

[文章编号] 1004-0609(2001)S2-0143-05

钉对铂合金接点材料抗熔焊性能的影响^①

邓忠民, 吕贤勇, 施 安, 刘建良, 谢 明
(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

[摘要] 利用 ASTM 触头材料模拟试验机、高温质量损失、摄谱仪、SEM 和 WDS 等研究了钉对铂合金接点材料的抗熔焊性能的影响。由于 Ru 易氧化生成比 IrO_2 更稳定的 RuO_2 , RuO_2 的分解比 IrO_2 需要更多的分解热, 因此, 接点的温度升高受到限制。 RuO_2 增加了金属熔化液的粘度, 减少了因电弧引起的接点腐蚀。此外, 选择性的金属转移有利于提高 Pt-10Ru-2Ir 合金接点的抗熔焊性能。

[关键词] 钉; 铂合金接点材料; 抗熔焊

[中图分类号] TG 146.3

[文献标识码] A

铂合金特别是 Pt-Ir 合金是广泛应用于精密电器和仪表中的弱电接触的接点材料, 例如, 航空发动机上的点火接点, 高灵敏度继电器和舰艇上的电螺经重力摆继电器, 以及微电机的接点。随着铂中铱含量的增加, 合金的抗腐蚀性能增加, 所以 Pt-25Ir(质量分数, %, 下同) 合金应用最广泛。但是, 应用实践表明, Pt-25Ir 合金接点在直流电路条件下, 因电弧腐蚀会产生较严重的金属转移, 形成严重的凸起和凹坑, 引起接点的熔焊, 影响了电器的电寿命和可靠性。因此, 研究和开发新型的铂合金接点材料是有意义的。已有报道表明, Pt-10Ru 合金比 Pt-25Ir 合金有更好的抗熔焊性能, 可提高继电器的电寿命^[1, 2]。

作者研究了多个成分的 Pt-Ru-Ir 合金的性能、结构和电接触性能。本文作者通过对 Pt-Ru-Ir 和 Pt-25Ir 合金的电接触性能、高温质量损失、电弧下合金元素挥发的摄谱以及电寿命试验后接点表面结构的 SEM 和 WDS 分析, 研究了钉对铂合金接点材料抗熔焊性能的影响。

1 实验方法

采用高频感应炉, 氧化铝坩埚, 抽真空充氩后熔炼合金。铸锭经热扎和冷扎成片, 再冲压成 $d 5.5$ mm 的接点片。在 ASTM 触头材料模拟试验机上进行强电负载试验。试验条件为: 将 $d 5.5$ mm 的接点片焊接在镀银的铜螺钉上, 直流电路 110 V, 20 A,

接点间距离 3 mm, 闭合力 0.98 N, 分断力 1.96 N, 分断频率 2 Hz, 分断总次数 3 万次。弱电负载试验是用 Pt-10Ru-2Ir 合金与 Pt-25Ir 合金做对比, 试验的技术条件为: 直流感性负载 27 V, 2.5 A, 接点间距 0.3 mm, 接触压力 1.86~2.45 N, 分断频率 571 Hz, 分断总次数 1.5×10^8 次, 接点间并联灭弧电容 $C = 0.35 \mu\text{F}$ 。用 $d 0.108$ mm 的丝在空气中于 1250 °C 下保温 6 h, 利用热分析仪做高温质量损失试验。选择 Pt-25Ir 合金为阳极, 石墨为阴极, Pt-10Ru-2Ir 合金分别为阳极和阴极, 石墨分别为阴极和阳极, 直流 220 V, 5 A 条件下激发, 在 PGS-2 型光栅光谱上摄取光谱, 每隔 10 s 移板一次, 以研究电弧等离子区合金元素的含量。用 SEM 和 WDS 研究电寿命试验后接点表面的结构和成分变化。

2 实验结果

2.1 强电负载下铂合金接点材料的抗熔焊性能

把一对接点在通电试验时粘在一起需要外力或冷却后才能分开的现象认定为熔焊; 如果不需外力或冷却, 仅比正常分断滞后, 则认定这一现象为粘结。表 1 列出了试验合金在 ASTM 触头材料模拟试验机上, 直流 110 V, 20 A, 分断 3 万次过程中发生第一次粘结或熔焊前的分断次数。从表 1 看出, Pt-10Ir-5Ru 合金的抗熔焊性能最差, 在分断 712 次时发生第一次粘接, 分断 870 次时发生第一次熔焊, 分断 3 万次过程中发生的熔焊、粘接次数最多。而

^① [基金项目] 云南省自然科学基金资助项目(1999E0092M)

[收稿日期] 2000-11-21; [修订日期] 2001-03-19

[作者简介] 邓忠民(1943-), 男, 教授级高级工程师。

Pt-10Ru-2Ir 合金的抗熔焊性能最好, 当分断 2 165 次时发生第一次粘接, 分断 3 万次过程中仅发生 3 次粘接, 没有发生熔焊现象。从表 1 看到, 合金中的钌和铱含量对合金的抗熔焊性能影响大, 含钌多而含铱少的 Pt-10Ru-2Ir 合金抗熔焊性能最好。在研究的这 4 种合金中, Pt-10Ru-10Ir 合金的抗熔焊能力仅次于 Pt-10Ru-2Ir 合金的抗熔焊性能, 这可能与 Pt-10Ru-10Ir 合金的硬度很高有关。

表 1 铂合金接点抗熔焊性能(DC 110 V, 20 A)

Table 1 Resistance to weld of platinum alloy contact (DC 110 V, 20 A)

| Alloy | Coherence | Weld |
|--------------|-----------|-------|
| Pt-10Ru-5Ir | | 1 062 |
| Pt-10Ru-10Ir | | 1 237 |
| Pt-10Ru-2Ir | 2 165 | - |
| Pt-10Ir-5Ru | 712 | 870 |

2.2 弱电负载下铂合金接点材料的抗熔焊性能

在直流电路, 27 V, 2.5 A, $C = 0.35 \mu\text{F}$ 条件下, 用 Pt-10Ru-2Ir 合金和 Pt-25Ir 合金做对比模拟试验, 分断次数 1.5×10^8 次, 结果如表 2 所示。可见, Pt-25Ir 合金接点在分断 1.11×10^8 次时有接点发生熔焊, 而 Pt-10Ru-2Ir 合金接点分断 1.514×10^8 次都没有发生熔焊, 还可以继续工作。可见含钌的 Pt-10Ru-2Ir 合金接点比无钌的 Pt-25Ir 合金接点的抗熔焊性能好。模拟试验后, Pt-10Ru-2Ir 合金接点表面无明显的凸起和凹坑, 而 Pt-25Ir 合金接点的阴极严重凸起, 而阳极有严重的凹坑。

表 2 铂合金接点的抗熔焊性能
(DC 27 V, 2.5 A, 0.35 μF)

Table 2 Resistance to weld of platinum alloy contact (DC 27 V, 2.5 A, 0.35 μF)

| Alloy | Coherence | Weld |
|-------------|-----------|--------------------|
| Pt-25Ir | | 1.11×10^8 |
| Pt-10Ru-2Ir | Not | Not |

2.3 合金的高温质量损失

实验发现, 合金在 1 250 °C 恒温期间其质量减少与恒温时间基本成直线关系。图 1 所示是 4 种不同成分的 Pt-Ru-Ir 合金在 1 250 °C 的质量损失与恒温时间的关系。从图 1 看到, 合金质量损失与钌和铱的含量有关, Pt-10Ru-2Ir 合金质量损失最多, 而 Pt-10Ir-2Ru 合金的质量损失最少。

2.4 电弧下金属元素的挥发

接点在直流 220 V, 5 A 条件下激发电弧, 用

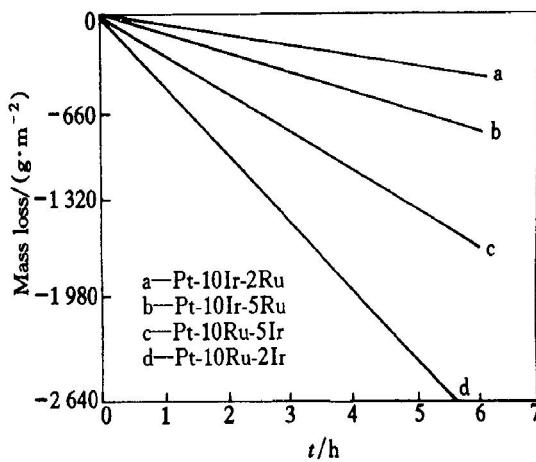


图 1 Pt-Ru-Ir 合金在 1 250 °C 的高温质量损失

Fig. 1 Mass loss of Pt-Ru-Ir alloys at 1 250 °C

PGS-2 型光栅光谱摄谱, 每隔 10 s 移板一次, 感光板经处理后测量合金元素谱线的黑度值 S 。将每次测量的黑度值的和与相应的时间和作图, 结果如图 2, 3 和 4 所示。比较图 2 和图 3, 当 Pt-25Ir 合金做阳极时, 铱的黑度值大于铂的黑度值, 可以定性的认为铱的挥发比铂的挥发严重。当 Pt-10Ru-2Ir 合金做阳极时, 钌的挥发比铱的挥发严重。

比较图 3 和图 4 可见, Pt-10Ru-2Ir 分别为阳极和阴极时, 由于阴极的温度低于阳极, 所以做阴极时各元素的挥发比做阳极时少。上述实验表明, 由于各元素的蒸气压不同, 当用 Pt-25Ir 合金做接点时, 电弧区的等离子体中铱元素较多, Pt-10Ru-2Ir 合金做接点时钌元素较多。

2.5 电寿命试验后接点表面结构

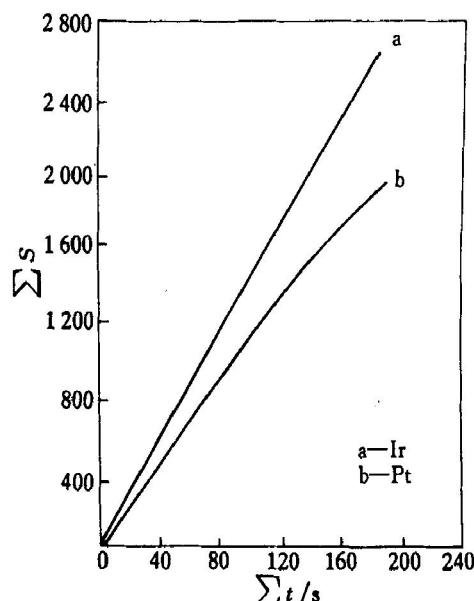


图 2 Pt-25Ir 阳极挥发

Fig. 2 Volatilization of Pt-25Ir anode

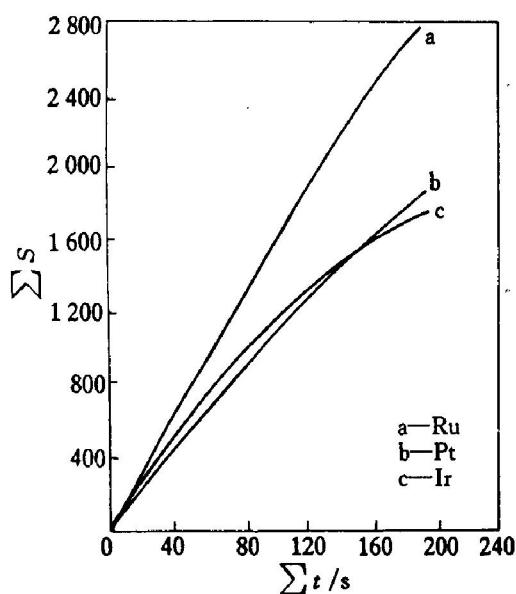


图 3 Pt-10Ru-2Ir 阳极挥发

Fig. 3 Volatilization of Pt-10Ru-2Ir anode

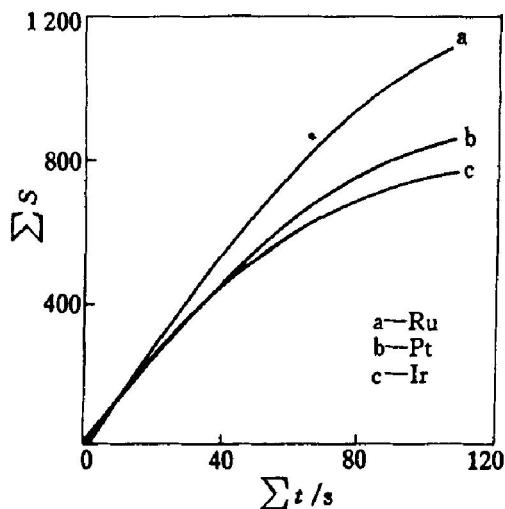


图 4 Pt-10Ru-2Ir 阴极挥发

Fig. 4 Volatilization of Pt-10Ru-2Ir cathode

用扫描电镜分析了 Pt-10Ru-2Ir 合金接点在直流 110 V, 20 A 条件下分断 3 万次后阳极和阴极接点表面的结构(见图 5 和图 6)。从阳极的形貌图看到表面不平整, 像起伏的山丘, 而且有因热应力引起的微细裂纹, 阴极有微细金属珠和微细裂纹。接点表面上金属元素的分布是不均匀的, WDS 分析的结果如表 3 所示。由于接点在直流电路分断试验时发生金属转移, 在阻性负载时, 金属转移方向是从阴极向阳极转移; 当并联电容后, 金属转移方向反向, 金属转移方向是从阳极向阴极转移^[3]。从表 3 看到, 在阻性强电负载条件下, Pt-10Ru-2Ir 合金的阴极接点钉和铱有所降低, 但阳极接点表面钉的含量大量增高, 铱也有所提高, 但不严重, 可见, 在分断试验中有很多钉从阴极转移到阳极。从表 3 看到, 由于强电负载引起的高温, 接点受到镀银的

铜螺钉的污染, 接点对的阳极和阴极都含银和铜, 而且由于氧化而含有氧。在直流感性弱电负载并在接点间并联了灭弧电容以后, 由于金属转移方向反向, 发生了阳极金属转移到阴极。比较 Pt-25Ir 合金和 Pt-10Ru-2Ir 合金接点阴极表面的化学成分看到, Pt-25Ir 合金的阴极接点表面的铱含量达 37.13%, Pt-10Ru-2Ir 合金的阴极接点表面的钉为 18.40%。可见在直流电路接点分断过程中, 接点的合金元素转移是有选择性的, 其转移量是由元素的物理性能(例如蒸气压、原子价等)决定, 选择性转移使得接触由同一合金接点的接触变成不同合金的接触, 又影响合金的抗熔焊性能和电寿命。

3 讨论

接点材料的烧损主要由电弧腐蚀引起。接点的严重烧损引起接点的粘接和熔焊, 所以电弧腐蚀与接点的工作寿命和可靠性息息相关。银合金的电弧腐蚀已有不少报导^[4~8], 而对铂合金的研究甚少。铂合金的金属转移已有报导^[3], 本文作者讨论钉对铂合金接点材料抗熔焊性能的影响。研究表明, Pt-10Ru-2Ir 合金接点的抗熔焊能力优于其它 Pt-Ru-Ir 合金接点, 也优于 Pt-25Ir 合金接点, 可见钉对铂合金接点的抗熔焊性能有重要的影响。众所周知, 接点接触时因表面不平整而形成点接触, 接触点的电流密度很大, 产生很高的温度, 使之达到熔化甚至汽化, 即接触是液桥接触, 此时合金的性能与常温下的性能完全不一样, 所以添加合金元素的物理化学性能对接点材料的抗电弧腐蚀起着决定性的作用。钉比铱更易氧化, 钉在室温时就开始氧化, 随温度升高, 氧化加速^[9]。钉和氧化钉是一类好的电子导体, 可作电接触材料^[10]。RuO₂ 比 IrO₂ 更稳定, RuO₂ 的最高分解温度为 1 580 °C, IrO₂ 的最高分解温度为 1 124 °C, 比 RuO₂ 的分解温度低得多^[11]。因此, 钉对铂合金接点材料抗熔焊性能的影响在于: 一方面钉氧化后生成比 IrO₂ 热稳定性更好的 RuO₂, RuO₂ 分解时需要更多的分解热, 这样降低了接点的温度; 另一方面, 导电的 RuO₂ 浮在接触点的金属熔池上, 与 IrO₂ 相比较, 既不增加接触电压降, 又增加了液体金属的粘度, 减少了因电弧吹力引起的金属飞溅, 减少了电弧腐蚀, 因此, 在相同电参数试验后, Pt-10Ru-2Ir 合金接点的表面平整, 而 Pt-25Ir 合金接点表面出现严重的凸起和凹坑。高温质量损失、摄谱和 WDS 的结果表明,

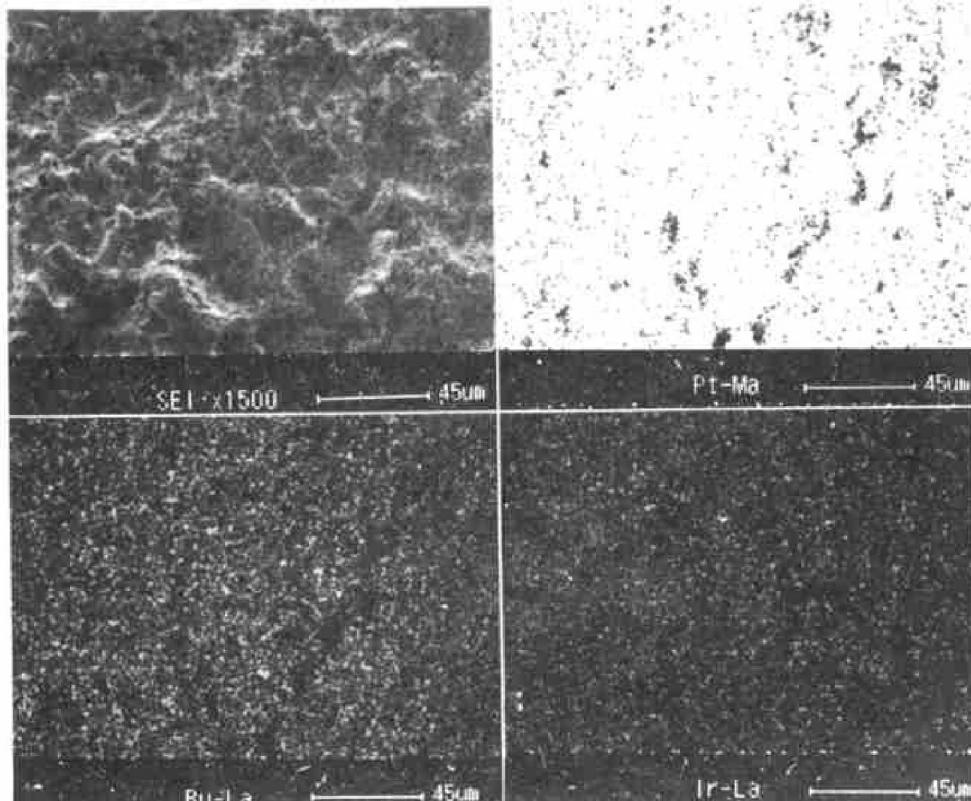


图5 试验后 Pt-10Ru-2Ir 合金阳极接点表面结构(DC 110 V, 20 A)

Fig. 5 SEM photograrhs of anode contact surface of Pt-10Ru-2Ir alloy after testing (DC 110 V, 20 A)

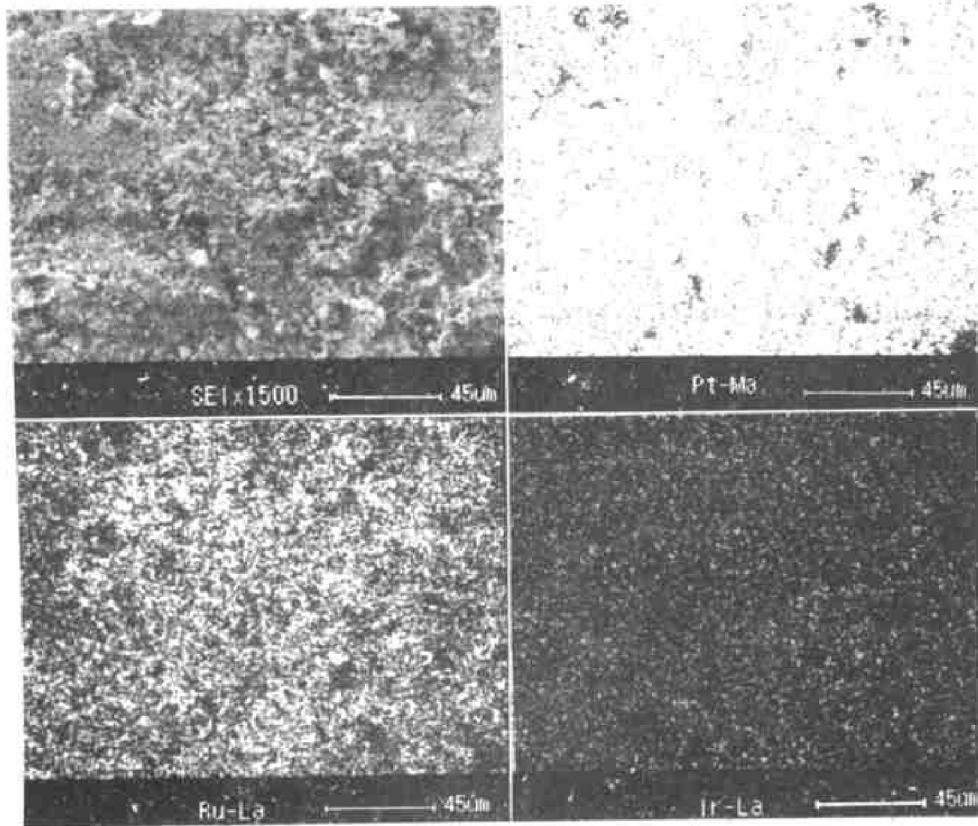


图6 试验后 Pt-10Ru-2Ir 合金阴极接点表面结构(DC 110 V, 20 A)

Fig. 6 SEM photograrhs of cathode contact surface of Pt-10Ru-2Ir alloy after testing (DC 110 V, 20 A)

由于元素的蒸气压不同,使得 Pt-10Ru-2Ir 合金接点在电的极性作用下有更多的钌元素转移, Pt-25Ir 合金接点有更多的铱元素转移,这种接点合金元素

的选择性转移,使接点配对由相同材料变成不同材料配对,也有利于提高 Pt-10Ru-2Ir 合金接点的抗熔焊性能。

表3 接点表面化学成份的WDS分析结果

Table 3 WDS results of chemical composition of contact surface (mass fraction, %)

| Alloy | Electrode | Pt | Ir | Ru | Ag | Cu | O | Remarks |
|-------------|-----------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|------------------|
| Pt-25Ir | Cathode | 62.859 | 37.130 | | | | 0.011 | 27 V, 2.5 A |
| Pt-10Ru-2Ir | Cathode | 77.905 | 3.571 | 18.400 | | | 0.124 | $C = 0.35 \mu F$ |
| Pt-10Ru-2Ir | Anode | 71.153 | 3.242 | 17.848 | 6.055 | 1.588 | 0.144 | 110 V, 20 A |
| | Cathode | 87.480 | 1.828 | 8.641 | 1.494 | 0.462 | 0.095 | 110 V, 20 A |

致谢

感谢刘智生、刘雄研究员在实验方面的帮助。

[REFERENCES]

- [1] LIN Tian-hua(林天华). Investigation Pt-10Ru alloy material [J]. Precious Metals(贵金属), 1986, 7(2): 1–8.
- [2] Sotskof B S. Electrical Contact [M]. Moscow: Publish Energy, 1964. 293–304.
- [3] DENG Zhong-min(邓忠民), XIE Ming(谢明). 直流电路中铂金属接点材料的金属转移 [J]. Electrical Engineering Alloy(电工合金), 2000, 4: 41–43.
- [4] Germer L H. Physical processes in contact erosion [J]. J Applied Physics, 1958, 27(7): 1067–1082.
- [5] Sharma S P, Hines L L. Oxidation of ruthenium [J]. IEEE CHMT, 1983, 6(1): 89–94.
- [6] Sone H. Role of the metallic phase arc discharge on arc

erosion in Ag contacts [J]. IEEE Trans CHMT, 1990, 13(1): 13–19.

- [7] Wang K, Wang Q. Erosion of silver-base material contacts by breaking arcs [J]. IEEE Trans CHMT, 1991, 14(2): 293–297.
- [8] Rieder W, Meber S, Weichesler V. Make erosion on Ag/SnO₂ and Ag/CdO contacts in commercial contactors [J]. IEEE Trans on Components Packaging and Manufacturing Technology, part A, 1991, 14(2): 298–303.
- [9] LI Ding-xin(黎鼎鑫). The Materials Sciences of Precious Metals(贵金属材料学) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991. 36–38.
- [10] Vadmsky R G, Frankeuthal R P, Thompson D E. Ru and RuO₂ as electrical contact materials [J]. J Electrochem Soc Solid-State Science and Technology, 1976, 12(11): 2017–2023.
- [11] Bayer G, Wiedmann H G. 铂族金属氧化物的热稳定性及热膨胀行为 [J]. Precious Metals(贵金属), 1983, 6(3): 68–73.

Effect of ruthenium on resistance to weld of platinum alloys contact materials

DENG Zhong-min, LU Xian-yong, SHI An, LIU Jian-liang, XIE Ming
(Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China)

[Abstract] By means of simulated test machine of ASTM contact materials, mass loss at high temperature, spectrograph, SEM and WDS, the effect of ruthenium on resistance to weld of platinum alloys contact materials was studied. The experimental results show that ruthenium increases the resistance to weld of platinum contact materials. Ruthenium is easily oxidized and produces RuO₂ which is stabler than IrO₂, the dissolution of RuO₂ need more heat than IrO₂, therefore, the temperature of contact was limited. Besides, RuO₂ increases the viscosity of metal melt, the erosion of contact caused by arc is reduced. In addition, the selection transfer of metals is beneficial to enhancing resistance to weld of Pt-10Ru-2Ir alloy contact.

[Key words] ruthenium; platinum alloy contact; resistance to weld

(编辑 袁赛前)