

添加 Fe 对 CuCr 触头材料显微组织的影响

Effect of Added Fe Element on Microstructure of CuCr Contact Materials

李金平, 孟松鹤

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

LI Jin-ping, MENG Song-he

(Institute of Composite Materials and Structure,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用机械合金化制粉、爆炸压实制坯、低温烧结合形制备了 CuCr 以及添加第三组元的 CuCrFe 触头材料, 借助金相、扫描电镜和透射电镜等分析 CuCr 合金以及 CuCrFe 合金的显微组织, 重点研究添加 Fe 对 CuCr 触头材料爆炸态和烧结态显微组织的影响。结果表明, 添加 Fe 对 CuCr 机械合金化粉、CuCr 合金爆炸态和烧结态的显微组织影响较大, 即显著细化 CuCr 合金的显微组织; Fe 主要固溶于 Cr 相中; 添加 Fe 后 CuCr 合金的应变条纹和位错不仅没有消失, 反而出现位错缠结的花纹, 因而使 CuCr 合金的电导率进一步降低。

关键词: CuCr 触头材料; 显微组织; 添加 Fe

中图分类号: TG146.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 05-0016-03

Abstract: CuCr and CuCrFe contact materials were made by mechanically alloying, explosive compaction and sintering at low temperature. OM, SEM and TEM were used to observe their microstructure, it was studied mainly the effect of the added Fe element on microstructure of CuCr contact materials. The results show that the effect of the added Fe is more obvious and microstructure of the CuCrFe alloys is much finer than that of CuCr alloys; a majority of Fe dissolves into Cr phase, and the added Fe does not make strain strips and dislocation vanish, on the contrary, it makes riffled dislocation appear so that conductivity of CuCr alloys is much lower.

Key words: CuCr contact materials; microstructure; added Fe

CuCr 触头材料^[1]虽然具有优良的综合性能, 作为中压真空断路器触头, 是目前公认的首选材料, 然而就某一方面性能而言, 则比不上其他材料。而且, 由于 Cu 与 Cr 互溶性差, 通过烧结收缩致密化有一定困难。近年来, 通过添加第三组元素来改进 CuCr 触头材料某些性能的研究^[2-6]比较多。

大量研究表明, CuCr 触头材料中添加 Fe 后材料耐压性能较好, 不足之处是导电率略低^[7]。这是因为 Fe 的加入起了增强 Cu 与 Cr 颗粒间的浸润性, 具有活化烧结作用, 增加了 CuCr 触头材料的硬度和强度, 从而提高了耐压性能。CuCr 合金中加入少量 Fe 元素^[8], 使合金组织更加均匀, 晶粒得以细化和球化, 增大了 Cr 在 Cu 相中固溶度; 改善了合金的烧结致密化工艺过程, 除合金的电导率降低外, 其他性能指标均上升。

本工作是在对爆炸压实机械合金化 CuCr 材料性能研究^[9]的基础上, 进一步研究添加第三组元素 Fe 对 CuCr 机械合金化粉、爆炸压实 CuCr 合金以及后续烧结 CuCr 合金的显微组织的影响。

1 研究方法

1.1 机械合金化工艺

将 Cu 粉、Cr 粉按质量比各半以及添加 5% (质量分数) 的第三组元素 Fe 粉与直径为 8mm 的钢球一起装入搅拌式高能球磨机内球磨^[10], 氩气保护, 水冷循环。具体工艺为: 在球料比为 10、球磨速度 400r/min 条件下球磨 10h。

1.2 爆炸压实

爆炸装置采用直接法^[11]。装粉容器采用长管和短管两种外径, 其中长管外径为 24mm, 长度为 150mm, 壁厚为 1.3mm; 短管外径为 18mm, 长度为 100mm, 壁厚为 2.0mm。将经过不同成分的 CuCr 机械合金化粉放入 20# 钢套中, 上下用 20# 钢堵头封住, 堵头外均匀装上一层硝酸胍炸药, 雷管起爆, 利用炸药爆炸时产生的内聚冲击波把粉末压实。

1.3 低温烧结合工艺

将爆炸成型坯在 500℃、真空度 $< 10^{-1}$ Pa 的条件下真空退火 5h, 然后用车床车去包套, 截取试样。后

续氢气烧结^[12]采用带两个烧结区的连续推舟烧结炉,其工艺为: 700~950℃, 2cm/5min; 后续真空烧结^[12]利用自制简易真空烧结装置, 其工艺为: 在温度为 900℃、真空度为 10⁻²Pa 条件下烧结 8h, 随炉冷却。

1.4 显微组织观察

取少量机械合金化粉进行扫描电镜分析。利用 S360 型扫描电镜对 Cu、Cr 机械合金化粉的微观形貌进行观察, 并测量尺寸。

试样的内部组织观察^[13]是在 JXA-840 扫描电镜上进行, 该设备带 X 射线能量色散谱仪。并选取一定区域的微区进行能谱分析, 自动打出该区内元素的能谱和计算出各元素在该区域内的百分含量。用 MEF14 型金相显微镜进行金相观察和拍照。

透射电镜观察采用 JEM-100CX 型电子显微镜, 以此观察 CuCr 和 CuCrFe 合金的晶粒、晶界以及其他显微组织。薄膜制作方法^[14]: 将试样线切割成 0.3mm 厚的薄片, 用砂纸磨到 100 μm 厚, 在小冲床上将薄片冲成直径为 3mm 的小试样, 然后在双喷式电解减薄装置上最终减薄, 电解抛光液^[15]为 20% (体积分数, 下同) 纯硝酸 (99.7% 的纯度) + 80% 的乙醇。

2 结果与讨论

2.1 添加 Fe 对机械合金化 CuCr 粉显微组织的影响

图 1 是机械合金化粉的颗粒形貌。可以看出, 机

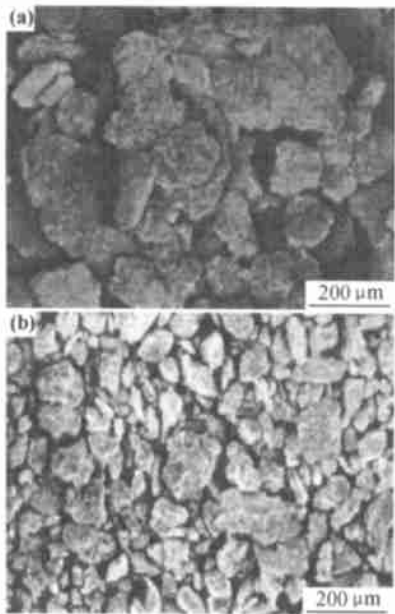


图 1 不同合金球磨 10h 后的颗粒形貌

(a) CuCr 机械合金化粉; (b) CuCrFe 机械合金化粉
Fig. 1 Granular appearance of different alloys by mechanically alloying for 10 hours
(a) CuCr powders by mechanically alloying;
(b) CuCrFe powders by mechanically alloying

械合金化 CuCr 粉与 CuCrFe 粉的微观形貌相似, 都是颗粒形状不规则, 大小不均匀; 另外, CuCr 机械合金化粉的颗粒较粗, 而添加 Fe 的 CuCr 粉末较细。

2.2 添加 Fe 对爆炸坯 CuCr 合金显微组织的影响

图 2 是爆炸压实 CuCr 以及 CuCrFe 合金的显微组织。从图 2 可以看出, CuCrFe 的显微组织明显细化, 颗粒大小不规则, 较大颗粒紧密堆聚在一起, 大颗粒之间的空隙添满了细小的颗粒。在爆炸压实作用下, 部分大颗粒没有碎化, 爆炸后仍然较大。这可能是^[16]粉未经机械合金化工艺后, 畸变能及其他能贮存起来, 粉末颗粒硬度较高, 在所采用的低速炸药爆炸时可能冲击能较低, 不足以完全粉碎大颗粒。另外, 机械合金化粉末十分不均匀, 有大有小, 这正好有利于粉末初装密度的提高, 有利于粉末颗粒互相堆积, 使爆炸压实还达到较高的密度。

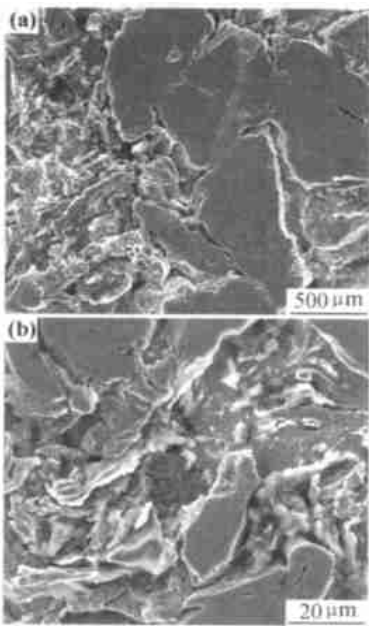


图 2 爆炸坯的显微组织

(a) 爆炸压实 CuCr 合金; (b) 爆炸压实 CuCrFe 合金
Fig. 2 Microstructure of explosive compaction block
(a) CuCr alloys by explosive compaction;
(b) CuCrFe alloys by explosive compaction

2.3 添加 Fe 对后续烧结 CuCr 合金显微组织的影响

图 3 是后续烧结合金的扫描电镜照片。从图 3 可以明显看出, CuCrFe 组织细小, 晶粒在 300nm 左右, 而且组织呈现出无序的条状。这可能是粉未经机械合金化工艺后, 畸变能及其他能贮存起来, 而爆炸压实是在强烈冲击波作用下压实, 粉末颗粒只能微观移动, 大量的能量被储存。经长时间的真空烧结, 储存能释放, 颗粒沿能量低处迁移。爆炸冲击波是比较紊乱的, 因而颗粒迁移整体无序, 但在局部有方向性。

图 3b 中亮点、暗点以及灰点的成分列于表 1。从表 1 可以看出, 亮点的 Cr 含量较高, 是富 Cr 相。虽然在 CuCr 合金中只添加 5% (质量分数, 下同) Fe, 但亮点相 Fe 的含量已达到了 10%。这是因为 Fe 与 Cr 晶格常数相近, 机械合金化和烧结过程中 Fe 大量固溶在 Cr 中, 所以在富 Cr 相中 Fe 的含量一般都比较多。暗点的 Cu 含量较高, 是富 Cu 相。该相几乎不含 Fe, 机械合金化过程中 Fe 大量固溶在 Cr 中, 所以在富 Cu 相中测量不出 Fe 来。

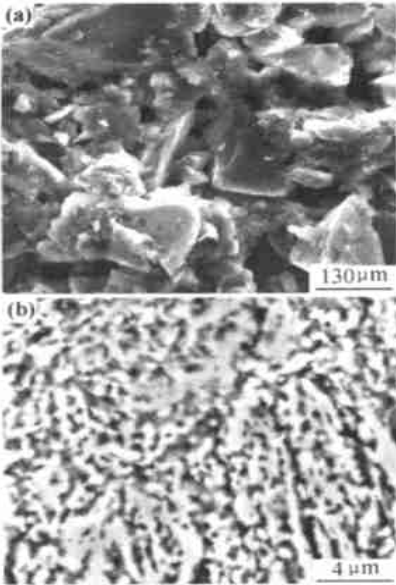


图 3 烧结合金的扫描电镜形貌

(a) 烧结 CuCr 合金; (b) 烧结 CuCrFe 合金

Fig. 3 SEM morphology of post-sintered alloys

(a) sintered CuCr alloys; (b) sintered CuCrFe alloys

扫描电镜中灰点的成分, 有的是富 Fe 相, 大多数是富 Cr 相表示出了富 Fe 相的成分。在富 Fe 相中主要含有 Cr, Cu 的含量很低, 仅为 1.64%。这又一次说明 Cu-Fe 为伪固溶体。

图 4b 是 CuCrFe 合金低温烧结后的透射电镜照片。可以看出, 与图 4a 中 CuCr 合金烧结体显微组织相比, 添加第三组元的 CuCrFe 合金烧结后的显微组织变化不大, 仍然为 Cu, Cr 两相组织; 不同的是应变条纹和位错不仅没有消失, 反而出现位错缠结的花纹。因此, CuCrFe 合金的电导率显得更低^[16]。

3 结论

(1) 机械合金化 CuCr 粉和 CuCrFe 粉的形貌相似, 都是颗粒形状不规则, 大小不均匀, 但添加 Fe 明显细化 CuCr 机械合金化粉。

(2) 添加 Fe 对 CuCr 合金爆炸态和烧结态的显微组织影响很大, 即显著细化 CuCr 合金的显微组织。

表 1 CuCrFe 合金微区成分分析结果

Table 1 The results of micro-area of CuCrFe alloys

Area	Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
Bright point	Cr	85.18	86.48
	Fe	10.50	9.93
	Cu	4.32	3.59
Dark point	Cr	17.89	21.03
	Cu	82.11	78.97
Gloom point	Cr	38.10	39.88
	Fe	60.26	58.72
	Cu	1.64	1.41

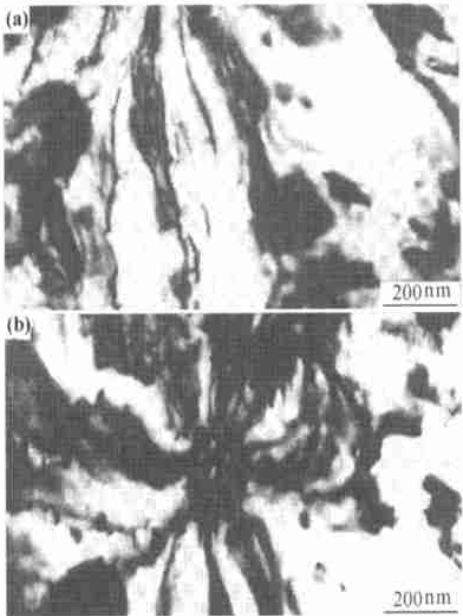


图 4 烧结合金的透射电镜照片

(a) 烧结 CuCr 合金; (b) 烧结 CuCrFe 合金

Fig. 4 TEM microstructure of post-sintered alloys

(a) sintered CuCr alloys; (b) sintered CuCrFe alloys

(3) Fe 与 Cr 晶格常数相近且大量固溶在 Cr 中。

(4) 添加 Fe 后的 CuCr 合金应变条纹和位错不仅没有消失, 反而出现位错缠结的花纹, 因而使其电导率进一步降低。

参考文献

[1] 李金平, 罗守靖, 纪松, 等. CuCr 触头材料的性能 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (专 辑): 98—101.
[2] 王亚平, 丁秉钧, 周敬恩. 合金元素对 CuCr 触头材料不同温度下真空耐电压强度的影响 [J]. 高压电器, 1998, (3): 13—16.
[3] 梁淑华, 范志康. CuCrMoFe 系触头材料的初步研究 [J]. 粉末冶金技术, 1999, 17 (2): 122—124.
[4] 傅肃嘉, 方敏, 苗国霞. 低熔焊料 CuCrTe 真空触头材料的研制 [J]. 高压电器, 1997, (5): 16—18.

是: (1) 循环载荷不利于氢原子的单向扩散聚集, 使裂纹尖端不易聚集大量的氢; (2) 疲劳损伤积累对材料的损害在这种钛合金中占主导地位; (3) 氢对钛合金的影响是一个速率控制过程, 氢引起延迟断裂的裂纹扩展速率远远低于疲劳裂纹扩展速率, 因而疲劳裂纹扩展直至断裂的时间远低于静载延迟断裂, 使氢没有充分的时间扩散聚集和析出氢化物。

3 结论

(1) 无论动载还是静载条件下, 含氢的 Ti-2Al-2.5Zr 合金裂纹的扩展分为三个阶段, 即近门槛扩展阶段、稳态扩展阶段和失稳快速扩展阶段。

(2) 在裂纹稳态扩展阶段, 裂纹扩展速率符合 $da/dN = C(K)^m$ (或 $da/dt = C(K)^m$); 对动态加载, $R = 1/9 \sim 5/9$ 时, $C = 10^{-9.6} \sim 10^{-9.9}$, $m = 2.42 \sim 2.62$, 氢和载荷比基本没有影响; 对静态加载, $C = 10^{-34.0}$, $m = 14.11$, 氢致延迟断裂的 da/dt 要小得多。

(3) 含氢的 Ti-2Al-2.5Zr 合金疲劳加载下的应力强度因子临界值低于持久加载的相应值。

(4) Ti-2Al-2.5Zr 合金含氢 110 g/g 即足以引起材料的静载氢致延迟断裂, 氢在裂纹尖端的扩散聚集并析出氢化物, 导致材料变脆, 是氢致延迟断裂的微观机制; 而相同含氢量时对疲劳断裂过程的影响微弱, 疲劳断裂受通常的裂纹萌生、稳态扩展和瞬断机制控制。

参考文献

- [1] SHIH D S, ROBERTSON I M. Hydrogen embrittlement of alpha titanium [J]. *Acta Metall*, 1988, 36: 111—124.
- [2] MOODY N R, COSTA J E, KIM Y W, BOYER R P. Review of microstructure effects on hydrogen-induced sustained load cracking in structural titanium alloys [A]. *Proceedings of the Symposium on Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys* [C]. 1991. 587—604.
- [3] SASTRY S M L, et al. Subcritical crack-growth under sustained load in Ti-6Al-6V-2Sn [J]. *Metal Trans A*, 1981, 12A: 83—94.
- [4] ISHIYAMA S, FUKAYA K, ETO M, MIYA N. Metal-hydride characterization and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2000, (37) 2: 144—152.
- [5] YEH M S, et al. Hydrogen-induced subcritical crack growth in Ti-6Al-4V alloy [J]. *Mat Sci and Eng A*, 1998, 242: 96.
- [6] HALL I W, HAMMOND C. *In situ* electron microscopy observations of strain-induced hydrides in titanium alloy [J]. *Metal Science*, 1978, 7: 339—342.
- [7] PETIT J, HENAFF G, SARRAZIN-BAUDOU X C. Mechanism and modeling of near-threshold fatigue crack propagation [A]. *Fatigue Crack Growth Thresholds, Endurance, Limits and Design* [C]. Conshocken PA: ASTM Special Technical Publication,

No. 1372, 2000. 3—30.

- [8] PAO P S, FENG C R, GILL S G. Hydrogen-assisted fatigue crack growth in annealed Ti-6Al-4V [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 40 (11), 19—26.
- [9] GAO S, et al. Fatigue crack growth for Ti-6Al-4V alloy in water [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1986, 22 (6): A 195—A 200.
- [10] PARIS P C, GOMEZ M P, ANDERSON W P. A rational analytic theory of fatigue [J]. *The Trend in Engineering*, 1961, 13: 9—14.
- [11] SURESH S. *Fatigue of materials* [M]. London: Cambridge University Press, 1991. 193—274.

收稿日期: 2002-08-30; 修订日期: 2003-11-28

作者简介: 何晓 (1965—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 从事钛合金氢脆方面的研究及理化检测, 联系地址: 四川成都 95 信箱 808 分箱 (610091)。

* * * * *

(上接第 18 页)

- [5] 罗守靖, 李金平, 牛玮, 等. 第三组元对爆炸压实 CuCr 合金性能的影响 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2001, 24 (5): 43—46.
- [6] 张程煜, 王江, 张晖, 等. Ni 和 Co 的加入对 CuCr25 合金组织与性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 19 (1): 57—59.
- [7] 周武平, 吕大铭. CuCrFe 真空触头材料组织的研究 [J]. *机械工程材料*, 1994, 18 (2): 43—45.
- [8] 周文元. 不同 Cr 含量的 CuCr、CuCrFe 真空触头材料的研究 [J]. *粉末冶金技术*, 1999, 17 (1): 41—47.
- [9] 罗守靖, 李金平, 牛玮, 等. 爆炸压实 CuCr 合金工艺的研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2001, 24 (3): 25—27, 44.
- [10] 李金平, 罗守靖, 龚朝辉, 等. CuCr 机械合金化工艺的研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2000, 23 (6): 37—42.
- [11] LI J P, LUO S J, GONG Z H, et al. Explosive compaction of CuCr alloys [J]. *Transaction Nonferrous Metals Society China*, 2002, 12 (5): 841—844.
- [12] 罗守靖, 李金平, 胡伟晔, 等. 后续烧结对爆炸压实 CuCr 合金性能的影响 [J]. *材料科学与工艺*, 2001, 9 (1): 81—84.
- [13] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术-材料 X 射线衍射与电子显微分析 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1997.
- [14] MILLER P J, et al. Heating in crystalline solids due to rapid deformation [J]. *J Appl Phys*, 1986, 59 (3): 913—916.
- [15] MORRIS D G and MORRIS M A. Rapid solidification and mechanical alloying techniques applied to CuCr alloys [J]. *Mater Sci Eng*, 1988, A104: 201—213.
- [16] 李金平. 机械合金化 CuCr 触头材料粉爆炸压实-低温烧结成形的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.

基金项目: 宁波市科技局第二批重点博士基金资助项目 (01J20101-13)

收稿日期: 2003-10-13; 修订日期: 2004-03-12

作者简介: 李金平 (1969—), 男, 工学博士, 主要从事特种粉末冶金工艺的研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所 (150001)。