

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0685 - 05

纳米相包覆 AgC_5 电触头材料^①

雷景轩¹, 余海峰¹, 马学鸣², 朱丽慧¹, 陆 尧³, 项 兢³, 翁 桅³

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 华东师范大学 物理系, 上海 200062;

3. 上海电器科学研究所, 上海 200063)

摘 要: 采用化学镀技术, 在高能球磨所得纳米石墨粉上包覆银, 制得纳米晶银/石墨包覆粉体, 经冷压、烧结、复压工序, 制备了 AgC_5 触头材料。采用此新工艺制备的触头材料与常规工艺制得的相比, 在力学和物理性能等方面有了较大的提高。分断实验表明: 将纳米技术应用到银/石墨触头材料的制备中, 使材料的抗电弧磨损性能有了较大的改善。

关键词: 化学包覆; 高能球磨; 纳米石墨; 银/石墨触头材料; 抗电弧磨损

中图分类号: TG 146. 4

文献标识码: A

Ag/C 电触头材料由于具有良好的抗熔焊性和导电性、低而稳定的接触电阻以及优异的低温升特性, 被广泛应用于各种保护电器上, 如断路器、保护电动机开关或漏电保护电器以及通讯领域和汽车电器领域等弱电系统。在这种材料中, 基体银提供了良好的导电性而又不形成稳定的氧化物从而不会导致在使用过程中接触电阻的急剧升高, 石墨的主要作用在于阻止触头粘接和熔焊, 并且不形成任何的绝缘物使接触电阻变大。但石墨有稳定电弧的倾向以及在空气中的热稳定性较差^[1], 因而该材料的抗电弧腐蚀性能相对其他几类银基触头要差一些, 这严重制约了开关电器的使用寿命和运行可靠性。目前研究的重点是在不降低其抗熔焊性的前提下, 如何更好地提高其抗电弧腐蚀性能。

自 20 世纪 80 年代以来, 纳米技术在材料领域通过纳米粒子以及各种超微细的组织结构, 导致产生出许多新的具有优异性能和新的应用可能的纳米复合材料。采用纳米技术制备的新材料由于组成晶粒超细, 大量原子位于晶界上, 因而在力学性能、物理性能和化学性能等方面都优于普通的粗晶材料。因此, 在材料的制备和研究中, 纳米技术已开始应用到材料的各个领域。已有研究表明^[2~8]: 应用纳米技术制备电触头材料, 其力学和物理性能均得到了不同程度的提高。在本研究中, 将纳米技术应用到银/石墨触头材料制备中, 研究引入纳米技术的制备工艺对材料性能的影响。

1 实验

1.1 纳米石墨粉的制备

将原始粗石墨粉采用 QM - 1SP 型行星式球磨机进行高能球磨, 球磨工艺参数为: 转速 250 r/min, 球磨时间 10 h, 球料质量比 30: 1, 球磨在保护介质中进行。

1.2 银石墨包覆粉的制备

采用实验室新制备的一定浓度的硝酸银溶液, 加入浓氨水至 $\text{pH} \geq 10$, 制备出较稳定的银氨络合溶液。将称量好的石墨粉加入到溶液中, 采用电磁搅拌, 使石墨粉均匀分布于溶液后, 采用还原剂水合肼液相喷雾法, 制备出银/石墨包覆粉。对包覆粉进行 X 射线衍射分析, 测出银的平均晶粒度。

1.3 触头材料的性能测试和电性能试验

将制得的银/石墨包覆粉、粗石墨粉与生产用银粉的机混粉采用相同的工艺进行初压、烧结、复压制备出标样, 制备工艺如下: 初压压至理论密度的 90%, 在保护气氛下 840 °C 保温 4 h。标样按照国标 GB - 5586 - 85 测试其力学和物理性能。

采用 ASTM (American Standard Test Method) 触头材料试验机测试触头的电性能。触头尺寸为 d 6mm $\times$ 2 mm, 与紫铜动触头配对。实验条件如下: 电流

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50071029; 50101004)

收稿日期: 2002 - 07 - 09; 修订日期: 2002 - 10 - 08

作者简介: 雷景轩 (1973 -), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 马学鸣, 教授, 博士生导师; Tel: 021 - 62232055; E-mail: xmma@citiz.com

20 A, 电压 220 V, 功率因数 $\cos \Phi = 0.51$, 操作频率 1 Hz, 闭合力为 0.007 5 N, 断开力为 0.01 N。

采用 Neophot 大型金相显微镜观察其显微组织, 用 S-570 扫描电子显微镜和 H-800 透射电子显微镜观察石墨和包覆粉的形貌。

2 分析与讨论

2.1 粉末的形貌

图 1 所示为原始石墨的 SEM 照片。从中可以看出: 粗石墨粉呈层片状, 二维尺寸在几个 μm 左右, 厚度尺寸在 1 μm 左右; 经过高能球磨后, 石墨沿二维方向的尺寸变化不大, 但沿厚度方向的尺寸变成几十 nm。这是由于石墨呈层片状结构, 在平面内是共价键, 层与层之间是结合力较弱的分子键^[9], 因而在机械球磨力的作用下, 很容易破坏层片之间的结构, 使石墨变成较薄的片, 呈一维纳米结构。图 2 所示为球磨 10 h 纳米石墨的 TEM 照片。该石墨片的厚度在 60~80 nm。

在 Ag-C 系, 由于 Ag, C 之间润湿性较差, 密度悬殊较大, 为改善其机械混粉造成的成分偏析和混合不均匀现象, 本实验引入了化学镀技术对石墨包覆银来改善这类电触头材料的性能。化学镀属于液相包覆技术中的一种方法, 采用液相包覆技术, 可以制备混合比较均匀的复合粉末, 改善材料的界面结合状态和提高材料的性能^[10, 11]。采用化学镀在石墨粉上包覆银的机理如下: 在含有金属银离子的溶液 ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液) 中加入石墨粉, 将其

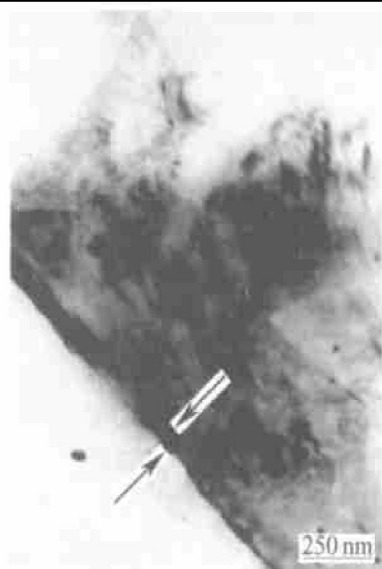
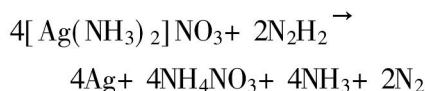


图 2 球磨 10 h 纳米石墨 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of nano-graphite obtained by milling coarse graphite for 10 h

进行均匀分散, 再加入适当的还原剂(如肼 N_2H_4)使银离子得以还原, 由于溶液中的被包覆的粉末颗粒起着人工晶核的作用, 因而经还原剂还原出的银原子将优先在所加的粉末颗粒的表面成核及长大, 制备出较细颗粒的银/石墨包覆粉。其反应为:



采用化学镀方法制备的包覆粉的形态如图 3 所示: 层片状为纳米石墨, 颗粒状为银。可以看出, 将石墨加入到溶液中, 采用还原剂液相喷雾法, 使银呈细小球状颗粒在石墨片上形核并长大, 石墨起



图 1 原始粗石墨形貌

Fig. 1 SEM morphology of coarse graphite

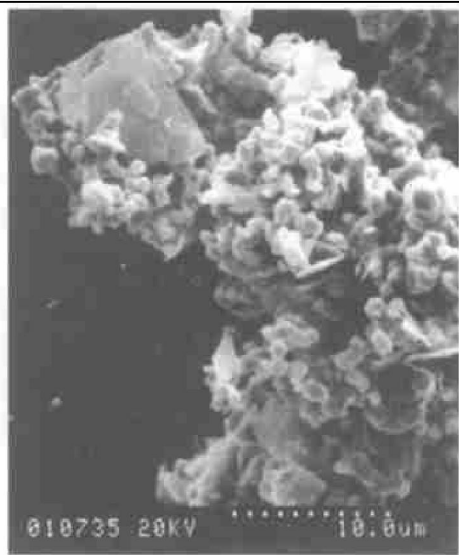


图 3 Ag 包覆纳米石墨粉形貌

Fig. 3 SEM morphology of nano-graphite coated with silver

到了非均质形核核心的作用, 从而能够获得更均匀的银/石墨复合粉末。包覆粉末的 X 射线衍射结果表明, 包覆于石墨上的银颗粒的平均晶粒尺寸为 50 nm。

2.2 试样的金相组织

图 4 和图 5 所示分别为粗石墨粉机械混粉和粗石墨包覆工艺制备的试样的金相照片。其中白亮色为银, 深黑色为石墨或孔洞(这些孔洞是由于银对石墨的润湿性较差, 制作金相试样时, 石墨脱落后造成的)。可以看出, 机械混粉存在明显的成分偏析, 而采用包覆制粉工艺, 石墨均匀分散在溶液中, 在石墨片上包覆银, 从而获得了石墨和银分布比较均匀的组织。图 6 所示为银包覆球磨 10 h 纳米石墨制备的 AgC₅ 触头的金相组织, 同图 4 和图 5 相比, 纳米石墨均匀、弥散分布在银基体上, 组织更加均匀。

2.3 力学和物理性能

从表 1 可以明显看出, 与机械混粉工艺相比, 包覆工艺制备的触头电阻率明显降低, 硬度有很大提高, 密度也有一定的提高, 这可以从包覆制粉得到的组织加以解释。原因在于包覆制粉获得了银和石墨均匀的混合, 基本克服了机械混粉的成分偏析, 改善了银对石墨的润湿性和它们之间的物理结合界面, 从而提高材料的力学和物理性能。对于包覆工艺而言, 粗石墨和纳米石墨包覆后制备的试样性能又存在着较大的差别。可以看出: 银包覆纳米石

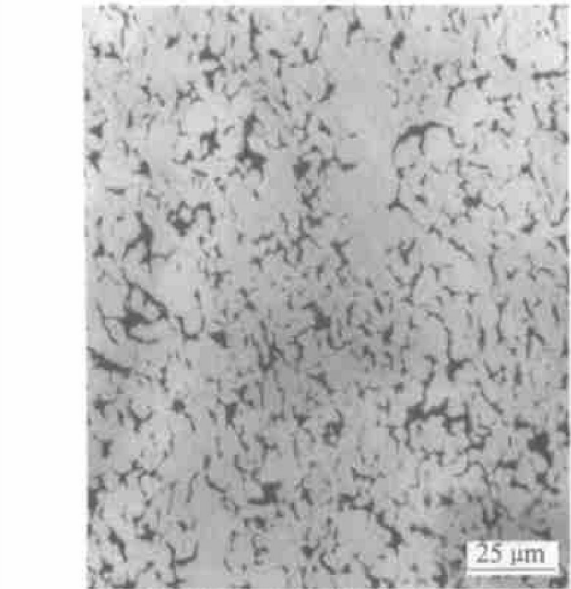


图 4 Ag 和粗石墨机械混粉试样金相照片

Fig. 4 Microstructure of coarse graphite mechanically mixed with silver

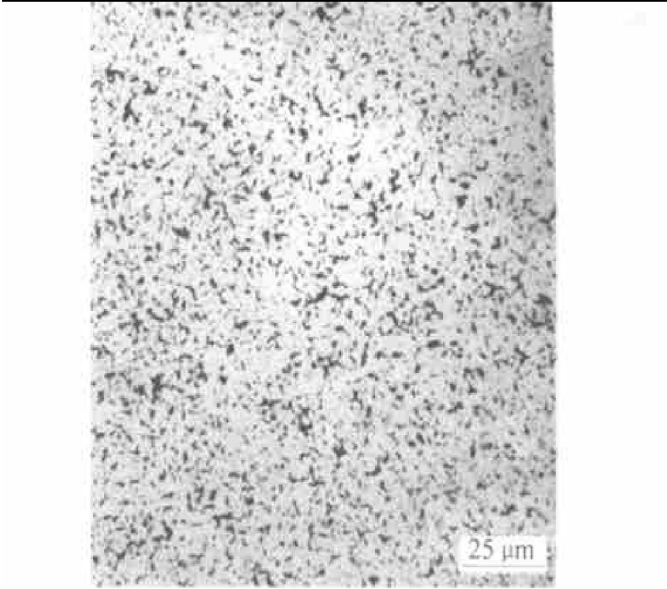


图 5 Ag 包覆粗石墨金相照片

Fig. 5 Microstructure of coarse graphite coated with silver

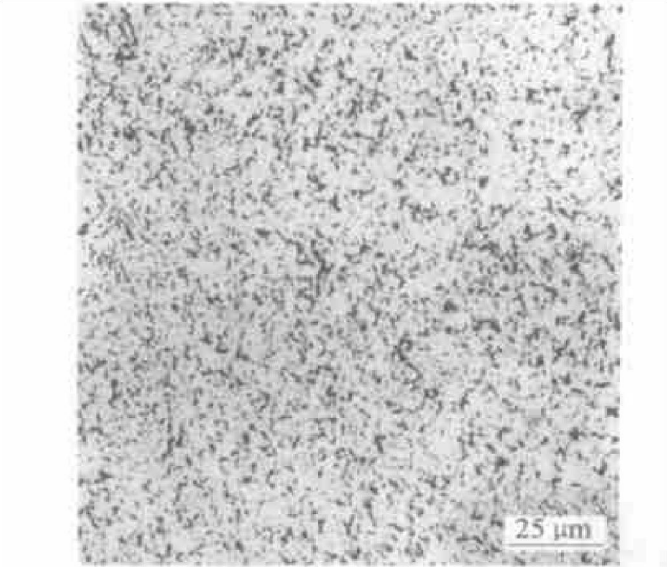


图 6 Ag 包覆纳米石墨金相照片

Fig. 6 Microstructure of nano-graphite coated with silver

表 1 3 种工艺制备的 AgC₅ 触头材料性能对比

Table 1 Comparison of properties of AgC₅ contact materials obtained by three process methods

Process method	Electrical resistivity/ ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	Sintered density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	HB
Mechanical mixing of coarse graphite and silver	327	8.72	45.9
Coarse graphite coated with Ag	296	8.78	49.4
Nano-graphite coated with Ag	263	8.81	53.0

墨比包覆粗石墨制备的 AgC_5 试样, 电阻率降低, 密度提高, 硬度提高。其可能的原因在于采用纳米石墨, 大大地增加了石墨的比表面, 增加了非均匀形核的几率, 从而制备了表面活性较高的纳米晶银/石墨包覆粉, 包覆粉的银颗粒尺寸要明显比用粗石墨包覆得到的银颗粒尺寸要小, 采用压制、烧结、复压获得了较高的密度和致密性, 提高了材料的硬度。由于纳米石墨弥散均匀分布, 使电阻率进一步降低。目前, 作者正在深入研究银包覆纳米石墨性能得以提高的机理。

2.4 电性能实验结果的分析与讨论

分断实验的结果见图7。可以看出, 机械混粉制备的试样在分断次数上要少于包覆工艺试样。而球磨 10 h 纳米石墨的包覆粉制备得到的试样, 电寿命有了很大的提高, 几乎为另外 2 种试样的 1 倍左右, 平均每次分断损耗仅为 $14.7 \mu\text{g}$, 远低于其他几组试样。该试样电性能的提高, 正是其组织、力

学和物理性能的综合体现。

3 结论

1) 采用高能球磨技术, 制备了一维纳米石墨粉; 利用化学镀在纳米石墨上包覆银, 获得了纳米晶银/石墨包覆粉。

2) 纳米晶银/石墨包覆粉压制、烧结、复压后, 提高了 AgC_5 触头材料的致密度, 使材料的力学和物理性能得到了提高。

3) 基于包覆纳米石墨制备的 AgC_5 触头优良的力学和物理性能和组织, 其电寿命提高了近 1 倍左右, 同时明显降低了平均每次分断损耗量。

4) 包覆制粉工艺与机械混粉相比, 提高了粉末混合的均匀性, 提高了银对石墨的润湿性能, 改善了界面结合性能。

REFERENCES

- [1] Wingert P, Allen S, Bevington R. The effects of graphite particle size and processing on the performance of silver-graphite contacts[J]. IEEE Trans Comp, Hybrids and Mfg Tech, 1992, 15 (2): 154-159.
 - [2] Joshi P B, Krishnan P S, Patel R H, et al. Improved P/M silver-zinc oxide electrical contacts[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1998, 34 (4): 63-74.
 - [3] Aslanoglu Z, Karakas Y, Ovecoglu M. Switching performance of W-Ag electrical contacts fabricated by mechanical alloying[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 2000, 36 (8): 35-43.
 - [4] Zoz H, Ren H, Spath N. Preparation of Ag-SnO_2 contact material by ball milling[J]. Metall, 1999, 53 (7-8): 423-428.
 - [5] Mordike B L, Kaczmar J, Kielbinski M, et al. Effect of tungsten content on the properties and structure of cold extruded Cu-W composite materials[J]. Powder Metallurgy International, 1991, 23(2): 91-95.
 - [6] Lee G G, Toshiyuki O, Koji H, et al. Synthesis of SnO_2 particle dispersed Ag alloy by mechanical alloying[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1996, 43(6): 795-800.
 - [7] 张国锋, 李志民, 王尔德, 等. 机械合金化 Cu-5Cr 合金的组织性能研究[J]. 粉末冶金技术, 1996, 14 (3): 175-18.
- ZHANG Guo-feng, LI Zhi-min, WANG Er-de, et al. Structure and properties of the mechanically alloyed Cu-5Cr alloy [J]. Powder Metallurgy Technology, 1996, 14(3): 175-

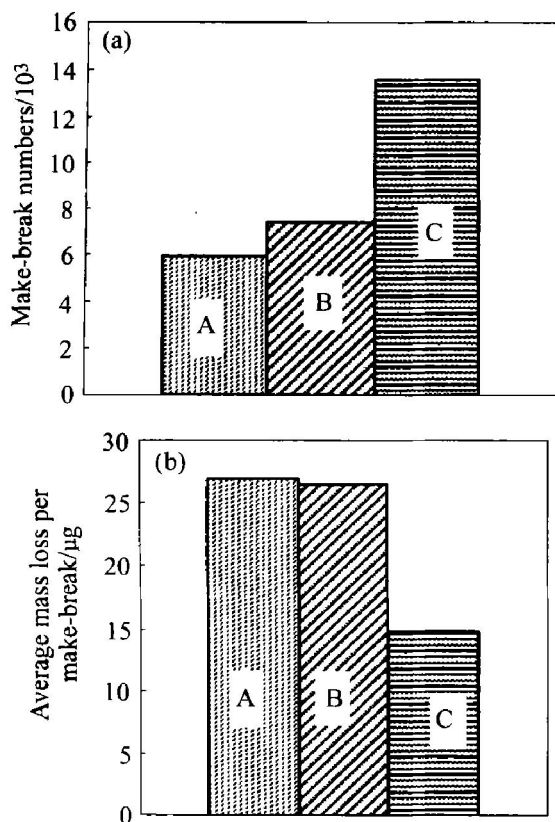


图7 AgC_5 触头分断实验结果

Fig. 7 Results of make-break test of AgC_5 contact materials

(a) —Make-break numbers;

(b) —Average mass loss per make-break

(A—Coarse graphite mechanically mixed with silver;

B—Coarse graphite coated with silver;

C—Nano-graphite coated with silver)

- 186.
- [8] 王崇琳, 林树智, 赵泽良, 等. 热压致密化块体纳米晶 Ag₅₀Ni₅₀ 合金的显微组织[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 741-749.
- WANG Chong-lin, LIN Shu-zhi, ZHAO Ze-liang, et al. Microstructure of bulk nanocrystalline Ag₅₀Ni₅₀ alloy prepared by hot pressing of mechanically alloyed powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 741-749.
- [9] 黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 76-77.
- HUANG Kun, HAN Ru-qi. Solid Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988. 76-77.
- [10] 雷景轩, 马学鸣, 朱丽慧. 液相包覆技术及其在材料制备中的应用[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1): 93-96.
- LEI Jing-xuan, MA Xue-ming, ZHU Li-hui. Liquid coating technology and its application in preparation of materials [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(1): 93-96.
- [11] 张晓燕, 张家鼎, 吴政纯, 等. 新型复合电接触材料的开发研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(1): 91-94.
- ZHANG Xiao-yan, ZHANG Jia-ding, WU Zheng-chun, et al. The research and development on a new type composite contact material[J]. Journal of Shanghai University(Natural Science), 2000, 6(1): 91-94.

Fabrication of AgC₅ contact material by nano-phase coating

LEI Jing-xuan¹, YU Hai-feng¹, MA Xue-ming²,
ZHU Li-hui¹, LU Yao³, XIANG Jing³, WENG Wei³

(1. School of materials science and engineering,
Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Department of physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

3. Shanghai Electrical Apparatus Research Institute, Shanghai 200063, China)

Abstract: Using electroless plating, the nanocrystalline graphite powder coated with silver was prepared from nano-graphite obtained by high energy ball milling. By pressing, sintering and re-pressing, the AgC₅ electrical contact material was fabricated. The electrical contact material prepared by the novel process has great improvement in mechanical, physical properties. The make-break test shows that AgC₅ contact material fabricated by nano-phase coating possesses good resistance against arc erosion.

Key words: chemical coating; high energy ball milling; nano-graphite; silver/graphite contact material; resistance against arc erosion

(编辑 陈爱华)