

添加铟对 Ag-CuO 电触头材料的影响

夏 静, 向雄志*, 胡旭高, 白晓军
(深圳大学 材料学院, 广东 深圳 518060)

摘 要: 用合金内氧化法制备了 Ag-CuO-In₂O₃ 电触头材料样品, 采用金相显微镜、扫描电镜及电光分析天平研究了 In 对 Ag-Cu 合金内氧化组织和性能的影响。结果表明, 添加 In 可以促进 Ag-Cu 合金的内氧化, 细化晶粒, 提高合金的抗电弧侵蚀性能。

关键词: 金属材料; Ag-Cu 合金; 内氧化; 电接触材料; 抗电弧侵蚀

中图分类号: TG146.3⁺² **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)03-0035-05

Effects of Indium Addition on the Internal Oxidation of Ag-CuO Alloys

XIA Jing, XIANG Xiongzhi*, HU Xugao, BAI Xiaojun

(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

Abstract: Sample of Ag-CuO-In₂O₃ electrical contact material was fabricated by means of internal oxidation. The analyses about microstructure and feature of Ag-Cu alloys were made through metallurgical microscope and SEM, and the analysis about anti-arc erosion was made through photoelectric analytical balance. The results showed that addition of Indium could refine grain, and increase the rate of internal oxidation and anti-arc erosion of Ag-Cu alloy.

Key words: metal materials; Ag-Cu alloy; internal oxidation; electrical contact material; anti-arc erosion

被誉为“万能触头”的 Ag-CdO 材料由于在使用时释放有毒镉蒸汽, 造成环境污染和人体伤害, 在电触头材料领域被限制使用, 所以急需研制出它的替代产品^[1-5]。

Ag-CuO 触头材料接触电阻小、化学性质稳定、抗电弧侵蚀性优良, 是最有希望替代 Ag-CdO 的触头材料之一^[6-7]。据资料报道, 制备银氧化铜电触头材料的主要方法有合金内氧化法、粉末冶金法、反应合成法等^[8-10]。合金内氧化法是一种传统的制备电触头材料的工艺方法^[11]。而 Ag-Cu 合金需要长时间才能充分内氧化, 添加元素 In 是提高 Ag-Cu 合金性能等方面的有效方法^[12]。

本文采用合金内氧化法制备 Ag-CuO-In₂O₃ 电触头材料, 研究 In 的添加对 Ag-Cu 合金内氧化组织和性能的影响。

1 实验

样品的合金化学成分如表 1 所示。

表 1 Ag-Cu、Ag-Cu-In 合金成分表

Tab.1 Chemical composition of the used alloy

元素	Cu	In	Ag
质量分数/%	8.0	—	余量
	8.0	1.0	余量

样品的制备采用 2 种方法: Ag-Cu 合金由纯度为 99.95% 的电解银和电解铜按名义成分配料, 在高频感应电炉中熔炼成铸锭; 而 Ag-Cu-In 合金中的铟是以中间合金的方式加入, 即先制备 Cu-In 合金,

收稿日期: 2014-03-03

基金项目: 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目(No. 2012LYM_0118)。

第一作者: 夏 静, 女, 硕士研究生, 研究方向: 电接触材料。E-mail: jingxiadexin@126.com

*通讯作者: 向雄志, 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 电接触材料。E-mail: xiyun_cn@szu.edu.cn

然后与金属银熔炼成 Ag-Cu-In 合金。铸锭经形变量 70% 的冷轧后线切割加工成尺寸为 6 mm×6 mm×2 mm 的样品, 封装在石英玻璃管内进行真空退火, 退火规范为: 温度 750℃, 时间 24 h。

样品在氧气气氛中进行氧化, 氧化温度为 750℃。实验采用 GX71-423U 电子金相显微镜进行金相观察, 用日立 SU-70 型热场发射扫描电子显微镜观察氧化物的形貌、大小及分布, 采用高精密度的电光分析天平(精度 0.1 mg)测量触头材料的质量损耗。

2 结果与讨论

2.1 组织变化

铸态的 Ag-Cu 和 Ag-Cu-In 两合金都会有大量

细小的树枝晶, 并且都存在缩孔、缩松等缺陷。这些缺陷将严重影响电接触材料的使用性能, 因此在内氧化前, 必须想方设法消除这些缺陷。轧制可以破碎铸造组织, 细化晶粒, 并消除显微组织的缺陷, 从而使组织密实, 力学性能得到改善, 对铸态合金进行轧制后退火处理使得合金中的气泡、裂纹和疏松等缺陷, 在高温作用下焊合。

为了使合金中的缺陷更少, 组织更加均匀, 所以样品轧制后进行退火处理。Ag-Cu 和 Ag-Cu-In 合金均匀化后的金相显微组织如图 1 所示。由图 1 可见, 均匀化退火后, 合金晶粒发生了再结晶并长大, 生成了等轴晶。与铸态组织相比, 均匀化后成分变得均匀, 组织变得更加密实, 缩孔、缩松和裂纹得到焊合, 为内氧化电接触材料的制备具备良好的组织结构。

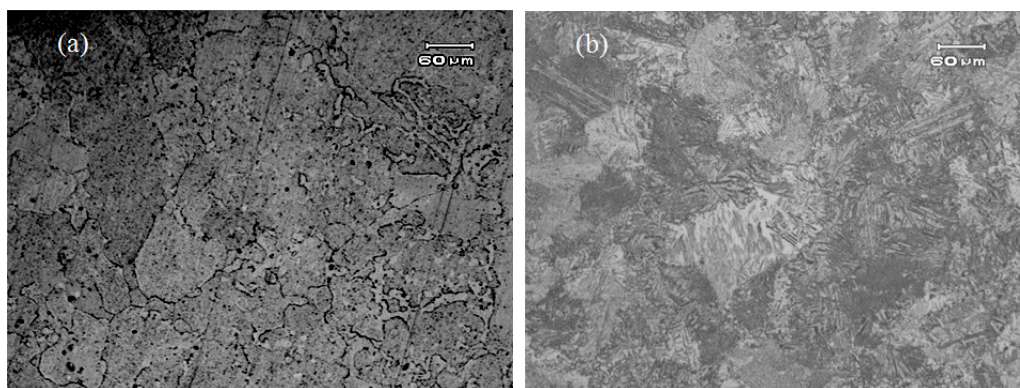


图 1 2 种合金均匀化退火后的合金或组织金相图

Fig.1 Metallographic images of the two annealed alloys

[(a). Ag-Cu; (b). Ag-Cu-In]

Ag-Cu 和 Ag-Cu-In 合金内氧化后的金相显微组织如图 2 所示。

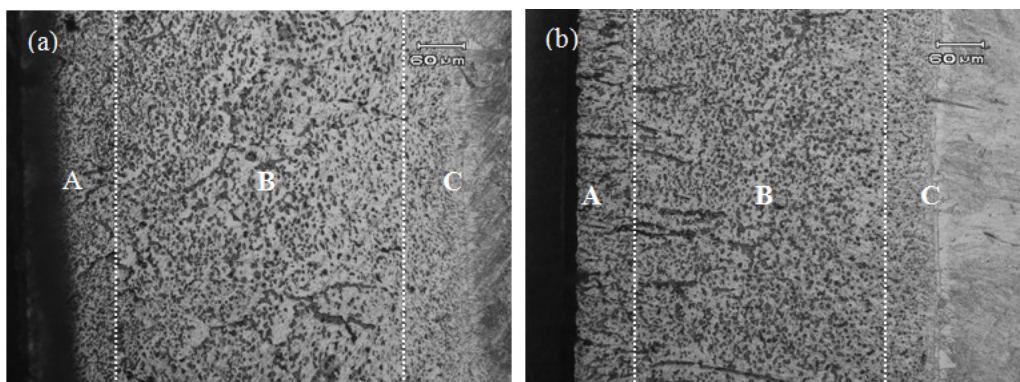


图 2 2 种合金内氧化后的合金或组织金相图

Fig.2 Metallographic images of the two internal oxidized alloys

[(a). Ag-Cu; (b). Ag-Cu-In]

由图2可见,内氧化后氧化层生成了CuO颗粒,弥散分布在合金内部。其中,Ag-Cu合金氧化颗粒粗大,分布不均,甚至有氧化带形成,Ag-Cu-In合金氧化物颗粒细小弥散,这说明In的加入细化了氧化物颗粒,这可能是由于In的氧化自由能低,内氧化时率先形核,形成的 In_2O_3 颗粒为CuO的形核长大起到了很好的基底作用,这也是In能加快Ag-Cu内氧化速率的原因所在。

观察图2金相显微组织可以发现,内氧化层都可以分为3个区域(图中用A、B、C)示出,在近合金表面层(A区),析出的大量氧化物颗粒细小、致密、分布弥散;在离表面较深处(B区),单位体积内的氧化物颗粒数量减少但尺寸增大;在氧化层前

沿(C区),氧化物粒子数量减少,尺寸也变小。在这3个区域中,B区占主要部分,是电接触材料的主要功能区(A区太薄),它的性能决定了电接触材料的使用性能。

2.2 氧化层 SEM 分析

从对金相组织的讨论得知,氧化层中不同区域氧化物颗粒大小不同,以下扫描组织图均取自B区域,图3是2种合金在750℃下氧气中氧化后的SEM形貌图。由图3可见:氧化物颗粒在合金内部析出,弥散分布在银基体中;加入In后氧化物颗粒尺寸变小。In的加入促进了CuO颗粒的形成,后两者合金均较前者析出的氧化物颗粒致密、细小。

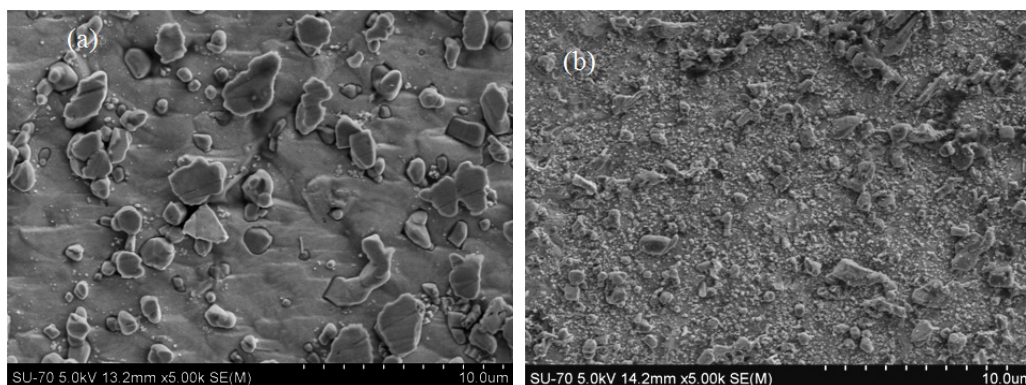


图3 样品内氧化后的SEM形貌图

Fig.3 SEM images of the two internal oxidized alloys

[(a). Ag-Cu; (b). Ag-Cu-In]

2.3 质量损耗

2种合金氧化前后的质量损耗与分断次数的关系如图4所示。由图4可见:与未氧化时相比,氧化后,2种合金的质量损耗都不同程度地降低了,即氧化后合金的抗电弧侵蚀性得到了提高;同时,侵蚀率随着分断次数的增加而呈减小的趋势,这说明在侵蚀初期是材料烧损最严重的阶段。

图5为Ag-Cu、Ag-CuO、Ag-CuO- In_2O_3 触头材料的电弧侵蚀形貌。由图5可以看出:与Ag-Cu触头材料相比,电弧侵蚀后Ag-CuO、Ag-CuO- In_2O_3 触头材料都有细小、致密、弥散分布在合金中的颗粒,且Ag-CuO- In_2O_3 触头材料的颗粒更细小、致密、弥散。

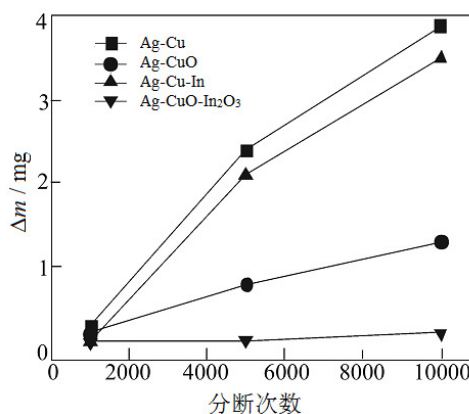


图4 触头材料质量损耗与操作次数的关系

Fig.4 The relation between quality loss and operating times

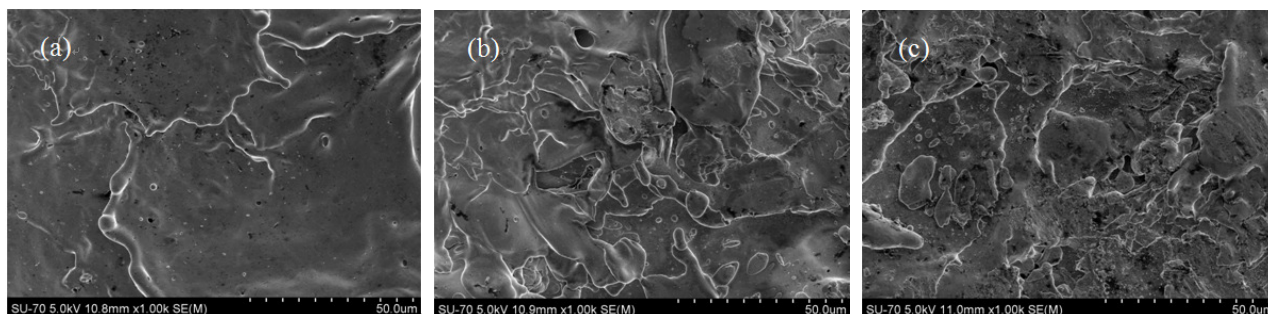


图 5 Ag-Cu、Ag-CuO、Ag-CuO-In₂O₃ 触头材料电弧侵蚀形貌

Fig.5 SEM images of arc eroded Ag-Cu, Ag-CuO and Ag-CuO-In₂O₃ contact materials

[(a). Ag-Cu; (b). Ag-CuO; (c). Ag-CuO-In₂O₃]

结合图 4、5 进行分析, Ag-CuO-In₂O₃、Ag-CuO 较 Ag-Cu 合金侵蚀率降低的原因为内氧化后生成的氧化物 CuO、In₂O₃ 粒子热稳定性非常高 (CuO 熔点 1277℃、In₂O₃ 熔点 1910℃) 悬浮于熔融液体中, 增加了液态金属表面张力并提高了熔融金属的粘度, 限制了液池形成的可能, 抑制了蒸发侵蚀量, 降低了飞溅侵蚀量。而添加 In 内氧化后, 生成的氧化物颗粒更细小、致密、弥散分布在合金中, 更进一步增加了液态金属的表面张力并提高了熔融金属的粘度, 从而提高了合金的抗电弧侵蚀性能。

2.4 Ag-Cu 合金内氧化机理分析

Ag-Cu 合金的内氧化实际上是一个反应扩散过程。该过程可以细分为以下步骤: 环境气相中的 O₂ 向合金表面扩散, 在合金表面, 氧分子与表面的合金元素发生反应, 生成 CuO。氧气继续向 O₂/CuO 界面扩散; 同时, 合金内部的 Cu 原子也扩散至此; 这样氧和 Cu 在 CuO/Cu 界面处汇合发生氧化反应生成 CuO。如此, 使得氧化前沿不断向前推进, 合金不断被内氧化。

溶质元素不同, 在 MeO/Me 界面处发生的氧化反应也会有所不同。在 Ag-Cu-In 合金中, 由于 In 比 Cu 活泼, 所以 In 先与 Cu 发生氧化反应。率先生成的 In₂O₃ 颗粒为 CuO 的形核长大起到了很好的基底作用, 这有利于氧化物颗粒细小、弥散地分布于金属基体中。

3 结论

(1) Ag-Cu 合金添加微量 In 后铸态树枝晶结构变得更加细小; In 的加入细化了氧化物颗粒, 并且抑制了氧化带的形成。

(2) 对 2 种合金的金相显微组织分析发现, 内

氧化层可以分为 3 个区域, 在近合金表面层, 析出大量的氧化物颗粒细小、致密、弥散分布, 同时缺陷较多, 脆性较大; 随后的离表面较深处, 单位体积内的氧化物颗粒数量减少但尺寸增大, 是触头材料的主要功能区; 在氧化层前沿, 氧化物粒子数量减少, 尺寸也较小, 该区主要以氧化物的形核为主。

(3) Ag-CuO-In₂O₃、Ag-CuO 较 Ag-Cu 合金侵蚀率降低的原因为生成的 CuO、In₂O₃ 粒子热稳定性非常高悬浮于熔融液体, 增加了液态金属表面张力并提高了金属的粘度, 限制了液池形成的可能, 抑制了蒸发侵蚀量, 降低了飞溅侵蚀量; 而添加 In 内氧化后, 生成的氧化物颗粒更细小、致密、弥散分布在合金中, 更进一步的增加了液态金属表面张力并提高了熔融金属的粘度从而提高了合金的抗电弧侵蚀性能。

参考文献:

- [1] Wu Chunping, Yi Danqing, Chen Jingchao. Internal oxidation thermodynamics and microstructures of Ag-Y alloy[J]. Trans Non-ferrous Met Soc China, 2007, 17(2): 262-266.
- [2] 朱绍武. Ag-Mg-Ni 合金内氧化后结构性能研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 29-32.
Zhu S, The property and microstructure of Ag-Mg-Ni alloy after internal oxidation[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 29-32.
- [3] Endre Romhanji, Mirjana Filipovic, Zeljko Kamberovic. Kinetics of internal oxidation in Ag-6Sn-2In-1Te-0.2Ni and Ag-6Sn-0.6Cu-1Bi-0.2Ni type alloys[J]. Met Mater Int, 2012, 18(1): 171-176.
- [4] 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): 14-19.

- Ma G, Sun X. Modifying and manufacturing method of silver based electric contactor[J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(10): 14-19.
- [5] Wu C P, Yi D Q, Li J. Investigation on microstructure and performance of Ag/ZnO contact material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1/2): 565-570.
- [6] 王建新, 阮文魁, 王杨, 等. 微电机换向器用内氧化法 AgCuONiO 电接触材料的结构及性能研究[J]. 电工材料, 2013(1): 16-19.
- Wang X, Ruan W, Wang Y, et al. Structure and properties of internal oxidized AgCuONiO electrical contact materials applied to micro-motor commutator[J]. Electrical Engineering Materials, 2013(1): 16-19.
- [7] 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, Wang S, et al. Present research and future development of silver-based electrical contact material[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 79-83.
- [8] 姜涛, 程陆凡, 李洪锡, 等. Ag-Sn 合金氧化行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 405-408.
- Jiang T, Cheng L, Li H, et al. Oxidation behavior of Ag-Sn Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(6): 405-408.
- [9] 杜作娟, 杨天足, 古映莹, 等. AgSnO₂ 电触点材料制备方法进展[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 39-42.
- Du Z, Yang Y, Gu Y, et al. The advances in preparing methods and application of AgSnO₂ contact material[J]. Materials Review, 2005, 19(2): 39-42.
- [10] 吴春萍, 陈敬超, 鲜春桥, 等. 反应合成 Ag/SnO₂ 电接触材料烧结坯的显微组织分析[J]. 电工材料, 2004(1): 7-11.
- Wu C, Chen J, Xian C, et al. Microstructure analysis of AgSnO₂ electric contact materials sintered bulk by reactive synthesis[J]. Electrical Engineering Materials, 2004(1): 7-11.
- [11] 闫杏丽, 陈敬超, 于杰, 等. 合金内氧化法在制备银氧化铜 (AgCuO) 电触头材料中的应用 [J]. 电工材料, 2003(2): 28-31.
- Yan X, Chen J, Yu J, et al. Application in preparation of AgCuO electrical contact materials by internal oxidation[J]. Electrical Engineering Materials, 2003(2): 28-31.
- [12] Shade P G, Chien Y K, Bindas T A. Switching performance of AgW-Ag(Sn,In)O and AgW-Ag-SnO₂ contact pairs[J]. IEEE Trans Components Hybrids Manuhcturly Technology, 1990, 13(1): 2-5.

《云南冶金》2015 年征订启事

《云南冶金》1972 年创刊, 双月刊, 中国科技核心期刊。国内外公开发刊, 由云南冶金集团股份有限公司主管, 昆明冶金研究院、云南省金属学会主办。主要刊登矿冶工程技术与应用研究领域的学术论文与综述, 报道矿冶工程研究与应用的发展动向、新技术、新工艺、新方法、新装备和新成果。主要栏目有: 采矿、选矿、冶炼 (偏有色)、金属材料与加工、检测技术等。读者对象为: 从事矿冶生产、科研、教学的工程技术人员、院校师生及技术管理人员。

《云南冶金》为大 16K, 国际刊号: ISSN1006-0308; 国内刊号 CN53-1057/TF, 双月 25 日出版, 每期定价 10 元, 全年 60 元, 国外全年定价 24 美元。订阅办法如下:

银行 电汇: 户名: 昆明冶金研究院; 开户行: 中国工商银行昆明市正义支行; 帐号: 2502012009024909896。

邮政 汇款: 昆明市圆通北路 86 号《云南冶金》编辑部 (650031), 可直接向编辑部索取订单。

国内外发行: 天津市大寺泉集北里别墅 17 号, 全国非邮发报刊联订服务部 (300385), Tel/Fax: 022-23962479。

《云南冶金》编辑部联系方式:

电 话: 0871-65153277

E-mail: yunnanyejin@126.com

网址: <http://www.ynybjb.com>