

Cu含量对Ag/LSCO电接触材料物理性能的影响

王大帅¹, 曹旭丹², 杨芳儿¹, 郑晓华^{1*}

(1. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 采用溶胶凝胶法辅以高能球磨工艺合成Cu粉体改性La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}(LSCO)粉体, 用粉末冶金工艺结合热挤压技术制备了系列Cu改性Ag/LSCO电接触材料与成品丝, 研究了Cu粉体对改性Ag/LSCO材料界面润湿性、物理力学性能等影响规律。结果表明, 随着Cu含量的增加, 改性Ag/LSCO-xCu (x=0、1、2、4、6、8)电接触材料的电阻率先增加后减小的趋势, 与Ag和LSCO基底的润湿角变化趋势相一致, 但其密度和硬度性能变化趋势相反; 当Cu含量为4%时, Ag和LSCO-4Cu基底的润湿角达最小值55.0°, 相应的成品丝(φ2.35 mm)性能最佳: 电阻率2.29 μΩ·cm, 硬度(HV_{0.3})946.7 MPa, 密度9.73 g/cm³, 断后延伸率3.9%, 为纯Ag/LSCO的3.9倍。

关键词: 电接触材料; Ag/LSCO; Cu改性; 物理性能; 润湿角

中图分类号: TM572; TG146.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0015-08

Effect of Cu-doping content on the properties of Ag/LSCO electrical contact materials

WANG Dashuai¹, CAO Xudan², YANG Fang'er¹, ZHENG Xiaohua^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}(LSCO) powder was synthesized by sol-gel method and subsequently modified with Cu powder via high-energy ball milling process, and from Cu-modified Ag/LSCO powder a series of electrical contact materials including sheets and wires were prepared by powder metallurgy process combined with hot extrusion technique. The influence of Cu content on the interfacial wettability, physical and mechanical properties of Ag/LSCO materials was explored. The results showed that with the increase of Cu content, the resistivity of the modified Ag/LSCO-xCu (x=0, 1, 2, 4, 6, 8) material presented a rising-declining change, consistent with trend in wetting angle changes between Ag and LSCO substrates. But for the change of density and hardness of Ag/LSCO-xCu, an opposite trend was observed. With a content of Cu at 4%, the wetting angle between Ag and LSCO-4Cu substrate reached a minimum value of 55.0°, and the modified Ag/LSCO wire (φ2.35 mm) displayed the best performance with the resistivity, hardness and density being 2.29 μΩ·cm, 946.7 MPa and 9.73 g/cm³, respectively. Moreover, its corresponding break elongation reached up to 3.9%, 3.9 times that of pure Ag/LSCO wire.

Key words: electrical contact material; Ag/LSCO; Cu modified; physical properties; wetting angle

银基电接触材料是新能源动力汽车、工业电器等领域中电器开关的核心, 应用范围最广、需求量最大。随着电器开关的使役性能要求越来越高, 相

应的电接触材料需具备更为优异的物理力学性能、电接触性能等^[1-3]。被称为“万能触点材料”的Ag/CdO电接触材料因其优异特性得到广泛的应

收稿日期: 2023-03-30

基金项目: 浙江大学科技创新合作专项(桂科 ZD20302002; 桂科 AB22036003)

第一作者: 王大帅, 男, 硕士研究生; 研究方向: 银基电接触材料; E-mail: m19818512836@163.com

*通信作者: 郑晓华, 男, 博士, 副教授; 研究方向: 电接触材料开发与应用; E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

用,但在服役过程中有镉蒸汽生成,给环境造成了极大的危害,故 Ag/CdO 电接触材料的使用受到了极大限制^[4-6]。相对于 Ag/CdO,环境友好型 Ag/SnO₂ 具有抗电弧侵蚀性好,抗熔焊性好,抗电磨损性好以及材料转移性小等优点。但是,Ag 和 SnO₂ 增强相之间较差的界面润湿性,导致 Ag/SnO₂ 电接触材料的物理力学性能和电接触性能欠佳,限制其进一步推广应用。

针对上述问题,国内外学者对 Ag/SnO₂ 电接触材料进行了较为系统的研究。王松等^[7]采用化学包覆、冷等静压结合热挤压的新工艺制备了微量 CuO 掺杂改性 Ag/SnO₂ 丝材,结果发现 CuO 能显著增强 Ag 基与 SnO₂ 增强相间润湿性,提高 Ag/SnO₂ 丝材的抗拉强度和断后延伸率。Ma 等^[8]发现纳米铜掺杂到 Ag/SnO₂ 触头材料中,SnO₂ 和 Ag 界面上存在细小的 Cu 相,有效地抑制裂纹的萌生和扩展,提高了界面强度和塑性变形能力,表现出优异的抗蠕变性能。刘松涛等^[9]采用激光模拟电弧实验对 SnO₂ 和 Cu 掺杂 SnO₂ 粉末在高温下的物理和化学性能的改变进行观察,以此为基础提出了 Cu 掺杂对 SnO₂ 与银基体润湿性的影响机理。郑晓华等^[10]采用高能球磨法将两种掺杂剂(Fe₂O₃、CuO)掺杂到 Ag/SnO₂ 粉体中,通过冷压、烧结和热压结合新工艺,制备出共掺杂的 Ag/SnO₂(CuO, Fe₂O₃) 电接触材料。研究发现,热压能大大提高 SnO₂ 增强相与 Ag 基之间的界面结合能力,并且 CuO 和 Fe₂O₃ 掺杂均会改善 Ag/SnO₂ 电接触材料的物理性能。虽然 Ag/SnO₂ 电接触材料的性能在不断开发的过程中得到了不断提升,但始终无法媲美 Ag/CdO。因此,有必要开发新型电接触材料体系。

LaCoO₃ 是一种典型的钙钛矿型(ABO₃)功能材料,其中 A 位为稀土或碱土金属离子,起稳定结构作用,B 位为较小的过渡金属离子。由于钙钛矿的晶体结构比较稳定,可以用 Sr 离子取代 Co 离子位置,形成 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (LSCO)。Sr 掺杂会使 LaCoO₃ 产生大量的氧空位,使其电子运输能力显著提高^[11]。已有研究表明,LSCO 材料在电弧作用下会产生氧气,具有与 CdO 相似的高温分解特性,因此理论上可能成为电接触领域的新选择^[12-13]。基于课题组此前的研究^[14-15]可知,LSCO 增强相与 Ag 基体之间的界面润湿性对 Ag/LSCO 电接触材料的物理力学性能影响显著。为此,本文采用典型的溶胶凝胶法^[13-15]合成 LSCO 粉体,并利用高能球磨工艺合成相应的 Cu 粉改性 LSCO 粉体。随后,用

粉末冶金法辅以热挤压工艺制备系列 Cu 改性 Ag/LSCO 电接触材料及其成品丝,并探究其物理力学性能。在此基础上,运用界面润湿性试验解析 Cu 粉含量对改性 Ag/LSCO 电接触材料的影响规律,为研制新型 Ag 基电接触材料提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

化学银粉(质量分数(下同)≥99.9%,粒度 200 目,购自温州宏丰电工合金股份有限公司)。硝酸钴·六水合物($\rho(\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \geq 99.99\%$),硝酸镧($\rho(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \geq 99.99\%$),硝酸锶($\rho(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) \geq 99.97\%$),铜粉($\rho(\text{Cu}) \geq 99.8\%$, 20 μm),一水合柠檬酸(试剂级, $\rho(\text{AC} \cdot \text{H}_2\text{O}) \geq 98\%$)均购自 Aladdin;氨水(25%~28%,GR)为市售试剂。

1.2 Cu 改性 LSCO 粉体的制备

1.2.1 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (LSCO)粉体的制备

按摩尔比 La:Sr:Co=1:1:2 取 La(NO₃)₃·6H₂O、Sr(NO₃)₂、Co(NO₃)₃·6H₂O,溶于去离子水中,搅拌 10 min 至完全溶解。按柠檬酸与溶液中总金属离子摩尔比为 1.5:1 计算所需添加的柠檬酸量,称取一水合柠檬酸加入溶液,搅拌 15 min 至完全溶解,再滴加氨水将溶液 pH 调至 9.5。将配好的溶液移至温度为 80 °C 水浴锅中加热搅拌 6 h,形成均匀化的湿凝胶。取出后在室温下放置陈化 24 h,随后放到烘箱中保温 6 h 得到干凝胶。把干凝胶研磨成粉末,再放到低温马弗炉中煅烧,煅烧条件:升温速率为 12.5 °C/min 至 750 °C,保温 8 h,得到 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} 粉体,记为 LSCO^[15]。

1.2.2 Cu 改性 LSCO 粉体的制备

按 Cu 粉和 LSCO 粉的设定质量比分别称取相应的 Cu 粉,并将称量好的 Cu 粉和自制的 LSCO 粉体同时导入氧化锆材质的球磨罐内。采用高能球磨工艺合成 Cu 改性 LSCO 粉体。所用球磨罐材质为氧化锆,罐体规格为直径 φ85 mm×78mm;氧化锆研磨球:φ15 mm 球:φ5 mm 球=1:1;球磨转速 180 r/min,球磨时间为 4 h;无水乙醇为过程控制分散剂。经球磨反应结束后制得系列 Cu 改性 LSCO 粉体(标记为 LSCO-xCu, x=1、2、4、6、8,%)。

1.3 LSCO-xCu 与 Ag 的界面润湿性

1.3.1 陶瓷基底的制备

用造粒成型工艺,以 LSCO-xCu 粉体制备系列 LSCO-xCu 陶瓷基底。具体工艺过程如下:1)量取

95 mL 去离子水倒入烧杯中, 将烧杯放入到温度为 95 °C 的水浴锅中磁力搅拌, 称取 5 g 聚乙烯醇 (PVA) 粉末缓慢加入到烧杯中, 搅拌 30 min 直至 PVA 粉末完全溶解, 配制成 PVA 水溶液; 2) 取 6 g 改性 LSCO-xCu 粉体放到研钵中, 用胶头滴管取少量的 PVA 溶液, 边滴加边研磨, 将 PVA 溶液完全滴加, 再研磨一段时间, 直至小颗粒粉末变成分散性很好的大颗粒粉末, 此时 PVA 溶液均匀地附着于改性 LSCO 颗粒表面, 形成 PVA 修饰的 LSCO-xCu 造粒粉体; 3) 利用电动粉末压片机将造粒粉体于成型压力 800 MPa 条件下压制 LSCO-xCu 陶瓷素坯; 4) 将陶瓷素坯置入马弗炉中以 5 °C/min 升温至 700 °C 焙烧, 保温 4 h 后随炉冷却, 制备出系列 LSCO-xCu 陶瓷基底。

1.3.2 界面润湿性试验

采用座滴法^[17]研究 LSCO-xCu 陶瓷基底的界面润湿特性。首先将尺寸为 1 mm×1 mm×1 mm 的小银块放到陶瓷基底上, 再将带有银块的陶瓷基底放入高温箱式马弗炉中加热至 1150 °C 保温 30 min, 使银块熔融后在陶瓷基片充分铺展, 待样品随炉冷却至室温后取出, 采用视频接触角测试仪测量其静态润湿角。

1.4 Ag/LSCO-xCu 电接触材料的制备

1.4.1 高能球磨制备 Ag/LSCO-xCu 复合粉体

以上述 6 种 LSCO-xCu 改性粉体为增强相粉体, 化学银粉为基体相, 运用高能球磨工艺制备出改性 Ag/LSCO-xCu 复合粉体。其中, Ag 粉与增强相粉体的质量比为 90:10, 球料比为 3:1, 球磨转速 180 r/min, 球磨时间 4 h。

1.4.2 Ag/LSCO-xCu 片材烧结

烧结温度对触点材料的物理性能变化起着重要

作用^[16]。采用初压(600 MPa)初烧(900 °C/6 h)+复压(800 MPa)复烧(800~900 °C/6 h)对烧结工艺进行优化试验。通过改变复烧温度(分别为 800、840、880、900 °C), 制备出系列 Ag/LSCO-xCu 电接触材料(片材), 测试片材电阻率、密度和硬度。

1.4.3 Ag/LSCO-xCu 丝材加工

用片材烧结最佳工艺制备了 Ag/LSCO 和 Ag/LSCO-4Cu 两种大锭(300 g/锭), 用热挤压辅以旋锻+退火工艺加工出 Ag/LSCO 和 Ag/LSCO-4Cu 两种成品丝材(ϕ 2.35 mm)。热挤压温度 880 °C, 此后 880 °C 保温 6 h 退火; 每道次旋锻(共 4 道次)后均在 680 °C 保温 2 h 退火。对比测定两种丝材的电学、力学性能。

1.5 结构与性能表征

采用 PANalytical B V 型 X 射线衍射仪(XRD)检测 LSCO-xCu 粉体与 Ag/LSCO-xCu 复合粉体的物相组成。 Σ IGMA 型蔡司场发射扫描电镜(SEM)观察粉体形貌。OCA20 视频接触角测试仪测量静态润湿角。用 D60K 型数字金属电导率仪测量不同掺杂比例 Ag/LSCO 片材的电阻率。XS104 型电子天平用于测量密度(阿基米德法)。HVS-1000B 型数显显微硬度计测量材料的硬度。CHT3540A 型直流电阻测试仪测量成品丝的电阻率。8TM-30 微机控制电子万能试验机测成品丝断后延伸率和抗拉强度等力学性能。

2 结果与讨论

2.1 L 粉体的物相结构

图 1 为系列粉体的 XRD 图谱。

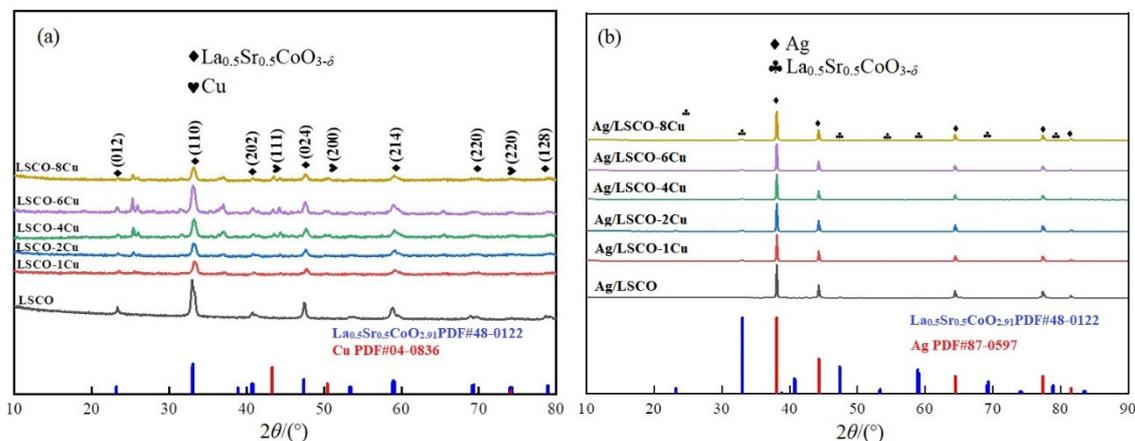


图 1 LSCO-xCu 粉体(a)及 Ag/LSCO-xCu 复合粉体(b)XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ and Ag/Cu-doped LSCO composite powders

由图 1(a)可知, LSCO 粉体的 XRD 衍射峰与 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ 标准 PDF 卡片基本相同, 表明合成粉体的物相结构为 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 。同时观察 LSCO- $x\text{Cu}$ ($x=4, 6, 8$) 粉体, 可以发现 XRD 衍射图谱中也存在与 Cu 标准 PDF 卡片相对应的峰, 表明 LSCO- $x\text{Cu}$ ($x=4, 6, 8$) 相中存在 Cu 相; 而 LSCO- $x\text{Cu}$ ($x=1, 2$) 的衍射图谱中没有与 Cu 相对应的峰, 这可能归因于 LSCO 中的 Cu 含量比较少, 故未检测到 Cu 相应的峰。综上所述, 合成的 LSCO- $x\text{Cu}$ 粉体是由 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 Cu 相组成。

由图 1(b)可知, Ag/LSCO- $x\text{Cu}$ 复合粉体中 Ag

粉的谱峰高且尖锐, 表明球磨过程中的 Ag 粉纯净无杂质且结晶度高。LSCO- $x\text{Cu}$ 粉体的谱峰与 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ 标准 PDF 卡片相对应, 但由于 LSCO- $x\text{Cu}$ 增强相在复合粉体中占得比重很小 (10%), LSCO 和 Cu 的衍射峰并不明显。但结合图 1(a)可知 LSCO- $x\text{Cu}$ 粉体结晶度较高。故由上述工艺制备得到 Ag/LSCO- $x\text{Cu}$ 复合粉体的物相主要由 Ag、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 Cu 构成。

图 2 为 Ag、LSCO-4Cu、Ag/LSCO-4Cu 三种粉体的 SEM 图像及 LSCO-4Cu 的元素面扫描分布图像。

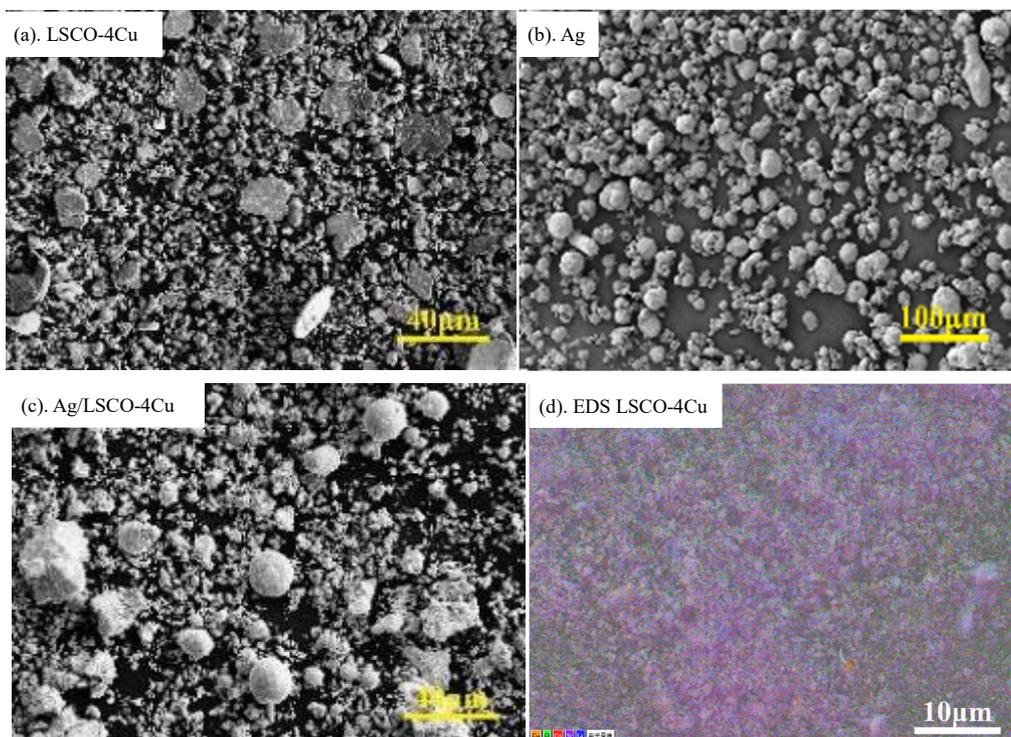


图 2 粉末试样的 SEM 图像(a~c)及元素面扫描(EDS, d)图像

Fig.2 SEM images (a~c) and element mapping images (EDS, d) of powder samples

由图 2(a)可知, 所制得的 LSCO-4Cu 粉体由颗粒状和片状结构组成, 且颗粒状和片状 LSCO-4Cu 分布较为均匀, 颗粒粉末直径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$, 片状粉末直径为 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ 。由图 2(b)可知, 化学银粉的微观形貌呈微球状, 具有良好的分散性。图 2(c)显示, 经高能球磨工艺处理后, 复合粉体中部分 Ag 微球形貌并未被破坏, 但是 LSCO-4Cu 粉体的片状结构基本上发生破碎, 呈细小颗粒状分布于 Ag 微球周围。因 LSCO- $x\text{Cu}$ ($x=0\sim 8$) 粉体的整体形貌及元素分布图高度相似, 故以 LSCO-4Cu 粉体为代表进行分析, 图 2(d)是 LSCO-4Cu 粉体的元素面扫描图。由图 2(d)可知, LSCO-4Cu 粉体主要由 La、Sr、

Co、O、Cu 元素组成; 进一步的详细分析显示, Cu 元素在 LSCO 粉体上的分布均匀性相对较低。

2.2 LSCO- $x\text{Cu}$ 陶瓷基底与 Ag 的润湿性

Ag/LSCO- $x\text{Cu}$ 电接触材料本质上是一种氧化物增强银基复合材料, 其氧化物增强相与银基体之间的界面润湿性能是电接触材料综合性能的关键参数之一。因此, 有必要表征分析 LSCO- $x\text{Cu}$ 增强相与 Ag 基体之间的界面润湿性大小, 以利于调控 Ag/LSCO- $x\text{Cu}$ 电接触材料的综合性能。用座滴法测定 LSCO- $x\text{Cu}$ 陶瓷基底与 Ag 的润湿角大小, 研究 Cu 粉含量对材料的界面润湿性影响, 图 3 为系列 LSCO- $x\text{Cu}$ 陶瓷基底与 Ag 的润湿角图片。

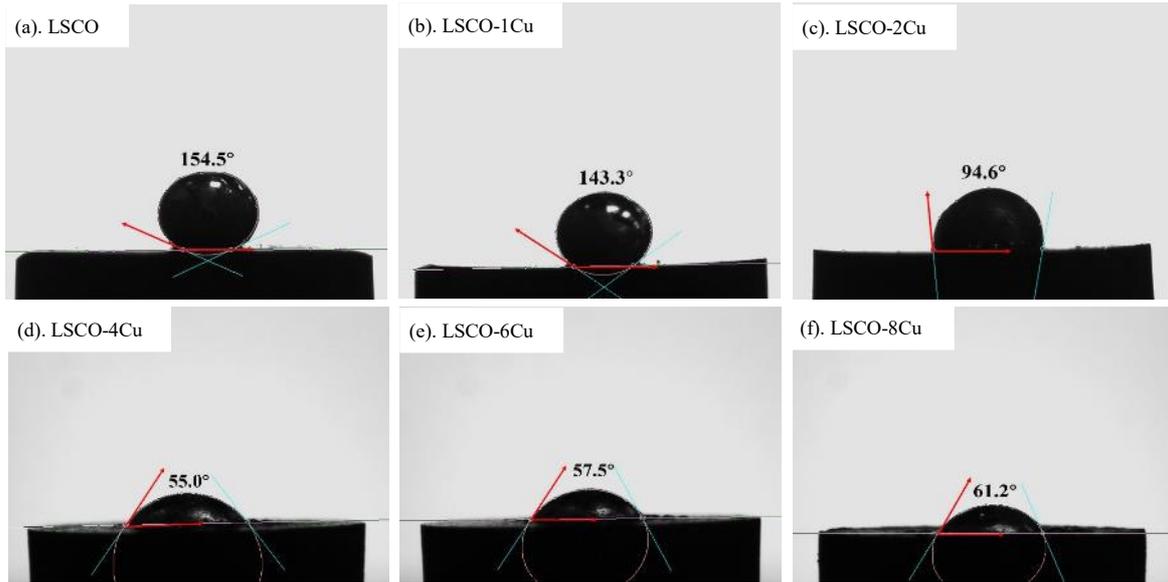


图 3 Ag 和 LSCO-xCu(x=0~8)陶瓷基底的润湿角

Fig.3 Wetting angle images between Ag and LSCO-xCu (x=0~8) substrate

由图 3(a)可知，未掺杂 Cu 时，纯 LSCO 陶瓷基底和 Ag 滴之间的润湿角为 154.5°，此时两相处于完全不润湿的状态。图 3(b~c)分别是 Ag 滴和 LSCO-1Cu、LSCO-2Cu 陶瓷基底间的润湿角，由图可以发现，当 Cu 掺杂量较小的时候，润湿角在不断减小，但是两相间仍达不到润湿状态。图 3(d)为 Ag 和 LSCO-4Cu 基底间的润湿角，此时润湿角显著下降至 55.0°。随着 Cu 掺杂比例的继续增加，Ag 和 LSCO-4Cu 陶瓷基底的润湿角，略有增加，

但增幅不大(图 3(e~f))。综上所述，适量的 Cu 掺杂(4%)改性 LSCO 基底与 Ag 基底之间拥有良好的润湿性。

2.3 Ag/LSCO-xCu 电接触材料(片材)的物理性能

物理性能是评价电接触材料性能优劣的直接参数之一。用高能球磨和成型烧结工艺制备了 6 种 Ag/LSCO-xCu 电接触材料，考察 Cu 含量、复烧温度对 Ag/LSCO 材料物理性能的影响，结果如表 1 所列。

表 1 不同烧结温度下 Ag/LSCO-xCu 电接触材料的物理性能

Tab.1 Physical properties of Ag/LSCO-xCu electrical contact materials at different sintering temperatures

物理性能	烧结温度/°C	Ag/LSCO	Ag/LSCO-1Cu	Ag/LSCO-2Cu	Ag/LSCO-4Cu	Ag/LSCO-6Cu	Ag/LSCO-8Cu
电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	900	2.64	2.58	2.52	2.35	2.43	2.54
	880	2.63	2.57	2.5	2.34	2.41	2.52
	840	2.67	2.63	2.54	2.37	2.44	2.56
	800	2.72	2.69	2.62	2.40	2.51	2.60
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	900	9.05	9.12	9.47	9.65	9.58	9.59
	880	9.15	9.29	9.54	9.70	9.61	9.65
	840	9.08	9.11	9.43	9.64	9.56	9.58
	800	8.85	8.90	9.16	9.48	9.41	9.42
硬度 ($\text{HV}_{0.3}$)	900	665.42	723.24	743.82	782.04	722.26	693.84
	880	675.22	731.08	746.76	784.00	725.20	705.60
	840	654.64	720.30	741.86	776.16	710.50	698.74
	800	606.62	674.24	691.88	721.28	664.44	668.36

对比 Ag/LSCO-xCu 材料的电阻率。由表 1 可知，随烧结温度的升高电阻率呈先减小后增大的趋势。在其他条件相同时，880 °C条件下烧结获得的 Ag/LSCO-xCu 材料表现出最低的电阻率。当烧结

温度相同时，Cu 的添加会使 Ag/LSCO 电接触材料的电阻率减小，并随 Cu 含量增大呈先减小后增大的趋势；当 Cu 掺杂量为 4%时，Ag/LSCO-4Cu 材料的电阻率达到最小值(2.34 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)。这主要因

于 Ag 和 LSCO-4Cu 相之间存在较佳的界面润湿性, 改善了两相的界面结合状态, 即 Cu 掺杂使得 LSCO 与 Ag 基体结合更为紧密, 减少了由 Ag/LSCO 界面和孔隙产生的电子散射效应, 从而降低了 Ag/LSCO-4Cu 材料的电阻率。

对比材料密度和硬度的变化。由表 1 可知, 当 Cu 含量相同时, Ag/LSCO-xCu 的密度随烧结温度的升高呈先上升而后略微下降的变化趋势, 880 °C 条件下烧结制得的材料的密度最大。在烧结温度相同时, 随着 Cu 含量的增加, 材料的密度呈先增加

后减小的趋势; 且当 Cu 含量为 4% 时, 材料的密度最大。Ag/LSCO-xCu 材料的硬度变化趋势与密度的变化趋势一致。

综上所述, 当 Cu 含量为 4%, 烧结温度 880 °C 时, Ag/LSCO-4Cu 片材物理性能最佳, 电阻率 $2.34 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度 784 MPa、密度达 9.70 g/cm^3 。其所表现的最佳性能主要归因于 Ag 和 LSCO-4Cu 相之间拥有最佳的润湿特性。

图 4 为 880 °C 烧结的系列 Ag/LSCO-xCu 片材的断口形貌。

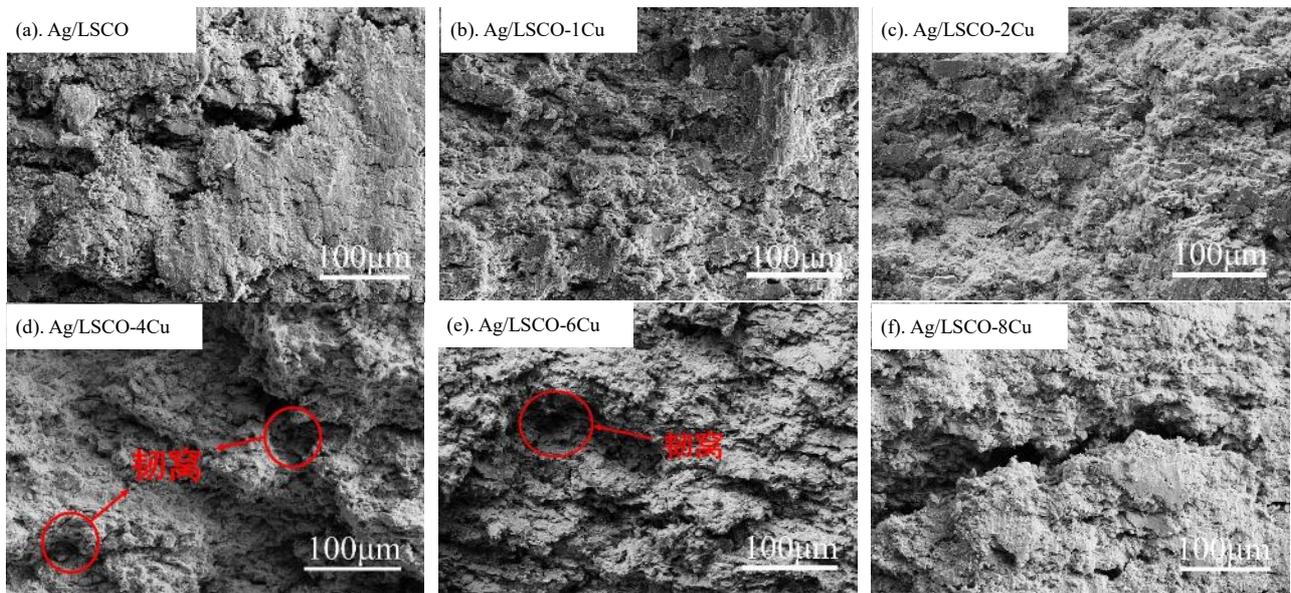


图 4 Ag/LSCO-xCu 电接触材料的断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies of Ag/LSCO-xCu electrical contact materials

由图 4 可以看出, 当 Cu 含量较低时(0%, 1%, 2%), 三种电接触材料断口出现裂纹和较多孔隙, 且断面光洁平滑, 断裂形式明显为脆性断裂。当 Cu 含量为 4%、6% 时, 两种片材断口上的裂纹基本消失且孔隙明显减少, 断口上出现明显的韧窝, 可判定其断裂形式为韧性断裂。当 Cu 含量 8% 时, 断口表面平齐且存在大裂纹, 表现为脆性断裂。综合分析可知, 随着 Cu 含量从 0 变化至 8% 时, Ag/LSCO-xCu 电接触材料断裂形式发生了“脆性断裂-韧性断裂-脆性断裂”的转变过程。

2.4 Ag/LSCO-xCu 成品丝的物理及力学性能

表 2 为 Ag/LSCO 及 Ag/LSCO-4Cu 丝材($\phi 2.35 \text{ mm}$)的物理性能测试数据。

由表 2 可知, 随着累积变形量的增大, 两种成品丝的电阻率和密度均上升。电阻率的升高是因为旋锻拉拔工艺可以增加材料内部组织的塑性变形, 使其内部形成了高密度位错, 这些位错的存在可以

减小自由电子的传输能力^[18]。密度的升高是因为在丝材变形过程中受到双向压应力, 使得材料内部的空隙和裂缝在加工的过程中愈合。随着累积变形量的增加, 硬度在不断减小, 这因为每经历一次塑性变形, 都会有相应的退火处理, 每一次退火都会消除材料内部的残余应力, 故成品丝的硬度在不断降低^[19]。此外, 对比 Ag/LSCO 和 Ag/LSCO-4Cu 成品丝的物理性能可以发现, Ag/LSCO-4Cu 成品丝的物理性能表现的更加优异, 其电阻率 $2.29 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 密度 9.73 g/cm^3 , 硬度(HV_{0.3})946.7。

拉伸试验数据表明, 与 Ag/LSCO 相比, Ag/LSCO-4Cu 成品丝的抗拉强度略有提高, 断后延伸率为 Ag/LSCO 的 3.9 倍。可见 Cu 显著提高了 Ag/LSCO 电接触材料的塑性变形能力, 而 Ag/LSCO-4Cu 力学性能的改善可归因于 Ag 和 LSCO-4Cu 相之间优良的界面润湿性^[20]。

表 2 Ag/LSCO 和 Ag/LSCO-4Cu 成品丝的物理性能

Tab.2 Physical properties of Ag/LSCO and Ag/LSCO-4Cu finished wire

样品	性能指标	成品丝	累积变形量			
			13.5%	24.5%	32.5%	36.5%
Ag/LSCO	抗拉强度/MPa	251.1				
	断后延伸率/%	1.0				
	电阻率/($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)		2.31	2.36	2.38	2.43
	密度/(g/cm^3)		9.36	9.41	9.5	9.52
	硬度(HV _{0.3})		1079.0	983.9	951.6	904.5
Ag/LSCO-4Cu	抗拉强度/MPa	268.0				
	断后延伸率/%	3.9				
	电阻率/($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)		2.25	2.26	2.28	2.29
	密度/(g/cm^3)		9.38	9.5	9.7	9.73
	硬度(HV _{0.3})		1089.8	1045.7	1032.9	946.7

3 结论

1) 采用溶胶凝胶结合高能球磨工艺合成了具有颗粒状和片状混合形貌的改性 LSCO-xCu 粉体, 粉体颗粒直径为 2~3 μm , 片状直径为 20~40 μm 。

2) 在其他条件一定时, 随着烧结温度的增加, Ag/LSCO-xCu 电接触材料的电阻率均呈先下降后上升的变化趋势, 并于烧结温度 880 $^{\circ}\text{C}$, 烧结时间 6 h 条件下获得较低电阻率。

3) Cu 能够明显改善 Ag/LSCO 电接触材料(片材)的物理性能。随着 Cu 含量增加, Ag/LSCO-xCu 材料的电阻率先减小后增加, 而密度和硬度先增加后减小。当 Cu 含量为 4% 时, Ag/LSCO-xCu 材料的物理性能达最佳: 电阻率为 2.34 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 硬度(HV_{0.3})为 784 MPa, 密度达到 9.70 g/cm^3 。

4) 相较 Ag/LSCO 成品丝, Ag/LSCO-4Cu 成品丝(ϕ 2.35 mm)的物理力学性能表现更佳, 其电阻率为 2.29 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 硬度为 946.68 MPa, 密度为 9.73 g/cm^3 。同时, Ag/LSCO-4Cu 材料的断后延伸率达 3.9%, 为 Ag/LSCO 的 3.9 倍, 这主要归因于 Ag 和 LSCO-4Cu 相之间拥有优良的界面润湿特性。

参考文献

- [1] 王松, 陈永泰, 杨有才, 等. AgSnO₂ 电接触材料的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 102-107.
WANG S, CHEN Y T, YANG Y C, et al. A Review on the development of AgSnO₂ electrical contact material[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 102-107.
- [2] 费玲娟, 杨辉, 祁更新, 等. AgW(65)触头材料断口高温高湿交变试验性能研究[J]. 电工材料, 2021(6): 3-6.
FEI L J, YANG H, QI G X, et al. Performance on fracture

surface of AgW(65) contac material during the test with high humidity and alternatively high-low temperature[J]. Electrical Engineering Materials, 2021(6): 3-6.

- [3] 雷源源, 张晓燕, 朱礼兵, 等. 新型铜基无银电接触材料热处理工艺研究[J]. 热加工工艺, 2009, 38(4): 95-97.
LEI Y Y, ZHANG X Y, ZHU L B, et al. Research on heat treatment process of new copper based non-silver electrical contact material[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(4): 95-97.
- [4] LIN Z J, FAN S Y, LIU M M, et al. Excellent anti-arc erosion performance and corresponding mechanisms of a nickel-belt-reinforced silver-based electrical contact material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 163-171.
- [5] 贾璐, 赵琪, 谢明, 等. 化学镀制备的纳米 Ag/SnO₂ 复合粉末的烧结性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(16): 116-119.
JIA L, ZHAO Q, XIE M, et al. Research on sintering property of Ag/SnO₂ composite powders prepared by electroless plating[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(16): 116-119.
- [6] 王海涛, 章枚, 杨梦林, 等. SnO₂ 粒度对 AgSnO₂ 触头材料性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(4): 58-64.
WANG H T, ZHANG M, YANG M L, et al. Effect of SnO₂ particle size on properties of AgSnO₂ contact material[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(4): 58-64.
- [7] 王松, 郑婷婷, 刘满门, 等. 掺杂微量 CuO 对 AgSnO₂ 电接触材料加工变形行为和耐电弧侵蚀性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(5): 54-58.
WANG S, ZHENG T T, LIU M M, et al. Influence of trace CuO doping on machining deformation behavior and arc

- erosion resistance of AgSnO₂ electrical contact material[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(5): 54-58.
- [8] MA Y Y, YANG T Y, LI G J, et al. Effect of nano-metal additives on the creep behavior of AgSnO₂ contact materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272: 24939.
- [9] LIU S T, SUN Q Y, WANG J B, et al. How Cu doping improves the interfacial wettability between Ag and SnO₂ of Ag/SnO₂ contact material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 1248-1254.
- [10] 郑晓华, 吴君臣, 王贵葱, 等. (CuO, Fe₂O₃)掺杂 Ag/SnO₂ 电接触材料的物理性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(7): 2494-2500.
- ZHENG X H, WU J C, WANG G C, et al. Physical properties of Ag/SnO₂ electrical contacts materials with co-doping of CuO and Fe₂O₃[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(7): 2494-2500.
- [11] BERGER D, FRUTH V, JITARU I, et al. Synthesis and characterisation of La_{1-x}Sr_xCoO₃ with large surface area[J]. Materials Letters, 2004, 58(19): 2418-2422.
- [12] 蔡江南, 杨芳儿, 裘凯锋, 等. 新型电接触材料 Ag/La_{1-x}Sr_xCoO₃[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(7): 1-3.
- CAI J N, YANG F E, QIU K F, et al. Novel electrical contact materials Ag/La_{1-x}Sr_xCoO₃[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(7): 1-3.
- [13] 贺庆. Ag/LSCO 电接触复合材料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- HE Q. Preparation and properties of Ag/LSCO composite electrical contact material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [14] 贺庆, 杨辉, 陈乐生, 等. 溶胶-凝胶法制备 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 导电陶瓷[J]. 电工材料, 2012(3): 14-17.
- HE Q, YANG H, CHEN L S, et al. Preparation of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} conductive ceramics by sol-gel method[J]. Electrical Engineering Materials, 2012(3): 14-27.
- [15] 沈涛, 张继, 张玲洁, 等. 钙钛矿型 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 粉体和 Ag-LSCO 电接触复合材料的制备及其性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(S2): 48-52.
- SHEN T, ZHANG J, ZHANG L J, et al. Preparation and properties of perovskite La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} powders and Ag-LSCO electrical contact composite materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(S2): 48-52.
- [16] 杨芳儿, 秦海波, 张继, 等. 制备工艺对 Ag/Co₃O₄ 电接触材料物理性能的影响[J]. 贵金属, 2022, 43(1): 27-33.
- YANG F E, QIN H B, ZHANG J, et al. Effects of preparation processes on the physical properties of Ag/Co₃O₄ electrical contact material[J]. Precious Metals, 2022, 43(1): 27-33.
- [17] WANG H T, LIU W, YANG M L, et al. Effect of particle size of second phase on wettability and electrical contact properties of AgSnO₂ contact materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(1): 24-29.
- [18] 许福太, 陈天来, 盘志雄, 等. 大塑性变形加工工艺对银镍材料性能的影响[J]. 电工材料, 2020(6): 25-27.
- XU F T, CHEN T L, PAN Z X, et al. Effect of silver-nickel material properties by severe plastic deformation[J]. Electrical Engineering Materials, 2020(6): 25-27.
- [19] 李启航, 张健, 李艳玲, 等. 退火温度对旋压激光熔覆涂层性能及残余应力的影响[J]. 热加工工艺, 2023, 53(2): 47-56.
- LI Q H, ZHANG J, LI Y L, et al. Effects of annealing temperature on properties and residual stress of spinning laser cladding layer[J]. Hot Working Technology, 2023, 53(2): 47-56.
- [20] MA Y Y, YANG T Y, LI G J, et al. Effect of nano-metal additives on the creep behavior of AgSnO₂ contact materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272: 124939.