

文章编号: 1673-9981(2007)04-0265-05

Cu-Cr 触头材料的制备方法及其进展*

李晓燕, 王顺兴, 田保红

(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘要: 简要介绍了 Cu-Cr 合金触头材料的结构特点及其优良性能, 叙述了 Cu-Cr 合金制备技术的进展, 重点介绍了触头材料的几种制备工艺, 并比较了各种制备工艺的优缺点及其应用范围, 最后展望了触头材料的发展趋势。

关键词: Cu-Cr; 触头材料; 制备工艺

中图分类号: TG144

文献标识码: A

近年来, 国家实施城市电网基础设施改造, 其中配变电设备的设计和使用对大功率真空断路器开关触头材料提出了愈来愈高的要求。理想的触头材料应具备^[1] 电流开断能力强、承受电压能力高、接触电

阻小、抗熔焊性能良好、触头磨损低、截流值低、足够的机械强度及加工性能良好等特点, Cu-Cr 触头材料在很大程度上满足了这些要求。

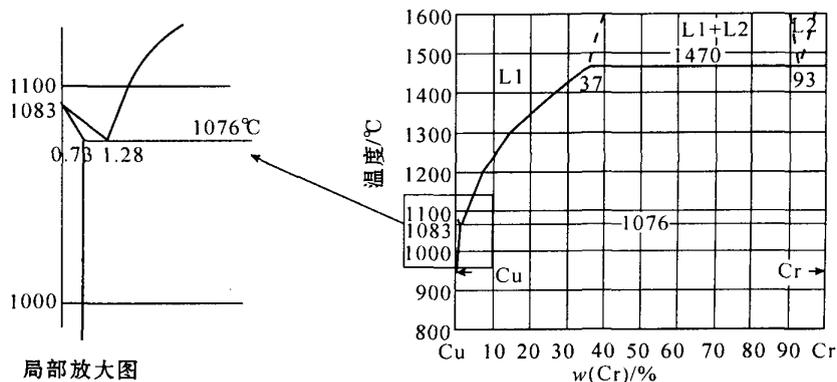


图1 Cu-Cr系合金相图

Fig. 1 Cu-Cr alloy phase diagrams

Cu-Cr 合金中, Cu 组元具有熔点低、传导率高和良好的塑性, 有利于提高真空开关的开断能力; Cr 组元具有熔点高、机械强度高和截流值较低, 可以保证真空开关具有高的耐压强度、大的电流开断能

力和良好的抗熔焊性及截流值低。目前, Cu-Cr 合金作为触头材料广泛应用于真空断路器中。图 1 为 Cu-Cr 合金相图^[2]。由图 1 可知, 在固态时, 面心立方的铜和体心立方的铬互溶度很小; 共晶点的 Cr 质

收稿日期: 2007-04-17

* 基金项目: 河南省杰出青年基金项目(6521002700); 河南省高校创新人才培养工程(豫教高 2005-126)

作者简介: 李晓燕(1983-), 女, 河南郑州人, 硕士研究生。

量分数为 1.28%；Cu-Cr 合金在 1076 °C 发生共晶反应，铬在铜中形成了固溶体，当 Cr 质量分数为 0.73% 时，铬在铜中的固溶度最大，而在 600 °C 以下则几乎不溶。所以，Cu-Cr 合金其实是两相结构的假合金^[3]。这种结构的特点是，一方面使 Cu、Cr 都保持了各自良好的特性，在很大程度上满足了真空断路器的要求。另一方面，由于 Cu 和 Cr 不互溶，液相合金凝固时，Cr 有共晶化的倾向，易造成成分偏析；Cr 熔点较高，在高温时与普通熔炉材料反应剧烈；在熔点温度下蒸气压较高，为 1030 Pa，此外，Cr 和 O、N、C 的亲合力大，易吸气和产生不易还原的化合物，从而影响材料的性能，难以制备含气量低的合金，这些因素决定了制备高性能 Cu-Cr 合金有一定的难度^[2-3]。

Cu-Cr 合金的广泛应用已引起材料界的关注，经过几十年的发展，尤其是在 Cu-Cr 合金的制备方面，已达到一定的水平。本文在全面分析的基础上，综述了国内外制备 Cu-Cr 合金的新工艺及它们的特点。

1 Cu-Cr 触头材料的传统制备工艺

Cu-Cr 合金触头材料于 20 世纪 70 年代中期由美国西屋和英国 EEC 公司率先研制成功。目前，制备 Cu-Cr 合金触头材料一般都采用传统的粉末冶金法，如 Cr 骨架渗 Cu 法、松装 Cr 粉浸渗法和 Cu、Cr 混粉烧结法等。

1.1 混粉烧结法^[4]

该法是一种常规的粉末冶金工艺。其工艺过程为：将一定粒度的 Cu 粉与 Cr 粉按一定比例在保护气氛下充分混合，压制成型，然后在保护气氛下烧结。该方法简单，成本低，合金成分易于控制，但产品的空隙率较高，达 10%~30%^[5]，难以达到致密化的要求，制得的合金韧性不高。该法只适合于制备 Cr 含量低的 Cu-Cr 合金。

1.2 压力浸渗法^[5-6]

将一定粒度范围的 Cr 粉末颗粒预制成骨架结构，通过高压将熔化状态的 Cu 浸渗至 Cr 颗粒骨架的间隙中，获得 Cu-Cr 合金触头材料。该方法工艺简单，但 Cu 液冷却时的收缩作用会产生芯部或局部无铜的缺陷和 Cr 的不正常富集^[4-5]。该法的生产效率低，成本高，只能制备 Cu 质量分数为

5%~50% 的 Cu-Cr 合金，所以很难得到大规模推广使用。

1.3 混合熔铸法^[7]

将低熔点组元 Cu 熔化后加入高熔点组元 Cr 粉，待 Cr 粉与 Cu 熔液混合均匀后，在真空下铸成所需的几何形状。用该法能制备 Cr 质量分数为 30%~70% 的 Cu-Cr 合金。由于 Cr 易氧化，材料中气体含量较高，所以整个工艺过程必须在真空条件下进行^[2,7]。

1.4 电火花烧结法^[2]

按一定比例将预先混合好的 Cu 粉、Cr 粉和其它添加剂组元的混合粉末填充于石墨等材质制成的模冲中，在上下冲头之间通以电流，利用电流产生的热量使高导电金属处于熔点以下的固态，进行短时间的烧结，也可在上下冲头间加压，边压缩边烧结。用该方法可以制备铜和铬任意含量的合金，其合金组织晶粒细小，成分均匀，但合金的致密度较低^[8]。

1.5 机械合金化法^[9]

机械合金化法又称为高能球磨法，是将 Cu 和 Cr 粉在高能球磨机中长时间研磨，使金属达到原子级水平的紧密结合状态，制得复合粉末，然后压紧、成型、挤压、烧结。在机械合金化的过程中，粉末质点在很高的能量下经受反复的冷焊、断裂及重新焊接，可获得粉末的合金化及晶粒的超细化。用该法可制取 $w(\text{Cr}) = 5\% \sim 50\%$ ^[10] 的 Cu-Cr 合金，其晶粒尺寸大部分达到几百纳米，小部分达到纳米数量级，缺点是合金含氧量较高且工艺较复杂^[11]。

2 Cu-Cr 触头材料制造工艺的新进展

在 Cu-Cr 触头材料的传统制备工艺中存在一些问题，如材料中气体含量高、产品致密度低和生产废料回收困难等。针对传统工艺中存在的问题，近年来研发出一些新的制备方法，如等离子喷涂法、电弧重熔法、激光表面合金化法、快速凝固法和喷射沉积法等，这些新的工艺在一定程度上解决了传统工艺中存在的问题。

2.1 电弧熔炼法^[12-13]

图 2 为自耗电弧熔炼示意图。电弧熔炼法

是在自耗电弧炉内进行的,电极是 Cu 和 Cr 的混合粉末经 200 MPa 等静压后在真空下 950 ℃ 烧结而成. 在真空或惰性气体气氛中,在直流电弧的高温作用下电极迅速熔化,熔融的液态金属在水冷铜模中凝固形成铸锭. 实验结果表明,用电弧熔炼法制得的 Cu-Cr 合金的晶粒十分细小,其力学和电学性能比粉末冶金法制得的 Cu-Cr 合金有较大地提高. 采用电弧熔炼法制备的 Cu-Cr 合金的含气量低,纯度高. 但此法需要成本较高、结构复杂的真空系统和直流电弧电源,导致 Cu-Cr 材料的成本较高,难以大规模推广使用. 梁淑华等人^[11]采用电弧熔炼法制得 Cr 质量分数为 10%~50% 的 Cu-Cr 合金,该合金组织均匀、颗粒小、截流值低,耐电压强度和抗熔焊性能优良,致密度高.

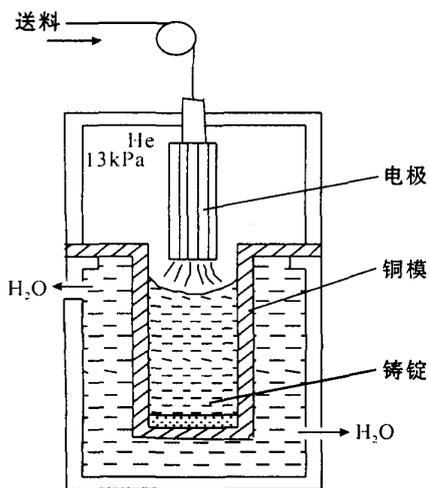


图 2 自耗电弧熔炼示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the consumable electro-arc melting

2.2 等离子体喷涂法^[2,8]

图 3 为等离子喷涂装置简图. 该法是利用电弧等离子炬把难熔金属粉末快速熔化,并以极高的速度喷散成较细的、具有很大动能的颗粒,这些金属颗粒撞击到基体 Cu 后,由于机械变形及冶金结合等作用,在基体上形成很薄的涂层. 用该方法获得的涂层与基体的结合性好,涂层的强度及密度高,但 Cu-Cr 涂层最厚只有 2 mm 左右^[13],该法主要用于制备合金涂层.

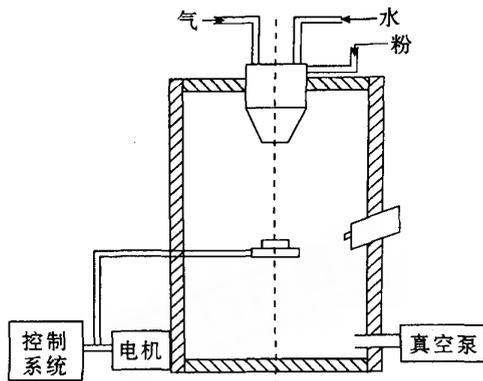


图 3 等离子喷涂装置简图

Fig. 3 Schematic diagram of plasma spraying system

2.3 电弧重熔法^[7]

图 4 为电弧重熔法制备 Cu-Cr 材料装置简图. 电弧重熔法综合了电弧熔炼法和等离子体喷涂法的特点. 它是利用等离子炬产生的热等离子体作为高温热源,在真空或惰性气体气氛中,对触头材料进行加热,通过控制加热条件和凝固条件,在触头表面形成一定厚度、结构致密、成分较均匀、晶粒细化的薄层,从而提高材料的机械性能和电性能^[15-16].

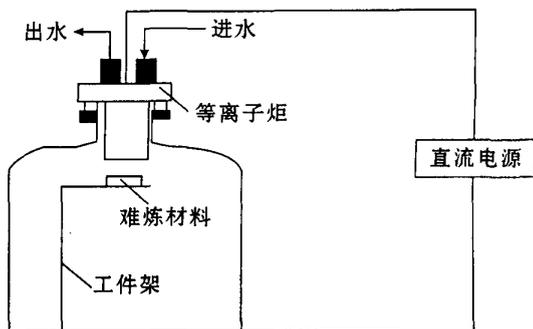


图 4 电弧重熔法制备 Cu-Cr 材料的装置简图

Fig. 4 Schematic diagram of arc-remelting for Cu-Cr preparation

2.4 激光表面合金化法

激光表面合金化法是一种用激光将合金粉末和基材一起熔化后迅速凝固,在基材表面获得合金层的方法^[17]. 利用激光表面合金化法制备 Cu-Cr 合金的过程为:在经过喷丸处理的铜基体表面上用硅酸盐粘结剂粘附一层粒度 100~300 μm 的 Cr 粉,然

后在氦气氛保护下用激光束照射 Cr 粉,必要时可重复一次到几次. 在 高能激光束的照射下, Cr 粉及表层 Cu 快速熔化,在凝固时形成 Cu-Cr 合金. 用该法可以制得厚 100~200 μm 、含 Cr 质量分数 20% 的 Cu-Cr 合金涂层. 该法只适用于合金表面改性,不适用于制备大块 Cu-Cr 合金材料^[18-19].

2.5 快速凝固法^[2]

快速凝固法与普通铸造法制备的合金相比,具有晶粒细、固溶区大、亚稳相和金属玻璃等冶金特征. 目前,快速凝固法主要包括旋转急冷法、气体雾化法和 水雾化法^[20]. 利用旋转急冷法可制得 Cu-Cr 合金及微晶条带状 Cu-Cr-Zr-Mg 合金^[21];利用雾化法可制得 Cu-Cr 合金粉末^[22];用快速凝固法可制得 Cr 质量分数

为 8.1%~21.7% 的 Cu-Cr-Zr-Mg 合金. 受冷却速度的限制,目前用快速凝固法还不能制备出晶粒尺寸小于 10 μm 的大块 Cu-Cr 合金材料^[2].

2.6 喷射沉积法^[14]

喷射沉积的过程也是一个快速凝固的过程,用该方法制取 Cu-Cr 合金可分为三个过程:金属熔化、液滴雾化和沉积^[13]. 图 5 为喷射沉积法制备 Cu-Cr 合金的工艺流程. 由于在喷射沉积过程中增大了液态合金与冷却介质的接触面积,在较大程度上提高了冷却速度,有效地抑制了第二相的析出和长大,并且雾化-沉积是在真空或惰性气氛中进行的,大大降低了材料中的气体含量^[22]. 该法的工艺流程短^[23],成本低,具有明显的市场竞争优势.

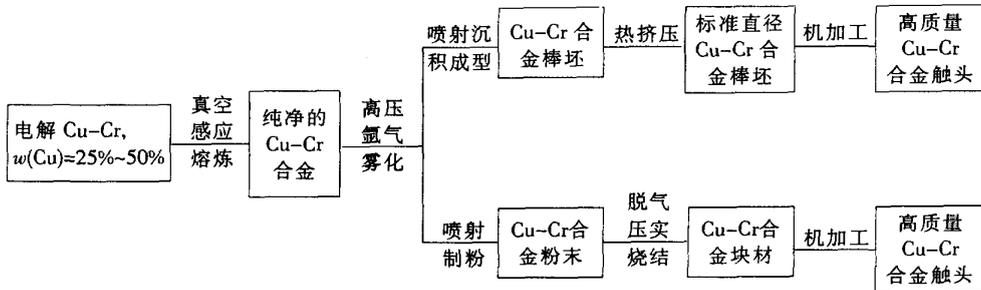


图 5 喷射沉积制备 Cu-Cr 材料的工艺流程

Fig. 5 Process flow of spray deposition for Cu-Cr preparation

3 发展前景及存在的问题

近年来,在触头材料的制备工艺方面研发出了一些新技术,如快速凝固、喷射沉积成型等,采用这些技术所制备的材料具有令人满意的性能. 但是,这些新工艺只能制备出一定厚度的合金涂层,并不能制备出大块的触头材料,因此,限制了这些工艺的大规模推广应用. 目前,仍然没有一种触头材料能同时满足多方面对其性能的要求,在研究如何改进触头材料制备工艺的同时,也必须注意新材料的研究和开发.

对于触头材料性能的研究,现阶段完全凭借开发人员的经验,采用大量破坏性试验的方法进行筛选,使材料的成本偏高及周期过长. 因此,在进行试验之前,必须对已有数据进行归纳统计,借助计算机仿真试验,弄清楚制备触头材料所用材料的参数对

触头材料性能的影响,为合理选择触头材料的成分和制备工艺提供参考依据. 借助理论方法辅以少量的试验,是近年来国际上研制新型触头材料的主要发展方向. 随着科学技术的进步和测量手段的提高,触头材料的发展还会有新的突破.

参考文献:

- [1] 徐振声. 大容量 SF6 断路器用触头材料[J]. 高压电器, 1992(1): 56-57.
- [2] 王强, 梁淑华, 范志康. CuCr 系合金材料制造工艺的新进展[J]. 材料导报, 2000, 14(8): 22-24.
- [3] DING Bingjun, YANG Zhimao, WANG Xuecheng, et al. Influence of microstructure on dielectric strength of CuCr contact materials in a vacuum[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2005, 34(2): 294-297.
- [4] 马凤仓, 倪锋, 杨涤心, 等. 铜铬合金制备方法研究现状[J]. 材料开发与应用, 2002, 17(3): 35-38.

- [5] HAO Feng, YANG Zhimao, DING Bingjun. Preparation and properties of the alloy CuCr25W1Co1[J]. *Rare Metal Material and Engineering*, 2000, 29(1):57-60.
- [6] 夏茅栗,张济山,张永安,等. 大功率真空断路器开关用CuCr触头材料研究现状及发展[J]. *材料导报*, 2002, 11:4-7.
- [7] NODA. Method for forming an electrical contact material: US,005480472A[P]. 1996-01-02.
- [8] 彭新鼎. 真空断路器及用于它的真空管和电触头以及制造方法[J]. *电工合金*, 1999(3):33.
- [9] MORRIS D G, MORRIS M A. Rapid solidification and mechanical alloying techniques applied to CuCr alloys [J]. *Material Science and Engineering*, 1988, A104:201.
- [10] CHEN Wenge, KANG Zhanying, DING Bingjun. Preparation and arc breakdown behavior of nanocrystalline W-Cu electrical contact materials[J]. *Mater Sci Technol*, 2005, 21(6):875-878.
- [11] 梁淑华,范志康,胡锐. 细晶CuCr系触头材料的研究[J]. *粉末冶金技术*, 2000, 18(3):196-199.
- [12] 胡勇,赵才,党淑娥,等. 熔炼法制备CuCr合金的研究现状[J]. *铸造设备研究*, 2004(6):51-54.
- [13] MULLER R. Arc melted CuCr contact materials for vacuum interrupters [J]. *Siemens Forschu Ent Ber*, 1988, 17(3):105.
- [14] CAO Hui, WANG Yaping, ZHENG Zhi, et al. Prpperties of CuCr contact materials with low chromium contact and fine particles[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2003, 13(4):930-932.
- [15] 何俊佳,邹积岩,王永兴,等. 电弧重熔法制造合金触头材料[J]. *电工合金*, 1997(1):19-21.
- [16] WANG Libin, ZHANG Chengyu, DING Bingjun. Influence of W or C adding on the microstructure of CuCr25 alloy[J]. *Rare Metal Material and Engineering*, 2003, 32(1):41-44.
- [17] 应小东,李午申,冯灵芝. 激光表面改性技术及国内外发展现状[J]. *焊接*, 2003(1):5-8.
- [18] HIROSE A, KOBAYASHI K F. Surface alloying of copper with chromium by CO₂ laser[J]. *Material Science and Engineering*, 1994, A174:199.
- [19] GENG H R, LIU Y, CHEN C Z, et al. Laser surface remelting of Cu₂Cr₂Fe contact material [J]. *Materials Science and Technology*, 2000(5):564-567.
- [20] CORREIA J B, DARIES H A, SELLARS C M. The microstructure and properties of water atomized and extruded CuCr alloy powders[J]. *Material Science and Engineering*, 1991, A133:265.
- [21] 刘平,曹兴国,康布熙,等. 快速凝固高强度高导电Cu-Cr合金的组织 and 性能[J]. *兵器材料科学与工程*, 1999(1):12-16.
- [22] 刘平,曹兴国,康布熙,等. 多级雾化CuCr合金粉末成形后的组织 and 性能[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(4):677-681.
- [23] 王亚平,张丽娜,杨志懋,等. 细晶-超细晶CuCr触头材料的研究进展[J]. *高压电器*, 1997(2):34-39.

Present status and development of Cu-Cr contact materials

LI Xiao-yan, WANG Shun-xing, TIAN Bao-hong

(Department of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: In this paper, the sturcture and properties of Cu-Cr contact materials are described. The preparation method and its development are reviewed. Several new preparation techniques have been introduced. The advantages, disadvantages and the application range of the materials have been compared. Finally, the developing tendency of the contact materials is discussed.

Key words: Cu-Cr; contact materials; preparation technique