综合性能。 M 值越高,说明综合性能越好^[1~3]。

2.2 室温综合性能

表 1 列出了不同条件下制备的试样的综合性能与目前国内外电车线性能数据的比较。表 1 中除本实验外的其它电车线性能数据均由上海电缆厂情报

研究所提供。由表 1 可以看出,定向凝固组织的 Cu-Cr 试样,由于其组织状态的改善而使力学性能有了大幅度提高,而相对导电性能的降低较少,从而使之综合指标明显高于纯铜试样。在 Cu 中加入 0.1% Cr 后,在非定向凝固条件下,由于组织中 Cr 相质点的出现,在强度指标上虽有所提高,但却导致其电导率相对下降,因此其综合性能指标并没有太大的提高(达 $3.8 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$)。然而,采用定向凝固工艺使其组织中 Cr 相沿纵向有序排列后,其性能出现了质的变化,对于低 Cr 含量的 Cu-Cr 合金,其力学性能大幅度提高,而对相对电导率几乎没有多大的影响,从而使 Cu-0.1% Cr 定向合金的综合性能指标出现了成倍的增加,从原来的 3.8×10^6 增长至 $7.6 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$,比纯铜试样的综合指标高出 137.5%。

即使在试样沿纵向拉拔冷作硬化后,定向凝固组织仍表现出其对性能的贡献。可以观察到在冷拉拔(变形率 $\delta=50\%$)后的 Cu-0.64% Cr 定向合金,其试样的综合性能指标高达 $18.3 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$,远高于纯铜试样,同时也高于国内外所有纯铜冷作

表 1 不同状态下 Cu-Cr 定向凝固合金及国内外电车线综合性能
Table 1 Comparison of synthetic properties of in-situ composite Cu-Cr alloys with those of worldwide used contact cables

Alloy	Status			σ_b / MPa	$\delta / \%$	$\sigma_r / \%$	$\sigma_b^2 \cdot \sigma_r / (\text{MPa}^2 \cdot \%)$	Notes
	Element	Experimental status	Deformation rate/ %					
Pure Cu	0	As casting	0	179	43.7	100	3.2×10^6	Made by lab
100	0.1% Cr	As casting	0	210	12.3	87.1	3.8×10^6	
110	0.1% Cr	DS	0	296	39.7	100.3	7.6×10^6	DSCC parameters: $G_L = 60 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ $v = 3.2 \text{ mm/min}$
310	0.64% Cr	DS	0	317.3	35.2	95.2	9.6×10^6	
340	0.64% Cr	Cool drawn after DS	50	461.5	4.3	85.9	18.3×10^6	
Pure Cu contact cable	0	Cool drawn	~ 50	342	3.8	100.5	11.8×10^6	GB12971
CTHB-110	0	Cool drawn	~ 50	391	2.7	91	13.9×10^6	Shanghai Cables Co.
TWC-110	0	Cool drawn	~ 50	379	3.2	93	13.4×10^6	Shenyang Cables Co.
CN patent	0.04% Ag, 0.07% Sn	Cool drawn	~ 40	409		90	15.0×10^6	No. 93117113
C11300	0	Cool drawn	40	380	10.0	100	14.4×10^6	ASTM B47
Ri100	0	Cool drawn	~ 50	350	3.5	99.5	12.2×10^6	DIN17666
C3	0	Cool drawn	~ 50	358		101	12.9×10^6	NFC34-110
Cu-110	0	Cool drawn	~ 50	348	3.0	97.5	11.8×10^6	JISE2102
107-Cu	0	Cool drawn	~ 50	360	3.0	100	13.0×10^6	BS21
C16200	1.0% Cd	Cool drawn	~ 40	400	12.0	90	14.4×10^6	ASTM B9
Allov80	Cu-Cd	Cool drawn	~ 40	457	3.25	80	16.7×10^6	ASTM B9
Allov40	Cu-Sn	Cool drawn	~ 40	485	2.75	40	9.41×10^6	ASTM B9
Rik100	1.0% Cd	Cool drawn	~ 40	425	3.5	82.6	14.9×10^6	DIN17666
C3-Cd	Cu-Cd	Cool drawn	~ 40	431		92.8	17.4×10^6	NFC34-110
107-CuCd	Cu-Cd	Cool drawn	~ 40	430	2.5	86.5	16.0×10^6	BS23

Note: DS—Directional solidification

硬化后的电车线的综合性能指标。

2.3 综合性能的热稳定性

表 2 给出了定向凝固 1.0% Cr 亚共晶合金综合性能的正交试验结果及统计分析数据, 表 3 则显示了定向凝固 1.42% Cr 过共晶合金综合性能的正交试验结果及统计分析数据。根据表 2 及表 3 的数据分别绘制了在相同的软化热处理机制下, 不同的定向凝固速率对 Cu-Cr 合金综合性能的影响曲线(如图 1 所示)、在相同的定向凝固速率及热处理保持时间下, 不同的软化加热温度对 Cu-Cr 合金综合性能的影响曲线(如图 2 所示)以及在相同的定向凝固速率及软化加热温度下不同的保温时间对 Cu-Cr 合金综合性能的影响曲线(如图 3 所示)。

统计分析结果表明, 3 个因素中只有凝固速率对两种合金的综合性能指标有明确的影响, 而这种判断的显著性水平只有 25%。也就是说, 在试验的条件下(合金试样是在 $G_L=210\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 温度梯度下定向凝固制备, 并且冷拔变形率 $\delta=50\%$), 凝固速率对合金试样的综合性能有影响的判断可信度为 75%, 还没有 90% 的把握确证凝固速率对这样条件下的合金性能的影响。但凝固速率的影响与实验所考察的材料的热稳定性无关。

由图 2 及 3 可知, 试样的加热温度及其在该温

度的保持时间均对这 2 个合金试样的综合性能没有明显的影响, 即实验温度范围内(100~ 500 $^{\circ}\text{C}$)保持时间不超过 3 h 时, 无论是亚共晶还是过共晶的 Cu-Cr 定向合金的综合性能指标没有显著的差异。因此, 试样的综合性能表现了极好的热稳定性。

3 结果与讨论

自生复合 Cu-Cr 合金的这种优良的热稳定性可从其自身的组织形态上得到解释^[4~ 6]: 在自生复合 Cu-Cr 合金组织中导电相与强化相是在共生生长中形成, 二相界面基本上是在局域近平衡的条件下形成, 处于低能位状态, 因而这二相界面有很好的热稳定性, 自然也导致了材料性能的热稳定。

图 4 显示了自生复合 Cu-Cr 合金(图 4(b))与普通连铸所得的硬铜线(图 4(a))在微观组织上的显著差异。普通的硬铜线的强化效果是 3 个方面共同作用而成的: 固溶到 $\alpha\text{-Cu}$ 基体中的溶质元素、人工时效时析出的第二相粒子和加工过程中变形产生的大量位错。第二相粒子在基体晶内和晶界上自由分布, 图 4(a)中灰黑色粒子即为强化相, 白色组织为 $\alpha\text{-Cu}$ 相。大量的溶质元素的存在使导电基体晶格发生畸变, 从而使其无论室温下或是高温下的导电率大幅度下降, 同时, 在高温时热冲击作用下,

表 2 定向凝固 Cu-1.0% Cr 亚共晶合金综合性能正交试验统计分析表
Table 2 Statistic analysis of orthogonal experiments about synthetic properties of DS Cu-1.0% Cr hypereutectic alloy($G_L=210\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $\delta=50\%$)

$L_9(3^4)$	DS speed/($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	Heating temp. / $^{\circ}\text{C}$	Holding time/ h	$\sigma_b^2\cdot\sigma_t/(\text{MPa}^2\cdot\%)$
1	3	100	1	$8.711\ 662\times 10^6$
2	3	300	2	$9.466\ 137\times 10^6$
3	3	500	3	$6.632\ 531\times 10^6$
4	6	100	2	$9.862\ 364\times 10^6$
5	6	300	3	$10.479\ 690\times 10^6$
6	6	500	1	$8.807\ 389\times 10^6$
7	12	100	3	$10.022\ 720\times 10^6$
8	12	300	1	$10.304\ 181\times 10^6$
9	12	500	2	$9.336\ 280\times 10^6$
I	24.81×10^6	28.59×10^6	27.82×10^6	$S_{\text{error}}=4.05\times 10^{15}$ $f_{\text{error}}=6$ $V_{\text{error}}=0.68\times 10^{15}$ $F_{0.05}(2,6)=5.14$ $F_{0.1}(2,6)=3.46$ $F_{0.25}(2,6)=1.76$
II	29.15×10^6	30.25×10^6	28.67×10^6	
III	29.66×10^6	24.78×10^6	27.13×10^6	
S	3.59×10^{15}	1.38×10^{15}	1.34×10^{15}	
f	2	2		
$V=S/f$	1.80×10^{15}	0.69×10^{15}	0.67×10^{15}	
F_c	2.67			

表 3 定向凝固 Cu-1.42% Cr 亚共晶合金综合性能正交试验统计分析表

Table 3 Statistic analysis of orthogonal experiments about synthetic properties of DS Cu-1.42% Cr hypereutectic alloy($G_L=210\text{ }^\circ\text{C/cm}$, $\delta=50\%$)

$L_9(3^4)$	DS speed/($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	Heating temp./ $^\circ\text{C}$	Holding time/h	$\sigma_b^2\cdot\sigma_t/(\text{MPa}^2\cdot\%)$
1	3	100	1	13.63×10^6
2	3	300	2	13.51×10^6
3	3	500	3	13.03×10^6
4	6	100	2	11.27×10^6
5	6	300	3	12.51×10^6
6	6	500	1	12.37×10^6
7	12	100	3	10.85×10^6
8	12	300	1	10.79×10^6
9	12	500	2	9.99×10^6
I	40.17×10^6	35.75×10^6	36.79×10^6	
II	36.16×10^6	36.81×10^6	34.78×10^6	
III	31.64×10^6	35.41×10^6	36.40×10^6	
S	4.92×10^{15}	2.59×10^{15}	2.59×10^{15}	$S_{\text{error}}=7.776\times 10^{15}$
f	2	2	2	$f_{\text{error}}=6$
$V=S/f$	2.46×10^{15}	1.295×10^{15}	1.295×10^{15}	$V_{\text{error}}=1.30\times 10^{15}$
F_c	1.90			$F_{0.05}(2,6)=5.14$
				$F_{0.1}(2,6)=3.46$
				$F_{0.25}(2,6)=1.76$

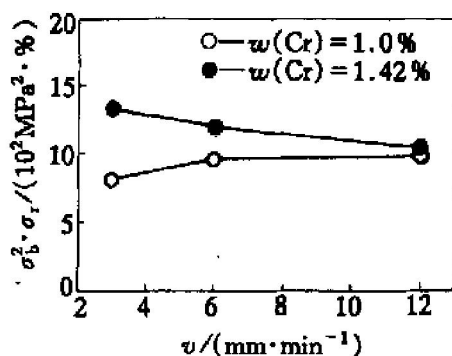


图 1 定向凝固速率对 Cu-Cr 合金综合性能的影响

Fig. 1 Affect of DS speed on synthetic property of in-situ composite Cu-Cr alloy
(Mean heat-treating temperature $300\text{ }^\circ\text{C}$;
mean heat-treating time 2 h)

时效析出的强化粒子不断溶入基体,而且位错随着这种退火作用大量减少,导致硬铜线的机械强度显著下降。

自生复合 Cu-Cr 的强化效果是主要依靠分布在基体晶粒晶界间的强韧的纤维状或链状的 $\beta\text{-Cr}$ 强化相(图 4(b)中黑色相)起作用的,而位错的作用相对较小,Cr 原子在 $\alpha\text{-Cu}$ 晶粒中的固溶度相当低, $\alpha\text{-Cu}$ 晶粒的晶格畸变明显减少,因此基体晶粒的导电能力不受加入元素的影响,而且,定向排列的柱状晶组织使电车线沿轴向方向的晶界明显减少,从而使铜基体的导电能力得到最大限度的发挥。在

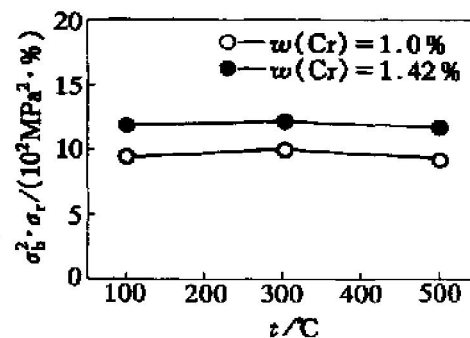


图 2 软化热处理温度对 Cu-Cr 合金综合性能的影响

Fig. 2 Affect of heat-treating temperature on synthetic property of in-situ composite Cu-Cr alloy
(Mean DS speed 7 mm/min;
mean heat-treating time 2 h)

一定的热冲击下,这种近平衡的组织形态几乎不会改变,因而其强度下降程度很小,也就是说,自生复合 Cu-Cr 的耐热性能非常好。图 5 中自生复合 Cu-Cr 电车线拉伸断口 SEM 像所显示的韧性断裂形态进一步证实了自生复合铜线的强化机制和效果。断裂从晶界两相结合处发生,说明第二相分布在基体晶粒之间,基体相与第二相的界面结合处是裂纹产生的起源处,但断口呈韧窝特征,说明在断裂过程有明显的塑性变形。

同时,从图 2 还可看到,在相同的保温时间条件下随着加热温度的增加,Cu-Cr 合金的综合性能

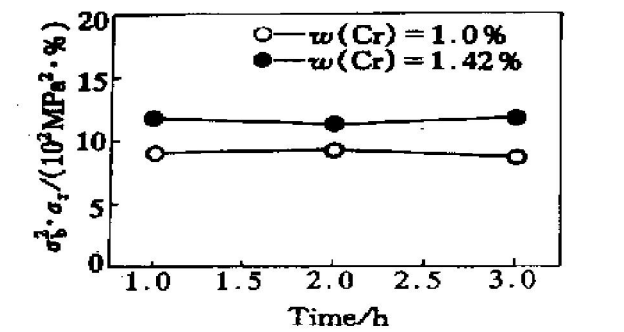


图 3 保持时间对 Cu-Cr 合金综合性能的影响

Fig. 3 Affect of heat-treating time on synthetic property of in situ composite Cu-Cr alloy
(Mean heat-treating temperature 300 ℃;
mean DS speed 7 mm/min)

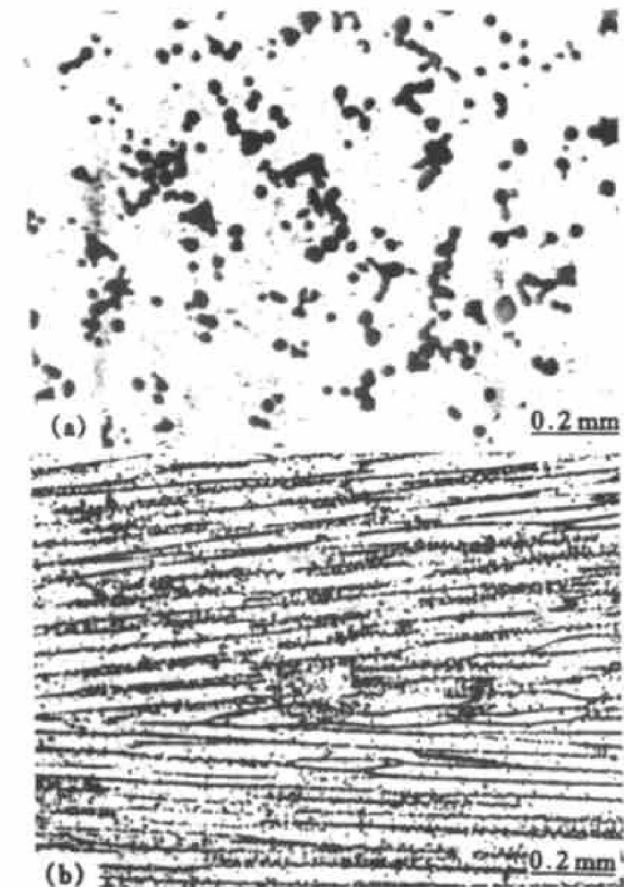


图 4 自生复合 Cu-Cr 合金微观组织与普通连铸硬铜合金的比较

Fig. 4 Comparison of microstructure of in situ composite Cu-Cr alloy with Cu alloy by common continuous casting
(a) —Cu alloy by common continuous casting;
(b) —In situ composite Cu-Cr alloy by DSCC

不但不降低,反而有一个小的回幅,然后才下降。产生这种现象的原因在于虽然软化热处理的作用使合金的抗拉强度下降,但适当的加热温度和保温时间使合金中的位错及缺陷减少,提高了合金的导电性能,从而使其综合性能有所回幅。这一现象可以

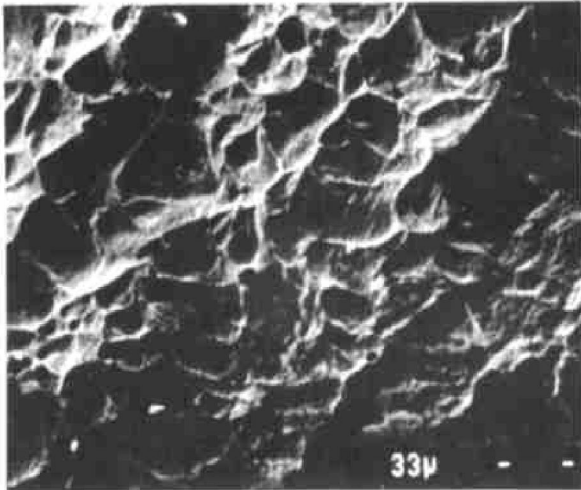


图 5 自生复合 Cu-Cr 合金拉伸断口 SEM 像

Fig. 5 SEM of fracture surface of in situ composite Cu-Cr alloy

从正交试验中取出一组试验的试样力学性能数据来加以定性地辅证:亚共晶 Cu-1.0% Cr 合金定向凝固试样在经 100 ℃保持 1 h 处理以及 300 ℃保持 2 h 处理后的抗拉强度性能分别为 382 MPa 及 368 MPa,二者相差仅为 3.7%,也即软化热处理温度从 100 ℃升至 300 ℃,保持时间也延长到 2 h,抗拉强度仅下降了 3.7%。并可以注意到由于加热温度的提高,使相对导电率有所回升,从而使其综合性能指标有所上升(从 $8.71 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$ 提到 $9.14 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$)。这种情况在过共晶 Cu-1.42% Cr 定向合金试验中,也同样使其抗拉强度下降幅度不超过 5%(下降 4.54%),而综合性能指标几乎保持不变(见表 4)。

4 结论

1) 自生复合组织结构的 Cu-0.64% Cr 定向试样冷拔后的综合性能 M 指标明显高于采用固溶强

表 4 软化热处理制度对 Cu-1.0% Cr 及 Cu-1.42% Cr 合金综合性能的影响

Alloy	Heat-treatment modes	σ_b / MPa	$\alpha_f / \%$	$M / (\text{MPa}^2 \cdot \%)$
Cu-1.0% Cr	100 ℃, 1 h	382	59.7	8.7×10^6
	300 ℃, 2 h	368	69.9	9.47×10^6
Cu-1.42% Cr	100 ℃, 3 h	396	69.2	10.85×10^6
	300 ℃, 1 h	378	75.5	10.78

化的合金电车线的性能, 达 $18.3 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$ 。其性能数据高于国内专利产品的性能近 22%, 而且比英、美、法、德等国家合金电车线的综合性能高约 5%~21%。

2) 以亚共晶的 Cu-1.0% Cr 合金及过共晶的 Cu-01.42% Cr 合金为例研究了自生复合 Cu-Cr 合金的热稳定性。两种合金均表现出良好的热稳定性: 在 100 °C~500 °C 范围内加热保持时间不超过 3 h 时, 合金的综合性能下降不超过 5%。

[REFERENCES]

- [1] 温宏权. 高强度高导电性铜合金研究现状及展望 [J]. 功能材料, 1995, 26(6): 553-556.
WEN Hong-quan. Review and prospect of researches on high strength high electrical conductivity copper alloys [J]. Functional Materials, 1995, 26(6): 553-556.
- [2] 万传琨. 高强度高导电性铜材综述 [J]. 材料导报, 1993, 2: 23-27.
WAN Chuankun. Reviews of high-strength and high-conductivity copper products [J]. Material Review, 1993, 2: 23-27.
- [3] Kim S T, Berge P M, Verhoeven J D, et al. Deformation processed copper-chromium alloys: optimizing strength and conductivity [J]. J Mater Eng and Performing, 1995, 5: 573-580.
- [4] 彭立明. 自生复合电车线连续制备过程中的工艺参数交互作用与控制研究 [D]. 上海: 上海大学, 2000.
PENG Lìming. Interaction and Control of Technological Parameters During the Continuous Casting In-situ Composite Contact Cables [D]. Shanghai: Shanghai University, 2000.
- [5] 温宏权. 自生复合高强度导电铜线材形成机理及制备技术研究 [D]. 上海: 上海大学, 1998.
WEN Hong-quan. Study of the Forming Mechanism and Preparation Technology of High-Strength and High-Conductivity in-situ Composite Copper Contact Cables [D]. Shanghai: Shanghai University, 1998.
- [6] 彭立明, 毛协民, 徐匡迪. 自生复合 Cu-Cr 合金的定向凝固特性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(5): 307-310.
PENG Lìming, MAO Xiemin, XU Kuang-di. Study on the directional solidification characteristics of in-situ composite Cu-Cr alloy [J]. Rare Metal Material Sci and Eng, 2000, 29(5): 307-310.
- [7] WEN Hong-quan, PENG Lìming, MAO Xiemin, et al. Directional solidification of Cu-Cr alloy [J]. Rear Metals, 1998, 17(2): 23.
- [8] WEN Hong-quan, PENG Lìming, MAO Xiemin, et al. A new material for the contact cable(I) —Feasibility study [A]. The 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing [C]. Hawaii, 1998. 137.

Thermal stability of synthetic properties of in-situ composite Cu-Cr alloy

PENG Lìming¹, MAO Xiemin², DING Wenjiang¹

(1. State Key Laboratory for Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030. China;

(2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

[Abstract] The synthetic properties and the thermal stability of in-situ composite Cu-Cr alloy, which is potentially used for trolley cables, were reported. The results show that in-situ composite Cu-Cr alloy has not only high mechanical properties (ultimate tensile strength σ_b and elongation rate (δ)) and good relative conductivity σ_r , i. e., good synthetic property that is scaled by M index ($\sigma_b^2 \cdot \sigma_r$), under condition of room temperature, but also excellent thermal stability of the synthetic property. At room temperature, the synthetic property of in-situ composite Cu-Cr could be up to $18.3 \times 10^6 \text{ MPa}^2 \cdot \%$, which is higher than those of commonly used copper contact cables. Being heated for 3 h at 500 °C, the synthetic property of in-situ composite Cu-Cr alloy only decreased by 3%. And the relationship between thermal stability and strengthening mechanism of in-situ composite alloy were also analyzed.

[Key words] in-situ composite; Cu-Cr alloy; thermal stability; M index

(编辑 龙怀中)