

新型铜铬系合金 及其制备技术

刘平 苏娟华 等著



科学出版社

www.sciencep.com

新型铜铬系合金 及其制备技术

刘 平 苏娟华 等 著

本书由河南科技大学学术著作出版基金资助出版

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了铜铬系合金及其加工技术,共九章,内容包括铜铬系合金的常规熔铸技术,熔渗技术,热等离子体熔炼技术,粉末冶金技术,原位复合铜铬合金制备技术,快速凝固技术,以及其他制备技术和成形加工新技术。

本书适合机械、汽车、电子等领域中相关工程技术人员、铜合金加工行业技术人员参考,也可供从事铜合金研究开发的技术人员、高校教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型铜铬系合金及其制备技术/刘平等著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-019112-0

I. 新… II. 刘… III. 铜合金:铬合金-制备 IV. TG146.1 TG144

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 086458 号

责任编辑:牛宇锋/责任校对:张小霞

责任印制:刘士平/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2007 年 6 月第一次印刷 印张: 19 1/2

印数: 1—3 000 字数: 378 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

铜铬系合金是指以铜为基体,加入铬和其他微量合金元素形成的一系列合金。因其热处理后具有较高的强度和硬度,以及良好的导电导热性及抗腐蚀性,而在许多行业都得到了广泛的应用,如制备电阻焊电极、触头材料、集成电路引线框架、电车及电力火车架空导线、电动工具的转向器、大型高速涡轮发电机转子的转子导线、电工插头、开关、电动机集电环、连铸机结晶器内衬等要求有高电导、高热导和高强度的产品,还可作为耐磨材料在轴承、夹钳、螺栓等中使用。

近年来,由于电子工业的迅速发展,对析出强化高强度、高电导铜合金的需求越来越大,铜铬系合金作为一种经典的析出强化铜合金成为电子工业青睐的材料。此外,学术界对铜铬系合金的研究也一直没有间断过,近些年由于一些新的材料制备方法的出现也扩大了该材料的应用范围。经过了几十年的发展,铜铬系合金的研究与开发已达到相当的水平,尤其是在铜铬系合金的强化方式、制备方法等方面。

本书结合作者的研究成果对铜铬系合金,尤其是近年来新开发出来的铜铬系合金及其加工技术进行系统介绍,力图反映最新的铜铬系合金的研究成果。

本书由刘平、苏娟华、贾淑果、任凤章、田保红撰写。本书在撰写过程中参考了大量相关文献,已尽可能地在每章后列出,谨此对有关中外学者表示衷心感谢,如有疏漏,敬请包涵。

由于作者水平所限,加之时间仓促,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

本书有关项目研究得到 863 计划项目(项目编号 2006AA03Z528)、国家自然科学基金项目(项目编号 50571035)、河南省杰出人才创新基金项目(项目编号 0521001200)、河南科技大学学术著作出版基金、河南科技大学博士科研启动基金的资助。

感谢河南科技大学、上海理工大学在本书编写的过程中所给予的大力支持。

刘 平

2007 年 4 月 26 日

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 CuCr 系合金的物理冶金原理	1
1.1.1 铜合金中的相	1
1.1.2 CuCr 二元合金相图和相	4
1.1.3 CuCr 三元合金的凝固特点	6
1.2 CuCr 系合金的合金化设计	8
1.2.1 低 Cr 含量的 CuCr 系合金的合金化设计	8
1.2.2 高 Cr 含量的 CuCr 系合金的合金化设计	10
1.3 CuCr 系合金的热处理特点	12
1.3.1 低 Cr 含量的 CuCr 系合金的热处理特点	12
1.3.2 高 Cr 含量的 CuCr 系合金的热处理特点	13
1.4 CuCr 系合金的制备技术及应用	15
1.4.1 CuCr 系合金的制备技术	15
1.4.2 CuCr 系合金的应用	18
参考文献	19
第2章 常规熔铸技术	21
2.1 CuCr 系合金的常规熔炼和铸造	21
2.1.1 普通熔炼技术	22
2.1.2 真空感应熔炼技术	24
2.1.3 电渣坩锅熔炼技术	26
2.1.4 敞熔技术	27
2.2 常规熔铸 CuCr 系合金组织和性能	28
2.2.1 CuCr 合金组织和性能	29
2.2.2 Cu-Cr-Zr 合金组织和性能	29
2.2.3 Cu-Cr-Zr-Mg 合金时效组织和性能	36
2.2.4 Cu-Cr-Sn-Zn 合金组织和性能	49
参考文献	52
第3章 熔渗技术	55
3.1 引言	55

3.1.1	熔渗概论	55
3.1.2	熔渗 CuCr 系合金	59
3.1.3	熔渗 CuCr 合金的电性能特点	59
3.1.4	熔渗 CuCr 合金的应用	60
3.2	熔渗 CuCr 系合金的制备技术	61
3.2.1	熔渗 CuCr 系合金制备技术及分类	61
3.2.2	熔渗 CuCr 合金的粉末粒度	63
3.2.3	熔渗工艺参数的选择与控制	63
3.3	熔渗 CuCr 系合金的组织 and 性能	66
3.3.1	熔渗 CuCr 合金显微组织	66
3.3.2	熔渗 CuCr 合金的性能	68
3.3.3	Cr 含量和后续处理对熔渗 CuCr 合金性能的影响	69
3.3.4	Cr 粉颗粒形态及对电性能的影响	73
3.3.5	熔渗 CuCr 合金孔隙特征及对吸放气性能和重燃率的影响	74
3.3.6	Cu 与 Cr 颗粒结合强度及与耐压、电蚀率和抗熔焊性的关系	75
	参考文献	75
第 4 章	热等离子体技术	77
4.1	引言	77
4.1.1	热等离子体产生的方法与原理	77
4.1.2	热等离子体的物理性质和热力学性质	82
4.2	CuCr 系合金的热等离子体制备技术	84
4.2.1	电弧熔炼技术	85
4.2.2	等离子体喷涂技术	86
4.2.3	电弧重熔技术	90
4.3	电弧熔炼 CuCr 系合金的组织 and 性能	92
4.3.1	CuCr 合金的电弧熔炼	93
4.3.2	电弧熔炼的工艺对 CuCr 合金组织的影响	95
4.3.3	CuCr 材料的组织对触头材料性能的影响	97
4.4	电弧重熔 CuCr 系合金的组织 and 性能	99
4.4.1	CuCr 系合金的电弧重熔过程	99
4.4.2	电弧重熔 CuCr 系合金的组织 and 性能	101
	参考文献	103
第 5 章	粉末冶金技术	106
5.1	粉末制备技术	107
5.1.1	雾化法	108

5.1.2 机械粉碎法	115
5.1.3 喷雾热解法	116
5.1.4 沉淀法	117
5.1.5 溶胶-凝胶法	118
5.1.6 水热合成法	118
5.1.7 水解法	118
5.1.8 气相化学反应法	118
5.2 成形与烧结技术	119
5.2.1 成形技术	119
5.2.2 烧结技术	124
5.3 粉末冶金材料的变形加工	129
5.3.1 粉末预成形坯锻造	129
5.3.2 粉末预成形坯挤压和轧制	130
5.4 CuCr 系合金粉末烧结技术	131
5.4.1 CuCr 合金混粉烧结法制备技术	132
5.4.2 CuCr 合金机械合金化法制备技术	135
5.4.3 添加新组元提高粉末冶金法 CuCr 系合金性能	137
参考文献	140
第 6 章 原位复合铜铬系合金的制备技术	143
6.1 原位复合 CuCr 系合金的制备技术	144
6.1.1 形变原位复合材料制备技术	144
6.1.2 自生原位复合材料制备技术	146
6.2 原位复合 CuCr 系合金的组织 and 性能	151
6.2.1 形变原位复合 CuCr 系合金的组织 and 性能 ^[17~22]	151
6.2.2 自生原位复合 CuCr 合金的组织 and 性能	165
参考文献	173
第 7 章 快速凝固技术	176
7.1 引言	176
7.1.1 快速凝固铜合金的发展	176
7.1.2 快速凝固晶态金属的组织结构特点	179
7.2 快速凝固 CuCr 系合金的制备技术	181
7.2.1 多级雾化快速凝固技术	182
7.2.2 熔体旋铸快速凝固技术	190
7.2.3 喷射沉积快速凝固技术	194
7.3 熔体旋铸 CuCr 系合金的组织 and 性能	201

7.3.1 快凝对铜合金组织形态的影响	201
7.3.2 快凝对铜合金晶体结构的影响	202
7.3.3 单辊旋铸 CuCr 合金的组织 and 性能	203
7.3.4 单辊旋铸 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的组织 and 性能	207
7.3.5 双辊旋铸 CuCr 合金和 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的组织 and 性能	209
7.4 多级雾化 CuCr 系合金的组织 and 性能	210
7.4.1 多级雾化快凝合金的组织形态	211
7.4.2 多级雾化粉末的温挤压合金的组织 and 性能	212
7.4.3 多级雾化粉末的挤压态合金的时效特性	213
7.4.4 爆炸成形多级雾化粉末的时效特性	215
7.5 形变对快速凝固 CuCr 系合金组织和性能的影响	215
7.5.1 形变后时效对快速凝固合金显微硬度的影响	216
7.5.2 形变后时效对快速凝固合金电阻率的影响	218
7.5.3 快速凝固合金时效析出与再结晶的交互作用	218
7.6 喷射沉积 CuCr 系合金的组织 and 性能	221
7.6.1 喷射沉积 CuCr 系合金的特点	221
7.6.2 喷射沉积 CuCr 系合金的组织	222
参考文献	224
第 8 章 铜铬系合金其他制备技术	227
8.1 CuCr 系合金自蔓延合成技术	228
8.1.1 自蔓延合成技术	228
8.1.2 CuCr 合金自蔓延熔铸制备的基础研究	230
8.1.3 自蔓延熔铸法制备 CuCr 合金	233
8.1.4 自蔓延熔铸制备 CuCr 合金的组织 and 性能	234
8.2 CuCr 合金放电等离子烧结制备技术	235
8.2.1 放电等离子烧结技术概述	235
8.2.2 放电等离子烧结法制备 CuCr 触头材料	242
8.3 CuCr 合金激光表面合金化制备技术	243
8.3.1 激光表面合金化技术	243
8.3.2 激光表面合金化法制备 CuCr 合金	246
8.4 CuCr 合金激光表面重熔(熔凝)制备技术	260
8.4.1 CuCr 合金激光表面重熔(熔凝)制备技术特点	260
8.4.2 CuCr 合金激光表面重熔制备工艺	260
8.4.3 激光表面重熔法制备 CuCr 合金组织与性能	261
参考文献	263

第9章 铜铬系合金成形加工新技术	265
9.1 铜铬系合金的连铸连轧技术	266
9.1.1 棒材连铸连轧	266
9.1.2 连铸连轧铜铬系合金的性能	269
9.2 铜铬系合金的热轧及在线固溶技术	273
9.2.1 板带热轧及在线固溶技术	274
9.2.2 板带热轧及在线固溶铜铬系合金的性能	275
9.3 铜铬合金的精密成形技术	282
9.3.1 CuCr合金超塑成形技术	282
9.3.2 CuCr合金挤压精密成形技术	287
9.3.3 CuCr合金旋压加工技术	296
参考文献	298

第 1 章 绪 论

1.1 CuCr 系合金的物理冶金原理

铜铬 (CuCr) 系合金是指以 Cu 为基体, 加入 Cr 和其他微量合金元素形成的一系列合金。因其热处理后具有较高的强度和硬度, 以及良好的导电导热性及抗腐蚀性, 而在很多行业都得到了广泛应用。其中用量较大的多是低 Cr 含量的 CuCr 合金, 高 Cr 含量的 CuCr 合金长期以来一直没有得到实际应用。直到 1980 年以后, 高 Cr 含量的 CuCr 合金的优点逐渐被人们所认识, 特别是 1992 年以后^[1], 这种新材料被大规模地应用于电接触材料。

经过几十年的发展, CuCr 系合金的研究已取得比较显著的成果, 尤其是在 CuCr 系合金的制备方法、强化方式等方面。目前, CuCr 系合金主要用于制备电阻焊电极、触头材料、集成电路引线框架、电车及电力火车架空导线、电动工具的转向器、大型高速涡轮发电机转子的转子导线、电工插头、开关、电动机集电环等要求有高电导、高热导和高强度的产品; 而对于高 Cr 含量的 CuCr 系合金则主要用作触头材料。

1.1.1 铜合金中的相

合金的基本组成部分叫做组元, 组元可以是纯金属, 如 CuCr 合金系中的 Cu 和 Cr; 也可以是化合物, 如 CuS 合金系中的 CuS, CuSb 合金系中的 Cu_2Sb 等。其中由二个组元组成的合金叫做二元合金, 由三个组元组成的合金叫做三元合金。

固态合金中的相是合金组织的基本组成部分, 它具有一定的晶体结构和性质, 而且具有均匀的化学成分。从组织上看, 固态合金可以由一种或数种相组成。由一种相组成的合金叫做单相合金, 而由几种不同的相组成的合金叫做多相合金。不同的相具有不同的晶体结构, 按照合金相中组成合金的组元原子的存在形式, 合金相可以分为两大类: 固溶体和中间相 (化合物)。

如果在合金中, 组成合金的异类原子能够以不同比例均匀混合, 相互作用, 其晶体结构与组成合金的某一组元相同, 这种合金就叫做固溶体。如果在合金中, 组成合金的异类原子有固定的比例, 而且其晶体结构与组成合金的任一组元都不相同, 则这种合金叫做中间相或化合物。

1. 固溶体

大部分变形铜合金均为固溶体型合金，晶体结构与纯铜晶体结构相同，为面心立方晶格。由于溶入了其他元素原子，因而晶格常数有所改变。几乎所有元素在铜中均能形成置换固溶体，且一般为无序固溶体，即溶质原子的分布一般是无序的，也即溶质呈统计分布。但当某些溶质（X）成分接近于一定原子比，即 CuX 、 Cu_2X 、 Cu_3X ，且温度降至某一临界温度以下时，两种原子会从高温短程有序状态转变成 Cu 、 X 两种原子都在较大范围占有—定位置的规则排列状态，即发生“有序化”转变，形成有序固溶体。由于有序固溶体在X射线衍射图上会出现额外的衍射线，称为超结构线，故有序固溶体又称为超结构。

不同的溶质原子在同一溶剂中的溶解度是不同的，有的可以以任意比例相互溶解，如镍、金等和铜能以任何比例相互固溶，这叫做无限互溶。如果溶质在溶剂中的溶解度有一定的限度则叫有限互溶，如锌在铜中的溶解度达39%*；铝在铜中的固溶度达9%，而铅则在固态铜中几乎不溶。

某些元素与铜形成的无序固溶体，在一定成分以及某一临界温度以下时，它们可能局部或全部有序排列。这时溶质原子与铜原子分别占据固定位置，而且每个晶胞中的溶质原子与铜原子的比都是一定的，固溶体由无序过渡到有序状态，形成有序固溶体，或称为超结构。

固溶体的有序无序转变是固态相变的一种类型。有人认为，凡有序相或有序相之一的结构为密排者，这种转变为一级相变，即无序有序转变时伴随有相变潜热和体积改变；而体心立方的有序化转变则没有相变潜热和体积改变，只有热容量的不连续变化以及压缩系数和膨胀系数的改变，因而属二级相变。

有序固溶体在加热到某一温度以上时，将变为无序固溶体，重新冷却到该温度以下时，又会变为有序固溶体。冷却时发生的这种转变称为有序化。固溶体有序化时，其许多性能会发生变化。其性能主要有以下几点变化：

(1) 使合金强度、硬度升高而塑性降低。最大硬化发生在出现一定尺寸有序畴时，如 Cu_3Au 合金，在有序畴尺寸为 $5\mu\text{m}$ 时，屈服强度达最大值。这种强化称为有序化强化，当完全有序化时，强度、硬度又会降低。

(2) 使合金电阻降低。如 CuAu 系合金，其成分相当于 Cu_3Au 及 CuAu 时，电阻最低，因为此时合金呈完全有序状态。当成分偏离此分子式后，有序化程度降低，电阻又增加。

(3) 对合金弹性性质也有影响。如 Cu_3Au 有序化使金弹性模量增加。

* %在表示物质含量时，均为质量分数。

2. 中间相

中间相的成分多处于 A 在 B 中和 B 在 A 中的最大溶解度之间, 因此而得名。这种合金相包括化合物和以化合物为溶剂而以其中某一组元为溶质的固溶体, 它的成分可以在一定范围内变化。中间相一般都具有金属性, 所以有时也叫做金属间化合物。

金属间化合物的晶体结构往往不同于构成它的纯金属, 键合方式也可能有离子键、共价键, 但多数仍属于金属键类型。典型成分的金属间化合物可用化学分子式表示, 在相图中是一根竖直线, 但有很多金属间化合物在相图中呈有一定成分范围的单相区, 即可以形成以化合物为基的二次固溶体。

金属间化合物本身一般都具有熔点高、硬度高、脆性大的特点, 是许多工程用合金中不可缺少的组成相。当金属间化合物数量适当, 形状分布合理, 则可提高合金的强度、硬度、耐热性、耐磨性等。但有些化合物的存在会导致合金变脆, 则应尽量避免。目前, 还正在开发一些具有特殊性能, 如超导、形状记忆功能及敏感性能等的金属间化合物, 用于一些近代技术中。

对于目前已经研究过的中间相, 可以分为主要受电负性控制的正常价化合物; 由电子浓度起控制作用的电子价化合物以及以原子尺寸为主要因素的原子尺寸因素化合物。铜合金中的化合物中间相主要为后两种, 但还有一些铜合金相不属于上述三类化合物之列, 如 Cu_2Al 等。

电负性差别较大的组元可能组成与离子化合物结构相同的中间相。这种化合物中组元的原子数比较符合化合价规律, 所以叫做正常价化合物, 但它们的组元原子间的结合往往也含有金属结合的成分。金属和 IV、V、VI 族非金属及类金属 (包括铅) 组成正常价化合物, 其原子价间的关系符合化学化合物规律。一般电负性差愈大, 与金属组成的化合物愈稳定。正常价化合物的分子式一般有 AB 、 A_2B (AB_2) 两种类型, AB 型具有与离子化合物 NaCl 相同的晶体结构, AB_2 型则具有离子化合物型的晶体结构, 而 A_2B 则为反 CaF_2 型晶体结构。铜的电负性与 IV、V、VI 族非金属及类金属元素的电负性差不大, 因而属于正常价化合物的铜合金中间相不多。 Cu_2Se 、 CuMgBi 、 CuCdSb 等属于此类化合物, 它们均具有反 CaF_2 型晶体结构。正常价化合物的键合特征取决于电负性差值大小。电负性差值愈大, 稳定性愈高, 愈接近于离子键合; 电负性差值愈小的愈不稳定, 愈接近于金属键合。正常价化合物成分比较固定, 在相图中相区为一竖直线, 一般具有较高的硬度和脆性。

当形成金属间化合物的组元原子间直径相差大时, 则形成主要受尺寸因素支配的化合物。这类化合物有两种类型: 即间隙相和拓扑密堆相。铜合金中一般不存在间隙相。

1.1.2 CuCr 二元合金相图和相

CuCr 二元合金系是由金属 Cu 和 Cr 组成的合金系, 金属 Cu、Cr 组元的一些参数见表 1.1。对 CuCr 二元相图最初的研究可以追溯到 1906 年, Guillet 第一次研究了 CuCr 二元合金系统, 1908 年 Hindriebs 第一次完成了 CuCr 二元合金相图的测定工作。Massalski 用热力学计算的方法获得 CuCr 二元相图, 如图 1.1 所示^[2]。由图可见, 固态 Cr 中不溶解铜, Cu 熔化后可溶解一部分 Cr。当温度超过 1076℃ 后存在一个液固两相区, 室温下为 Cu 和 Cr 的机械混合物。而由实验的方法很难测定 CuCr 二元相图, 主要在于 Cr 是一种很活性的金属, 在高温下与坩锅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 测定的^[3], 其采用超纯 Ar 气和相对较快的加热或冷却速率 (60℃/min), 以减小坩锅与合金的反应, 如图 1.2 所示。与热力学计算得到的相图相比主要的特点是在 1750℃ 处有一偏晶线, 比其偏晶线的位置高出 280℃; 在偏晶线上, 富 Cu 液相中 Cu 的溶解度为 40%, 而富 Cr 液相中溶解 Cu 的含量仅 5.5%。新的相图揭示, 当合金中 Cr 含量低于 94.5% 时, 加热至 1750℃ 合金已全部熔化; 但在 Cr 含量为 40%~94.5% 时, 存在着液/液两相区, 分别为富 Cu 相和富 Cr 相, 只有当温度超过双结点线以上时, 才能获得单一均匀的高温熔体。

表 1.1 Cu、Cr 组元特征参数

元素	晶体结构	点阵常数 / 10^{-10}m	熔点/℃	熔点时蒸气压 /Pa	沸点/℃	热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Cu	面心立方	3.615	1083	0.05	2595	394	8.96
Cr	体心立方	2.884	1875	1030	2220	67	7.19

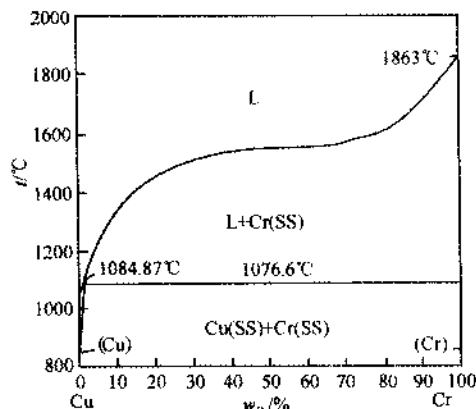


图 1.1 热力学计算的 CuCr 二元相图

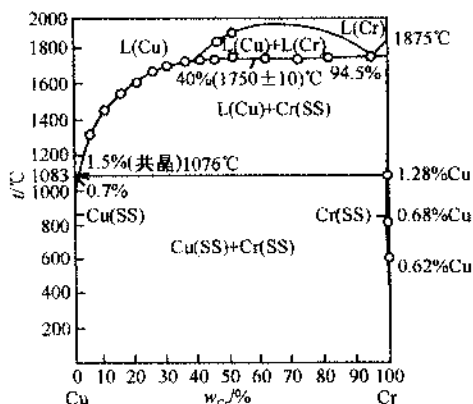


图 1.2 新测定的 CuCr 二元相图

由新测定的 CuCr 二元相图可见, 其中低 Cr 含量的富铜端相图如图 1.3 所示, 由图 1.2 和图 1.3 可见, CuCr 二元相图中已确定的部分可以分为六个区。

在 1750℃ 的水平线是偏晶转变温度线, 含 Cr 为 94.5% 的点为偏晶点, 含 Cr 为 40% 的点为 Cr 在 Cu 中的最大液溶度点。从 94.5% 到 40% 的成分点的合金在 1750℃ 以上的弧度线内的温度时, 将分解为含 Cr 为 94.5% 和 40% 的两种液态, 即双液相区。Cr 含量为 40% 到 100% 成分之间的合金, 在温度降到 1750℃ 时发生 $L_{Cr} \rightarrow L_{Cu} + Cr$ 的偏晶转变, 实际上是从富 Cr 的 L_{Cr} 液相中大量

结晶出初晶单质 Cr, 而使富 Cr 的 L_{Cr} 液相变成富 Cu 的 L_{Cu} 液相的过程, 整个偏晶转变都是在恒温下进行的。对于含 Cr 为 94.5% 的偏晶点成分处的合金, 在富 Cr 的 L_{Cr} 液相完全分解成初晶 Cr 和富 Cu 的 L_{Cu} 液相时, 偏晶转变结束。由固相 Cr 和富 Cu 的 L_{Cu} 液相混合的合金在温度继续降低时, 富 Cu 的 L_{Cu} 液相也开始结晶出固相 Cr, 并依附在初晶 Cr 上长大, 直至温度降至 1076℃ 时, 剩余液相中的 Cr 含量达到 1.4% 左右, 发生共晶转变, 即剩余的液相在恒温下转变为固溶体 α 和 Cr。从 40% 到 100% 的成分点的合金, 由于大量的固相 Cr 的结晶, 在发生共晶转变时, 所余的液相数量很少, 不能填补先析出相 Cr 的全部空隙, 而使得该系列合金由高温缓冷到常温时的组织是由大量的 Cr 结晶而成的枝状晶骨架与部分地填充在这些骨架空隙中的共晶组织混合的松散组织。

在 1076℃ 的水平线是共晶转变温度线, 含 Cr 量为 1.5% 的点为共晶点, 含 Cr 为 0.7% 的点为 Cr 在 Cu 中的最大固溶度点。对于含 Cr 量从 0.7% 到 100% 的合金, 当温度从高温降至 1076℃ 时, 都要发生 $L_{Cu} \rightarrow \alpha + Cr$ 的共晶转变。含 Cr 量为 1.5% 的共晶合金, 在 1076℃ 温度以上时, Cr 完全溶解于 Cu 中, 形成成分均匀的液相; 当温度降至 1076℃ 时, 所有的液相会在 1076℃ 恒温下发生共晶转变, 即从一种液相中同时结晶出共晶固溶体 α 和共晶 Cr 两种固相组织, 直至液相完全消失, 全部转变为两种固相, 共晶转变结束, 此时固溶体 α 中的 Cr 含量为 0.7%; 而后随着温度的继续降低, 由于 Cr 在固溶体 α 中的固溶度的降低, 固相 Cr 会从固溶体 α 中析出; 对于含 Cr 量为 1.5% 的共晶合金, 缓冷到室温时的组织是在 Cu 基体上均匀分布的呈针状或点状析出的 Cr 混合物合金的平均粒

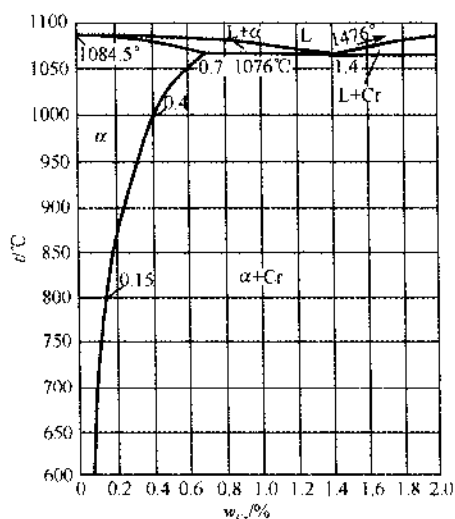


图 1.3 CuCr 二元相图的富铜端

度在 $2\mu\text{m}$ 以下^[4]。对于 Cr 含量从 0.7% 到 1.5% 的合金, 由图 1.3 可知, 其在发生共晶转变以前, 处于单一成分的液相和固溶体 α 的两相区, 也即会首先发生从液相中结晶出初晶固溶体 α 的匀晶转变; 而当温度降至 1076°C 时, 液相中 Cr 含量达到 1.5%, 剩余的液相发生共晶转变, 即剩余的液相在恒温下全部转变为固溶体 α 和 Cr; 其从高温缓冷至室温的组织为大量的初晶固溶体 α 呈枝状分布, 基体是固溶体 α 和 Cr 的共晶组织。对于 Cr 含量从 1.5% 到 40% 的合金, 由图 1.2 可知, 其在发生共晶转变以前, 处于单一成分的液相和 Cr 的两相区, 也即在降温的过程中会首先发生从液相中结晶出初晶 Cr 的匀晶转变; 随着初晶 Cr 的析出, 当温度降至 1076°C 时, 液相中 Cr 含量达到共晶点 1.5%, 剩余的液相发生共晶转变, 即剩余的液相在恒温下全部转变为固溶体相 α 和 Cr 相; 该系列合金缓冷至室温时, 常温下的组织^[4]为大量白色的卵圆形的 Cr 初晶呈枝状分布, 平均粒度在 $30\sim 60\mu\text{m}$ 之间, 基体是固溶体 α 和 Cr 的共晶组织, 其组织中容易出现偏析现象, 而当大量的 Cr 含量达到 20% 时, 大量的枝晶互相交叉重叠, 偏析现象即不明显。

CuCr 相图左边的富 Cu 端 (如图 1.3, 含 Cr 量小于 0.7%) 属于液态时无限互溶, 固态时有限溶解, 又不形成化合物的一类。其在温度降低的过程中, 会发生 $L_{\text{Cu}} \rightarrow \alpha$ 的匀晶转变, 即从液相中析出初晶 α , 随着温度的继续降低, 所有液相全部转变为固溶体 α 相。对于 Cr 含量在 0.03% (室温时 Cr 在 Cu 中的固溶度) 到 0.7% 之间的合金, 在发生 $L_{\text{Cu}} \rightarrow \alpha$ 的匀晶转变后, 随温度的继续降低, 由于 Cr 在 Cu 中的固溶度降低, 会从固溶体 α 相中析出 Cr 相。

1.1.3 CuCr 二元合金的凝固特点

由图 1.3 富铜端 CuCr 相图可以看出, 低 Cr 含量 ($<1.2\%$) 的 CuCr 合金, 即铬青铜。其从高温单相冷却至液相线时, 将发生匀晶转变, 从液相中结晶出与液相成分一致的单一的固溶体相。同时由相图可知, 在室温下 Cr 在 Cu 中的固溶度极小, 从而使得低 Cr 含量的 CuCr 合金在作为高强高导铜合金方面不论在研究还是应用方面都十分广泛, 如广泛用于集成电路引线框架材料、电车及电力火车架空导线以及电气设备的高温导电耐磨零件等要求有高强度、高电导、高耐磨、高热强性的产品。

对于高 Cr 含量的 CuCr 合金, 根据相图的特点, 用常规工艺生产 CuCr 铸锭是不可能的。当 Cr 含量在 $15\%\sim 40\%$ 时, 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 Cr。在重力场作用下, 密度较小的固态 Cr 粉将迅速上浮, 导致 Cu、Cr 两相宏观分离; 当 Cr 含量在 $40\%\sim 94.5\%$ 之间时, 合金由高温单相区进入液/液两相区, 单一的液相还要经历一个液相分解过程。同理, 分离的 Cr 相在重力场作用下也将迅速上浮, 实现 Cu、Cr 分离, 最后导致合金

化过程失败,故一般不采用常规铸造法制备 CuCr 合金。因此,尽管对 CuCr 系合金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基本原因之一。

高 Cr 含量的 CuCr 合金作为目前真空断路器使用最广泛的触头材料,是由 CuCr 合金本身的特点决定的。从 CuCr 合金的相图可以发现, Cr 在 Cu 中的固溶度很低, CuCr 合金实际上是两相结构的假合金。这种结构特点,一方面使 Cu、Cr 都充分保持了各自的良好特性,具有较低的熔点、高的导电率和热导率的 Cu 组元,有利于提高真空开关的分断能力;另一组元 Cr 具有较高的熔点、机械强度和较低的截流值,保证了真空开关具有良好的耐电压、抗烧蚀、抗熔焊和低截流特性^[5]。CuCr 合金还有一个特点是 Cr 有很强的吸气能力,使得 CuCr 触头燃弧后沉积的 Cr 有效地吸收了灭弧室中的残余气体,确保真空灭弧室长期运行中的真空度。但是,另一方面, Cu 和 Cr 的不溶性,使其液相合金凝固时, Cr 共晶化和密度偏析的趋向严重,易造成宏观偏析。而且, Cr 对氧的亲合力极强,生成的 Cr_2O_3 极其稳定,这在很大程度上影响了 Cu、Cr 两相的紧密结合,从而影响真空开关在实际运行中的分断性能和耐压强度。

另外,高 Cr 含量的 CuCr 合金作为触头材料之所以能表现出优越的性能,靠的是 CuCr 合金有效地复合了 Cu、Cr 各自组元的优越性,实现这一特性的首要条件是两者形成均匀分布的两相假合金。触头材料的均匀与富集有宏观与微观之分。微观不均匀时, Cu、Cr 两相仍呈分散状态,不会出现 Cu 相或 Cr 相的大面积“结团”,只是分散不均匀而已。但该区域所呈现的特性仍是 CuCr 假合金特性,只是其组分发生变化,对触头性能影响较小。宏观不均匀时,大量 Cr 颗粒聚集一起形成连续相、大量 Cu 连成一片,目力或低倍放大镜可见,这时该区域呈现的特性就是单相 Cu 或单相 Cr 的特性,对触头材料的性能影响较大。

高 Cr 含量的 CuCr 合金在材料制造过程中往往会形成一定程度的偏析与富集,当颗粒聚集、分布不均达一定程度,对于某个区域来说就不是 CuCr 合金而只表现为单相 Cu 或单相 Cr 的特性,当电弧烧到这个区域时实际上就是一个微 Cu 或微 Cr 触头,以致开断过程难以顺利进行,抗熔焊性、耐电压强度大幅下降^[5]。试验表明在进行 35kV 级真空灭弧室试制中经老炼后的灭弧室耐压达不到国标规定值,经解剖发现触头上有一击穿斑点,是一较大的烧蚀区,组织分析显示为一富 Cu 区。而用熔渗法生产的 CuCr 触头进行 10kV 级断路器试验时发生熔焊,触头分离时一端触头从另一端触头上拉下了很大一块材料,断口处呈现为富 Cr 区。富集对灭弧室造成的危害由此可见一斑。

就目前生产工艺而言,混粉法不易产生宏观富集,但易形成微观不均匀和含氧量超标。只要粉末具有良好的干燥程度,混粉工艺合适就不会产生宏观富集,而要彻底解决微观不均匀问题则需从混粉方式及工艺、压制装料方法着手。熔渗

法较易产生宏观富集,这是工艺本身决定的。要想较好地解决这一问题则需严格控制 Cr 粉原料的表面状态、粒度分布和熔渗气氛及工艺。有文献认为:“对于熔渗法工艺生产的触头而言,电弧老炼是解决触头表面 Cu 或 Cr 富集不均匀的有效手段”。周武平^[5]认为电弧老炼只能解决微观不均匀,对于宏观富集却是毫无用处的,其原因如下:大的富集区经电弧老炼后只能使其组织细化,却不能改变其组分;电弧老炼熔化深度分析表明,高压老炼后,再经电弧老炼后的触头熔化深度极浅,不能与大电流开断时的熔化深度相比,两者相差甚远。

1.2 CuCr 系合金的合金化设计

1.2.1 低 Cr 含量的 CuCr 系合金的合金化设计

铜合金中所使用的强化方法主要有:析出强化法、加工硬化法和细晶强化法。为获得高强、高导材料通常采用的主要是析出强化和加工硬化相结合的强化方法。处理工艺为将合金加热至固溶线以上快速冷却,获得过饱和固溶体。随后对合金进行冷变形,冷变形后的合金再经过时效处理使其析出第二相,从而产生析出强化效果,析出相的种类、数量、分布、大小、形态是决定合金强度的重要因素。导电率的高低主要取决于合金元素的类型、合金元素对导电率的影响及合金元素在室温下的平衡溶解度等因素。因此,此类合金成分设计和热处理的关键即是合理控制析出相的种类、数量、分布、大小、形态,尽量降低合金元素在基体内的残留量。

综合上述两方面的要求,合金元素应能够满足以下条件:①合金元素固溶于 Cu 中,对 Cu 基体导电率的影响要小;②在高温时,合金元素在 Cu 基体中的溶解度要大;③在室温下,合金元素在 Cu 基体中的平衡溶解度要尽量小;④在析出过程,析出相弥散分布并与基体保持一定的共格关系;⑤析出相稳定性好,在较高温度不易长大。

在铜合金中,只有合金元素在铜中的固溶度随温度降低而减小的合金才能产生析出强化。按照①的要求,合金元素固溶于 Cu 基体中对铜导电率的影响要小。引线框架材料最主要的两个技术性能指标是强度和导电性,在设计合金组元的含量时应重点考虑其对这两方面的影响。不同合金元素对铜合金导电性能的影响见图 1.4^[6]。从图中可以看出,铜合金的导电率与合金元素的加入量呈线性关系,加入越多导电率越低。因此,合金元素的加入量,应综合考虑其对材料强度和导电率的影响,按合理的比例加入,使其形成第二相强化粒子,在满足导电率的前提下,尽可能提高合金的强度。设计析出强化型高强高导铜合金成分的主要原则是:①加入适当的强化相形成元素;②采用室温下在铜合金中溶解度低的元