

银基电接触材料的研究现状及发展趋势

王松, 付作鑫, 王塞北, 沈月, 谢明, 张吉明
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 从电接触材料的电学、力学和加工性能等要求出发, 介绍了银基电接触材料的种类、特点、性能及研究进展。分析比较了常用银基合金(Ag-Ni系、Ag-W系和Ag-RE系)和银基氧化物(Ag-ZnO、Ag-CuO和Ag-SnO₂)电接触材料的制备方法及其优缺点。发展无公害环保型并能广泛适用的新型节银电接触材料, 已成为目前银基电接触材料研究、应用的重点。

关键词: 金属材料; 银基电接触材料; 基本性能; 发展趋势; 应用

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0079-05

Present Research and Future Development of Silver-based Electrical Contact Material

WANG Song, FU Zuoxin, WANG Saibei, SHEN Yue, XIE Ming, ZHANG Jiming
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: According to the requirements on electrical, mechanical and processing performance of the electrical contact materials, the type, features, performance and research progress of silver-based electrical contact materials were reviewed. The advantages and disadvantages and preparation of the commonly used silver-based alloys (Ag-Ni, Ag-W and Ag-RE department) and silver-based oxide (Ag-ZnO, Ag-CuO and Ag-SnO₂) electrical contact materials were analyzed and compared. Developing pollution-free, environment-friendly and widely applicable new section of silver-based electrical contact materials has become the research and application focus of the silver-based electrical contact materials.

Key words: metal materials; silver-based electrical contact materials; basic performance; future development; application

电接触元件亦称触头或接点, 在高、低压电器中起着接通、分断、导流和隔离电流的作用, 是高低压电器的关键元件之一^[1-5]。电接触元件主要由电接触材料制成, 电接触材料是影响开关电器触头系统工作可靠性的关键因素, 它必须具有良好的导电、导热性及耐电弧烧损、抗熔焊、小的电磨损、低而稳定的接触电阻、不与使用介质起化学变化、有一定的强度和易于机械加工等通性^[6-7]。但由于使用场合的不同, 对触头材料的要求又是多方面的, 即要求它具有良好的导电、导热性, 低而稳定的接触电阻, 高的耐损蚀性、抗熔焊性和一定的机械强度,

对于真空触头材料还要求截断电流小, 含气量低耐电压能力强, 热电子发射能力低等等^[8-9]。故单一的纯金属(如纯金、纯银、纯铂)是不能满足要求的。因而为改善电触头性能及节约贵金属材料, 开始采用粉末冶金法或熔铸法研发复合触头材料^[10]。陆续研发了一系列银基合金和银基氧化物电接触材料, 包括 Ag-Cu、Ag-Ni、Ag-Fe、Ag-W、Ag-RE、Ag-C、Ag-CdO、Ag-SnO₂、Ag-ZnO、Ag-CuO、Ag-REO等材料^[11-15]。本文着重阐述了银基合金(Ag-Ni系、Ag-W系、Ag-RE系)与银基氧化物(Ag-ZnO、Ag-CuO、Ag-SnO₂)电接触材料的种类、制备方法和

收稿日期: 2012-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51164015)资助。

第一作者: 王松, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 粉末冶金材料研究。E-mail: fenmoyejin@qq.com

基本性能, 对此类材料的研究现状与应用进展进行了简要的归纳和总结。

1 银基合金电接触材料

1.1 Ag-Ni 系合金

Ag-Ni 合金电接触材料具有良好的导电、导热性能, 接触电阻低而稳定, 对金属的转移、电弧侵蚀的抵抗能力较强, 耐磨性好, 并且具有高的强度、硬度及良好的延展性和加工性能, 在直流下开闭时的材料转移比纯银小。但是, Ag-Ni 合金触头在大电流下抗熔焊性能较差。Ag-Ni 触头材料自 1939 年试制成功后, 一直广泛用于自动开关中。其镍含量通常为 10%~40%, 镍含量太高, 接触电阻增大, 电性能下降, 不能用作容量大的电接点。镍含量不同, 其使用场合不同。镍含量低的用于中小电流等级的接触器、继电器、控制开关等; 镍含量高的主要用于铁路开关、保护开关、中等容量的空气开关等。Ag-Ni 合金触头的物理性能见表 1 所示。

表 1 Ag-Ni 合金触头材料的部分物理性能

Table 1 Part of physical properties of Ag-Ni alloy

contact materials					
材料	密度 /(g/cm ³)	熔点 /°C	硬度 /Hv	延伸率 /%	电阻率 /μΩ·cm
Ag-10Ni	10.2	960	62	15~5	1.8
Ag-15Ni	10.1	960	69	12~5	2.1
Ag-20Ni	9.9	960	78	10~5	2.2
Ag-30Ni	9.7	960	85	8~2	2.4
Ag-40Ni	9.5	960	100	6~2	2.7

为进一步提高 Ag-Ni 触头性能, 材料学者做了很多研究工作, 主要有: 材料表面形貌的改变; 加少量铜、锡或锌制成合金粉并进行内氧化; 难熔添加物对材料熔焊和损蚀特性的影响等。郑福前等人^[16]采用急冷雾化制得 Ag-Ni 包覆粉未经机械合金化处理可以生成 Ag-Ni 亚稳固溶体, 再经过粉末冶金过程得到的 Ag-10Ni 合金, 其强化相粒子 Ni 在 Ag 基体中细小而弥散分布, 明显地提高了合金的力学、电学和电接触性能。谢明等^[17]利用快速凝固/粉末冶金(RS/PM), 机械合金化(MA)和粉末挤压等新技术制备了 Ag-10Ni-Y、Ag-20Ni-Y、Ag-30Ni-Y 材料。通过透射电镜, 能谱微区分析, X 射线衍射分析和力学性能测试, 研究了材料的显微组织及性

能。结果表明, Ag-Ni-Y 系合金中存在的新强化相 Ag₂Y, 使材料的力学性能优于 Ag-Ni 系合金, 并且具有较好的热稳定性。钱琳等^[18]采用固相多股复合法研制了 Ag-Ni 纤维复合材料, 考察了镍纤维的直径大小和分布特征。结果表明, 镍纤维根数对材料的强度、硬度影响不大, 但对延伸率有较大的影响。弹性模量的理论估算值和实测值吻合极好, 抗拉强度的理论估计值略低于实测值。此外, 还有向 Ag-Ni 中添加高熔点、耐腐蚀的金属钛, 以提高 Ag-Ni 触头的硬度和耐电弧腐蚀性能。

1.2 Ag-W 系合金

Ag-W 系触头材料自 1935 年以来一直广泛的用于自动开关、大容量断路器、塑壳断路器中。该类材料具有良好的热、电传导性及耐电弧腐蚀性, 金属迁移的熔焊趋势小等优点^[19], 可应用于频繁操作的强电流(1 kA 以下)电器中。其主要缺点是接触电阻不稳定, 原因在于在开断电路过程中, Ag-W 触头表面生成了三氧化钨、钨酸银等化合物, 使导电性降低。Ag-W 系触头材料的物理性能见表 2 所示。

表 2 Ag-W 合金触头材料的部分物理性能

Table 2 Part of physical properties of Ag-W alloy contact materials

材料	密度/ (g/cm ³)	硬度 /Hv	电阻率 /μΩ·cm	电导率 /%IACS	导热率 /(W/mk)
Ag-80W	16.0	235	4.6	35	210
Ag-73W	15.6	220	4.0	43	220
Ag-65W	14.8	185	3.3	53	235
Ag-50W	13.8	125	2.8	61	275
Ag-30W	11.9	65	2.3	79	330

因为 Ag-W 系触头存在接触电阻不稳定和在分断过程中温升逐渐升高的倾向, 所以可在 Ag-W 触头材料中添加碳、锡、锌、镁及铁族金属元素以改善其接触电阻。另一方面是从制造工艺方法着手, 用烧结挤压法或粉末冶金法制成的 Ag-W 触头材料接触电阻低。林景兴等^[20]在 Ag-W 合金中添加适量的 Ni 并进行 WNi 粉末合金化处理, 进行烧结浸渍制得 Ag-W-Ni 触头材料, 获得了较高的机械物理性能和较佳的综合电气性能。谢健全^[21]采用粉末冶金工艺研制了 Ag-70W 触头材料, 结果表明, Ag-70W 触头材料密度为 14.9~15.1 g/cm³, 硬度为 1471~1250 HB, 电阻率为 3.6~3.8 μΩ·cm, 抗弯强度为 657~686 MPa, 200 万次机械寿命和 7 周期交变湿热试验均能满足电力机车的使用要求。

1.3 Ag-RE 系合金

稀土元素在银基体中具有固溶强化和膨胀晶格、钉扎位错和降低位错能及细化晶粒的作用^[22]。因此, Ag-RE 系合金具有很多特殊的物理和化学性能。材料研究者对 Ag-RE 系合金进行了大量的研究。主要包括: 加入稀土元素可以提高银及银合金的再结晶温度、抗熔焊性和耐蚀性; 部分稀土元素加入银中能使银具有较强的加工硬化作用和抗高温软化作用; 部分稀土元素的加入能有效细化晶粒、净化晶界, 提高晶粒组织稳定性等^[23]。例如, 在电弧的作用下, Ag-Ce、Ag-Sn-Ce-La 合金中的金属间化合物 Ag_5Ce 、 Ag_5La 等首先分解为 Ag、Ce、La, 消耗了电弧热, 抑制了触头材料的温升, 具有一定的灭弧作用; 同时, Ce、La 与 O_2 形成表面氧化物强化相, 提高了材料的抗金属转移性能, 保护了银基体少受电弧的侵蚀, 提高了材料的耐电弧烧蚀性和抗熔焊性能。

2 银基氧化物电接触材料

2.1 Ag-ZnO 材料

氧化锌具有高的熔点和分解温度($>2000^\circ C$), 在中强电流作用下不易分解, 能保持其骨架作用, 它在银基体中的弥散分布降低了电流密度, 减少了触头的熔焊倾向, 在触点接触通电瞬间, 起骨架作用的氧化锌减弱了电弧对熔融态银的作用, 避免了金属的大量飞溅和转移, 可以提高材料的耐磨损性能^[24]。Ag-ZnO 电接触材料具有优良的抗熔焊性, 好的耐电弧腐蚀性, 低而稳定的接触电阻, 易焊接等特点, 通常采用粉末冶金法和内氧化法制备^[25]。

2.2 Ag-CuO 材料

前苏联首先研发了 Ag-CuO 电触头材料, 已应用在中等和重负荷低压配电设备上的接触器、磁性开关、尾端开关、继电器和控制器等方面^[26]。在重负荷交流接触器上采用 Ag-20CuO(CuO 质量分数为 20%) 作主触头, 获得了良好的效果。国内对 Ag-CuO 电触头材料的研究报道还较少, 其电学性能还有待进一步研究。目前制备 Ag-CuO 电触头材料的主要方法有合金内氧化法、粉末冶金法、共沉淀法等。周晓龙等^[27]采用反应合成技术制备了 Ag-CuO 电触头材料。结果表明, 反应合成技术制备的 Ag-CuO 复合材料具有独特的环状显微组织特点, 这种组织有利于材料的后续加工, 制备的 Ag-CuO 电触头材

料具有优良的交流电接触寿命, 与同质量分数的 Ag-SnO₂ 材料相当。该研究者用反应合成法制得的 Ag-CuO 材料, 生成的 CuO 颗粒较细小, 并沿着 Ag 颗粒的边界分布; 而用粉末冶金法获得的 Ag-CuO 材料发生 CuO 颗粒的团状聚集, 且孔隙较多; 并且反应合成法得到的 Ag-CuO 材料的电寿命是粉末冶金法制备的 2 倍^[28]。

2.3 Ag-SnO₂ 材料

Ag-SnO₂ 电接触材料是第二相 SnO₂ 颗粒弥散分布于银基体中的金属基复合材料, 它是足以和 Ag-CdO 相媲美的新型无公害、环保型触头材料, 在中等电流范围内可全面取代 Ag-CdO 触头材料, 甚至在某些电器上的寿命超过 Ag-CdO^[29-32]。目前, 已应用于各种接触器、马达起动器和保护开关、低功率断路器、仪器仪表等方面。Ag-SnO₂ 除了具有一般 Ag-MeO 材料的特点外, 还具有较高的稳定性、抗熔焊性和低材料转移等特性, 其主要缺点是加工性和成形性差, 导致材料成本相对较高; 接触电阻偏大, 温升高, 影响材料使用性能。国内对该材料的研究单位主要有桂林电器科学研究所、昆明贵金属研究所、天津市电工合金厂、上海合金材料总厂等。制备方法主要有粉末冶金法、合金内氧化法、粉末预氧化法, 反应合成法、机械合金化法等^[33-38], 但材料塑性差、难加工等问题目前仍未得到根本解决^[39-41]。常用银基氧化物电接触材料的部分物理性能见表 3 所示。

表 3 常用 Ag-MeO 电接触材料的部分物理性能

Table 3 Part of physical properties of commonly used

Ag-MeO contact materials				
材 料	密度 /(g/cm ³)	熔点/ $^\circ C$	硬度/Hv	电阻率 / $\mu\Omega\cdot cm$
Ag-10CdO	10.2	960	70	2.2
Ag-12CdO	10.0	960	80	2.3
Ag-15CdO	9.9	960	100	2.5
Ag-8ZnO	9.8	960	72	3.2
Ag-10ZnO	9.5	960	85	3.5
Ag-10CuO	9.6	960	62	2.3
Ag-10SnO ₂	9.9	960	80	2.6
Ag-12SnO ₂	9.7	960	95	3.5
Ag-15SnO ₂	9.5	960	112	4.6
Ag-20SnO ₂	9.3	960	127	5.8

3 展望

银基电接触材料以其本身特有的高导电性、高导热性、高比热、良好的机械加工性以及能在大气环境下保持低而稳定的接触电阻等优良性能,在各大类电接触材料中得到了优先而快速的发展。电接触材料在材质方面,今后应该仍然以银基合金及银金属氧化物为主。无公害环保型电接触材料已成为电接触材料研究、应用的重点。银基电接触材料的基本发展趋势是:

(1) 研究无毒、无公害、环保型,能够广泛使用并完全替代 Ag-CdO 的新型电接触材料。

(2) 从节约贵金属资源出发,发展新型节银电接触材料。

(3) 在已有的银基电接触材料之中加入有效的第三组分(金属元素、化合物),改善或提高原有材料的性能。

参考文献:

- [1] 马荣骏. 银基电接触材料研究与应用的进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(4): 28-36.
- [2] 谢明, 郑福前, 胡建松, 等. 银镍重触头材料生产新工艺[J]. 贵金属, 1997, 18(增刊): 532-535.
- [3] Michal R. Metallurgical aspects of silver-based contact materials for air-break switching devices[J]. IEEE Trans, 1990, 13(2): 112-115.
- [4] Wigert R, Allen S, Bevingtom R. Effects of graphite particle size and processing on the performance of silver-graphite contacts[J]. IEEE Trans, 1992, 15(2): 154-158.
- [5] 马战红, 陈敬超, 周晓龙, 等. 几种金属元素对银基电接触材料的影响作用[J]. 材料导报, 2002, 16(11): 26-28.
- [6] 吴春萍, 陈敬超, 周晓龙, 等. 银基电接触材料[J]. 云南冶金, 2005, 34(1): 46-51.
- [7] 林景兴. 粉末冶金电触头材料及应用[J]. 粉末冶金技术, 1983, 1(3): 40-43.
- [8] 张万胜. 电触头材料国外基本情况[J]. 电工合金, 1995(1): 1-20.
- [9] 陈巍, 郑冀. 电接触材料腐蚀机制研究进展[J]. 电工材料, 2010(3): 3-7.
- [10] 吴志新. 电触头材料的研制[J]. 上海有色金属, 1994(2): 101-103.
- [11] 龚家聪. 国外银基粉冶金电触点材料的研究近况[J]. 贵金属, 1988, 9(4): 58-62.
- [12] Jachi P B. Improved P/M silver-zinc oxide electrical contacts[J]. The Inter J of Powder Metallurgy, 1998(4): 63-74.
- [13] 余海峰, 马学鸣, 雷景轩, 等. 新型 AgC₅ 电触头材料的性能及显微分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1): 96-100.
- [14] 谢明, 杨有才, 黎玉盛, 等. 常用银基电工触头材料及无镉新材料的开发[J]. 贵金属, 2006, 27(4): 61-66.
- [15] 吴春萍, 易丹青, 陈敬超, 等. 银稀土氧化物电接触材料的组织与物理性能[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2007, 38(2): 232-237.
- [16] 郑福前, 谢明, 刘建良, 等. Ag-10Ni 合金的机械合金化[J]. 贵金属, 1998, 19(4): 1-3.
- [17] 谢明, 郑福前, 陈长华. Ag-Ni-Y 合金的组织 and 性能研究[J]. 昆明理工大学学报, 1997, 22(2): 83-86.
- [18] 钱琳, 谭明强, 卢峰, 等. Ag-Ni 纤维复合材料的组织特征及力学性能[J]. 贵金属, 1990, 11(1): 15-19.
- [19] 陈文革, 谷臣清. 电触头材料的制造、应用与研究进展[J]. 上海电器技术, 1997(2): 12-17.
- [20] 林景兴, 张明江, 罗天祐, 等. 含添加元素 AgW 触头材料的研制[J]. 电工材料, 1989(3): 11-17.
- [21] 谢健全. 粉末冶金 Ag-W₇₀ 触头材料的研制[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999, 4(3): 228-232.
- [22] 宁远涛. 贵金属-稀土合金的结构、性能和新材料研究[J]. 贵金属, 1994, 15(2): 61-71.
- [23] 杨有才, 符世继, 黎玉盛, 等. 银基电工合金的研究现状及发展趋势[J]. 贵金属, 2007, 28(S1): 71-74.
- [24] 马光, 孙晓亮. 银基电接触材料改性及制备工艺[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(10): 14-18.
- [25] 陈敬超, 孙加林, 张昆华, 等. 银氧化镉材料的欧盟限制政策与其它银金属氧化物电接触材料的发展[J]. 电工材料, 2000(4): 41-44.
- [26] 张齐勋, 谢健全. 粉末冶金银-氧化铜触头材料[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 121-124.
- [27] 周晓龙, 陈敬超, 曹建春, 等. 反应合成制备 Ag/CuO 电触头材料及其组织性能[J]. 机械工程材料, 2005, 29(11): 49-51.
- [28] 周晓龙, 曹建春, 陈敬超. 制备工艺对 AgCuO 电接触材料组织和电寿命的影响[J]. 贵金属, 2005, 26(3): 25-29.
- [29] Muniesa J. Silver-tin oxide materials used in low voltage switching devices[J]. Electrical Contacts, 1990(1): 39-41.
- [30] 堵永国, 白书欣, 张家春, 等. 一种全新 AgSnO₂ 触点材料的设计与制备[J]. 电工合金, 2000(1): 15-22.
- [31] 郑冀, 李松林, 高后秀, 等. 纳米氧化锡银基电接触材料的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(10): 829-831.
- [32] 邓忠民, 谢明, 郑福前, 等. 合金粉末内氧 Ag-8%SnO₂ 电接触材料的性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(增刊): 18-23.

- [33] 符世继, 谢明, 陈力, 等. 合金粉末预氧化法制备 Ag-SnO₂-Y₂O₃ 电接触材料的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 448-451.
- [34] 张国庆, 邓德国, 祁更新, 等. Ag-SnO₂ 复合材料变形断裂分析[J]. 贵金属, 1999, 20(4): 1-6.
- [35] Hetzmanseder E, Rieder W F. Make and break erosion of Ag/MeO contact materials[J]. IEEE Trans on CPMT: Part A, 1996, 19(3): 397-403.
- [36] 章景兴. 银氧化锡氧化锌合金电触点及其生产工艺: 中国, CN03113219.7[P]. 2003-09-24.
- [37] 马战红, 陈敬超, 任凤章. SnO₂ 含量对 AgSnO₂ 电接触材料组织与性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 348-356.
- [38] 付肿, 蒋百灵, 王俊勃, 等. 超音速等离子喷涂制备 AgSnO₂/Cu 复合电接触材料及其性能研究[J]. 西安理工大学学报, 2010, 26(2): 177-180.
- [39] 张德林, 林晨光, 王家君, 等. Ag/SnO₂ 电接触材料的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(6): 459-463.
- [40] 李英民, 薛纪文, 王俊勃, 等. AgSnO₂ 电触头材料的研究进展[J]. 电工材料, 2003(2): 20-23.
- [41] Lee G G, Toshiyuki O, Koji H, et al. Synthesis of SnO₂ particle dispersed Ag alloy by mechanical alloying[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1996, 43(6): 795-797.

本刊声明

凡投稿本刊或允许本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录以及本刊授权和合作媒体使用, 本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿, 即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部

2013 年 2 月