

处理温度对电沉积银石墨复合镀层接触电阻的影响

叶志国¹, 何庆庆¹, 刘 磊¹, 陈宜斌², 陈 川³, 马 光³, 韩 钰³

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 国网温州供电公司, 浙江 温州 325000)

(3. 国网智能电网研究院, 北京 102211)

摘 要: 使用电沉积方法在铜基表面分别制备了纯银层、银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层, 研究了处理温度对 3 种镀层接触电阻的影响。研究表明, 室温时相同力矩下复合镀层与纯银镀层相比具有更低的接触电阻, 5 N·m 力矩下纯银镀层、银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层的接触电阻分别为 24.9、19.4 和 19.9 $\mu\Omega$ 。25~240 °C 处理后, 3 种镀层的接触电阻变化不大。240~600 °C 处理后, 纯银镀层和纯银/银石墨复合镀层的接触电阻随温度增加而逐渐增大, 600 °C 处理后 5 N·m 力矩下分别为 54.3 和 42.6 $\mu\Omega$; 银石墨复合镀层的接触电阻随温度增加而迅速增大, 480 °C 处理后已达 125.5 $\mu\Omega$, 镀层表面出现严重“脱皮”现象。

关键词: 高压开关; 处理温度; 银石墨复合镀层; 接触电阻

中图分类号: TQ153.1⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3989-05

在电力系统中, 高压隔离开关是非常重要的电力设备, 其运行中主要存在瓷瓶断裂、操作失灵、导电回路过热、锈蚀四大问题^[1]。其中, 导电回路过热是主要问题^[2], 其原因是由于高压隔离开关电接触材料在闭合时, 发生电弧烧蚀, 导致镀层表面温度瞬间升高; 同时电接触材料表面镀层发生氧化、脱落等引起电接触电阻增大, 也使得触头发热^[3]。

目前, 对隔离开关触头镀层的处理主要有普通镀银、镀硬银和石墨镀银。德国西门子公司在有氰镀银体系下研发并生产了铜基石墨镀银复合电接触材料, 与镀银层相比具有更低的接触电阻和更好的耐磨性^[2]。石墨是良好的自润滑材料, 通过电镀法和粉末冶金法等制备的银石墨复合电接触材料可以大幅提高电接触材料的耐磨性和使用寿命^[4,5], 并且使用过程中易在电接触材料表面形成一层石墨层保护膜, 起到降低电接触材料表面接触电阻的作用。当前, 人们开发出的石墨镀银镀层集合了银的低接触电阻、高导电率和石墨的优良润滑性、高耐磨耐腐蚀性等优点^[6-9], 所以石墨镀银层比普通镀银、镀硬银层具有更低的接触电阻、更好的耐磨性、自润滑性以及自清洁能力。但随着输电线向特高压、超高压发展以及户外高压开关因长期裸露在大气环境中受恶劣环境和气候的影响, 镀层表面氧化、脱落以及电弧烧蚀等引起导电回路过热问题越

来越严重^[10,11]。因此, 研究温度对镀层性能的影响具有重要意义。

本研究在有氰镀银体系下, 采用电沉积法在纯铜基体上制备了纯银层、银石墨复合镀层以及纯银/银石墨复合镀层, 主要研究了各种镀层在室温和高温处理后接触电阻的变化, 并进行了对比分析研究。

1 实 验

本试验为了保证镀层的质量, 采用氰化镀银体系。电镀阳极板为 99.99% 的电镀用纯银板, 99.95% 的无氧铜作为镀层基体材料, 并对铜基体进行打磨、除油、去氧化皮、活化等预处理工序。所用石墨为德国施洛特公司生产的天然鳞片石墨, 平均颗粒尺寸 < 5 μm , 镀液中使用的石墨分散剂为德国施洛特公司生产的 VP06-122 与 VP06-123, 其中 VP06-123 起辅助分散作用。

将预处理后的铜基体试片带电放入预镀银槽中进行预镀银, 之后进行镀纯银和银石墨复合镀, 分别制得纯银层、银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层。预镀银、镀纯银采用中航工业洪都集团热表处理厂的镀液和成熟工艺。银石墨复合镀槽液的配置是在原镀银槽液加入石墨、VP06-122 和 VP06-123 添加剂制得。添加剂 VP06-122 和 VP06-123 的含量均为 20 mL/L,

收稿日期: 2016-12-25

基金项目: 国网浙江省电力公司科技/信息化项目 (B355DW140005); 江西省自然科学基金 (20151BAB206017); 江西省科技成果重点转移转化计划项目 (20151BBI90006)

作者简介: 叶志国, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: yezhiguo2008@163.com

石墨含量为 60 g/L，温度、pH 及搅拌速度与镀纯银工艺条件相同。采用磁力搅拌镀液，电流密度为 0.3 A/dm²、温度为 25 ℃，pH 值为 12.5。镀层热处理温度选择 120、240、360、480 和 600 ℃，对纯银层、银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层加热 1 h 并随炉冷却至室温。

根据国标 GB/T15078—1994《贵金属电触点材料接触电阻的测量方法》，采用四线法测量接触电阻，此外根据我国最新电力执行标准 DL/T845.4-2004，采用精确性很高的 HLY-200A 型回路电阻测量仪测量试片的接触电阻，测试电流 100 A，测量精度 5% ±1d，测试温度为室温，湿度 ≤80 HR。接触电阻测试示意图如图 1 所示，采用自制夹具夹在铜基镀层两面，螺栓穿过体系整体后，用数显力矩扳手把螺栓拧紧，外加电流从夹具的一端进入，经镀层整体后从夹具另一端输出。

2 结果与讨论

2.1 未处理镀层接触电阻

表 1 为不同镀层材料的性能参数，纯银层、银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层的厚度都为 20 μm，纯银的粗糙度为 0.332 μm，相对平整，复合镀层的 2 个样品粗糙度分别达到了 0.571 和 0.583 μm。从图 2 中也可以看出纯银层表面高低不平，镀层致密，银石墨复合镀层则较为疏松，可见大量孔隙。由于石墨的加入大幅降低了纯银镀层的硬度，银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层的硬度(HV)分别为 356 和 362 MPa，而纯银层硬度较高，达到 1052 MPa。

图 3 为不同力矩下 3 种镀层的接触电阻值和接触面半径大小，接触面半径大小是根据经典的赫兹接触公式中两球体的接触公式计算出来的^[12]，其中 2 种复合镀层表面都为银石墨复合镀层，银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层接触面半径大小的计算可看成

同种材料。由图 3 可知，不同镀层材料的接触电阻随扭矩的增加都出现降低，主要因为扭矩的增大使测试过程中镀层和夹具的接触面半径增加，导致镀层接触电阻减小。3 种镀层材料在同一扭矩下，纯银镀层的接触面半径最大，接触电阻反而最大，在 5 N·m 时纯银镀层接触电阻达到了 24.9 μΩ，而银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层分别为 19.4 和 19.9 μΩ。复合镀层与纯银镀层相比具有更低的接触电阻，其主要原因是鳞片石墨覆盖或包裹了纯银颗粒，在镀层表面形成了石墨层，阻断纯银发生氧化；而纯银层在大气中易发生氧化、硫化，在镀层表面形成一层氧化膜、硫化膜（如图 4），导致膜层电阻升高，造成纯银接触电阻的增大。

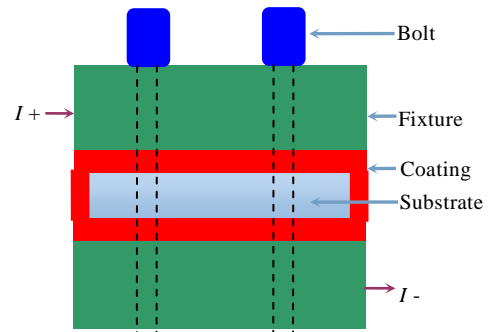


图 1 接触电阻测量示意图

Fig.1 Schematic diagram of the contact resistance measurement

表 1 不同镀层的性能参数

Table 1 Performance parameters of different coatings

Coating	Thickness/μm	Roughness/μm	Hardness, HV/MPa
Fine Ag	20	0.332	1052
Ag-C	20	0.571	356
Fine Ag/Ag-C	20	0.583	362

错误!

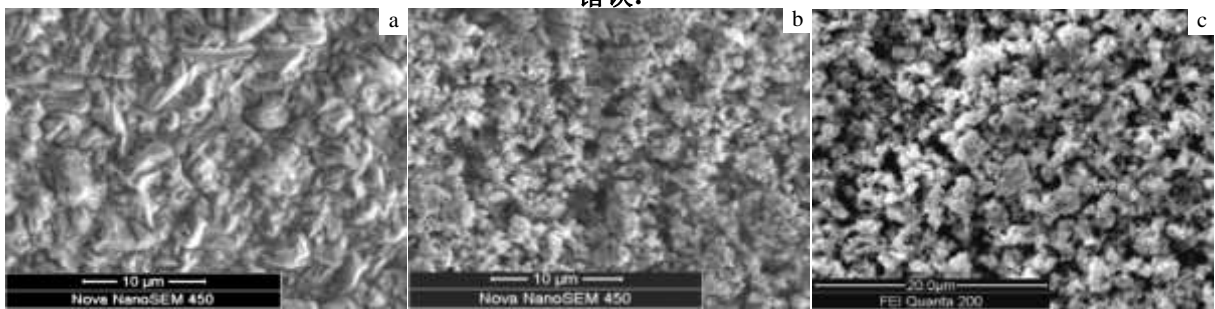


图 2 不同镀层的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of different coatings: (a) fine silver coating, (b) silver-graphite coating, and (c) silver/silver-graphite composite coating

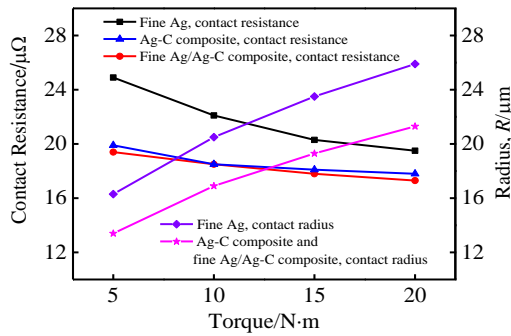


图 3 不同扭矩下 3 种镀层的接触电阻和接触面半径

Fig.3 Contact resistance and contact radius (R) of three types of coating under different torque

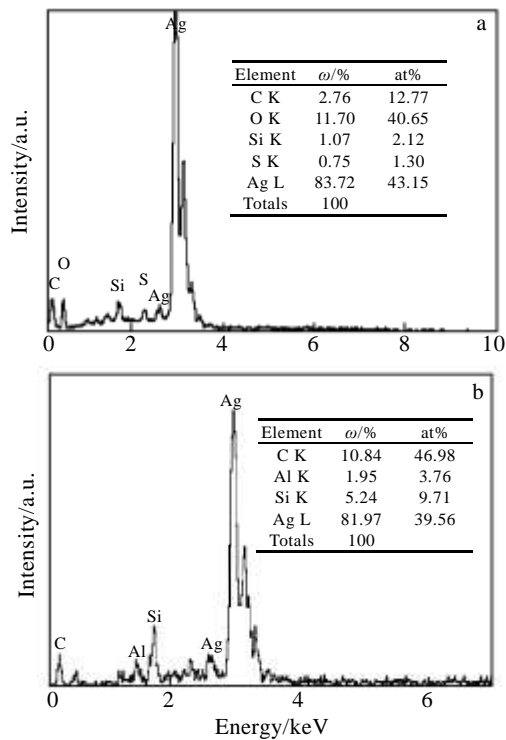


图 4 大气腐蚀试验后镀层成分分析

Fig.4 Elemental composition of the coating after atmospheric corrosion resistance test: (a) fine silver coating and (b) composite coating

电接触材料使用过程中，通常会在其表面涂覆一层电力复合脂或工业凡士林以减少摩擦或防止氧化。图 5 为 3 种镀层在涂覆 DLZ-1A 型电力复合脂后（国家电网专用）接触电阻随扭矩的变化曲线。由图可知，不同镀层材料在涂覆 DLZ-1A 型电力复合脂后的接触电阻随扭矩的增加都出现降低，其原因是扭矩的增大

使接触点或面增加，导致镀层接触电阻减小。当扭矩为 5 N·m 时，3 种镀层的接触电阻比未涂覆电力脂镀层的分别增加了 3.5、6.7 和 3.6 μΩ，说明虽然电力复合脂可以在一定程度上起到保护镀层免受浸蚀的作用，但是相比未涂脂镀层，电力脂还是造成了接触电阻的增大。在较低扭矩（5、10 N·m）时，纯银的接触电阻在 3 种材料中仍是最大，而在较高扭矩（15、20 N·m）时，纯银/银石墨相对于其他镀层的接触电阻较大，这可能是电力脂对复合镀层的导电性能造成的影响。

2.2 高温处理后镀层接触电阻

高压隔离开关的电接触材料在隔离开关分合闸的瞬间会产生电弧，引发瞬间高温^[13]，使得镀层表面的氧化、硫化等反应加剧，增大触头触指之间的接触电阻。对于电接触材料而言，高温不但影响材料的性能，还可能影响电接触材料与基体的结合，若结合力受到影响，镀层与基体则会产生“脱皮”现象，将直接导致材料的失效。根据程耘^[14]在室温下的弯曲法测试，银层和银石墨复合镀层断口处的镀层无起皮脱落，与基体结合牢固，说明结合力良好，达到 GB/T 5270-2005 国家标准。

图 6 为不同温度处理后镀层材料的接触电阻（力矩为 5 N·m），主要是为了应对高压开关过热问题，研究不同温度下镀层的导电性能。由图可知，25~240 °C 处理后，3 种镀层的接触电阻变化不大，都在 20 μΩ 左右，稳定性较好。纯银镀层在此温度区间内主要和空气中的有害气体发生反应生成微量硫化层^[15]，氧化层在该温度下发生分解，但随着镀层加热后冷却至室温，银层表面还是会被微量氧化，形成氧化膜；银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层都发生了气体的脱附以及水分的蒸发，石墨层间化合物发生分解，镀层整体也伴随发生微量的氧化和硫化现象。

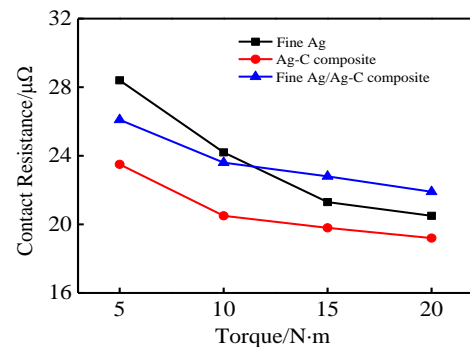


图 5 不同扭矩下 3 种镀层涂覆电力脂后的接触电阻

Fig.5 Contact resistance of three types of coating under different torque after coating electric grease

由图 6 可知，经 240~480 °C 处理后，3 种镀层的接触电阻都有了不同程度的升高，其中纯银镀层的接触电阻变化不大。从图 7a 中可以观察到镀银层光滑平整，与基体的结合良好，而且纯银层的热稳定性也较好，在这一阶段纯银镀层的氧化层会发生分解，但在降温过程中再次生成，其他有害膜层也微量增加，总体保持稳定，所以纯银层在此温度范围处理后接触电阻变化不大。银石墨复合镀层的接触电阻变化最为明显，480 °C 处理后银石墨复合镀层接触电阻值已达 125.5 $\mu\Omega$ ，从图 7b 中可以观察到银石墨复合镀层表面出现了明显的“脱皮”现象，导致镀层和夹具的接触点明显减少，电流流通时，电流线收缩，收缩电阻增大^[16,17]，进而导致总的接触电阻升高。纯银/银石墨复合镀层在 480 °C 处理后接触电阻升高到 40.3 $\mu\Omega$ ，但未出现“脱皮”现象，说明打底的纯银层起到了基体铜与石墨银复合镀层的良好连接作用，石墨分解一部分后，变成疏松多孔的银层，测试过程中与夹具接触的触点依旧是导电性很好的银颗粒，保证了接触电阻可以保持持久、较低的水平，这与荣命哲^[18]提出的观点一致。

经 480~600 °C 处理后，石墨的碳骨架开始氧化^[19]，在此温度范围内镀层处理 1 h 后石墨几乎消耗殆尽，银石墨复合镀层在大于 480 °C 处理后表面都出现了明显的“脱皮”现象。纯银镀层由于与有害气体反应加剧，接触电阻出现了一定的上升，纯银层出现了明显的裂纹（见图 8），镀层的比表面积增大，导致空气中的有害气体可以侵蚀到镀层内部，致使铜基体发生氧化，形成铜氧化层，同时裂纹的产生导致触点减少，收缩电阻增大，最后导致总的接触电阻增大，达到 54.3 $\mu\Omega$ 。纯银/银石墨复合镀层中的石墨含量发生了明显的减少，而接触电阻几乎保持不变为 42.6 $\mu\Omega$ ，这可能是银触点的增多与氧化层和硫化层的增多产生了相互抵消作用的结果。

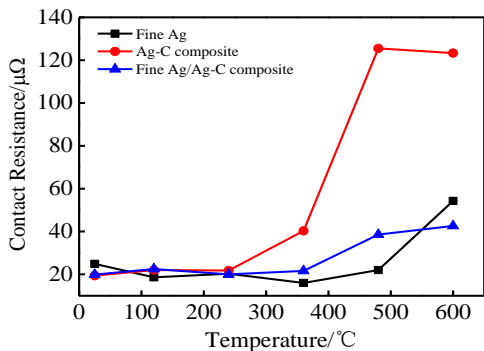


图 6 不同温度处理后 3 种镀层的接触电阻

Fig.6 Contact resistance of three types of coating after heat treatment of different temperatures

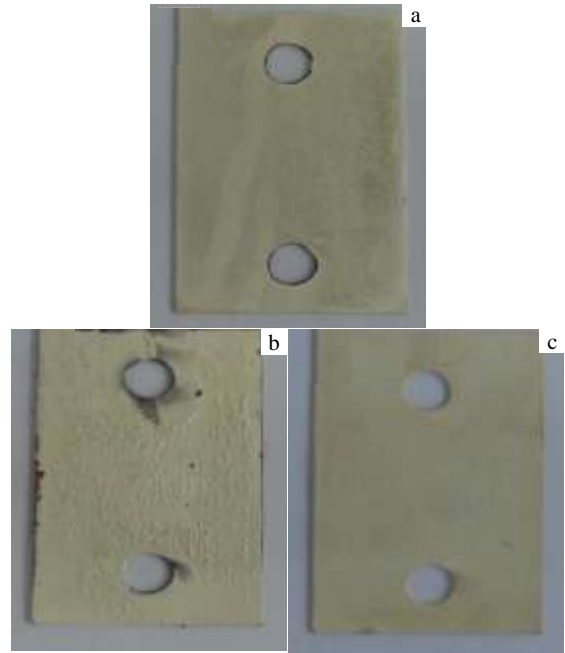


图 7 不同镀层 480 °C 处理后宏观照片

Fig.7 Macrostructures of different coatings at 480 °C: (a) fine silver coating, (b) silver-graphite coating, and (c) silver/silver-graphite composite coating

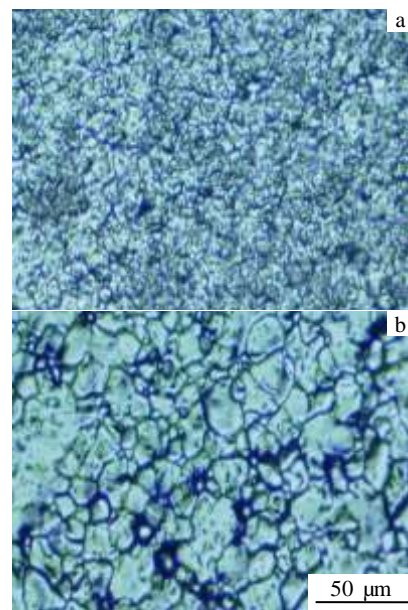


图 8 不同加热温度后纯银镀层的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the silver coating after heat treatment of different temperatures: (a) 480 °C and (b) 600 °C

3 结 论

1) 室温时，相同力矩下复合镀层与纯银镀层相比具有更低的接触电阻，在 5 N·m 时，纯银镀层的接触

电阻为 24.9 $\mu\Omega$, 而银石墨复合镀层和纯银/银石墨复合镀层分别为 19.4 和 19.9 $\mu\Omega$ 。

2) 25~240 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 3 种镀层的接触电阻变化不大, 力矩为 5 N·m 时都为 20 $\mu\Omega$ 左右。240~600 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 纯银镀层和纯银/银石墨复合镀层的接触电阻随温度增加而逐渐增大, 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理后分别为 54.3 和 42.6 $\mu\Omega$; 银石墨复合镀层的接触电阻随温度增加而迅速增大, 480 $^{\circ}\text{C}$ 处理后镀层接触电阻值达 125.5 $\mu\Omega$, 镀层表面出现严重“脱皮”现象。

参考文献 References

- [1] Wu Yong(吴勇), Liu Hong(刘红). *Electrical World*(电世界)[J], 2014, 12: 19
- [2] Chen Zhe(陈哲). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008
- [3] Cao Shengli(曹胜利), Yuan Jinhai(苑金海), Zhao Chang(赵昌). *Electrical Manufacturing*(电气制造)[J], 2007(6): 46
- [4] Grandinn M, Wiklund U. *Wear*[J], 2013, 302(1-2): 1481
- [5] Wang J, Feng Y, Li S *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(1): 113
- [6] Yang Kun(杨堃), Song Gao(宋杲), Cao Dexin(曹德新) *et al.* *Smart Grid*(智能电网)[J], 2014, 2(2): 63
- [7] Kim B G, Choi S K, Chung H S *et al.* *Powder Technology*[J], 2002, 126(1): 22
- [8] Liu N L, Qi S H, Li S S *et al.* *Polymer Testing*[J], 2011, 30(4): 390
- [9] Marx D E, Barillo D J. *Burns*[J], 2014, 40(S1): 9
- [10] Sung I H, Kim J W, Noh H J *et al.* *Tribology International*[J], 2016, 95: 256
- [11] Antler M. *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*[J], 1985, 8(1): 87
- [12] Molotskii M, Torchinsky I, Rosenman G. *Physics Letters A*[J], 2009, 373(8-9): 804
- [13] Wang Ping(王平). *High Voltage Apparatus*(高压电器)[J], 1996, 22(5): 41
- [14] Lang Yun(粮耘). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015
- [15] Wu Chunying(吴春莺). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2009
- [16] Timsit R S. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*[J], 2010, 33(3): 636
- [17] Timsit R S. *Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Orlando, FL, USA: IEEE Press, 2008: 332
- [18] Rong Mingzhe(荣命哲). *Electrical Engineering*(电气技术)[J], 2005(5): 1
- [19] Ye Zhiguo(叶志国), Liu lei(刘磊), Lang Yun(粮耘) *et al.* *The 11th National Conference on Heat Treatment*(第十一次全国热处理大会)[C]. Taiyuan: Chinese Mechanical Engineering Society, 2015: 855

Effect of Treatment Temperature on the Contact Resistance of Electro-deposition Silver-graphite Composite Coating

Ye Zhiguo¹, He Qingqing¹, Liu Lei¹, Chen Yibin², Chen Chuan³, Ma Guang³, Han Yu³

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. State Grid Wenzhou Power Company, Wenzhou 325000, China)

(3. Smart Grid Research Institute of State Grid, Beijing 102211, China)

Abstract: The fine silver, silver-graphite and fine silver/silver graphite composite coatings were prepared on copper substrate using the electro-deposition method. The influence of treatment temperature on the contact resistance of three types of composite coating was investigated. The results show that the contact resistance of the composite coatings is lower than that of the fine silver coating under the same torque at room temperature. There are no significant differences of contact resistance for three types of coating after heat treatment from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 240 $^{\circ}\text{C}$. The contact resistances of the fine silver coating and silver/silver-graphite composite coating gradually increase, and achieve the values of 54.3 and 42.6 $\mu\Omega$ under the 5 N·m torque, respectively, with the increase of treatment temperature from 240 $^{\circ}\text{C}$ to 600 $^{\circ}\text{C}$. However, the contact resistance of the silver-graphite composite coating rapidly increases with treatment temperature increasing from 240 $^{\circ}\text{C}$ to 600 $^{\circ}\text{C}$, and achieves the values of 125.5 $\mu\Omega$ at 480 $^{\circ}\text{C}$ with the serious desquamation on the coating surface.

Key words: high voltage switch; treatment temperature; silver graphite composite coating; contact resistance

Corresponding author: Ye Zhiguo, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science & Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: yezhiguo2008@163.com