

## 微量 Zr 对 Cu-Ag 合金磨损行为的影响\*

刘平<sup>1</sup> 贾淑果<sup>2</sup> 郑茂盛<sup>2</sup> 任凤章<sup>1</sup>

1. 河南科技大学材料学院 洛阳 471039

2. 西安交通大学材料学院 西安 710049

**摘要** 采用真空熔炼的方法制备了 Cu-Ag-Zr 合金,研究了微量 Zr 对 Cu-Ag 合金磨损行为的影响,探讨了合金的磨损机理.结果表明:Cu-Ag 合金的磨损率随着 Zr 含量的增加明显减小,随着受电电流和滑动距离的增大逐渐增大.粘着磨损、磨粒磨损和电侵蚀磨损是主要的磨损机制.微量 Zr 的加入使合金中形成弥散细小的析出相,使其磨损性能明显优于 Cu-Ag 合金.

**关键词** 金属材料,接触线,Cu-Ag-Zr 合金,电流,滑动磨损

**分类号** TG135, TG146

**文章编号** 1005-3093(2006)01-0109-04

### Effects of trace Zr on the wear behavior of Cu-Ag alloy

LIU Ping<sup>1\*\*</sup> JIA Shuguo<sup>2</sup> ZHENG Maosheng<sup>2</sup> REN Fengzhang<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, He'nan University of Science and Technology, Luoyang 471039

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

\* Supported by National High Technology Research and Development Program of China No.2002AA331110.

Manuscript received December 29, 2004; in revised form June 24, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0379)64229405, E-mail:jiashuguo96@sohu.com

**ABSTRACT** Cu-Ag-Zr alloys are produced by means of a vacuum induction furnace. The effect of Zr addition on the wear behavior of Cu-Ag alloy and the wear mechanism had been investigated using wear property tests, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrum (EDS) and transmission electron microscopy. The results show that the wear rate of Cu-Ag alloy decreases with the increase of Zr content, the wear rate of the material increases with the increase of sliding distance and electrical current. Adhesive wear, abrasive wear and electrical erosion are the dominant mechanisms during the electrical sliding processes. Compared with the Cu-Ag alloy, the Cu-Ag-Zr alloy wire has much better wear resistance, which was caused by dispersed fine precipitates.

**KEY WORDS** metallic materials, contact wire, Cu-Ag-Zr alloy, electrical current, sliding wear

铜合金具有优良的导电和导热等特性,有广泛的应用<sup>[1~5]</sup>.随着工业技术的发展,对铜合金的性能提出了更高要求.例如,高速电气化铁路用接触导线必须具有高电导率和高机械强度,以及较好的耐磨、耐蚀性能和较高的再结晶温度<sup>[5~8]</sup>.目前工业上所用的铜合金大都不能同时具有高强度与高导电率,如国内外普遍使用的 Cu-Ag 合金电导率为 96% IACS 以上,强度只有 350 MPa 左右. Cu-Ag-Zr 合金由于 Zr 的显著析出强化作用而同时具有高强度和高导电率<sup>[5]</sup>.本文研究 Zr 含量对 Cu-Ag-Zr 接触

线材磨损行为的影响.

#### 1 实验方法

材料的制备和性能测试方法见文献 [6]. 采用 Cu-0.1Ag、Cu-0.1Ag-0.1Zr 和 Cu-0.1Ag-0.2Zr 合金进行磨损试验的研究. 试验用合金为圆形截面,直径为 7 mm,表面粗糙度为  $R_{\max}10 \mu\text{m}$ . 实验用合金的性能列于表 1.

在自制的磨损试验机上进行电滑动摩擦磨损试验(图 1). 环形合金导线安装在一直径为 300 mm 的圆盘上,圆盘两端各有一块滑板分别由弹簧提供的弹力压靠在导线上;曲柄连杆机构带动滑板以 1 Hz 的频率在 30 mm 的摆幅内做横向往复移动. 直流电由滑板流向导线再流向另一块滑板. 试验所采用的滑板是我国铁路上使用的铜基粉末冶金滑板(硬度为 HRB90),其化学成分(质量分数)为 16.77% Fe,

\* 国家高技术研究发展计划 2002AA331110 和河南省杰出人才创新基金 0521001200 资助项目.

2004 年 12 月 29 日收到初稿;2005 年 6 月 24 日收到修改稿.

本文联系人:刘平,教授

表 1 实验用合金导线的性能

Table 1 Properties of contact wire materials

Alloy	Tensile strength/MPa	Conductivity/% IACS	Soften temperature/°C
Cu-0.1Ag	403	98.70	350
Cu-0.1Ag-0.1Zr	515	93.01	500
Cu-0.1Ag-0.2Zr	570	85.18	550

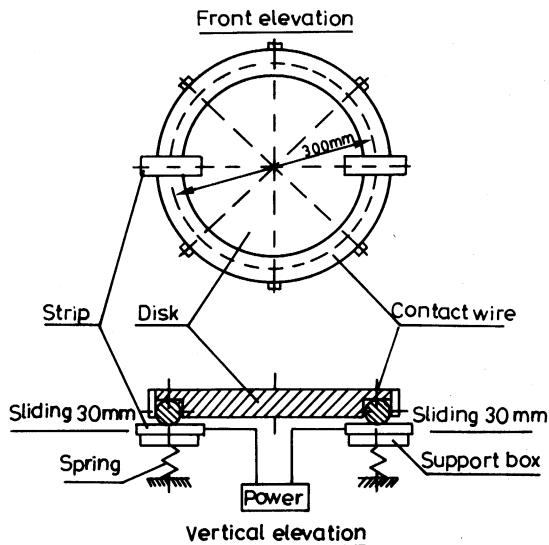


图 1 磨损试验装置

Fig.1 Schematic of the wear test apparatus composition

0.7% C, 4.62% Sn, 2.01% Ni, 1.58% Pb, 5.96% Zn, 余量为 Cu. 滑板在滑动方向上的尺寸为长 30 mm, 厚度 10 mm 和宽度 60 mm. 实验电流分别为 15 A、30 A 和 50 A, 工作电压低于 6 V, 转盘以 300 r/min 的速度转动 (相应的线速度约为 5 m/s), 加载压力为 45 N. 合金导线的磨损率用滑板与导线对磨一次时单位长度的磨损量表征, 单位为  $\text{mm}^3/\text{m}$ .

## 2 结果和讨论

### 2.1 电流和滑行距离对磨损性能的影响

从图 2 可以看出, 磨损率随着受电电流的增大而增大, 电流为 50 A 时的磨损率几乎是受电时的两倍. 随着 Zr 含量的增大, 合金线材的耐磨性有明显的提高. 同时, 随着 Zr 含量的增加, 磨损率随着受电电流的变化相对变小, 如 Cu-0.1Ag-0.2Zr 合金的磨损率由没有电流时的  $2.99 \times 10^{-3} \text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$  增大到电流为 50 A 时的  $4.12 \times 10^{-3} \text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ , 而 Cu-0.1Ag 合金的磨损率由  $5.96 \times 10^{-3} \text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$  增大到  $12.63 \times 10^{-3} \text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ .

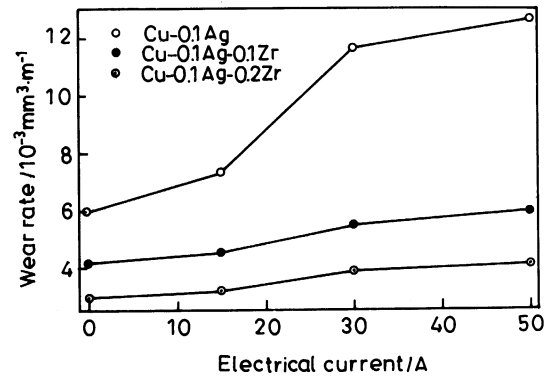


图 2 不同 Zr 含量的 Cu-Ag-Zr 系合金的磨损率与受电电流的关系

Fig.2 Variation of the wear rate with the electrical current for Cu-Ag-Zr alloys

接触导线的磨损率主要与温度和接触压力有关<sup>[9]</sup>. 在电流的作用下, 磨损表面产生的热量主要有摩擦热、接触电阻产生的焦耳热以及电弧热. 其中摩擦热与接触压力有关, 焦耳热与电流强度的平方成正比, 而电弧热与导线与滑板之间的脱离次数有关. 当导线与滑板之间脱离接触而产生电弧时, 温度一般达到 3500~4000 K. 因此, 随着受电电流的增大接触导线的温升增大, 导致导线软化, 使磨损率增大. 受电电流较低时, 磨损率主要受接触压力引起的摩擦热的影响, 变化相对不大. 而在高电流条件下, 电流引起的接触电阻和电弧放电产生高热, 特别是在电弧放电处发生材料的熔化和蒸发, 表面和亚表面的温度急剧升高, 使材料接触点发生熔焊、材料的消耗和金属的转移等现象, 导致严重的电侵蚀. 同时, 由接触压力产生的机械磨损也加剧, 使合金受到严重的磨损.

图 3 表明, 各合金的磨损率均随着滑行距离的增大而增大, 不含 Zr 的 Cu-Ag 合金的磨损率增幅最大. 在磨损的最初阶段合金的磨损率急剧增大, 随后变化渐缓. 这主要是由于在开始阶段圆形合金线材与滑板的实际接触面积变化很大而使正压力的变化也随之增大, 导致磨损率的急剧增大; 随着滑行距离的增加, 滑板与圆形合金线材之间的接触面积的变化逐渐减小, 其正压力的变化也逐渐减小, 磨损率

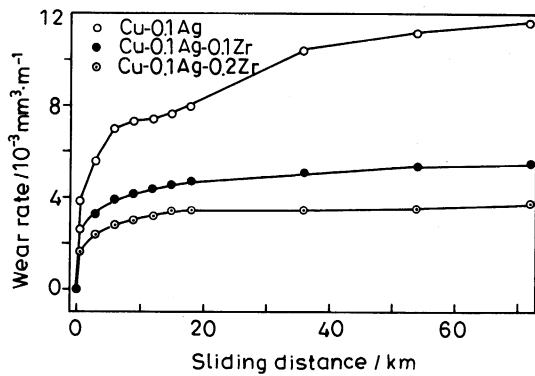


图3 不同 Zr 含量的 Cu-Ag-Zr 系合金的磨损率与滑动距离的关系

Fig.3 Variation of the wear rate with the sliding distance for Cu-Ag-Zr alloys

的变化就变得比较平缓。

## 2.2 磨损机理

在相对滑动情况下,金属材料的主要磨损失效过程有:金属的转移、接触表面膜的形成和破裂、磨屑碎片的产生和材料表面的磨损损失<sup>[10]</sup>。这些过程都影响着材料的摩擦磨损行为。

由图4可见,与不带电磨损相比,在受电磨损时磨损表面更加粗糙。在磨损表面上还有一些较大的块状剥落坑,是高剪切应力所导致的粘着磨损使材料发生转移、剥落<sup>[11]</sup>。对受电电流为50 A的Cu-Ag-Zr合金磨损表面进行EDAX分析(表2)表明,在磨损表面的犁沟和气孔等部位,含有大量滑板中的合金元素。这说明机械和电的作用使材料在滑动磨损过程中发生了粘着转移。其它材料也有类似的转移现象,且随着受电电流的增大,O的含量增大,在电侵蚀处滑板中的Sn、Fe含量较大。在低受电电流条件下,与Cu-Ag-Zr合金相比,在Cu-Ag合金磨损表面Sn、Pb和Zn的含量较多,与高受电电流情况下磨损表面成分的差别不大,更进一步证实了粘着磨损的发生。同时,在磨损表面还有明显的凿槽和与滑动方向相平行的、连续的犁沟,表明磨粒磨损的发生(图4)。由于铜基粉末冶金滑板的硬度比接触导线的略高,由粘着机制产生的磨损碎屑“捕陷”在合金和滑板之间,作为磨粒导致材料的磨粒磨损。另一方面,由接触压力产生的摩擦热和由电流产生的热使导线表面的温度升高,在表层形成氧化膜<sup>[12,13]</sup>。氧化膜的性能(塑性)对温度十分敏感,特别是在温度高于500℃时,导线的塑性急剧降低。电流能使表层的温度升至600℃以上<sup>[13]</sup>,在电流作用下的反复滑动摩擦使表层形成的氧化膜破裂成碎屑,坚硬的氧化物粒子作为磨粒也

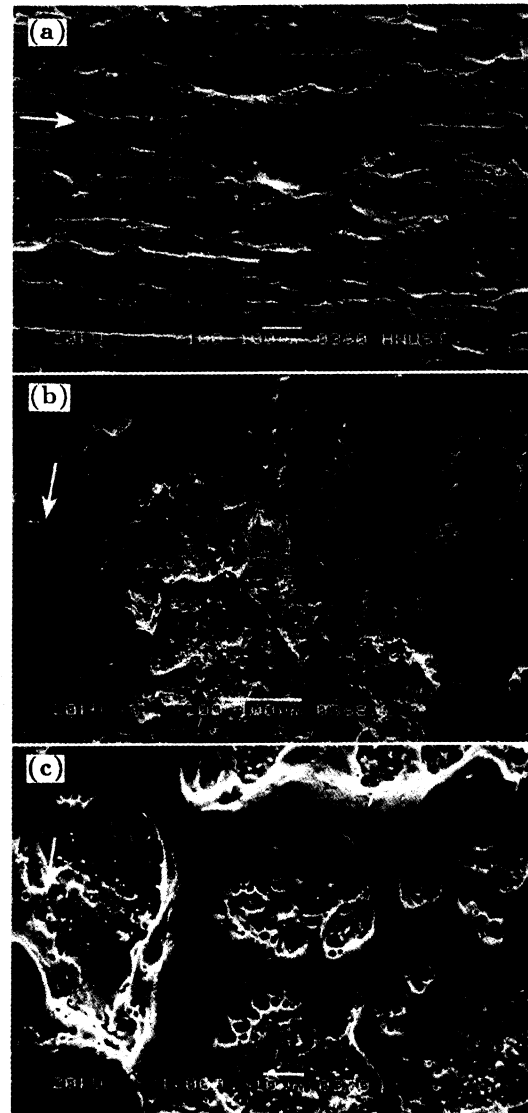


图4 不同电流作用下Cu-Ag-0.2Zr合金的磨损表面形貌(箭头表示滑动的方向)

Fig.4 Wear surface SEM micrographs of the Cu-Ag-0.2Zr alloy under various electrical currents (arrow shows the sliding direction) (a) 0 A; (b, c) 50 A

导致磨粒磨损。

受电磨损会引起电弧熔化和电弧侵蚀。当接触断开的时候,在导线和滑板之间产生电弧,侵蚀滑板和导线。电弧放电能产生电蚀坑、表面的厚氧化膜和气孔等(图4b, c),图4c为由电侵蚀产生的类似于蜂窝状的气孔和电弧熔化的放大形貌。在电蚀坑的底部还可看到大小不等的球形粒子,其直径约为1~3 μm(图4c)。当产生电弧时,电弧周围的极高温引起滑板和导线中低熔点的元素发生熔化和蒸发,在随后的凝固过程中,会形成气孔和球形粒子。

表 2 磨损表面的 EDAX 分析结果  
Table 2 EDAX analysis results of the wear surface (mass fraction, %)

	C	O	Sn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Grooves	6.54	5.33	1.94	5.54	1.15	60.09	14.83	4.59
Gas holes	6.43	4.08	4.74	12.73	2.14	61.54	3.34	4.99
Spherical particle	2.63	1.20	0.50	11.05	2.29	61.66	17.68	2.98

### 2.3 Zr 对 Cu-Ag 合金磨损行为的影响

材料的磨损与摩擦副的相对运动方式、材料性能、摩擦力、接触压力、表面状态、接触点状态等因素有关。材料的硬度、组织状态、摩擦系数以及导电、导热性能是影响材料的磨损的主要因素。目前国内外常用的 Cu-Ag 接触线 (Ag 的含量约为 0.1%), Ag 基本上完全固溶于铜基体中, 主要依靠加工硬化提高其强度。由表 1 可以看出, Zr 的加入大大提高了 Cu-Ag 接触线材的强度和高温软化性能, 而对电导率的影响较小。由图 2 和图 3 可见, Zr 对 Cu-Ag 合金的耐磨性也有较大的改善, 使其耐磨性能提高 3 倍左右。

Cu-Ag-Zr 合金是一种时效硬化合金, 合适的时效处理在合金中形成细小的弥散分布的析出相 (图 5)。可以看出, 细小弥散的析出相分布在铜基体上, 尺寸约为 6~7 nm, 且与基体保持共格关系。时效硬化合金的磨损是材料亚表面层形变、裂纹形核和扩展而导致与表面分离的一个过程<sup>[14]</sup>。在铜合金的磨损过程中, 微观结构和硬度有着重要的影响。Cu-Ag-Zr 合金的高强度、高硬度能有效抵抗表面的塑性变形。而在塑性变形过程中, 细小弥散且与基体保持共格关系的第二相, 阻碍裂纹的形核和扩展。同时, Cu-Ag-Zr 合金的高软化温度也使其耐磨性得到很大的改善。在受电磨损时, 高强度高电导率的 Cu-Ag-Zr 合金具有更强的抗电弧侵蚀能力<sup>[15]</sup>。

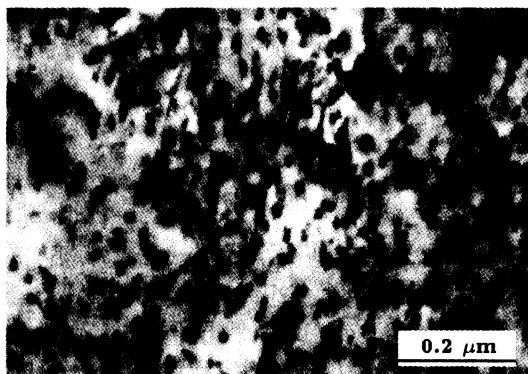


图 5 Cu-Ag-Zr 合金的析出相形貌

Fig.5 Precipitate micrograph of the Cu-Ag-0.2Zr alloy

### 3 结 论

添加微量的合金元素 Zr 能显著提高 Cu-Ag-Zr 合金的耐磨损性能; Cu-Ag-Zr 合金的磨损率随着受电电流和滑行距离的增大而增大, 但随着 Zr 含量的增加而下降; 粘着磨损、磨粒磨损和电侵蚀磨损是其电滑动磨损的主要机制; 弥散细小的共格析出相是 Cu-Ag-Zr 合金耐磨性能提高的主要原因。

### 参 考 文 献

- U.Holzwarth, H.Stamm, Journal of Nuclear Materials, **279**, 31(2000)
- S.G.Jia, P.Liu, F.Z.Ren, M.S.Zheng, G.S.Zhou, Metals and Materials International, **11**, 71(2005)
- F.D.Fischer, Wear, **211**, 156(1997)
- S.G.Jia, P.Liu, F.Z.Ren, M.S.Zheng, G.S.Zhou, Materials Science and Engineering, **A398**, 262(2005)
- LIU Ping, JIA Shuguo, REN Fengzhang, ZHENG Maosheng, ZHOU Genshu, Materials Review, **18**(6), 32(2004)  
(刘平, 贾淑果, 任凤章, 郑茂盛, 周根树, 材料导报, **18**(6), 32(2004))
- JIA Shuguo, LIU Ping, TIAN Baohong, ZHENG Maosheng, ZHOU Genshu, The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, **14**(7), 1144(2004)  
(贾淑果, 刘平, 田保红, 郑茂盛, 周根树, 中国有色金属学报, **14**(7), 1144(2004))
- JIA Shuguo, LIU Ping, REN Fengzhang, ZHENG Maosheng, ZHOU Genshu, Journal of Functional Materials, **35**(4), 455(2004)  
(贾淑果, 刘平, 任凤章, 郑茂盛, 周根树, 功能材料, **35**(4), 455(2004))
- JIA Shuguo, LIU Ping, TIAN Baohong, REN Fengzhang, ZHENG Maosheng, ZHOU Genshu, Transactions of Materials and Heat Treatment, **25**(2), 8(2004)  
(贾淑果, 刘平, 田保红, 任凤章, 郑茂盛, 周根树, 材料热处理学报, **25**(2), 8(2004))
- N.Hiroki, K.Koji, Wear, **216**(2), 179(1998)
- P.J.Blau, Wear, **72**(1), 55(1981)
- D.Kuhlman-Wilsdorf, Wear, **200**, 8(1996)
- D.Paulmier, A.Bouchoucha, H.Zaidi, Vacuum, **41**(7~9), 2213(1990)
- A.Bouchoucha, H.Zaidi, Wear, **203-204**, 434(1997)
- N.Saka, J.Pamies-Teixeira, N.P.Suh, Wear, **44**, 77(1977)
- P.Liu, S.Bahadur, J.D.Verhoeven, IEEE Trans. CPMTA, **17**(4), 616(1994)