

合金内氧化 AgCuO 电接触材料的组织和性能研究

聂宝鑫¹, 李爱坤², 陈 赞²

(1. 贵研中希(上海)新材料科技有限公司, 上海 201600;

2. 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: 采用内氧化法生产不同成分的 AgCuO(10)电接触材料, 研究添加微量 Ni、稀土和 Sn 对 AgCuO(10)组织形貌、机械物理性能和电接触性能的影响, 结果表明, 添加元素均能起到细化氧化物颗粒的作用, 其中 Sn 的作用最为明显; 不同成分的 AgCuO(10)材料均具备良好的冷加工性; Sn 的添加能极大程度的提高 AgCuO(10)的抗熔焊性能。

关键词: AgCuO; 合金内氧化; 显微组织; 机械物理性能; 电接触性能

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0025-07

Study on Microstructure and Properties of AgCuO Electrical Contact Material Made By Metal Internal Oxidation

NIE Baoxin¹, LI Aikun², CHEN Yun²

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

Abstract: Different AgCuO(10) electrical contact materials were produced by internal oxidation method. The effects of adding Ni, rare earth and Sn on AgCuO(10) tissue morphology, mechanical physical properties and electrical life were studied. The results show that, the additives all can be used to refine the oxide particles, of which Sn has the most obvious effect; the AgCuO(10) materials with different components all have good cold processability; the addition of Sn can greatly improve the welding performance of AgCuO(10).

Key words: AgCuO; alloy internal oxidation; microstructures; mechanical and physical properties; electrical contact performance

随着我国电器工业的迅猛发展, 电触头材料广泛的应用于电力及通讯等电器系统中, 承担着接通、承载、分断正常和故障电流的任务^[1]。按使用电压等级分为高压、中压和低压触头三大类, 其中低压触头材料中应用最广的是银基电接触材料^[2-3]。这是因为银具有高导电性、高导热性和良好的机械加工性能, 在大气条件下不氧化, 能保持低而且稳定的接触电阻等特性^[4]。但是纯银硬度低、易熔焊, 在直流工作条件下, 材料转移倾向严重, 因此需要在银中添加其它元素或者化合物改善其性能。目前银

基电接触材料主要有银-金属氧化物、银基假合金、银基合金三大类^[5-8]。其中银-金属氧化物是较理想的触头材料, 典型的代表为 AgCdO 材料, 曾长期使用于中低压电器中作为电接触材料, 但金属镉蒸气具有毒性, 在制造和使用中对环境造成严重污染。

2002 年, 欧盟议会和欧洲理事会第 2002/95/EC 号“关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的指令”(简称“RoHS”指令)颁布, 要求从 2006 年 7 月 1 日起投放市场的电子电气设备不包含铅、汞、镉、六价铬、聚溴二苯醚、聚溴联苯等六种有害物

质。尽管后来由于多方面原因,“RoHS”指令未能按期实施,该指令中关于镉的使用限制暂时得到了豁免,但欧盟各国仍然自觉抵制含镉材料在电子电气设备中的使用以及含镉电子电气设备的进口,因此 AgCdO 这种传统的电接触材料正在逐步被淘汰。近年来人们相继研制了 AgSnO₂、AgSnO₂-In₂O₃、AgZnO、AgCuO 等新型环保银基电接触材料^[9-11]。

在国外,前苏联开展了大量的有关 AgCuO 电触头材料的研究工作,而且已应用在中等负载和重负载低压配电设备上的接触器、磁性开关、尾端开关、继电器和控制器等低压电器中,并且获得了良好的效果^[12]。但在国内,有关 AgCuO 电接触材料的研究较少。

AgCuO 电接触材料的制备工艺有合金内氧化法、粉末内氧化法、包覆法、共沉积法、粉末冶金法、反应合成法等,其中合金内氧化法是一种比较先进的制备电触头材料的工艺方法^[13-15]。该法因工艺简单、成本费用低及触头性能优良,在国内外被广泛采用,尤其是日本多采用该项技术生产银金属氧化物触头材料。20 世纪 50 年代前期,Schreiner 首先提出了合金内氧化法,经过多年的不断完善和创新,目前合金内氧化工艺是生产触头材料的一种重要工艺方法。

本文采用合金内氧化法制备不同成分、不同添加元素的银氧化铜材料,研究添加微量 Ni、稀土和 Sn 对 AgCuO 触头材料组织形貌、机械物理性能和电接触性能的影响。

1 实验

1.1 材料成分及制备工艺

本实验采用合金内氧化法制备不同成分、不同添加元素的银氧化铜材料(具体配料方案如表 1)。实验具体工艺流程为:[熔炼]→[铸锭]→[表面加工]→[一次挤压]→[塑性加工]→[内氧化]→[破碎]→[压型]→[二次挤压]→[拉拔]。

表 1 不同添加元素的 AgCuO(10)材料成分 /%

Tab.1 The AgCuO(10) ingredients of different added elements

序号	Ag	CuO	SnO ₂	Ni	Y	Ce	备注
1 [#]	89.8	10	—	—	—	—	—
2 [#]	89.8	10	—	0.2	—	—	—
3 [#]	89.6	10	—	0.2	0.2	—	—
4 [#]	89.5	A	B	—	—	0.5	A+B=10

1.2 材料组织和性能表征

采用日本奥林巴斯 GX051 金相显微镜观察材料的微观组织与形貌。按照 JB/T7780-2008《铆钉触头用线材机械物理性能试验方法》,采用 UTM5504 型电子万能试验机测量材料的抗拉强度和延伸率,采用 HXD-1000TM 型显微硬度计测量样品的显微硬度;采用 SB2230 型直流数字电阻测试仪测量材料的电阻率。采用 JF04C 型触点材料测试系统,在 DC 24 V、15 A 条件下,测量材料的燃弧能量、熔焊力。

2 结果与讨论

2.1 添加元素对材料金相组织的影响

内氧化以后,不同添加元素的银氧化铜材料显微金相组织如图 1 所示。从图 1 中可以看出,银氧化铜材料中添加少量的 Ni 和稀土后,氧化物颗粒的形貌没有发生明显变化,只是使 CuO 颗粒变得细小,但在银氧化铜材料中加入一定含量的 Sn 元素以后,材料的氧化物颗粒形貌及尺寸发生明显改变,CuO 与 SnO₂ 颗粒均匀弥散分布在银基体中。

材料二次挤压后,拉拔到 $\Phi 1.38$ mm 丝材,4 种成分氧化铜材料的金相组织如图 2、图 3 所示。从图 2、图 3 可以看出二次挤压以后的材料金相组织差异与内氧后情况相同,微量元素 Ni 和稀土的加入,只是使氧化物的颗粒尺寸变小,但氧化物形貌未发生改变,但加入一定含量的 Sn 元素以后,材料组织发生氧化物颗粒形貌及尺寸明显改变。

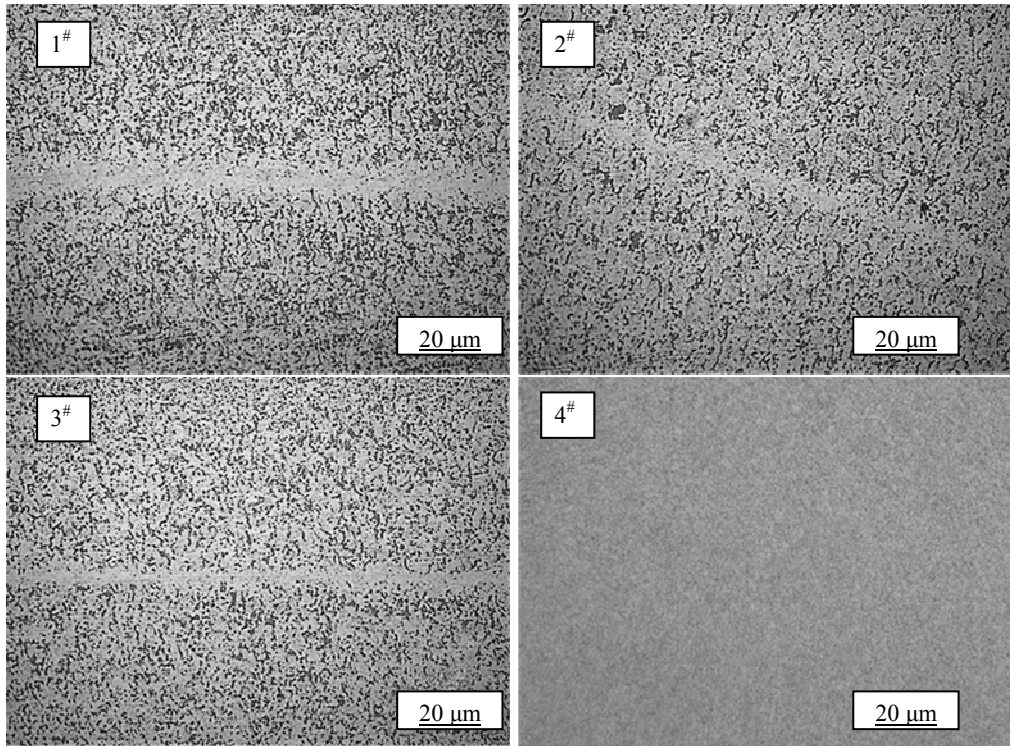


图 1 不同添加元素的 AgCuO 内氧化后金相图(500×)

Fig.1 The microstructure of AgCuO with different additions by internal oxidation

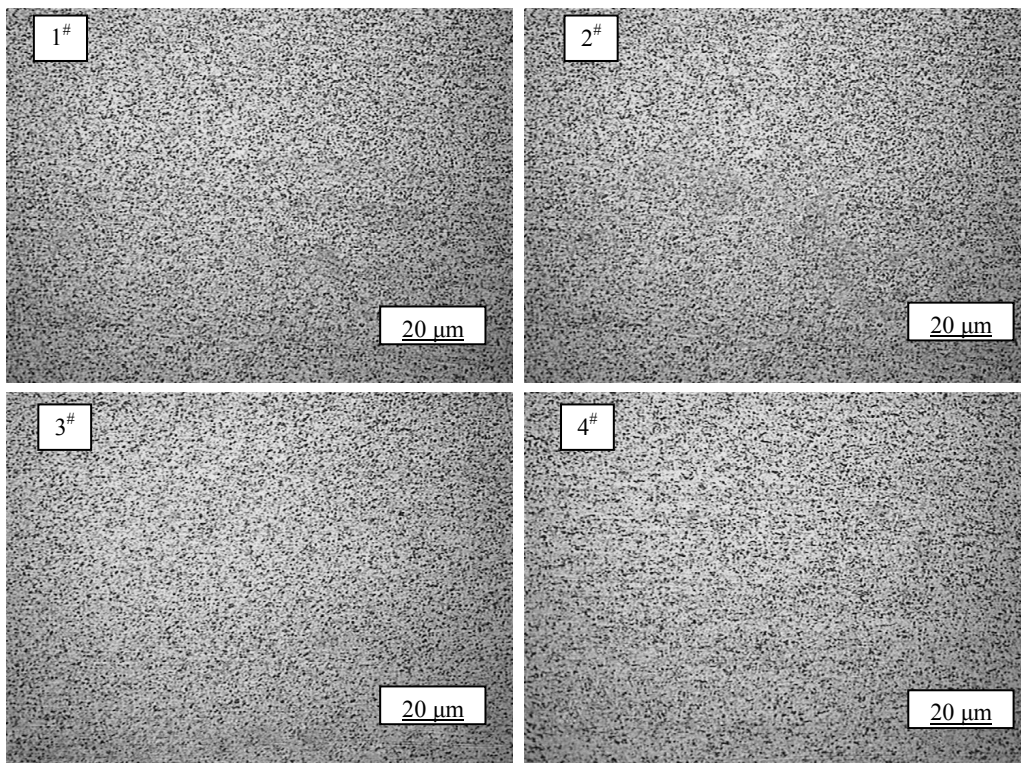


图 2 不同添加元素的 AgCuO 丝材(φ1.38 mm)的横截面金相图

Fig.2 The cross section microstructure of AgCuO wire ($\phi 1.38$ mm) prepared with different additions

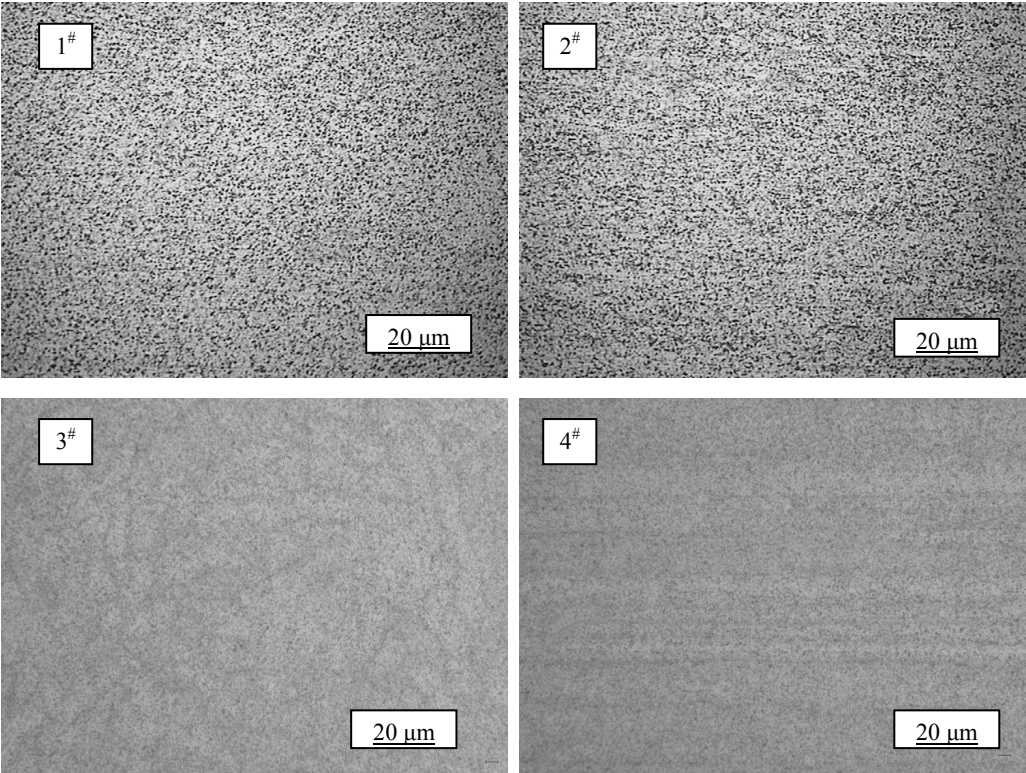


图 3 不同添加元素的 AgCuO 丝材(Φ1.38 mm)的纵截面金相图

Fig.3 The Longitudinal section microstructure of AgCuO wire (Φ1.38 mm) prepared with different additions

2.2 添加元素对材料机械物理性能的影响

4 种不同成分银氧化铜材料的机械物理性能如表 2 所列。

表 2 不同成分的材料(Φ4.0 mm)的机械物理性能

Tab.2 The mechanical physical properties of materials with different components (Φ4.0 mm)

序号	抗拉强度/MPa	断后伸长率/%	硬度 ($HV_{0.3}$)	密度/ (g/cm ³)	电阻率/ (μΩ·cm)
1 [#]	280	29~30	79.8~83.4	9.84	2.07
2 [#]	290	27~32	80.0~92.0	9.86	2.06
3 [#]	290	27~34	82.7~97.1	9.85	2.07
4 [#]	283	27~30	85.0~95.5	9.87	2.08

由表 2 数据可以看出, 4 种不同成分 AgCuO 材料的各项检测指标无明显差异, 其力学、物理性能相近。由密度数据可以看出, 本次试验采用内氧化法制备的材料致密性良好。

由表 2 可见合金内氧化法制备的 AgCuO 线材的电阻率小于国标规定的电阻率(GB/T13397-2006 标准为 $\leq 2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)。在金属-氧化物复合材料中, 电的传导是通过自由电子的传输实现。电子的定向传输因受到界面的散射而减弱, 从而使材料的电导率下降。采用合金内氧化法制备的复合材料有新鲜的表面、增强体与基体界面结合良好等特点, 使得材料的电阻率良好。

2.3 添加元素对材料加工硬化性能的影响

不同材料的抗拉强度、断后伸长率和硬度随变形量的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可以发现以下规律:

- 1) 稀土的加入, 使材料的加工硬化速度变快。
- 2) Ni 的加入, 对材料的加工硬化速度影响不大, 但使材料的硬度有明显提高。
- 3) 添加 Sn 元素, 材料的抗拉强度降低, 但材料的硬度并未降低。

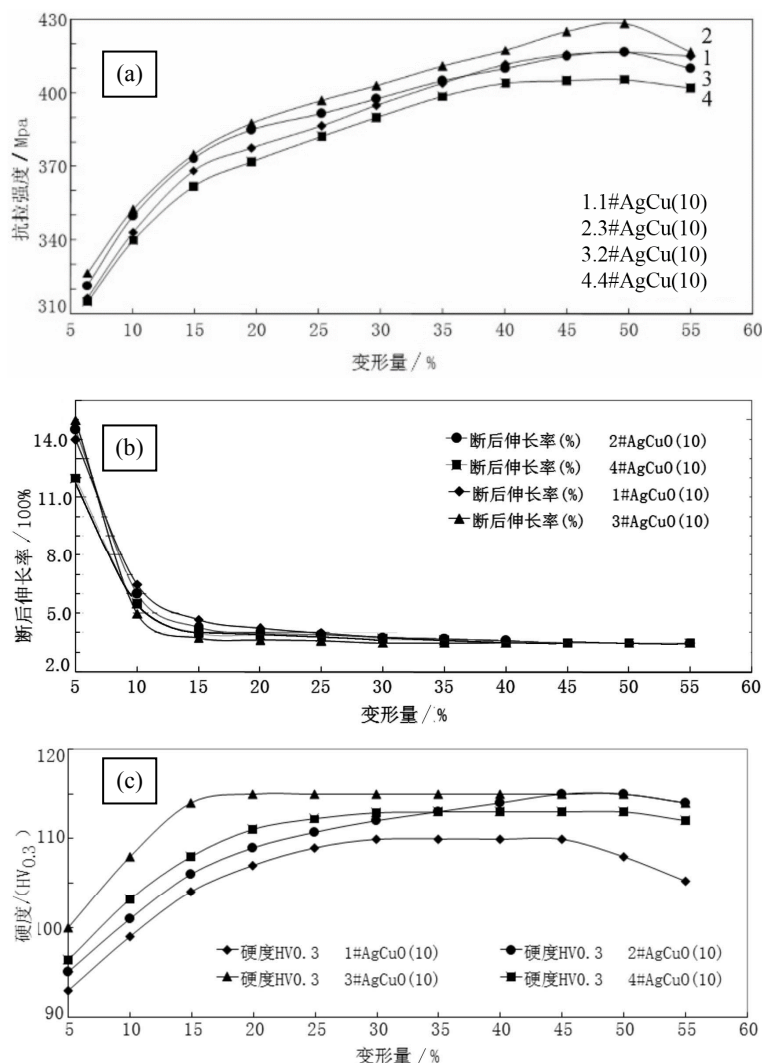


图 4 不同材料的抗拉强度(a)、断后伸长率(b)和硬度(c)随变形量的变化曲线

Fig.4 Curves of tensile strength(a), elongation(b) and hardness(c) of different materials by different deformation

2.4 不同添加成分 AgCuO(10)线材冷镦的性能

从 4 种 AgCuO(10)材料的机械物理性能数据及加工硬化规律可以看出, 本实验所制备的 4 种 AgCuO(10)线材均有良好的冷加工塑性。为验证 AgCuO(10)线材的冷加工塑性, 进行了冷镦加工试验, 分别采用规格为 $\Phi 1.38$ mm 的 4 种材料丝材, 加工成单一整体铆钉, 具体铆钉规格为 $3 \times 1 + 1.5 \times 1.5F$ 和 $3 \times 1 + 1.5 \times 1.5R9$ 。冷镦过程中, 4 种丝材冷镦性能良好, 铆钉冷加工过程中无开裂现象出现。以 2# AgCuO(10)铆钉样品为例, 其外观如图 5 所示。

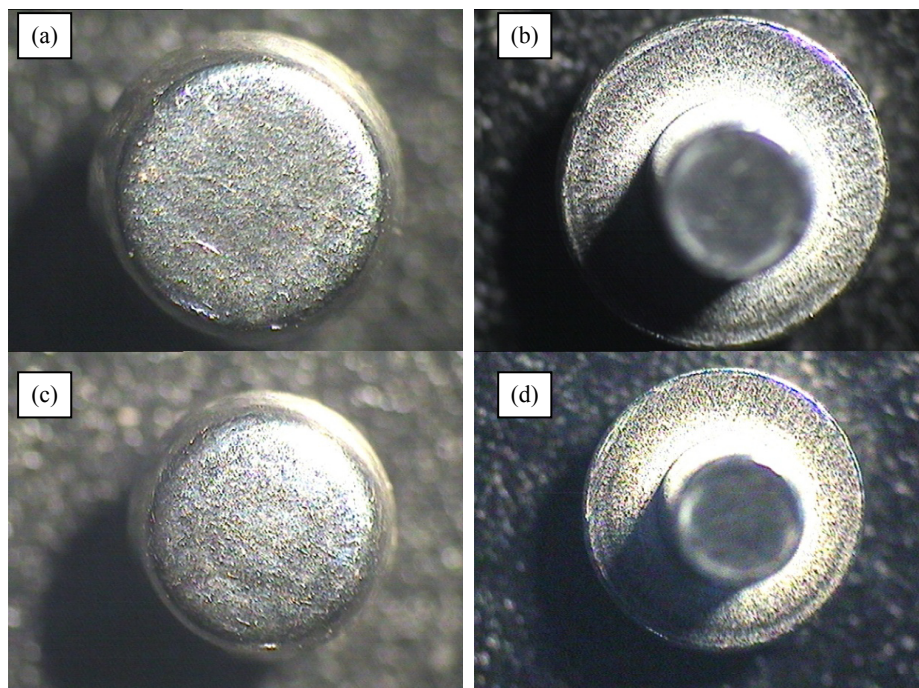
2.5 不同添加成分 AgCuO(10)材料电接触性能

研究了 2#和 4# AgCuO(10)材料的熔焊力和燃弧

能量。具体实验方法是: 在直流 24 V, 15 A 条件下, 对比测试 2# AgCuO(10)、4# AgCuO(10)、内氧化 AgSnO₂(12)、内氧化 AgSnO₂In₂O₃(14)、混粉法 AgNi(10)等 5 种材料的熔焊力和燃弧能量, 结果如图 6 所示。从图 6 可见:

1) AgCuO 触头材料的燃弧能量比 AgSnO₂、AgSnO₂In₂O₃ 类触头材料的燃弧能量低, 但高于 AgNi 类触头材料的燃弧能量。

2) 只添加微量 Ni 元素的 AgCuO(10)触头材料熔焊力较高, 但加入一定量的 Sn 元素以后, AgCuO(10)触头材料熔焊力显著降低。



(a), (b): $3 \times 1 + 1.5 \times 1.5F$; (c), (d): $3 \times 1 + 1.5 \times 1.5R9$

图 5 不同规格 AgCuO(10)铆钉样品照片 Fig.5 The sample photo of different size AgCuO(10) rivet

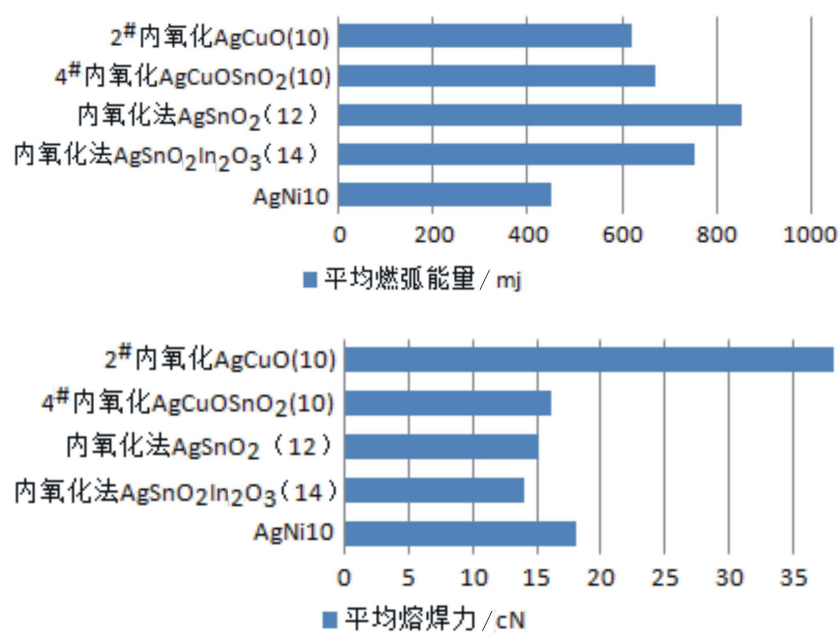


图 6 不同材料的电性能对比 Fig.6 Comparison of electrical properties of different materials

3 结论

1) 银氧化铜添加微量的 Ni 和稀土, 只会使内氧后的 CuO 颗粒变得细小, 而氧化物颗粒的形貌没有发生明显变化; 但在银氧化铜材料中加入一定含量的 Sn 元素以后, 材料的氧化物颗粒形貌及尺寸发生明显改变。

2) 银氧化铜材料具备良好的冷加工性能, 具有良好的应用推广空间。

3) 添加一定量 Sn 元素, 可以降低银氧化铜材料的熔焊力, 改善银氧化铜材料抗熔焊性能。

参考文献:

- [1] SLADE P G. Electrical contacts: principles and applications[M]. Crc Press Taylor & Francis Group, 2013.
- [2] 郭自鹏, 董亮, 王豫. 银基金属氧化物电触头材料的发展与现状[J]. 电工材料, 2007(2): 35-39.
- [3] 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.
- [4] 蒋太祥, 胡信国. 新型节银电接触材料的研究[J]. 材料保护, 1994(3): 17-20.
- [5] SHIBATA A. Silver-metal oxide composite material and process for producing the same: US5160366[P]. 1992-01-15.
- [6] 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.
- [7] 荣命哲, 王其平, 殷志刚. 银金属氧化物(AgMeO)触头材料研究的新发展[J]. 电器与能效管理技术, 1992(3): 10-14.
- [8] 吴春萍, 易丹青, 许灿辉, 等. 银基合金研究现状与发展趋势[J]. 电工材料, 2012(2): 56-65.
- [9] 李文生, 李亚明, 张杰, 等. 银基电接触材料的应用研究及制备工艺[J]. 材料导报, 2011, 25(11): 34-39.
- [10] BRAUMANN P, NIEDERREUTHER R. Ag/SnO₂ contact materials for contactor applications and their interaction with the contactor design[C]. 第三届电工产品可靠性与电接触国际会议论文集 (The 3rd International Conference on Reliability of Electrical Products and Electrical Contacts), 温州; 2009.
- [11] WU C P, YI D Q, LI J, et al. Investigation on microstructure and performance of AgZnO electrical contact material fabricated by new technology[J]. Electrical engineering materials, 2007.
- [12] 周晓龙, 曹建春, 陈敬超, 等. 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.
- [13] 闰杏丽, 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.
- [14] 甘卫平, 周兆锋, 林炳, 等. 粉末内氧化法制备 AgCuO(10)触头材料工艺研究[J]. 材料导报, 2005, 19(s1): 308-309.