

热压法制备 Ag-TiB₂ 触头材料的组织及性能研究

高倩雯, 王献辉, 邹军涛, 杨晓红, 梁淑华

(西安理工大学 陕西省电工材料与熔(浸)渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用热压法制备了不同 TiB₂ 粒度增强的 Ag-4%TiB₂ (质量分数)触头材料, 研究了 TiB₂ 粒度大小对 Ag-4%TiB₂ 触头材料组织及性能的影响。利用扫描电子显微镜和激光共聚焦显微镜对 Ag-4%TiB₂ 触头材料的组织和电弧侵蚀后的形貌进行了表征, 对致密度、硬度及导电率进行了测量。结果表明: 热压法有助于提高 Ag-4%TiB₂ 触头材料的致密度。随着 TiB₂ 粒径的减小, 硬度先增大后减小, 导电率不断增大。细小弥散分布的 TiB₂ 颗粒有助于改善耐电弧侵蚀性, 侵蚀面积较大, 蚀坑浅, 燃弧时间短。

关键词: 银基触头材料; TiB₂ 粒度; 导电率; 硬度; 电弧侵蚀

中图分类号: TG146.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0503-06

作为电器和仪器仪表等的核心部件, 电触头广泛应用于各种交直流接触器、继电器、断路器和转换开关中, 其性能的好坏直接影响电器的开断容量、运行的稳定性及可靠性和使用寿命等^[1-3]。尽管 AgCdO 触头材料具有优异的导电导热性、接触电阻低且稳定、耐侵蚀性与抗熔焊性强等^[4,5], 但在生产、使用过程中不可避免地产生“镉毒”, 造成环境污染, 进而对人体健康造成危害^[6]。因此, 需要寻找替代 AgCdO 的低压环保触头材料。大量研究发现 AgSnO₂ 材料具有优良的耐电弧侵蚀性、耐磨损性和更好的抗熔焊性, 并且材料的迁移少^[7-9]。但是, 由于 AgSnO₂ 电触头材料的两相比重相差大、润湿性差, 在服役过程中经过多次的开断闭合, 导致绝缘的 SnO₂ 浮在表面, 增大了表面电阻, 进而影响了电气系统的可靠性及稳定性^[3,10,11]。

为了改善触头材料的性能和使用寿命, Wang 等人^[12]提出采用导电(电阻率为 14.4 μΩ·cm)导热(导热率为 25 J/m s K)的金属间化合物 TiB₂ 替代绝缘的 SnO₂ 作为 Ag 基体增强组元, 开发研制了 Ag-TiB₂ 触头材料, 并发现适量 TiB₂ 具有一定的分散电弧的作用^[13], 从而改善了 Ag-TiB₂ 触头材料的耐电弧侵蚀性及抗熔焊性。很多研究表明细小弥散分布的第二相可以提高触头材料的耐电弧侵蚀性。郑冀等人^[14]采用溶胶凝胶法制备的纳米 SnO₂ 粉末改善了银氧化锡触头材料的组织均匀性, 提高了材料的耐电弧侵蚀性。王俊勃等人^[15]发现纳米复合 Ag-SnO₂ 触头材料具有良好的分散电弧作用, 改善

了触头表面的烧蚀情况。冯宇等人^[16]通过对 CuCr 触头材料的纳米晶化有效地增加了电弧稳定性和降低了材料的截流值, 提高了触头材料的使用寿命。以上研究表明, 第二相粒度的大小对触头材料的电弧侵蚀有显著影响。为了深入研究 Ag-TiB₂ 电触头材料, 本实验采用热压烧结制备不同 TiB₂ 粒径增强的 Ag-TiB₂ 触头材料, 系统研究 TiB₂ 粒径大小对 Ag-TiB₂ 触头材料组织和性能的影响。

1 实验

实验原材料选用银粉(纯度>99.9%, 粒度 73 μm), 和粒径分别为 0.4, 1, 3, 6 μm 的 TiB₂ 粉(纯度>99%)按质量比 96:4 混合后在自制高能球磨机上球磨 4 h, 转速 200 r/min; 采用玛瑙研磨球, 球料比为 40:1, 用无水乙醇作过程控制剂, 并添加 1% 聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂; 混粉后将粒径为 0.4 和 1 μm 的 TiB₂ 粉分别在超声波清洗机内分散 30 min。球磨粉末在 WE-600 型成型压力机上用模具冷压成 Φ21 mm×5 mm 的块状试样, 压力 600 MPa, 保压 30 s; 在 HHPS-1 型超高温热压烧结炉内 700 °C 烧结 2 h, 压力为 22 MPa。采用阿基米德排水法、7501 型涡流电导仪和 HB-3000 布氏硬度计分别测定密度、导电率和硬度。采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜进行显微组织表征分析, 使用面积法^[17]对组织中第二相的分布进行定量分析。

电弧侵蚀试验在由 TDR240A 单晶炉改装成的真

收稿日期: 2016-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(51274163); 陕西省重点实验室科技计划项目(13JS076); 陕西省重点科技创新团队(2012KCT-25); 陕西省重点学科项目专项资金资助项目(2011HBSZS009)

作者简介: 高倩雯, 女, 1990 年生, 硕士, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312181, E-mail: gaoqianwen1990@126.com

空灭弧室进行。将抛光后的试样装入真空室内作为阴极，W针作为阳极，用自耦变压器在两极间加上3 kV的直流电压，阴极以0.2 mm/min的速度接近阳极，直至电弧产生，以上过程反复进行40次。用TDS-2014型示波器对材料电弧作用时的电压和电流进行数据采集。OXFORD JSM-6700F扫描电子显微镜表征侵蚀后烧蚀区域的组织形貌和成分变化。采用激光共聚焦扫描显微镜观察蚀坑的形貌并测试其深度，并用Image-Pro Plus 6.0图像处理软件测量SEM图片中电弧侵蚀区域的面积。

2 结果与分析

2.1 Ag-4%TiB₂触头材料的组织

图1a~图1d是采用不同粒度TiB₂粉末制备的Ag-4%TiB₂触头材料的显微组织。图中白色区域为Ag基体，黑色颗粒是TiB₂。从图1a和图1b可以看出，增强相TiB₂颗粒粗大，TiB₂在Ag基体上分布不均匀，局部粗大颗粒出现了聚集的现象。从图1c可以看出，第二相TiB₂颗粒变得细小，经过超声波分散后的TiB₂在基体上的分布均匀，聚集程度减轻，多数颗粒呈分散状态存在。如图1d所示，第二相颗粒十分细小，在Ag基体上弥散分布，但由于颗粒细小，表面能较大，部分颗粒出现团聚现象。为了定量评估不同粒度TiB₂粉末制备的Ag-4%TiB₂触头材料中TiB₂的分布均匀性，根据文献[17]中的面积法计算了TiB₂颗粒在Ag基体上的分布均匀性，可得粒度分别为6, 3, 1, 0.4 μm制备的Ag-4%TiB₂触头材料中第二相均匀度依次为83.5%, 87.4%, 89.7%和89.1%，定量评估的结果与观察到的组织相吻合。

2.2 TiB₂颗粒大小对Ag-4%TiB₂触头材料性能的影响

2.2.1 致密度

图2是添加不同粒度TiB₂粉末制备的Ag-4%TiB₂触头材料的致密度。可以看出，随着TiB₂颗粒粒径的减小，Ag-4%TiB₂触头材料致密度越来越高，表明细

小的TiB₂粉末改善了Ag-4%TiB₂触头材料的致密度。这可以解释如下：首先，粉末颗粒越细，比表面积越大，表面的活性原子数目越多，在烧结过程中表面扩散就越容易进行。其次，粉末的粒度减小即颗粒间的扩散界面增加，扩散路程缩短，从而单位时间内扩散原子的数量增大，使颗粒界面迅速结合，反映在致密度上就越高^[18]。因此当颗粒粒径为0.4 μm时，致密度可达93.5%。

2.2.2 导电率和硬度

图3是采用不同TiB₂粒径制备的Ag-4%TiB₂触头材料导电率和硬度随粒径的变化曲线。由图3可以看出，当TiB₂粒度为6 μm时，Ag-4%TiB₂触头材料的导电率最低，为57.2% IACS。随着TiB₂粒度的减小，Ag-4%TiB₂触头材料的导电率不断增加，当TiB₂粒度为0.4 μm时，导电率达到82% IACS。与6 μm TiB₂制备的Ag-4%TiB₂触头材料相比，导电率增加了43.4%。触头材料的硬度随着TiB₂颗粒越来越细小呈现先增加后降低的趋势，在TiB₂粒度为1 μm时硬度(HB)达到最大值662 MPa。与采用粒度为6 μm TiB₂粉末制备的Ag-4%TiB₂材料相比，硬度增加了56.1%。0.4 μm的TiB₂的Ag-4%TiB₂的硬度达到612 MPa。

造成导电率变化的主要原因有：一方面，粉末冶金法制备的金属基复合材料的孔隙越多，电子散射效应越强，电阻越大，因此导电率越低。从图1可以看出，与采用粒度6和3 μm的TiB₂制备的Ag-4%TiB₂触头材料相比，采用粒度0.4 μm的TiB₂颗粒制备的Ag-4%TiB₂复合材料，致密度为93.5%，孔隙很少，因此导致导电率增加，而前两者孔隙较多，导电率变化不大。另一方面，第二相粒子的大小、形貌、在基体中的分布状况也对电子的散射产生影响，进而影响了导电率。第二相颗粒越大，TiB₂颗粒与Ag基体热膨胀系数的差异造成的内应力越大，导致晶格畸变，从而引起颗粒周围的位错密度增大，而颗粒又阻碍了位错运动，最终导致位错的增值，电子散射增大，导电率下降^[19]。

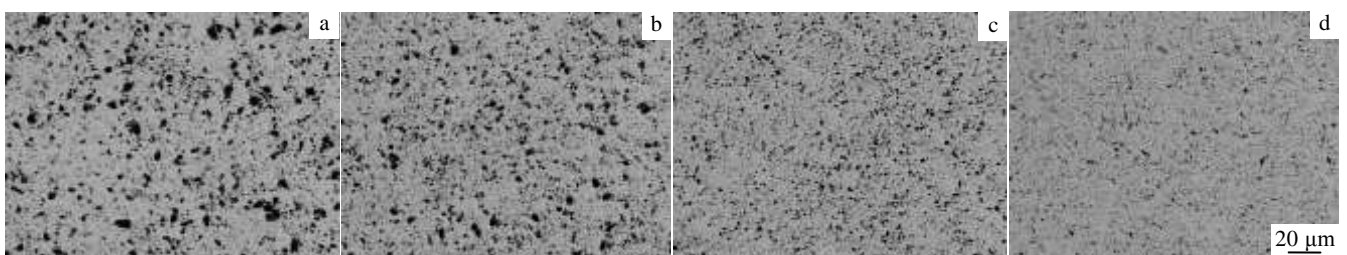


图1 不同TiB₂粒径Ag-4%TiB₂触头材料的显微组织

Fig.1 Microstructures of Ag-4%TiB₂ prepared with different-sized TiB₂ particles: (a) 6 μm, (b) 3 μm, (c) 1 μm, and (d) 0.4 μm

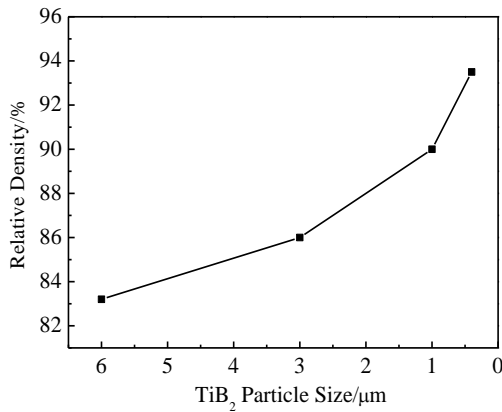


图 2 不同粒径 TiB₂ 的 Ag-4%TiB₂ 触头材料的致密度

Fig.2 Variation of the relative density of Ag-4%TiB₂ prepared with different-sized TiB₂ particles

不同粒径TiB₂导致触头材料硬度变化的主要原因有：一方面，在一定的晶粒尺寸范围内，材料的硬度会随晶粒尺寸d的变化服从Hall-Petch关系^[20,21]。

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{\frac{1}{2}}$$

其中，σ₀为一强度常数，k为一常数。即随晶粒细化，材料的硬度按关系线性增大。另一方面，当第二增强相颗粒细化到一定程度时，由于晶粒内塞积的位错不够多而使其产生的应力集中不能推动相邻晶粒中位错源开动，导致Hall-Petch关系不再适用^[22]。大量的理论分析和分子动力学模拟^[23-25]表明当晶粒尺寸小至某临界尺寸时，其硬度将出现极大值，随晶粒尺寸进一步减小，较小晶粒的晶界不像粗晶粒晶界一样充当阻碍位错运动的势垒，而使位错运动扩散到相邻的晶粒，引起材料的软化现象，因此硬度有一定幅度的下降。

2.3 TiB₂颗粒大小对Ag-4%TiB₂触头材料电弧侵蚀性能的影响

图4是不同TiB₂粒度制备的Ag-TiB₂触头材料在3 kV进行40次电弧侵蚀后的表面形貌，其中图4a1, a2~图4d1, d2分别是图4a~图4d中心区域在不同倍数的放大图。从图4可以看出，随着TiB₂粒度的减小，电弧侵蚀区域逐渐增大，侵蚀表面的蚀坑逐渐平缓。其中，当TiB₂颗粒大小为6 μm时，电弧侵蚀比较集中，蚀坑较深，如图4a所示，从其中心放大区域来看，侵蚀表面凹凸不平，并且有较大的孔洞出现，见图4a1和图4a2所示。当TiB₂粒径为3 μm时，蚀坑变浅，孔洞减小，见图4b1和图4b2。随着粒径进一步减小，TiB₂粒径为1 μm时，蚀坑逐渐分散，见图4c，图4c1和图4c2所示。

当TiB₂粒径为0.4 μm时，如图4d所示，侵蚀区域增大，

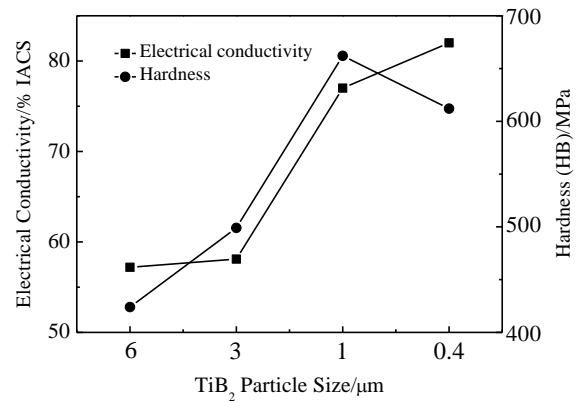


图 3 不同 TiB₂ 粒度的 Ag-4%TiB₂ 触头材料的导电率和硬度

Fig.3 Electrical conductivity and hardness of Ag-4%TiB₂ contact materials prepared by different-sized TiB₂ particles

由中心放大区域图4d1和图4d2可知，材料表面的烧蚀坑很浅，分散区域增大，没有观察到明显的液态金属的喷溅和凝固痕迹。

表1是不同TiB₂含量的Ag-4%TiB₂复合材料电弧侵蚀时的平均燃弧时间和侵蚀面积。从表1可以看出，当TiB₂颗粒的粒径为6 μm时，平均燃弧时间为17.45 ms。而当TiB₂粒径减小到0.4 μm时，平均燃弧时间明显减小，仅为14.64 ms。从表1还可以看出，随着TiB₂粒径的减小，侵蚀面积逐渐增大。与采用粒径为6 μmTiB₂颗粒制备的Ag-4%TiB₂触头材料相比，当TiB₂粒径为0.4 μm时，电弧侵蚀面积增加了57%。

以上结果表明TiB₂颗粒大小对Ag-4%TiB₂触头材料的电弧侵蚀有显著影响。可以从以下方面进行解释。首先，由文献[26]可知，材料发生电弧侵蚀时具有区域和组元选择性，由于Ag-TiB₂界面结构疏松、结合力弱并且有杂质原子的存在，因此电弧优先作用于Ag-TiB₂的晶界区域；并且电弧容易发生在功函数较低的组元上，与TiB₂(5.08 eV)相比，Ag(4.70 eV)的逸出功更低。因此，电弧侵蚀优先发生在TiB₂颗粒周围Ag基体上的晶界处。其次，电弧热能和通过电磁收缩力施加给熔池的机械能转换成熔池液滴的动能，从而造成液态金属的喷溅。在电弧的不断作用下，材料内部的缺陷如孔隙、气泡等，随着熔融金属的不断喷溅，受热膨胀、爆裂，从而形成了较深的孔洞。最后，当第二相细化到亚微米级并弥散分布时，TiB₂颗粒之间的距离更近，起弧后，电弧易于通过TiB₂向周围扩散，使热量迅速扩散到触头表面较大的区域，导致电弧侵

蚀区的温度降低,从而观察不到明显的熔融飞溅形貌, 而是均匀铺展开, 呈现出良好的耐电弧侵蚀性^[27]。

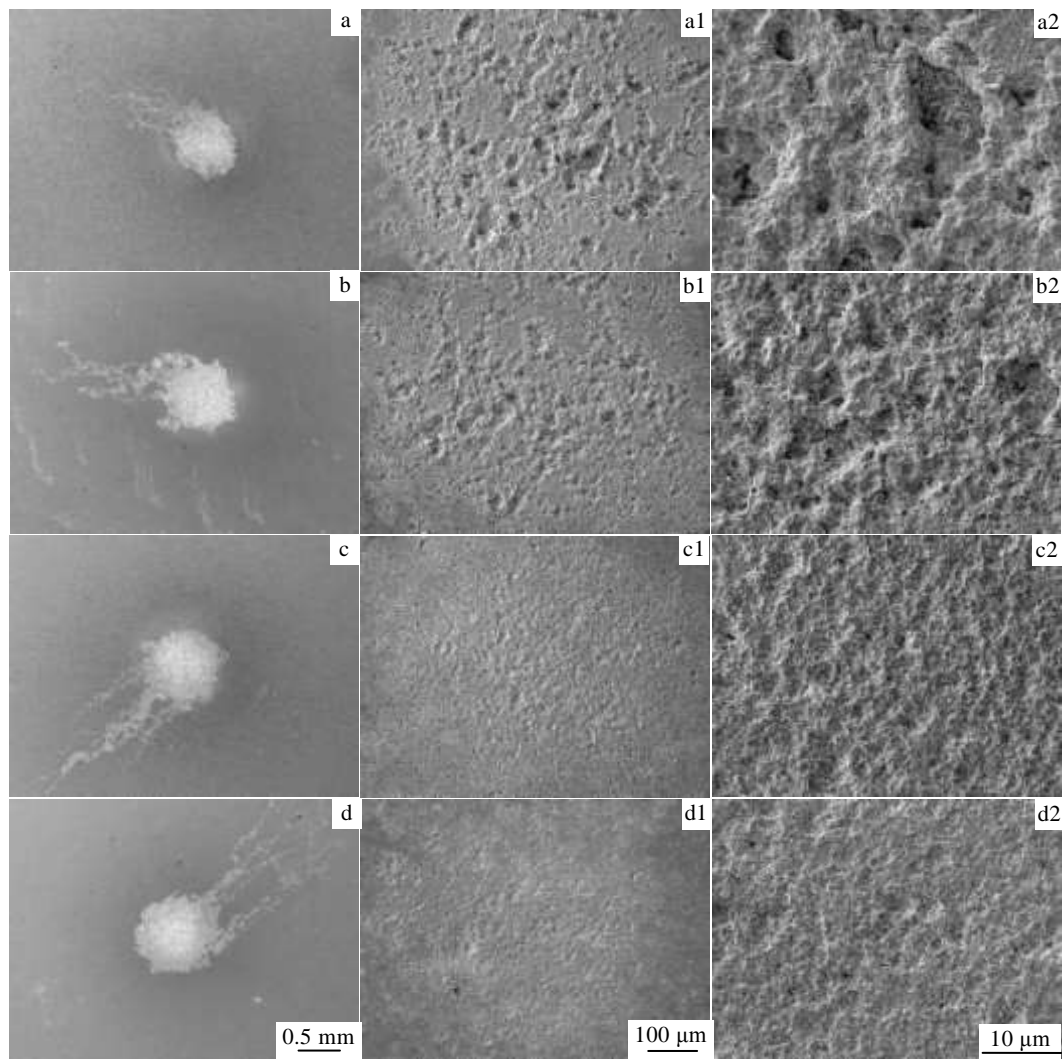


图 4 不同 TiB₂ 粒径的 Ag-4%TiB₂ 触头材料 40 次电侵蚀后的表面侵蚀形貌

Fig.4 Erosion surface morphologies of Ag-4wt%TiB₂ materials with different-sized TiB₂ particles after arc erosion 40 times: (a) 6 μm, (b) 3 μm, (c) 1 μm, and (d) 0.4 μm

表 1 不同 TiB₂ 含量的 Ag-4%TiB₂ 复合材料电弧侵蚀时平均燃弧时间和侵蚀面积

Table 1 Average arcing time and erosion area of Ag- 4%TiB₂ composites prepared with different-sized TiB₂ particles after arc erosion

| TiB ₂ particle size/μm | Average arc duration/ms | Erosion area/mm ² |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 6 | 17.45 | 0.60 |
| 3 | 17.08 | 0.82 |
| 1 | 16.44 | 0.84 |
| 0.4 | 14.64 | 0.94 |

为了更加清晰地表征随着 TiB₂ 粒径的减小 Ag-4%TiB₂ 触头材料表面电弧侵蚀的形貌变化, 采用激光共聚焦扫描显微镜对 TiB₂ 粒径为 6 和 0.4 μm 的触头材料电弧侵蚀中心区域进行观察, 结果如图 5 所示。表 2 是采用 TiB₂ 粒径为 6 和 0.4 μm 制备的 Ag-4%TiB₂ 触头材料 40 次电弧侵蚀后蚀坑的平均深度。由图 5a 及图 5a1 可以看出, 采用 6 μm TiB₂ 颗粒制备的 Ag-4%TiB₂ 触头材料表面凹凸不平, 存在很多大且深的蚀坑, 平均深度为 10.6 μm。而当 TiB₂ 颗粒大小为 0.4 μm 时, 电弧侵蚀后 Ag-4%TiB₂ 触头材料的表面整体上较为平整, 蚀坑深度明显减小, 无大的凸起和凹陷, 平均深度仅为 0.7 μm, 见图 5b 和图 5b1 所示。

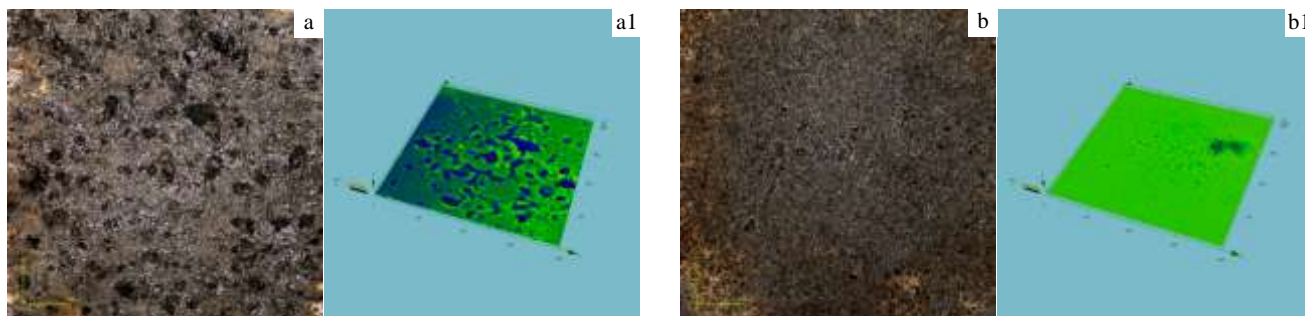


图 5 Ag-4%TiB₂ 触头材料的 40 次电弧侵蚀后中心区域侵蚀照片

Fig.5 Images of Ag-4%TiB₂ contact materials after arc erosion 40 times: (a) 6 μm and (b) 0.4 μm with their 3D pictures (a1, b1)

表 2 6 和 0.4 μm TiB₂ 粒度制备的 Ag-4%TiB₂ 触头材料 40 次电弧侵蚀后蚀坑的平均深度

Table 2 Average depth of Ag-4%TiB₂ contact materials prepare with 6 and 0.4 μm TiB₂ particles after arc erosion 40 times

| TiB ₂ particle size/μm | Average depth/μm |
|-----------------------------------|------------------|
| 6 | 10.6 |
| 0.4 | 0.7 |

综上所述，均匀细小的 TiB₂ 颗粒有利于提高 Ag-4%TiB₂ 触头材料的耐电弧侵蚀性，减少了表面的液滴飞溅，电弧烧蚀坑明显变浅，烧蚀程度降低，提高了触头材料的电寿命。

3 结 论

1) 采用 1 和 0.4 μm TiB₂ 颗粒制备的 Ag-4%TiB₂ 触头材料更加致密且第二相在基体上的分布更加均匀。

2) 热压法制备的不同粒径 TiB₂ 颗粒增强的 Ag-4%TiB₂ 触头材料的性能随着粒径的减小不断提高，当 TiB₂ 粒径为 0.4 μm 时，Ag-4%TiB₂ 触头材料的致密度达到 93.5%，硬度(HB)为 612 MPa，导电率为 82%IACS。

3) 随着 TiB₂ 颗粒的减小，燃弧时间增长，侵蚀面积增大，表明细小的 TiB₂ 颗粒有助于提高 Ag-4%TiB₂ 触头材料的耐电弧侵蚀性。

参考文献 References

[1] Huang Xiwen(黄锡文), Hou Yuebin(侯月宾). *Electrical Engineering Materials*(电工材料) [J], 2006(4): 26
 [2] Ma Rongjun(马荣骏). *Rare Metals Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2008, 36(4): 2
 [3] Michal R. *IEEE Trans*[J], 1990, 13(2): 112

[4] Huxk M, Kraus, Michai R *et al. Proceedings of the 36th IEEE Holm Conference on Electrical Contracts and the Fifteenth International Conference on Electric Contacts*[C]. Piscataway: IEEE, 1990: 133
 [5] Wingert P C, Horn G. *Proceedings of the 38th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Philadelphia: IEEE Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology, 1992: 39
 [6] Zhang Yaoqing(张尧卿), Zheng Ji(郑 冀). *Materials Review* (材料导报)[J], 2006, 20(4): 53
 [7] Ye Jiajian(叶家健), Xiong Weihao(熊惟皓), Xu Jian(徐 坚) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(2): 87
 [8] B öhm W, Behrens N, Lindmayer M. *Proceedings 27th HOLM Conference Electrical Contacts*[C]. Chicago: IEEE Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology, 1981: 51
 [9] Chen J C, Feng J, Xiao B *et al. Mater Sci Technol*[J], 2010, 26(1): 49
 [10] Du Yongguo(堵永国), Bai Shuxin(白书欣), Zhang Jiachun(张家春) *et al. Electrical Engineering Alloy*(电工合金)[J], 2000(1): 15
 [11] Yin Ping(尹 平), Huang Fuxiang(黄福祥), Li Sishan(李司山) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2009, 23(14): 30
 [12] Wang X H, Li G J, Zou J T *et al. J Compos Mater*[J], 2011, 45(12): 1285
 [13] Li Guijing(李桂景), Wang Xianhui(王献辉), Zou Juntao(邹军涛) *et al. Precious Metals*(贵金属) [J], 2011, 32(3): 36
 [14] Zheng Ji(郑 冀), Li Songlin(李松林), Gao Houxiu(高后秀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 829
 [15] Wang Junbo(王俊勃), Hu Dafang(胡大方), Yang Mingge(杨敏鹤) *et al. Transactions of China Electrotechnical Society*

- (电工技术学报)[J], 2007, 22(5): 24
- [16] Feng Yu(冯宇), Zhang Chengyu(张程煜), Yang Zhimao(杨志懋) *et al.* *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2005, 28(5): 19
- [17] Xu Weixin(徐炜新), Xie Chongjin(谢崇津), Yang Weining(杨伟宁) *et al.* *PTCA (Part: A Phys Test)*(理化检验-物理分册)[J], 2009, 45(8): 491
- [18] Xiao Daihong(肖代红), Yu Yingjie(喻盈捷). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术) [J], 2009, 27(2): 138
- [19] Wang X H, Liang S H, Yang P *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance* [J], 2010, 19(9): 1330
- [20] Hall E O. *Proceedings of the Physical Society*[J], 1951, 643(9): 747
- [21] Petch N J. *The Journal of the Iron and Steel Institute*[J], 1953, 174: 25
- [22] Pande C S, Cooper K P. *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54: 689
- [23] Lu K, Wei W D, Wang J T. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 24(12): 2319
- [24] Nieh T G, Wadsworth J. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1991, 25(4): 955
- [25] Kato M. *Materials Transactions*[J], 2014, 55(1): 19
- [26] Rong Mingzhe(荣命哲), Feng Jianxing(冯建兴), Yang Wu(杨武). *Low Voltage Apparatus*(低压电器) [J], 1998(1): 13
- [27] Wang Junbo(王俊勃), Li Yingmin(李英民), Wang Yaping(王亚平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 1213

Microstructure and Properties of Ag-TiB₂ Electrical Contact Materials Prepared by Hot Pressing

Gao Qianwen, Wang Xianhui, Zou Juntao, Yang Xiaohong, Liang Shuhua
(Shaanxi Province Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology,
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Ag-4wt%TiB₂ electrical contact materials reinforced with TiB₂ particles of different sizes were prepared by hot pressing, and the effects of TiB₂ particle sizes on the microstructure and properties of Ag-4wt%TiB₂ electrical contact materials were studied. The microstructure and arc erosion morphology of the Ag-4wt%TiB₂ electrical contact materials were characterized by a scanning electron microscope and a confocal laser scanning microscope, and the relative density, hardness and electrical conductivity were tested as well. The results show that the hot pressing favors the relative density improvement. With decrease of TiB₂ particle size, the electrical conductivity constantly increases, while the hardness increases and then decreases. The fine and well distributed TiB₂ particles are beneficial to increase the arc erosion resistance. The Ag-4wt%TiB₂ contact material presents shallow erosion pits, large erosion area, and short arcing time.

Key words: Ag base contact material; TiB₂ particle size; electrical conductivity; hardness; arc erosion

Corresponding author: Gao Qianwen, Master, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82322181, E-mail: gaoqianwen1990@126.com