

文章编号: 1001-1455(2005)03-0251-04

爆炸烧结制备 CuCr 合金*

李晓杰, 赵 铮, 曲艳东, 陈 涛, 王占磊

(大连理工大学工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 介绍了铜铬合金的性能、应用及该材料现有的制备方法。提出了采用机械合金化制粉, 进而进行爆炸烧结和后续热扩散处理的制取铜铬合金的方法, 并初步进行了实验研究。研究结果表明, 采用上述方法可以制造出高密度、组织均匀、晶粒细化的 CuCr 合金。在 $w_{Cu} : w_{Cr} = 1 : 1$ 的条件下, 可制出密度大于 95% 理论密度、硬度 HV 大于 217 的具有纳米晶粒的 CuCr 合金, 明显优于热等静压、熔渗和电弧熔炼产品。

关键词: 爆炸力学; CuCr 合金; 爆炸烧结; 爆炸压实

中图分类号: O389

国标学科代码: 130·3599

文献标志码: A

1 引言

颗粒增强铜基复合材料属于众多金属基复合材料中的一种, 以铜为基体, 以 Cr、Al₂O₃、SiC 等具有高硬度和高熔点的微颗粒作为增强相均匀分布于铜基体中, 在保证铜基体原有的高导电、高导热优良性能的同时, 提高材料的热强度, 能在高温环境下应用。金属铬因为具有较高的硬度和较好的高温强度, 因此常被作为颗粒增强材料。铬颗粒增强铜基复合材料具有优良的导电性、高的分断电流能力、良好的抗电弧熔蚀性能和良好的抗表面熔焊能力, 是理想的中压真空开关触头材料, 现在已经逐渐取代铜钨和铜铍合金, 在真空开关中得到了广泛的应用。

铜铬两种金属的密度、熔点差异较大(见表 1), 固溶度很低(固态铬中不能溶解铜, 固态铜中可以溶解 6% 左右的铬)。通过分析铜铬二元合金相图可知, 当合金熔液由高温单相区开始冷却后, 液相中析出过饱和的铬, 低密度铬粒子在重力场作用

表 1 铜铬物性参数表

Table 1 Parameters of materials

| 材料 | 原子序数 | $\rho / (g/cm^3)$ | $T_m / ^\circ C$ | 晶格类型 |
|----|------|-------------------|------------------|------|
| Cu | 29 | 8.96 | 1 083 | 面心立方 |
| Cr | 24 | 7.19 | 1 857 | 体心立方 |

下迅速上浮, 铜铬两相分离, 产生重力偏析, 导致合金化失败, 所以无法采用常规的熔铸方法制备高铬含量的铜铬合金。因此, 目前用于真空开关的 CuCr 合金均采用较为特殊的方法制取, 例如混粉烧结法^[1]、真空熔炼法^[2]、熔渗法^[3]、自耗电极法(电弧熔炼法)^[4]、热等静压法^[5]。现有的众多方法都存在一定的问题, 无法廉价地获得高质量的块体材料。综合现有的制备技术可以发现, 制取高质量的铜铬复合材料需要从新的粉末冶金技术入手, 利用高温高压及快速冷却技术, 通过粉末来获得高致密度、高强度、组织均匀、晶粒细小的优质块体铜铬复合材料。

2 爆炸烧结

爆炸烧结技术具有瞬态高温高压及快冷的特点, 是制取优质铜铬复合材料的理想方法。爆炸烧结是利用炸药爆轰所产生的冲击波, 通过容器壁形成柱面聚合激波作用于粉末, 在 1 μ s 左右时间内完成 10~50 GPa 左右高压和近 6 000 $^\circ$ C 左右高温的加载卸载。在柱面聚合激波作用下, 粉末颗粒产生较大的塑性变性, 造成孔隙塌缩^[6]甚至形成射流^[7]。同时颗粒的摩擦能与微动能沉积于表面, 使表层局部温

* 收稿日期: 2004 07 05; 修回日期: 2004 10 13

基金项目: 国家自然科学基金项目(10172025); 辽宁省自然科学基金项目(10172025)

作者简介: 李晓杰(1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

度升高。由于冲击波加卸载的瞬时性,热量来不及传递到颗粒内部,只是在颗粒的表层产生局部熔化,之后快速冷却形成相对密度在90%以上的致密压实体。其急冷特性可以抑制晶粒的长大,有利于提高材料的强度和导电率。

爆炸压实方法统一了压实与烧结过程,但又不同于常规的高压烧结。常规高压烧结方法是利用粉末颗粒在高温高压下的体积扩散、表面扩散和晶界扩散以及处于热熔状态下的粉末颗粒的表面张力做功,使颗粒间结合,总表面积变小。其特点是颗粒变形缓慢,烧结周期长。常规高压烧结具有几个难以克服的缺点:一是因烧结时间长容易导致晶粒的长大,会使烧结体失去它原有的特性;二是烧结热膨胀系数、熔点和强度相差悬殊的材料以及高熔点材料时有一定的困难;三是粉末颗粒之间的联结强度不够,致使粉末材料固有的良好性能在产品中不能发挥它的作用。爆炸压实很好地解决了这些问题。现在包括美、日、德、英、俄、希腊等国都在大力开展粉末爆炸压实技术的研究。美国已经用这种方法生产出了飞机发动机的某些关键零件,如涡轮盘。日本已经用爆炸压实方法将Al、Cu、Fe、W、Ti等金属粉末制成管状制件,并已有专利发表。作为一种实际工程应用技术,爆炸压实的固有价值 and 潜在应用能力是不容忽视的。在爆炸加工领域,它将成为一种合成新材料的重要方法。

3 CuCr合金的爆炸烧结

采用爆炸压实方法制取铜铬复合材料,主要是通过以下程序进行的。

(1)机械合金化:将粒度为-200目、纯度为99.9%的工业电解铜粉和粒度为-200目、纯度为99%的铬粉混合。放入QM-4P行星式球磨机中进行高能球磨,球料比为10:1,转速为300 r/min,在氩气保护环境下球磨20 h。使铜铬粒子在被撞击、挤压的过程中,变形、破碎、冷焊,在细化晶粒的同时,使铬粒子进入到铜粒子中,被铜粒子包围,产生非平衡合金相,形成过饱和固溶体。图1为粉末经过5、10、15、20 h球磨后的X衍射图谱。可见,随着球磨时间的增加,粉末衍射峰逐渐宽化,粉末的晶粒度逐渐减小。由谢乐公式可以计算出球磨20 h后,Cu的晶粒度为92.72 nm,Cr的晶粒度为70.54 nm。

(2)爆炸烧结:将球磨后的混合粉末依照球磨时间的不同,分四层装入直径20 mm的钢筒中,略微压实后,达到理论密度的50%。外层用RDX炸药包裹(见图2),药粉比为7:1。炸药从顶端引爆后,产生自上而下以5026 m/s的速度传播的柱面聚合激波,压力可以达到6.77 GPa。粉末间剧烈碰撞、挤压、摩擦,包裹着铬粒子的铜颗粒表面熔化焊接在一起,形成了致密的铜铬复合材料。

(3)后续扩散烧结:将爆炸烧结后的试件再次进行800 °C的固相烧结,时间为1 h。进一步提高压实体的密度。由于烧结温度低,时间短,能够有效抑制晶粒的长大,保持材料的良好性能。

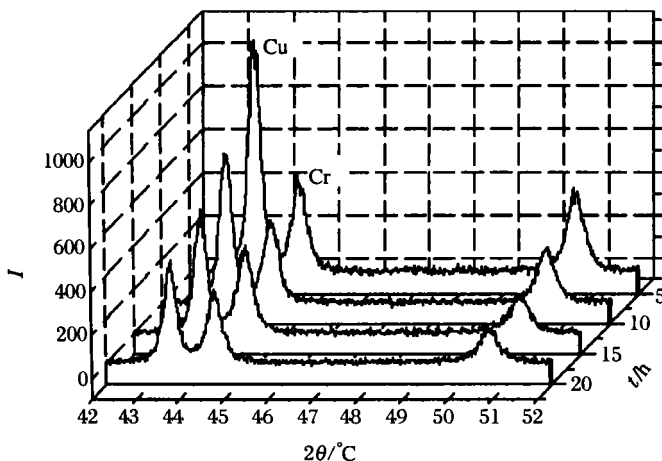


图1 CuCr粉末球磨5、10、15、20 h的X衍射曲线

Fig. 1 XRD curves of the CuCr powders' grinded for 5,10,15,20 hours

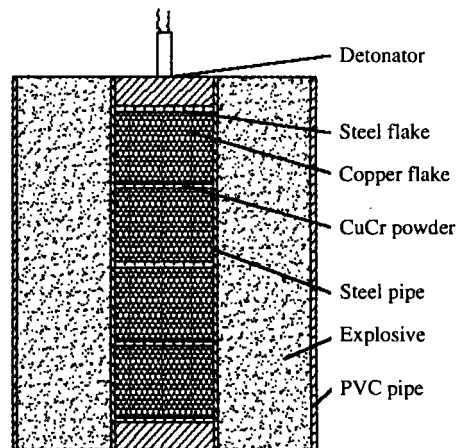


图2 爆炸烧结装置

Fig. 2 Explosive sintering set

将采用上述流程制备的 CuCr 合金车去外层的钢管可得到外观优良的块体材料(见图 3)。将其切割为 4 个试样,进行显微观察(见图 4),可见其材料组织较为均匀。分别测出四个试样的密度硬度值(见表 2),可以看出随球磨时间的增加,合金的密度和硬度逐渐提高。球磨 20 h 的爆炸烧结 CuCr 块体材料的密度为 7.731 g/cm^3 ,是理论密度的 96.9%,其维氏硬度 HV 为 217。而热等静压法制取的 CuCr 的布氏硬度 HB 仅为 $115^{[8]}$,熔渗法制取的 CuCr 的硬度 HV 为 140,电弧熔炼法制取的 CuCr 的硬度 HV 为 180^9 ,可见爆炸烧结可以获得更高硬度的合金。

采用爆炸烧结方法制取铬颗粒增强铜基复合材料是在这一领域的全新探索,目前还存在着一些问题,比如铬粒径大小对压实效果的影响、氧化程度对材料密度和性能的影响程度、预烧结时间对烧结效果的影响等等,均尚有待于进一步的探讨和深入研究。

4 结 论

采用机械合金化制粉、脱氧、爆炸压实和后续热扩散处理的方法制取铜铬合金的初步研究表明,在 $w_{Cu} : w_{Cr} = 1 : 1$ 的条件时,经爆炸烧结后的 CuCr 合金制件其密度可达理论密度的 95% 以上,硬度 HV 为 217,其硬度远高于热等静压和熔渗制品。同时,由于爆炸烧结方法具有设备简单、操作方便、成本低廉的特点,更重要的是如果进一步深入研究爆炸压实技术、脱氧方法、热扩散烧结工艺,有可能获得接近理论密度的制件,制备出具有良好高温性能和机械强度的致密块体铜基复合材料,可以直接满足工业需要。因此,爆炸压实方法在制备 CuCr 合金以及其他颗粒、晶须类材料增强铜基合金上,将具有极大的潜力。

参考文献:

[1] 许克强,傅肃嘉.铜铬真空触头的烧结法制造工艺[J].电工材料,2002,4:3-7.
 XU Ke qiang, FU Su jia. The P/M sintering manufacture process of CuCr contact material[J]. Electric Material, 2002, 4: 3 - 7.
 [2] 马凤仓,倪锋,杨涤心.高铬含量铜铬合金的真空熔炼[J].材料开发与应用,2003,18(1):8-11.
 MA Feng cang, NI Feng, YANG Di xin. Vacuum melting of high chromium CuCr alloy[J]. Development and Ap

表 2 试样密度硬度表

Table 2 Properties of specimens

| 球磨时间 /h | $\rho /(\text{g}/\text{cm}^3)$ | HV |
|---------|--------------------------------|-----|
| 5 | 7.424 | 128 |
| 10 | 7.469 | 178 |
| 15 | 7.655 | 197 |
| 20 | 7.695 | 217 |

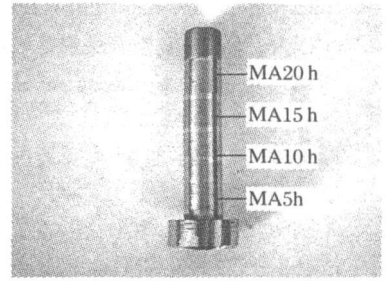


图 3 除去钢管后的 CuCr 合金
 Fig. 3 CuCr alloy without steel pipe

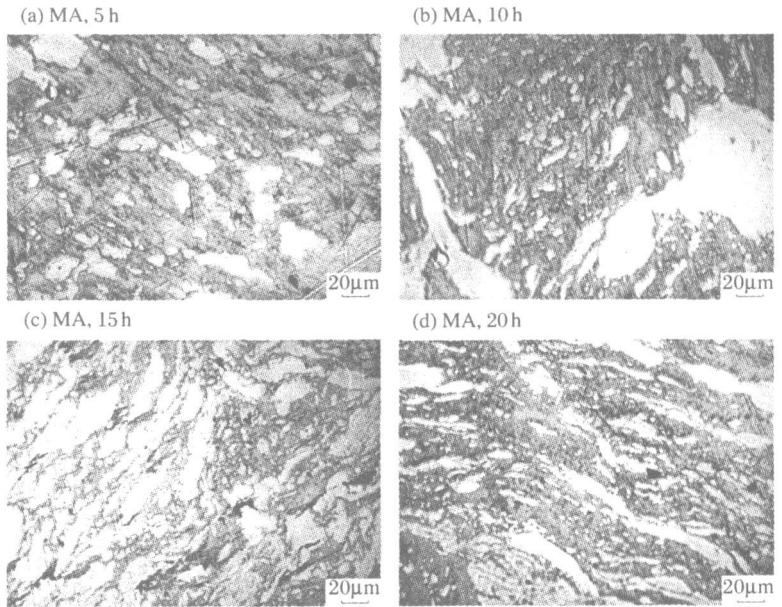


图 4 爆炸烧结 CrCu 合金的金相照片

Fig. 4 The micro structure of CuCr alloy produced by explosive sintering

lication of Materials, 2003, 18(1): 8 – 11.

- [3] 洗爱平. 大功率真空开关铜铬触头材料[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 731 – 740.
XIAN Ai ping. CuCr contact materials for high power vacuum interrupters[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(5): 731 – 740.
- [4] 梁淑华, 范志康, 胡锐. 电弧熔炼法制造 CuCr 触头材料的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2004, 4(25): 25 – 27.
LIANG Shu hua, FAN Zhi kang, HU Rui. Microstructure and properties of CuCr series pseudobinary alloy by arc melting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004, 4(25): 25 – 27.
- [5] 吕大铭, 凌贤野, 周武平. 用热等静压制取铜铬系真空触头材料[J]. 粉末冶金工业, 1997, 7(1): 17 – 22.
LÜ Da ming, LING Xian ye, ZHOU Wu ping. Preparation of vacuum contact material for Cu Cr system by use of hip process[J]. Powder Metallurgy Industry, 1997, 7(1): 17 – 22.
- [6] Meyers M A, Benson D J, Olevsky A. Shock consolidation microstructurally based analysis and computational modeling[J]. Acta mater, 1999, 47: 2089 – 2108.
- [7] 张德良. 粉末材料爆炸压实数值模拟[J]. 力学进展, 1994, 24: 37 – 56.
ZHANG De liang. Numerical simulation of powder materials' explosive compaction[J]. Advances in Mechanics, 1994, 24: 37 – 56.
- [8] 傅肃嘉, 苗国霞, 陶应启. 铜铬触头材料再结晶过程的研究[J]. 电工合金, 1996, 4: 35 – 38.
FU Su jia, MIAO Guo xia, TAO Ying qi. Studies on the process of re crystal of CuCr contact material[J]. Electric Alloy, 1996, 4: 35 – 38.
- [9] 梁淑华, 范志康. 电弧熔炼法制造 CuCr 系触头材料的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2000, 4: 25 – 27.
LIANG Shu hua, FAN Zhi kang, HU Rui. Microstructure and properties of CuCr series pseudobinary alloy by arc melting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004, 4(25): 25 – 27.

Producing CuCr alloy by explosive sintering

LI Xiaø jie, ZHAO Zheng^{*}, QU Yan dong, CHEN Tao, WANG Zhan lei
(*The State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology,
Dalian 116023, Liaoning, China*)

Abstract: This paper introduces the performance, applications and existing producing methods of CuCr alloy. The method making powder by mechanical alloying is brought forward. Getting CuCr alloy by explosive sintering and thermal diffusion disposal are studied some primary experiments were done. The results show that CuCr alloy with high density, even structure, thinning crystalloid are obtained. On condition of Cu : Cr = 50 : 50, CuCr alloy with nanometer crystalloid, density > 95% TD, rigidity > 217HV can be obtained which obviously exceeds the production by hot isostatic pressing, infiltration and arc melting.

Key words: mechanics of explosion; CuCr alloy; explosive sinter; explosive consolidation

* Corresponding author: ZHAO Zheng

E mail address: zhaozheng999@163.com

Telephone: 0411 83061045