

Cr、Ag 和稀土元素对铜合金性能的影响

党 乐¹ 张俊双¹ 佟 敏¹ 刘 源^{2,3} 邵星海²

(1.国网内蒙古东部电力有限公司电力科学研究院; 2.清华大学材料学院; 3.河北清华发展研究院)

摘 要 以 Cr、Ag 和稀土元素(Y 和 Ce)为合金元素制备高导高强耐蚀型铜合金,并进行性能测试,研究了合金元素对铜合金导电性能、力学性能和耐蚀性能的影响。结果表明,在铜及铜合金中添加 0.12% 的 Ag 能够提高铜合金的导电性能,继续添加 0.5% 的 Cr 能够通过 Cr 元素的析出强化铜合金,将抗拉强度提高 20%,耐蚀性能提高 50% 左右;继续添加微量稀土元素能细化晶粒,从而进一步提高铜合金的导电性能、力学性能和耐蚀性能,且 Y 的效果略优于 Ce。

关键词 高导电;高强度;耐腐蚀;铜合金;触头

中图分类号 TG146.1⁺1;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.011.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Cr, Ag and RE Elements on Properties of Copper Alloys

Dang Le¹, Zhang Junshuang¹, Tong Min¹, Liu Yuan^{2,3}, Shao Xinghai²

(1.Electric Power Research Institute, State Grid East Inner Mongolia Electric Power Co., Ltd.; 2.School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University; 3.Institute of Tsinghua University, Hebei)

Abstract: The preparation and performance testing of high-conductivity, high-strength, corrosion-resistant copper alloys were carried out, and effects of alloying elements on electrical conductivity, mechanical properties and corrosion resistance of copper alloys were investigated. The results indicate that addition of 0.12% Ag can improve the conductivity of copper alloys. The tensile strength and corrosion resistance of copper alloys can be improved by 20% and 50%, respectively, after addition of 0.5% Cr due to the precipitation strengthening of Cr. Further addition of trace RE elements can refine the grain, thereby further improving the electrical conductivity, mechanical properties and corrosion resistance of copper alloy, where the effect of Y is slightly superior to Ce.

Key Words: High Conductivity, High Strength, Corrosion Resistance, Copper Alloy, Contact

隔离开关触头部件目前主要采用 T2 紫铜,其导电性能优异,但耐蚀性能差,强度、硬度和抗应力松弛等方面性能不能满足要求^[1]。纯 Cu 触头易锈蚀和变形,无法保证动、静触头间持久的夹紧力和有效接触,导致动、静触头间接触电阻增大而发热。通高压电流时,触头发

热会进一步加速接触部位的氧化、侵蚀和变形,需频繁维护,增加了维护成本,不利于电网的稳定运行^[2-3]。通过改变 Cu 及铜合金的成分,在保证较高导电性的同时提高其力学性能和耐蚀性能,开发研究高强高导和耐蚀型铜合金^[4-6],能显著改善触头发热问题,减少隔离开关

收稿日期:2022-11-11;**修改稿收到日期:**2023-01-12
第一作者简介:党乐,男,1987 年出生,工程师,呼和浩特(010020),E-mail:738130071@qq.com
引用格式:党乐,张俊双,佟敏,等. Cr、Ag 和稀土元素对铜合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(11):1 523-1 526.
DANG L, ZHANG J S, TONG M, et al. Effects of Cr, Ag and RE elements on properties of copper alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11):1 523-1 526.

[15] 申易春相,孙宝森,吕佩阳,等. 上引连铸 Cu-4.5Fe 合金杆热塑性变形行为及本构方程修正[J]. 塑性工程学报, 2023, 30(2): 152-159.

[16] 邢清源,何维维,王海龙,等. Al-8.8Zn-1.4Mg-0.5Cu-0.1Sc-0.1Er-0.1Zr合金的热变形行为及热加工图[J]. 机械工程材料, 2022, 46(3): 75-82.

[17] 高明,赵熹,刘杰,等. 新型高强韧 Al-Zn-Mg-Cu 合金热变形本构方程及热加工图研究[J]. 塑性工程学报, 2021, 28(3): 126-136.

[18] 罗登,胡斌,王振,等.近 β 钛合金 Ti-55511 热塑性变形的流变应力分析与 Arrhenius 本构方程研究[J].粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(3): 212-222.

[19] YANG J, WANG G, JIAO X, et al. High-temperature deformation behavior of the extruded Ti-22Al-25Nb alloy fabricated by powder metallurgy [J]. Materials Characterization, 2018, 137: 170-179.

[20] 丁宗业,贾淑果,宁向梅,等. Cu-Cr-Zr 合金的高温热变形行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1 811-1 817.

[21] 花思明,张平则,刘子利,等. Cu-0.58Sn 合金热变形行为和热加工图[J]. 有色金属工程, 2021, 11(10): 40-47.

[22] 夏洪均,唐全波,王敬,等.7050 铝合金修正本构模型及 Zener-Hollomon 参数演化[J].塑性工程学报, 2022, 29(6): 149-156.

[23] 张兵,刘鹏茹,张志娟,等. W80-Cu20 复合材料热变形行为及加工图[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(1): 203-210.

[24] PRASAD Y V R K, SESHACHARYULU T. Modelling of hot deformation for microstructural control[J]. Metallurgical Reviews, 1998, 43(6): 243-258.

(编辑:刘晨辉)

烧损事故,从而节约检修成本,提高设备运行稳定性。

合金元素加入会引起晶格畸变,从而降低合金电导率,通过促进固溶元素的析出和抑制析出相的长大能够降低晶格畸变程度,是保持铜合金较高导电性能的有效手段。晶格畸变和析出相一般能够提高铜合金的力学性能,部分合金元素能够在铜合金表面形成氧化膜,起到钝化保护作用^[4-7]。本研究基于保证导电性能、提高力学性能和耐蚀性能的需要,结合前期 Cu-Cr 合金研究基础^[8-11],以 Cr、Ag 和稀土元素为合金元素进行高导高强耐蚀性铜合金制备和性能测试,并研究加入合金元素对铜合金导电性能、力学性能和耐腐蚀性能的影响,以期开关触头用铜合金提供参考。

1 试验材料及方案

1.1 试样制备

铜合金熔炼及后续处理流程主要为:铜及合金备料→真空熔炼→固溶处理→热锻及冷轧变形→时效处理→试样切割→性能测试与分析。试验原材料采用 99.95% (质量分数,下同)的 T2 紫铜板、Cu-50Cr、Cu-20Y、Cu-20Ce 中间合金和质量分数≥99.99% 纯 Ag 颗粒,按照表 1 制备铜合金。采用 ZHW-600A 真空非自耗电极电弧熔炼炉熔炼铜合金。通过添加 0.5% 的 Cr、0.12% 的 Ag 或少量的稀土元素制备不同成分的铜合金,进行后续的热处理加工和变形加工。

表 1 铜合金成分设计

Tab.1 Composition design of copper alloy %						
编号	合金	w _B				Cu 及少量残余元素
		Cr	Ag	Y	Ce	
1	纯 Cu	-	-	-	-	余量
2	Cu-Cr	0.5	-	-	-	余量
3	Cu-Ag	-	0.12	-	-	余量
4	Cu-Cr-Ag	0.5	0.12	-	-	余量
5	Cu-Cr-Ag-Y	0.5	0.12	0.02	-	余量
6	Cu-Cr-Ag-Ce	0.5	0.12	-	0.02	余量

将铸锭经 950 ℃×60 min 固溶处理后采用线切割加工成 12 mm×12 mm×8 mm 的块状,采用 YB32-

630 液压机进行预变形,随后在轧制机上轧制变形到 2 mm(变形量达到 80%),进行 450 ℃×120 min 的时效处理后,通过线切割制成各种尺寸的试样,以进行性能测试。

1.2 组织观察和性能测试

采用带有 EDS 能谱仪的 JSM-5610LV 型扫描电镜对合金进行微观组织;观察采用 D60K 数字金属电导率测试仪测试合金电导率,每个试样测试 7 次,去掉最大值和最小值后取平均值;采用 GP-TS2000L/200kN 电子万能试验机测试合金拉伸性能,拉伸速率为 10 mm/mm,试验结果取 3 个试样的平均值;采用 CHI600D 电化学工作站测试合金在 3.5% 的 NaCl 溶液(模拟触头所处的工业大气环境)中的耐腐蚀性,采用 3 电极体系(饱和甘汞电极为参比电极、石墨为辅助电极、试样为工作电极),然后进行盐桥、烧杯、KCl 饱和溶液以及试样镶嵌等准备工作,测开路电压,在其稳定条件下测自腐蚀电流密度等;采用 YWX/-750 盐雾恒温恒湿复合试验箱进行盐雾试验;采用 HZHL-100P 高精度回路电阻测试仪进行接触电阻测试,进一步验证铜合金的耐氯离子点蚀和腐蚀后导电性能。

2 结果与分析

2.1 微观组织

图 1 为 Cu-Cr 合金(2 号)的 SEM 图和 EDS 分析结果。可以看到,在 Cu 基体中分布有细小颗粒,对没有细小颗粒分布的区域(谱图 2)进行 EDS 分析,Cr 含量为 0.2%,Cr 元素固溶到 Cu 中形成高强度基体,能够起到固溶强化的作用,提高合金的力学性能。通过对分布细小颗粒的区域(谱图 1)进行 EDS 分析,发现 Cr 含量为 7.82%,属于富 Cr 区。SHAO X H 等^[10]发现,添加 0.6% 的 Cr 的 Cu-Cr 合金基体中分布有纯 Cr 相纳米尺寸颗粒,纯 Cr 相颗粒起到析出强化的作用从而显著改善铜合金力学性能,而且纯 Cr 相形成氧化膜后能够抑制 Cu 的氧化腐蚀进程,从而提高铜合金的抗氧化腐

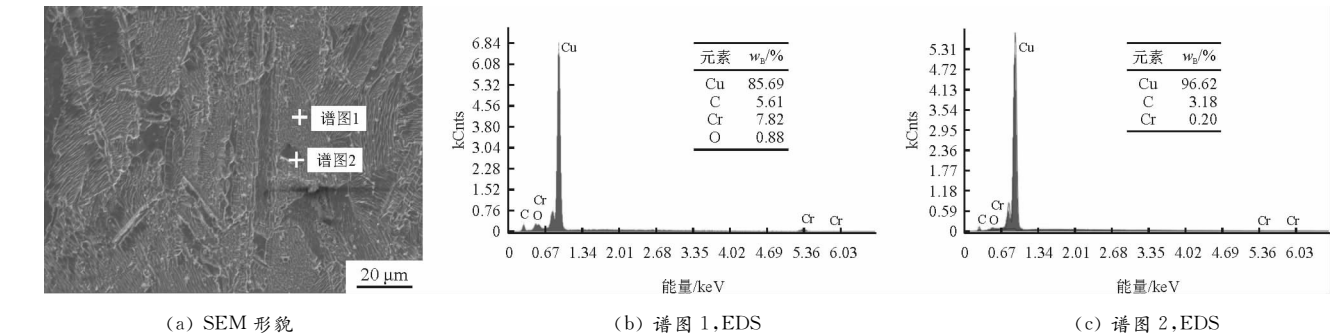


图 1 2 号合金试样的 SEM 图和 EDS 分析结果

Fig.1 SEM image and EDS results of alloy specimen 2

蚀性能。Cr 元素固溶在基体中或者以第二相形式析出,将有助于改善合金的力学性能和耐腐蚀性能。

1、4、5 和 6 号铜合金试样进行晶界腐蚀后在 SEM

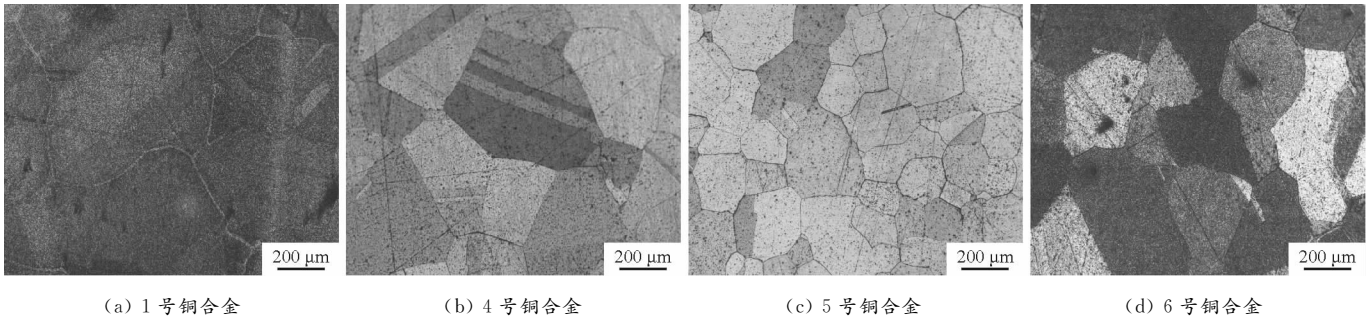


图 2 试样晶界腐蚀后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of specimens after grain boundary corrosion

细化,其中添加 Y 元素(5 号)的细化效果最明显。

2.2 合金元素对铜合金导电性能和力学性能的影响

图 3 为 1~6 号铜合金的电导率。可以看出,添加 0.12% 的 Ag 元素后,纯 Cu 和 Cu-Cr 合金的电导率均有小幅提高。而添加 0.5% 的 Cr 元素后,纯 Cu 和 Cu-Ag 合金的电导率均明显降低,降幅在 20% 左右;在 Cu-Cr-Ag 合金中添加 0.02% 的稀土元素后,合金的电导率略有提高,其中 Y 的效果更好。加入一定量的 Ag 元素可以增大合金电导率,主要原因在于 Ag 析出后均匀分布于基体中,而 Ag 的电导率略高于 Cu,因此加入 Ag 能提高合金电导率。Cr 元素以固溶和析出的形态存在均会对 Cu 晶格的一致性产生破坏,因此合金的电导率明显下降。添加微量的 Y 和 Ce 后,一部分原子能够起到净化和除杂的作用,剩余的稀土原子以第二相形态分布在晶界上从而起到细化晶粒的作用,进而改善铜合金的导电性能。本研究制备的铜合金电导率较高,且稀土元素添加量很低,因此稀土元素对电导率的改善作用不明显。

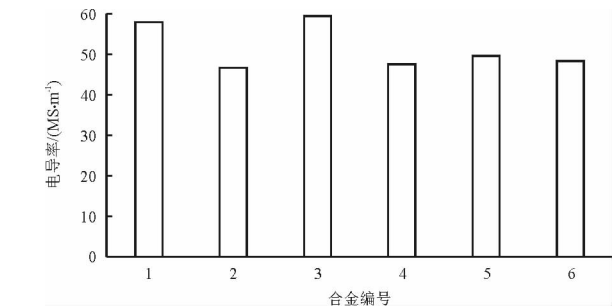


图 3 不同铜合金的电导率

Fig.3 Conductivity of various copper alloys

对 1~6 号铜合金进行抗拉强度测试,结果见图 4。可以看出,添加 0.12% 的 Ag 后,纯 Cu 和 Cu-Cr 合金的抗拉强度小幅提高,这是由于 Ag 元素的固溶强化和析出强化导致。添加 0.5% 的 Cr 后,纯 Cu 和 Cu-Ag 合金

晶粒形貌见图 2。可以看到,纯 Cu(1 号)的晶粒较为粗大,加入 Cr 和 Ag 合金后(4 号)组织有所细化,在 Cu-Cr-Ag 合金中添加稀土元素后,铜合金的组织得到明显

的抗拉强度显著提升,增幅在 20% 以上,这是由于 Cr 具有效果更好的固溶强化和析出强化作用;在 Cu-Cr-Ag 合金中添加 0.02% 的稀土元素后,Ce 的的强化作用较小,合金抗拉强度提高 4%,Y 的效果较好,合金抗拉强度提高 10%,这是由于稀土元素能够细化晶粒从而改善铜合金的力学性能,这与组织分析结果和电导率分析结果相吻合。

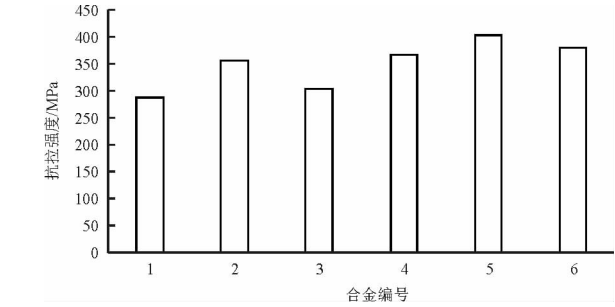


图 4 不同铜合金的抗拉强度

Fig.4 Tensile strength of various copper alloys

添加微量稀土元素 Y 后,在保证高电导率的基础上力学性能显著提高,采用该材料制备隔离开触头具备更高的强度和抗变形能力,能够延缓静触头的变形过程,从而保障接触压力,延缓接触电阻增加进度。

2.3 合金元素对铜合金耐蚀性能的影响

1~6 号铜合金的自腐蚀电位及自腐蚀电流密度见表 2。可以看出,添加合金元素后合金的自腐蚀电位变化不大,这说明添加合金元素对腐蚀倾向的影响不大;添加 0.12% 的 Ag 的合金在腐蚀过程中自腐蚀电流密度变化不大,添加 0.5%Cr 的合金自腐蚀电流密度大幅下降,继续添加稀土元素后自腐蚀电流密度继续下降,其中 Y 的效果更好,这说明加入 Cr 元素能明显减小合金的腐蚀速率,Y 通过合金纯化和晶粒细化作用也能进一步降低合金的腐蚀速率,而 Ag 和 Ce 对合金腐蚀速率的影响不明显。腐蚀速度的下降主要是由于合金元

素在合金表面形成了更稳定的氧化物,从而抑制合金表面的腐蚀过程,如 Cr 元素能在铜表面局部形成 Cr₂O₃ 保护层,阻止铜离子的向外扩散和氧原子(或氯原子)的向内扩散,进而提高合金的抗氧化腐蚀性能。

表 2 不同合金的电化学工作站试验结果

Tab.2 Test results of different alloys by electrochemical workstations

合金编号	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	-0.40	23.75
2	-0.41	12.27
3	-0.40	23.69
4	-0.40	12.13
5	-0.41	10.75
6	-0.42	11.30

对 1~6 号铜合金进行盐雾试验和接触电阻测试,结果见表 3。可以看出,添加 0.5% 的 Cr 后合金的耐腐蚀性能提高 50% 左右,添加微量 Y 后合金的耐腐蚀性能提高 16.7%,合金在腐蚀后具有更小的接触电阻。添加 0.12% 的 Ag 和微量 Ce 可提高合金耐蚀性和抑制接触电阻增加,但不明显。以上结果与电化学工作站腐蚀速率的分析结果一致。

表 3 不同合金的盐雾试验和接触电阻

Tab.3 Salt spray test and contact resistance of different alloys

合金编号	初始接触电阻/ $\mu\Omega$	腐蚀 24 h 后接触电阻/ $\mu\Omega$	腐蚀时间/h
1	13.1	27.8	≈48
2	13.3	15.8	≈72
3	13.0	27.1	≈48
4	13.3	15.3	≈72
5	13.2	14.1	≈84
6	13.3	15.3	≈72

3 结 论

(1)在纯 Cu 和铜合金中加入 0.12% 的 Ag 能够一定程度提高导电性能和力学性能。在纯 Cu 和铜合金中添加 0.5% 的 Cr 能够通过析出强化将铜合金抗拉强度提高 20%,耐蚀性能提高 50% 左右。

(2)添加微量的稀土元素后能够细化晶粒,从而进一步提高铜合金的导电性能、力学性能和耐蚀性能,其中 Y 的效果要略优于 Ce。

(3)添加稀土的 Cu-Cr-Ag 合金不仅能够满足触头产品正常的低电阻高导电工作需求,而且能满足恶劣(重污染环境)条件下的耐腐蚀和抗变形需求,是触头产品材料升级的较理想材料。

参 考 文 献

[1] 丁道振,崔博文.高压开关柜触头温度无线监测系统研究[J].机电

技术,2012(6): 99-102.

[2] 邱志斌,阮江军,黄道春,等.高压隔离开关机械故障分析及诊断技术综述[J].高压电器,2015, 51(8): 171-179.

[3] 董德勇,陈宇航,秦超,等.220 kV 隔离开关触头触指清理打磨器的研制[J].机电信息,2019(26): 28-29.

[4] ZHOU J M, ZHU D G, TANG L T, et al. Microstructure and properties of powder metallurgy Cu-1Cr-0.65Zr alloy prepared by hot pressing[J]. Vacuum, 2016, 131: 156-163.

[5] CHEN Q Y, LIANG S H, WANG F, et al. Microstructural investigation after vacuum electrical breakdown of the W-30%Cu contact material[J]. Vacuum, 2018, 149: 256-261.

[6] 顾彩香,张小磊,赵向博.铜合金腐蚀的影响因素及研究状况[J].船舶工程,2014, 36(3): 10-12.

[7] 刘晓,马利飞,李运刚.稀土钨和钼对双相不锈钢抗腐蚀性能的影响[J].材料热处理学报,2016, 37(1): 112-118.

[8] 王耀,杨正海,杨倩倩,等.时效温度和 Cr 含量对 Cu-Ag-Cr 合金性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021, 41(3): 353-358.

[9] 杨倩倩,徐宇,赵墨林,等.添加微量 Cr、Al、Sn 和 Ni 对铜合金性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2020,40(6):690-693.

[10] SHAO X H, YANG Q Q, LIU Y, et al. Research on the preparation method, microstructure and performance of hard silver plated/Cu-0.6Cr-0.02Zr alloy contact [J]. Materials Research Express, 2021, 8(2): 1-10.

[11] YANG Q Q, ZHANG C L, LIU Y, et al. Effect of the matrix material and electroplating process on the microstructure and properties of isolation switch contacts[J]. Materials Research Express, 2020, 7(10): 1-18.

(编辑:刘晨辉)

Rane 精密压铸厂被收购

近日,美国肯塔基州拉塞尔维尔,一家投资公司收购了位于肯塔基州拉塞尔维尔的 Rane 精密压铸工厂,“挽救”了 200 个工作岗位。这笔交易于今年 9 月中旬完成。早在 2016 年,总部位于印度的 Rane 集团接手了这家压铸厂,但之后一直未能实现盈利。据悉,这家名为肯塔基工业控股有限公司的投资公司,已经购买了该工厂,股权人正着手将公司重新命名为罗素维尔工程铸造有限公司。

早期的 Rockwell 工厂专门为汽车及其他行业生产铝铸件,其成立于 1956 年,作为 Rockwell 集团专门的压铸部门,该公司早期以精密压铸而闻名,于 1989 被出售。2016 年,印度 Rane 集团收购了该公司,开始了一系列所有权和名称变更。尽管在其身上投入了数百万美元,但是这家公司在 Rane 的所有权下仍难以取得成功。如果不找到新的买家,这家公司的 200 多名工人将面临失业的困局。

(摘自压铸周刊)