

# 机械活化热压制备新型Cu/Cr<sub>2</sub>Nb触头材料的组织与性能

鲁世强<sup>1</sup>, 胡春文<sup>1</sup>, 王克鲁<sup>1</sup>, 李鑫<sup>1</sup>, 肖璇<sup>1</sup>, 贺跃辉<sup>2</sup>

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 将 Cu、Cr、Nb 元素粉经 25 h 机械合金化活化处理后, 在 1000 °C 保温 1 h 的工艺下通过真空热压来制备新型 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料, 研究了不同成分 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的组织和性能。结果表明, 在机械合金化过程中未能合成出 Cr<sub>2</sub>Nb, 但在热压过程中得到了充分合成和析出, 所制备的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的组织均匀细小, Cr<sub>2</sub>Nb 相尺寸在几个微米。当 Cr<sub>2</sub>Nb 含量(质量分数)为 25%~35% 时, Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的致密度与熔渗法和热压法制备的常规 CuCr50 触头材料相当, 但前者的硬度和电导率却明显高于后者。

**关键词:** Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料; 机械合金化; 真空热压; 组织与性能

**中图分类号:** TF125.2<sup>+</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)05-0842-05

Cu/Cr 触头材料因具有分断电流能力大、耐电压强度高、电弧烧损率低等优点而在中压、特别是大功率真空开关领域获得广泛应用。但随着真空断路器向着高电压、大容量、小型化方向发展, Cu/Cr 触头材料在耐压强度、开断电流能力、抗熔焊性能等方面都不能满足现代真空灭弧室的发展要求<sup>[1,2]</sup>。国内外许多研究者曾采用合金化<sup>[3-7]</sup>、细化和改善组织<sup>[1, 8-10]</sup>以及采用新的制造工艺<sup>[11-13]</sup>等手段来提高 Cu/Cr 触头材料现有的性能水平。虽然这些方法在改善或提高 Cu/Cr 触头材料的某些性能方面有一定的效果, 但这些方法中有的往往使触头材料性能之间出现此消彼长的矛盾, 而有的方法工艺复杂、生产效率低、成本高, 因而在实际生产中很少获得应用。

根据触头材料的设计原理, 触头材料一般由高熔点的难熔组元和低熔点的导电组元(Cu 或 Ag)按适当的配比而成。为了保留 2 个组元各自的性能, 两者需以“假合金”的形式合成。由于 Cr<sub>2</sub>Nb 为拓扑密排结构, 其空间填充度很高<sup>[14,15]</sup>, 没有能容纳 Cu 原子的间隙位, 并且, Cr<sub>2</sub>Nb 通常为具 LS<sub>2</sub> 成分的线性化合物<sup>[16]</sup>, 这为 Cr<sub>2</sub>Nb 和 Cu 之间以“假合金”的形式存在奠定了基础。此外, Cr<sub>2</sub>Nb 不仅硬度、熔点高, 而且具有非常好的高温抗氧化性和室、高温强度, 非常高的蠕变抗力和优异的热腐蚀抗力<sup>[17,18]</sup>。因此, 本研究提出以 Cr<sub>2</sub>Nb 代替 Cr 来制备新型 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 真空断路器触头

材料的新思想。

## 1 实验

所用原始 Cu 粉的粒度 ≤ 74 μm, 原始 Cr、Nb 粉的粒度均 ≤ 150 μm。按 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 试样中 Cr<sub>2</sub>Nb 含量分别为 15%、25%、35%、50%、65%(质量分数, 下同)称取 Cu 粉、Cr 粉和 Nb 粉。称量后的混合粉在 QM-1SP2-CL 行星式球磨机上进行 MA 处理, 球料比为 13:1, 转速为 300 r/min, 球磨时间为 25 h。球磨介质为不锈钢圆球(大、中、小各若干)。按球料比称取球磨介质和(Cu、Cr、Nb)元素粉后装入球磨罐, 先抽真空至 0.1 Pa, 再充氩气, 并重复此过程 3 次。

将 MA 处理后的球磨粉在真空热压炉中进行热压, 热压温度为 1000 °C, 时间为 1.0 h, 压力为 50 MPa。

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪和 LEICA DM IRM 图像分析仪分别对粉末和试样进行 X 射线衍射分析和组织观察。用排水法在分析天平上测取密度并计算出材料的相对密度; 在 HVA-10 型小负荷维氏硬度计(5 kg 载荷)上测取硬度; 在 Autosigma-3000DL 涡流电导率仪上测量电导率。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 结果与分析

图 1 为 Cu-50(Cr-Nb)混合粉在 MA 前后以及在 900

收稿日期: 2008-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(50474009); 航空科学基金(05G56003); 江西省自然科学基金(0350045); 江西省材料科学与工程研究中心基金(ZX200401001)

作者简介: 鲁世强, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学材料学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-3863039, E-mail: niatlusq@126.com

℃热压 1.0 h 和 1050 ℃热压 2.5 h 热压后的 X 射线衍射图谱。从图 1 可以看出, MA 前的原始 Cu、Cr、Nb 元素粉的衍射峰尖锐(图 1a), 且 Nb 主强峰强度比 Cr 主强峰的强度要高, 而 Cu 衍射峰的强度远高于 Nb 和 Cr 的主强峰; 但经 MA 后, 3 种元素的衍射峰强度均降低, 尤其是 Cu 的衍射峰强度降低十分显著, 以至于衍射谱中只能隐约看到 3 种元素的主强峰, 并且主强峰都发生漫散和宽化, 而其它衍射峰基本消失(图 1b)。值得注意的是, 图 1b 中没有出现 Cr<sub>2</sub>Nb 的衍射峰, 这说明在 MA 过程中没有 Cr<sub>2</sub>Nb 相的合成。图 1c 和 1d 分别为 MA 粉于 900 ℃真空热压 1 h 和 1050 ℃真空热压 2.5 h 后试样的衍射图谱。从图 1c 和 1d 可以看出, 衍射谱中只有 Cu 和 Cr<sub>2</sub>Nb 相的衍射峰, 这说明在热压过程中 Cr 和 Nb 通过固相热反应合成出了 Cr<sub>2</sub>Nb 相。由于图 1c 和 1d 的衍射谱基本一致, 说明在 900 ℃的较低温度下保压 1 h 时 Cr<sub>2</sub>Nb 的合成是充分的。因此, 选用 1000 ℃保温 1 h 的热压工艺来制备不同成分的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头是可行的, 它完全可以保证 Cr<sub>2</sub>Nb 的充分合成。

图 1b 中衍射峰的宽化说明在 MA 过程中晶粒尺寸发生了细化, 点阵应变在增加; 而衍射峰强度的降低以及 Cr 的主强峰高于 Nb 和 Cu 的主强峰, 说明 Cu、Cr、Nb 发生了相互扩散溶入对方晶格点阵中形成了 Cr(Nb)、Cr(Cu)以及 Nb(Cr)、Cu(Cr)等固溶体, 并且前者的饱和度要比后者大。根据 Cr-Cu, Cr-Nb 以及 Nb-Cu 的平衡相图可知, 这些元素之间的平衡溶解度都很低, 因此, 在 MA 过程形成的这些固溶体应是非平衡的过饱和固溶体。本工作的研究表明<sup>[19]</sup>, 原始 Cu、Cr 元素粉 MA 后形成了强制过饱和固溶体, 且 Cr(Cu)比 Cu(Cr)固溶体的过饱和度要大。文献[20]也报道, 原始 Cr、Nb 元素粉经 MA 后, 也形成了强制过饱和固溶体, 且 Cr(Nb)比 Nb(Cr)固溶体的过饱和度要大。显然, 这与本研究的结果是吻合的。Cr(Nb)和 Cr(Cu)的过饱和度之所以比 Nb(Cr)和 Cu(Cr) 的过饱和度要大, 这可能是由于 Cu 和 Nb 的延性比 Cr 要好, 在 MA 过程中 Cu 和 Nb 产生的塑性变形量和晶体缺陷密度比 Cr 更大, 因此 Cu 和 Nb 的晶粒细化比 Cr 快, 晶格畸变比 Cr 严重, 导致 Cu 和 Nb 元素的扩散速度比 Cr 更大所致。

Cu、Cr、Nb 元素粉经过 25 h MA 处理后, 虽然没有合成出 Cr<sub>2</sub>Nb, 但它形成了非平衡的过饱和固溶体, 粉末晶粒得到显著细化, 使得 Cu、Cr、Nb 元素实现了原子水平的微混合, 最大限度地克服了成分偏聚<sup>[20]</sup>。同时, 在 MA 过程中引入了高密度的晶体缺陷, 如空位、位错、层错、晶粒边界、亚晶界等<sup>[21]</sup>。所有这些结构变化有利于在随后的热压过程中, 使 Cr、Nb 固相热反应中的原子扩散距离缩短, 原子扩散通道增

加以及扩散速度提高, 从而使得在 900 ℃的较低温度下热压 1 h 就充分合成出了 Cr<sub>2</sub>Nb(图 1c), 而原始 Cr、Nb 元素粉充分合成出 Cr<sub>2</sub>Nb 的固相热反应温度必须在 1200 ℃以上<sup>[20]</sup>, 这说明 MA 对 Cr<sub>2</sub>Nb 固相热反应产生的机械活化效果十分显著。

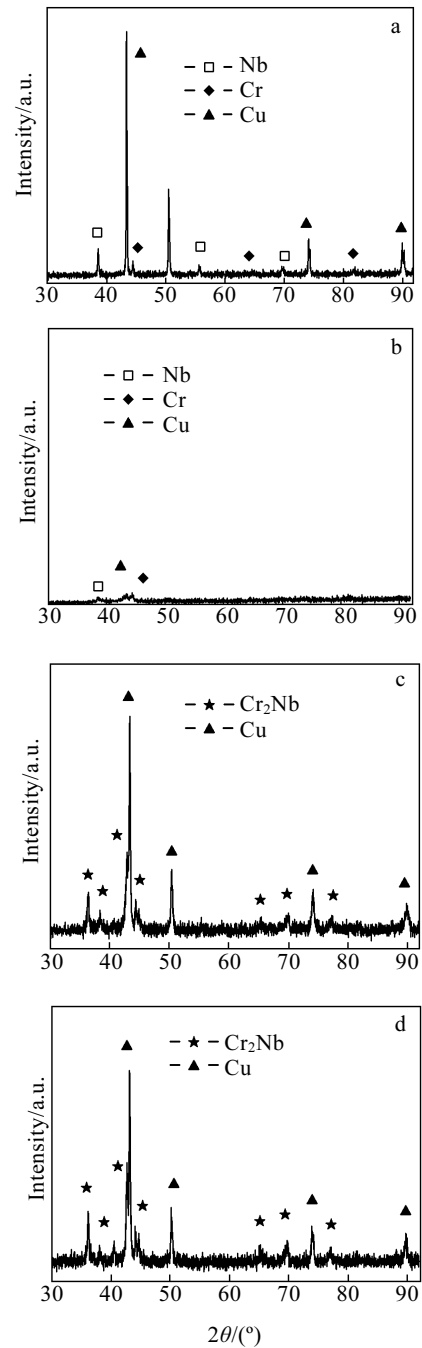


图 1 Cu-50(Cr-Nb)MA 粉及其热压试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD of Cu-50(Cr-Nb) MA powders and its hot-pressed samples: (a) MA 0 h, (b) MA 25 h, (c) simple hot-pressed at 900 ℃ for 1 h, and (d) simple hot-pressed at 1050 ℃ for 2.5 h

2.2 组织观察与分析

金相组织观察表明,通过 MA+热压工艺路线制备的各种成分的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 试样的组织均匀细小。图 2 为 Cu-65Cr<sub>2</sub>Nb 和 Cu-35Cr<sub>2</sub>Nb 2 种试样的金相照片。其中, Cr<sub>2</sub>Nb 相为亮白色,而 Cu 相为暗灰色。从图 2 可以看出,两相分布均匀, Cr<sub>2</sub>Nb 相细小、弥散地分布在 Cu 相中,并且 Cr<sub>2</sub>Nb 相的尺寸随试样中 Cr<sub>2</sub>Nb 含量的降低而减少。所有成分试样的 Cr<sub>2</sub>Nb 相的尺寸约在几个微米范围。而传统采用粉末熔渗法和混粉烧结法制备的 Cu/Cr 触头材料的 Cr 相尺寸粗大,为 70~150 μm<sup>[1]</sup>,并且第二相 Cr 颗粒的分布均匀性较差。

由于 Cu、Cr、Nb 元素粉在 MA 过程中形成了非平衡的过饱和固溶体,晶粒尺寸得到了显著细化,实现了原子水平的微混合,最大限度地克服了成分偏聚,因此,在随后的热压过程中, Cr<sub>2</sub>Nb 相便均匀地通过固相热反应合成而析出,导致最终形成的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 材料的两相分布均匀、尺寸细小。

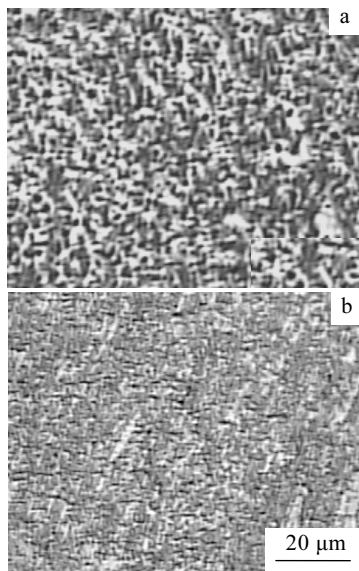


图 2 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 热压试样的金相组织

Fig.2 Optical micrograph of Cu/Cr<sub>2</sub>Nb hot-pressed simples:  
(a) Cu-65Cr<sub>2</sub>Nb and (b)Cu-35Cr<sub>2</sub>Nb

2.3 性能测试与分析

通过 MA+热压工艺路线制备的不同成分的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 试样的致密度、硬度和电导率的测试结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,随 Cr<sub>2</sub>Nb 含量的增加,试样的致密度和电导率下降,而硬度增加。

致密度是保证触头材料在开断过程中具有优越性能的前提,致密度问题在 10 kV 级断路器中反应不明显,但在更高电压、更大容量的条件下就会暴露出来,

如抗烧蚀能力下降或开断失败,耐压性能下降和导电导热性能降低等<sup>[22-24]</sup>。本工艺制备的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的相对密度在 Cr<sub>2</sub>Nb 含量不超过 50%时均大于 98.5%,几乎接近全致密。由表 1 还反映出,虽然 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 试样的致密度随 Cr<sub>2</sub>Nb 含量的增加而减小,但其硬度却增加,这说明 Cr<sub>2</sub>Nb 含量对硬度的影响要大于致密度对硬度的影响。对电导率而言,其值随 Cr<sub>2</sub>Nb 含量的降低而增大显然是合理的,因为 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 试样随 Cr<sub>2</sub>Nb 含量降低,导电的 Cu 相含量增加,并且试样的致密度也增大,这两方面的因素均会导致电导率提高。

表 1 不同成分 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 热压试样的性能

Table 1 Properties of different composition Cu/Cr<sub>2</sub>Nb hot-pressed simples

Cr <sub>2</sub> Nb content, ω/%	65	50	35	25	15
Relative density/%	95.83	98.57	98.78	99.12	99.21
Hardness, HV/MPa	3840	3410	2100	1580	1250
Conductivity/MS·m <sup>-1</sup>	7.35	15.6	25.2	29.6	37.8

为便于将本研究制备的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料与常规的 CuCr50 触头材料的性能比较,现将文献[1]报道的采用不同工艺方法制备的 CuCr50 触头材料的性能列于表 2。比较表 1 和表 2 可以看出,当 Cr<sub>2</sub>Nb 含量为 25%~35%时, Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的致密度与熔渗法和热压法制备的常规 CuCr50 触头材料相当,但前者的硬度和电导率却明显高于后者。此外,从表 1 和表 2 还可以推测出,在硬度和致密度性能不低于熔渗法和热压法制备的常规 CuCr50 触头材料的前提下, Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料中的 Cr<sub>2</sub>Nb 含量可降低到 20%~35%范围内。这说明采用高熔点、高硬度和高强度的 Cr<sub>2</sub>Nb 作为难熔组元来代替 CuCr 触头材料中的 Cr 时,在保证相同力学性能的前提下可使难熔组元含量显著降低,从而可使触头材料的导电性和导热性大大提高。

表 2 不同工艺制备的 CuCr50 材料的性能

Table 2 Properties of CuCr50 prepared by different processes

Property	Infiltration	Hot press	Electric arc melting
Relative density/%	98.27	98.02	99.90
Hardness, HV/MPa	1230	1340	1740
Conductivity/MS·m <sup>-1</sup>	19.1	17.6	17.8

### 3 结 论

1) Cu、Cr、Nb 元素粉经 25 h 机械合金化后未能合成出 Cr<sub>2</sub>Nb, 但由于机械活化效果, 使得在 900 °C 的较低温度下真空热压 1 h 的过程中通过固相热反应合成出了 Cr<sub>2</sub>Nb 化合物。

2) 通过机械活化热压制备的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的组织均匀细小, Cr<sub>2</sub>Nb 相尺寸在几个微米级; Cr<sub>2</sub>Nb 含量在 65%和 50%以下的 Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的相对密度分别在 95%和 98%以上。

3) 当 Cr<sub>2</sub>Nb 含量为 25%~35%时, Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料的致密度与熔渗法和热压法制备的常规 CuCr50 触头材料相当, 但前者的硬度和电导率却明显优于后者。

4) 在硬度和密度性能不低于熔渗法和热压法制备的 CuCr50 触头材料的前提下, Cu/Cr<sub>2</sub>Nb 触头材料中的 Cr<sub>2</sub>Nb 含量可降低至 20%~35%内。

5) 采用高熔点、高硬度和高强度的 Cr<sub>2</sub>Nb 相作为难熔组元来代替 CuCr 触头材料中的 Cr, 在保证相同力学性能的前提下可使难熔组元含量显著降低, 从而使触头材料的导电性和导热性大大提高。

#### 参考文献 References

- [1] Liang Shuhua(梁淑华), Fang Zhikan(范志康), Hu Rui(胡 锐). *Technology of Powder Metallurgy*(粉末冶金技术) [J], 2000, 18(3): 196
- [2] Xia Maoli(夏矛栗), Zhang Jishan(张济山), Zhang Yongan(张永安) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2002, 16(11): 4
- [3] Zhao Feng(赵 峰), Yang Zhimao(杨志懋), Ding Bingjun(丁秉钧). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(1): 57
- [4] Wang Yaping(王亚平), Ding Bingjun(丁秉钧), Zhou Jingen(周敬恩). *High Voltage Apparatus*(高压电器)[J], 1998(3): 13
- [5] Liang Shuhua(梁淑华), Fang Zhikang(范志康). *Technology of Powder Metallurgy* (粉末冶金技术)[J], 1999, 17(2): 1122
- [6] Zhou Wen Yuan(周文元), Lü Daming(吕大铭), Zhou Wuping(周武平). *Technology of Powder Metallurgy* (粉末冶金技术) [J], 1999, 17(1): 21
- [7] Fu Sujia(傅肃嘉), Fang Min(方 敏), Miao Guoxia(苗国霞) *et al. Electrical Engineering Alloys* (电工合金)[J], 1998, 2: 13
- [8] Jia Wei(贾 薇), Zhang Xubo(张旭波), Zhao Haitao(赵海陶) *et al. New Technology and New Process* (新技术新工艺)[J], 2003, 6: 35
- [9] Fu Sujia(傅肃嘉). *Electrical Engineering Materials* (电工材料)[J], 2003(2): 3
- [10] Ding Bingjun(丁秉钧), Ynag Zhimao(杨志懋), Wang Xiaotian(王笑天). *Electrical Engineering Alloys*(电工合金)[J], 1997(2): 20
- [11] Zhang Yongan(张永安), Liu Hongwei(刘红伟), Zhu Baohong(朱宝宏) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(8): 1372
- [12] Zhang Yongan(张永安), Xiong Baiqing(熊柏青), Liu Hongwei(刘红伟) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2003, 13(5): 1067
- [13] Chen Wenge(陈文革). *Electrical Engineering Alloys* (电工合金)[J], 1999(2): 30
- [14] Liu C T, Zhu J H, Brady M P *et al. Intermetallics*[J], 2000(8): 1119
- [15] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuhui(贺跃辉) *et al. Materials Review* (材料导报)[J], 2003, 17(1): 11
- [16] Zhu J H, Pike L M, Liu C T *et al. Acta Mater* [J], 1999, 47(7): 2003
- [17] Lee S, Liaw P K, Liu C T *et al. Mater Sci Eng*[J], 1999, A268: 184
- [18] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuhui(贺跃辉) *et al. Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2003(5): 43
- [19] Lu Shiqiang(鲁世强), Hu Chuwen(胡春文), Li Xin(李 鑫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(6): 1041
- [20] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuhui(贺跃辉) *et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (航空学报)[J], 2003, 24(6): 568
- [21] Suryanayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46: 1
- [22] Zhou Wuping(周武平). *High Voltage Apparatus* (高压电器)[J], 1997(5): 22
- [23] Zhou Wuping(周武平). *High Voltage Apparatus* (高压电器)[J], 1994(5): 12
- [24] Zhou Wuping(周武平), Lü Daming(吕大铭). *High Voltage Apparatus* (高压电器)[J], 1995(2): 35

## The Microstructures and Properties of Novel-Type Cu/Cr<sub>2</sub>Nb Contact Materials Fabricated Mechanically Activated Hot-Pressing

Lu Shiqiang<sup>1</sup>, Hu Chunwen<sup>1</sup>, Wang Kelu<sup>1</sup>, Li Xin<sup>1</sup>, Xiao Xuan<sup>1</sup>, He Yuehui<sup>2</sup>

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Using Cu, Cr, Nb elemental powders activated by mechanical alloying (MA) for 25 h, the novel-type Cu/Cr<sub>2</sub>Nb contact materials were fabricated by vacuum hot-pressing at 1000 °C for 1 h. The microstructures and the properties of Cu/Cr<sub>2</sub>Nb contact materials with different compositions were investigated. The results show that Cr<sub>2</sub>Nb phase can not be synthesized during MA, but can be fully synthesized during vacuum hot-pressing. The prepared Cu/Cr<sub>2</sub>Nb contact materials have homogeneous and fine microstructures, and Cr<sub>2</sub>Nb phase sizes fall in several micro. The relative density of Cu/Cr<sub>2</sub>Nb contact materials with 25%~35% Cr<sub>2</sub>Nb is comparable with those of CuCr50 prepared by conventional or infiltrating process, but the hardness and conductivity of the former are obviously superior to those of the latter.

**Key words:** Cu/Cr<sub>2</sub>Nb contact materials; mechanical alloying; vacuum hot-pressing; microstructures and properties

---

Biography: Lu Shiqiang, Ph.D., Professor, School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-3863039, E-mail: niatlusq@126.com