

真空电击穿的材料显微组织影响因素*

杨志懋 丁秉钧 王笑天

(西安交通大学材料科学与工程学院 西安 710049)

1996年3月6日收到

The Influence of Microstructure of Alloys on Vacuum Breakdown

Yang Zhimao Ding Bingjun Wang Xiaotian

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract In this paper, the influence of microstructure of alloys on vacuum breakdown is summarized. A new view about vacuum breakdown of alloys is pointed out. The influence of microstructure of materials includes four parts as follows: ①the first phase which the breakdown occurs on; ②the surface change in the process of conditioning; ③the influence of hardness on the dielectric strength; ④the influence of third element on the dielectric strength.

Keywords Material, Vacuum, Breakdown, Microstructure

摘要 本文总结了合金的显微组织对真空击穿的影响规律。应用材料学科和电子、电气学科的基本理论,在大量实验基础上提出了关于合金耐电压强度的新观点。本文介绍了真空击穿实验过程,并从四个方面说明材料显微组织对耐电压强度的影响:①合金的首击穿相;②老炼的作用;③硬度与耐电压强度的关系;④添加合金元素的影响。

关键词 材料 真空 电击穿 显微组织

金属材料在真空间隙中的电击穿现象发生在许多电子、电工设备中,特别是在高压真空断路器、X射线管及粒子加热器中,电击穿的发生严重影响着这些仪器、设备的性能和可靠性。现在已普遍认为在小间隙情况下击穿是由场致发射引起的^[1]。而其击穿强度主要是取决于金属材料本身的性能,如金属材料的气含量、功函数、电子发射、电导率、热导性、残余气体吸收能力,材料组织的结构质量,表面状态等^[2]。但就现在大多数合金而言,材料的显微组织及成份分布对其真空击穿的影响逐渐受到重视。过去认为材料的硬度越大,其耐电压强度也就越大,这一结果仅适用于纯金属。对合金来说,合金相的分布状态、种类等对其耐电压强度有着更大的影响。如在实验中发现,在Cu中添加1%的Se或Te,虽然其硬度也比Cu大得多,但其耐电压强度是下降的^[3]。本文总结了近年来关于合金的耐电压强度的研究结果。在大量实验基础上,应用材料学科以及电子、电气学科学的基础理论,提出了对触头合金小间隙真空击穿的新观点,加深了对小间隙真空击穿的材料显微组织因素的认识,从而为进一步提高触头合金的耐电压强度以及研制新一代优良性能触头材料提供理论依据。

* 国家自然科学基金资助项目

1 小间隙下真空击穿实验过程

击穿实验是经改进的 TDR-40 A 真空炉中进行的,被试样品加工成 $\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的金相试样,抛光成镜面后分别放入真空炉中作为阴极,阴极上方固定一个用纯 W 做成的阳极,其直径为 5 mm。阴极和阳极在 $1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空下加热到 500°C ,以去除表面的杂质以及吸附的气体,保温 0.5 h 后,在真空下冷却 4~5 h,之后在阴极和阳极之间加上 8 kV 的直流电压,使阴极以 0.2 mm/min 的速度上升接近阳极,直至在阴极和阳极之间发生电击穿,用百分表测量出此时的阳极和阴极间的距离,之后拉开阴极和阳极,重复上述过程,每个样品测量 100~200 次,之后统计出耐电压强度(即用击穿电压除以击穿距离得到,或称为击穿场强)与击穿次数的关系以及耐电压强度达到稳定的平均值。

在击穿实验完成后取出真空炉样品,用金相显微镜或扫描电子显微镜观察其表面形态。

2 关于首击穿相的问题

经过对 Cr 粉真空热碳还原、真空渗 Cu 制备出的 CuCr50 及 CuCr50SeI 合金首次击穿后的形貌观察发现^[4],CuCr50 合金的首击穿相发生在 Cr 相上,而对于 CuCr50SeI 合金首击穿相发生在 Cu_2Se 相上,即击穿具有选择性。过去对于纯金属的击穿强度测定已知纯 Cr 的击穿强度要比纯 Cu 大得多,而对于 CuCr50 合金的首击穿相并不是发生在 Cu 相,而发生在 Cr 相上,多次重复显示相同的结果。对比纯 Cr 和 CuCr1 合金的耐电压强度与击穿次数的关系,发现对 CuCr1 合金而言没有出现电压老炼的过程,并且所有的测量的击穿场强大于 $1 \times 10^8 \text{ V/m}$,与 CuCr50 合金的平均击穿场强相当,而纯 Cr 的击穿经历了约 30 次左右的老炼过程。击穿后的表面组织证实了首击穿发生在 Cr 相上,在击穿的初始阶段,CuCr 合金的击穿特性主要取决于 Cr 相的击穿特性。

从击穿的过程来看,首击穿相必定是材料中耐电压强度低的弱相,如 CuCr 合金中的 Cr 相、CuCrSeI 合金中的 Cu_2Se 相,以及 CuTeSe 合金中的 $\text{Cu}_2(\text{Se},\text{Te})$ 相,而它的分布状态及尺寸大小对材料的耐电压强度有着重要的影响。如 CuTeSe 合金,首击穿相发生在 $\text{Cu}_2(\text{Se},\text{Te})$ 上,而当在合金中加入适量的 Fe 后,可能使 $\text{Cu}_2(\text{Se},\text{Te})$ 相分布均匀;从而提高合金的耐电压强度^[5]。对 CuCr 合金,当将 Cr 的粒度从 75~150 μm 降到 0~36 μm ,其耐电压强度有明显的增加^[6],这显然是提高了 Cr 相的耐电压强度所致。对 CuCr 首击穿相的研究还发现制造工艺对首击穿相也有影响。对于通过 1 050 $^\circ\text{C}$ 混粉热压法制备的 CuCr50 合金来说,Cu 相成了首击穿相,而老炼后耐电压强度与溶渗法制备的 CuCr 合金相差不多。这是因为固相烧结的合金中 Cu 相中只固溶了极少量的 Cr,不足以使 Cu 相的击穿提高到 Cr 相以上。

对纯 Cu 大晶粒击穿(使用 W 针尖作为阳极)发现,在 Cu 晶界处的击穿电压比晶内低,说明晶界处杂质是导致击穿的因素^[7]。故关于合金材料的首击穿可以得出以下结论:

①首击穿对纯金属发生在晶界处,对合金则发生在耐电压强度较低的弱相上。②弱相的细化可以提高其承受高电压的能力,从而使耐电压强度升高。③弱相经过几次击穿的老炼作用后,耐电压强度提高。

3 老炼对耐电压强度的影响

老炼就是使电极间隙经受多次击穿或使暴露的电极表面经受离子轰击的单一或综合的过程,目前对真空断路器触头材料而言,常用老炼方法为火花老炼和电流老炼。火花老炼通常以较高电压和较小的电流情况下进行,使触头间以及触头与屏蔽罩间强放电而消除触头和屏蔽罩的表面的高 β 发射点。这对于提高真空灭弧室的绝缘强度有利,而对电流老炼,对

触头的开断大电流能力及抑制弧后延时击穿有益,但其耐压性能没有明显的改善^[8]。过去普遍认为这是电弧的清洁作用效果,由于在阳极区和等离子区的正离子以很高的速度轰击阴极,从而使阳极斑点处的金属大量蒸发和溅散,表面所含的气体被分解放出,被抽气系统抽走或沉积在冷疑表面的金属蒸汽和杂质所埋藏^[9]。通过对老炼后的表面是显微组织分析得出,老炼过程实际上是表层金属在强热的作用下,不断发生熔化→凝固→熔化的过程,这种作用的结果使在表面熔化区内的显微组织的细化和成份均匀化,这是老炼能提高耐电压强度的主要原因。得出这一结论的论据有:①CuCr50合金经100次击穿后,测定其从心部到击穿边缘的微区成份得出如图1的结果,可以说明击穿中心处的成份均匀与组织细化;②固溶态的CuCr1合金击穿过程没有发现老炼过程,100次测量耐电压强度场大于 1×10^8 V/m^[5];③在较小的击穿电流后,耐电压强度随击穿次数的增多而变慢,也就是电弧作用下的组织细化和成份均匀化过程减慢;④CuTeSeFe的击穿过程中,经不同击穿次数后的表面成份看Se,Te的成份随击穿次数的增多而逐渐减少^[10]。

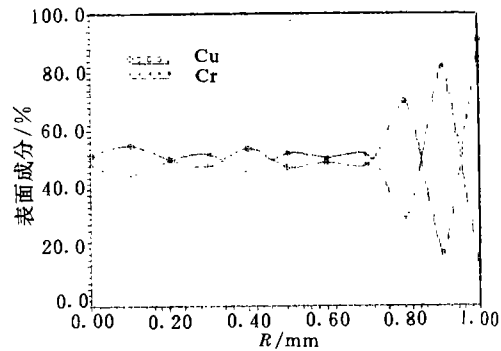


图1 CuCr50击穿后表层微区成分分布

①CuCr50合金经100次击穿后,测定其从心部到击穿边缘的微区成份得出如图1的结果,可以说明击穿中心处的成份均匀与组织细化;②固溶态的CuCr1合金击穿过程没有发现老炼过程,100次测量耐电压强度场大于 1×10^8 V/m^[5];③在较小的击穿电流后,耐电压强度随击穿次数的增多而变慢,也就是电弧作用下的组织细化和成份均匀化过程减慢;④CuTeSeFe的击穿过程中,经不同击穿次数后的表面成份看Se,Te的成份随击穿次数的增多而逐渐减少^[10]。

综上所述,老炼过程就是材料表面在电弧高温作用下二次冶金的过程,在这一过程中材料表面显微组织有以下变化:①组织细化;②成份均匀化;③低熔点物及杂质的减少;④击穿弱相的强化。

4 硬度对耐电压强度的影响

过去普遍认为材料的硬度越高则其耐电压强度就越大。试图找到材料的机械性能与电性能之间的某些联系^[1]。而在前几年的实验就发现CuTeSe合金不符合这种联系。因为CuTeSe的硬度要比Cu高得多,但其耐电压强度比真空Cu要低,因此设计以下两个实验:

实验1 Cr青铜不同时效温度时的耐电压强度

在真空炉中1300℃温度下将真空Cu熔化去气,之后加入1%质量的Cr,搅拌使之完全溶于Cu液中,冷却后取铸锭中间部分做成 $\phi 20$ mm \times 5 mm的4个试样,经过980℃保温3h的均匀化后水冷,一个试样不进行时效用于对比,另三个试样分别在260℃,460℃和660℃温度下时效三个小时,样品编号分别为a10,a12,a14,a16,之后均抛光成镜面后进行电击穿实验和维氏硬度测定,结果列于表1中。

表1 Cr青铜不同状态的维氏硬度和平均耐电压强度

样品号	a10	a12	a14	a16
平均维氏硬度(HV)	52.4	65.3	101.8	129.3
平均耐电压强度/(10^8 V/m)	2.70	2.01	1.83	1.77

实验得出了与以前相反的结果,Cr青铜经淬火后大部分Cr经过固溶到Cu相中,不同温度下时效,就是部分过饱和固溶的Cr析出多少和大小不同,析出的Cr颗粒可以起到弥散强化作用,使其硬度值随时效温度提高而增大,而耐电压强度值表明对Cr青铜来说,更多的Cr固溶到Cu中可以提高其耐电压强度。

实验2 40Cr不同状态下耐电压强度测定

用合金钢 40 Cr 重复上述的实验,三种样品分别为退火态、淬火态、回火态,其硬度和耐电压强度如表 2 所示,尽管淬火态的硬度是最高的,但其耐电压强度的明显低于退火态和回火态。可能的原因是在淬火态的 40 Cr 马氏体耐电压强度较低,而珠光体和铁素体的耐电压强度较高。

表 2 40Cr 不同状态的布氏硬度和耐电压强度

样品号	退火态	回火态	淬火态
平均布氏硬度(HB)	116	377	434
平均耐电压强度/ 10^8 V/m	1.52	1.46	1.12

通过上述实验证实了硬度并不是决定材料耐电

压强度的因素,对材料的耐电压强度起主要决定作用的是合金元素的种类的微观结构。

5 添加合金元素对耐电压强度的影响

就 CuTeSe 合金而言,加 Fe 可以使耐电压强度升高且加入的量越大则耐电压强度就高^[5]。其主要原因是 Fe 的加入使耐电压强度低的相 $\text{Cu}_2(\text{Se}, \text{Te})$ 的分布更加细小和均匀。而在 CuCr 合金中加入 W, Ta, Nb, Fe 以及 WC, 均可提高其耐电压强度,加入合金元素能提高耐电压强度的作用有:改变基体状态,如 Fe 的加入与 Cr 完全互溶,改善击穿后表面形貌,使之更加平坦,改变电子发射能力、功函数等。

在实验中发现 CuCr 合金中加入的 W(或 WC), Fe 等元素均可与 Cr 形成固溶体,而它们又极少溶于 Cu 中,能够使 Cr 相的耐电压强度升高,而在击穿后表面熔化层的凝固中,使液态中析出 Cr 的颗粒更小。所以对不同烧结工艺下合金元素对合金耐电压强度影响的研究。发现,当 W 和 Fe 均固溶于 Cr 中时,耐电压强度随加入量增大耐增多,但当加入的量较大或烧结时间缩短时,会在合金中发现有较多未固溶于 Cr 中的 Fe 或 W,这样会使耐电压强度有所下降,如图 2 所示为加入不同 WC, 1 350℃ 烧结 1.5 h 的耐电压强度与加入 WC 量之间的关系。

可见为了提高 CuCr 合金的耐电压强度,对合金元素选择的原则是:①具有较高熔点;②能全部或大部分固溶于 Cr 中;③提高合金在高温时液态的表面张力,以使击穿形貌趋于平坦。

由于在合金中加入适量的 WC,既能提高合金的耐电压强度,又能使合金的截流降低,而不影响合金的分断大电流能力^[11],是一种值得进一步开发和应用的真空触头材料。

6 结论

本文总结了合金元素和显微组织对触头合金耐电压强度影响的研究结果。从材料学科出发,材料的性能取决于材料本身的显微组织。耐电压强度主要取决于材料的显微组织,而不能简单地以材料的硬度作为衡量耐电压强度。合金的耐压强度取决于合金中耐电压强度低的相的性能,合金元素的加入主要用于提高合金中耐电压强度低相耐电压强度。随着击穿次数的增加,表面快速相变使晶粒细小以及低熔点杂质的减小,使弱相的耐电压强度升高,这就是老炼的作用。耐电压强度是触头材料的重要性能之一,本课题的研究无疑对触头材料的合金设计和工程应用提供了理论基础,为研制和开发新一代具有优良综合性能的触头合金提供理论指导。

(下转 21 页)

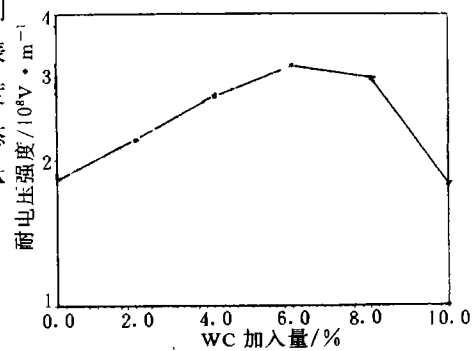


图 2 CuCr50 中添加 WC 量与耐电压强度的关系

设置密实平面的左右边框。

表 1 直接截获区电流分配系数的理论值与实测值 $U_a = 23.34 \text{ V}$

外加栅压 U_g/V	1	2	3	4	5	6
实际栅压 U'_g/V	3.39	4.39	5.39	6.39	7.39	8.39
$(U'_a/U'_g)^{1/2}$	2.624	2.306	2.081	1.911	1.777	1.668
理论值 k	9.084	7.983	7.204	6.615	6.151	5.774
理论修正值 k^*	4.991	4.386	3.958	3.635	3.380	3.173
实测值 k'	4.870	4.375	3.884	3.536	3.169	2.952
$(k-k')/k' / \%$	87	82	85	87	94	96
$(k^*-k')/k' / \%$	2.5	0.3	1.9	2.8	6.7	7.5

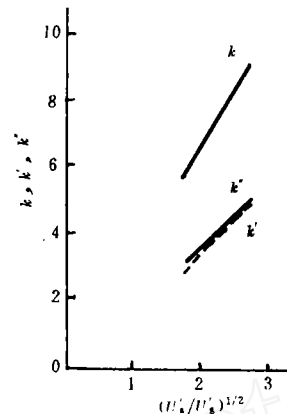


图 3 $k, k', k^* \sim (U'_a/U'_g)^{1/2}$ 曲线

参 考 文 献

1 成都电讯工程学院编. 电子管:上册. 北京:科学教育出版社,1961;129

2 成都电讯工程学院编. 电子管:下册. 北京:科学教育出版社,1961;129

3 傅慈海. 平板型荧光显示基元伏安特性理论计算的探讨. 华南理工大学学报(自然科学版), 1995;23(8):37~42

(上接 25 页)

参 考 文 献

1 Lafferty J M 编,程积高等译. 真空电弧理论和应用,机械工业出版社,1985

2 Slade P G. Advances in Material Development for High Power, Vacuum Interrupter Contacts. IEEE Trans. CPMT, 1994;17(1):

3 丁秉钧. 真空断路器触头材料的成份组织结构控制及其对电性能影响规律. 西安交通大学博士学位论文,1990

4 丁秉钧等. 显微组织对 CuCr 真空触头材料耐电压强度的影响. 西安交通大学学报, 1994; 28(7):88

5 Bingjun Ding *et al.* Properties of CuTeSeFe Contact Material. IEEE Trans CHMT, 1991;14(2): 414

6 Rieder W F. The Influence of Composition and Cr Particle Size of Cu/Cr Contact on Chopping Current, Contact Resistance and Breakdown Voltage in Vacuum Interrupters. IEEE Trans CHMT, 1989;12(3):273~283

7 邱成峰. 合金元素与组织结构对触头合金在真空中电击穿行为和抗熔焊性的影响规律. 西安交通大学博士学位论文,1993

8 王季梅. 真空开关,机械工业出版社,1983

9 刘玉兰. 真空灭弧室的电弧老炼. 高压电器, 1993;6:45

10 Qiu C F *et al.* Metallurgical Analysis of Electrical; Breakdown for Cu-Te System Contact Materials in Vacuum. Proc 38th IEEE Holm Conf on Electrical Contacts, Philadelphia PA, U. S. A. 1992

11 严群. 低截流值 CuCr 真空触头合金的实验与理论研究. 西安交通大学硕士学位论文,1995