混粉法和包覆法制备的 AgSnO2 电接触材料表面电弧烧蚀

孙绍霞¹, 杜 静², 魏明霞², 邱红莲³, 高勤琴¹, 庄滇湘^{1*}, 陈家林¹

(1. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106; 2. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司,沈阳 110043; 3. 昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室,昆明 650106)

摘 要:采用扫描电子显微镜(SEM)、表面电子探针显微分析仪、电接触性能试验机等手段,研究了混粉法和包覆法制备的 AgSnO₂ 电接触材料在直流条件下(DC 24 V/15 A),铆钉触头表面的电弧烧蚀情况。对材料的表面烧蚀机理、金属转移情况,以及电寿命等进行了讨论。结果表明,包覆法制备的 AgSnO₂ 电接触材料具有较强的耐电弧侵蚀能力与较少的材料转移量。

关键词:银二氧化锡材料;电接触材料;抗熔焊性;耐电弧烧蚀性;表面组织

中图分类号: TG146.3⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)S1-0007-08

Study on Surface Arc Erosion of AgSnO₂ Electrical Contact Materials Prepared by Mechanical Mixing and Coating Method

SUN Shaoxia¹, DU Jing², WEI Mingxia², QIU Honglian³, GAO Qinqin¹, ZHUANG Dianxiang^{1*}, CHEN Jialin¹ (1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co.Ltd., Kunming 650106, China; 2. Shenyang Liming Aero-engine (Group) Co. Ltd., Shenyang 110043, China;

3. Yunnan Key Lab of Precious Metallic Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The arc erosion resistance property on the surface of AgSnO₂ electrical contact materials prepared by mechanical mixing and coating method under the condition of the DC(DC 24 V/15 A) were studied by a scanning electron microscope (SEM), surface electron probe microanalyses and electric contact performance testing machine, etc. The material surface arc erosion mechanism, the metal transfer, and electric life were discussed. The result showed that cladding of AgSnO₂ electricity contact materials prepared by the arc erosion resistance ability is strong and less material transfer, etc.

Key words: AgSnO₂ materials; electrical contact materials; fusion welding resistance; arc erosion resistance; surface microstructure

随着电子信息自动化、微电子集成电路、汽车智能化、航空航天等领域的技术快速发展,对电接触器件、开关、转换器等电器元件的需求越来越大,其电接触材料的性能要求也越来越高,使其 AgSnO₂ 电接触材料有着非常广泛的应用前景^[1-9]。目前,我国主要使用 AgCdO 电接触材料,而此材料在服役条件下,因为金属镉蒸汽的挥发和有毒,会对环境和人的身体健康造成极大的危害,因此采用 AgSnO₂

代替 AgCdO 成为了必然的趋势,AgSnO₂材料被认为是最绿色环保的新型电接触材料^[10-18]。

AgSnO₂ 电接触材料的制备方法主要有机械混粉法、合金内氧化法、反应合成法、包覆法等,但人们在多年的使用过程中,发现 AgSnO₂ 材料或多或少地存在以下不足: 1) 加工性和成型性差,导致材料成本相对较高; 2) 接触电阻偏大,温升高,影响材料使用性能。因此,国内外一些触头厂家一直

收稿日期: 2016-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(u1302272、51267007、51507075)、云南省应用基础研究项目(2014FB164)。

第一作者: 孙绍霞,女,工程师,研究方向: 贵金属新材料。E-mail: sunshaoxia@ipm.com.cn

^{*}通讯作者: 庄滇湘,男,高级工程师,研究方向: 稀贵金属粉末冶金材料。E-mail: zdx@ipm.com.cn

都在研究如何改进制备工艺或通过加入添加剂来提高材料的综合性能^[19-20]。对于银基电接触材料的熔焊和烧蚀组织的研究,是观察在直流电路中,触头在闭合或分断的过程中,电弧能量的热-力作用使触头表面熔化、甚至汽化,熔池中的金属液有可能形成熔滴,熔滴或金属气体沉积在对面电极上,造成所谓的金属阳极与阴极转移^[21-26]。本论文通过实验与理论的结合,研究了直流条件下(DC 24 V/15 A),混粉法和包覆法制备的 AgSnO₂ 材料的电弧烧蚀和金属转移机理,分析比较了不同制备工艺的 AgSnO₂ 材料的电接触性能,对 AgSnO₂ 电接触材料的应用具有一定的指导作用。

1 实验部分

1.1 材料制备

分别采用机械混粉法(简称混粉法)和超声波化学包覆法(简称包覆法)制备了 $AgSnO_2(12)$ 复合粉末(其中 SnO_2 质量百分数为 12%),再采用模压压制、烧结、热挤压、拉拔和热处理等粉末冶金材料加工工艺,制备了直径为 $\Phi1.48$ mm 的 $AgSnO_2$ (12)复合材料丝材,在冷镦触头加工设备上,制备得到外形尺寸为:帽头直径为 3 mm,厚度 0.7;杆的直径为 1.5 mm,长度为 2 mm 的 $AgSnO_2(12)$ 铆钉触头样品。

1.2 性能分析表征

采用 S-3400 型扫描电镜对 AgSnO₂ 材料的表面形貌和电弧烧蚀情况进行观察和分析;采用 JXA-8230 型电子探针显微分析仪进行材料的表面元素分布情况分析;采用 YFC-16 型冷镦铆钉触头加工设备制备触头材料样品;采用 ASTM-III型电接触性能试验机进行材料在直流(24V/15A)载荷条件下的电接触性能实验研究。

2 结果与讨论

2.1 直流阻性负载下材料转移情况

表 1 为 AgSnO₂ 电接触材料的实验条件。实验中在 1000、5000 和 10000 次时分别对其阴极、阳极质量进行称重,对其材料转移量的变化规律进行分析。在直流(24 V/15 A)条件下,混粉法和包覆法制备的 AgSnO₂ 材料在不同操作次数条件下,材料的迁移情况统计如表 2 所示,材料的转移量随着电寿命操作次数的变化规律曲线如图 1 所示。

表 1 AgSnO₂(12)电接触材料的实验条件参数

Tab.1 The experimental conditions of AgSnO₂(12) electrical contact material

电压	电流	负载类型	操作方式	触头间距	闭合压力
24 V	15 A	阻性	单分断	1.0 mm	20 cN

表 2 AgSnO₂(12)电接触材料不同操作次数材料的迁移

Tab.2 The migration of $AgSnO_2(12)$ contact materials in different operation times

	材料转移量		材料转移量		材料转移量	
制备方法	(1000 次)/mg		(5000 次)/mg		(10000 次)/mg	
	阴极	阳极	阴极	阳极	阴极	阳极
机械混粉法	-0.04	0.00	-0.09	-0.09	-0.26	-0.24
化学包覆法	-0.02	0.02	-0.11	0.10	-0.22	0.19

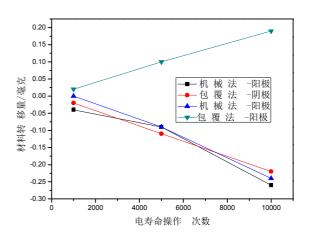


图 1 AgSnO₂(12)材料转移量随电寿命操作次数的变化曲线

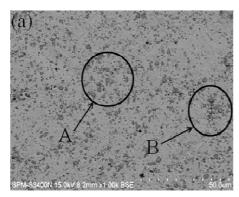
Fig.1 The variation curve between the migration of $AgSnO_2(12)$ and operation times

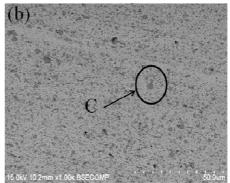
由表 2 和图 1 可知,AgSnO₂ 电接触材料在电弧作用下的金属转移都是从阴极转向阳极,在开始时,阴极损失基本等于阳极增加,而且随着操作次数的增加转移量也在增加,说明是属于气相电弧导致的金属材料转移。当操作次数超过 1 万次以后,阴极损失量比阳极增加量多,即有一部份飞溅到触头表面以外。从试验现象可以看出,直流条件下AgSnO₂(12)电接触材料 1 万次寿命考核,均未发生熔焊,每对触头烧损量不大,表现出较好的抗熔焊性能和耐电弧烧蚀能力。该触头材料可在一定的直流低压负载条件下代替 AgCdO 电触头材料,并在汽车、电工、电子、电器等行业进行推广应用。

2.2 触头烧蚀前的形貌分析

对 $AgSnO_2(12)$ 电接触材料 10000 次分断操作后的铆钉表面烧蚀表面形貌进行分析, $AgSnO_2(12)$ 电接触材料电寿命实验前铆钉表面形貌如图 2 所示。由图 2 可知,采用机械混粉法工艺制备的 $AgSnO_2(12)$ 丝材,其组织中 SnO_2 发生明显团聚、

偏析现象,具体如图 2(a)中 A、B 处所示。而采用 化学包覆法制备工艺制备的 $AgSnO_2(12)$ 丝材,其组 织中 SnO_2 颗粒弥散、均匀分布,颗粒大小尺寸一 致,只有极少部分颗粒比较粗大,如图 2(b)中 C 处 所示。





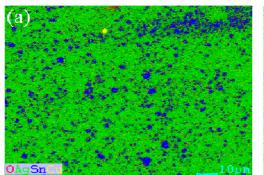
[(a). 机械混粉法制备工艺(Mechanical mixing method); (b). 化学包覆法制备工艺(Chemical coating method)]

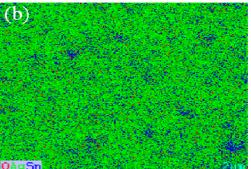
图 2 AgSnO₂(12)铆钉电寿命实验前表面 SEM 形貌

Fig.2 The morphology of AgSnO₂(12) rivet surface before test

图 3 为 $AgSnO_2(12)$ 丝材电寿命实验前铆钉表面元素面分布情况。表 3 结果也进一步说明了包覆法制备的 $AgSnO_2(12)$ 丝材铆钉组织的均匀性,化学包

覆法制备工艺为 $AgSnO_2(12)$ 电接触材料的物理、力学和电学性能改善奠定了良好基础。





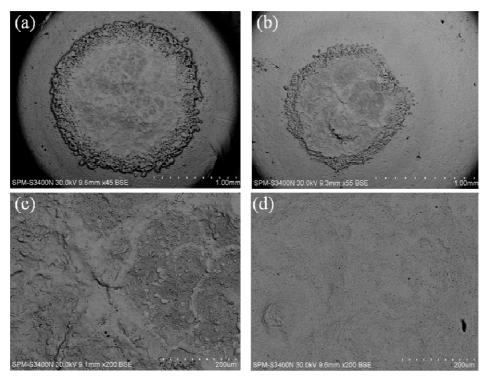
[(a). 机械混粉法制备工艺(Mechanical mixing method); (b). 化学包覆法制备工艺(Chemical coating method)]

图 3 AgSnO₂(12) 铆钉电寿命实验前表面元素面分布情况

Fig.3 The surface element distribution of $AgSnO_2(12)\ rivet$ before test

2.3 阴极动触头烧蚀后的形貌分析

AgSnO₂(12)电接触材料阴极动触头烧蚀后的 SEM 形貌如图 4 所示。由图 4 可发现采用包覆法制 备的 AgSnO₂(12)丝材铆钉烧蚀表面面积小,并且表 面平整;而采用机械混粉法法制备的 $AgSnO_2(12)$ 丝材铆钉表面烧蚀严重,烧蚀面积大,表面有不平整,并且在瞬时接触电弧的烧蚀作用下, $AgSnO_2(12)$ 电接触材料发生了金属转移。

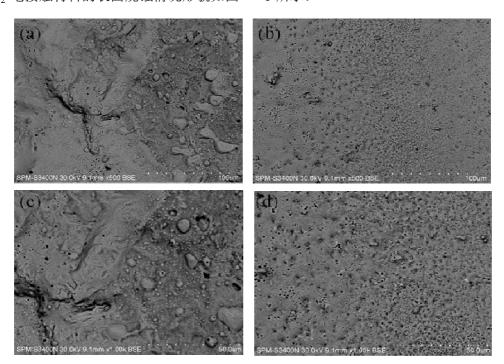


[(a), (b). 机械混粉法制备工艺(Mechanical mixing method); (c), (d). 化学包覆法制备工艺(Chemical coating method)]

图 4 AgSnO₂(12)阴极动触头烧蚀后的表面 SEM 形貌

 $Fig. 4\ The\ SEM\ morphology\ of\ Cathode\ AgSnO_2(12)\ moving\ contact\ after\ the\ ablation\ in\ low\ ratio$

 $AgSnO_2$ 电接触材料的表面烧蚀情况形貌如图 5 所示。



[(a), (b). 机械混粉法制备工艺(Mechanical mixing method); (c), (d). 化学包覆法制备工艺(Chemical coating method)]

图 5 AgSnO2(12)阴极动触头烧蚀后的 SEM 形貌

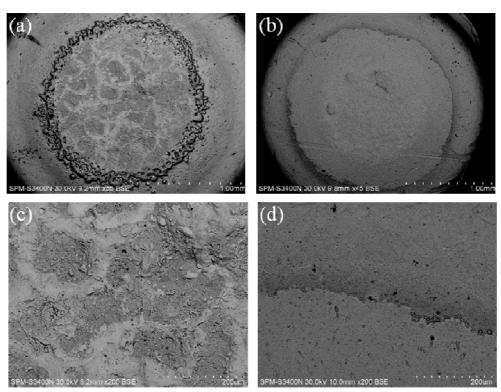
Fig.5 The SEM morphology of Cathode AgSnO2(12) moving contact after the ablation

图 5 结果表明:在电弧的烧蚀作用下,AgSnO₂ 铆钉触头表面都受到了不同程度的烧蚀,在表面都出现了细小的孔洞,尤其是采用机械混粉法制备的AgSnO₂ 材料,表面烧蚀严重,出现富银区;在电弧作用的高温和烧蚀的共同作用下,材料出现明显的挥发、迁移、流淌等现象(如图 5(a)、(c)所示)。这是由于 SnO₂ 的分解与升华,在此过程中要消耗大量的能量,从而降低了侵蚀,同时由于 AgSnO₂ 材料的表面本身存在第二相氧化物颗粒团聚的原因,会出现大面积的烧蚀,使触头表面金属的迁移严重;而对于采用包覆法制备的 AgSnO₂ 材料,由于制备工艺技术使 SnO₂ 颗粒能够均匀、弥散地分布于银基体组织中,在电弧烧蚀的作用下,SnO₅

颗粒以微粒形式悬浮于表面,增加了银基体的表面张力、提高了金属的粘性、增加了氧化物颗粒对银基体的润湿性,这样就降低了材料的喷溅损耗,从而使 $AgSnO_2$ 材料的耐电弧烧蚀能力和抗金属的转移能力提高。

2.4 阳极静触头烧蚀后的形貌分析

AgSnO₂ (12)铆钉阳极静触头烧蚀后的形貌如图 6 所示。图 6 结果表明:采用机械混粉法制备的AgSnO₂(12)铆钉表面烧蚀圈边缘金属溅射严重,与阴极触头表面不同,发现阳极上富银区和烧蚀区分界明显, 说明采用机械混粉法工艺制备的AgSnO₂(12)材料中金属 Ag 的流动性不够,促使材料表面的烧蚀严重。



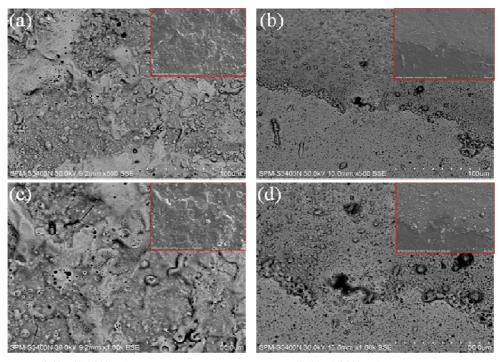
[(a), (b). 机械混粉法制备工艺(Mechanical mixing method); (c), (d). 化学包覆法制备工艺(Chemical coating method)]

图 6 AgSnO₂(12)铆钉阳极静触头烧蚀后的 SEM 形貌

Fig.6 The SEM morphology of anode AgSnO₂(12) static contact after the ablation in low ratio

图 7 为 AgSnO₂(12)阳极触头表面在电弧烧蚀后的进一步放大的组织形貌。图 7 结果表明:在阳极触头上存在微小孔的同时,还存在一些小颗粒,尤其是采用包覆法制备的 AgSnO₂ (12)丝材铆钉(如图 7(b)、(d)所示),而采用机械混粉法制备的 AgSnO₂(12)丝材铆钉组织中存在明显的大孔洞,以及微裂纹(如

图 7(a)、(c)所示)。根据材料转移方向,同时结合图 1 中的材料转移规律,说明在阳极触头的表面上金属转移的重量增加,即发生金属的明显转移,并且从阴极向阳极触头转移。而采用机械混粉法制备的AgSnO₂(12)丝材铆钉,阴阳两极材料的重量都减少。



[(a), (b). 机械混粉法制备工艺(Mechanical mixing method); (c), (d). 化学包覆法制备工艺(Chemical coating method)]

图 7 AgSnO₂(12)铆钉阳极静触头烧蚀后高倍形貌

Fig. 7 The high amplification morphology of anode AgSnO₂(12) static contact after the ablation

综合分析图 6 与图 7 可知,在混粉法和包覆法工艺技术制备的 AgSnO₂ 电接触材料中,Ag 与 SnO₂ 颗粒在结合方式是不同的,1) 在机械混粉工艺条件下,SnO₂ 颗粒与 Ag 之间为陶瓷与金属间的简单复合,两者结合力很弱,同时从扫描电镜的元素界面分部上可以看出,用机械混粉法制备的 AgSnO₂(12) 材料中还有 SnO₂ 的团聚现象,在团聚的地方是SnO₂陶瓷颗粒之间简单的相互接触,结合强度也不高。2) 在超声化学包覆技术工艺条件下,由于超声波的振动分散作用,使 Ag 以原子状态沉积于 SnO₂ 颗粒表面,Ag 与 SnO₂ 颗粒之间存在较强的分子作用力,并且从扫描电镜的元素界面分部上看,包覆法制备的 AgSnO₂(12)材料中的 SnO₂ 分布较均匀。

所以在电弧侵蚀的作用下,机械混粉法制备的 $AgSnO_2$ 电接触材料晶界上组织疏松,且存在 SnO_2 颗粒的团聚,引起材料电子结构的变化,导致材料 的电接触性能不稳定,也引起晶界结合力减弱,导致材料易产生裂纹,同时易使 SnO_2 颗粒甚至脱离 Ag 基体。所以电弧侵蚀时,表面变得极为不平整,材料转移较多,耐电弧侵蚀时,表面变得极为不平整,材料转移较多,耐电弧侵蚀能力较差。而包覆法制备的 $AgSnO_2$ 电接触材料中,Ag 以离子或原子状态沉积到 SnO_2 颗粒表面,形成很强的结合力,同时,超声波的振动分散作用,使 SnO_2 可以均匀、弥散分布于 Ag 基体中,所制备的材料耐电弧侵蚀能力

较强,材料转移量较少,表现出较好的电接触性能。

3 结论

- 1) 直流(DC 24 V/15 A)条件下,机械混粉法和 化学包覆法制备的 AgSnO₂(12)电接触材料均具有 较好的抗熔焊和耐电弧烧蚀能力,材料转移机理都 属于气相电弧导致材料发生转移,在进行 10000 次 电寿命实验后,铆钉触头表面均未发生熔焊。
- 2) 经过电弧烧蚀作用后,机械混粉法制备的 AgSnO₂(12)电接触材料的表面烧蚀区域面积大,表面不平整,材料转移更加严重;化学包覆法制备的 AgSnO₂(12)电接触材料表面烧蚀的区域面积小,表面平整,说明化学包覆工艺制备的 AgSnO₂(12)电接触材料的耐电弧烧蚀能力强,抗金属转移的能力更高,表现出较好的电接触性能。

参考文献:

- [1] WANG J B, ZHANG Y, YANG M G, et al. Observation of arc discharging process of nanocomposite Ag-SnO₂ and La-doped Ag-SnO₂ contact with a high-speed camera[J]. Materials science & engineering B, 2006, 131(1): 230-234.
- [2] 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 X, WANG S B, et al. Present research and future development of silver-based electrical contact material[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 79-83.
- [3] ĆOSOVIĆ V, ĆOSOVIĆ A, TALIJAN N, et al. Improving dispersion of SnO₂ nanoparticles in Ag-SnO₂ electrical contact materials using template method[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 567: 33-39.
- [4] QIAO X Q, SHEN Q H, ZHANG L J, et al. A novel method for the preparation of Ag/SnO₂ electrical contact materials[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(11): 2614-2618.
- [5] FINDIK F, UZUN H. Microstructure, hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials[J]. Materials & design, 2003, 24(7): 489-492.
- [6] WANG S, ZHENG T T, XIE M, et al. Internal oxidation thermodynamics and isothermal oxidation behavior of AgSnO₂ electrical contact materials[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(4): 796-798.
- [7] XU C H, YI D Q, WU C P, et al. Microstructures and properties of silver-based contact material fabricated by hot extrusion of internal oxidized Ag-Sn-Sb alloy powders[J]. Materials science and engineering A, 2012, 538: 202-209.
- [8] LIU X M, WU S L, PAUL K, et al. Effects of coating process on the characteristics of Ag-SnO₂ contact materials[J]. Materials chemistry and physics, 2006, 98(2-3): 477-480.
- [9] LU J G, WANG J Q, ZHAO J Y, et al. A new contact material-Ag/SnO₂-La₂O₃-Bi₂O₃[J]. Rare metals, 2002, 21(4): 289-293.
- [10] ZHENG J, LI S L, DOU F Q, et al. Preparation and microstructure characterization of a nano-sized Ti⁴⁺-doped AgSnO₂ electrical contact material[J]. Rare metals, 2009, 28(1): 19-23.
- [11] WANG J Q, WANG H T, WEN M, et al. Testing results analysis of contact materials' electrical contact performance[J]. Journal of zhejiang university science A, 2007, 8(3): 459-463.
- [12] ZHOU Y H, ZHOU X L, TAO Q Y, et al. Research progress of AgMeO electrical contact materials[J]. Precious metals, 2014, 35(S1): 100-107.
- [13] VERMA P, PANDEY O P, VERMA A. Influence of metal oxides on the arc erosion behaviour of silver metal oxides electrical contact materials[J]. Journal of materials

- science & technology, 2004, 20(1): 49-52.
- [14] CHEN X H, JIA C C, LIU X B. Effects of silver powder particle size on the microstructure and properties of Ag-Yb₂O₃ electrical contact materials prepared by spark plasma sintering[J]. Rare metals, 2010, 29(4): 366-370.
- [15] CHEN S, GUAN W M, ZHANG K H, et al. Experiment and finite element method analysis mass erosion and transfer of Ag/La₂NiO₄-based electrical contacts during operation[J]. Rare metals, 2013, 32(1): 93-99.
- [16] LUNGU M, GAVRILIU S, CANTA T, et al. AgSnO₂ sintered electrical contacts with ultrafine and uniformly dispersed microstructure[J]. Journal of optoelectronics and advanced materials, 2006, 8(2): 576-581.
- [17] SWINGLER J, SUMPTION A. Arc erosion of AgSnO₂ electrical contacts at different stages of a break operation[J]. Rare metals, 2010, 29(3): 248-254.
- [18] 张昆华, 孙加林, 管伟明, 等. 热挤压工艺对反应合成 AgSnO₂ 材料显微组织的影响[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 1-5
 - ZHANG K H, SUN J L, GUAN W M, et al. Effect of hot extrusion on microstructure of AgSnO₂ prepared by reaction synthesis processing[J]. Precious metals, 2005, 26(4): 1-5.
- [19] 徐爱斌, 王亚平, 丁秉钧, 等. 新型 AgSnO₂ 触头材料 的制备和电弧侵蚀特性[J]. 材料研究学报, 2003, 17(2): 156-161.
 - XU A B, WANG Y P, DING B J, et al. Preparation and arc erosion characteristics of new type of AgSnO₂ alloys[J]. Chinese journal of materials research, 2003, 17(2): 156-161.
- [20] 周晓龙, 陈敬超, 孙加林, 等. $AgSnO_2$ 触头材料的反应 合成制备与大塑性变形加工[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 829-834.
 - ZHOU X L, CHEN J L, SUN J L, et al. Reactive synthesis and severe plastic deformation of AgSnO₂ contact materials[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2006, 16(5): 829-834.
- [21] 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): 1-6.

 QIAO X Q, SHEN Q H, CHEN L S, et al. Research progress in AgSnO₂ electrical contact materials[J]. Materials review, 2013, 27(1): 1-6.
- [22] 张国庆, 尹志民, 武海军, 等. 复挤压对 Ag-SnO₂ 触点 材料显微组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 67-71.

- ZHANG G Q, YIN Z M, WU H J, et al. Effect of multiple extrusion on microstructure and properties of $Ag-SnO_2$ contact material[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2008, 18(1): 67-71.
- [23] HETZMANNSEDER 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.
- [24] 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.
- [25] CHEN X H, JIA C G, LIU X B. Influence of sintering temperature on the Ag/La₂O₃ contact material prepared by spark plasma sintering[J]. Powder metallurgy technology, 2007, 25(6): 420-423.
- [26] KEN S, MAKOTO K, SHIGEO S, et al. Sintering-resistant and self-regenerative properties of Ag/SnO_2 catalyst for soot oxidation[J]. Applied catalysis B, 2011, 108C/109C: 39-46.