

添加 Bi_2O_3 对 AgSnO_2 触头物理及电接触性能的影响

王海涛, 梁 磊, 文攀龙, 朱艳彩, 王幸伟, 霍江涛
(河北工业大学 电磁场与电器可靠性省部共建重点实验室, 天津 300130)

摘 要: 以 Bi_2O_3 为添加剂, 采用粉末冶金法制备不同掺杂量的 AgSnO_2 触头材料试样。测量 Ag 对氧化物基片的润湿角, 测试了试样的密度、电导率、接触电阻、燃弧能量等参数, 分析了 Bi_2O_3 对 AgSnO_2 触头材料润湿性的影响。结果表明, 添加适量的 Bi_2O_3 对 AgSnO_2 触头材料的物理和电接触性能有明显的改善, Bi_2O_3 含量为 1.5% 时 AgSnO_2 触头材料的整体性能达到最佳。润湿角随着 Bi_2O_3 含量增大呈现出波动增大的规律, 与 AgSnO_2 触头材料接触电阻、燃弧能量的变化规律基本吻合。

关键词: 金属材料; 银二氧化锡; 三氧化二铋; 润湿性; 接触电阻; 燃弧能量

中图分类号: TM501 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0021-06

Effect of Adding Bi_2O_3 on Physical and Electrical Contact Properties of AgSnO_2 Contacts

WANG Haitao, LIANG Lei, WEN Panlong, ZHU Yancai, WANG Xingwei, HUO Jiangtao
(Province-Ministry Joint Key Laboratory of Electromagnetic Field and Electrical Apparatus Reliability,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: AgSnO_2 contact materials were doped with different amounts of Bi_2O_3 by powder metallurgy and then submitted for performance tests. The wetting angle of Ag to the oxide substrate was measured, followed by testing the density, conductivity, contact resistance, arc energy and other parameters. The influence of Bi_2O_3 on the wettability of AgSnO_2 contact material was analyzed. The results show that Bi_2O_3 doping significantly improves the physical properties and electrical contact performance of AgSnO_2 contact materials. When the content of Bi_2O_3 is 1.5%, the overall performance of AgSnO_2 contact materials reaches a climax. With the content increasing, the wetting angle presents volatility, and the variation of the contact resistance and the arc energy well match with that of the wetting angle.

keywords: metal materials; AgSnO_2 ; Bi_2O_3 ; wettability; contact resistance; arc energy

AgCdO 是研究最深入、应用最广泛的中低压电器的触头材料, 由于其在制造和使用的过程中会对环境和人体产生危害, 近年来已逐渐被 AgSnO_2 触头材料所取代^[1-3]。通过长期研究发现 AgSnO_2 触头材料也有其严重不足之处: 具有较高的接触电阻和温升而导致电器使用寿命差^[4-5]。查其原因, 主要是液态 Ag 和 SnO_2 之间的润湿性较差, 使 SnO_2 颗粒难以悬浮在液态 Ag 之中, 因此在电弧的多次作用下, 部分 SnO_2 颗粒与 Ag 基体发生分离并聚集在触

头的表面上形成绝缘层, 从而导致接触电阻增大, 温升也相应的增大^[6-10]。近年来的研究表明, 加入适量的添加剂可以有效的改善 AgSnO_2 触头材料的润湿性, 间接起到减小接触电阻的作用^[11-12]。因此研究添加剂对 AgSnO_2 触头材料性能的影响显得尤为重要。

本文选取 Bi_2O_3 作为 AgSnO_2 触头材料的添加剂, 分别测量不同掺杂量时 AgSnO_2 触头材料的润湿性、密度、电导率、接触电阻和燃弧能量。根据

收稿日期: 2016-05-04

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金(20140419)、河北省自然科学基金(E2016202106)、河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2016078)。

第一作者: 王海涛, 女, 教授, 研究方向: 电器可靠性与检测技术, 电器与电接触。E-mail: wanght@hebut.edu.cn

测量结果,分析不同掺杂量对 AgSnO_2 触头材料物理和电接触性能的影响,并进一步分析润湿性与电接触性能之间的关系。

1 实验

1.1 实验仪器与材料的制备

1.1.1 仪器设备

JA3003N 型电子天平、SX-G181C3Q 型真空气氛节能箱式电炉、XH 三维混料机、JF04C 电接触触点材料测试仪、769YP-23B 型粉末压片机、SMP10 金属电导率测量仪、ZK-30S 型电热真空干燥箱、DMP-4A10 型金相研磨抛光机和接触角测试仪。

1.1.2 氧化物基片的制备

按照表 1 中 SnO_2 与 Bi_2O_3 的比例,将 2 种氧化物粉末进行混粉。将混合均匀的氧化物粉末置于模具中,用 769YP-24B 粉末压片机压制 $\text{O}20\times2\text{ mm}$ 的氧化物基片。将氧化物基片放入真空气氛节能箱式电炉中进行烧结。氧化物的主要成分是 SnO_2 , SnO_2 的熔点是 1630°C , 因此试验选择的烧结温度为 1100°C , 保温时间为 $1\text{ h}^{[7]}$ 。分别制备 8 种不同配比的氧化物基片。

表 1 触头材料成分配比

Tab.1 Composition proportion of the contact material

试样	$\text{Ag}:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\omega(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\%$
1 [#]	88:12:0	0
2 [#]	88:11:1	1
3 [#]	88:10.5:1.5	1.5
4 [#]	88:10:2	2
5 [#]	88:9.5:2.5	2.5
6 [#]	88:9:3	3
7 [#]	88:8.5:3.5	3.5
8 [#]	88:8:4	4

1.1.3 触头材料的制备

采用粉末冶金法制备触头材料试样,试样成分及配比($\text{Ag}:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3$)见表 1。将各组混合粉末置于 XH 三维混料机中进行充分混合后,采用普通模压,经过 $38\text{ MPa}\times5\text{ min}$ 成型为 $\text{O}20\times5\text{ mm}$ 的压坯^[7]。在真空烧结炉中经 $500^\circ\text{C}\times90\text{ min}$ 烧结并冷却,再

进行 $58\text{ MPa}\times5\text{ min}$ 复压, $500^\circ\text{C}\times90\text{ min}$ 复烧,以进一步提高其密度。为了能与电接触触头材料测试仪的夹具相匹配,将制作好的触头材料片材切割成直径 4.5 mm , 厚 3.5 mm 的简单触点。

1.2 物理性能测试

1.2.1 Ag 对氧化物基片的润湿性试验

将银粒分别放置在各组氧化物基片上,一同放入真空烧结炉中加热使银熔化,保温一段时间确保液态银能够在氧化物基片上充分铺展。待试验样品冷却后,使用接触角测量仪对试验样品进行拍照,在影像上进行试验样品轮廓描绘,并绘制基线和左右切线,标注出银与氧化物基片的润湿角。

1.2.2 触头材料的密度测定

采用阿基米德排水法测量各组触头材料试样的实际密度,测试过程中以蒸馏水为介质,采用精度为 0.001 g 的 A3003N 型电子天平称量。先称量试样在空气中的质量 m ,再称量试样在水中的质量 m_1 。则触头材料试样的实际密度可表示为:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{m - m_1} \quad (1)$$

1.2.3 触头材料的电导率测定

采用金属电导率仪测量各组试样的电导率。金属电导率仪以电磁感应原理为理论依据,间接测量和评价金属的导电性能。其优点主要体现在:数据处理用单片机进行的,这样可使数据更为精准;仪器带有的温度补偿装置能使仪器的使用更加稳定、可靠。

1.3 电接触性能测试

使用 JF04C 电接触触点材料测试仪对加工成型的触头进行电接触性能测试,触点接触方式为面接触,设定测试系统的电流为直流恒流 13 A ,电压为 $\text{DC}24\text{ V}$,接触压力为 86 cN ,每对触头进行 25000 次电接触,每 100 次电接触后测量其接触电阻,同时将采集到的 25000 个燃弧能量值每隔 100 个等间距求取平均值,对所得数据进行整理分析。

2 结果与分析

2.1 测定结果

表 2 列出了物理性能和电接触性能实验测定的结果。以下对各项测试结果进行具体分析。

表 2 不同试样触头材料物理和电性能测试数据

Tab.2 Data of physical and electrical property tests on different contact material samples

试样	物理性能			电接触性能			
	润湿角/(°)	密度/ (g/cm^3)	电导率/ (%IACS)	接触电阻 变化范围/ $\text{m}\Omega$	平均接触 电阻/ $\text{m}\Omega$	燃弧能量 变化范围/ mJ	平均燃弧 能量/ mJ
1 [#]	97.8	8.80	50.84	0.16~2.31	0.54	183~201	190
2 [#]	71.2	9.23	54.55	0.06~0.75	0.31	180~196	187
3 [#]	64.9	9.22	56.02	0.06~0.79	0.23	178~200	187
4 [#]	73.2	9.23	54.93	0.30~1.74	0.78	181~198	193
5 [#]	81.3	9.22	54.38	0.02~3.81	0.72	182~197	189
6 [#]	69.6	9.30	56.85	0.05~1.74	0.79	177~206	191
7 [#]	77.1	9.27	55.39	0.04~2.49	0.87	179~210	193
8 [#]	86.5	9.28	55.77	0.18~6.41	1.40	179~198	190

2.2 物理性能试验结果与分析

2.2.1 润湿性

利用接触角测试仪分别对 8 组不同配比的氧化

物基片试样进行润湿角测量，测量结果如图 1，数据列于表 2。

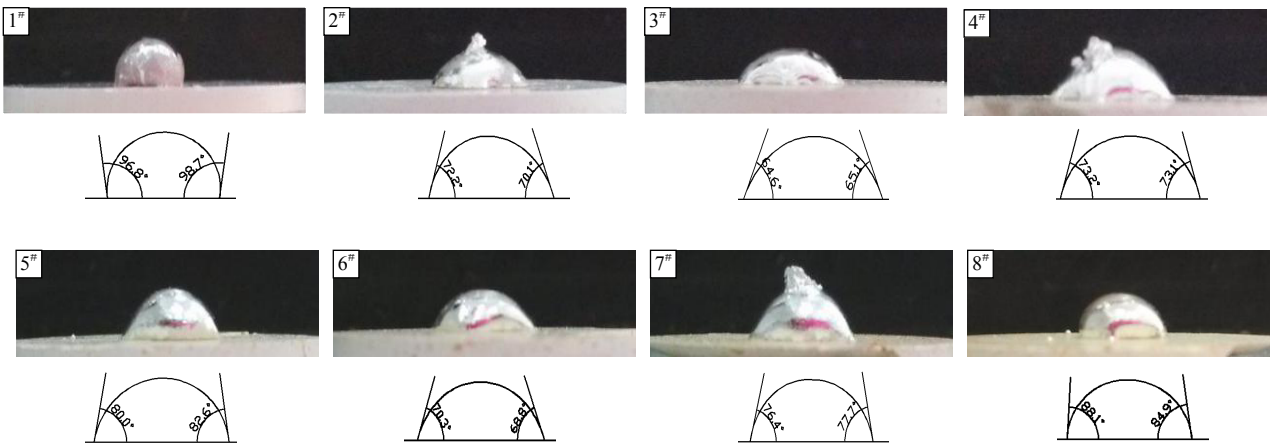


图 1 不同试样 Ag 对 SnO_2 的润湿角

Fig.1 Wetting angles between Ag and SnO_2 of different samples

由表 2 和图 1 可知，无添加剂时，Ag 对 SnO_2 之间的润湿角为 97.8° ，润湿性很差。当向 SnO_2 中加入 Bi_2O_3 时，Ag 对 SnO_2 的润湿角会受到影响，同时随着添加剂含量的不同，影响效果也有所差异。Ag 对 SnO_2 的润湿角随添加剂含量的变化曲线如图 2 所示。

由图 2 可见，Ag 对 SnO_2 润湿角随着 Bi_2O_3 含量的增加呈现出波动增大的变化规律，3[#]试样(SnO_2 : Bi_2O_3 =10.5:1.5)达到最低(64.9° ，数据如表 2 所列)，此时 AgSnO_2 触头材料的润湿性得到明显的改善。可见触头材料的润湿性与 Bi_2O_3 添加剂含量有直接的关系。

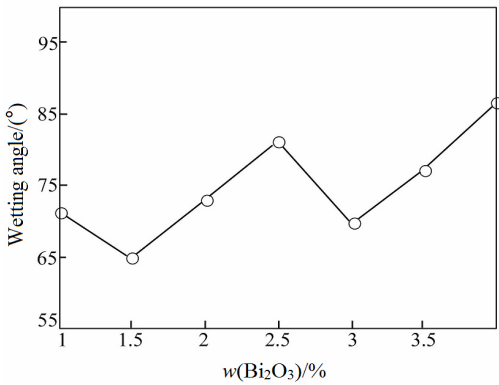


图 2 不同 Bi_2O_3 含量时 Ag 对 SnO_2 润湿角的变化曲线

Fig.2 A changing curve of the wetting angles with Bi_2O_3 contents

2.2.2 密度

测量各组触头材料试样密度 5 次, 以 5 次测量的平均值作为密度结果。各试样的密度测试结果列于表 2, 图 3 为不同 Bi_2O_3 含量时 AgSnO_2 触头材料的密度变化曲线。

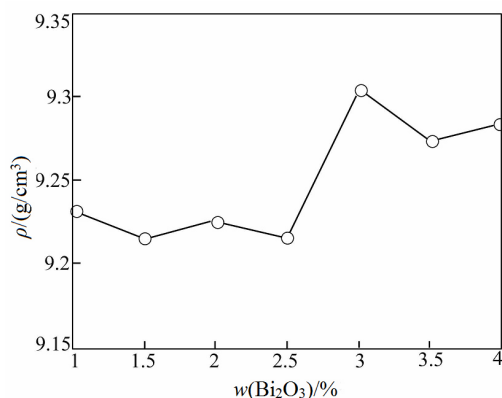


图 3 不同 Bi_2O_3 含量时 AgSnO_2 触头材料的密度变化曲线

Fig.3 A changing curve of the density with Bi_2O_3 contents

由图 3 和表 2 可知, 无添加剂时, AgSnO_2 触头材料的密度为 $8.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。而添加 Bi_2O_3 后, AgSnO_2 触头材料的密度有所提高, 并且密度随添加剂含量的增加整体上呈现出上升的趋势。当 Bi_2O_3 含量小于 2.5% 时, 添加剂含量增加对密度的影响较小; 当 Bi_2O_3 含量大于 2.5% 时, 密度有了较大幅度的上升, 当 Bi_2O_3 含量为 3% 时密度达到最大值, 当 Bi_2O_3 含量进一步加大时则会出现一定程度的波动。

2.2.3 电导率

测量各触头材料试样电导率 5 次, 取 5 次测量的平均值为电导率值。测试结果列于表 2, 图 4 为不同 Bi_2O_3 含量时 AgSnO_2 触头材料的电导率变化曲线。

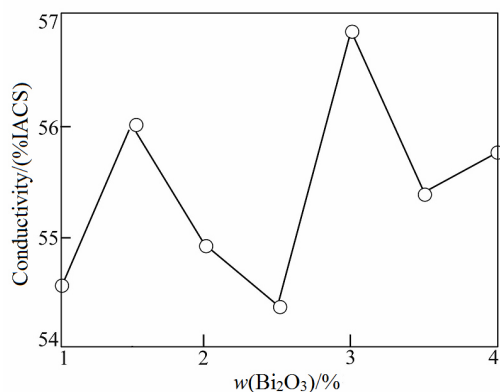


图 4 不同 Bi_2O_3 含量时 AgSnO_2 触头材料的电导率变化曲线

Fig.4 Changing curve of the electrical conductivity with Bi_2O_3 contents

由图 4 和表 2 可知, 无添加剂时 AgSnO_2 触头材料的电导率为 50.84% IACS。添加 Bi_2O_3 对 AgSnO_2 触头材料的电导率有大幅度的提高, 整体呈现出波动增大的变化趋势。

2.3 电接触性能试验结果与分析

2.3.1 接触电阻

在设定的实验条件下对各触头材料试样进行 25000 次接触电阻测试, 平均接触电阻变化范围列于表 2。图 5 列出具有代表性的 3[#]样品 ($\text{Ag}:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3=88:10.5:1.5$) 和 8[#]样品 ($\text{Ag}:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3=88:8:4$) 的接触电阻测定结果。

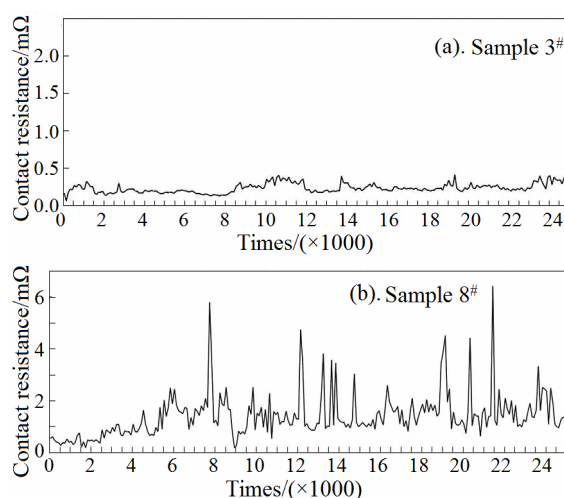


图 5 3[#]和 8[#]试样接触电阻试验结果

Fig.5 Contact resistances of sample 3[#] and 8[#]

结合润湿性实验, 绘制出接触电阻与润湿角对比图, 如图 6 所示。

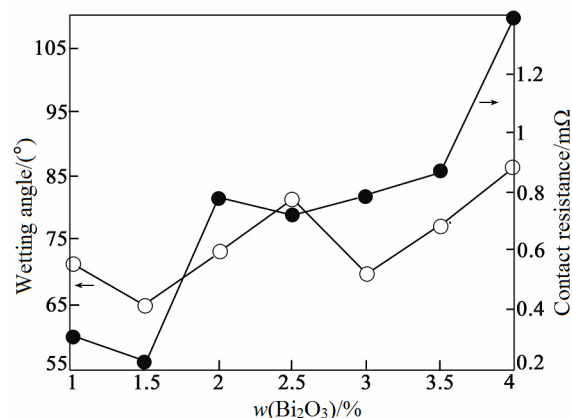


图 6 触头材料润湿角与平均接触电阻对比图

Fig.6 Comparison diagram between contact material wetting angles vs the average contact resistance

由图6和表2数据可知, 无添加剂时接触电阻为 $0.54 \text{ m}\Omega$, 接触电阻随 AgSnO_2 触头材料中 Bi_2O_3 含量的增加, 呈现出波动增大的变化趋势。对比发现润湿角与平均接触电阻变化趋势基本吻合。当 Bi_2O_3 含量为 1.5% 时, AgSnO_2 触头材料的润湿角为 64.9° , 接触电阻主要保持在 $0.1\sim 0.3 \text{ m}\Omega$ 之间, 平均接触电阻保持在 $0.23 \text{ m}\Omega$ 左右, 此时接触电阻数值较小且稳定性极好, 明显优于其他配比的 AgSnO_2 触头材料。根据上述结果分析可知, 添加适量的 Bi_2O_3 ($\approx 1.5\%$) 可以改善 AgSnO_2 触头材料的润湿性, 进而达到降低接触电阻的目的。触头材料的润湿角较小时, 接触电阻数值的主要变化范围较低, 稳定性也更好。

2.3.2 燃弧能量

在设定的条件下对各触头材料进行 25000 次电接触实验, 平均燃弧能量及其变化范围结果列于表2。典型的 3[#]和 8[#]试样燃弧能量的测定结果如图7所示。

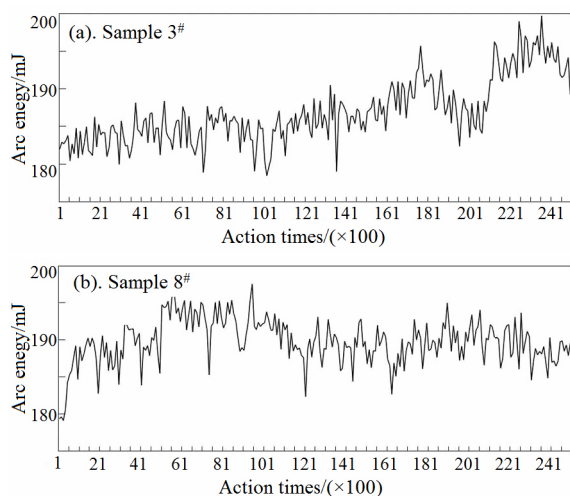


图7 3[#]和 8[#]试样燃弧能量试验结果

Fig.7 Arc energy of sample 3[#] and 8[#]

结合润湿性实验, 绘制出燃弧能量与润湿角对比图, 如图8所示。

由图8曲线和表2数据可见, 燃弧能量的变化规律与润湿性的变化规律基本吻合。添加适量的 Bi_2O_3 ($\approx 1.5\%$) 可以减少 AgSnO_2 触头材料的燃弧能量。随着 Bi_2O_3 含量的继续增加燃弧能量反而呈现波动增大的变化趋势。综合分析可知, 当 Bi_2O_3 含量为 1.5% 时, 燃弧能量主要保持在 $180\sim 190 \text{ mJ}$ 之间, 平均燃弧能量保持在 187 mJ 左右, 且燃弧能量最小。

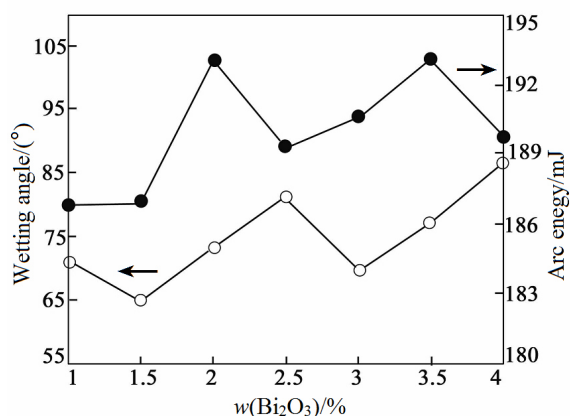


图8 触头材料润湿角与平均燃弧能量对比图

Fig.8 Comparison diagram between contact material wetting angles and the average arc energy

3 结论

1) 添加 Bi_2O_3 可以使 AgSnO_2 触头材料的物理性能得到明显的改善。随着 Bi_2O_3 含量的增加, 润湿性和电导率呈现出波动增大的变化规律, 且润湿角较小时电导率相对较大。 AgSnO_2 触头材料的密度随添加剂含量的增加整体呈现出上升的趋势。

2) 通过添加 Bi_2O_3 改善 AgSnO_2 触头材料的润湿性, 进而改善其电接触性能, 且触头材料的电接触性能与润湿性的变化趋势相同。

3) 当 Bi_2O_3 含量在 1.5% 时, AgSnO_2 触头材料的润湿角为 64.9° , 密度为 9.22 g/cm^3 , 电导率为 56.02% IACS, 接触电阻为 $0.23 \text{ m}\Omega$, 燃弧能量为 187 mJ , 此时 AgSnO_2 触头材料的整体性能最佳。

参考文献:

- [1] 王松, 陈永泰, 杨有才, 等. AgSnO_2 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 AgSnO_2 electrical contact material[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 102-107.
- [2] WANG J, ZHOU X, LIU L, et al. Microstructure and properties of Ag/SnO_2 coatings prepared by cold spraying[J]. Surface & coatings technology, 2013, 236(24): 224-229.
- [3] 刘松涛, 王俊勃, 杨敏鸽, 等. 低银纳米掺杂 Ag/SnO_2 触头材料的制备及性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(3): 59-63.

- LIU S T, WANG B J, YANG M G, et al. Preparation and properties of nano-doped Ag/SnO₂ contact material with lower silver content[J]. Ordnance material science and engineering, 2015, 38(3): 59-63.
- [4] 陈宏燕, 谢明, 王锦. 银氧化锡电触头材料研究现状及发展趋势[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 77-81.
CHEN H Y, XIE M, WANG J. The advances and developmental trend of Ag/SnO₂ electrical contact materials[J]. Precious metals, 2011, 32(2): 77-81.
- [5] 甘卫平, 李晶. 高能球磨及掺杂对 AgSnO₂ 触头材料性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(5): 295-299.
GAN W P, LI J. Effects of high energy ball milling and dopant on AgSnO₂ contact material's properties[J]. Materials science and engineering of power metallurgy, 2006, 11(5): 295-299.
- [6] 任龙霞, 吴为麟. 虚拟仪器在低压电弧故障断路器研制中的应用[J]. 电力系统保护与控制, 2011, 39(5): 134-138.
REN L X, WU W L. Application of labview in the development of arc fault circuit interrupters[J]. Power system protection and control, 2011, 39(5): 134-138.
- [7] 王海涛, 王景芹, 朱艳彩. Bi 对 AgSnO₂ 触头材料接触电阻的影响[J]. 电工技术学报, 2014, 29(5): 265-270.
WANG H T, WANG J Q, ZHU Y C. Influence of Bi to AgSnO₂ material's contact resistance[J]. Transactions of China electrotechnical society, 2014, 29(5): 265-270.
- [8] 付翀, 姜凤阳, 王俊勃, 等. Fe 掺杂对纳米 Ag-SnO₂ 电接触合金润湿性及电性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(4): 362-366.
- FU C, JIANG F Y, WANG J B, et al. Effect of Fe doping on wettability and properties of Ag-SnO₂ electrical contact alloys[J]. Materials science and engineering of power metallurgy, 2010, 15(4): 362-366.
- [9] 于朝清, 刘雪梅, 任小梅, 等. AgSnO₂ 电触头材料制造技术的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 93-99.
YU C Q, LIU X M, REN X M, et al. The research progress of AgSnO₂ electrical contact materials manufacturing technology[J]. Precious metals, 2014, 35(S1): 93-99.
- [10] 李靖, 黄锡文, 叶凡. 低压交流阻性负载条件下 AgSnO₂ 触头材料抗电弧侵蚀性能研究[J]. 电工材料, 2011(4): 3-9.
LI J, HUANG X W, YE F. Researches on arc erosion resistance properties of AgSnO₂ contact materials under low voltage AC and resistive load[J]. Electrical engineering materials, 2011(4): 3-9.
- [11] 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): 3-9.
LIU H, WANG Y X, TAN X Z, et al. Effect of different additives on electrical performance of AgSnO₂(12) contact material[J]. Electrical engineering materials, 2013(1): 3-9.
- [12] WANG H T, WANG J Q, DU J, et al. Influence of rare earth on the wetting ability of AgSnO₂ contact material[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(8): 1846-1849.

本刊声明

凡本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录, 并供本刊授权和合作媒体使用, 本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿, 即视为同意将文章编入以上数据库。

投稿文稿需通过所在单位保密审查, 相关手续由作者自行办理。本刊不承担技术秘密被公开的责任。

《贵金属》编辑部

2016 年 11 月