

工艺因素及添加元素 对Cr-Cu合金烧结的影响

吕大铭 凌贤野 唐安清 牟科强

(北京钢铁研究总院)

[摘要] 研究了Cr—Cu合金烧结时,烧结气氛、烧结温度、铬粉粒度及压制压力等工艺因素和添加元素(Fe或Co)对烧结过程的影响。结果表明:真空烧结试样的密度高于纯氢烧结的试样,真空烧结具有明显的脱氮效果。添加元素Fe或Co在两种情况下均可提高Cr—Cu合金的烧结密度。探讨了产生上述影响的机理。并用金相显微镜观察了Cr—Cu合金的组织结构。

一、前言

七十年代后期, Cr—Cu合金开始作为真空触头在大功率真空断路器中应用,并很快得到发展,在一些先进国家大量生产。但其制取工艺还仅限于有关公司的专利范围^[1-4]。

Cr—Cu合金可以用溶渗法或混粉烧结法生产。然而,铬的某些特性以及铬与铜之间的相互作用对其制取工艺的影响却相当大。如:铬与氧、氮、碳等间隙元素的高亲和力使得制取气体含量低的合金变得困难;铬的氧化膜对烧结致密化和熔渗完善性的不良影响;铬在熔融铜中较高的溶解度对熔渗坯块的浸蚀作用等等。因此,必须对每一个工艺及其操作环节进行深入研究并采取相应措施。本文从烧结密度及脱气效果研究并讨论了工艺因素(烧结气氛、烧结温度、铬粉粒度、压制压力等)及添加元素(铁和钴)对Cr—Cu合金烧结的影响。

二、试验方法

1. 原料粉末及试验合金

表1给出了试验所用原料粉末的粒度和气体含量。表2是本文所进行试验的合金组成及其理论密度值,所用的铬粉是Cr-2。

表1 原料粉末的粒度与气体含量

金属粉末	Cr-1	Cr-2	Cr-3	Cu	Fe	Co
粒度 目	-100	-200	-300	-270	-270	-270
O %	0.08	0.26	0.79	0.22	0.88	1.66
N ₂ %	0.11	0.46	0.13	0.0011	0.026	0.005

表2 试验合金的组成及其理论密度

合金 编号	合金组成 %						理论 密度 g/cm ³
	Cr ⁰	Cu	Fe	Co	O ₂	N ₂	
1*	50	50			0.24	0.24	7.98
2*	47.5	47.5	5		0.27	0.22	7.98
3*	45	45	10		0.31	0.21	7.97
4*	42.5	42.5	15		0.34	0.20	7.97
5*	45	45	5	5	0.34	0.21	8.02
6*	45	45		10	0.38	0.21	8.06

• Cr系Cr-2粉

2. 试验条件

烧结气氛采用纯氢(钯管净化)和真空($<2 \times 10^{-4}$ mmHg)两种。试验温度范围为1050—1250℃,个别试验为950℃。

合金成分以Cr:Cu=1:1为基本成分,添加5—15%的铁或(和)钴。混合粉末按配比

混匀后用等静压机压成Φ15mm的棒料，然后切断为长20mm的试样进行烧结试验。

除主要进行烧结气氛、烧结温度和添加元素对Cr-Cu合金烧结影响的研究外，并进行铬粉粒度(100目到300目)、压制压力(147×10^6 和 196×10^6 N/m²)及复合烧结制度的试验。

3. 烧结试样的测定

用排水法测定烧结后试样的密度并用合金的理论密度计算相对烧结密度；用气体分析装置测定烧结后试样的氧、氮含量，通过计算分析烧结过程的去气效果；用金相观察Cr-Cu合金的烧结及加工后合金的显微组织。

对于温度高于1250℃真空烧结的试验，称量烧结前后试样的重量，以求出烧结过程中物料的损失。

表3

Cr-Cu合金的烧结试验结果

合 金 编 号	烧结制度	纯 氢 烧 结						真 空 烧 结					
		1050℃ 2h		1150℃ 2h		1220℃ 2h		1050℃ 2h		1150℃ 2h		1250℃ 2h	
		g/cm ³	相对密度 %										
1*		6.09	76.3	6.45	80.8	6.33	79.3	6.53	81.8	6.67	83.6	6.48	81.2 35.4
2*		5.80	72.8	6.62	83.1	6.72	84.3	6.42	80.5	6.75	84.6	6.24	78.2 42.6
3*		5.81	72.8	6.68	83.7	6.70	84.0	6.68	83.8	6.82	85.6	7.09	89.0 29.8
4*		6.04	75.8	6.72	84.3	6.84	85.8	6.37	79.9	6.92	86.8	7.39	92.7 26.8
5*		6.10	76.1	6.79	84.7	6.97	86.9	6.70	83.5	7.00	87.3	7.36	91.8 31.9
6*		5.91	73.3	7.08	87.6	7.22	89.6	6.83	84.7	7.14	88.6	6.92	85.9 46.3

烧结试样的密度在一定温度区间内随烧结温度的提高而提高，符合于烧结的一般规律。由于熔融的铜对铬的溶解作用，因此反映在纯氢烧结时，当烧结温度从1050℃(低于铜的熔点1083℃)提高到1150℃(高于铜熔点)，烧结密度提高较大，而继续升高烧结温度的影响就较小。真空烧结的试样具有较纯氢烧结的试样为高的烧结密度，当温度高于1250℃真空烧结时，某些试样的密度重新降低并伴随较大的失重。这与金属铬在高温下具有较高的蒸汽压有关。在真空烧结的情况下，铬的蒸汽和凝聚过程促进了Cr-Cu合金的烧结致密化，因此提高了真空烧结试样的密度。但是随着温度的提高铬的

三、试验结果和讨论

1. 烧结气氛对合金烧结密度的影响

表3给出在纯氢和真空中不同温度下烧结的Cr-Cu合金试样的密度和相对密度。结果表明：①无论是纯氢烧结，还是真空烧结，Cr-Cu合金的烧结密度在试验温度范围内基本上随烧结温度的提高而提高；②在纯氢中烧结时，从1050℃提高到1150℃时，烧结密度提高较大，而从1150℃提高到1220℃时，密度的提高显著变缓；③在真空烧结时，当烧结温度从1150℃提高到1250℃时，某些试样的烧结密度反而降低，同时可看到较大的物料损失；④在相同的烧结温度下，真空烧结的Cr-Cu合金试样比纯氢烧结的试样相对密度高。

2. 添加元素对Cr-Cu合金烧结密度的影响

从表3可明显看出添加元素对Cr-Cu烧结致密化的影响。

对于纯氢烧结，当烧结温度为1050℃时，元素添加没有明显影响。但烧结温度超过铜的熔点时，添加元素对试样烧结密度的提高就很明显，而且还可以看到：烧结密度随元素添加

挥发增强，到一定条件下严重破坏蒸发和凝聚的平衡，从而造成物料的大量烧损，并可能使烧结密度重新降低。因此，对于真空烧结，既希望达到尽可能高的烧结密度，又要防止过量的材料烧损，烧结制度(温度、时间等)必须严格控制。

量的增加而提高, 以及钴的作用比铁更为明显的情况。

在真空烧结时, 也可以看到同样的现象, 具有添加元素的合金烧结密度高于不添加的合金, 添加量增加和利用钴代替铁时, 致密化的效果更好, 而且可以看到, 即使在1050℃时也开始有所反映。

添加铁或钴可以提高Cr-Cu合金的烧结密度说明了烧结过程中产生的合金化对烧结致密化的促进作用。由于铁或钴都可以与铬形成稳定的固溶体, 从而降低铬的熔点, 减弱铬表面氧化膜对烧结的阻碍作用, 促进烧结。同时, 铁和钴在铜的熔点以上时, 在熔融铜中也有相当大的溶解度, 对烧结有利。因此,

随着烧结温度的提高, 特别是当烧结温度超过铜的熔点时, 合金的烧结密度明显提高。

同时, 作为添加元素的铁和钴, 在许多性质上与铬相似, 因此可以作为触头合金的高熔点成分, 部分代替铬而不影响Cr-Cu合金作为真空触头的性能。

3. 烧结过程的脱气作用

表4是在1150℃, 2小时在纯氢和真空中烧结的Cr-Cu合金烧结前后试样的氧、氮含量。从表4可以看出, 纯氢烧结和真空烧结均表现出一定的脱气效果。从脱氧来说, 氢气烧结的效果较真空烧结的稍好; 从脱氮来看, 真空烧结的效果十分突出。

表4

烧结脱气效果

气体 含量	O ₂ %			N ₂ %		
	烧结前	纯氢烧结	真空烧结	烧结前	纯氢烧结	真空烧结
1*	0.24	0.17	0.20	0.24	0.19	0.14
2*	0.27	0.20	0.22	0.22	0.17	0.07
3*	0.31	0.24	0.27	0.21	0.19	0.05
4*	0.34	0.27	0.29	0.20	0.17	0.045
5*	0.34	0.20	0.25	0.21	0.17	0.04
6*	0.38	0.16	0.24	0.20	0.16	0.07

当添加元素时, 在氢气烧结时, 铁的添加对脱氧、脱氮均无明显变化, 但钴的添加对脱氧有一定的改善。而在真空烧结时, 加铁或加钴均明显地增强脱氮效果, 加入元素的合金试样烧结后的含氮量降低70—80%, 并且相当于未加元素合金的30—50%。

可以认为, 烧结过程的脱气作用包括: ①脱除吸附气体。真空烧结时的脱氧和纯氢烧结时的脱氮主要反映了这一作用。它的特点是脱气量较小而且比较固定; ②还原脱氧。纯氢烧结时比真空烧结时氧含量的降低较多说明了纯氢对氧化物的还原作用, 而且这种作用由于添加钴有增强效应; ③真空分解。真空烧结时合金中氮的高脱除率反映了铬的氮化在高温真空

下的不稳定性, 氮通过分解而逸出。添加铁或钴可以使试样氮含量进一步降低, 说明铁或钴的合金化可以促进铬的氮化物分解。

4. 铬粉粒度、压制压力及复合烧结制度对Cr-Cu合金烧结的影响

表5给出了不同铬粉粒度、不同压制压力以及复合烧结制度对Cr-Cu合金烧结的影响。可明显看出: ①细铬粉(Cr-3)具有高得多的烧结密度。对于1*合金, 其相对烧结密度均高于80%, 而3*合金均高达90%以上。但必须指出, 铬粉愈细, 其氧含量愈高(参见表1), 从而必然增大Cr-Cu合金的氧含量, 这对真空触头合金来说是不希望的。因此, 铬粉的粒度需适当选择; ②压制压力的提高(从147×10⁶

N/m^2 提高到 $196 \times 10^6 N/m^2$) 有利于合金烧结密度的提高, 在 $196 \times 10^6 N/m^2$ 压力下压制较粗的铬粉 (Cr-1), 其合金的烧结密度可以达到与较细的铬粉 (Cr-2) 在 $147 \times 10^6 N/m^2$ 压力下压制的合金相近的烧结密度; ③所有相同烧结条件下的合金, 添加元素试样的烧结密度均高于未添加元素的合金, 从而再一次证实添加合

金元素对烧结致密化的有利作用; ④采用复合烧结制度, 对于合金的烧结密度看不出明显的规律性变化。但从最高可以达到 96% 的相对烧结密度看来, 通过添加元素, 选择合适的烧结制度以及其他工艺条件, 通过用混粉烧结的方法 (不需进行后加工) 直接制取接近全密度的 Cr-Cu 真空触头是可能的。

表5

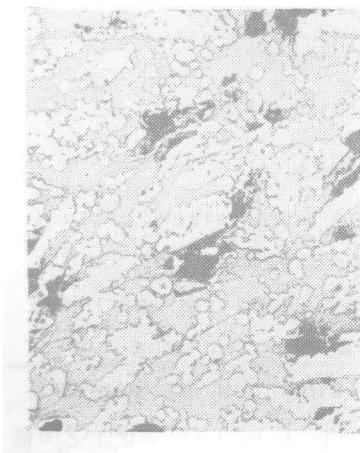
铬粉粒度、压制压力和烧结制度对 Cr-Cu 合金烧结的影响

铬粉粒度 目	合金 编号	压制 压力 $\times 10^6$ N	H ₂ 950°C 2h		V 1050°C 2h		H ₂ 950°C 2h		V 1050°C 2h		H ₂ 950°C 2h		V1050°C 2h	
			密度 g/cm ³	相对密 度 %	密度 g/cm ³	相对密 度 %	密度 g/cm ³	相对密 度 %	密度 g/cm ³	相对密 度 %	密度 g/cm ³	相对密 度 %	密度 g/cm ³	相对密 度 %
			1*	196	6.33	79.3	6.09	76.3	6.32	79.2	5.94	74.4	6.58	82.5
Cr-1 -100	1*	196												
	3*		7.03	88.2	6.71	84.2	6.93	87.0	7.10	89.1	7.21	90.5	7.65	96.0
Cr-2 -200	1*	147	5.93	74.3	6.17	77.3	6.11	76.6	6.77	84.8	6.54	82.0	—	—
	3*		6.29	78.9	6.72	84.3	6.55	82.2	7.47	93.7	7.05	88.5	—	—
Cr-3 -300	1*	147	6.82	85.5	6.55	82.1	6.64	83.2	7.21	90.4	7.13	89.3	—	—
	3*		7.29	91.5	7.19	90.2	7.27	91.2	7.47	93.7	7.27	91.2	—	—

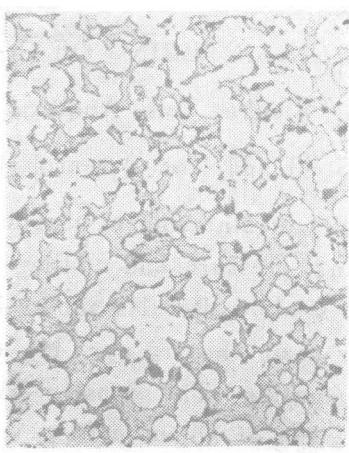
5. Cr-Cu 合金的显微组织

Cr-Cu 合金是两相组织 (Cr 相与 Cu 相) 的材料。从显微组织来说, 烧结气氛 (纯氢或真空) 对合金的组织结构应不产生影响。但是, 烧结温度则对组织有较大的影响。当烧结温度低于铜的熔点时, 由于不发生铬在熔融铜

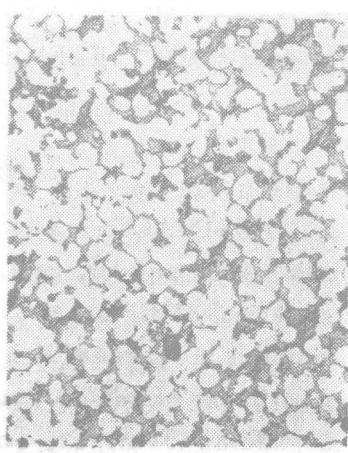
中的溶解作用, 铬的颗粒形状不发生变化, 仍保持原始的不规则形状 (如图1A)。但当烧结温度超过铜的熔点时, 熔融铜对铬的溶解作用不断增大, 铬颗粒的形状发生改变, 边界变为光滑并球化。此外, 随着烧结温度的提高, 烧结密度增大, 孔隙的大小、形状及所占



a 1050°C 烧结 1* 合金



b 1250°C 烧结 1* 合金



c 1250°C 烧结 3* 合金

图1 烧结合金的金相照片

的体积也大大改变。图1B即为1250℃烧结的Cr-Cu合金的组织照片。

添加铁、钴，由于它们的性质以及与铜的作用均与铬相似，因此，不改变合金两相组织的特点。但从图1c 1250℃烧结的3*合金的组织看，其颗粒的球化作用更为显著，说明当烧结温度超过铜的熔点时，合金化的作用明显加强。图2是烧结的2*合金经进一步热加工后的金相照片。可以看出合金中的孔隙已基本消除。

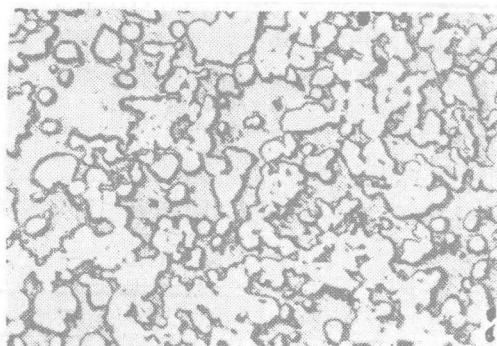


图2烧结并经加工致密化后的2*合金金相照片×100

四、结语

1. 在Cr-Cu合金烧结时，真空烧结可以得到较纯氢烧结更高的烧结密度。但是，高温真空烧结时将出现严重的物料烧损并引起烧结密

度的重新降低。

2. 在Cr-Cu合金烧结时，不论纯氢烧结还是真空烧结，添加铁或钴可以明显提高Cr-Cu合金的烧结密度，其中钴的作用较铁更大。

3. 在一定范围内，增大压制压力和采用细铬粉对提高合金的烧结密度有利。但必须注意采用细铬粉将造成Cr-Cu合金氧含量的增高。

4. 真空烧结具有明显的脱氮效果，而纯氢烧结的脱氧作用较真空烧结时稍好。

5. 纯氢烧结时，添加铁对Cr-Cu合金的脱气无明显的作用，添加钴在脱氧上有些改进。真空烧结时，添加铁或钴均对脱氮有进一步的增强效果。

6. 烧结的Cr-Cu合金经进一步热加工后可以制得接近理论密度的真空触头合金。目前，用它装成的真空断路器已通过10kV、25kA容量的全部试验。

参考文献

- [1]美国专利 USP 3960554 1976
- [2]英国专利 GBP 1567396 1977
- [3]西德专利 DEP 2922075 1979
- [4]日本专利 昭53—146904 1978

THE EFFECTS OF PROCESSING FACTORS AND ADDING ELEMENTS ON SINTERING OF Cr-Cu ALLOY

Lu Daming, Ling Xianye, Tang Anqing and Mu Keqiang

(Central Steel and Iron Research Institute)

ABSTRACT The effects of sintering atmosphere and temperature, particle size of Cr powder, compacting pressure and adding elements (Fe or Co) on the sintering of Cr-Cu alloy are studied. Results show that the density of specimens sintered in vacuum is higher than that in pure H₂ and vacuum sintering has a significant effect on denitrogenation. The density Cr-Cu alloy can be increased by adding Fe or Co. The reason of above effects is discussed and the microstructure of Cr-Cu alloy is studied.