

变压器套管线夹用合金材料研究现状与进展

鲁旷达¹ 赵洲峰¹ 国舒博² 罗宏建¹ 李小英³ 刘嘉斌²

(1. 国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 杭州 310014; 2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310030;
3. 浙江省电力锅炉压力容器检验所有限公司, 杭州 310014)

摘要 随着变压器快速发展, 套管线夹作为变压器套管与其他部件连接的首要零部件, 在服役过程中易出现开裂和变形问题, 影响电力系统安全运行。总结了套管线夹材料的发展历程, 着重分析了黄铜和紫铜线夹的开裂和变形问题及其产生原因, 对比了热处理、表面处理 and 微合金化 3 种解决方法的效果和优缺点。分析发现, 微合金化能更高效解决此问题, 纳米级析出相强化铜合金具有高强度、高电导率和耐腐蚀性, 能够兼顾线夹导电承载和耐腐蚀要求, 可充分发挥 Cu-Cr-Zr 和 Cu-Ni-Si 两种合金体系在套管线夹上应用的优势。

关键词 套管线夹; 变形开裂; 铜合金; 微合金化

中图分类号 TG146.1¹

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240186

Status and Progress in Alloy Materials for Transformer Bushing Clamps

LU Kuangda¹, ZHAO Zhoufeng¹, GUO Shubo², LUO Hongjian¹, LI Xiaoying³, LIU Jiabin²

(1. State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310014; 2. School of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310030; 3. Zhejiang Provincial Electric Power Boiler & Pressure Vessel Check Institute Co., Ltd., Hangzhou 310014)

Abstract: With transformers widely used, the bushing clamp has prominent cracking and deformation problems as the primary component connecting the transformer bushing to other components, which affect the safe operation of the power system. The development history of bushing clamp materials was summarized, and the cracking and deformation problems of brass and pure copper clamps were emphasized. The effects as well as advantages and disadvantages of solutions including heat treatment, surface treatment, and microalloying were analyzed comparatively. The results indicate that microalloying can efficiently solve the problem. Nano-scale precipitation strengthened copper alloys exhibit high strength, high conductivity, and well corrosion resistance, which meet the requirements of conductive bearing and corrosion resistance of clamps, and gives full play to the advantages of Cu-Cr-Zr and Cu-Ni-Si alloys in the application of sleeve wire clamps.

Key Words: Bushing Clamps, Deformation and Crack, Copper Alloys, Micro-alloying

收稿日期: 2024-04-30; 修订日期: 2024-05-30

基金项目: 国网浙江省电力有限公司科技资助项目(5211DS230008)

第一作者简介: 鲁旷达, 男, 1990 年出生, 工程师, E-mail: 1179733677@qq.com

通信作者: 赵洲峰, 男, 1986 年出生, 高级工程师, E-mail: 358576048@qq.com

引用格式: 鲁旷达, 赵洲峰, 国舒博, 等. 变压器套管线夹用合金材料研究现状与进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(6): 867-873.

LU K D, ZHAO Z F, GUO S B, et al. Status and progress in alloy materials for transformer bushing clamps[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(6): 867-873.

- [7] YANG H L, WANG X, NI P, et al. Construction of high strain rate loading constitutive model and failure model and prediction of forming limit for LA103Z magnesium alloy[J]. Metals and Materials International, 2022, 28(8): 1 938-1 947.
- [8] 姜炳春, 卢立伟, 文泽军, 等. LZ92 镁锂合金流变应力预测模型[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(9): 147-154.
- [9] SHALBAFI M, ROUMINA R, MAHMUDI R, et al. Hot deformation of the extruded Mg-10Li-1Zn alloy: Constitutive analysis and processing maps[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1 269-1 277.
- [10] 张奇, 徐春, 陈雪. AZ91 镁合金的热加工图研究[J]. 金属热处理, 2017, 32(5): 34-37.
- [11] 支盛兴, 李兴刚, 袁家伟, 等. 挤压态 AZ40 镁合金热变形行为及热加工图分析[J]. 材料工程, 2021, 49(11): 136-146.
- [12] LI Y, GUAN Y J, ZHAI J Q, et al. Hot deformation behavior of LA43M Mg-Li alloy via hot compression tests[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(12): 7 768-7 781.
- [13] 刘畅, 陈小敏, 陈建兵. 一种新型 Mg-RE-Zn 合金高温变形本构模型研究[J]. 塑性工程学报, 2021, 28(10): 180-187.
- [14] 陈军, 纪兴华, 吕昕晖, 等. AZ80 镁合金热变形本构模型及动态再结晶行为研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(10): 1 045-1 049.
- [15] 丁汉林, 徐成志, 张晓军, 等. ZX115 镁合金热压缩过程的本构分析及有限元模拟[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 1-8.
- [16] 廖楠, 赵艳丽, 刘仕超, 等. Mg-3.5Li-6Al 合金制备及高温力学性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(5): 53-58.
- [17] 李传强, 徐道奎, 韩恩厚. 镁合金塑性变形过程中锯齿屈服现象的研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(11): 809-818.
- [18] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [19] 吴诗婷. 金属超塑性变形理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- [20] 宋昊飞, 郭俊卿, 皇涛, 等. LA91 超塑性变形力学性能研究[J]. 塑性工程学报, 2018, 25(4): 167-172.
- [21] 李庆波, 周海涛, 蒋永峰, 等. 加工图的理论研究现状与展望[J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30(4): 1-6.
- [22] 刘乐, 石大鹏, 孙晓军, 等. 航天用 7055 高强铝合金热变形行为及热加工图[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(5): 564-568.
- [23] LI X Q, REN L, LE Q C, et al. The hot deformation behavior, microstructure evolution and texture types of as-cast Mg-Li alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 154 868.
- [24] 李宏凯, 李雨彤, 范明达, 等. ZE42 镁合金板材拉伸变形行为和热加工图[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(1): 79-83.

(编辑: 张正贺)

变压器作为变电站的重要组成部分,在电力传输过程中起非常重要作用,其最主要的功能是根据负荷需求来合理分配高、低电压电源,从而实现电力供给的均衡和稳定,保障电力系统的安全运行^[1]。随着我国城市化进程的加速和工业化的发展,电力负荷持续增长,需要不断提升变压器电压等级,以适应日益增长的电力需求。近年来,我国高电压等级电网(110 kV及以上)的建设和电压等级500 kV及以上变压器的研制日趋完善。作为变压器的重要构件之一,高压套管可以将变压器的高、低压绕组的引线分别引到油箱的外部,其不仅承担着引线对地的绝缘作用,而且还起到固定引线的作用。运行中的变压器套管要长期承受各种复杂工作电压、负荷电流,是电力系统保持稳定运行的至关重要的构件。

线夹作为套管与外部其他部件连接的零部件,主要起接触导流、机械抗拉等作用,其不仅承受机械负载和风动负载,还需保障优良的电接触以实现大电流通流。因此要求作为套管线夹的材料具有良好的电传导能力、力学性能和良好的环境耐受性。套管线夹一旦发生变形甚至破坏,会产生接触不良、套管密封失效等问题,进而导致变压器停运、整站线路跳闸停电^[2-4]。

因此,提升线夹材料性能和服役可靠性是保障电网安全稳定运行的基本前提之一。本研究主要针对近年来发生的因变压器套管线夹变形开裂导致的事进行综合分析,整理解决方法,并提出两种可能应用在变压器套管线夹上的新型铜合金体系。

1 套管线夹用材料研究现状

我国电力发展起步晚,早期变压器的使用电压和容量都较低,变压器所用的套管线夹大多采用铁合金制作,具有较高的强度和较低的价格。随着电力系统的发展,变压器的容量和使用电压等级不断提高。在外部潮湿、开放的环境下,铁制线夹容易生锈腐蚀,使用寿命较短。为解决该问题,采用镀Zn、喷塑等表面处理工艺,以提高铁制线夹的耐蚀性能。

随着变压器使用电压的等级不断提高,铁合金的导电性无法满足要求,开始采用导电性更好的铝合金和铜合金,其中最典型的是6061铝合金、H62黄铜和T2紫铜,其抗拉强度和电导率见表1。可以看出,对于低电压等级变压器,6061铝合金和H62黄铜的导电性均能满足需求。由于H62黄铜强度几乎是6061铝合金强度的2倍,在工程应用上更倾向于使用H62黄铜作为线夹材料,因此近年来6061铝合金在国家电网的变压

表1 6061铝合金、H62黄铜和T2紫铜性能对比

Tab.1 Performance comparison of 6061 aluminum alloy, H62 brass and T2 copper

材料	抗拉强度/MPa	电导率/(MS·m ⁻¹)
6061 铝合金	≥205	约26
H62 黄铜	≥400	约15
T2 紫铜	≥140	约56

器套管线夹上的应用日趋减少。

H62黄铜在变压器套管线夹上的应用先于T2紫铜,但是其电导率相对较低使得发热损耗大,这一问题随着变压器电压等级提高变得更加明显。此外,H62黄铜存在应力腐蚀敏感性,在腐蚀环境下易发生应力腐蚀。H62黄铜的应力腐蚀问题和更高等级变压器对导电性的要求使得H62黄铜正在被T2紫铜代替。从导电性角度而言,T2紫铜更能满足高等级变压器套管线夹需求,但是T2紫铜强度不足且抗软化性能差,易发生变形导致电接触恶化。

2 线夹变形及开裂原因及解决措施

变压器套管服役周期长、服役环境复杂,同时受到振动、高温、强电等因素影响,容易出现性能衰退引发故障。变压器套管的主要故障包括接头过热、局部放电、地震损坏等。据国家电网统计,变压器事故中20%以上由套管损坏引起^[5],而套管损坏事故多由套管线夹变形开裂引起。

图1为部分镀Ag的锻造紫铜变压器套管线夹,变压器套管线夹的板面和安装部位的连接处最易变形开裂。变压器套管线夹在安装或运行过程中,可能会受到机械应力的作用,如拉伸、压缩、弯曲等。腐蚀环境加上工作时受到的风载等影响,会导致套管线夹薄弱处产生微裂纹并逐渐扩展,最终导致线夹断裂。

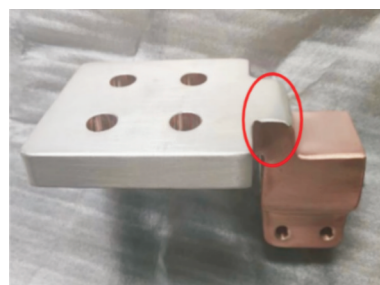


图1 套管线夹及其应力最集中部位

Fig.1 Bushing clamp and the most concentrated stress position

2.1 紫铜

变压器套管线夹用紫铜主要为T2紫铜,其具有良好的导电、导热、耐蚀和加工性能,主要用在电压等级为110 kV及以上的大型变压器上,T2紫铜的化学成分

见表2。紫铜中Cu含量较高,导电性优良,但强度较低且抗软化性能差,这也是其在应用过程中容易发生变形开裂现象的主要原因。田泽等^[6]对某换流站紫铜抱箍线夹开裂原因进行分析,发现铸造成形紫铜过程中脱氧不充分,导致线夹在加工制造过程中产生大量裂纹缺陷,进而在服役过程出现开裂事故。

表2 T2紫铜的化学成分
Tab.2 Chemical composition of T2 copper %

w_B					
Sb	As	Fe	Pb	S	Cu、Ag
≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	余量

为了提高紫铜的强度,范晓明等^[7]认为在熔炼过程中要确保紫铜原材料的预热烘烤工艺,铜原料的预热要严格执行,包括温度和时间参数的稳定。通过调控紫铜原材料烘烤后表面的CuO含量,以控制铜液的氧化程度。在不降低成分标准和导电性要求的情况下加强脱氧,提高强度。王思贤等^[8]研究深冷处理对T2紫铜力学性能的影响。将T2紫铜冷却到 $-196\sim -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 再缓慢恢复至室温,发现经过深冷处理后,T2紫铜的室温抗拉强度有明显提升,见表3。同时,伸长率和收缩率都得到显著提高。以上处理方法都可以提高紫铜的强度,但是处理过程需要消耗大量能源和时间,研究者开始使用其他铜合金代替紫铜。

表3 紫铜深冷处理前后的力学性能^[8]

Tab.3 Mechanical properties of copper before and after cryogenic treatment^[8]

试样	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa
未处理1	144	70
未处理2	140	77
深冷处理1	175	87
深冷处理2	188	79

2.2 黄铜

2.2.1 开裂原因分析

黄铜是一种铜锌合金,Zn可以与Cu形成固溶体,产生固溶强化作用;同时Zn元素可以与Cu元素形成金属间化合物,产生第二相强化的效果,进一步提高铜合金的强度和硬度。套管线夹用黄铜主要为H62黄铜,其成分见表4。

应力腐蚀开裂是一种特殊的断裂方式,在拉应力

表4 H62黄铜化学成分

Tab.4 Chemical composition of H62 brass %

w_B							
Zn	Fe	Pb	Sb	Bi	P	其他元素	Cu
36.5~39.5	≤ 0.15	≤ 0.08	≤ 0.005	≤ 0.002	≤ 0.01	≤ 0.5	余量

和特定环境介质作用下,出现低应力脆断,其断裂和破坏具有隐蔽性,往往造成重大生产安全问题。黄铜存在较明显的应力腐蚀开裂敏感性,在氨气、氨溶液和海水等腐蚀环境中容易产生应力腐蚀。沿海地区空气潮湿,含有较多 Cl^- ,也容易导致黄铜线夹发生应力腐蚀开裂。

胡洁梓等^[9]以几起不同位置线夹失效事故为例,采用宏观形貌检查、光谱分析、金相组织观察、扫描电镜及能谱分析等手段进行分析检测。发现原材料组织疏松和季裂腐蚀是导致开裂事故频发的主要原因,见图2。范明等^[10]对某500 kV变电站开裂线夹进行研究,发现其断裂原因主要是安装时螺栓紧固力矩不均引起的残余应力加上风的作用使线夹处于交变载荷下,从而引起应力腐蚀开裂和疲劳断裂。郑宏晔等^[11]对某变压器开裂的黄铜线夹进行分析,发现其裂纹处富集了S、Cl等腐蚀性元素,推测失效原因是内部残余应力加上外部环境导致线夹受到应力腐蚀而开裂。周健科等^[12]对某海岛配电网线夹故障分析,发现线夹故障主要是由于遭受严重腐蚀侵害导致其力学性能下降进而产生裂纹,并在强风作用下发生断裂。杨晓等^[13]对某批断裂的H62黄铜套管进行分析,该批黄铜套管在制作完成到装配之前露天存放于越南某地区约3个月,在装配时套管发生横向断裂。分析发现其断裂方式为沿晶断裂,主要原因是装配过程中的扭曲力、内部残余应力以及环境因素共同作用导致的应力腐蚀开裂。

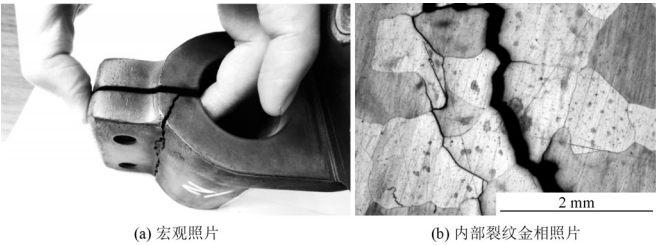


图2 开裂的黄铜线夹宏观照片及内部裂纹金相照片^[9]

Fig.2 Macro image of cracked brass bushing clamps and OM image of internal cracks^[9]

2.2.2 改善方法

由于Cu比Zn的标准电极电位高1.1 V,因此在不少介质中黄铜容易出现脱Zn现象。尽管脱Zn不是导致黄铜应力腐蚀开裂的唯一因素,但在受力条件下的局部脱Zn加剧了黄铜的应力腐蚀敏感性^[14]。抑制黄铜脱Zn可以有效提高其抗应力腐蚀能力,常用的应对措施主要有热处理、表面处理和微合金化。

黄铜在热处理过程中应尽量确保铜合金均匀加热,以避免产生内应力,进而降低其应力腐蚀敏感性。同时,合理选择加热温度和时间,以优化铜合金的抗应

力腐蚀性能。孙慧等^[15]对 Cu-Zn-0.5Si-1.5Mg-2.0Al 合金铸态和经 670℃×3 h 固溶+270℃×2 h 时效处理后的腐蚀速率进行对比,见图 3。经计算,铸态合金的平均腐蚀速率为 41.916 6 g/(m²·h),热处理态合金的平均腐蚀速率为 38.325 g/(m²·h),经过热处理后合金脱 Zn 腐蚀速率有所下降。同时,通过对比热处理前后合金的腐蚀深度截面金相照片发现,经过热处理后合金的腐蚀深度也有所下降。韦刚^[16]测试了不同热处理工艺下 Cu-39Zn-3Pb 合金的强度损耗、伸长率损耗、断裂时间比,并用慢应变速率拉伸法(SSRT)测试其应力腐蚀敏感性,结果见表 5。比较发现,450℃时效的双相黄铜伸长率损耗、强度损耗和应力腐蚀敏感性指数(I_{SSRT})很低,断裂时间比最大,说明 450℃时效的双相黄铜具有较高的抗应力腐蚀性能。

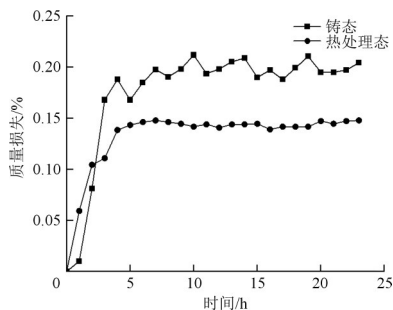


图 3 热处理前后合金的试样质量损失-腐蚀时间曲线^[15]
Fig.3 Weight loss-corrosion time curves of alloy before and after heat treatment^[15]

表 5 不同热处理工艺下 Cu-39Zn-3Pb 合金的强度损耗、伸长率损耗、断裂时间比和 I_{SSRT} ^[16]

Tab.5 Strength loss, elongation loss, fracture time ratio, I_{SSRT} of CuZn₃₉Pb₃ alloy under different heat treatment conditions^[16]

试样	强度损耗/%	伸长率损耗/%	断裂时间比	I_{SSRT}
母材	1.2	33	0.67	0.077
退火	30.7	72	0.28	0.424
正火	6.0	21	0.80	0.096
淬火	4.0	43	0.57	0.104
350℃时效	15.0	36	0.62	0.190
450℃时效	2.0	20	0.80	0.057
550℃时效	12.9	57	0.43	0.228
650℃时效	9.6	47	0.54	0.195

铜合金的应力腐蚀开裂是内部残余应力和外部环境腐蚀共同作用的结果,热处理可减小或消除内部应力,也可以通过铜合金表面改性来提高其表面耐腐蚀性能,进而提高耐应力腐蚀开裂能力。目前对黄铜进行表面处理提高其耐应力腐蚀性的研究报道很少,主要以镍铝青铜(NAB)为例说明表面处理对铜合金耐应力腐蚀敏感性的提高。

顾伟等^[17]将粉末粒度为 150~300 目的 Ni60A 自熔性合金粉末作为激光熔覆层,在合适的激光熔覆参数

工艺条件下处理 NAB 表面以提高其表面耐蚀性,并在蒸馏水和质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中做空蚀试验,得到铸态 NAB 基体及 Ni60A 熔覆层试样在两种环境下的空蚀质量损失与时间变化的关系曲线,见图 4。可以看出,在蒸馏水和 NaCl 溶液中,经过同样的空蚀时间后,激光熔覆处理过的试样腐蚀质量损失更少。程光坤^[18]喷丸处理了 NAB 合金,并通过慢应变速率拉伸试验获得试样的应力腐蚀敏感性能,见表 6,其中 $F(\delta)$ 表示在慢应变速率拉伸试验中伸长率所表征的应力腐蚀敏感性指标。可以看出,经喷丸处理后,合金的应力腐蚀敏感性明显降低,且喷丸处理时间对其应力腐蚀敏感性也有一定影响。

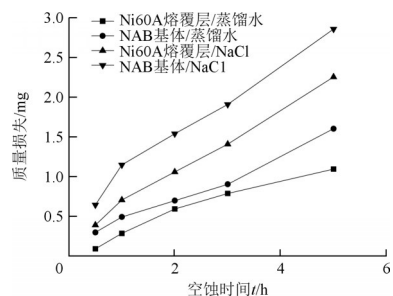


图 4 铸态 NAB 基体及 Ni60A 熔覆层试样在蒸馏水和 3.5%NaCl 溶液中的空蚀质量损失^[17]
Fig.4 Cavitation erosion loss of as-cast NAB matrix and Ni60A cladding layer in distilled water and 3.5% NaCl solution^[17]

表 6 喷丸前后 NAB 合金慢应变速率拉伸试验应力腐蚀试验结果^[18]
Tab.6 SSRT results of NAB alloys before and after shot peening^[18]

材料	伸长率/%	$F(\delta)$ /%
铸态-空气	22.2	14.86
铸态-NaCl	18.9	
喷丸 6 min-空气	19.9	9.55
喷丸 6 min-NaCl	18.0	
喷丸 9 min-空气	11.8	9.32
喷丸 9 min-NaCl	10.7	

添加合金元素可抑制黄铜脱 Zn 并提高其抗应力腐蚀能力。易轶杰等^[19]对不同 Cu 含量的黄铜接线端子的组织及性能进行测试,发现随着 Cu 含量增大,黄铜强度降低,电导率升高,抗应力腐蚀能力增强。无应力和压应力的氨熏工况下,黄铜接线端子均不产生裂纹。在拉应力+氨熏腐蚀工况下,随着 Cu 含量增多,黄铜接线端子抱箍外表面的裂纹特征减弱,Cu 质量分数增至 90% 时,黄铜表面腐蚀裂纹特征消失。因此,Cu 含量为 90% 的合金作为接线端子材质具有较好的应用可靠性。张娟等^[20]对复杂黄铜常添加的合金元素对性能的影响及其相互之间存在的协同作用进行了归纳。发现在黄铜中添加一定量稀土元素(如 La、Ce、Y 等)可以对熔体进行脱氧,细化晶粒组织,改善杂质元素在合金

中的形态和分布,并与其他元素结合形成缓蚀剂,提高合金的耐蚀性能。LUO X等^[21]认为,As的加入,降低了H在 α 黄铜上的过电位,使得在阴极位置H先于Cu被还原,从而抑制了Cu的再沉积。TOIVANEN R O等^[22]首次在铸造双相黄铜中加入微量元素B,证实了B能有效抑制黄铜脱Zn。认为这是B占据了脱Zn后产生的空位阻止Zn原子迁移的结果。张智强^[23]研究了添加B、As的HSn70-1锡黄铜的成分、组织和耐腐蚀性能,证实了B、As的协同作用提高了合金的耐腐蚀性能。Sn的加入将同时提高黄铜的强度、硬度和耐蚀性。刘增才等^[24]发现黄铜中加入Sn后强化了晶界,提高了 α 黄铜HSn70-1A的耐蚀性能。SOHN S等^[25]研究了Sn和Ni对H60黄铜腐蚀性能的影响,发现单独加Ni并不能改善合金的腐蚀性能,只有在该黄铜中存在Sn时,Ni的加入才能明显提高该黄铜的耐腐蚀性能,甚至优于单独添加Sn后提高的效果。当Sn含量约为0.7%,Ni含量与之相等或略低时,Ni和Sn以化合物的形式析出,对黄铜表面的腐蚀产物具有保护作用,阻止腐蚀进一步深入,从而提高合金的耐蚀性。和其他合金元素相比,Al能显著提高黄铜的强度和耐蚀性能。由于Al标准电位相对于Zn更负,因而有着更大的离子化趋向,优先与环境中的氧结合形成致密而坚硬的氧化Al膜,可以防止合金的进一步氧化,形成的氧化Al膜有阻滞基体腐蚀的作用。汪盼等^[26]在硅黄铜中分别添加0.1%、0.3%及0.5%的Ni,研究Ni含量对无铅硅黄铜耐脱Zn腐蚀性能的影响,并与HPb59-1铅黄铜耐腐蚀性能进行了对比分析。通过脱Zn腐蚀试验并对比4种试样的脱Zn腐蚀层深度(见表7),发现添加Ni元素可明显改善无铅硅黄铜的耐脱Zn腐蚀性能,且Ni含量为0.3%时,合金的耐脱Zn腐蚀性能最好。

表7 HPb59-1黄铜与不同Ni含量硅黄铜的脱Zn层深度^[26]

Tab.7 Dezincification layer depths of HPb59-1 brass and Si brasses with different Ni contents^[26]

合金	平均脱Zn层深度/ μm	最大脱Zn层深度/ μm
HPb59-1	524.12	612.10
0.1%Ni硅黄铜	486.07	598.76
0.3%Ni硅黄铜	398.63	497.49
0.5%Ni硅黄铜	436.31	522.76

3 套管线夹用新型合金体系

在黄铜中掺杂微量元素可有效抑制应力腐蚀,但由于黄铜属于Cu-Zn双相合金,Zn含量过高,且Cu-Zn界面处可能存在应力集中和微观不均匀性,都会导致应力腐蚀开裂发生。亟需研究新型具有优良的导电性、强度和耐腐蚀性Cu合金。

在Cu合金中添加微量Cr、Zr、Ni等元素,这些元素以固溶体或化合物的形式存在,当加入量控制在一定范围时,在Cu基体中形成纳米析出相,可有效阻碍位错运动,从而提高材料的耐腐蚀性能和强度。

3.1 Cu-Cr-Zr合金体系

低合金成分的Cu-Cr-Zr合金经合理形变和热处理后抗拉强度能达550 MPa以上,电导率能达到43.5 MS/m以上。与紫铜相比,其电导率下降不多,但其在强度、硬度、耐磨性以及高温性能等方面明显优于紫铜^[27]。Cu-Cr-Zr合金中的Cr相对合金起到强化作用,Zr的添加使Cr相趋于球形,并抑制Cr的生长,起到更好的强化作用和抗软化作用。

白露^[28]发现Cu-0.71Cr-0.18Zr合金的最佳热处理工艺为960℃固溶30 min后再经500℃时效120 min,此时合金硬度(HB)达到134,电导率达到51.99 MS/m,抗拉强度达到362 MPa。苏娟华等^[29]研究了不同时效工艺对Cu-0.7Cr-0.13Zr合金性能的影响,发现合金在500℃时效8 h后,硬度(HV)和抗拉强度达到135.6和410 MPa,电导率达到44.66 MS/m。李俊琳等^[30]通过进行不同温度、时间和出炉温度等参数的时效处理,研究了Cu-Cr-Zr合金的硬度和电导率随工艺参数的变化,测得时效时间在1~2 h合金的硬度(HRB)高于80且电导率高于46.40 MS/m,综合性能良好。FU H D等^[31]发现经过95%室温轧制和450℃时效1 h后,Cu-Cr-Zr合金获得了理想的抗拉强度(669.1 MPa)和电导率(43.21 MS/m)的组合。LIU J B等^[32]发现Cu-0.55Cr-0.05Zr合金经固溶、轧制,在600℃下时效处理1 h后,硬度(HV)可达到131,电导率可达到49.47 MS/m。

等通道转角挤压法(ECAP)将金属材料通过一个等通道的转角挤压模具,使其在模具中经历多次弯曲和剪切,从而实现材料的细化和均匀化。该方法可使金属材料的晶粒尺寸减小到亚微米级别,从而提高其强度和塑性。刘锋^[33]将Cu-Cr-Zr合金经ECAP工艺连续挤压8次后再经420℃时效3 h,发现合金的硬度(HV)和抗拉强度达到249.15和623.1 MPa,电导率达到了49.50 MS/m。

周滢^[34]测试了超细晶Cu-Cr-Zr合金在NaCl溶液中的应力腐蚀敏感性,发现不同浓度NaCl溶液下的慢应变拉伸试验断裂时间比相同,说明无应力腐蚀行为的发生。这主要是由于在应力和腐蚀介质共同作用下,Cu²⁺与Cl⁻相互结合生成可溶性氯化物,这些氯化物发展成为细小的孔蚀,能使金属表面的CuO和Cu₂O等不稳定的钝化膜发生破裂,而Cu-Cr-Zr合金的腐蚀存在着合金元素Cr、Zr的溶解,生成的氧化膜ZrO₂和

Cr_2O_3 膜稳定存在,对材料起到了很好的保护,在应力作用下很难发生应力腐蚀。

3.2 Cu-Ni-Si合金体系

Cu-Ni-Si合金是一种广泛应用的沉淀强化型合金。经过固溶和时效处理后,Ni和Si元素析出形成纳米Ni-Si相,阻碍位错的迁移,提高合金的强度。溶质原子的沉淀降低了晶格畸变的散射效应,提高了电导率^[11]。因此,Cu-Ni-Si合金也具有高强度和良好的电导率。

曹祎程^[35]探究了Cu-Ni-Si合金的强度和电导率,在时效及冷变形处理后,Cu-4.75Ni-1.13Si合金可获得更高的电导率(29.00 MS/m)和优秀的抗拉强度(966 MPa),Cu-6Ni-1.42Si合金可获得更高的抗拉强度(1 071 MPa)和较为优异的电导率(26.68 MS/m)。SRIVASTAVA V C等^[36]用喷射成形法制备了Cu-2.4Ni-0.6Si合金,测得其电导率为36.96 MS/m,综合性能良好。任伟等^[37]研究了时效前后固溶温度对Cu-Ni-Si合金硬度和电导率的影响,发现时效前随固溶温度的升高,材料的硬度和电导率均是首先较快下降,之后又略有回升,Cu-Ni-Si合金经800℃固溶及450℃×8 h时效后,其硬度(HV)达到241,电导率达到24.65 MS/m。李宏磊^[38]测量了在300~650℃时效不同时间后Cu-3.2Ni-0.75Si合金的强度和导电性能,发现Cu-3.2Ni-0.75Si合金在时效初期,其抗拉强度和屈服强度的增长速度较快,导电性能的下降趋势较平缓,屈服强度于时效4 h左右达到峰值。曹育文等^[39]制备了Si含量分别为0.71%、0.22%、0.30%,Ni含量恒定为1.0%的合金,发现Ni和Si的质量比略大于4:1时可以保证材料获得高强度和高电导率。KIM Y G等^[40]研发的Cu-1.3Ni-0.3Si-0.03P合金在450℃时效10 h后,强度达到600 MPa,电导率达到34.80 MS/m。LEI J G等^[41]对比了Cu-3.2Ni-0.75Si和Cu-2.37Ni-0.58Si-0.39Cr两种Cu合金时效处理时性能的变化,发现在Cu-Ni-Si合金系中添加微量Cr元素后,可以提高合金的强度和硬度,而基本不影响合金的电导率。SHEN Y Y等^[42]对Cu-Ni-Si合金进行了高温、高压 H_2S 和 Cl_2 模拟环境下的耐腐蚀试验,发现在腐蚀初期,Cu-Ni-Si合金在高温高压环境下,由于最初在表面形成松散的腐蚀产物层,腐蚀速率较高;随着腐蚀的进行,腐蚀速率逐渐降低,达到稳定状态。在后期,合金表面形成了一层钝化膜,进一步抑制了合金的腐蚀,提高了其耐腐蚀性。Cu-Ni-Si合金在高温、高压 H_2S 和 Cl_2 环境下表现出良好的耐腐蚀性。

总体而言,除了合金元素的种类和含量,适当的形变和热处理工艺才可使Cu-Cr-Zr合金和Cu-Ni-Si合

金具有优异的性能。变压器套管线夹的加工成形主要分为铸造和塑性加工,铸造工艺成本低、工艺灵活性强,但得到的试样无法经过形变处理提升性能;塑性加工材料可以进行形变处理,更易于提升材料性能,但是其工艺较复杂且最后的加工过程对材料的形状和尺寸有限制。

综上,Cu-Cr-Zr合金和Cu-Ni-Si合金体系均可以在保持良好导电性能的情况下拥有高强度和高硬度,同时又具有良好的耐腐蚀性,有望作为高电压等级变压器套管线夹材料使用,但是材料具体的化学成分和制造工艺还需根据实际应用情况确定。

4 总结与展望

近年来,我国高电压等级的变压器(500 kV及以上)快速发展并广泛应用,而套管线夹作为变压器套管与外部其他部件连接的首要零部件,存在比较严重的开裂和变形问题。目前常用的两种材料为T2紫铜和H62黄铜,紫铜因强度不足易变形,黄铜则因应力腐蚀问题易开裂。利用热处理、表面处理和微合金化可在一定程度上解决材料易变形开裂的问题,相比而言微合金化具有更突出的优势。在Cu中添加微量Cr、Zr、Ni、Si等元素形成纳米析出相强化铜合金,这些析出相均匀地分布在材料中且可以有效地阻碍位错运动。此类铜合金具有高强度、高导电性和良好的耐腐蚀性,能够兼顾套管线夹导电承载和耐腐蚀要求,理论上可以作为变压器套管线夹材料使用。套管线夹性能的优化将促进我国变压器行业的技术升级,为我国高端变压器(尤其是特高压领域)向着小型化、高电压等级、大容量的发展提供支撑。

参 考 文 献

- [1] 姚学军. 我国变压器行业的现状和发展趋势研究[J]. 经济师, 2023(9):282-283.
- [2] 邱宁,刘振林,何勇军,等. 风荷载作用下特高压变压器套管接线柱结构受力仿真与试验[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(32):181-187.
- [3] 徐贤,吴国忠,包艳蓉,等. 变电站铝设备线夹断裂事故分析[J]. 热加工工艺, 2012, 41(7):191-192,195.
- [4] 武家升,刘亮,李朋. 35 kV套管线夹断裂原因分析[J]. 理化检验(物理分册), 2015, 51(7):517-519.
- [5] 王永琪,吴广宁,刘凯,等. 变压器套管的发展历程与挑战[J]. 四川电力技术, 2022, 45(6):59-67.
- [6] 田泽,高元杰,熊宇,等. 某换流站紫铜抱箍线夹开裂原因分析[J]. 湖北电力, 2022, 46(1):125-129.
- [7] 范晓明,刘建方,万朋,等. 紫铜铸件裂纹缺陷的分析及改进[J]. 铸造工程, 2007, 31(2):11-13.
- [8] 王思贤,顾开选,王俊杰,等. 深冷处理对紫铜性能和显微组织的

- 影响[J]. 稀有金属, 2013, 37(2):230-236.
- [9] 胡洁梓, 罗宏建, 张杰, 等. 变压器出线套管线夹开裂事故分析与预防[J]. 浙江电力, 2019, 38(4):114-118.
- [10] 范明, 夏强峰, 屠晔伟, 等. 一起220 kV设备引线线夹的失效故障分析[J]. 浙江电力, 2013, 32(8):29-32.
- [11] 郑宏晔, 陈胤桢, 裘吕超, 等. 变压器铅黄铜线夹开裂原因分析[J]. 热处理, 2021, 36(1):51-53.
- [12] 周健科, 王震, 成杰, 等. 海洋环境下配电网设备线夹失效机理分析及寿命评估方法[J]. 浙江电力, 2023, 42(4):9-16.
- [13] 杨晓, 张先锋, 苗富贵, 等. H62黄铜套管环境致裂行为分析[J]. 理化检验(物理分册), 2015, 51(4):283-285.
- [14] 俞健. 黄铜应力腐蚀开裂中的脱锌研究[J]. 腐蚀与防护, 1988(1):12-17.
- [15] 孙慧, 董晟全, 梁艳峰, 等. 热处理工艺对无铅黄铜腐蚀行为的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(4):153-155.
- [16] 韦刚. 热处理及搅拌摩擦处理工艺对铜合金组织和应力腐蚀性能的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [17] 顾伟, 蒋永峰, 宋元宁, 等. 镍铝青铜表面激光熔覆Ni60A合金的耐腐蚀性能[J]. 电焊机, 2018, 48(4):28-32, 56.
- [18] 程光坤. 镍铝青铜喷丸强化与抗海水腐蚀性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [19] 易铁杰, 王振生, 谢亿, 等. Cu含量对黄铜接线端子组织和性能的影响[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2022, 36(7):148-154.
- [20] 张娟, 唐宁, 尚用甲, 等. 合金元素对黄铜耐腐蚀性能的影响和作用机理[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(7):605-609.
- [21] LUO X, YU J. The inhibition of the stress corrosion cracking of 70/30 brass in nitrite solution with additions of alloying arsenic and arsenic anions[J]. Corrosion Science, 1996, 38(5):767-780.
- [22] TOIVANEN R O, HIRVONEN J, LINDROOS V K. Dezincification of boron implanted brass[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section, 1985, B(7-8)(1):200-204.
- [23] 张智强. 添加稀土铈对HSn70-1冷凝管耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(1):17-20.
- [24] 刘增才, 林乐耘, 刘少峰. 实海暴露黄铜脱锌腐蚀行为及抑制脱锌机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(2):15-20.
- [25] SOHN S, KANG T. The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of Cu-40Zn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 335(1):281-289.
- [26] 汪盼, 周永欣, 吕振林. Ni含量对无铅硅黄铜耐脱锌腐蚀性能的影响[J]. 铸造技术, 2018, 39(10):2164-2166, 2175.
- [27] 李明茂, 杨斌, 王智祥. 高强高导CuCrZr合金熔炼技术研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(4):252-253.
- [28] 白露. Cu-Cr-Zr合金的制备及其热处理工艺的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2014.
- [29] 苏娟华, 刘平, 董企铭, 等. Cu-Cr-Zr合金时效强化机理[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(6):62-65.
- [30] 李俊琳, 刘志坚, 陈远星, 等. 时效处理工艺对铬锆铜合金性能的影响[J]. 南方金属, 2023(1):1-4.
- [31] FU H D, XU S, LI W, et al. Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2017, A700:107-115.
- [32] LIU J B, HOU M L, YANG H Y, et al. In-situ TEM study of the dynamic interactions between dislocations and precipitates in a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765:560-568.
- [33] 刘锋. 超细晶Cu-Cr-Zr合金的制备与高温变形研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- [34] 周滢. 超细晶Cu-Cr-Zr合金的应力腐蚀[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [35] 曹祎程. 铜镍硅合金的不连续相演变行为及强化机理研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2022.
- [36] SRIVASTAVA V C, SCHNEIDER A, UHLENWINKEL V, et al. Effect of thermomechanical treatment on spray formed Cu-Ni-Si alloy[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(7):839-848.
- [37] 任伟, 贾淑果, 刘平, 等. 固溶温度对Cu-Ni-Si合金性能的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(8):121-123.
- [38] 李宏磊. Cu-3.2Ni-0.75Si合金的时效析出强化效应分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(3):467-471.
- [39] 曹育文, 马莒生, 唐祥云, 等. Cu-Ni-Si系引线框架用铜合金成分设计[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4):723-727.
- [40] KIM Y G, SEONG T Y, HAN J H, et al. Effect of heat treatment on precipitation behaviour in a Cu-Ni-Si-P alloy [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(4):1357-1362.
- [41] LEI J G, HUANG J L, LIU P, et al. The effects of aging precipitation on the recrystallization of CuNiSiCr alloy[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2005, 20(1):21-24.
- [42] SHEN Y Y, DONG Y H, LI H D, et al. Corrosion resistance of Cu-Ni-Si alloy under high-temperature, high-pressure H₂S and Cl⁻ environments [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(2):1040-1048.

(编辑:刘晨辉)

欢迎关注《特种铸造及有色合金》微信公众号矩阵,文章信息、行业研究动态与资讯信息早知道!



特种铸造
(关注铸造及有色合金领域重要研究成果)



压铸界
(压铸领域最新动态及研究)



青稞讲堂
(金属领域青年科学家最新研究成果)



特种铸造及有色合金杂志
(文章动态时刻关注)