

接触导线用 Cu-Cr-Zr 合金的组织性能

牛美英¹ 渠基磊¹ 曾毅² 罗凤翔²
(1.邢台职业技术学院; 2.燕山大学材料科学与工程学院)

摘 要 采用硬度计、涡流导电仪、扫描电镜和透射电镜等手段,对铸态和时效态 Cu-*x*Cr-0.15Zr(质量分数,%,*x*=0.8~2.0)合金进行了硬度、电导率和显微组织分析。结果表明,时效态 Cu-*x*Cr-0.15Zr 合金的硬度和电导率明显高于铸态;当 Cr 含量从 0.8% 增加至 2.0% 时,时效态 Cu-*x*Cr-0.15Zr 合金的硬度、抗拉强度和电导率都呈先增加后减小的趋势,在 Cr 含量为 1.0% 时合金电导率、硬度(HB)和抗拉强度分别为 48.37 MS/m、138 和 617 MPa。这主要与固溶和时效热处理后,Cu-Cr-0.15Zr 合金中弥散析出了起第二相强化作用的纳米级 CuZr₂ 相和 Cu₅Zr 相有关。

关键词 铸态;时效态;Cu-*x*Cr-0.15Zr 合金;显微组织;性能

中图分类号 TG174;TG146.1⁺1 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.09.013 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Properties of Cu-Cr-Zr Alloy for Wire Contacting

Niu Meiyang¹, Qu Jilei¹, Zeng Yi², Luo Fengxiang²

(1.Xingtai Polytechnic College; 2.School of Materials Science and Engineering, Yanshan University)

Abstract: The hardness, conductivity and microstructure of as-cast and aged Cu-*x*Cr-0.15Zr (*x*=0.8~2.0) alloy were analyzed by means of hardness tester, eddy current conductivity tester, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The results reveal that the hardness and conductivity of the aged Cu-*x*Cr-0.15Zr alloy are significantly higher than those of the as-cast alloy. As the Cr content increases from 0.8% to 2.0%, the hardness, tensile strength and conductivity of the aged Cu-*x*Cr-0.15Zr alloy are increased firstly and then decreased. When the Cr content is 1.0%, the conductivity, hardness and tensile strength reach up to 48.37 MS/m, 138 HB and 617 MPa, respectively, which is mainly related to the dispersive precipitation of nano-sized CuZr₂ phase and Cu₅Zr phase after solution and aging heat treatment, playing the role of second phase strengthening in Cu-*x*Cr-0.15Zr alloy.

Key Words: As-cast, As-aged, Cu-*x*Cr-0.15Zr, Microstructure, Properties

随着高铁的快速发展和高压输电线路的大规模铺设,接触网线的综合性能对电气化铁道的运输能力极其重要。接触网线一般露天设置,需要在高速和恶劣的气候条件下保持负荷和结构稳定性,这就需要接触网线在具有良好导电性的同时具有良好的力学性能,以保持良好的悬挂张力和高载流能力^[1]。目前理想的接触导线性能指标为:室温抗拉强度不低于 600 MPa、电导率不低于 46.40 MS/m^[2]。常见的高强高导铜导线包括 Cu-Sn、Cu-Cr、Cu-Ni、Cu-Ag 和 Cu-Mg 等系列铜合金,其中,Cu-Cr 系铜合金以其优良的导电性和较高的强塑性等,已成为最具应用前景的接触网线选材之一^[3]。而目前开发的 Cu-Cr-Zr 合金中 Cr 和 Zr 元素对铜合金的强度和导电性有显著的影响,有关 Cu-Cr-Zr 合金导线的

制备工艺和加工工艺研究较多,但是有关 Cr 元素对 Cu-Cr-Zr 合金导线的组织性能影响及热处理作用机理方面的研究报道较少^[4,5]。因此,本课题研究了 Cr 元素和时效热处理对 Cu-*x*Cr-0.15Zr 合金显微组织和性能的影响,以期的高综合性能 Cu-Cr-Zr 合金接触网线的开发与工业生产提供参考。

1 试验材料与方法

以质量分数为 99.9% 的 Cu 粉、Cr 粉、Zr 粉和 99.8% 的高纯 Cu 块为原料,按比例将混合压坯后的合金粉与 Cu 块一起置于真空感应熔炼炉中熔炼(熔炼温度为 1 275 ℃,高纯氩气保护,水冷铜模浇注),制备不

收稿日期:2020-12-20;修改稿收到日期:2021-01-11
基金项目:河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD2019252)
第一作者简介:牛美英,女,1980 年出生,高级工程师,河北邢台(054035),E-mail: Beautifulcow80@sina.com
引用格式:牛美英,渠基磊,曾毅,等. 接触导线用 Cu-Cr-Zr 合金的组织性能[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(9):1 124-1 128.
NIU M Y, QU J L, ZENG Y, et al. Microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy for wire contacting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(9):1 124-1 128.

同 Cr 含量的 Cu- x Cr-0.15Zr 合金(质量分数,%, $x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.5$ 和 2.0)铸锭。Cu- x Cr-0.15Zr 合金铸锭经过铣面后置于 SK-G05163 型氩气保护的管式电炉中进行 $925\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 的固溶处理,水冷后进行 $425\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 的时效处理,随炉冷却至室温。

采用 FS03-FD-102 型数字涡流导电仪对 Cu- x Cr-0.15Zr 合金进行电导率测试,取 3 次测量平均值;采用 HB-3000 型布氏硬度计测量合金硬度,载荷为 2.45 kN ,加载时间为 0.5 min ,每个试样取 3 点平均值;采用 MTS-810 型万能拉伸机进行室温拉伸性能测试,拉伸速率为 2 mm/min ,结果取 3 根平行试样的平均值;采用 Quanta 200 FEG 型场发射扫描电镜进行显微形貌观察;采用 JEOL-2010 型高分辨透射电镜对合金中析出相进行观察,电解双喷液采用体积分数为 35% 的硝酸+65% 的甲醇在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下配制。

2 试验结果与分析

2.1 铸态

图 1 为铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金的电导率与硬度曲线。可以看出,当 Cr 含量从 0.8% 增加至 2.0% 时,

合金的电导率呈现先增加后减小,显微硬度呈现逐渐增大趋势,在 Cr 含量为 1.0% 时,电导率为 25.288 MS/m ,在 Cr 含量为 2.0% 时,硬度(HB)为 96。

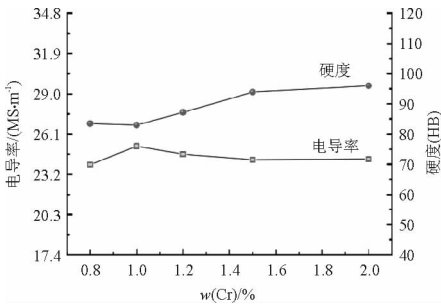
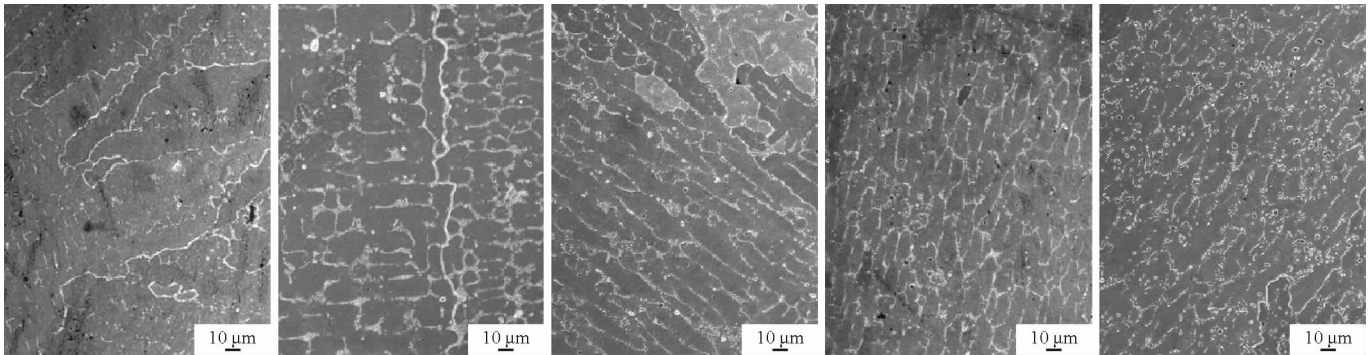


图 1 铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金的电导率与硬度曲线
Fig.1 The conductivity and hardness curves of as-cast Cu- x Cr-0.15Zr alloy

图 2 为铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金的扫描电镜显微组织。可以看出,当 Cr 含量为 0.8% 时,合金中可观察到粗大的柱状晶,晶内未见明显枝晶存在;当 Cr 含量为 1.0% 时,合金中可见明显枝晶形态,且局部还可见白色棒状或者颗粒状富 Cr 相形成;当 Cr 含量为 1.5% 时,合金已转变为等轴晶形态,且白色颗粒状富 Cr 相有所增多;当 Cr 含量为 2.0% 时,合金中白色颗粒状富 Cr 相逐渐增多且尺寸有所增大^[6]。



(a) $w(\text{Cr})=0.8\%$ (b) $w(\text{Cr})=1.0\%$ (c) $w(\text{Cr})=1.2\%$ (d) $w(\text{Cr})=1.5\%$ (e) $w(\text{Cr})=2.0\%$

图 2 铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金的扫描电镜显微组织

Fig.2 The SEM microstructure of as-cast Cu- x Cr-0.15Zr alloy

选取铸态 Cu-2Cr-0.15Zr 合金进行高倍显微形貌观察和能谱分析,结果见图 3 和表 1。可见,在 Cu-2Cr-

0.15Zr 合金中存在棒状和颗粒状初生相(见图 3);能谱分析表明,位置 1 处的棒状相为富 Cr 相,位置 2 处颗粒状析出相主要含 Cr 为 89.65%,推测为 Cr 单质;位置 3 处主要为固溶 Cr 和 Zr 的 Cu 基体。

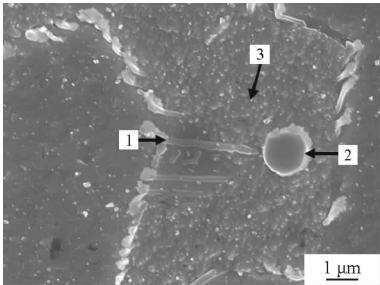


图 3 铸态 Cu-2Cr-0.15Zr 合金的显微形貌

Fig.3 The micro-morphology of as-cast Cu-2Cr-0.15Zr alloy

表 1 铸态 Cu-2Cr-0.15Zr 合金的能谱分析

Tab.1 The energy spectrum analysis of as-cast

Cu-2Cr-0.15Zr alloy				%
位置	w_B			
	Cu	Cr	Zr	
1	86.66	12.95	0.39	
2	10.01	89.65	0.10	
3	99.87	0.09	0.04	

2.2 时效态

对铸态 Cu-xCr-0.15Zr 合金进行 925 ℃×2 h 的固溶处理,水冷后进行 425 ℃×2 h 的时效处理,随后随炉冷却至室温。图4为时效态 Cu-xCr-0.15Zr 合金的

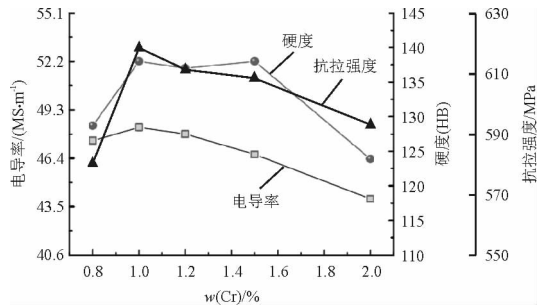


图 4 时效态 Cu-xCr-0.15Zr 合金的力学性能
Fig.4 The conductivity and hardness curves of as-aged Cu-xCr-0.15Zr alloy

力学性能。可以看出,当 Cr 含量从 0.8% 增加至 2.0% 时,时效态 Cu-xCr-0.15Zr 合金的抗拉强度、硬度(HB)和电导率都呈先增加后减小趋势,在 Cr 含量为 1.0% 时均取得最大值,分别为 617 MPa、138 和 48.372 MS/m。

图 5 为时效态 Cu-xCr-0.15Zr 合金的扫描电镜显微组织。对比分析可知,经过固溶和时效热处理后,不同 Cr 含量的 Cu-xCr-0.15Zr 合金中都弥散析出了较多的颗粒状析出相,而棒状富 Cr 相基本回溶至基体,且颗粒状析出相数量随着 Cr 含量升高而增多、析出相尺寸随着 Cr 含量升高而有所增大,反映在析出相面积分数上则表现为逐渐增大特征。

对时效态 Cu-1Cr-0.15Zr 合金中析出相进行高倍显微形貌观察和能谱分析,结果见图 6。可以看出,颗粒状析出相呈现出壳核特征,即心部颜色较深、边部颜色较浅,元素线扫描分析结果表明,颗粒状析出相心部

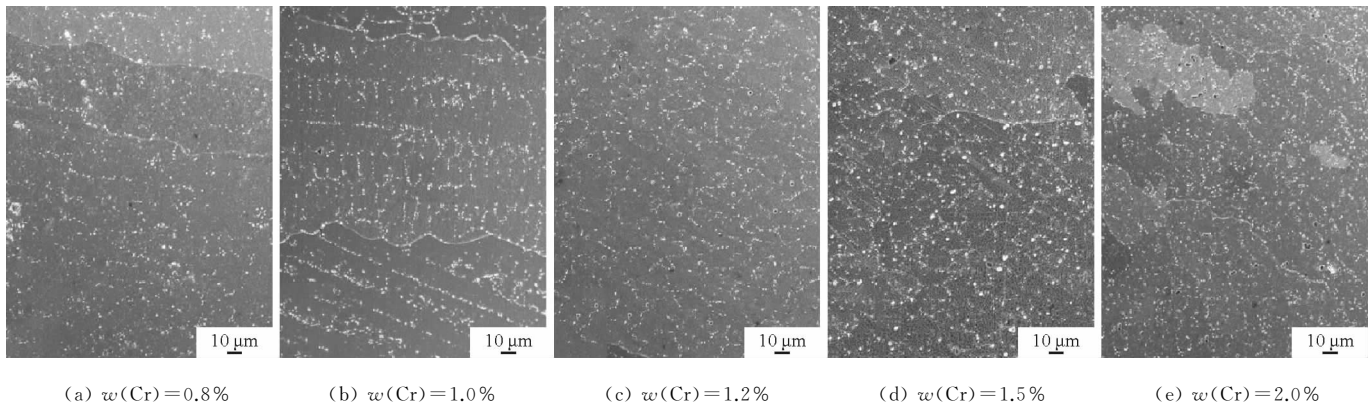


图 5 时效态 Cu-xCr-0.15Zr 合金的扫描电镜显微组织
Fig.5 The SEM microstructure of as-aged Cu-xCr-0.15Zr alloy

富含 Cr 且 Cr 含量有随着距心部距离增加而减小的特征,这主要是由于固溶处理过程中铸态富 Cr 相发生了

溶解,而固溶体中的 Zr 和 Cu 原子发生扩散而聚集在富 Cr 相周围所致^[7]。

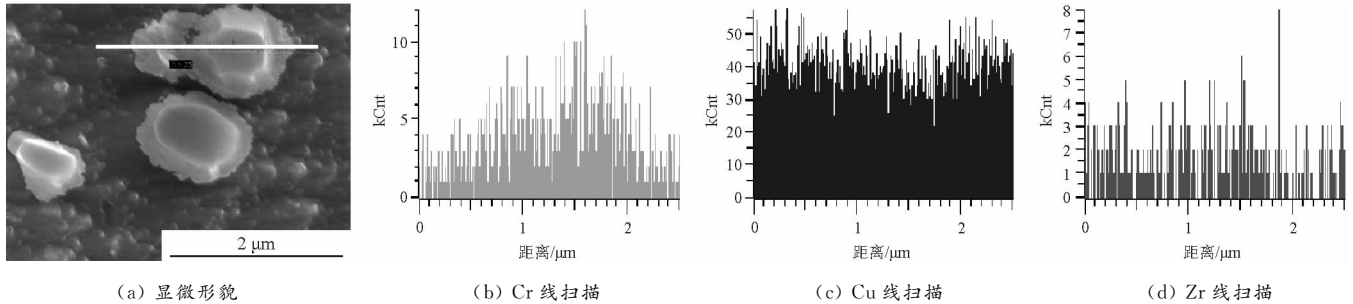


图 6 时效态 Cu-1Cr-0.15Zr 合金中析出相的显微形貌和能谱分析
Fig.6 The micro morphology and energy spectrum analysis of precipitated phases in as-aged Cu-xCr-0.15Zr alloy

对时效态 Cu-1Cr-0.15Zr 合金中椭球形析出相进行透射电镜观察,结果见图 7。可以看出,经过固溶和时效处理后的 Cu-1Cr-0.15Zr 合金中同时存在两种尺寸小于 500 nm 的球形和椭球形析出相;选区电子衍射花样分析结果表明,尺寸约 250 nm 的球形析出相为体

心立方结构的 CuZr₂相(见图 7b),椭球形析出相为面心立方结构的 Cu₅Zr 相(点阵常数为 0.687 nm 见图 7c),这与 TIAN W 等^[8]的研究结果一致,即在 Cu-Cr-Zr 合金固溶和时效热处理过程中会从基体中析出起强化作用的纳米级 CuZr₂相和 Cu₅Zr 相。

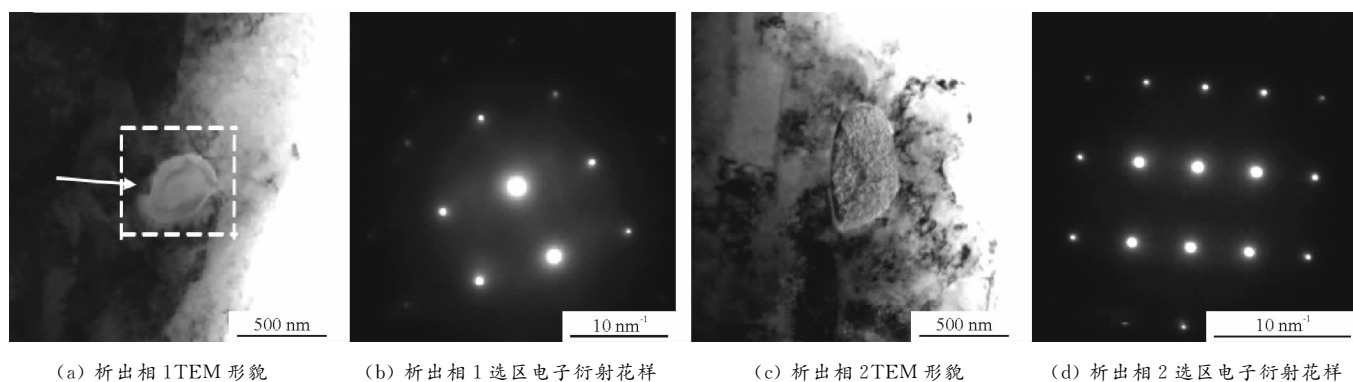


图7 时效态 Cu-1.5Cr-0.15Zr 合金中析出相的 TEM 形貌和选区电子衍射花样

Fig.7 The TEM morphology and selective electron diffraction patterns of precipitated phases in as-aged Cu-1.5Cr-0.15Zr alloy

3 分析与讨论

铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金中存在棒状和颗粒状初生相,在固溶处理过程中这些富集在晶界/枝晶间的富 Cr 相会发生溶解,并回溶至合金基体中形成过饱和固溶体。在随后的时效热处理过程中,过饱和固溶体中会弥散析出可以起到第二相强化作用的次生纳米级析出相(CuZr₂相和 Cu₅Zr 相)。时效态 Cu-1Cr-0.15Zr 合金的性能指标满足理想接触导线要求:室温抗拉强度不低于 600 MPa(617 MPa)、电导率不低于 46.400 MS/m(48.372 MS/m)。

过饱和固溶体中第二相的析出会造成晶格畸变并降低对电子的散射作用,Cu- x Cr-0.15Zr 合金的电导率会有所增加;另一方面,固溶过程中较高的淬火应力可以在时效过程中得以释放,基体组织中的位错和空位缺陷等也可以进一步消除,电子的散射作用会进一步降低,反映在电导率上则表现为时效后电导率相较于铸态合金明显增加^[9]。在 Cr 含量为 1.0%时,合金的电导率取得最大值,这与此时的第二相析出以及位错与空位等缺陷消除较为充分有关,而如果继续增加 Cr 含量至 2.0%,初生富 Cr 相面积分数增加会提升对电子的散射作用^[10],导致合金的电导率呈现缓慢降低的趋势。

相较于铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金,时效处理后合金的硬度会得到明显提升,这主要与合金中存在大量起弥散强化作用的 CuZr₂相和 Cu₅Zr 相有关。但是,时效态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金中并不是 Cr 含量越高硬度越大,如在 Cr 含量为 2.0%时,合金的硬度要明显低于其他 Cr 含量的合金,这主要是因为此时合金中的富 Cr 相会发生聚集长大并减弱对基体的强化作用^[11],Cu-2Cr-0.15Zr合金硬度降低的同时,抗拉强度也会明显减小;而 Cr 含量为 1.0%时,时效态合金具有最高的硬度和抗拉强度,这主要是因为此时合金中起弥散强化作用的第二相最为细小和均匀弥散有关^[12]。

4 结 论

(1)当 Cr 含量从 0.8%增加至 2.0%时,铸态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金的电导率呈现先增加后减小,显微硬度呈现逐渐增大的趋势,在 Cr 含量为 1.0%时,电导率最大值为 25.288 MS/m,在 Cr 含量为 2.0%时,硬度(HB)最大值为 96。

(2)当 Cr 含量从 0.8%增加至 2.0%时,时效态 Cu- x Cr-0.15Zr 合金的硬度和电导率、抗拉强度都呈先增加后减小的趋势,在 Cr 含量为 1.0%时电导率、硬度(HB)和抗拉强度分别为 48.372 MS/m 和 138、617 MPa。

(3)经过固溶和时效热处理后,不同 Cr 含量的 Cu- x Cr-0.15Zr 合金中都弥散析出了较多的颗粒状析出相,而棒状富 Cr 相基本回溶至基体,且颗粒状析出相数量随着 Cr 含量升高而增多、析出相尺寸随着 Cr 含量升高而有所增大;固溶和时效热处理后 Cu- x Cr-0.15Zr 合金中会析出起强化作用的纳米级 CuZr₂相和 Cu₅Zr 相。

参 考 文 献

- [1] 冯培,陈文革,闫芳龙,等. 高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的研究进展[J]. 电工材料, 2019(2): 11-17.
- [2] HONG S I, HILL M A. Mechanical and electrical properties of heavily drawn Cu-Nb microcomposites with various Nb contents [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(6): 1 237-1 245.
- [3] ZHANG S P, LI R D, KANG H J, et al. A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment[J]. Materials Science and Engineering, 2017, A680: 108-114.
- [4] 吴德振,周细应,朱玉坤.新型 Cu-Sn-Ti-B 合金线的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(2): 170-174.
- [5] DENG L, HAN K, HARTWIG K T, et al. Hardness, electrical resistivity, and modeling of in situ Cu-Nb microcomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602: 331-338.
- [6] ZHOU J M, ZHU D G, TANG L M, et al. Microstructure and properties of powder metallurgy Cu-1%Cr-0.65%Zr alloy prepared by hot pressing[J]. Vacuum, 2016, 131: 156-163.

Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1}合金微观组织与储氢性能研究

朱黎明¹ 丁鑫² 黄锋¹ 陈瑞润²

(1.武汉理工大学汽车工程学院; 2.哈尔滨工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 采用冶金法制备了 Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1} 储氢合金,通过 XRD 和 SEM/EDS 研究了合金的相组成和显微组织,利用 PCT 和 DSC 研究了合金的吸放氢性能。结果表明,铸态合金由包晶 Mg₂Ni 相、Mg-Mg₂Ni 共晶组织和少量的先析出 Mg-Ni-Co 三元相组成,元素 Co 能够固溶在 Mg₂Ni 相中形成 Mg₂(Ni,Co)固溶体相。合金吸氢后转化为 Mg₂NiH₄ 相、Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1}H₄ 相和 MgH₂ 相。Co 部分替代 Mg₂Ni 中的 Ni,显著提高了合金的等温吸放氢动力学性能,Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1} 氢化物的放氢温度明显降低,起始放氢温度约为 200 ℃。

关键词 镁基储氢合金;微观组织;储氢性能

中图分类号 TG146.22;TG115.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.09.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1} Alloy

Zhu Liming¹, Ding Xin², Huang Feng¹, Chen Ruirun²

(1.School of Automotive Engineering, Wuhan University of Technology;

2.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology)

Abstract: The Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1} hydrogen storage alloy was prepared by metallurgical method, and the phase composition and microstructure of the alloy were investigated by XRD and SEM/EDS, meanwhile the hydrogen absorption and desorption properties of the alloy were analyzed by PCT and DSC. The results reveal that the as-cast alloy is composed of peritectic Mg₂Ni phase, Mg-Mg₂Ni eutectic structure and a small amount of the first precipitated Mg-Ni-Co ternary phase. The element Co can be dissolved in the Mg₂Ni phase to form a Mg₂(Ni,Co) solid solution phase. The alloy is transformed into Mg₂NiH₄ phase, Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1}H₄ phase and MgH₂ phase after hydrogen absorption. The partial substitution of Co for Ni in the Mg₂Ni significantly improves the isothermal de-/hydrogenation kinetic properties of the alloy, and the hydrogen release temperature of Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1} hydride is significantly reduced. The initial hydrogen release temperature is about 200 ℃.

Key Words: Mg-based Hydrogen Storage Alloys, Microstructure, Hydrogen Storage Properties

氢能由于其清洁、储量丰富、燃烧性能好等特点而受到人们的广泛关注,被认为是有望替代石油的一种绿色能源^[1,2]。目前关于氢气的研究主要集中在制氢、储氢、运输以及应用 4 个方面^[3],其中氢气的制备和应用

技术已经较为成熟,但是氢气的储存问题仍是目前亟待解决的一个重大难题,储氢技术已经成为氢气能否作为燃料广泛应用的关键。

镁系 A₂B 型 Mg₂Ni 储氢合金由于其储氢量高、价

收稿日期:2021-02-16;修改稿收到日期:2021-03-28

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51501136)

第一作者简介:朱黎明,男,1996 年出生,硕士研究生,武汉(430000),E-mail:zhuliming0216@whut.edu.cn

通信作者:黄锋,男,1982 年出生,副教授,武汉(430000),E-mail:huangfeng@whut.edu.cn

引用格式:朱黎明,丁鑫,黄锋,等. Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1}合金微观组织与储氢性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(9):1 128-1 132.

ZHU L M, DING X, HUANG F, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of Mg₂Ni_{0.9}Co_{0.1} alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2021, 41(9):1 128-1 132.

[7] 王路路,刘晓艳,刘彦鹏,等.动态时效对 Al-Cu-Mg-Ag 合金组织与力学性能的影响[J].河北工程大学学报,2020,37(4):94-98.

[8] 谭文龙.添加 Co 对 Cu-Ni-Si 合金性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2020,40(11):1 306-1 308.

[9] TIAN W, BI L M, MA F C, et al. Effect of Zr on as-cast micro-structure and properties of Cu-Cr alloy[J]. Vacuum, 2018, 149: 238-247.

[10] 丁宗业,贾淑果,宁向梅,等.高强高导 Cu-Cr-Zr 合金时效性能

[J].中国有色金属学报,2017,27(12):2 420-2 425.

[11] 袁远.连续挤压对 Cu-Cr-Zr 合金接触线组织性能的影响[J].材料热处理学报,2018,39(2):18-23.

[12] XU S, FU H D, WANG Y T, et al. Effect of Ag addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Cr alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A726: 208-214.

(编辑:刘晨辉)