

复挤压对 Ag-SnO₂ 触点材料显微组织和性能的影响

张国庆^{1,2}, 尹志民¹, 武海军², 万吉高², 张昆华²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘要: 测试 Ag-SnO₂ 触点材料的加工性能和力学性能, 借助扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)和透射电镜(TEM)研究 Ag-SnO₂ 触点材料经过不同次数挤压后显微组织的变化, 观察和分析材料中 SnO₂ 颗粒的分布及尺寸变化, 得出 Ag-SnO₂ 触点材料性能与显微组织之间的关系。累积大塑性变形加工能够对 Ag-SnO₂ 触点材料的显微组织起到均匀化和弥散强化作用, 从而使 Ag-SnO₂ 触点材料的抗拉强度随挤压次数的增加而降低, 伸长率随挤压次数的增加而提高。

关键词: Ag-SnO₂ 触点材料; 复挤压; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 146.3

文献标识码: A

Effect of multiple extrusion on microstructure and properties of Ag-SnO₂ contact materials

ZHANG Guo-qing^{1,2}, YIN Zhi-min¹, WU Hai-jun², WAN Ji-gao², ZHANG Kun-hua²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Sino-Platinum Metals Co., Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The working property and mechanical property of Ag-SnO₂ contact materials were tested, the changes of their microstructure were studied by scanning electron microscopy, electron energy spectrum analysis, and transmission electron microscopy. The distribution and particle size change of SnO₂ were also observed, the relation between the property and microstructure was noted, the influence mechanism of multiple extrusion on the properties and microstructure was explanted. After deformed by cumulative plastic deformation, SnO₂ particles are homogenous and more dispersed in Ag-SnO₂ composites. With increasing extrusion times, the tensile strength is reduced, while the elongation is increased.

Key words: Ag-SnO₂ contact materials; multiple extrusion; microstructure; mechanical property

大塑性变形技术是金属材料在冷轧、冷拉拔过程中能够细化晶粒这一基础上发展起来的一种新技术^[1-2]。该技术具有强烈的晶粒细化作用, 可以直接将材料的内部组织细化到亚微米乃至纳米级, 已被国际材料学界公认是制备块体纳米和超细晶材料的最有前途的方法。所涉及的研究领域主要集中在纯金属及合金材料方面。而对颗粒增强金属基复合材料的大塑性变形的研究报道很少, 仅见于VALIEV等^[3]对10%Al₂O₃

增强6061铝合金大塑性变形研究和MISHRA等^[4]对15%SiC增强2009铝合金大塑性变形的研究中。

Ag-SnO₂触点材料是典型的颗粒增强金属基复合材料, 存在均匀性较差、材料界面结合强度低、后续加工困难等问题^[5-6], 在工艺研究中采用多次挤压累积大塑性变形的的方法使材料的加工性能得到改善, 用扫描电镜、透射电镜对多次挤压制备的材料进行微观组织分析, 以深入研究大塑性变形技术对材料组织、性

能的影响机理。

1 实验

将机械合金化制备出的 Ag-SnO₂ 经过一次、二次和三次挤压成线材, 然后冷加工变形 10% 取样, 镶样抛光后作为扫描电镜试样, 将丝材轧成片材, 机械减薄到 0.1 mm 后用离子减薄仪减薄到透射电镜用厚度作为试样。

采用 FM250 拉伸实验机(丝材直径大于 0.3 mm)和 FM3 拉伸实验机(丝材直径小于 0.3 mm)进行抗拉强度和伸长率测试。采用 M 型显微维氏硬度计测试硬度。扫描电镜型号为 XL30ESEM-TMP 型(荷兰)。离子减薄仪为美国 GaTan 公司生产的 PIPS691。透射电镜为 Tecnai G²20 ST 分析型电镜。

2 结果与讨论

2.1 材料的性能

2.1.1 材料的加工性能

根据后续拉丝工艺验证, 通过多次挤压成型的线坯在拉丝过程中塑性得到改善, 在相同的工艺条件下, 断丝现象明显下降, 因此, 在相同挤压工艺条件下, 用同一批高能球磨 Ag-SnO₂ 复合粉末进行多次挤压制备实验。通过后续拉丝工艺过程中单位质量断丝次数作为对多次挤压工艺效果的判据, 以每个挤压锭坯(质量 6 kg)统计断丝次数, 结果如表 1 所示。根据实验结果, 二次挤压比一次挤压有较大的改善, 三次挤压比二次挤压又有改善, 但四次挤压无明显效果。

表 1 挤压工艺与断丝次数统计数据

Table 1 Statistical data of extrusion technology and break times

Extrusion technology	First extrusion	Twice extrusion	Three extrusion	Four extrusion
All break times	13	8	2	2
Average break times/(times·kg ⁻¹)	2.2	1.3	0.33	0.33

2.1.2 材料的力学性能

图 1 所示为经过不同次数挤压后的样品经过 10% 变形后抗拉强度和伸长率的变化。从图中可以看出,

随着挤压次数的增加, 伸长率也增加, 而抗拉强度随之减少。伸长率从 1.4% 提高到 6.2%, 增加 3.4 倍, 抗拉强度从 311 MPa 下降到 291 MPa, 降低相对较少。从以上数据分析得出, 多次挤压后, 在大大增加伸长率的同时并没有明显降低材料的强度, 说明多次挤压对改善材料的塑性有积极作用。

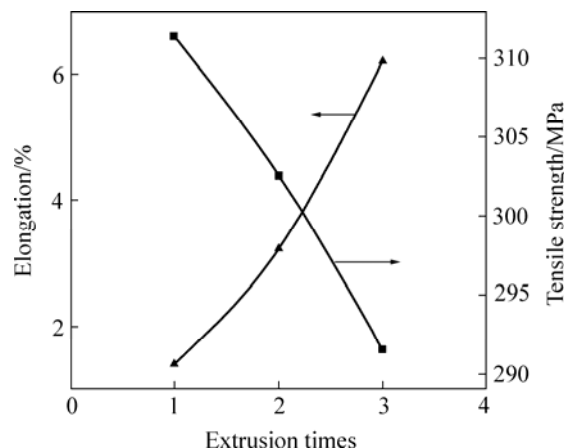


图 1 不同挤压次数加工态样品的伸长率和抗拉强度

Fig.1 Elongation and tensile strength of working samples with different extruding time

2.2 材料的显微组织

2.2.1 扫描电镜观察

图 2 所示为不同挤压次数 Ag-SnO₂ 触点材料纵截面显微组织。由图可知, 一次挤压样品存在非常明显的带状分布, 其中带状分布物质为弥散颗粒 SnO₂, 基体为 Ag。二次挤压样品中的带状分布已经明显减弱, 三次挤压样品中已经完全看不到带状分布。由此可知, 多次挤压后 SnO₂ 颗粒在 Ag 基体中分布更加均匀。

为观察多次挤压工艺对 Ag-SnO₂ 触点材料中 SnO₂ 颗粒尺寸的影响, 对三次挤压出的样品显微组织进行了高倍放大, 并测量颗粒尺寸。图 3 所示为挤压样品的横截面, 比较图中黑色 SnO₂ 颗粒大小可以看到, 一次挤压样品(图 3(a))与二次挤压样品(图 3(b))及三次挤压样品(图 3(c))相比, SnO₂ 颗粒尺寸无明显变化, 一次挤压样品中 1 μm 左右的粗大 SnO₂ 颗粒在二次挤压和三次挤压样品中依然存在, 这说明在 Ag-SnO₂ 触点材料挤压过程中, 由于 Ag 基体塑性较好, SnO₂ 颗粒较硬, 挤压变形基本依靠 Ag 基体完成, 挤压力通过 Ag 的变形而释放, 不能使粗大 SnO₂ 颗粒进一步破碎。多次挤压工艺对 Ag-SnO₂ 触点材料中的 SnO₂ 颗粒无破碎作用。

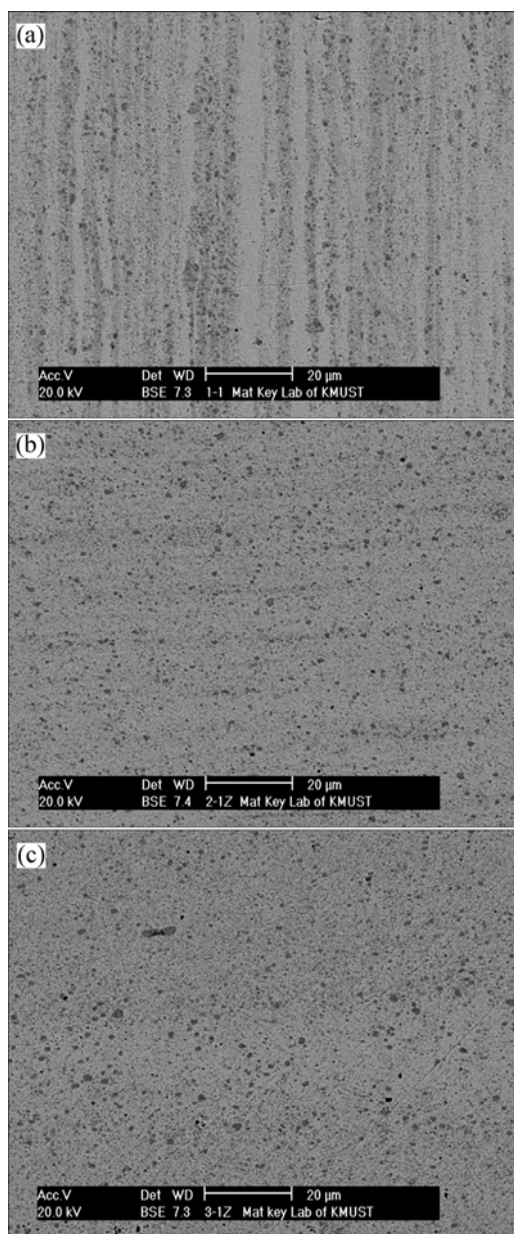


图 2 不同挤压次数 Ag-SnO₂ 触点材料的纵向显微组织

Fig.2 Longitudinal microstructures of varied extruded Ag-SnO₂ contact materials: (a) First extruded; (b) Second extruded; (c) Third extruded

2.2.2 透射电镜观察

利用透射电子显微镜分别对一次挤压和三次挤压样品进行对比观察, 并利用能谱分析研究成分分布, 结果见图 4 和 5。从图 4 中可以看出, 一次挤压和三次挤压的显微组织均明显分为两部分, 一部分是半透明的, 另外一部分是暗色的。分别对各部分进行能谱分析, 结果见图 5。图 5 表明半透明区为 SnO₂, 另外一部分为 Ag 基体。

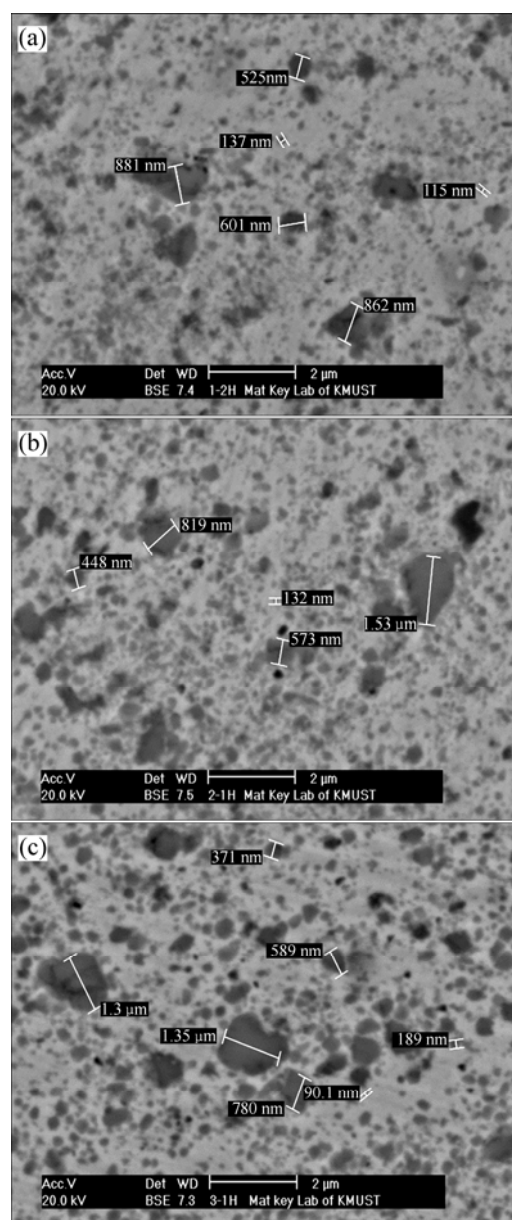


图 3 不同挤压次数 Ag-SnO₂ 触点材料的横向显微组织

Fig.3 Lateral microstructures of varied extruded Ag-SnO₂ contact materials: (a) First extruded; (b) Second extruded; (c) Third extruded

从图 4(a)中可以看出, 在基体中存在大量的位错亚结构^[7], 这说明在挤压过程中 Ag 基体承担了主要的塑性变形。但由于 SnO₂ 为脆性, 在挤压过程中 SnO₂ 尺寸没有发生变化, 大量的位错集中到周围, 甚至产生位错塞积^[8]。在一次挤压过程中, SnO₂ 颗粒仍然比较集中, 尺寸也没有发生大的变化。说明在挤压过程中 Ag 和 SnO₂ 之间没有发生反应, SnO₂ 依然是独立存在, 对基体只起到颗粒强化作用。从图 4(b)中可以看出, 三次挤压后, 连在一起的 SnO₂ 团聚颗粒已经分

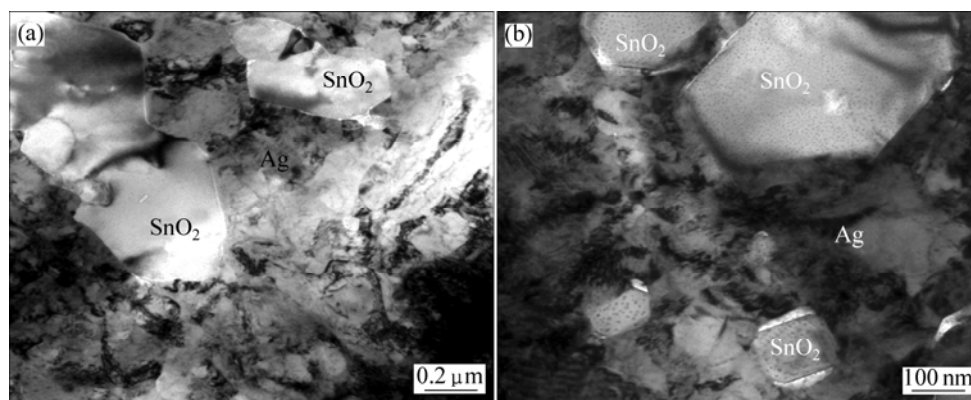


图 4 一次挤压(a)和三次挤压(b)样品的 TEM 像

Fig.4 TEM photographs of first (a) and third (b) extruded samples

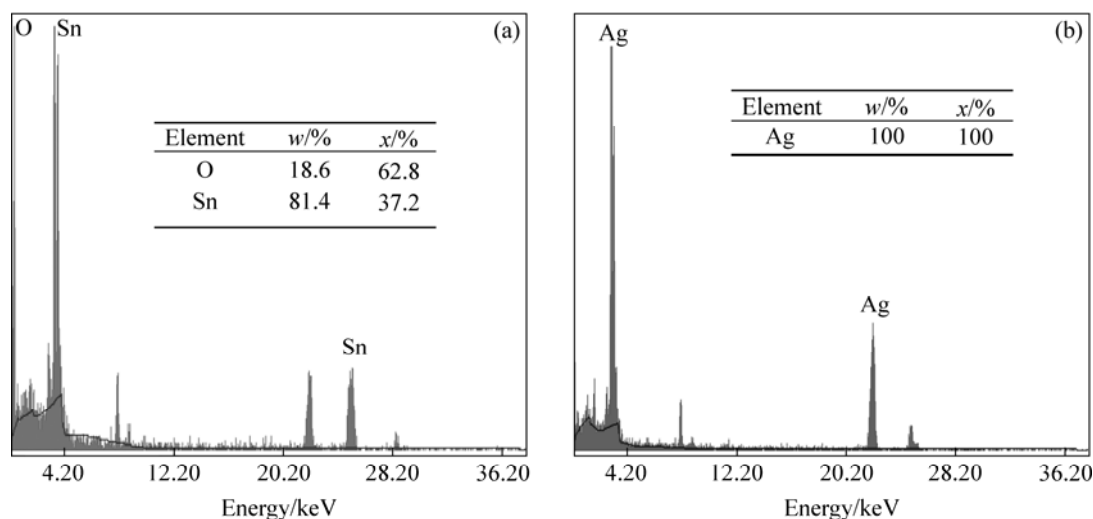


图 5 图 4 中样品的能谱分析结果

Fig.5 EDS analysis results of sample in Fig.4: (a) Light region; (b) Dark region

开, 分布均匀, SnO_2 颗粒和 Ag 基体界面之间结合状态良好^[9-10], 界面相对于一次挤压已经不很分明, 说明结合状态有所改善。

2.3 讨论

材料的性能是材料内部微观组织结构的宏观反映。Ag- SnO_2 触点材料多次挤压相对一次挤压加工性能更好, 伸长率大大增加, 而其强度没有明显降低。这些现象都可以由显微组织分析得到解释。

多次挤压是一种累积大塑性变形过程, 挤压过程中材料的成分会沿着挤压方向进行一次重排, 重排过程中由于挤压力的剪切作用使原来团聚在一起的 SnO_2 颗粒分散^[11], 从图 2 中看出, 分布更加均匀, 颗粒之间的距离也增加, Ag 的充填更加均匀, 这就减少因 SnO_2 聚集产生的微裂纹^[6], 所以伸长率大大增加,

加工性能也明显改善。

随着挤压次数增加抗拉强度反而降低, 这是由于累积大塑性变形加工制备的材料与普通变形方法制备的材料相比, 其组织结构和性能有很大的差别^[12-13]。普通变形方法加工使材料内部产生位错塞积或位错缠结, 滑移难以进行, 形成具有位错塞积或位错缠结的亚结构^[14], 这种结构可使材料微观结构显著细化, 材料产生加工硬化, 导致材料强度提高。当大塑性变形累积达到一定程度时, 变形使位错首先在胞壁集中, 随着应变的增加, 胞状结构尺寸减小, 胞状结构之间的位向差却增加。胞壁增加到临界值, 不同类型的位错通过位错的增殖、运动、湮灭、重排、形成低能位错结构, 滑移重新开动。这时材料内部的局部区域形成绝热剪切带, 该区域在变形时流变集中导致温度升高, 温度升高来不及传导给周围区域, 使该区域流变应力

下降,流变进一步集中,形成绝热塑性变形^[15]。从而使触点材料的抗拉强度降低,伸长率提高。

3 结论

1) 多次挤压后 Ag-SnO₂ 触点材料的加工性能明显提高,伸长率也明显上升,而抗拉强度稍降低。

2) 多次挤压后 SnO₂ 在 Ag 基体中的分布更加均匀,SnO₂ 颗粒尺寸没有发生显著变化,Ag 基体承担了塑性变形。

3) 挤压过程中 Ag 和 SnO₂ 没有发生反应,多次挤压后两者之间界面结合状态更好。

4) 当大塑性变形累积达到一定程度时,会形成绝热塑性变形,从而使复合材料的抗拉强度降低,伸长率提高。

REFERENCES

- [1] 周晓龙,陈敬超,孙加林,张昆华,杜 焰. AgSnO₂ 触头材料的反应合成制备与大塑性变形加工[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 829-834.
ZHOU Xiao-long, CHEN Jing-chao, SUN Jia-lin, ZHANG Kun-hua, DU Yan. Reactive synthesis and severe plastic deformation of AgSnO₂ contact materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 829-834.
- [2] 张瑾瑾,王志法,张德欣,张行建,陈小丽. 机械合金化制备 SiC 弥散强化铜基复合材料[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 23-27.
ZHANG Jin-jin, WANG Zhi-fa, ZHANG De-xin, ZHANG Xing-jian, CHEN Xiao-li. Preparation of SiC particulate reinforced Cu matrix composites by mechanical alloying[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 23-27.
- [3] VALIEV R Z, ISLAMGALIEV R K, KUZMINA N F. Strengthening and grain refinement in an Al-6061 metal matrix composite through intense plastic straining[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(1): 117-122.
- [4] MISHRA R S, VALIEV R Z, MCFADDEN S X. Severe plastic deformation processing and strain rate superplasticity in an aluminum matrix composite[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(10): 1151-1155.
- [5] 张昆华,孙加林,管伟明,卢 峰,陈敬超,杜 焰,周晓龙,陈 松. 热挤压工艺对方应合成 AgSnO₂ 材料显微组织的影响[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 1-5.
ZHANG Kun-hua, SUN Jia-lin, GUAN Wei-ming, LU Feng, CHEN Jing-chao, DU Yan, ZHOU Xiao-long, CHEN Song. Effect of hot extrusion on microstructure of AgSnO₂ prepared by reaction synthesis processing[J]. Precious Metals, 2005, 26(4): 1-5.
- [6] 李建辉,李春峰,雷霆权. 金属基复合材料成形加工研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2002(6): 207-211.
LI Jian-hui, LI Chun-feng, LEI Ting-quan. Progress of research forming of metal matrix composites[J]. Materials Science and Technology, 2002(6): 207-211.
- [7] 张国庆,邓德国,祁更新,郭俊梅,管伟明,尹志民. Ag-SnO₂ 复合材料变形断裂分析[J]. 贵金属, 1999, 20(4): 1-4.
ZHANG Guo-qing, DENG De-guo, QI Geng-xin, GUO Jun-mei, GUAN Wei-ming, YIN Zhi-min. Analysis of Ag-SnO₂ material fracture from deformation[J]. Precious Metals, 1999, 20(4): 1-4.
- [8] 艾红军,修稚萌,秦小梅,王际超. Al₂O₃/SiC 纳米陶瓷复合材料的制备及力学性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2002, 23(5): 451-454.
AI Hong-jun, XIU Zhi-meng, QIN Xiao-mei, WANG Ji-chao. Fabrication and mechanical properties of Al₂O₃/SiC ceramic nanocomposites[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2002, 23(5): 451-454.
- [9] 王经涛. 球状颗粒强化复合材料 Al-6061/Al₂O₃ 的强化作用[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 53-55.
WANG Jing-tao. Strengthening effect of reinforcement microspheres in an Al-6061/Al₂O₃ composite material[J]. Acta Materiale Compositae Sinica, 2001, 18(3): 53-55.
- [10] 吴玉峰,杜文博,聂祚仁. 颗粒增强镁基复合材料研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 184-189.
WU Yu-feng, DU Wen-bo, NIE Zuo-ren. Research status of particulate reinforced magnesium matrix composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 184-189.
- [11] 张国庆,邓德国,祁更新,郭俊梅,管伟明,尹志民. 机械合金化工艺对银基陶瓷颗粒复合材料的作用[J]. 贵金属, 2000, 21(2): 1-6.
ZHANG Guo-qing, DENG De-guo, QI Geng-xin, GUO Jun-mei, GUAN Wei-ming, YIN Zhi-min. The effects of machine-alloying process to the Ag-base metal matrix composite material[J]. Precious Metals, 2000, 21(2): 1-6.
- [12] 陈 彬,林栋樑,曾小勤,卢 晨. 深度塑性变形法的研究现状和前景[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 73-76.
CHEN Bin, LIN Dong-liang, ZHENG Xiao-qin, LU Chen. Present state and perspectives of severe plastic deformation[J]. Materials Review, 2006, 20(9): 73-76.
- [13] 林阳明,宋克兴,李红霞. Al₂O₃/Cu 复合材料强化机理研究[J]. 热加工工艺, 2005(4): 12-15.
LIN Yang-ming, SONG Ke-xing, LI Hong-xia. Investigation on strengthened mechanism of Al₂O₃/Cu composite[J]. Hot Working Technology, 2005(4): 12-15.
- [14] 闫程科,周延春. Ti₂SnC 颗粒增强铜基复合材料的力学性能[J]. 金属学报, 2003, 39(1): 99-103.
YAN Cheng-ke, ZHOU Yan-chun. Mechanical properties of Ti₂SnC particulate reinforced Cu matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(1): 99-103.
- [15] ROGERS H C. Adiabatic plastic deformation[J]. Ann Rev Mater Sci, 1979, 9: 283-288.

(编辑 龙怀中)