

热等静压制备 AgZnO 电触头材料的组织和性能研究

李爱坤¹, 聂宝鑫^{2*}, 谢 明¹, 王 松¹, 陈 赞¹, 朱云飞², 陈永泰¹,

(1. 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;

2. 贵研中希(上海)新材料科技有限公司, 上海 201600)

摘 要: 利用热等静压技术, 采用混粉法制备高含量 ZnO 的 AgZnO(12)电接触材料, 研究了材料的显微组织, 测试了电接触性能。利用扫描电镜(SEM)、金相显微镜(OA)表征了材料的微观形貌和电弧作用后的触点表面形貌。结果表明, 热等静压技术能够有效的提高 AgZnO(12)的烧结坯致密度; 热等静压制备的 AgZnO(12)丝材软态抗拉强度达到 292 MPa, 延伸率达到 16%, 比同状态下常规烧结的丝材分别提升了 5.4%和 28%, 显微硬度值为 80.3, 没有明显的变化; AgZnO(12)加工硬化率高, 随加工变形延伸率急剧下降; 在直流阻性负载下的电弧作用后阳极形貌平整, 材料侵蚀以喷溅为主, 阴极形貌有富银的凝固凸点, 周边形成金属凝固铺层; 材料转移为阳极往阴极转移, 接触电阻低而稳定, 有很好的应用前景。

关键词: 电接触材料; AgZnO; 热等静压; 电弧侵蚀

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0014-07

Microstructure and Property Research on AgZnO Electrical Contact Materials Prepared by Hot Isostatic Pressing (HIP)

LI Aikun¹, NIE Baoxin^{2*}, XIE Ming¹, WANG Song¹, CHEN Yun¹, ZHU Yunfei², CHEN Yongtai¹

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China; 2. SPM-Longsun (Shanghai) New Materials Tech Co. Ltd., Shanghai 201600, China)

Abstract: AgZnO(12) electrical contact materials with high content of ZnO were prepared by mixing powder method by using HIP technology. Surface scanning electron microscopy (SEM) and metallographic microscope (OA) were used to characterize the micro morphology of the materials and the surface morphology of contacts after arc erosion. The results show that the heat isostatic pressure technology can effectively improve AgZnO(12) sintering density. The tensile strength of AgZnO(12) filaments prepared by hot isostatic pressure reached 292MPa and the elongation reached 16%. Compared with conventional sintered filaments in the same state, AgZnO(12) was increased by 5.4% and 28%, and the microhardness value was 80.3, without significant changes. AgZnO(12) has a high work hardening rate and decreases sharply with the process deformation elongation. After the arc erosion under the DC resistance load, the anode had a flat appearance, the material erosion was dominated by spillage, the cathode had Ag solidification protrusion, and metal solidification layer was formed around it. The material is transferred from anode to cathode, and the contact resistance is low and stable. AgZnO(12) were prepared by HIP has a good application prospect.

Key words: electric contact material; AgZnO; HIP; arc erosion

收稿日期: 2018-08-31

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305700); 云南省青年基金(2018FD142); 国家自然科学基金(NSFC-云南联合基金)(U1602275、U1602271); 云南省重大科技专项(2018ZE011、2018ZE012、2018ZE022、2018ZE026); 云南省面上项目(2018FB088、2017FB144、2018FB094)。

第一作者: 李爱坤, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料研发。E-mail: lak@ipm.com.cn

*通讯作者: 聂宝鑫, 男, 工程师, 研究方向: 电接触材料的研发和生产。E-mail: niebaoxin@longsun.cc

AgMeO 电接触材料属颗粒增强型复合材料，银基体承担导电导热的主要任务，强化相的状态和行为对电接触元件在服役期间抗电弧侵蚀能力和耐磨损性有着重要的影响，因此弥散强化相的选择及用量至关重要^[1-3]。AgMeO 电接触材料中，AgCdO 在电子电器元件制造业中的应用最为广泛。但是，近年来世界各国相继出台了有关法令法规，含镉的产品必须被替代，使业内科技工作者更加重视其它环保型 AgMeO 材料的质量改进和推广应用^[4]。AgZnO 材料是除 AgSnO₂ 以外替代 AgCdO 性能较好且最常用的 AgMeO 材料^[5-7]。

AgZnO 具有很好的热稳定性，锌与镉在元素周期表中属同族(IIIB 族)元素，两者的物理、化学性质相近，氧化物蒸汽压相近，AgZnO 材料的接触电阻也较低是替代 AgCdO 的理想材料。主要用于小电流的开关、继电器和接触器上。其制备工艺除了较为成熟的粉末冶金法、合金内氧化法外，还针对不同产品的特点研发了反应合成法、化学共沉淀法、化学镀法等^[8-10]。但是，AgZn 合金内氧化时，氧向合金中扩散困难，很难把合金中 Zn 原子完全氧化，在合金中会出现贫锌区的亮带，严重影响材料的抗熔焊性和电寿命^[11-12]。因此，考虑生产成本和环保要求，一般都选择用粉末冶金法，通过混粉-成型-烧结-挤压的工艺来制备 AgZnO 电接触材料。随着电器小型化及电器产品的不断更新，对电性能提出了更高的要求，对 ZnO 的含量要求越来越高，这对 AgZnO 电接触材料的制备增加了很大的技术难度。热等静压技术是粉末冶金工艺中较为先进的成型烧结技术，对于难成型、难烧结的粉末冶金制品具有很好的技术优势^[13-14]。本文采用热等静压技术制备 ZnO 含量为 12%的 AgZnO 电接触材料，分析材料的相组成、显微组织和物理性能。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用 99.9%(质量分数，下同)的水雾化银粉与 ZnO 粉经球磨、V 型混料机混粉制备得到 AgZnO 复合粉末，将复合粉末冷等静压成型预烧结后装入不锈钢包套，抽真空密封。放入热等静压炉中(型号：RDJ450/1000-200*2000)800 烧结 3 h，压力 160 MPa 经热挤压、拉拔制备 2 mm 丝材，最后制成铆钉，铆钉尺寸为 R3×1(银层 0.5)/1.5×1.5 的 AgZnO/Cu 复合铆钉。拉拔过程中退火温度为 650℃。将复合

粉末经冷等静压成型后直接烧结以及后续挤压拉丝拉丝工艺相同制备的丝材作为对比组。

1.2 性能测试

用光学读数分析天平(TG328A，精度 0.1 mg)，根据阿基米德原理，采用排水法测量其密度。用数字多用表(American Fluke，8508A)测试材料的电阻率。用 HXD-100TM 型显微硬度计测量样品的显微硬度。用日本奥林巴斯 GX051 金相显微镜观察材料的微观组织和形貌。用日立 S-3400N 的扫描电镜表征材料的显微组织及微观区域成分。用 JF04C 电接触材料测试系统测试热等静压制备的铆钉的电性能。测试参数如表 1 所示。

表 1 电接触测试参数

Tab.1 Electrical contact test parameters

技术参数	数值
负载	阻性负载
触点尺寸/mm	R2×1(银层 0.5)/1.5×1.5
测试电压/V	24
测试电流(DC)/A	15
接触压力/cN	50
分断次数	10000
触点间隙/mm	0.5
分断频率(次/分钟)	60

2 结果与讨论

2.1 AgZnO(12)材料的显微组织

粉末冶金法制备的 AgZnO 材料为假合金，ZnO 与银没有冶金结合，烧结过程主要为银颗粒的烧结，ZnO 在银基体中均匀弥散程度取决于混粉过程的控制。图 1 为热等静压后经过挤压的 AgZnO(12)的 SEM 面扫描图。图 1(a)中的黑色质点为 ZnO 颗粒，白色区域为银基体。ZnO 与银基体具有很好的界面结合，没有出现裂纹孔洞等缺陷。热等静压后，没有明显的孔洞，烧结较为致密，致密度达到 98%。烧结坯的致密度的大小直接影响材料的后续加工性能，经过热等静压后的烧结坯致密性好，而常规烧结的烧结坯里常带有孔洞、气泡等缺陷，在挤压、拉拔等工序中直接成为裂纹源，造成材料加工过程中断裂严重制约 AgZnO 的加工性能。另外，从图中可以看出 ZnO 颗粒会有一定的团聚，且从图中可以看出团聚的 AgZnO(12)没有形成结合强度，仅仅是 ZnO 颗粒的堆积，在变形过程中能够被破碎。

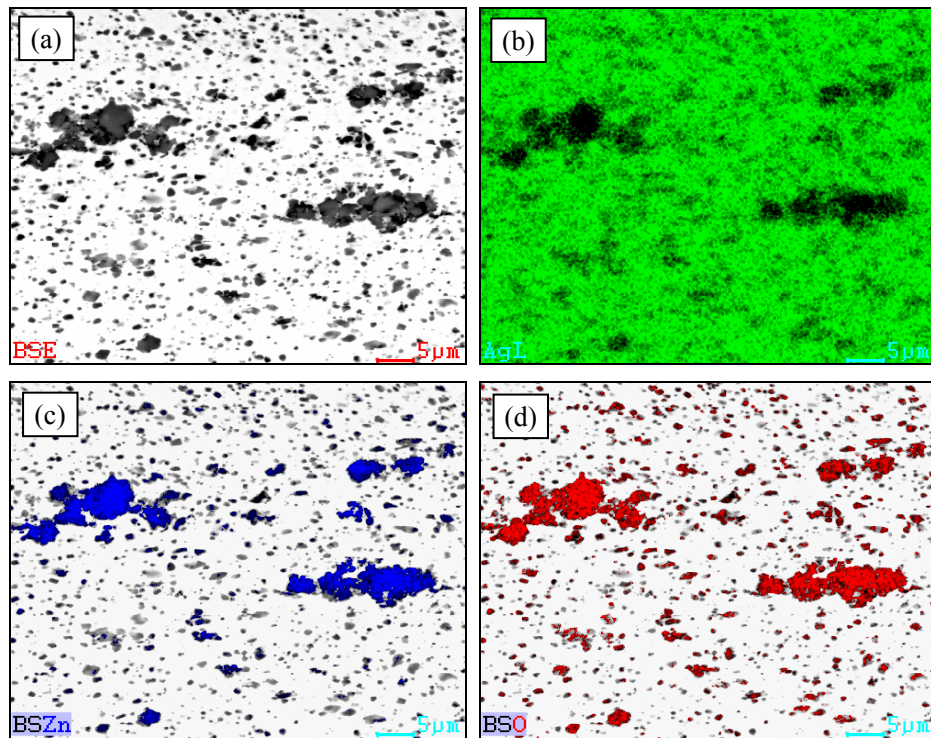
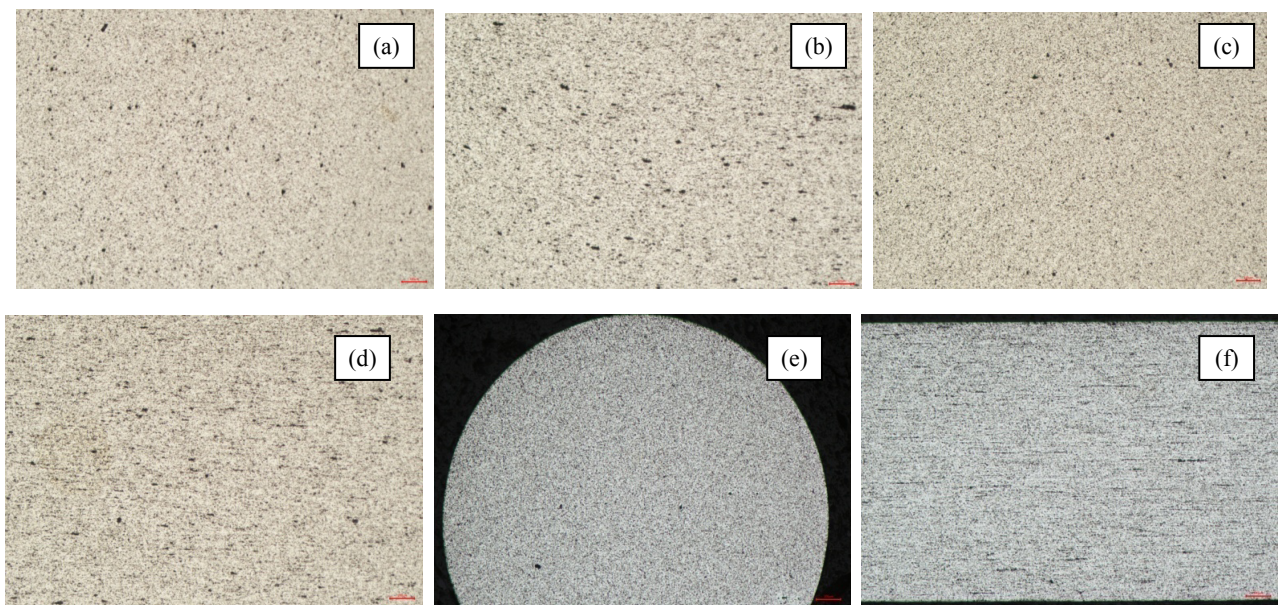


图 1 AgZnO(12)挤压后丝材的面扫描图

Fig.1 The surface scan diagram of AgZnO(12) wire after extruding

图 2 为热等静压样品挤压、拉拔不同丝材的金相图。从图中可以看到，后续加工过程中，ZnO 颗粒在银基体中分布更加均匀，弥散程度更高。ZnO 颗粒很小，在混粉压制过程中，ZnO 总会有一定程

度的团聚，这些团聚的 ZnO 颗粒会在后续加工的过程中不断被破碎，导致 ZnO 不断地趋于弥散分布状态。ZnO 的均匀弥散分布对材料的力学性能及电学性能具有重要的影响。



(a). $\Phi 2.8$ mm, H, 50 $\times$; (b). $\Phi 2.8$ mm, Z, 50 $\times$; (c). $\Phi 2.0$ mm, H, 50 $\times$; (d). $\Phi 2.0$ mm, Z, 50 $\times$; (e). $\Phi 1.5$ mm, H, 50 $\times$; (f). $\Phi 1.5$ mm, Z, 50 $\times$

图 2 AgZnO(12)不同直径丝材的金相组织(H 为丝材横截面, Z 为丝材纵截面)

Fig.2 Metallographic structure of AgZnO(12) wire with different diameters (H Means cross section of wire, Z means Longitudinal section of wire)

2.2 AgZnO(12)材料的物理性能

经过高温高压后的材料具有很高的致密度，如 表 2 所列。

表 2 不同 AgZnO(12)产品的物理性能

Tab.2 Physical properties of different AgZnO(12) products

材料	密度/(g/cm ³)	致密度/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%	电阻率/(μΩ·cm)	硬度(HV _{0.2})
热等静压 AgZnO(12)	9.32	98.4	292	16	2.3	80.3
常规 AgZnO(12)(PM)	9.28	98.1	277	12.5	2.39	81
田中 AgZnO(12)	9.38	99.1	285	16	2.3	79
宏丰 AgZnO(12)	≥9.30	-	≥270	≥10	≤3.0	≥77

热等静压 AgZnO(12)丝材的致密度达到 98.4%，常规 AgZnO(12)的致密度也能达到 98.1%，致密度提高不明显。主要由于后续的热挤压以及一系列热处理工艺都是在无压力条件下进行的，热等静压高温高下达到的致密烧结体会有一定的热膨胀，造成致密度相较于烧结坯会有所下降。热等静压 AgZnO(12)的抗拉强度及延伸率都要优于常规粉末冶金方法制备的 AgZnO(12)，且电阻率较低；但硬度值影响不大，没有明显变化，这主要是由于热等静压烧结坯致密性好，内部缺陷少，对材料性能有一定的提升，从表中可以看出，抗拉强度比常规

烧结的同一状态下提升了 5.4%，延伸率提高了 28%，基本达到了国外产品的水平，优于国内同款产品。

2.3 AgZnO(12)的加工硬化

图 3 为热等静压 AgZnO(12)丝材加工硬化曲线。从图 3 中可以看出，随着变形量增大，延伸率急剧下降。从实验结果看，一个退火道次变形量很难超过 40%。整体来看，AgZnO(12)的加工硬化率很高，加工性能较差，超过 20%的变形量以后，塑性变得很差，对后期材料的铆钉成型有严重的影响。

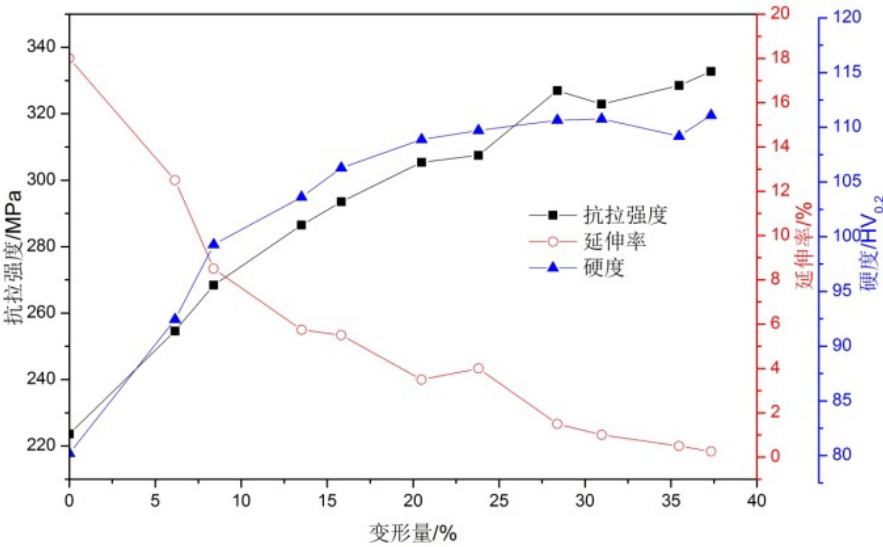


图 3 AgZnO(12)丝材的加工硬化曲线
Fig.3 Work hardening curve of AgZnO(12) wire

2.4 AgZnO(12)的电接触性能

图 4 和图 5 为 AgZnO(12)在电接触测试系统分

断 10000 次后铆钉形貌。

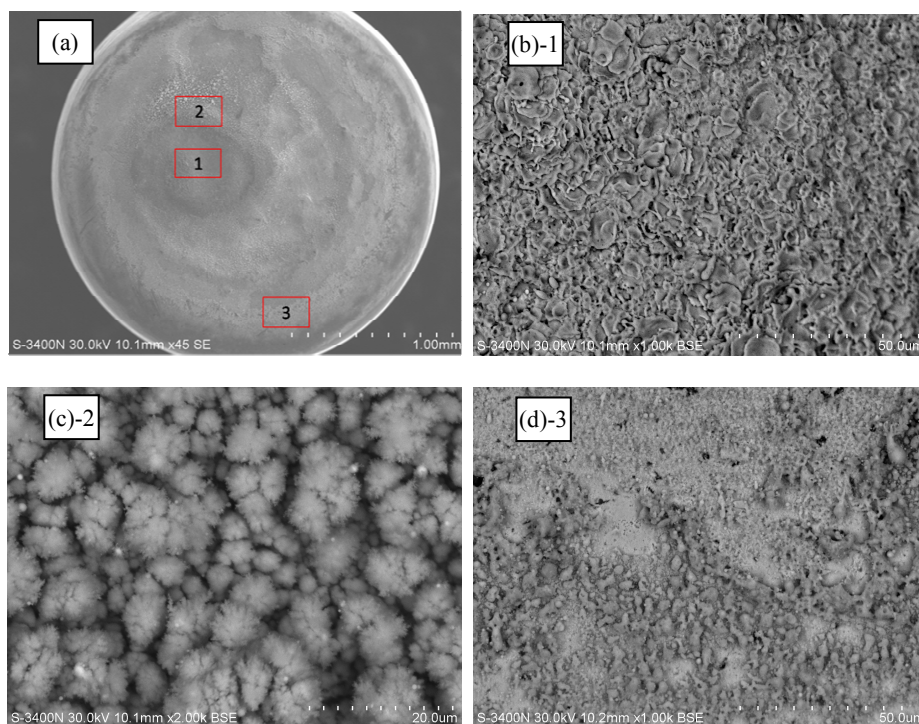


图 4 AgZnO(12)阳极触点分断 10000 次后电弧侵蚀形貌

Fig.4 Anode contact surface of AgZnO(12) contacta materials after 10000 breaking

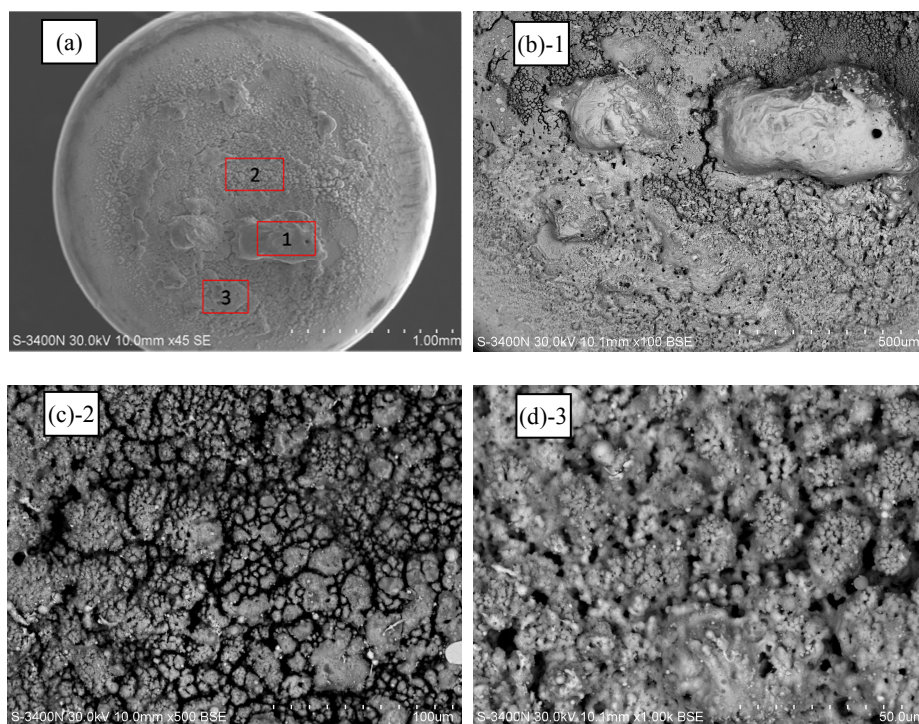


图 5 AgZnO(12)阴极触点分断 10000 次后电弧侵蚀形貌

Fig.5 Cathode contact surface of AgZnO(12) contacta materials after 10000 breaking

图 4 为阳极触头的表面形貌。图 4(a)为铆钉整体形貌，图 4(b)(c)(d)分别为图 4(a)中对应的 1、2、3 局部微观形貌。中心点 1 位置为触点电弧作用后留下的电弧侵蚀坑，放大后发现为大面积花瓣状熔银区。在侵蚀坑周边 2 位置为飞溅的珊瑚状金属颗粒，在触点边缘出现大量飞溅的小液滴形成的金属带，边缘金属带颗粒尺寸很小，最大颗粒尺寸不超过 4 μm 。整体阳极侵蚀坑区域小，表面平整，没有出现明显的裂纹。

图 5 为阴极触头的电弧侵蚀形貌。阴极触点中心区域(如图 5(a)中的 1 处)出现液态金属凝固后的山包状(如图 5(b))，有明显的凸起和凹坑；熔层表面出现液态金属流动铺层状态(如图 5(a)中 2、3 处)，越往外围网络状越明显。结合图 4 的凹坑，表明 AgZnO(12)在直流阻性负载条件下，材料转移为阳极往阴极转移。阴极表面微观为表面起伏大，出现大量的金属熔化凝固在触点表面形成的金属层，同时也存在大量的不连续的颗粒。

表 3 为对应阳极和阴极局部区域的 EDS 能谱分析数据(分别为图 4(a)和图 5(a)对应的 1、2、3 区域)。

表 3 不同位置触头电弧作用后的 EDS 结果

Tab.3 EDS results after arc erosion of contacts at different positions

位置	阳极				阴极			
编号	C	O	Zn	Ag	C	O	Zn	Ag
1	2.47	0.54	0.62	96.37	-	-	0.47	99.53
2	6.19	25.24	5.49	63.08	21.33	19.04	5.30	54.33
3	5.35	11.27	0.55	82.83	3.66	9.2	1.43	85.71

表 3 的能谱分析结果表明，阳极腐蚀坑主要元素为富银的熔银区，电弧侵蚀坑周边的锌含量很高，同时碳和氧含量非常高，在边缘区域主要是富银的小液滴，同时氧含量也很高。ZnO 的熔点为 1975 $^{\circ}\text{C}$ ，比纯银高很多，具有很高的热稳定性，电弧作用下，主要为银的熔化，熔化的银一部分往阳极触点表面转移形成富银凸点，一部分往周边飞溅，ZnO 能够使银熔池粘度增大，触点接触后在起弧外围形成如图 4(c)所示的珊瑚状富含碳、氧、锌的区域，由于液态银吸氧能力很强，因此在飞溅的金属液滴里含有大量的氧，由于 ZnO 对液滴粘度的作用使得飞溅的液滴越往外锌含量越低。阴极表面出现了银富集凸点，周边图 5(c)区域，碳、氧含量很高，锌含量为 5.3%，银只有 54.33%，该区域为电弧作用

后表面过渡区温度迅速升高并超过银的熔点，熔化后触点表面成分组织改变，熔化区域的 ZnO 颗粒上浮趋于表面，形成表面层的 ZnO 颗粒的富集区，但是锌含量也没有成倍增加，有形成富 ZnO 层，不会导致接触电阻的急剧上升。

综上，热等静压制备的 AgZnO(12)在直流电弧作用下，表面出现了典型的电弧侵蚀形貌，主要侵蚀为液滴飞溅，没有形成明显的富锌区，接触电阻低而稳定，且表面没有明显的孔洞和裂纹，对电接触性能有利；但是，阴极表面出现了一定的富银凸点，较大的银富集区的形成增加了触点因熔焊而失效的可能，不利于材料的寿命的提高。

3 结论

1) 热等静压技术制备的 AgZnO(12)烧结坯致密度高，挤压丝材 ZnO 颗粒有一定的团聚，随着后续加工变形 ZnO 颗粒被不断破碎，最终丝材产品 ZnO 颗粒均匀弥散分布，综合物理性能较好。

2) AgZnO(12)加工硬化率高，材料塑性随加工变形下降很快，加工变形超过 20%以后塑性急剧下降，总变形量很难超过 40%。

3) 热等静压制备的 AgZnO(12)材料转移为阳极往阴极转移，阳极表面形貌平整无开裂等缺陷，阴极表面出现富银凸点，会加速材料侵蚀，对寿命不利。该方法制备的 AgZnO(12)电接触材料整体材料转移小，接触电阻低而且稳定，具有很好的应用前景。

参考文献：

- [1] 凯尔 A, 默尔 W A, 维纳里库 E. 电接触和电接触材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993.
- [2] 李志国, 周晓龙, 胡日茗, 等. 复相增强 AgMeO 电触头材料的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 81-85.
- [3] 周允红, 周晓龙, 陶麒麟, 等. AgMeO 电触头材料的研究进展(英文)[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 100-107.
- [4] 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, 2002(04): 41-44.
- [5] 吴春萍, 易丹青, 李荐, 等. 新工艺制备 AgZnO 电接触材料的组织与性能研究[J]. 电工材料, 2007(3): 3-7.
- [6] 杨丛涛, 石钢. 含 CuO 的 AgZnO 触头材料的制备与电性能分析[J]. 电工材料, 2008(03): 3-6.

- [7] 胡建新, 黄道荣. AgZnO/Cu 复合铆钉触头材料的研究[J]. 上海有色金属, 1994(2): 92-96.
- [8] 吴春萍, 易丹青, 李荐, 等. 制备工艺对 Ag-ZnO 触头材料组织与性能的影响[J]. 贵金属, 2007, 28(2): 28-32.
- [9] 谢健全, 彭昶, 黄和平. Ag-ZnO 触头材料制备工艺对其组织和性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 1996(5): 34-38.
- [10] 许灿辉, 易丹青, 吴春萍, 等. 添加剂对 Ag-ZnO 电触头材料组织与性能的影响[J]. 功能材料, 2008(8): 1306-1309.
- [11] PAUL G SLADE. Electrical contacts principles and applications[M]. New York: CRC Press, 2014.
- [12] 谢健全. 氧化工艺对 Ag-ZnO 触头材料性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999(2): 142-146.
- [13] 张义文. 热等静压技术新进展[J]. 粉末冶金工业, 2009, 19(4): 32-40.
- [14] 刘孝飞, 刘彦强, 樊建中, 等. 热等静压制备 Si_p/Al-Cu 复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3059-3065.