银-石墨烯新型电触头材料的合成与性能研究

王 松¹, 孙绍霞^{1*}, 杜 静², 魏明霞², 邱红莲³, 高勤琴¹, 陈家林¹ (1. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106; 2. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限 责任公司,沈阳 110043; 3. 昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室,昆明 650106)

摘 要:采用化学沉积和粉末冶金方法,合成了一种新型石墨烯增强银基电触头材料(Ag-G),并对 其微观结构、加工性能及物理性能进行分析。结果表明,Ag-G 材料组织致密、均匀,退火态抗拉 强度与断后伸长率分别达到 128 MPa 和 12.1%。DC 25V/15A 阻性负载条件下,与传统石墨增强银 基电触头材料(Ag-C)比较,Ag-G 材料质量损耗、电弧参数及接触电阻均较 Ag-C 材料偏低,且电寿 命为 Ag-C 材料的 2.5 倍左右。因其具有优异的加工性能与电接触性能,Ag-G 材料有望成为一种替 代传统 Ag-C 的新型电触头材料。

关键词:银基电触头材料;石墨烯;微观结构;性能;电寿命 中图分类号:TG146.3⁺2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2016)S1-0001-06

Synthesis and Performances Study of New Ag-Graphene Electrical Contact Material

WANG Song¹, SUN Shaoxia^{1*}, DU Jing², WEI Mingxia², QIU Honglian³, GAO Qinqin¹, CHEN Jialin¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co.

Ltd., Kunming 650106, China; 2. Shenyang Liming Aero-engine (Group) Co. Ltd., Shenyang 110043, China;

3. Yunnan Key Lab of Precious Metallic Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A new type of graphene reinforced silver-based electrical contact material (Ag-G) was produced by chemical coating and powder metallurgy method, and its microstructure, processing property and physical performance were investigated. The experimental results reveal that Ag-G material has high relative density and uniform structure, and its tensile strength and elongation reach 128 MPa and 12.1%, respectively. Under the electrical contact condition of DC25 V/15 A and resistance load, compared with convenient graphite reinforced silver-based electrical contact material (Ag-C), the weight loss, arc parameters and contact resistance of Ag-G material are lower than that of Ag-C material, and the service life of the new material is 2.5 times as long as that of the Ag-C material. Due to the superior processing property and electrical contact performance, Ag-G may be substitute for Ag-C as a new electrical contact material.

Key words: silver-based electrical contact materials; graphene; microstructure; properties; service life

石墨或碳纤维等碳质相增强银基电触头材料主 要用于制作低压电接点、电刷和换向器,是保证电 接触电器元件有效稳定运行的关键^[1-3]。随着电器元 件向耐高温、低噪音、集成化、高稳定及长寿命等 方向发展,对碳质相增强银基电触头材料提出了更 高的性能要求,包括耐磨、抗电弧侵蚀、抗软化、 易加工等。与传统的碳质相增强体(如石墨、碳纤维 等)相比,具有独特原子结构特征的石墨烯,其热学、

收稿日期: 2016-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(u1302272、51267007、51507075)、云南省应用基础研究项目(2014FB164)。

第一作者: 王 松, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属新材料。E-mail: fenmoyejin@qq.com

^{*}通讯作者:孙绍霞,女,工程师,研究方向:稀贵金属粉末冶金材料。E-mail: sunshaoxia@ipm.com.cn

电学及力学性能更优异,是一种制备先进银基电触 头复合材料理想的碳质增强相^[4-6]。

近年来,随着石墨烯制备工艺的逐步改进和完 善、石墨烯质量和层数可控性程度的提高,低成本、 高质量石墨烯增强体使得石墨烯复合材料的实际工 程化变为可能,石墨烯金属基复合材料受到了材料 领域研究者的关注,期望石墨烯能够带给金属基复 合材料更优异的性能^[7-11]。例如,韩国弘益大学 Kim 等^[12]采用球磨和高速异步轧制合成多层石墨烯铜 基复合材料,利用大塑性变形诱导产生的大剪切应 变来加速石墨烯层片的纳米化和在铜基体中的分 散,显著增加了铜-石墨烯复合材料组织的均匀性, 提高了复合材料的力学性能。

当前已经得到商业化应用的碳质相增强银基电触头材料仅有 Ag-C 材料。但是, Ag-C 材料存在的固有性能缺点日益凸显,表现为长时间运转情况下表面膜增厚、接触电阻增大、温升增加, 材料强度下降、易发生熔焊; Ag-C 硬度较低、耐磨性不足、

电刷磨耗严重,影响散热。因此,为了根本改善Ag-C 电触头材料的性能,本文采用石墨烯替代石墨,利 用石墨烯独具的结构特性和优异导电性能来提高银 基电触头材料综合性能,从材料组成体系上进行创 新,合成新型银-石墨烯电触头材料,并分析材料的 结构特征和宏观性能,为新材料的产业化开发与应 用提供参考。

1 实验部分

1.1 Ag-G 复合粉末合成

将市售的石墨烯置于配好的 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液中,同时施以机械搅拌和超声波分散,用氨水 调节溶液的pH值为7.0,在反应温度为50℃条件下, 滴入还原剂甲醛,待反应完成后用去离子水反复冲 洗反应产物并抽滤,将收集的反应产物于 80℃干燥 得到 Ag-G 复合粉末。原始多层石墨烯片和化学沉 积 Ag-G 复合粉末的 SEM 照片如图 1 所示。



图 1 石墨烯片(a)和化学沉积合成 Ag-G 复合粉末(b)扫描电镜照片 Fig.1 SEM image of graphene sheets (a) and Ag-G composite powder (b) by chemical coating

由图 1 可见,还原沉淀出的颗粒状银颗粒包覆 在石墨烯层片表面及四周,部分银颗粒出现聚集。 称取适量 Ag-G 复合粉末和雾化银粉(-300 目),配 制成石墨烯体积分数为 3%的复合粉末并机械混粉 24 h,待混粉完成后取出获得所需成分配比的 Ag-G 复合粉末。

1.2 Ag-G 复合材料制备

采用粉末冶金法制取 Ag-G 复合材料。具体制 备工艺为:采用冷等静压(300 MPa/2 min)获得 Ag-G

成形坯,成形坯经热等静压(150℃/1 h)进一步致密 化后,通过热挤压工艺(850℃/150 MPa)制得直径 为8 mm的Ag-G粗丝材,再经过冷拉拔获得直径 为1.36 mm的Ag-G丝材,丝材样品均采用400℃/2h 的工艺进行保护气氛退火。部分丝材样品经铆钉机 冷镦为铆钉备用。同时采用相同工艺制备了石墨质 量分数为3%的Ag-C材料作为试验对比材料。直径 为1.36 mm的Ag-G新型电触头材料丝材实物照片 如图2所示。



图 2 Ag-G 丝材实物照片 Fig.2 Photo of Ag-G wire

1.3 复合材料组织与性能表征

在 HMW-FA2 型显微硬度计上测量样品的显微 硬度,测 5 次取其均值;在 KDY-1 型电阻率测试仪 上测量丝材样品的电阻率,测 3 次取其均值;在 S-3400N 型扫描电子显微镜上观察样品的微观组织 与电弧侵蚀表面形貌。样品的室温拉伸试验在 AG-IC10kV型万能试验机上进行,拉伸速率为 1mm/min。在JF04C型电触头材料测试系统上对铆 钉样品进行电接触模拟试验,试验参数如表1所示。

表1 电接触试验参数

| 接触条件 | 负载类型 | 接触压力/N | 触点间距/mm |
|--------------|------|---------|---------|
| DC 25 V/15 A | 阻性负载 | 0.6~0.8 | 1.00 |

2 结果与讨论

2.1 材料微观组织与物理性能

图 3 给出了 Ag-G 与 Ag-C 丝材横截面 SEM 照 片,2 种材料中,碳质增强相均弥散分布于银基体 中,未见明显的界面脱粘或孔洞。Ag-G 材料中石 墨烯呈点片状,Ag-C 电接触材料中石墨呈扭曲线条 状,且石墨烯的尺寸总体较石墨更细小。表2 列出 了 Ag-G 与 Ag-C 材料的物理性能测试结果。



图 3 Ag-G (a)与 Ag-C (b)电触头材料 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Ag-G (a) and Ag-C (b) electrical contact material

表 2 Ag-G和 Ag-C 材料的物理性能

Tab.2 Physical properties of Ag-G and Ag-C material

| 材料 | 密度/ | 致密度/% | 显微硬度/ | 电阻率/ |
|------|----------------------|-------|------------|---------|
| | (g/cm ³) | | $HV_{0.2}$ | (µΩ·cm) |
| Ag-G | 10.1 | 99.3 | 53 | 1.87 |
| Ag-C | 9.3 | 98.9 | 44 | 2.05 |

由表 2 可知, Ag-G 材料的致密度与显微硬度 均比相同工艺制备的 Ag-C 材料高,且电阻率更低。 粉末冶金法制备 Ag-G 与 Ag-C 材料的致密化过程实 际上就是排气过程,碳质增强相弥散分布可以供应 更多的排气通道,在复合粉末热等静压和热挤压过 程中,这将导致更高的相对密度。Ag-G 与 Ag-C 材 料均属于颗粒增强金属基复合材料,硬度依赖于强 化相粒子的大小和分散程度。粒径小、分散性好的 石墨烯具有显著的强化效果,使 Ag-G 材料显微硬 度值较 Ag-C 材料大。Ag-G 材料的电阻率为 1.87 μΩ·cm,比 Ag-C 材料电阻率低了 0.18 μΩ·cm。

2.2 材料室温拉拔加工性能

图4给出了不同拉拔变形量Ag-G与Ag-C电触 头材料丝材的抗拉强度变化曲线。样品拉拔前均 400℃退火处理 30 min。退火态 Ag-G 材料的抗拉强 度值达到 128 MPa,高于 Ag-C 丝材(86 MPa)。



图 4 抗拉强度与变形量的关系曲线

Fig.4 Relationship between tensile strength and deformation

从图 4 可知,随拉拔变形量的增加,2 种材料的抗拉强度值均逐步增大,但 Ag-G 材料抗拉强度增加趋势较为平缓,其加工硬化作用弱于 Ag-C 材料。当变形量达到 16%时,Ag-G 材料抗拉强度值为 167 MPa,高于同等变形量的 Ag-C 材料(163 MPa)。值的提出的是,加工硬化速率低是 Ag-G 材料室温拉拔加工的一个重要行为特征。

图5给出了不同拉拔变形量Ag-G与Ag-C电触头材料丝材的断后伸长率变化曲线。





Fig.5 Relationship between elongation and deformation

由图 5 可知, 2 种材料的断后伸长率均随变形量的增加而迅速降低,且 Ag-G 材料断后伸长率降低幅度要略大于 Ag-C 材料。退火态 Ag-G 材料的断后伸长率为 12.1%,而 Ag-C 材料为 10.3%。综合分析图 4 与图 5 可知, Ag-G 材料的室温加工性能优

于 Ag-C 材料,更容易实现批量化生产并保证较高的产品加工成品率。

2.3 材料模拟电接触性能

表 3 列出了 DC 25V/15A 阻性负载模拟条件下 Ag-G、Ag-C 电触点经 30000 次分断操作后阳极和 阴极电触头的质量变化。

表 3 30000 次分断操作后电触头质量变化

Tab.3 Mass change of the contacts over 30000 times breaks

| 电接点 - | 阳极质量/mg | | 阴极质 | 阴极质量/mg | | 质量损 |
|-------|---------|------|------|---------|--------|---------|
| | 电侵 | 电侵 | 电侵 | 电侵 | 移/mg | 耟/mg |
| | 蚀前 | 蚀后 | 蚀前 | 蚀后 | -ly/mg | η u/ mg |
| Ag-G | 5241 | 5202 | 5187 | 5215 | 28 | 11 |
| Ag-C | 5109 | 5056 | 5121 | 5158 | 37 | 16 |

由表 3 可知,电弧侵蚀后,2 种材料均出现阳极电触头减重,阴极电触头增重,材料转移方向为阳极向阴极转移。对比阴、阳极电触头材料转移量的绝对值发现,除质量转移外,还存在明显的质量损耗,这是由于电触头在电弧作用下发生喷溅、蒸发或者烧损造成的。经 30000 次分断操作后,A-G电接点质量转移为 28 mg、质量损耗为 11 mg,均小于 Ag-C 电接点的 37 mg 和 16 mg,表明 A-G 电触头材料具有更优异的抗电弧侵蚀能力。

图 6 所示为 DC 25 V/15 A 阻性负载条件下 Ag-G、Ag-C 电接触头经 30000 次分断操作后阳极 和阴极触头表面形貌的 SEM 照片。由图 6 可知, Ag-G 电触头电侵蚀表面较Ag-C 电接点更为平整和 光滑。在电弧直接作用区域的边缘(即电弧侵蚀影响 区)可看到明显的材料熔化后向四周流动、喷溅的环 形彩貌。在高放大倍数下,环形形貌主要特征是浆 糊状结构和微气孔。浆糊状结构是在电弧侵蚀下, 电触头表面银发生熔化、喷溅后,附着于电触头表 面并相互粘连形成的。微气孔则是溶入银熔池的空 气,在熔池冷却时,其溶解度降低,并在熔池表面 张力的作用下逸出,在熔池表面发生破裂后留下的。

在JF04C型电接触测试系统上对 Ag-G 和 Ag-C 电触头的电弧参数、接触电阻及电寿命进行测量, 测量数据列于表 4。由表 4 可知: Ag-G 电接点的燃 弧能量、燃弧时间、电弧长度和接触电阻的数值均 小于 Ag-C 电触头相应的数值,说明 Ag-G 电触头材 料的耐电弧侵蚀能力优于 Ag-C 材料。Ag-G 材料中 弥散、细小的石墨烯层片可以增加液态银的粘度, 降低液态银的喷溅,从而减少材料的转移和损耗, (a)

V 35 0





图 6 Ag-G 触头(a, b)和 Ag-C 触头(c, d)电弧侵蚀表面形貌 Fig.6 Arc erosion surfaces of Ag-G contact (a, b) and Ag-G contact (c, d)

表4 电触头电弧特征值及电寿命

Tab.4 Average value of arc feature and service life of the contacts

| 电触头 | 燃弧能 | 燃弧时 | 电弧长 | 接触电 | 电寿 |
|------|--------|------|------|--------------|-------|
| | 量/mJ | 间/ms | 度/mm | 阻/m Ω | 命/次 |
| Ag-G | 912.6 | 94 | 0.67 | 135 | 98227 |
| Ag-C | 1105.7 | 103 | 0.84 | 181 | 39301 |

达到提升抗电弧侵蚀能力的目的。同时,石墨烯的 高导电导热性,可使 Ag-G 材料在电接触过程中能 够保持着相对较低的接触电阻,有效防止电接点因 温升加剧而失效。本文以电接点发生第一次熔焊时 的分断操作次数定义为电触头的电寿命。DC 25 V/15 A 阻性负载条件下,Ag-G 电触头的电寿命为 98227 次,约为 Ag-C 电触头电寿命的 2.5 倍。Ag-G 材料具有良好的组织特征、优异的综合性能、较低 的电阻率,是其电寿命较长的原因。

3 结论

1) 采用化学沉积和粉末冶金法成功研发出一种新型 Ag-G 电触头材料,新材料组织均匀,其显

微硬度(HV_{0.2})和电阻率分别为 53 和 1.87µΩ·cm,室 温抗拉强度和断后伸长率分别达到 128 MPa 和 12.1%。

2) 与 Ag-C 材料比较, Ag-G 新型电触头材料 具有更好的加工性能、耐电弧侵蚀能力以及更长的 电寿命。

参考文献:

- YU H F, LEI J X, MA X M, et al. Application of nanotechnology in a silver/graphite contact material and optimization of its physical and mechanical properties[J]. Rare metals, 2004, 23(1): 79-83.
- [2] JIANG P, LI F, WANG Y P, et al. Effect of different types of carbon on microstructure and arcing behavior of Ag/C contact materials[J]. IEEE transactions on components and packaging technologies, 2006, 29(2): 420-423.
- [3] WANG J, FENG Y, LI S, et al. Influence of graphite content on sliding wear characteristics of CNTs-Ag-G electrical contact materials[J]. Transactions of nonferrous metals society of china, 2009, 19(1): 113-118.
- [4] 王松,付作鑫,王塞北,等.银基电接触材料的研究现

状及发展趋势[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 79-83.

WANG S, FU Z X, WANG S B, et al. Present research and future development of silver-based electrical contact material[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 79-83.

- [5] WANG S, WANG S B, XIE M. Effect of graphene content on microstructure and properties of multilayer graphene/silver composite[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 51-56.
- [6] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [7] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [8] HWANG J, YOON T, JIN S H, et al. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process[J]. Advanced materials, 2013, 25: 6724-6729.

- [9] RASHAD M, PAN F S, YU Z W, et al. Investigation on microstructural, mechanical and electrochemical properties of aluminum composites reinforced with graphene nanoplatelets[J]. Progress in natural science: materials international, 2015, 25(5): 460-470.
- [10] VAROL T, CANAKCI A. Microstructure, electrical conductivity and hardness of multilayer graphene/copper nanocomposites synthesized by flake powder metallurgy
 [J]. Metals and materials international, 2015, 21(4): 704-712.
- [11] LIU J H, KHAN U, COLEMAN J, et al. Graphene oxide and graphene nanosheet reinforced aluminium matrix composites: powder synthesis and prepared composite characteristics[J]. Materials & design, 2016, 94: 87-94.
- [12] KIM W J, LEE T J, HAN S H. Multi-layer graphene/copper composites: preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties[J]. Carbon, 2014, 69: 55-65.