

AgCuO电触头材料的接触电阻及电弧侵蚀形貌分析

陶麒麟¹, 周晓龙^{1,2}, 周允红¹, 樊勇军¹, 张浩¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 稀有及有色金属先进材料教育部重点实验室 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用原位反应合成法制备 CuO 含量为 10% 的 AgCuO 电触头材料, 使用接触电阻参数测试仪对试样在不同电流条件下开闭次数与接触电阻的关系进行研究, 并通过扫描电镜对试样的阴/阳极表面微观形貌进行电侵蚀特性分析。结果表明, 低电流条件下 AgCuO 电触头材料的接触电阻基本都是先升高, 然后在某一开闭次数时急剧下降, 最后基本趋于一定值, 且 AgCuO 电触头材料接触电阻会随着试验电流的增加而逐渐降低; 当电流达到 25A 时, AgCuO 电触头材料的接触电阻最低, 且随开闭次数的增加其接触电阻变化不大, 材料的接触电阻表现出极佳的稳定性。电弧侵蚀后的形貌分析发现, 阳极表面呈凹凸状, 并有气孔和裂纹, 而阴极表面呈现浆糊状尖峰结构。

关键词: 银氧化物; 触头材料; 原位反应合成法; 接触电阻

中图分类号: TM572

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1219-05

银金属氧化物(AgMeO)电触头材料因具有优良的开关运行特性而被广泛应用于低压电器中。最早开发应用的是银氧化镉(AgCdO)材料, 由于含有毒金属 Cd, 对人体和环境造成不可避免的污染问题; 同时对电器的微型化、长寿命和不断提高的工作可靠性要求, 使得替代 AgCdO 的银金属氧化物电触头材料成为研究的热点。目前开发的替代 AgCdO 的银金属氧化物电触头材料主要有: AgSnO₂、AgZnO、AgIn₂O₃、AgY₂O₃、AgCeO₂、AgSiO₂、AgCr₂O₃、AgNiO、AgCuO 等。

其中, AgSnO₂ 由于其优良的抗电弧侵蚀性、抗熔焊性、耐磨损等特点被认为是较好的替代材料, 从而成为研究的热点^[1-3]。但研究发现, AgSnO₂ 触头材料在实际应用中仍存在着以下问题: (1) SnO₂ 与 Ag 基体的润湿性较差, 在熔池表面易产生富集现象, 导致 AgSnO₂ 触头材料在电弧的作用下温升较大, 严重影响其寿命;

(2) AgSnO₂ 材料的硬度高, 塑性较差, 对其进行轧制、挤压、拉拔等加工较为困难^[4-7]。针对 AgSnO₂ 材料使用中的问题, 研究人员一方面尝试从成分、制备工艺、表面改性、组织纳米化等多方面对其进行改进, 一方面不断研发新型电触头材料, 此时 AgCuO 电触头材料开始受到关注。

银氧化物(AgCuO)作为一种新型环保的电触头材料, 其抗熔焊性高, 电阻率($\leq 2.18 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)明显低于同

质量分数的 AgSnO₂($\leq 2.40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)电触头材料。由于氧化铜具有稳定性高、与银基体界面结合好、价格低廉、原材料丰富等特点, 使得 AgCuO 电触头材料得到重视。前期研究发现, 采用原位反应合成法制备的 AgCuO 电触头材料, 具有增强相颗粒细小、界面洁净、热稳定性好、与基体相容性好等优点, 使得原位反应合成法制备的 AgCuO 电触头材料的加工性能、导电性能和抗熔焊性能得到改善和提高^[8,9]。但对 AgCuO 材料的电接触性能及其电弧侵蚀特性的研究未见报道, 因此, 本实验拟以原位反应合成制备的 CuO 含量为 10% 的 AgCuO 电触头材料为研究对象, 考察在不同低压直流条件下, 开闭次数与 AgCuO 接触电阻之间的关系及其表面形貌的影响。

1 实验

AgCuO 材料采用原位反应合成法制备。将银粉(纯度 $\geq 99.5\%$, 粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$)、铜粉(纯度 $\geq 99.9\%$, 粒度 $\leq 50 \mu\text{m}$)和氧化剂, 按所得材料中 CuO 含量为 10% 的比例, 用行星式球磨机(型号: QM-ISP2)进行混料, 然后将混合料装入 $\Phi 30 \text{ mm}$ 的钢模中, 在压力机(型号: QYL100)上以 400 MPa 的压力保压 2 min, 脱模后制得素坯, 再将素坯放入原位反应合成真空烧结炉中(型号: YSI-65-1350)进行固相烧结。烧结工艺为: 加热至

收稿日期: 2014-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(51361016); 稀有及有色金属先进材料教育部重点实验室开放基金(ZDS2010014B); 昆明理工大学人才培养基金

作者简介: 陶麒麟, 男, 1990 年生, 硕士, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65334185, E-mail: 15216171823@163.com

850 °C, 保温 3 h, 后炉冷。再将烧结后的 AgCuO 电触头材料挤压、拉拔成 $\Phi 3$ mm 的线材, 最后用冷墩复合触点机(型号: YFC-16)制备得到铆钉状 AgCuO 电触头样品。

实验选取 4 对采用原位反应合成法制备的 AgCuO/Cu 复合触点, 外形尺寸为 $\Phi 3.0$ mm \times 0.8R mm + $\Phi 1.5$ mm \times 1.6 mm (圆点), $\Phi 3.0$ mm \times 0.8R mm + $\Phi 1.5$ mm \times 1.5 mm (平点) 进行研究; 采用接触电阻仪(JF-04B, 昆明贵金属研究所), 在电压为 18 V、闭合力为 0.8 N, 开断频率为 1 Hz (接通、断开时间均为 1 s), 触点间距为 1.3 mm 的试验环境下, 进行 5000 次分断闭合试验, 并对每对复合触点在电流条件分别为 10、15、20、25 A 的低压直流负载电路下的接触电阻进行测试, 每种电流条件下各做 8 次试验, 将试验结果进行平均。采用扫描电镜(SEM, 型号: PHILIPS XL30ESEM-TMP)对触点材料电侵蚀后的形貌进行观察与分析; 采用能谱仪(EDS, 型号: EDAX-PHOENIX)对触点材料电侵蚀后的成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 AgCuO 材料开闭次数与接触电阻的关系分析

AgCuO 电触头材料在不同电流条件下接触电阻与开闭次数的关系如图 1 所示。实验中不同电流条件下, 原位反应合成法制备的 AgCuO 电触头材料的接触电阻随着电流的增加而降低, 接触电阻的波动性也逐渐减小; 而蒙建洲等^[10]通过对不同等级电流条件下粉末冶金法制备的 AgSnO₂ 电接触特性研究后发现, AgSnO₂ 接触电阻随着电流的增加而升高; 这说明原位反应合成 AgCuO 电触头材料比粉末冶金制备的 AgSnO₂ 具有更好的电接触特性。

而且, 由图 1 还可看出, 原位反应合成 AgCuO 电触头材料在同一电流、不同开闭次数试验条件下, 其

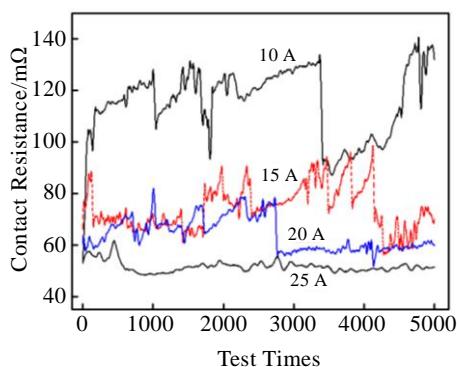


图 1 不同电流条件下开闭次数与 AgCuO 材料接触电阻的关系

Fig.1 Relationship between the test times and the contact resistance under different current conditions

接触电阻变化不尽相同:

1) 电流为 10 A 时, 接触电阻随着开闭次数的增加呈大幅波动上升的趋势, 随后在开闭次数达 3410 次时突然大幅下降, 最后又呈现上升趋势。

2) 电流为 15 和 20 A 时, 起初的接触电阻较为接近, 并随着开闭次数的增加而增加, 但波动幅度均小于电流为 10 A 时波动的幅度。当开闭次数分别达到 2750 和 4275 次时, 两者都出现了接触电阻突然下降的情况, 而后电流为 15 A 的接触电阻缓慢上升, 电流为 20 A 的接触电阻则趋向平稳, 在 53 mΩ 附近波动。

3) 电流为 25 A 的接触电阻始终基本保持稳定趋势。

分析上述不同电流条件下接触电阻的变化规律的原因如下:

低电流条件下, 接触电阻波动较大。这是由于在电弧作用下, 触头表面接触斑点发生熔化和凝固现象, 每次接触时, 接触斑点的面积和位置均发生变化, 使得触点材料熔化凝固过程具有反复性、接触斑点位置不确定性, 导致接触电阻的波动性较大。

接触电阻包括收缩电阻和膜电阻两部分, 收缩电阻和膜电阻的大小共同决定了接触电阻的大小^[11]。开始接触电阻随开闭次数增加而增加, 一方面是由于多次电弧作用下, 部分 CuO 发生分解, 生成更为稳定的 Cu₂O, 而 Cu₂O 导电性较弱, 在触头表面形成氧化膜, 导致产生了较大的膜电阻; 另一方面是 Ag 基触点硬度低, 抗变形能力差, 经电弧烧蚀后触点表面易发生变形, 引起收缩电阻增加。当开闭次数达到一定次数时, 接触电阻急剧下降, 说明多次试验后, 触点表面的氧化膜被机械力破坏, 导致接触电阻下降^[12,13]。

电流为 10 A 时, 接触电阻在急剧下降后又出现上升的趋势。这是由于在一定开闭次数后, 触头表面温度会升高, 氧化膜的再次生长、变厚, 使膜电阻再次增大^[14]。值得指出的是, 还有研究认为接触电阻升高有可能受到了弧后第二相分布的影响^[15]。但尚不明确弧后第二相分布与接触电阻升高有联系, 这可能成为 AgCuO 电触头材料后续研究的一个重要方向。

电流为 25 A 时, 接触电阻基本趋于一定值, 变化不大的原因在于: 接触电阻产生的焦耳热是触头局部区域的温度上升的主要因素, 大多数材料随着温度升高电阻率会增大, 但对于表面有氧化膜的材料, 温度升高材料的变形抗力下降, 会使表面的实际接触面积增大, 同时温度升高引起热膨胀, 加剧触头表面膜的破坏, 产生更多导电斑点, 导致接触电阻下降。

2.2 AgCuO 材料电弧侵蚀后形貌分析

AgCuO 材料电侵蚀后的阳极触点和阴极触点的 SEM 照片如图 2、图 3、图 4 和图 5 所示。

从电侵蚀后阳极触点形貌(图 2 和图 4)可看出,触点表面呈凹凸状,图 4 中还可以看到阳极触点表面有气孔和裂纹产生。由于触头在开闭过程中表面熔化的会产生液态喷溅并形成液桥,触头分离后液桥折断,使得触点表面呈现凹凸不平现象;熔融金属凝固过程中,由于银对氧的溶解度在液态时比固态大得多(液态时 3000×10^{-6} , 固态时 80×10^{-6}), 空气中的 O_2 以及 CuO 分解时产生的 O_2 迅速溶于液态银。当触头断开时,液态 Ag 冷却速度较大,熔池中的氧存在较大的气体过饱和度,进而产生气泡向外逸出,导致触头表面产生缩孔^[16];裂纹的产生则是由于 Ag 与 CuO 的热膨胀系数不同。在电弧热量的作用下,各相应变大小不同,导致不同相产生相对滑动,而且由于弧根处能量较高,导电斑点受热膨胀,触头断开后,电弧熄灭,导电斑点遇冷收缩,材料反复受到拉、压应力的作用导致裂纹产生。

从电侵蚀后阴极触点形貌(图 3 和图 5)可看出,阴极触点表面有高低起伏的凹坑。从图 5b 中可以清晰地看到阴极触表面形成浆糊状尖峰,说明在多次电弧作用下,表面金属由固态转为液态,熔融金属发生流动,在触头断开时,冷却速度较快,熔融区域的液态金属来不及铺展就已经凝固,形成高低不平的形貌特征。在图 5b 中发现电侵蚀后触头表面上形成了网状的结

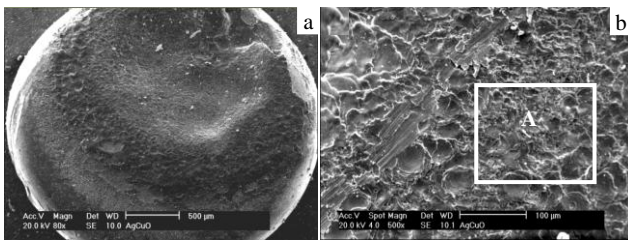


图 2 10 A 电流条件下 5000 次试验后阳极触点形貌

Fig.2 SEM images of the anode after 5000 test times under 10 A current conditions

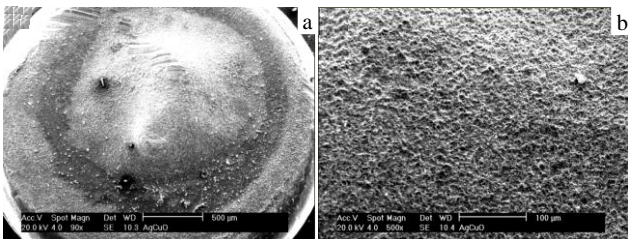


图 3 10 A 电流条件下 5000 次试验后阴极触点形貌

Fig.3 SEM images of the cathode after 5000 test times under 10 A current conditions

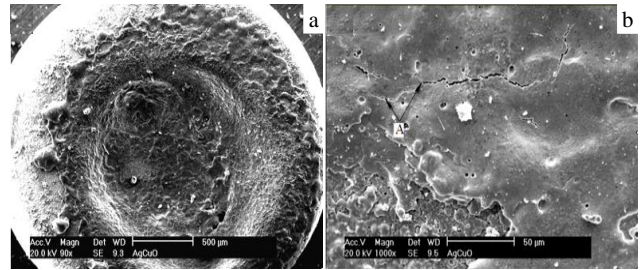


图 4 15 A 电流条件下 5000 次试验后阳极触点形貌

Fig.4 SEM images of the anode after 5000 test times under 15 A current conditions

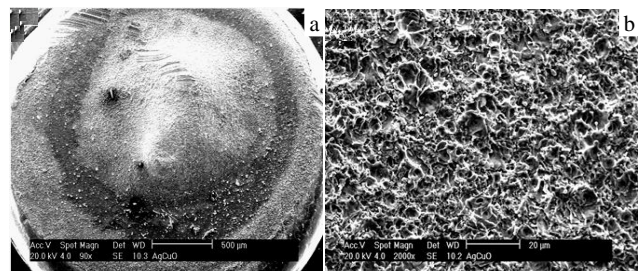


图 5 15 A 电流条件下 5000 次试验后阴极触点形貌

Fig.5 SEM images of the cathode after 5000 test times under 15 A current conditions

构,表明除了阳极触头发生了溅射外,阴/阳极触头之间还可能存在着液桥的断裂以及烧蚀产物的附着等现象。

对比图 2 和图 3 后发现,阳极触头材料产生喷溅和转移,而阴极的侵蚀对比阳极的侵蚀并不是很明显。根据 Dupre 方程可知^[17],接触角越小,固/液界面粘度越大。Cu₂O 的接触角较其他元素小得多(不同元素接触角如表 1 所示),电弧作用下,触点表面温度升高,CuO 发生分解形成的 Cu₂O 颗粒,提高了基体 Ag 熔池粘度,而悬浮在熔池体系中的 Cu₂O 晶粒对熔融态 Ag 的流动产生较大的阻力,进而减少了熔池中材料的溅射。通过对图 2b 中 A 区的能谱分析,发现电弧作用下 CuO 的确分解形成 Cu₂O(如图 6 所示)。由图 6 看出,电弧侵蚀后的阳极主要由 Ag、Cu、O 组成,且 Cu 与 O 的原子比接近 2:1,说明在图 2 中 A 区的氧化物主要是 Cu₂O。

对比图 2a 和图 3a 可看出,阳极和阴极触头材料表面有明显的凹陷和凸起,且吻合度较高,这进一步说明电接触过程中接触面是一种熔融状态。

表 1 几种金属氧化物与液态 Ag 的接触角
Table1 Contact angle of the metal oxides with the liquid Ag^[18-20]

Oxide	Cu ₂ O	GeO ₂	CuO	CdO	SnO ₂	ZnO
Contact angle/(°)	22	35	54	82	90	92

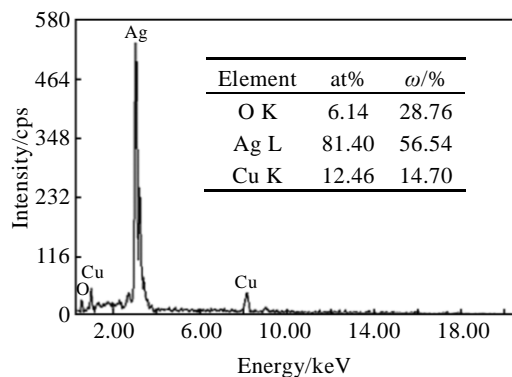


图 6 电弧侵蚀后阳极表面 (图 2b 中 A 区) 的能谱分析
Fig.6 EDS spectrum of the anode surface after arc erosion
(A district in Fig.2b)

3 结 论

1) 低电流条件下 AgCuO 电触头材料的接触电阻随开闭次数的增加基本都是先升高, 然后在某一开闭次数时急剧下降, 最后基本趋于一定值; AgCuO 电触头材料接触电阻随着试验电流的增加逐渐降低。

2) 当电流为 25 A 时, AgCuO 电触头材料的接触电阻最低, 且随开闭次数的增加其接触电阻变化不大, 材料的接触电阻表现出极佳的稳定性。

3) AgCuO 材料电侵蚀后, 阳极触点表面呈凹凸状, 并有气孔和裂纹产生。阴极触点表面呈浆糊状尖峰结构。

参考文献 References

- [1] Zhou Zhaofeng(周兆锋), Gan Weiping(甘卫平). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2004, 32: 53
- [2] Nilsson O, Hauner F, Jeannot D. *Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts and the 22nd International Conference on Electrical Contacts*[C]. Seattle: IEEE Conference Publications, 2004: 70
- [3] Qiao Xiuqing(乔秀清), Shen Qianhong(申乾宏), Chen Lesheng(陈乐生) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2013(1): 1
- [4] Wang Song(王松), Chen Yongtai(陈永泰), Yang Youcai(杨有才) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2013, (S1): 102
- [5] Li Jin(李进), Ma Guang(马光), Sun Xiaoliang(孙晓亮) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2011(3): 3
- [6] Guo Fengyi, Wang Guoqiang, Done Na. *Proceedings of the CSEE*[J], 2004, 24(9): 209
- [7] Wang Baozhu(王宝珠), Wang Jingqin(王景琴), Lü Yushen(吕玉申) *et al. Electrical Alloy*(电工合金)[J], 2000(3): 7
- [8] Zhou Xiaolong(周晓龙), Cao Jianchun(曹建春), Chen Jingchao(陈敬超) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2005, 26(3): 25
- [9] Zhou Xiaolong(周晓龙), Chen Jingchao(陈敬超), Cao Jianchun(曹建春) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 814
- [10] Meng Jianzhou(蒙建洲), Wang Lizhong(王立忠), Wang Yixu(王逸虚) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2012(4): 7
- [11] Rong Mingzhe(荣命哲). *Theory of Electrical Contact*(电接触理论)[M]. Beijing: China Machine Press, 2004: 6
- [12] Guo Yongli(郭永利), Li Dongmei(李冬梅), Li Haiyan(李海燕) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2011(3): 10
- [13] Cui Hao(崔浩), Xie Ming(谢明), Yang Youcai(杨有才) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2009(3): 8
- [14] Xu Jun(许军), Li Kun(李坤). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2011(1): 10
- [15] Güler Ö, Evin E. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2009, 209(3): 1286
- [16] Xu Aibin(徐爱斌), Wang Yaping(王亚平), Ding Bingjun(丁秉钧). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2009, 17(2): 156
- [17] Mittal K L, Pizzi A. *Adhesion Promotion Techniques*[M]. New York: Marcel Dekker, 1999: 7
- [18] Meier A M, Chidambaram P R, Edwards G R. *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30(19): 4781
- [19] Jeannot D, Pinard J, Ramoni P *et al. Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A, IEEE Transactions on*[J], 1994, 17(1): 17
- [20] Wang Jiazhen(王家真), Wang Yaping(王亚平), Yang Zhimao(杨志懋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 405

Contact Resistance and Arc Erosion Morphology of AgCuO Electrical Contact Material

Tao Qiyang¹, Zhou Xiaolong^{1,2}, Zhou Yunhong¹, Fan Yongjun¹, Zhang Hao¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Key Laboratory of Rare-Precious and Nonferrous Metal Advanced Materials of Ministry of Education,
Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming 650093, China)

Abstract: Silver copper oxide composites were prepared by the *in-situ* synthesized method. The relationship between the number of tests and the contact resistance under different conditions of DC arc were studied by a contact resistance parameter tester. The sample surface morphology changes were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the contact resistance of AgCuO electrical contact material presents an elevated trend in the early time, then decreases at a certain number of test times and reaches a saturation value at last. In the experiment, the contact resistance of AgCuO electrical contact material decreases as the test current increases. When the current reaches 25 A, the contact resistance of AgCuO electrical contact materials exhibits the lowest value, and with the increase in the number of tests, the contact resistance changes a little, the material exhibits excellent stability in contact resistance. By analyzing the contact morphology features after arc erosion, it is found that there are obvious differences between the anode and the cathode contact surface morphology, the surface of the anode showing a concave convex shape with some cracks and pores and the cathode contact surface showing paste peak.

Key words: AgCuO; contact materials; *in-situ* synthesized method; contact resistance

Corresponding author: Zhou Xiaolong, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65334185, E-mail: kmzxlong@163.com