

内氧化型 AgCuONiO 电接触材料的组织与性能研究

张国全, 巫小飞*, 王剑平, 赵 君, 姚 亮, 王海燕, 范永亮, 卢建民
(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: 采用连铸法制备 AgCu₄Ni_{0.5} 合金铸坯, 轧制加工后进行内氧化处理, 利用光学显微镜、扫描电镜、电子拉力试验机等手段分析材料内氧化前后的组织及性能。结果表明, AgCu₄Ni_{0.5} 合金在大气条件下经 700℃/8 h 的内氧化处理后, 合金中的 Cu、Ni 完全被氧化并均匀分布在基体中, 内氧化后材料的导电性能、硬度、抗拉强度都得到了提高; 软化温度由 260℃ 提高到 420℃, 热稳定性明显提高。

关键词: AgCuNi; 电接触材料; 内氧化; 显微组织; 性能

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)02-0030-05

Study on the Microstructure and Properties of Internal Oxidation AgCuONiO Electrical Contact Materials

ZHANG Guoquan, WU Xiaofei*, WANG Jianping, ZHAO Jun,
YAO Liang, WANG Haiyan, FAN Yongliang, LU Jianmin

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: AgCu₄Ni_{0.5} alloy slabs were made by using the continuous casting method. After rolling, they were processed by internal oxidation. The microstructure and performance were evaluated by optical microscopy, scanning electron microscopy and electronic tensile testing. The results showed that Cu and Ni in the AgCu₄Ni_{0.5} alloy had been completely oxidized and were distributed uniformly in the matrix after internal oxidation at 700℃ for 8 hours under atmospheric conditions. The conductivity, hardness and tensile strength were improved. Softening temperature rose from 260℃ to 420℃ and the thermal stability was significantly increased.

Key words: AgCuNi; electrical contact materials; internal oxidation; microstructure; performance

银金属氧化物(AgMeO)材料具有接触电阻低、抗熔焊能力强、耐磨损性能良好、抗电侵蚀能力强等特点, 广泛应用于接触器、继电器、电器开关、仪器、仪表等接触元件中, 主要承担接通、断开电路及负载电流的作用^[1-6]。在银金属氧化物电接触材料中 AgCdO 电接触材料由于具有较好的耐电磨损性、抗熔焊性和导电性, 曾广泛应用于各种轻重负荷的低压电器、家用电器、汽车电器、航空航天电器仪表中。但 AgCdO 材料制造和使用过程中不可

避免地产生“镉毒”, 已日益受到人们的关注^[7]。从 2011 年起欧美、日本等发达国家已明确禁止在家用电器和汽车电器上使用该材料。近年来, 银基电接触材料研究开发的一个重要内容是研制能替代 AgCdO 的新材料。

内氧化型 AgCuONiO 电接触材料由 AgCu₄Ni_{0.5} 合金经内氧化处理后制备而成。合金中 CuO、NiO 氧化相弥散分布于基体相中, 制约合金晶粒在内氧化过程中晶粒生长, 提高了银基体材料的抗拉强度

收稿日期: 2017-02-06

第一作者: 张国全, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: zhanggq@ipm.com.cn

*通讯作者: 巫小飞, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: wxf@ipm.com.cn

和抗软化性能^[8-9]；同时，氧化相显著提高合金材料的耐电蚀、抗熔焊、耐磨损性能，且该材料中不含有毒元素。用合金内氧化法制备的 AgCuONiO 材料致密性好、氧化物质点细小、耐电弧腐蚀、电寿命长，并且该工艺相对简单、成本费用低、触头性能优良^[10-11]。该材料用于替代 AgCdO，在精密电子器件领域有着广泛的应用前景。

内氧化法是首先把组分按配比熔炼成合金，然后经轧制，最后进行内氧化处理，成品成型^[12]。起关键作用的是材料的制造工艺，内氧化处理工艺直接影响氧化物的数量和形貌，电触头材料的性能在很大程度上取决于内氧化处理工艺参数的选择。本文将 AgCu₄Ni_{0.5} 合金在大气气氛下进行内氧化处理，使合金中的 Cu、Ni 充分氧化，用金相显微镜、扫描电镜、电子拉力试验机等分析测试手段，对 AgCuONiO 材料的组织结构及性能进行分析，以期对内氧化型 AgCuNi 合金材料的生产提供借鉴^[13]。

1 实验

本实验所采用原材料 Ag、Cu、Ni 纯度(质量分数，下同)均大于 99.95%，将原料按 Cu(4%)、

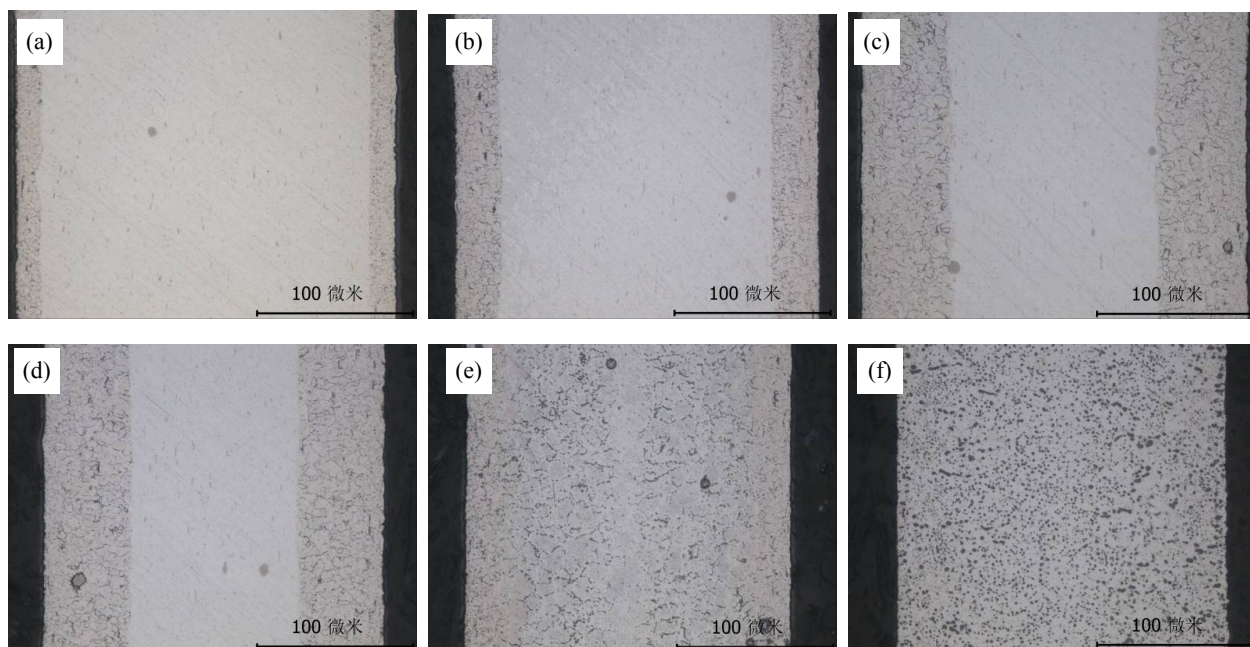
Ni(0.5%)、Ag(余量)成分配料，用 RMT100 型水平连铸机(英国劳同美德公司)在氮气保护下进行连铸。取合金成分和金相组织均较均匀的板坯，按道次变形量小于 50%的加工量，轧制成厚度 0.5~0.8 mm 的 AgCu₄Ni_{0.5} 合金板材。在箱式电阻炉中空气气氛下于不同温度保温 8 h，冷却方式为空冷，进行内氧化处理。

用 4XC 型金相显微镜、岛津 S-3400 型扫描电子显微镜观察合金内氧化前后的显微组织。用岛津 HWV-FA2 型数字显微硬度仪测定合金的显微硬度，试验载荷为 1.961 N (0.2 kg)，保压时间为 10 s，每个试样测量 5 次后取平均值。用 AG-IC10KV 型电子拉力试验机对试样进行拉伸试验，获得样品的抗拉强度值和延伸率值。用 FD101 型金属导电率测试仪测量样品的导电率，测量精度为±0.1%IACS。

2 结果与讨论

2.1 AgCu₄Ni_{0.5} 的组织结构

图 1 所示为 AgCu₄Ni_{0.5} 合金在 800℃时经不同时间保温氧化后的横截面金相照片。



(a). 1 h; (b). 2 h; (c). 3 h; (d). 5 h; (e). 9 h; (f). 10 h

图 1 AgCu₄Ni_{0.5} 合金 800℃经不同时间保温氧化后的横截面光学金相照片

Fig.1 Cross-sectional OM images of AgCu₄Ni_{0.5} alloy oxidized in air at 800℃ for different time

由图 1 可见，经 1 h 后可以观察到氧化层开始形成并均匀覆盖合金表面，表明合金发生了内氧化。

内氧化发生后，原位生成的 CuO 以及 NiO 颗粒均匀分布于 Ag 基体中。随着保温时间的增加，合金

氧化层厚度逐渐增加。经 10 h 保温后,合金试样被完全内氧化。通过对氧化层深度的测量,氧化层的深度与氧化时间基本成抛物线关系,如图 2 所示,与文献[13]关于 AgCuONiO 电接触材料热力学分析的氧化动力学曲线所表现出来的氧化规律一致。

基于前述实验,将温度降低至 700℃,保温 8 h 进行内氧化实验,图 3 为 AgCu₄Ni_{0.5} 合金内氧化前后的金相照片。由图 3(a)与(b)的对比可知,内氧化后 AgCu₄Ni_{0.5} 合金中生成大量弥散分布的氧化物颗粒。氧化物颗粒的形状为近球形,没有发现氧化颗粒的异常长大,说明 700℃/8 h 的内氧化工艺参数对制备 AgCuONiO 材料是合理的。

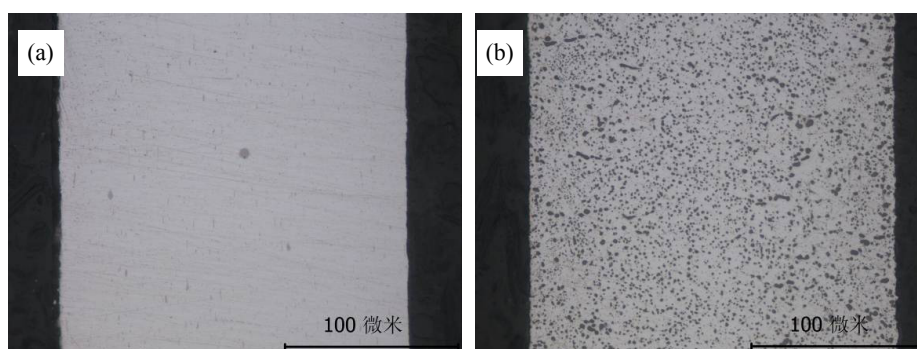


图 3 经 700℃/8 h 内氧化前(a)后(b)AgCu₄Ni_{0.5} 合金的金相照片

Fig.3 OM images of AgCu₄Ni_{0.5} before (a) and after (b) oxidized in air at 700℃ for 8 hours

由前述实验结果可见,经过高温内氧化反应后,Cu、Ni 元素从 Ag 基体中脱溶析出,氧化物颗粒的形核数量增大,原始颗粒边界消失,显微组织进一步得到细化。对 Cu、Ni 元素含量较少的 AgCu₄Ni_{0.5} 合金,发生内氧化反应后,得到均匀分布的颗粒状氧化物增强 Ag 基复合材料。

图 4 为 AgCuNi 合金片材发生内氧化时原位生成氧化颗粒的显微组织照片。在图 4 中可以看到细小球状的氧化物颗粒,从合金片材外部到内部,氧化物颗粒的数量逐渐减少。这是由于 Cu、Ni 原子在 Ag 基体中的扩散系数较小,只能进行短程扩散,因此,内氧化过程主要依赖 O 原子在 Ag 基体中的扩散。在内氧化制备 AgCuONiO 复合材料的过程中,氧化物在 Ag 基体中呈弥散分布,这样形成的增强体具有良好的热力学稳定性,可以避免在随后加热过程中的溶解和长大。由于氧化物颗粒是原位生成的,与基体之间是共格或半共格关系,界面没有受到污染,所以氧化物颗粒与基体的结合良好。

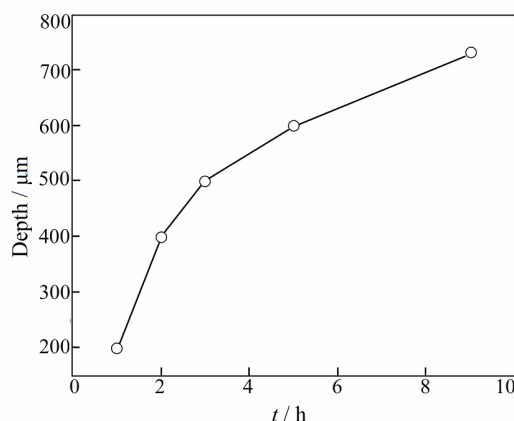


图 2 不同内氧化时间的氧化层深度(800℃)

Fig.2 The depths of oxidation layers with different internal oxidation time (800℃)

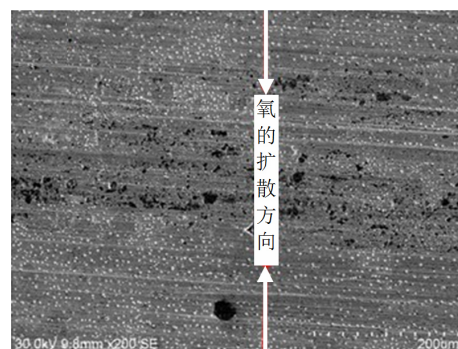


图 4 AgCuNi 合金(700℃/8 h)内氧化时原位生成氧化颗粒

Fig.4 In situ formation of oxide particles of AgCuNi alloy after internal oxidation at 700℃ for 8 hours

2.2 内氧化前后的材料性能对比

固定内氧化时间为 8 h,经不同温度内氧化后 AgCu₄Ni_{0.5} 合金材料的性能如表 1 所列。

由表 1 可见,随着温度升高,内氧化后材料的导电率(Conductivity)、硬度(Hv_{0.2})和抗拉强度(R_m)

表 1 不同内氧化温度保温 8 h 后的 AgCu₄Ni_{0.5} 合金性能Tab.1 Properties of AgCu₄Ni_{0.5} alloy after internal oxidation at different temperatures for 8 hours

T	Conductivity/%IACS	Hv _{0.2}	R_m /MPa	δ /%
未处理	86.3	105	358	11.8
600℃	88.7	113	367	9.6
700℃	90.5	112	371	8.3
800℃	91.3	120	385	7.0
850℃	91.5	121	387	6.8

提高, 延伸率(δ)降低。随着 AgCuNi 合金内氧化的进行, Cu、Ni 元素从基体固溶体中脱溶出来形成氧化物, 与基底保持共格或半共格关系, 基体中晶格畸变得以缓解, 对电子的散射作用降低, 材料的导电率有所提高。同时, 由于铜基体中析出了细小弥散的氧化物颗粒, 不仅抵消了脱溶析出造成的硬度损失, 而且明显提高了材料的硬度。

原子扩散以及界面化学反应都是热激活过程。随着内氧化温度的提高, Cu、Ni 和 O 的扩散及化学反应速度均增大, 因而内氧化速度加快。由表 1 可以看出, 内氧化时间不变时, 材料的导电率及硬度随着内氧化温度提高而增加。由于基体中的 Cu、Ni 元素的含量有限, 随着内氧化过程的进行而逐渐消耗, 当基体中的 Cu、Ni 元素趋于耗尽时, 内氧化过程也趋于结束。当内氧化温度超过 800℃以后, 材料的性能基本不发生变化, 表明内氧化基本完成。

弥散强化银基复合材料通过内氧化在银基体内形成大量细小的氧化物粒子, 由于氧化物粒子的弥散强化作用, 大大提高了基体的强度、硬度和高温稳定性^[14]。弥散强化相颗粒的体积含量(f)、半径(r)都会影响材料的屈服强度($\sigma_{0.2}$), 由 Fisher-Hartpry 公式($\sigma_{0.2}=Kf/r$)可知, 在体积含量一定时, 氧化物粒子越细小, 强化效果越好。随着内氧化温度的提高, 内氧化得以充分进行, 增强相弥散分布于基体中, 提高了 AgCuNi 合金的抗拉强度和硬度。

在氩气气氛保护下, 将 AgCu₄Ni_{0.5} 合金与经 800℃/8 h 内氧化所得的 AgCuONiO 材料在不同温度下退火 30 min, 得到材料硬度变化曲线(软化曲线), 如图 5 所示。从图 5 可知, 随着退火温度的升高, AgCu₄Ni_{0.5} 合金的硬度迅速下降, 而 AgCuONiO 材料的硬度下降趋势较为平缓。从曲线还可看出, AgCu₄Ni_{0.5} 合金的软化温度约为 260℃, 远低于 AgCuONiO 材料的软化温度(420℃)。说明经内氧化处理后, AgCu₄Ni_{0.5} 合金的热稳定性明显提高。

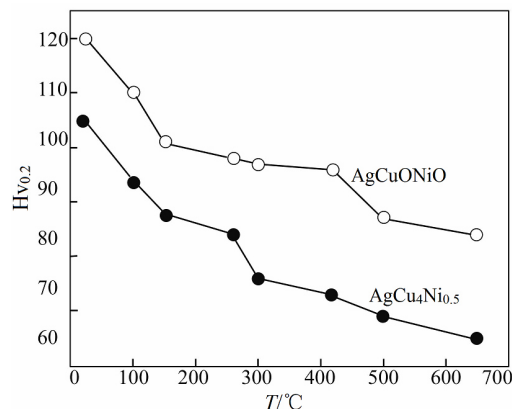


图 5 内氧化前后材料的软化温度曲线

Fig.5 Curves of softening temperature of the materials before and after internal oxidation

3 结论

1) 相同温度下, AgCu₄Ni_{0.5} 合金保温时间越长, 内氧化越充分, 氧化物颗粒越多, 氧化层深度增加, 在空气氛围中 700℃/8 h 是合适的内氧化工艺条件。

2) 内氧化后可得到均匀分布的颗粒状 CuO、NiO 增强 Ag 基复合材料。原位生成的氧化物颗粒与基体之间是共格或半共格关系, 界面没有受到污染, 与基体的结合较好, 得到的 AgCuONiO 材料具有较佳的综合性能。

3) 随着温度的升高, 内氧化程度增加, 材料的导电率、硬度和抗拉强度提高, 延伸率降低。800℃以后内氧化基本完成。AgCu₄Ni_{0.5} 合金内氧化后软化温度由为 260℃提高到 420℃, 热稳定性提高。

参考文献:

- [1] 周允红, 周晓龙, 陶麒麟, 等. AgMeO 电触头材料的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 100-107.
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.
- [2] 周晓龙, 曹建春, 于杰, 等. AgMeO 电触头材料显微组织均匀化的有效手段—累积挤压大变形技术[J]. 电工材料, 2013(1): 20-23.
ZHOU X L, CHAO J C, YU J, et al. Effective means of microstructure homogenization for AgMeO electrical contact materials—cumulative extrusion severe plastic deformation method[J]. Electrical materials, 2013(1): 20-23.

- [3] 于朝清, 秦秀芳, 汪建胜, 等. AgMeO/Cu 合金复合材料的研制[J]. 电工材料, 2009(2): 7-10.
YU C Q, QIN X F, WANG J S, et al. Study of AgMeO/Cu alloy composite material[J]. Electrical materials, 2009(2): 7-10.
- [4] 周晓龙, 曹建春, 陈敬超, 等. 反应合成与大塑性变形制备 AgMeO 电接触材料的组织形貌特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 991-994.
ZHOU X L, CAO J C, CHEN J C, et al. Microstructures of AgMeO electric contact materials by reactive synthesis and severe plastic deformation. [J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(6): 991-994.
- [5] 赵建谷, 陈静. 纳米技术在制备银氧化锡电触头材料中的应用[J]. 机电元件, 2014(2): 39-42.
ZHAO J G, CHEN J. Application of nanotechnology in preparation of silver tin oxide electrical contact material[J]. Electromechanical components, 2014(2): 39-42.
- [6] 王松, 谢明, 柳青, 等. 内氧化法制备银氧化锡电接触材料[J]. 电工材料, 2014(4): 3-6.
WANG S, XIE M, LIU Q, et al. Silver tin oxide electrical contact material fabricated by internal oxidation[J]. Electrical materials, 2014(4): 3-6.
- [7] 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.
YAN X L, CHEN J C, YU J, et al. Application in preparation of AgCuO electrical contact materials by internal oxidation[J]. Electrical materials, 2003(2): 28-31.
- [8] 王新建, 阮文魁, 王杨, 等. 微电机换向器用内氧化法 AgCuONiO 电接触材料的结构及性能研究[J]. 电工材料, 2013(1): 16-19.
WANG X J, RUAN W K, WANG Y, et al. Structure and properties of internal oxidized AgCuONiO electrical contact materials applied to micro-motor commutator[J]. Electrical materials, 2013(1): 16-19.
- [9] 王松, 张国全, 谢明, 等. 内氧化法制备 AgCuONiO 电接触材料的热力学分析及其组织演变[J]. 电工材料, 2014(1): 7-14.
WANG S, ZHANG G Q, XIE M, et al. Thermodynamics analysis and microstructures evolution of AgCuONiO electrical contact materials prepared by internal oxidation [J]. Electrical materials, 2014(1): 7-14.
- [10] 陶麒麟, 周晓龙, 周允红, 等. AgCuO 电触头材料的电接触性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1244-1249.
TAO Q Y, ZHOU X L, ZHOU Y H, et al. Electrical contact properties of AgCuO electrical contact materials [J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(5): 1244-1249.
- [11] 陶麒麟, 周晓龙, 周允红, 等. AgCuO 电触头材料的接触电阻及电弧侵蚀形貌分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(5): 1219-1223.
TAO Q Y, Zhou X L, Zhou Y H, et al. Contact resistance and arc erosion morphology of AgCuO electrical contact material[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(5): 1219-1223.
- [12] 夏承东, 缪仁梁, 万岱, 等. 合金内氧化法 AgCdO(17) 触点材料组织改善研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 9-12.
XIA C D, MIAO R L, WAN D, et al. Improvement in microstructure of AgCdO(17) contact materials prepared by internal oxidation[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(6): 9-12.
- [13] 王新建, 王耀东, 于磊, 等. AgCu₄Ni_{0.3} 合金的内氧化动力学、组织结构和性能的研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(5): 64-68.
WANG X J, WANG Y D, YU L, et al. Oxidation kinetics, structure and properties of AgCu₄Ni_{0.3} alloys[J]. Chinese journal of rare metals, 2010, 34(5): 64-68.
- [14] 马小龙, 余建军, 李永娣, 等. 热处理工艺对 Ag-Mg-Ni 合金内氧化的影响[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 27-30.
MA X L, YU J J, LI Y D, et al. Effect of heat-treatment process on the internal oxidation of Ag-Mg-Ni alloy[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 27-30.