

石墨烯铜基复合材料触头在真空开关中的应用发展综述

牛雨芊¹, 马飞越^{1,2}, 孙尚鹏², 姚晓飞¹, 刘志远¹, 王建华¹

(1. 西安交通大学电气绝缘与电力设备国家重点实验室, 西安 710049; 2. 国网宁夏电力有限公司电力科学研究院, 银川 750001)

摘要: 石墨烯铜基复合材料触头具有优越的耐烧蚀、高电导率、高热导率等性能,有望在电力开关设备中广泛应用。然而现阶段有关石墨烯铜基复合触头材料在真空环境下的绝缘耐压、开断能力、截流特性等电性能研究鲜有报道。文中综述了石墨烯铜基复合材料触头的制备工艺、理化特性及导电率的研究进展,并对其他铜基材料触头的抗电弧烧蚀能力、耐压能力以及截流特性的实验方法及研究结论进行了总结,并提出现阶段石墨烯铜基触头材料在真空开关应用研究中存在的不足。研究结果可为石墨烯铜基复合材料触头在真空开关中的应用提供理论基础和技术参考。

关键词: 石墨烯铜基复合材料; 制备工艺; 理化特性; 导电性; 击穿特性; 截流特性

Review of the Application and Development of Graphene Reinforced Copper Matrix Composite Material Contacts in Vacuum Switch

NIU Yuqian¹, MA Feiyue^{1,2}, SUN Shangpeng², YAO Xiaofei¹, LIU Zhiyuan¹, WANG Jianhua¹

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. State Grid of Ningxia Electric Power Co., Ltd., Electrical Power Research Institute, Yinchuan 750001, China)

Abstract: The graphene copper based composite material contacts have a great potential to be applied broadly in power switchgears due to its such advantages as excellent ablation resistance, high electrical conductivity and high thermal conductivity. However, there are few reports on the electrical performance such as insulation withstand voltage, interruption capability and current carrying characteristic of the graphene copper based composite contact material in vacuum environment. In this paper the research progress in the preparation techniques, physicochemical properties, and electrical conductivity of graphene-copper composite contacts are reviewed. The experimental methods and findings regarding the arc ablation resistance, voltage withstand capability, and current-limiting characteristics of other copper-based contact materials are also summarized. Additionally, the current shortcomings in the application research of graphene-copper composite material in vacuum switch are proposed. The study result in this paper can provide a theoretical basis and technical reference for the application of graphene copper based composite material contacts in vacuum switchgear.

Key words: graphene reinforced copper matrix composite material; preparation process; physicochemical properties; thermal conductivity; breakdown characteristics; current chopping characteristics

0 引言

高压断路器是电力系统中的关键控制与保护设备,主要用于开断、关合故障电流和正常线路电

流,又或在设备检修时为负载侧与电源侧提供可靠的隔离断口^[1]。目前,126 kV及以上电压等级的高压、超高压和特高压输电系统用断路器,普遍采用SF₆气体作为其绝缘和熄弧介质。SF₆气体具有极强

收稿日期:2025-09-15; 修回日期:2025-11-20

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划项目(2022BDE93011);国网宁夏电力有限公司科技项目(5229DK22000B)。

Project Supported by Key R & D Plan Project of Ningxia Hui Autonomous Region(2022BDE93011), State Grid Ningxia Electrical Power Co., Ltd. Science and Technology Project(5229DK22000B).

的温室效应,其全球变暖潜能值 GWP(global warming potential)是 CO₂的 23 900 倍,在大气中的存留年限为 3 500 年,被《京都议定书》明确列为限制使用的 6 种温室效应气体之一^[2]。削减和替代 SF₆ 气体在高压开关设备中的应用,一直是电力行业技术人员致力于解决的难题。现阶段 SF₆ 气体断路器的环保型替代,主要有两种技术路线:①是采用环保气体作为绝缘介质,采用真空作为熄弧“介质”;②是探索单一环保气体或其多元气体混合物,替代 SF₆ 气体作为高压断路器的绝缘与熄弧介质。然而,现阶段仍未发现可兼具 SF₆ 气体绝缘与熄弧性能的环保型气体。真空断路器与 SF₆ 断路器同样具备高绝缘、高开断性能,且目前已在中压系统获得广泛应用。真空灭弧室触头作为真空开关设备的核心元件^[3],其性能在很大程度上决定了真空开关的绝缘、开断性能和应用范围。真空开关触头材料及其制备工艺,对真空灭弧室的绝缘、开断、温升等具有显著影响。

石墨烯铜基复合材料(GR/Cu 复合材料)是向铜基复合材料中引入增强相石墨烯将铜基材料复合化,通过调控石墨烯的含量以及分布可以实现原材料在其性能和结构上的互补。石墨烯具有较高的强度、良好的导电导热性能,可保证铜基材料本身优良导电性能的基础上,显著提升石墨烯铜基复合触头材料的力学与热学性能。全球第一篇有关石墨烯组成、生产工艺及应用技术的专利于 2002 年由旅美华人张博增申报。2004 年英国曼彻斯特大学安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫成功从石墨中分离出石墨烯^[4-5]。此后,大约有 165 项涉及石墨烯的专利申请^[6]。随着单层石墨烯和铜界面性质的研究逐渐推进^[7],Zhao^[8]等人利用等效电路模型研究了新型 Cu-石墨烯异质互连, Kim^[9]等通过球磨法和高比差速轧制法方法制备了多层石墨烯增强铜基复合材料。

目前,国内外对于石墨烯增强铜基复合材料的研究,大都聚焦在其理化性能、分子动力学特性等方面,有关真空环境下的大电流开断抗电弧烧蚀性能、真空绝缘耐压性能,以及小电流开断截流特性等的研究报道极其匮乏。文中目标旨在综述铜基材料加石墨烯增强基作为真空灭弧室触头材料的制备工艺、理化特性及导电率的研究进展,总结其他铜基材料触头的抗电弧侵蚀能力、耐压能力以及截流特性的实验方法及研究结论,提出现阶段石墨烯铜基触头材料在真空开关应用研究中存在的不足。研究结果可为石墨烯增强铜基复合材料在真

空设备中的应用提供理论支撑和技术参考。

1 GR/Cu 复合材料的制备工艺

1.1 粉末冶金

粉末冶金法(power metallurgy, PM)是以粉末为原料制备块体复合材料的技术。PM 法具体是将一定比例的铜粉与增强体—石墨烯混合均匀、压制成形,而后进行烧结以制备出所需的复合块体材料,增强体在铜基体里均匀分散并且两者之间界面良好结合,有助于石墨烯增强铜基复合材料综合性能。PM 法相较于其他 GR/Cu 复合材料制备工艺操作简单、成本投入低、工艺成熟、材料约束小,简单低成本的特点使其可以方便地生产多种合金、复合材料^[10]。由于采用 PM 工艺制备的材料具有组织均匀、界面反应相对较少、易于控制的材料孔隙度、增强相的成分含量易于调节可控能力强、组织细密和可机加工等优点,因此粉末冶金法制备的铜基复合材料性能优异,PM 工艺也成为是制备 GR/Cu 复合材料的常用工艺。

采用 PM 工艺制备 GR/Cu 复合材料时,一般要求铜粉为球形或类球形,通常需要其他高能混合工艺进行辅助,因此常采用如机械合金化或球磨技术来实现强化物颗粒在基体中的均匀分散。C. Salvo^[11]曾提出机械铣削法,被视为一种比较可行的产生均匀分散的颗粒的非原位方法。Kim^[10]等人采用球磨和高比差速轧技术相结合,制备了 0.5 和 1 vol% MLG/Cu 复合材料,在高比差速轧过程中引起的大剪切应变加速了多层石墨烯向纳米尺寸的分解,并增强了高密度纳米多层石墨烯颗粒在高比差速轧加工复合材料中的均匀分散。

1.2 电化学沉积

传统的制备工艺,如 PM 工艺,即便可实现增强体和基体较好的分散性,但很难有效防止石墨烯在铜基体中的团聚。电化学沉积方法(electrochemical deposition, ED)具有工艺简单、成本低的特点,可避免 PM 工艺的上述缺点,通常用于制备高档石墨烯材料。电化学沉积技术可分为电沉积和化学沉积过程。电沉积需要使用电化学电池和电源,使电流在设定的两极之间流动,可极大程度地保留石墨烯材料的固有性能,但由于温度可能高于材料的分解温度,因此不可避免的将对制备的石墨烯产生损伤^[12]。化学沉积过程包括原位化学或热还原,已用于制造石墨烯金属纳米颗粒(MNPs)复合材料。D NIMATUR^[13]将氧化石墨超声形成氧化石墨烯,再通过电化学生

成将氧化石墨烯还原生成石墨烯,以铜板作为阳极的末端被氧化并沉积在石墨烯表面形成GR/Cu复合材料,合成路线示意图见图1^[14]。

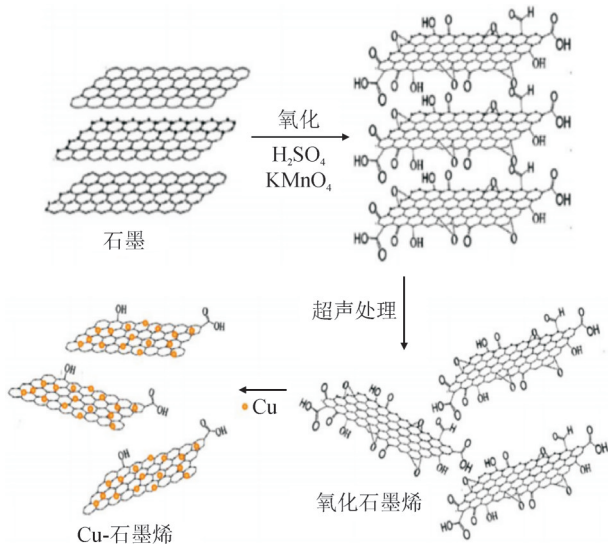


图1 铜—石墨烯的合成路线示意图

Fig. 1 Illustration of synthesis route of Cu-graphene

1.3 化学气相沉积

大多用于制备块体GR/Cu复合材料的工艺,如粉末冶金法,都存在金属粉末表面分散和结合二维石墨烯的问题,易导致石墨烯结构损伤,并往往不能使增强体获得良好的分散性以便于界面结合。化学气相沉积(chemical vapour deposition, CVD)是一种原位生成石墨烯的制备工艺,其以含碳化合物为碳源在基体表面高温分解生长石墨烯。主要流程为:衬底处理—升温—退火—生长—降温^[14]。吴楠楠等人^[15]利用水泥(熟料)、铜粉、粉煤灰颗粒等碳质作为前驱体基体和填料,直接在基体、基体前驱体或填充颗粒的表面生长CNTs/CNFs来制造复合材料。由于CVD方法制备的石墨烯质量高,对石墨烯性质还原程度好,同时可实现石墨烯在各种基体上大面积生长且易于转移,因此CVD法目前已逐渐成为制备高质量石墨烯的主要方法,被广泛用于制备石墨烯透明导电薄膜和晶体管。

1.4 金属渗透

金属渗透(metal infiltration)是一种将熔融金属渗透到强化预成型体中的液体冶金过程。CHU等人^[16]研究了粉末注成型和液体铜入渗钨铜金属基复合材料的近网形加工工艺,以及该方法在高WCu金属基复合材料中的可行性,其制备的复合材料硬度可达247 HV。然而,该制备工艺在渗透烧结过程中,同样会导致石墨烯晶体结构遭到破坏,导致石墨烯结构无序程度增加。此外,该工艺粗粒度会使界面接触结合程度差,不利于石墨烯对铜基复合

材料的各项性能起到增强作用。

1.5 逐层装配

逐层装配(layer-by-layer assembly)是比较耗时的GR/Cu复合材料制备工艺,大多应用于生产不同种类和规模的多层铜/石墨烯复合薄膜。其具体操作为通过CVD法在箔片上生长单原子层石墨烯,后将石墨烯转移到沉积的铜层上以制造金属—石墨烯多层结构,再将支撑聚合物(PMMA)旋转镀覆在铜箔上的石墨烯上,以防止在转移过程中对石墨烯造成损伤,将PMMA/石墨烯薄膜剥离转移,最后洗去PMMA,反复操作制造石墨烯和铜的交替层^[12]。

2 GR/Cu复合材料的理化特性

2.1 热导率

石墨烯本身具有稳定的化学性质和极好的耐高温性,给出了常用增强体的热参数见表1。由表1可见石墨烯具有较高的导热系数,其在室温条件下的热导率高达5 000 W/(m·K)^[17]。对于铜基材料来说,石墨烯的加入使其热导率得到大幅提升。铜基体的热量传导主要依靠自由电子之间的相互作用以及碰撞,声子振动所产生的作用非常微弱,与之相反石墨烯依靠声子导热,其作为增强体与铜基体复合两者互补,能使其在基体中形成稳定、有效通路,促进了声子、电子的传播,从而使铜基复合材料的热导率相较于单质铜有较大的提升。由于真空灭弧室主要通过热传导和辐射实现散热,因此石墨烯增强铜基触头材料的应用,将有望提升真空灭弧室额定电流通流水平。已测定的复合材料跨平面导热系数发现铜—石墨烯层垂直平面的导热系数降低,但仍高于纯铜层^[18]。采用电荷吸引法将氧化石墨烯纳米片均匀的吸附在铜粉的表面的粉末冶金制石墨烯增强铜基复合材料,其导热系数可以达到396 W/(m·K),其热导性相比于纯铜提高了10%^[19]。

表1 常用增强体的热参数

Table 1 Thermal parameters of commonly used reinforcements

增强体	金刚石	石墨烯	石墨	C纤维	碳化硅	氧化铝
密度/(g·cm ⁻³)	3.50	2.20	2.20	1.66	3.21	3.90
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	2 200	5 000	151	900~1 500	270	20
热膨胀系数/ [×10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]	0.86	—	—	-1.45	3.80	6.50

调整石墨烯含量,GR/Cu复合材料的热导能力也会随之改变,不同石墨烯质量分数下实验对象热导率见表2^[20]。由表2可见石墨烯质量分数越低,其热导率越高,导热性能越好。这是由于石墨烯质量

分数越低,铜基复合材料表面形貌孔隙数量越少,比热值越高,热导率越高。同时,石墨烯过量沉积使得复合材料致密度进一步下降,基体表面沉积的石墨烯整体结构因热压发生破坏^[21-22]。石墨烯的团聚将导致铜基体和石墨烯界面结合处的缺陷增多,对热导率造成了极大的负面影响,导致复合材料热导率下降。

表2 不同石墨烯质量分数下实验对象热导率

Table 2 Thermal conductivity of experimental subjects at different graphene contents

组别	石墨烯质量分数/%	比热容/[W·(m·°C) ⁻¹]
第1组	0.45	253.65
第2组	0.95	214.26
第3组	1.85	116.27
第4组	2.55	72.36

此外,石墨烯复合材料界面的热学性能与石墨烯的层数关系密切。使用MD模拟系统地研究铜—石墨烯界面的热导率,其热导率随着石墨烯层数的增加而降低。与单层石墨烯相比, n 层($n>5$)石墨烯的热导率下降了约78%^[23],石墨烯层数越多,其热导率越接近石墨。若想有效削弱界面热阻,充分利用石墨烯二维面上的超高导热性,简单压制成形制备的方法是无法满足需求的,需通过一定的制备工艺使石墨烯定向排列。CHU^[24]课题组通过真空过滤法和SPS烧结法制备的石墨烯纳米片(GNP)/Cu基复合材料热导率达525 W/(m·K),相较于纯铜提高了50%,是目前GR/Cu复合材料高热导率的代表。

2.2 硬度及摩擦磨损性能

石墨烯是目前已知物质中强度和硬度最高的物质,其强度为钢的100倍以上,对于铜基材料来说石墨烯的引入能够有效增强触头材料硬度,提升其抗摩擦磨损性能。对粉末冶金方法制备的GR/Cu复合材料的微观结构和晶体取向进行拉伸和硬度试验,可以验证碳化钛/铜—石墨烯(0.1 wt%)复合材料具有优异的屈服强度、极限强度和硬度,其数值均高于纯铜和铜—碳化钛复合材料^[25]。以铜钨合金为例,文[26]基于分子动力学模拟方法,分析了CuW80Gr复合模型的硬度以及石墨烯对复合模型耐机械磨损性能的增强机制,发现石墨烯能够提升铜钨合金在高温下的致密度,有助于维持其在高温下的机械性能,研究结果表明在300~3 000 K范围内CuW80Gr模型的硬度均比CuW80高。

虽然石墨烯的引入大大改善了触头材料的机械特性,但石墨烯对铜基材料的力学性能具体优化程度依赖于所添加的石墨烯质量分数。随着石墨烯质量分数的增加GR/Cu复合材料硬度的变化呈

先增加后减小的趋势。当采用真空热压烧结法制备GR/Cu复合材料时,石墨烯质量分数为0.3 wt%其综合性能较好,其显微硬度高于纯铜12.7%达到80 HV,磨损量也相较纯铜减少33%^[27]石墨烯分布不均匀的情况下,高掺杂量石墨烯在铜晶界处会因团聚现象的出现而导致其性能下降。同时,石墨烯具有反尺寸效应,石墨烯颗粒尺寸越小其面内强度和弹性模量越大。因此,石墨烯过量添加的GR/Cu复合材料其力学性能常呈现削弱特征。

此外,由于石墨烯在高温下对原子跨晶界扩散的阻碍效应^[27],除石墨烯质量分数会影响铜基复合材料的力学性能,复合材料制备条件以及环境温度也会对铜基复合材料性能产生影响。Swikker^[28]的研究结果表明,在800 °C下烧结的Cu/GNS复合材料的硬度高达96 HRB,压缩应力为295.9 MPa(±1.7 MPa);进一步提升烧结温度至850 °C,复合材料的力学性能出现了降低。目前,已有采用改善石墨烯增强体在基体中的分散和键合的ARC工艺来制备GR/Cu-300复合材料,可以实现686 MPa的最大抗拉强度,是纯铜退火后的3倍以上^[29]。但由于在不同加热模式下,添加石墨烯的密度值没有太大的变化^[30],因此石墨烯质量分数的影响仍被认为是赋予复合材料高硬度值的关键因素。

3 GR/Cu复合材料的电学特性

3.1 电导率

石墨烯嵌入金属中平衡了石墨烯中载流子的密度和迁移率,通过界面设计及形貌控制,可以同时实现高电子迁移率和高电子密度^[31],因此引入至Cu基体中的石墨烯本身表现出了优异的导电性能,但GR/Cu复合材料的导电性并未因石墨烯的加入而得到提升。文[32]对在135 μm铜箔上沉积的厚度在365~5 151 m之间的GR/Cu复合薄膜材料进行电热等系数的分析,发现GR/Cu复合材料的导电率低于Cu,还发现铜基复合材料的电阻率随碳杂质的增加而增加。使用涡流法测定的分子级混合工艺和火花等离子体烧结工艺制备的Cu/GNPS复合材料的电导率见图2。由图2可见其电导率随着石墨烯质量分数的增加而降低。虽然在铜基体上原位生成的石墨烯的结构较为完整,也保持了铜的固有电导率,但增强体与基体之间颗粒湿润性差界面结合弱,导致强烈的电子散射,对复合材料的导电性不利。同时与热性能相似,石墨烯的加入减小了铜基体的晶粒尺寸,增加了复合材料的错位密度,进而导致电子平

均自由路径(MFP)不断降低,电导率将持续恶化。

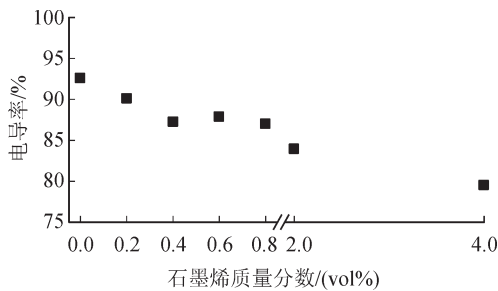


图2 Cu/GNPs复合材料的电导率

Fig. 2 Electrical conductivity of Cu/GNPs composites

虽然加入石墨烯并不会严重影响触头材料的导电能力,即使石墨烯质量分数增加到4.0 vol%,其电导率仍超过参考铜的85%。目前已提出许多方法从不同角度解决在铜基复合材料引入石墨烯导电能力下降问题:

1)机械铣削法。若要解决铜与石墨烯界面结合效果差,保证颗粒的均匀分散至关重要,Medalla^[11]提出的机械铣削被视为一种比较可行的产生均匀分散的颗粒的非原位方法。

2)改变复合材料结构。改变复合材料结构同样也能够有效改善导电能力,文[33]总结了两种通过改变GR/Cu复合材料结构有效增强导电性能的方法,分别是层状结构GR/Cu复合材料和连续三维结构GR/Cu复合材料。层状结构通过2D催化生长的GR保持导电性,在不改变载流子运输条件下最大限度地发挥其性能,并且石墨烯纳米片沿平面方向紧密接触利于电子传输顺畅,而连续三维结构则为电子提供传输路径,且三维结构下增强基和基体界面结合良好。

3)采用高质量石墨烯。高质量石墨烯(HQG)是通过热压处理由常规还原氧化石墨烯(RGO)转化而来,使用球粉工艺以及等离子体烧结(SPS)制备出基于HQG的GR/Cu复合材料。因为HQG本身具有较高的电子迁移率,HQG片的平均电子迁移率约为 $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,约为普通石墨烯($130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)的8倍,当HQG质量分数为1 wt%时,Cu/HQG复合材料的电导率最高,相比纯铜提高了8%^[34],这对提高复合材料的电导率具有重要意义。

4)热轧处理。若要从再处理方面改善导电能力,可以对GR/Cu复合材料进行热轧处理(hot rolling)以提高导电性。热轧处理可以降低GR/Cu复合材料内部的孔隙率,使烧结产生的微裂纹愈合。同时,铜在热轧过程中的再结晶和晶粒取向有利于复合材料的导电性。以RGO/Cu-450(R)和RGO/Cu-550(R)(相对密度分别为95.8%、88.5%)为例,进行

过热轧处理的复合材料的电导率均高于原复合材料^[35]。

3.2 抗电弧侵蚀性能

触头的电弧侵蚀是指在断路器关合的过程中,因机械摩擦和电弧烧蚀而导致的触头金属损失或触头材料的定向转移现象。其中,电弧烧蚀对接触材料的电寿命和可靠性的影响最为明显,如果触头电弧烧蚀严重,触头表明烧蚀速率快,会极大地降低真空开关寿命。因此,通常要求真空开关触头材料具备较强的抗电弧侵蚀能力^[36-37]。目前,大多数的研究主要是通过测量电弧侵蚀量、观察触头表面形貌来研究其抗电弧侵蚀特性:

1)测量电弧侵蚀量。真空断路器开断电弧燃烧时产生大量的热量,触头表面及间隙的温度迅速上升,可以融化触头表面的金属材料,因此可以在开断试验前后对触头进行称重,以触头质量变化量 Δm 作为电弧侵蚀量观测量对触头抗电弧侵蚀性能进行评估。曾有研究采用了测量触头材料电侵蚀量,测试对比了含不同添加剂的AgSnO₂触头材料的抗电弧侵蚀能力^[38]。文[39]也通过测量了Cu-C复合材料的阴极侵蚀量,发现由于铜熔点低于碳且高温下碳不溶于铜,在电弧燃烧过程中,铜更容易以液滴的形式烧蚀喷射,导致电接触材料的损耗较大,侵蚀程度随铜质量分数的增加而增加,铜质量分数较高的Cu-C复合材料的电弧侵蚀量较大。

2)观察触头表面形貌。电弧能量增大会导致触头分断过程温升过高,造成触头表面局部区域材料的蒸散,因此可以采用观察真空开关触头电弧侵蚀形貌来对材料的抗侵蚀能力进行评判,并可以通过观测真空电弧阴极斑点的运动特性对触头形貌进行进一步分析。文[40]使用扫描电镜(SEM)观察分析了碳纳米管和微TiB₂颗粒增强混合铜基复合材料触头电弧烧蚀后的表面形貌特征,并发现当碳纳米管的质量分数为4.2%(TiB₂颗粒质量分数为1.6%)时,复合材料的抗弧腐蚀性能是最佳的。赵来军^[41]对比了纳米CuCr50材料与微晶CuCr50材料在直流低电压小电流下的抗电弧烧蚀能力,纳米材料平均电弧侵蚀量约为微晶材料的3倍。但由于纳米和微晶CuCr50触头材料表面的阴极斑点运动特性不同,触头表面烧蚀形貌差异明显,相较于微晶CuCr50纳米材料阴极触头表面电弧烧蚀更趋均匀。

3.3 绝缘耐压性能

真空灭弧室触头间隙绝缘击穿电压特性的研究是高电压等级真空灭弧室研发的关键,触头耐压能力与触头材料的致密度和颗粒度紧密相关。

早期的研究表明,对铬粒径为 160 pm 的不同铬质量分数 Cu/Cr 触头材料,其在真空环境下的击穿电压随 Cr 含量的提高而升高。复合材料的致密度很大程度上会对触头材料的真空绝缘耐压性能产生影响,当复合材料的含氧量高、致密度低时,其内部空隙变多。同时,在大电流开断过程触头材料的蒸散,将导致灭弧室弧后绝缘耐压强度显著将低^[42]。不同触头材料真空绝缘击穿特性见表 3^[43]。结果表明 Cr30/Cu 复合材料具有较高的耐电压强度。真空击穿优先发生在逸出功相对较低的组元上,虽然逸出功较低的 W 相具有较高的耐电压强度,但复合材料 W80/Cu 致密度较低,极大程度降低了该种复合材料的耐电压强度。

表 3 复合材料的真空电击穿性能

Table 3 Vacuum electrical breakdown properties of the composites

触头材料	燃弧时间/ms	截流值/A	击穿场强/ [10 ⁷ (V·m ⁻¹)]
Al ₂ O ₃ /Cu	18.9	4.18	1.59
Cr30/Cu	19.5	4.38	10.37
W80/Cu	17.2	5.18	1.85
W80/Cu(-Al ₂ O ₃)	19.5	4.94	2.43

此外,触头材料晶粒尺寸也会对触头的绝缘耐压性能造成影响,触头材料的致密度一定程度上也与之有关,一般来说晶粒较小的触头材料致密度更高,更不易发生绝缘击穿。运用文[44]中方法,文[45]测量对比了微晶和纳米晶铜铬合金的击穿特性,颗粒度较小的纳米晶 CuCr 材料在真空中的高压耐压能力远远高于微晶材料。在铜铬合金触头材料中通常 Cr 相首先被击穿,因此可通过减小其粒径,将 Cr 颗粒纳米化,以增强其击穿电压,促进击穿点在阴极触头表面均匀分布,提高触头的整体绝缘耐压性能。针对不同颗粒度对铜铬合金击穿特性的影响,文[41]也开展了相关研究,结果同样表明触头非对称配对时纳米 CuCr25 触头材料的直流平均击穿场强大于微晶 CuCr25 触头材料。对于 GR/Cu 复合材料来说,当石墨烯添加量较高时可能会使得其在金属基体中分布不均,容易发生团聚,可能降低石墨烯和金属基体本身的真空绝缘击穿电压值,然而仍有待进一步的实验验证。

3.4 截流特性

真空断路器开断小电流时,电流自然过零前电弧突然熄灭而导致电流骤降至零的现象为截流,此时的电流值称为截流值^[37]。其产生原因是电弧电流减小时,触头材料蒸发产生的金属蒸汽不够维持电

弧稳定燃烧,导致电流在正常过零前截断,并产生较高的截流过电压。一般认为,截流值随着金属蒸汽压的增加而减小。晶粒尺寸与蒸汽压是呈反线性相关,Cr 相的饱和蒸汽压将随 Cr 晶粒尺寸减小而增加,CuCr 触头材料的饱和蒸汽压也相应增加。触头对称配对时微晶和纳米 CuCr25 材料的截流值见表 4。

表 4 微晶和纳米 CuCr25 材料的截流值

Table 4 Chopping current of the microcrystalline and nano-CuCr25 materials

样品	最大截流值/A	平均截流值/A
微晶 1 号 II-M-HP-TVI	5.5	3.8
微晶 2 号 II-M-HP-TVI	6.0	4.1
纳米 1 号 II-N-HP-TVI	4.2	2.8
纳米 2 号 II-N-HP-TVI	4.6	3.2

从表 4 可以看出,纳米材料的最大截流值和平均截流值均小于微晶材料。这是由于纳米 CuCr 触头材料的晶粒尺寸较小,可以提供较多维持电弧燃烧所需的金属蒸汽,从而使得截流值较低。文[45]也验证了触头材料致密度大于 98% 纳米 CuCr 材料的截流值低于微晶 CuCr 材料,其电弧稳定性高于微晶 CuCr 材料。

截流值的大小受复合材料的逸出功的影响,逸出功低的组元其电子发射所需能量低,在获得同等能量时,逸出功低的组元能提供更多的金属蒸汽来维持稳定的电弧,以降低截流值。Cu 的逸出功与熔点相对 Cr 与 W 较低,电弧燃烧时 Cu 更易蒸发,且 Al₂O₃ 对于合金特性影响较小,因此在表 3 的 4 种材料中 Al₂O₃/Cu 复合材料截流值最低。此外,击穿相的导热系数也是截流值的影响因素之一,其导热系数越低,其蒸汽压越高截流值越低。以 CuCr50 合金为例,其击穿位于 Cr 相上,Cr 相的导热系数较差,在电弧过程中产生的热不能迅速传递,因此可以产生大量的金属蒸汽以维持电弧燃烧,降低截流值^[43]。

4 结语及展望

GR/Cu 复合材料在电力开关设备中的应用已成为新型触头材料研发、制备的技术热点。铜合金和石墨烯本身都具有较为优异的导热、导电和力学性能,通过各种制备工艺在 CuCr、CuW 等合金材料中加入石墨烯后,可保证增强体与基体的结构完整不被破坏,同时可使 GR/Cu 复合材料的导热性与力学机械性能在原有的基础上得到很大的提升。然而,现阶段国内外目前鲜有对石墨烯作为增强体引入至铜基体材料的抗电弧烧蚀性能、绝缘击穿特性以

及截流特性的研究报道。文中综述了铜基材料加石墨烯增强基作为真空灭弧室触头材料的制备工艺、理化特性及导电率的研究进展,总结了铜基材料触头的抗电弧烧蚀能力、耐压能力以及截流特性的实验方法及研究结论,提出了现阶段石墨烯铜基触头材料在真空开关应用研究中存在的不足,即石墨烯铜基触头材料真空电弧的发展和演变、小电流开断截流特性、大电流开断抗烧蚀性能、工频和雷电冲击击穿特性等。同时,制备工艺对GR/Cu复合材料在真空开关中应用时上述各电气特性的影响规律仍有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 朱俊霞,吴盛刚,康志林,等.高压开关设备在电力系统中的作用及发展方向[J]. 电器工业,2019(11):71-75.
ZHU Junxia, WU Shenggang, KANG Zhilin, et al. The role and development direction of high-voltage switchgear in power systems [J]. China Electrical Equipment Industry, 2019(11): 71-75.
- [2] 张博雅,李兴文,唐念,等.新型环保绝缘气体研发回顾与展望[J]. 高压电器,2022,58(4):1-7.
ZHANG Boya, LI Xingwen, TANG Nian, et al. Review and outlooks on development of new environmentally friendly insulating gas[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(4): 1-7.
- [3] 郑炜,王亚平,王永胜,等.低操作功真空开关触头材料的研究进展[J]. 高压电器,2010,46(10):69-74.
ZHENG Wei, WANG Yaping, WANG Yongsheng, et al. Development of contact materials for low-operating-power vacuum switches[J]. High Voltage Apparatus, 2010, 46(10): 69-74.
- [4] 郭绍雄,李悦,胡增荣. 石墨烯增强铜基复合材料的研究进展[J]. 热加工工艺,2020,49(6):17-21.
GUO Shaoxiong, LI Yue, HU Zengrong. Research progress of graphene reinforced copper matrix composites[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(6): 17-21.
- [5] 蒲瑾. 石墨烯-铜复合材料研究新进展[J]. 科技创新与应用, 2015(22):86-87.
PU Jin. New advances in graphene-copper composite materials research[J]. Technology Innovation and Application, 2015(22): 86-87.
- [6] 樊家兴,戴佳民,成传晖,等. 石墨烯/铜复合材料性能调控方法研究进展[J]. 金属功能材料,2025,32(1):50-58.
FAN Jiaying, DAI Quanmin, CHENG Chuanhui, et al. Research progress on performance control methods for graphene/copper composites[J]. Metallic Functional Materials, 2025, 32(1): 50-58.
- [7] XU Zhiping, BUEHLER M J. Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: A first-principles study[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010, 22(48): 485301.
- [8] ZHAO Wensheng, WANG Dawei, WANG Gaofeng, et al. Electrical modeling of on-chip Cu-graphene heterogeneous interconnects[J]. IEEE Electron Device Letters, 2015, 36(1): 74-76.
- [9] KIM Y, LEE J, YEOM M S, et al. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites [J]. Nature Communications, 2013(2): 2114.
- [10] KIM W J, LEE T J, S H HAN, et al. Multi-layer graphene/copper composites: Preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties[J]. Carbon, 2014(69): 55-65.
- [11] MEDALLA S C, VISWANATHAN M R, UDAYABASHKAR R, et al. Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018(12): 309-316.
- [12] MANRIQUE P H, LEI Xiangzhang, YOUNG R J, et al. Copper/graphene composites: A review[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(19): 12236-12289.
- [13] NIMATUR D, MAHARANI D, RUZICKA O, et al. Copper-graphene composite: Electrochemical synthesis and structural characterization[M]. Surakarta, Indonesia: International Conference on Advanced Materials for Better Future (ICAMBF), 2017: 4-5.
- [14] NASIBULIN, A. G, KOLTSOVA T, NASIBULINA L I, et al. A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles[J]. Acta Materialia, 2013, 61(6): 1862-1871.
- [15] 吴楠楠. 石墨烯化学气相沉积法制备及应用[D]. 南京: 南京大学, 2021.
WU Nannan. Preparation and application of graphene by chemical vapor deposition method[D]. Nanjing: Nanjing University, 2021.
- [16] CHU Aimin, WANG Yuxuan, LI Jianguo, et al. Evaluation of W-Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021(96): 105487.
- [17] 鲍瑞,李兆杰,易健宏,等. 粉末冶金制备高导热铜基复合材料的研究进展[J]. 粉末冶金工业,2022,32(5):1-11.
BAO Rui, LI Zhaojie, YI Jianhong, et al. Research progress in preparation of high thermal conductivity copper matrix composites by powder metallurgy[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(5): 1-11.
- [18] JAGANNADHAM K. Orientation dependence of thermal conductivity in copper-graphene composites[J]. Journal of Applied Physics, 2011(10): 110321.
- [19] 高鑫,岳红彦,郭二军,等. 石墨烯增强铜基复合材料的制备及性能[J]. 材料热处理学报,2016,37(11):1-6.
GAO Xin, YUE Hongyan, GUO Erjun, et al. Preparation and properties of graphene reinforced copper matrix composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(11): 1-6.
- [20] 周佳辉,张媛琪,王清明,等. 石墨烯含量对铜基复合材料导热性能的影响[J]. 冶金与材料,2022(4):160-161.
ZHOU Jiahui, ZHANG Yuanqi, WANG Qingming, et al. The effect of graphene content on the thermal conductivity of copper-based composites [J]. Metallurgy and Materials, 2022(4): 160-161.
- [21] 白伟伟,杨琳,肖治理. 石墨烯增强铜基复合材料的制备及性能研究[J]. 热加工工艺,2024,53(17):69-72.
BAI Weiwei, YANG Lin, XIAO Zhili. Study on preparation and properties of graphene reinforced copper matrix composites[J]. Hot Working Technology, 2024, 53(17): 69-72.
- [22] 王忠勇,高文理. 石墨烯增强铜基复合材料的制备与性能[J]. 热

- 加工工艺, 2019, 48(18): 76-80.
- WANG Zhongyong, GAO Wenli. Preparation and properties of graphene reinforced copper matrix composites[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(18): 76-80.
- [23] ZHU Jiarui, HUANG Shuhui, XIE Zhongman, et al. Thermal conductance of copper-graphene interface: A molecular simulation[J]. Materials, 2022, 15(21): 7588.
- [24] CHU Ke, WANG Xiaohu, WANG Fang, et al. Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network[J]. Carbon, 2018(127): 102-112.
- [25] FAISAL N, MA Zhuang, GAO Lihong, et al. Effect of graphene on thermal and mechanical properties of copper-titanium carbide composites[J]. Vacuum, 2020(173): 118-147.
- [26] 韩智云, 任瀚文, 王梦溪, 等. 石墨烯增强铜钨合金触头耐磨损性能分子模拟[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(10): 4022-4033.
- HAN Zhiyun, REN Hanwen, WANG Mengxi, et al. Molecular simulation of anti-abrasion property of graphene-reinforced copper-tungsten alloy contacts[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(10): 4022-4033.
- [27] WANG Xueliang, LI Junjun, WANG Yaping, et al. Improved high temperature strength of copper-graphene composite material[J]. Materials Letters, 2016(181): 309-312.
- [28] SWIKKER K R J, KANAGASABAPATHY H, MANICKAM I N, et al. Effect of sintering temperature on grain growth and mechanical properties of copper/graphene nanosheet composite[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 110(6): 108111.
- [29] WANG Yifei, CHEN Fanyan, LIU Zhaoping, et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites[J]. Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2016(96): 836-842.
- [30] AYYAPPADAS C, MUTHUCHAMY A, ANNAMALAI A R, et al. An investigation on the effect of sintering mode on various properties of copper-graphene metal matrix composite[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(7): 1760-1768.
- [31] CAO Mu, YANG Li, XIE Yiqun, et al. Ultrahigh Electrical conductivity of graphene embedded in metals[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(17): 1806792.
- [32] JAGANNADHAM K. Electrical conductivity of copper graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2012, 30(2): 316-324.
- [33] 郑晶, 王轶, 姜婷. 高强高导 GR/Cu 复合材料研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(18): 93-97.
- ZHENG Jing, WANG Yi, JIANG Ting. Research progress of high strength and high conductivity GR/Cu composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(18): 93-97.
- [34] LI Weiping, LI Delong, FU Qiang, et al. Conductive enhancement of copper/graphene composites based on high-quality graphene[J]. RSC Advances, 2015, 5(98): 80428-80433.
- [35] WANG Lidong, CUI Ye, LI Ruiyu, et al. Effect of H₂ reduction temperature on the properties of reduced graphene oxide and copper matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 2014(27): 924-929.
- [36] 吴细秀, 狄美华, 李震彪, 等. 电触头侵蚀研究概述[J]. 低压电器, 2003(5): 6-11.
- WU Xixiu, DI Meihua, LI Zhenbiao, et al. A review on the development of electrode erosion[J]. Low Voltage Apparatus, 2003(5): 6-11.
- [37] 吴彩霞, 方敏, 余贤旺, 等. 纳米 CuCr 触头材料研究进展[J]. 电工材料, 2017(6): 30-35.
- WU Caixia, FANG Min, YU Xianwang, et al. Research progress in the Nano CuCr contact materials[J]. Electrical Engineering Materials, 2017(6): 30-35.
- [38] 蒙建洲, 王立忠, 王逸虚, 等. 不同电流等级下添加剂对 AgSnO₂ 触头材料电性能特性的影响[J]. 电工材料, 2012, 125(4): 7-9.
- MENG Jianzhou, WANG Lizhong, WANG Yixu, et al. Effects of additives on electrical behavior of AgSnO₂ contact materials at different current[J]. Electrical Engineering Materials, 2012, 125(4): 7-9.
- [39] LIU Yiwei, ZHANG Chenyu, QIAO Shengru, et al. Characteristics of arc erosion for Cu-C composite materials in air[J]. Modern Physics Letters B, 2009, 23(27): 3281-3287.
- [40] GUO Xiuhua, YANG Yubo, SONG Kexing, et al. Arc erosion resistance of hybrid copper matrix composites reinforced with CNTs and micro-TiB₂ particles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11(4): 1469-1479.
- [41] 赵来军. 纳米 CuCr 触头材料电性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- ZHAO Laijun. Research on the electrical properties of nano CuCr contact materials[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [42] CAO Weichan, LIANG Shuhua, ZHANG Xiao, et al. Effect of Mo addition on microstructure and vacuum arc characteristics of CuCr50 alloy[J]. Vacuum, 2011, 85(10): 943-948.
- [43] 刘勇, 耿昊, 李国辉, 等. 不同颗粒增强铜基复合材料的真空电击穿性能[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(8): 1-6.
- LIU Yong, GENG Hao, LI Guohui, et al. Vacuum electrical breakdown property of copper matrix composites reinforced by different particles[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(8): 1-6.
- [44] DING Bingjun, YANG Zhimao, WANG Xiaotian, et al. Influence of microstructure on dielectric strength of CuCr contact materials in a vacuum[J]. IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part A, 1996, 19(1): 76-81.
- [45] 秦艳丽, 徐海萍, 代秀娟, 等. 改性石墨烯/高密度聚乙烯复合材料 PTC 性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(9): 74-77.
- QIN Yanli, XU Haiping, DAI Xiujian, et al. Study on PTC of modified graphene/HDPE composite[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(9): 74-77.
- 牛雨芊(1999—), 女, 硕士, 研究方向为高压真空断路器关键技术研究(E-mail: niuyuyan@stu.xjtu.edu.cn).
- 姚晓飞(1985—), 男, 副研究员, 研究方向为高压断路器设计及关键技术研究(通信作者)(E-mail: yaofx85@mail.xjtu.edu.cn).