

AgSnO₂ 电接触材料制造技术的研究进展

于朝清, 刘雪梅, 任小梅, 徐永红, 章 应, 田茂江, 周晓荣
(重庆川仪金属功能材料分公司, 重庆 400702)

摘 要: AgSnO₂ 电接触材料应用日益广泛, 生产技术日渐成熟。经过对比分析 AgSnO₂ 粉末制备方法、AgSn 合金预氧化理论和工艺、AgSnO₂ 材料加工、添加剂应用等, 认为合金雾化制粉-预氧化-等静压成型-热挤压-轧制、拉拔是适合 AgSnO₂ 电接触材料产业化生产的工艺路线。

关键词: 复合材料; AgSnO₂ 电接触材料; 预氧化; 热挤压; 添加剂

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0093-07

The Research Progress of AgSnO₂ Electrical Contact Materials Manufacturing Technology

YU Chaoqing, LIU Xuemei, REN Xiaomei, XU Yonghong, ZHANG Ying, TIAN Maojiang, ZHOU Xiaorong
(Chongqing Chuanyi Metallic Functional Materials Co. Ltd., Chongqing 400702, China)

Abstract: AgSnO₂ electrical contact material is becoming more and more widely used and mature manufactured. By analyzing AgSnO₂ powder preparation methods, AgSn alloy prepare oxidation theory and technology, AgSnO₂ material processing and application of additives, the production process of alloy atomized powder-prepare- oxidation-isostatic compaction - heat extrusion- rolling and drawing is suitable for industrialized production of AgSnO₂ electrical contact materials.

Key words: composite material; AgSnO₂ electrical contact material; prepare oxidation; heat extrusion; additive.

AgSnO₂ 电接触材料具有优良的抗电弧侵蚀性、耐磨性、抗熔焊性, 而且无毒无害, 并可根据开关、继电器的运行特点进行合金添加剂的选择及工艺方案的个性化设计, 成为当前电接触材料应用较为广泛的一类产品。

AgSnO₂ 电接触材料具有悠久的发展历史。1949 年 Stumback M J 等用粉末冶金的方法制成导电性能好, 抗熔焊、抗粘附, 加工性能尚好的 AgSnO₂ 电接触材料^[1]。此后, Shibata A 等用合金内氧化法制备了加 In 的 AgSnO₂ 电接触材料^[2]。至此, AgSnO₂ 电接触材料的研究受到重视, 特别在欧盟 ROHS 指令发布后, AgCdO 产品的应用受到限制, AgSnO₂ 电接触材料的成分设计、制造工艺及设备、产品性能的检测与表征等方面的研究方兴未艾。经过半个世纪的努力, 在产品的成分设计及添加剂的选择、

工艺路线及生产设备、材料的物理、电气性能的测试与表征等方面的研究取得了不少成果^[3], 对产品的批量生产和推广应用提供了有益的指导和帮助。20 世纪 50 年代德国 Degueesa 及 Doduco 公司开始用粉末冶金法批量生产 AgSnO₂ 电接触材料, 20 世纪 80 年代, 粉末冶金挤压技术用于电接触材料生产, 90 年代又将等静压成型技术及设备用于电接触材料生产, 使电接触材料生产技术基本上摆脱了传统的混粉-压制-烧结工艺; 超音速合金雾化制粉技术及设备的成功应用使电接触材料的制造技术再上新台阶。产品性能大幅度提高, 生产环境得到改善。20 世纪 90 年代, 根据产品的制造工艺及使用性能的特殊要求, 添加 In₂O₃、CuO 的新型 AgSnO₂ 电接触材料相继进入市场, 日本田中贵金属、三菱、丸善及韩国的喜星等公司开始用内氧化法批量生产

AgSnO₂ 电接触材料, 行业中基本形成了粉末冶金法(P/M)和合金内氧化法(I/O)两条工艺路线, 其产品的微观组织状况不同(如图 1、2 所示)。

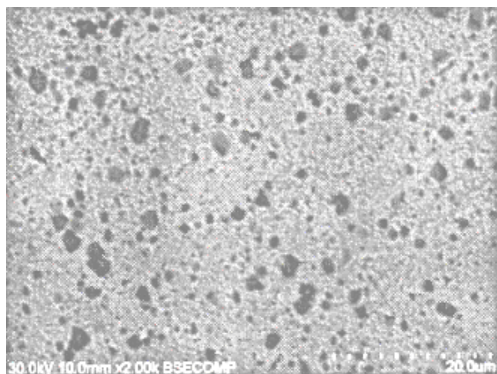


图 1 粉末冶金法制备的 AgSnO₂ 的 SEM 图像

Fig.1 The SEM image of AgSnO₂ prepared by powder metallurgy method

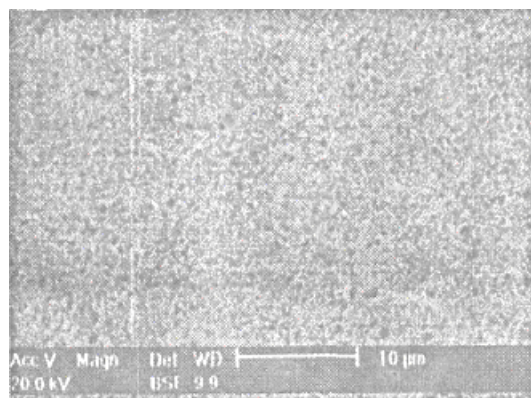


图 2 内氧化法制备的 AgSnO₂ 的 SEM 照片

Fig.2 The SEM image of AgSnO₂ prepared by internal oxidation method

20 世纪 80 年代, 日本田中贵金属等用合金内氧化法生产 AgSnO₂ In₂O₃ 电接触材料^[4]。所生产的产品晶粒细小, 强度、硬度、耐电弧烧蚀、抗熔焊等性能都有尚好表现。但材料内部组织不均匀, 出现贫氧化物带, 氧化物分布不均匀。研究者在采用多层复合、单面内氧化, 提高内氧化的压力和温度, 添加合金元素, 以及采取不同的工艺方法细化氧化物颗粒, 增加氧化物在 Ag 基体中的分布弥散度等方面做了大量的实验研究^[5-7]。为了消除贫氧区并使氧化物分分布均匀, 采用高压(大于 10 MPa)内氧化可以制成工艺性能和电性能优良的 AgSnO₂ 电接触材料。日本住友金属曾用 20 MPa 高压氧化方式很好地完成了 AgSn 合金带材的内氧化, 但这势必

增加生产工艺和设备的复杂性^[8-9]。

德国 Degussa 最早采用粉末冶金法生产 AgSnO₂ 电接触材料, 这种工艺方法最主要的特点就是避免了贫氧区的产生, 适合于断面尺寸较厚、氧化物含量较高的电接触材料生产。粉末冶金产品的 SnO₂ 颗粒粗大, 且存在团聚, 分散性差; 合金内氧化法的产品, SnO₂ 颗粒细小, 呈近球形, 均匀弥散分布于 Ag 基体中, 无明显团聚、夹杂、气孔等缺陷。

1 AgSnO₂ 粉末的主要生产工艺方法

近年来研究人员根据产品的工艺要求, 采用不同具有较高技术含量的工艺方法制取 Ag-SnO₂ 粉末, 使粉末冶金技术获得较快发展。

1.1 机械合金化法

机械合金化法(MA)是通过高能球磨, 在固态的情况下合成平衡相、非平衡相或混合相, 使元素达到原子级水平的合金化的工艺方法。Lee G G^[10]采用该工艺方法结合热挤压技术制备出组织均匀致密的纳米 SnO₂ 颗粒弥散分布的细晶 AgSnO₂ 电接触材料, 其电气性能良好。Zoz H^[11]将反应球磨技术应用于电接触材料的制备中: $\text{Ag}_3\text{Sn} + 2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Ag} + \text{SnO}_2$, 制成了纳米 SnO₂ 弥散分布的 AgSnO₂ 电接触材料。Larrain N^[12]研究了反应球磨技术的动力学和反应机理。采用 MA 法制备 AgSnO₂ 电接触材料, 不仅工艺简单, 工艺过程清洁, 而且产品的性能尤其是电气性能较传统的粉末冶金工艺有较大提高, 还可以通过反应合成添加有益元素, 有着较好的技术发展前景。

1.2 化学共沉淀法

将 SnO₂ 粉末与含 Ag 的溶液混合, 加上搅拌, 借助于异相成核进行化学反应, 使 Ag 附着在 SnO₂ 颗粒表面, 生成复合粉末, 经过过滤、洗涤、干燥, 再转入粉末冶金工艺方法进行后续加工。Fontet G^[13]最先将化学共沉淀法用于 AgSnO₂ 电接触材料的制备, SnO₂ 颗粒散布于 Ag 基体中, 材料的电气性能良好, 通过精确控制工艺参数, 产品质量稳定, 可以用于批量生产。

1.3 反应雾化法

德国 Doduco 公司^[14]将粉末冶金工艺与反应喷雾工艺结合起来, 衍生出此种新工艺, 把含有 Ag、Sn 等元素的硝酸盐溶液喷入热反应容器中, 溶液经雾化、蒸发、分解, 在容器底部收集得到 AgSnO₂

合成粉末,再转入粉末冶金工艺,制成 AgSnO₂ 电接触材料,产品具有良好的塑性、韧性和可加工性。该工艺可以制造出不同组分和结构的电接触材料。

1.4 合金预氧化法

Verma A 在总结了 I/O 工艺和 P/M 工艺优点的基础上,提出了预氧化(P/O)工艺。其工艺流程是:Ag-Sn 合金熔化-液流破碎制粉-合金粉预氧化-粉末压制-烧结-挤压-拉丝(丝材)、轧制(带材)-触电元件加工。利用快速凝固细化晶粒的优点,使氧化物弥散分布于 Ag 基体中,产品具有抗熔焊、耐电蚀、寿命长的优点^[15],但产品的硬度、密度不及 I/O 工艺的产品,进一步发展出现固相扩散法、机械破碎法、雾化制粉法等^[16],为继续提高产品的工艺性能和电气性能提供了有益的借鉴。

1.5 反应合成法

采用反应合成法合成的原位 AgSnO₂ 电接触材料具有良好的工艺性能、较小的电阻率和较长的电寿命,可在变形量小于 20%的条件下进行冷加工。SnO₂ 颗粒是在 Ag 基体内部通过原位反应生成,具有实现其间化学键连接的可能,较好地解决了 SnO₂ 质点与 Ag 基体界面润湿问题,SnO₂ 颗粒弥散分布于 Ag 基体中,有助于改善材料的工艺性能,便于进行后工序加工^[17]。

1.6 合金熔炼超音速雾化法

先进的粉末制备技术是现代粉末冶金学和产品产业化发展基础,也是相关新兴产业发展的先导,高性能低成本的粉末制造技术广泛应用于电接触材料制造业,推动了行业的技术进步,已经成为材料科学与工程研究的前沿领域。采用合金熔炼超音速雾化法^[18]制取的金属及合金粉末,其球形度、粒度(粒径)、粒度分布集中度、金属化及致密度、表面质量等都是传统化学制粉方法无法比拟的。合金熔炼超音速雾化制粉用于电接触材料制造主要有以下优点:① 粉末粒度小而均匀, $d_{50}=10\ \mu\text{m}$ 左右(1250 目),有助于材料制成品的组织细化;② 金属化的粉末,球形度好,具有较好的流动性,自然晶界有效抑制材料在生产和使用过程中的晶粒长大;③ 通过感应熔炼金属及合金,在电磁场的强力搅拌下,合金成分均匀,冶金过程中进一步除去夹杂和有害气体;④ 金属化的粉末不易发生团聚和粘结,无形损耗少,降低产品制造成本;⑤ 雾化制粉的工艺稳定,产品质量可控,生产效率高,生产成本低,无化学试剂消耗,环境友好无污染。

合金熔炼超音速雾化制粉技术在电接触材料行

业得到快速推广,已经成为国内外电接触材料制造业广泛应用的新技术,也是产品质量升级和新产品研发的重要手段。重庆川仪金属功能材料分公司(重庆川仪一厂)采用中频熔炼-高压超音速水雾化制粉技术生产 Ag 及 Ag 合金粉末,水流压力 70~100 MPa,粉末平均粒度 $d_{50}=10\ \mu\text{m}$ 左右,为该公司电接触材料及其他粉末冶金材料和制品的生产发展奠定了基础。

2 AgSn 合金粉末的预氧化

2.1 AgSn 合金粉末的相组成

根据 Ag-Sn 合金状态图,当 Sn 质量分数小于 9.5% 时,生成的 Ag-Sn 合金为固溶体(如图 3、4 所示)。

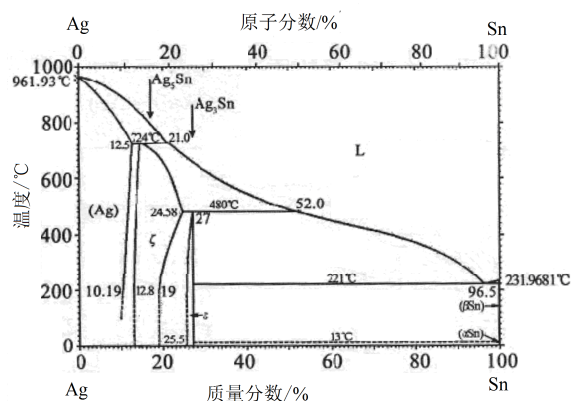


图 3 Ag-Sn 合金相图

Fig.3 The alloy phase diagram of Ag-Sn

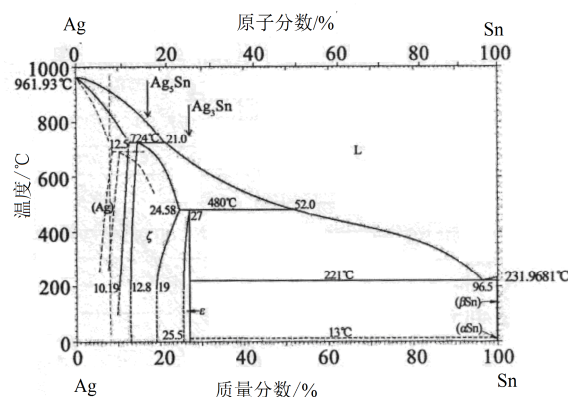


图 4 过冷状态下可能出现的 Ag-Sn 合金相图

Fig.4 A possible Ag-Sn alloy phase diagram under too cold condition

但由于超音速雾化制粉过程中金属熔滴受到

2000℃/s 降温速度的激冷作用,使得合金粉末在凝固过程中,除了生成 α 相(AgSn 固溶体)外,还生成少量包晶相 ζ 相,形成 $\alpha+\zeta$ 的相组成结构^[19]。 ζ 相的成分构成为 Ag_4Sn 、 Ag_5Sn 、 Ag_{6-7}Sn 等中间化合物,属密集立方晶体结构^[20],使得合金粉末具有较高的内能和硬度。

2.2 AgSn 合金粉末的预氧化机理

AgSn 合金粉末的预氧化——为了区别 AgSn 合金块体(线、带材)的内氧化,暂把合金粉末的氧化称为预氧化(P/O),其氧化工序在合金粉末成形加工之前,通常分 6 个步骤进行:① 氧气附着在合金粉末颗粒表面,分解成活性氧(氧离子或氧原子);② 活性氧离子或氧原子溶解(或渗入)合金粉末颗粒表层;③ 活性氧离子或氧原子进一步在压力和温度作用下,扩散到合金粉末颗粒内部;④ 活性氧离子或氧原子与合金粉末颗粒中的活性金属原子发生氧化反应,形成 MeO 晶粒;⑤ MeO 晶核吸纳继续生成的金属氧化物并长大;⑥ 活性氧离子或氧原子与活性金属原子的互扩散,推动氧化过程继续进行。

经测试发现,由于合金粉末颗粒表面生成的 SnO_2 形成阻挡层,对原子的扩散有阻碍作用,而且 Sn 原子向粉末颗粒表面迁移的速度大于氧原子向合金粉末颗粒内部迁移的速度,形成了 SnO_2 阻挡层的表面堆积。由于 Sn 氧化后体积增大 32%,因此 SnO_2 阻挡层结构致密,因此在块体金属合金内氧化时会出现贫氧化区(氧化盲区)是很正常的。有人为了提高此类产品的氧化效率和氧化率,采取高温高压的方式,因而使工艺过程及装备复杂化,实际生产中难以实现。由于 AgSn 合金粉末的比表面积大于块体金属(相差两个数量级),并且表面具有结晶缺陷,氧原子迁移距离大为缩短,氧原子在合金粉末表面吸附和溶解的量,所谓短路扩散效应非常明显,从而加速了氧原子的内扩散。合金粉末颗粒在预氧化初期, ζ 相(Ag_4Sn 、 Ag_5Sn 、 Ag_{6-7}Sn 等)中的 Sn 原子首先氧化。实验证明在大气压力、700℃×4 h 的条件下,这些中间化合物由于不稳定而全部消失。随着氧化时间延长, SnO_2 也有在合金粉末表面发生偏聚的现象,氧化过程受控于 Sn 原子和氧原子的互扩散,其工艺曲线大致分为初期快速阶段,中期平稳阶段,后期缓慢阶段(如图 5 所示)。由于合金粉末颗粒细小,这种氧化过程的互扩散及

其阻隔现象不会造成宏观合金材料的成分不均匀,进而影响到材料的工艺性能和电气性能,这一点已为生产实践所证明。

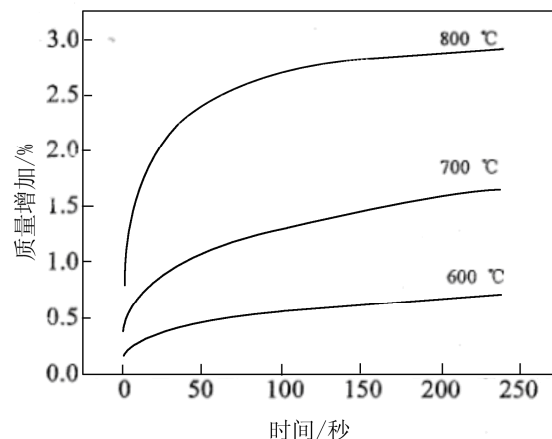


图 5 氧化动力学曲线

Fig.5 The oxidation kinetic curves

2.3 AgSn 合金粉末预氧化工艺简述

在雾化制备 AgSn 合金粉末过程中,预氧化是产品生产过程中的重要环节,对未来电接触材料的工艺性能和电气性能有着重要的影响。研究人员为了提高氧化效率,实际应用于产业化生产,对氧化温度和氧气压力进行重点研究,实验证明,在高温氧化炉中,采用适当温度下,氧气压力 1.5 MPa 的氧化条件可以完成合金雾化 AgSn 粉末的预氧化,不仅工艺条件便于实现,而且具有较高的生产效率。企业可以根据各自的产品特点,通过实验确定氧化温度、氧气压力和氧化时间。文献[20]采取氧化增重的计算方法,试验确定在大气条件下合金熔炼雾化制成的 AgSn 合金粉末经过 800℃×4 h 的预氧化就能达到完全氧化的效果。文献[19]采用预氧化中间处理的方式,扩大氧原子与合金粉末的接触面,可有效地提高预氧化的效率,使氧化率由 87%提高到 95%左右。各家都有自己的工艺特点,达到殊途同归之效。AgSn 合金粉末氧化前后形貌和粒度变化不大,而体积有膨胀现象($V_{\text{SnO}_2}:V_{\text{Sn}}=1.32$),而微观形貌有较大变化(见图 6)^[20],光滑的表面变得粗糙,显然是由于 SnO_2 在表面偏聚的结果。

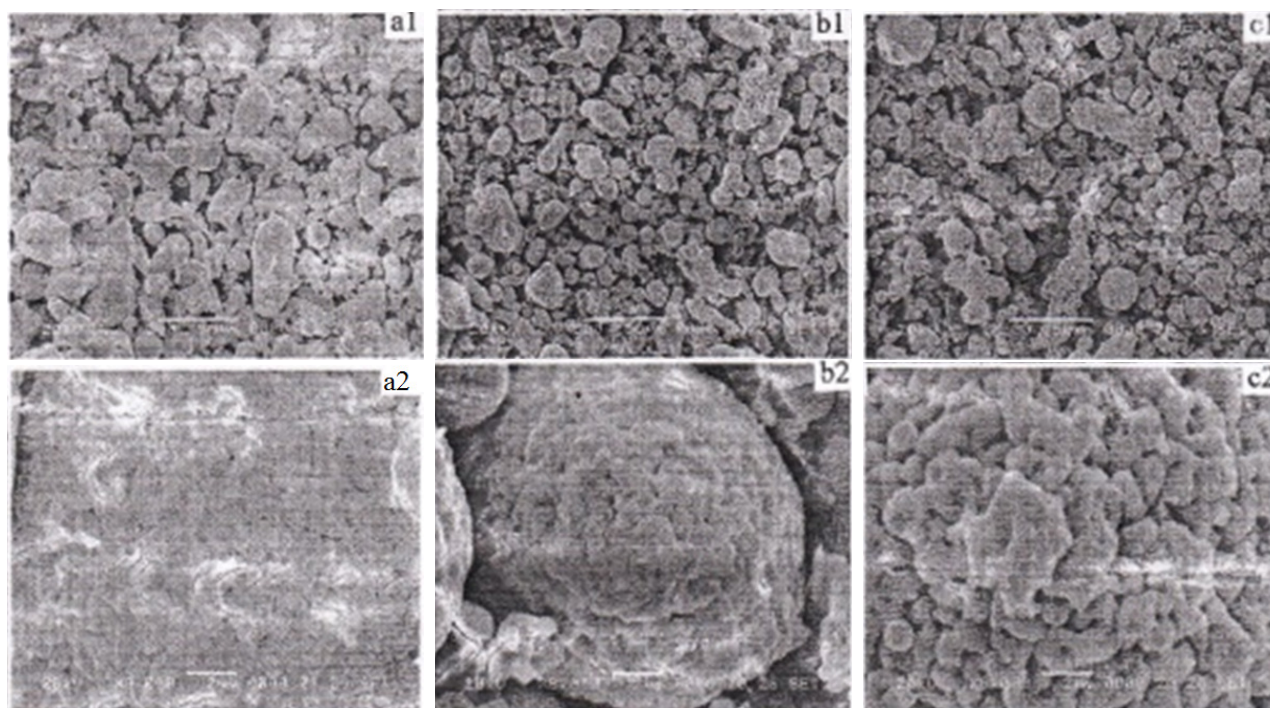


图 6 Ag-Sn 合金粉内氧化后表面形貌

Fig.6 Morphology of Ag-Sn alloy powders oxidated at different temperatures for 4 h

[(a1). 600°C, 50×; (a2). 600°C, 200×; (b1). 700°C, 50×; (b2). 700°C, 200×; (c1). 800°C, 50×; (c2). 800°C, 200×]

3 AgSnO₂ 电接触材料的加工简介

AgSnO₂ 电接触材料一般 SnO₂ 含量在金如 12% 左右, 由于 Ag 对 SnO₂ 不润湿, 结合界面往往是变形应力集中区和微裂纹的源头, 材料的塑性和延展性较差。SnO₂ 质点的高硬度、高脆性, 材料变形过程中基本不参加形变, 只是随着 Ag 基体的形变而迁移, 给实际生产带来不少困难, 导致产品成材率低, 制造成本增高。实践证明采用传统的混粉—压制—烧结的工艺方法, 除了生产少量单件触点元件外, 是无法进行 AgSnO₂ 电接触材料的变形加工的。研究人员针对该类产品的加工方式作了大量的试验研究, 随着工艺装备的进步, 等静压成型、热挤压的工艺方法可以比较顺利地将合格的 AgSnO₂ 粉末生产 AgSnO₂ 电接触材料的板坯和线坯。后工序采用热轧、热拉拔的工艺方式, 可以对半成品板坯和线坯进行连续多道次加工, 道次变形量在 6% 左右, 累计变形量 20% 左右要进行热处理, 消除加工硬化现象, 然后继续进行加工; 而冷轧和冷拉拔每加工一道次就要进行软化热处理, 热处理温度 400°C 左右, 保温时间视坯料尺寸大小通过实验确定, 可以在大气条件下或保护气氛炉中进行。如果加工合格的带材要连续冲制触点元件、线材要继续加工铆钉,

必须将其进行工序前软化热处理, 消除加工硬化, 使材料的延伸率恢复到 25% 以上。

4 添加剂的应用

AgSnO₂ 电接触材料最显著的缺点是塑性延展性差, 材料加工困难; 接触电阻大, 温升大, 影响其使用性能及电寿命。研究人员试图通过添加一些辅助成分的方式, 改善其工艺性能及使用性能, 取得了一些效果^[21]。

4.1 金属氧化物

如前所述, 20 世纪 90 年代, 日本田中贵金属等用合金内氧化法开始批量生产 AgSnO₂In₂O₃ 电接触材料, 其目的是使用 In₂O₃ 改善合金的内氧化性能和提高 Ag 对 SnO₂ 的润湿性, 从而使材料的工艺性能和使用性能有所提高, 实验证明效果不错, 所以 In₂O₃ 添加剂沿用至今。用添加金属氧化物的方式来改善 AgSnO₂ 电接触材料的工艺性能和使用性能的研究一直没有停歇。研究人员针对产品不同的使用条件, 采用产品与制造工艺个性化的设计方案, 据说都取得了一定效果; 但因此使 AgSnO₂ 电接触材料的制造工艺复杂化, 生产实际应用受到限制, 表 1^[22]列出了主要添加金属氧化物的使用情况。由表 1 可见, 添加金属氧化物的作用主要是改善 Ag

对 SnO₂ 的润湿性, 提高材料的工艺性能; 并在产品使用性能方面包括接触电阻、耐磨性、抗熔焊、抗电蚀性能等指标力求有所提高。有时为了获得较好的综合性能, 两种或多种金属氧化物同时添加, 但总量都不会太大, 以免影响主元成分性能的发

表 1 常用添加金属氧化物及其作用

Tab.1 Metal oxide commonly added and their effects

氧化物名称	主要作用
In ₂ O ₃	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿性, 促进合金内氧化
Bi ₂ O ₃	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿性, 抗熔焊性、抗电蚀性较好, 接触电阻小
CuO	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿性显著, 润湿角降至 20°, 抗熔焊, 接触电阻小, 但抗电蚀性差
WO ₃	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿作用不显著, 抗熔焊, 接触电阻小, 但抗电蚀性差
MoO ₃	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿作用不显著, 抗熔焊, 接触电阻小, 但抗电蚀性差
TiO ₂	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿性, 抗熔焊, 接触电阻小, 抗电蚀性能好
FeO ₂	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿性, 抗熔焊, 接触电阻小, 抗电蚀性能好
ZnO ₂	改善 Ag 对 SnO ₂ 的润湿性, 抗熔焊, 接触电阻小, 抗电蚀性能好

4.2 稀土元素的应用

稀土元素因其具有独特的外层电子结构, 化学活性极强, 价态可变, 大原子尺寸等特征; 作为合金的深度净化剂, 夹杂物的变质剂, 异质晶核, 晶界强化和纳米强化元素等效能得到广泛应用。合金中稀土元素的加入, 首先与合金中的氧、硫反生反应, 生成非金属夹杂净化合金。这些夹杂或作为异质晶核, 细化晶粒, 或聚集于晶界上阻止晶粒长大及晶界迁移, 起到钉扎作用; 稀土元素固溶于合金元素中, 造成晶格扭曲和位错塞积, 提高材料的力学性能, 起到强化作用, 硬度和耐磨性均有提高。稀土元素在耐候钢中含量在 0.02%~0.026% 范围就能获得尚好的低温冲击韧性^[23]。在电接触材料中, 稀土元素的应用日趋广泛。AgCe/Tu1 等微电机换向器用复合材料及 AgPdRE/BZn 电刷用复合材料是重庆川仪金属材料分公司的主要产品。实验证明, 稀土元素在 AgSnO₂ 电接触材料适量添加, 不仅可以强化材料本体, 改善 Ag 对 SnO₂ 颗粒的润湿性, 改善合金内氧化, 而且可以增加电接触熔池液态 Ag 的粘度, 减少电流侵蚀, 延长其使用寿命, 因此, Ce、La、Y、Zr 等稀土元素及其氧化物 CeO₂、La₂O₃、Y₂O₃、ZrO₂ 等在电接触材料中的应用初见成效, 期待着更深入的研究。

5 纳米弥散强化技术

纳米弥散强化技术使 SnO₂ 及其他添加物颗粒呈纳米尺度弥散分布于 Ag 基体中, 使 AgSnO₂ 电接触材料的晶粒超细化, 材料的电阻率、强度、硬度、

耐磨性、抗熔焊、抗电蚀性能发生变化, 使微观组织均匀化, 电气性能得到明显改善, 因此国内外研究人员将纳米弥散强化技术用于 AgSnO₂ 电接触材料的生产, 改善其工艺性能和电气性能, 采用了不同的工艺方法, 如高能球磨法^[24]、溶胶-凝胶法^[25]、水热合成法^[26]等, SnO₂ 颗粒尺度(粒径)50~100 nm, 弥散分布于 Ag 基体中, 材料具有良好的工艺性能和电气性能。合金熔炼雾化制粉—预氧化的先进工艺技术, 能有效保证 SnO₂ 等添加物的纳米弥散分布, 是纳米 SnO₂ 弥散强化型的 AgSnO₂ 电接触材料生产的最佳工艺路线, 同时为其他弥散强化型功能材料的研发和产业化生产奠定了基础。

6 结语

- (1) AgSnO₂ 电接触材料由于具有良好的工艺性能和电接触性能, 已经发展成为用途广泛的电接触材料; 添加剂的选用使产品的性能得到改善, 为产品针对不同工况条件的个性化设计打开了思路, 以满足使用性能多样化的诉求。
- (2) 纳米技术应用于 AgSnO₂ 电接触材料的生产, 采用物理、化学的方法, 使 SnO₂ 等添加物颗粒纳米化, 并进行表面改性, 使 Ag-SnO₂ 界面结合牢固, 产品的工艺性能和使用性能有所提升, 已经呈现出较好的发展前景。
- (3) 实践证明, 超音速熔体水雾化制粉及合金预氧化工艺, 可以使氧化率达 95% 以上, 符合短流程与绿色制造的环保理念。
- (4) 根据电接触元件的结构特点, 采用

AgSnO₂/Cu 及 Cu 合金的复合结构形式, 冲压件一次成型, 使触点元件一体化, 代替复合铆钉-触桥焊(铆)接的组装形式已成发展趋势。

参考文献:

- [1] Stymbock M J. Electrical contact element containing tin oxide: US, 248634[P]. 1949-10-25.
- [2] Shibata A. Internal oxide Ag-Sn-In system alloy electrical contact composite: US, 4672008[P]. 1987-06-09.
- [3] 张尧卿, 郑冀. AgSnO₂ 电接触材料研究概述[J]. 材料导报, 2006, 20(4):53-56.
Zhang Y, Zhen J. A review on the development of AgSnO₂ contact material[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 53-56.
- [4] 张万胜. 电触头材料国外基本情况[J]. 电工合金, 1995(1): 1-5.
- [5] 张万胜. 新工艺制备的 AgSnO₂ 系材料[J]. 电工合金, 1997(2): 15-19.
- [6] 田朝阳. 新型银-金属氧化物电接触材料[J]. 电工合金, 1994(1): 46-51.
- [7] 杨致远. 银-氧化物系电接触材料及其制造方法[J]. 电工合金, 1999(1): 43-46.
- [8] 谭光讯, 覃向忠. 高压氧化技术在制造 AgSnO₂ 电触头材料上的应用[J]. 电工材料, 2004(2): 11-16.
- [9] 颜小芳, 柏小平, 李燕, 等. 氧压对粉末预氧化法 AgSnO₂ 电触头材料性能的影响[J]. 电工材料, 2010(2): 13-16.
Yan X, Bai X, Li Y, et al. Influence of oxygen pressure on the performance of the AgSnO₂ contact prepared by powder pre-oxidation[J]. Electrical Engineering Materials 2012(2):13-16.
- [10] Lee G G. Synthesis of silver alloy with tin dioxide dispersed by mechanical alloying[J]. Metal powder Rep, 1998, 53(3): 35-39.
- [11] Zoz H, Ren H, Spath N. Improved Ag-SnO₂ electrical contact material produced by mechanical alloying[J]. Metal, 1999, 53(8): 423-428.
- [12] Larrain N, Chaffron L, Carry C, et al. Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Rep Ag-SnO₂ prepared by reactive milling[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 367: 1-5.
- [13] Fontet G. Method of preparing an electrical contact material, and a method of manufacturing a contact element incorporating such a material: US, 4971754[P]. 1990-11-12.
- [14] 王绍雄. 新触头材料 AgSnO₂ 的发展和应用[J]. 低压电器, 1992(1): 15-18.
- [15] Verma A, Roy A, Tandre R, 等. 银氧化锡氧化铟电触头材料的加工及其特性[J]. 电工合金, 1992(1): 43-46.
- [16] 马占红, 陈敬超, 周小龙, 等. 银基电触头材料的发展状况[J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(2): 17-21.
- [17] 陈敬超, 孙加林. 反应合成法制备银氧化锡电接触材料[J]. 机电元件, 2001(3): 17-20.
- [18] 于朝清, 徐永红, 章应, 等. 金属雾化制粉的现状[J]. 电工材料, 2010(2): 9-12.
Yu C, Xu Y, Zhang Y, et al. Status of the atomization technology for metal powder[J]. Electrical Engineering Materials, 2010(2): 9-12.
- [19] 刘辉, 张大锦, 胡跃林, 等. AgSn 合金粉末氧化过程分析[J]. 电工材料, 2010(2): 18-21.
Liu H, Zhang J, Hu Y, et al. Analysis of the oxidation process of AgSn alloy powder[J]. Electrical Engineering Materials, 2010(2):18-21.
- [20] 覃仁威, 刘心宇, 黄锡文, 等. 低压触头用 AgSn 合金粉末氧化机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(5): 979-982.
Qin R, Liu X, Huang X, et al. Oxidation mechanism of Ag-Sn alloy powder used for low voltage contactor[J]. Raremetal Materials and Engineering, 2013, 42(5): 979-982.
- [21] 刘辉, 王逸虚, 覃向忠, 等. 浅析不同添加剂对 AgSnO₂(12)触头材料电性能的影响[J]. 电工材料, 2013(1): 3-6.
Liu H, Wang Y, Qin X, et al. Effects of different additives on electrical performance of AgSnO₂(12) contact materials[J]. Electrical Engineering Materials, 2013(1):3-6.
- [22] 乔秀清, 申乾宏, 陈乐生, 等. AgSnO₂ 电接触材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(1): 1-4.
Qiao X, Shen Q, Chen L, et al. Research progress in AgSnO₂ electrical contact materials[J]. Material Review, 2013, 27(1):1-4.
- [23] 张路明, 林勤, 李军, 等. 高强耐蚀钢中稀土含量对夹杂物和性能的影响[J]. 稀土, 2005, 26(5): 65-68.
- [24] 徐爱斌, 王亚平, 丁秉钧, 等. 新型 AgSnO₂ 触头材料的制备和电流侵蚀特性[J]. 材料研究学报, 2003, 17(2): 156-161.
- [25] 郑冀, 高晶, 李松林, 等. 新型 AgSnO₂ 电接触材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 483-486.
- [26] 王尚军. 银氧化锡复合材料的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.