

# 新型 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头材料的制备及其电气性能的研究

朱艳彩<sup>1</sup>, 王景芹<sup>1</sup>, 安立强<sup>2</sup>, 王海涛<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学 电磁场和电器可靠性省部共建重点实验室, 天津 300130)

(2. 河北建工集团, 河北 石家庄 050051)

**摘要:** 为了改善现有 Ag/SnO<sub>2</sub> 电器触头材料的机械性能和电气使用性能, 制备了以 Ag 为基体、SnO<sub>2</sub> 为增强相、CeO<sub>2</sub> 为添加剂的一种新型 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头材料。首先, 采用液相原位化学法制备了弥散分布的纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 复合粉末, 结合微观分析手段测试, 研究了稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 对 SnO<sub>2</sub> 相成分和微观结构的影响。接着, 采用粉末冶金工艺制备了新型 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头材料, 并对材料的物理和机械性能以及温升、额定接通与分断能力等电气使用性能进行了测试和分析。测试结果表明, 本研究制备的新型 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头材料的电气使用性能优于国内现有的 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头材料。

**关键词:** 液相原位化学法; Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>; 机械性能; 电气性能

中图分类号: TM501<sup>+</sup>.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)08-2011-04

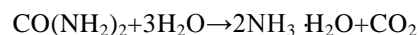
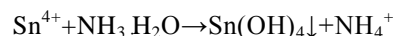
Ag/CdO 电触头材料是研究最深入、应用最广泛的中低压电器用的电触头材料。在高温下, CdO 分解产生有毒的 Cd 蒸气, 威胁人体健康, 污染环境。欧盟议会 RoHS 指令自 2006 年 7 月 1 日后, 限制含有镉元素的电气产品投放欧盟市场。从环境保护和人类健康角度出发, Ag/SnO<sub>2</sub> 是最有可能替代 Ag/CdO 的无毒触头材料。但是, 存在 2 个严重影响 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头性能的关键技术难题<sup>[1,2]</sup>。首先, 在 AC3 工作条件下 Ag/SnO<sub>2</sub> 因具有较高的接触电阻和温升而导致电气使用性能差, 目前国内仍未找到满意的解决方法; 其次, SnO<sub>2</sub> 颗粒大, 硬度高, 使得 AgSnO<sub>2</sub> 材料的塑性和延性差, 加工成型变得异常困难, 大大限制了 AgSnO<sub>2</sub> 电器触头材料的制造和推广应用<sup>[3-8]</sup>。针对目前 AgSnO<sub>2</sub> 电器触头材料存在的关键问题, 本工作拟研制一种新型环保纳米电器触头材料。

本研究预采用廉价的原料, 简单工艺流程, 新颖的液相原位化学法制备添加稀土氧化物的纳米 SnO<sub>2</sub> 复合粉末; 采用粉末冶金工艺研制出纳米 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头材料, 使其机械性能和电气使用性能等方面优于现有的 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料, 达到提高电器产品的工作性能、提高我国电器产品的市场竞争力以及环境保护的目的。

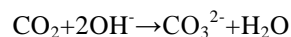
## 1 实验

粉体的制备: 按所需比例称取一定量的氯化锡 (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) 和氯化铈 (CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O), 用乙醇和蒸

馏水溶解, 配成浓度为 0.4 mol/L 的无色透明溶液, 加入分散剂聚乙烯吡咯烷酮, 搅拌均匀, 然后在不断搅拌的情况下加入浓度为 10% 的氨水, 调节 pH 值到 5, 此时溶液为浅白色, 将此溶液放在 70 °C 恒温水箱中进行恒温水浴。配制一定量的浓度为 0.4 mol/L 的尿素 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 然后将尿素 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶液滴到前面配置的溶液中, 生成白色溶胶, 反应如下:



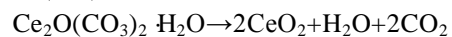
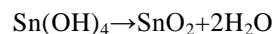
在碱性溶液中,



CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与溶液中的 [Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>3+</sup> 相遇碰撞, 不断发生化学反应, 生成白色沉淀, 反应如下:



将制得的白色溶胶和沉淀静置陈化 12 h, 这时白色沉淀在水中分层, 将上层清液倒出, 过滤。采用表面张力比水小的乙醇洗涤滤饼, 置换出自由水; 用离心分离的方法对沉淀进行分离, 去除杂质离子后, 把沉淀放入真空干燥箱, 于 85 °C 条件下干燥 10 h。将烘干后的前驱物置于箱式电阻炉中, 经 550 °C 煅烧 2 h 后制得均匀分散的氧化锡和稀土氧化物粉体, 反应如下:



收稿日期: 2014-08-26

基金项目: 河北省自然科学基金资助 (E2009000063)

作者简介: 朱艳彩, 女, 1980 年生, 博士, 实验师, 河北工业大学, 天津 300130, E-mail: zhuyancai@hebut.edu.cn

Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 复合材料的制备：将质量比 Ag:SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>=88:12 的混合粉末机械混粉 2 h，采用粉末冶金工艺，将 10 g 混合粉体经 25 t 冷压→500 °C 烧结，保温 2 h→50 t 复压→800 °C 复烧，保温 2 h 制成直径 Φ=20 mm，厚度为 4 mm 的 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 触头材料。

粉体性能表征：研究中，采用 RigakuD/max240 型 X 射线衍射仪 XRD 对粉体试样进行物相分析；利用 Debye-Scherrer 公式对粒径进行估算；采用 TDCLS4800 型扫描电镜观察粉体的微观形貌及 EDS 能谱分析。

材料电性能测试：将所研制的纳米 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头材料加工成型，焊接至某国内企业生产的接触器样品上，依据国家标准 GB14048.4-2010：《低压开关设备和控制设备 第 4-1 部分：接触器和电动机起动器机电式接触器和电动机起动器（含电动机保护器）》要求在“天津市质量监督检验站第十三站”进行温升、额定接通与分断能力（AC3）检测试验<sup>[9,10]</sup>。

温升试验条件如下：通电电流 40 A，通电持续率 100%，环境温度 22 °C，连接导线规格 10 mm<sup>2</sup>/m。用热电偶法测量接线端子和可触及但不能握住部件的温升。

额定接通与分断能力试验条件如下：试验电压 400 V，试验电流 400 A，cosφ 为 0.45，振荡频率为 54.73 kHz，试验工作制 50 次，通电时间 0.05~0.1 s，间隔时间 40 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末的 X-射线衍射 (XRD) 分析及粒径估算

采用 RigakuD/max240 型 X 射线衍射仪 XRD 对粉体试样进行物相分析（Cu 靶，扫描范围 10°~90°），并利用 Debye-Scherrer 公式对粒径进行估算。图 1、图 2 所示为纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末和添加稀土元素 Ce 的纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱。由图 1、图 2 可知，纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末和纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的衍射峰相对应，说明添加元素 Ce 完全进入了 SnO<sub>2</sub> 晶格，形成了 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体。

根据 Debye-Scherrer 公式计算纳米添加稀土元素 Ce 的 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的晶粒平均尺寸。Debye-Scherrer 公式如下所示：

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中，d 为晶粒平均尺寸；k 为 Scherrer 常数（对于半高宽 k = 0.89）；λ 为所用 X 射线的波长（本实验使用 Cu 靶 λ=0.15406 nm）；β 为衍射峰的半高宽；θ 为衍射角。

晶粒的平均尺寸采用相对较强的[110](2θ=26.26°和 26.44°)衍射峰来估算，此时 β 值为 1.37°(0.024 rad)和

1.48°(0.026 rad)，计算得到纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末为 58.72 nm，纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末为 54.14 nm。由此证明，用液相原位化学法制备的 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末达到了纳米级。

### 2.2 纳米 SnO<sub>2</sub> 的 SEM 及 EDS 分析

图 3、图 4 分别为纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末与纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的扫描电镜照片及 EDS 能谱图。由图 3、图 4 可见，纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末的颗粒尺寸不均匀，团聚现象明显，而纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的颗粒尺寸较小，尺寸均匀，有较少的团聚颗粒，纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒更加圆润，有利于增大材料的致密度，提高材料的强度，改善电器触头材料的机械性能。另外，纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末表面仅有 Sn 及少量的 C 和 O 几种元素，而纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末表面成分除含有 Sn 及少量的 C 和 O 元素外，还含有元素 Ce。

### 2.3 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 复合材料电性能测试结果

#### 2.3.1 温升试验

所研制触头和国内外现有触头的温升测量结果如表 1 所示。由表 1 可以看出，本研究制备的 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 触头接线端子的温升介于国外 Ag/SnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触头和国内 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头之间，没有超过国家标准 GB14048.4-2010 中规定的温升极限值。这是因为加入的稀土元素 Ce 与 O 结合生成 CeO<sub>2</sub>，在电弧燃烧初期，CeO<sub>2</sub> 降低了 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头表面的电

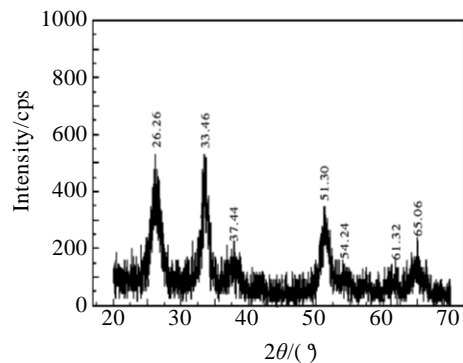


图 1 纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱

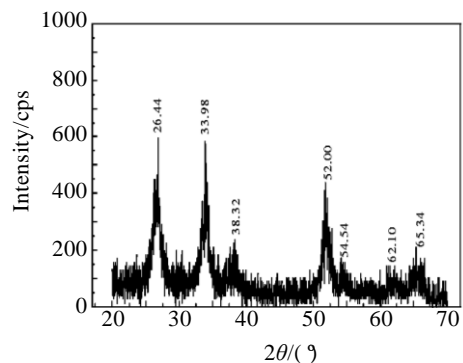


图 2 纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of nano SnO<sub>2</sub> powder

Fig.2 XRD pattern of nano SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> powder

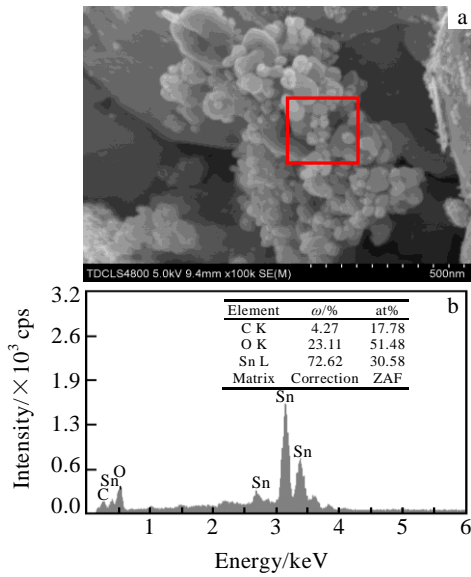


图 3 纳米 SnO<sub>2</sub> 粉末的 SEM 照片及 EDS 能谱图

Fig.3 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of nano SnO<sub>2</sub> powder

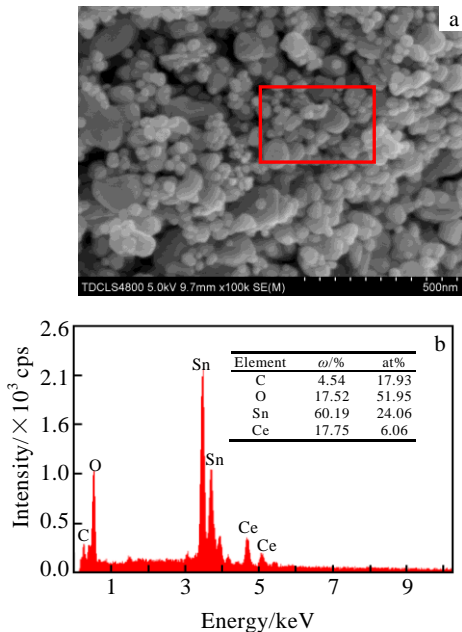


图 4 纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末的 SEM 照片及 EDS 能谱图

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of nano SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> powder

子逸出功, 提高触头表面的电子发射能力, 使阴阳极触头间的电弧稳定, 不急剧增大, 所以触头温升较低。

### 2.3.2 额定接通与分断能力试验

表 2 为所研制触头和国内外现有触头接通和分断能力结果对比。由表 2 可知, 本研究制备的 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 触头和国外 Ag/SnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触头均通过

了试验, 而国内 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头在 49 次通断时发生熔焊。

图 5a、5b 分别为国内 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头和本工作所研

Table 1 Results of temperature rise between new contactor and existing contactors in china and abroad

Measuring parts	Measured highest temperature rise/K			
	This study	Abroad	China	
	Ag/SnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	Ag/SnO <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag/SnO <sub>2</sub>	
Connection Terminal	In A	21.6	18.7	23.6
	In B	25.4	21.9	26.0
	In C	22.2	21.1	22.6
	Out A	20.7	20.2	21.7
	Out B	21.4	23.7	22.6
	Out C	20.1	18.9	21.8
Parts can be touched but can't hold	5.2	5.1	5.3	

表 2 所研制触头和国内外现有触头接通和分断能力结果对比

Table 2 Results of connecting and breaking capability between new contactor and existing contactors in china and abroad

Materials	Capacity of 50 times of make and break
Ag/SnO <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Abroad)	Pass
Ag/SnO <sub>2</sub> (China)	Fusion welding in 49 times
Ag/SnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> (This study)	Pass

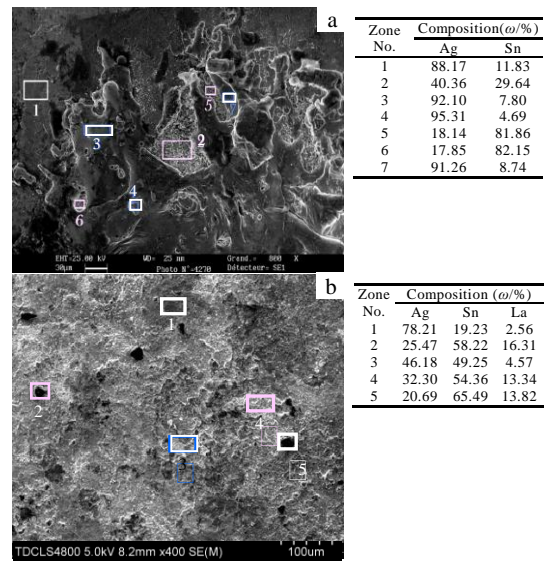


图 5 额定接通和分断能力后的触头表面形貌及 EDS 能谱

Fig.5 SEM images of contactors after connecting and breaking capability test: (a) Ag/SnO<sub>2</sub> contacts in China and (b) Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> contacts in this study

制的 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 触头在额定接通和分断能力试验后的表面形貌及成分。

观察图 5a 可见, 国内 Ag/SnO<sub>2</sub> 触头熔焊表面大部分区域由凸起和凹坑组成, 并分布着近似球形、大小

不一的颗粒,颗粒之间有许多浆糊状尖峰,局部有块状龟裂,抗熔焊性能较差。这是由于在电弧作用下,触头表面大量的银变成熔融银,形成银的熔池,在温度降下来之后,这些熔融的银就在材料的表面形成 Ag 富集区。熔化的银在电弧和机械力的驱动下产生流动和喷溅,造成材料损耗,降低触点材料的电寿命。

观察图 5b 可见,本研究制备的纳米 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 触头表面比较平坦,没有大面积的熔融组织或急冷组织,而且加入的稀土氧化物愈多,触头表面愈加平整,且均匀分布一些微小液滴。这是因为试样在高温电弧烧蚀过程中,稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 不易分解,悬浮在 Ag 熔池表面形成一层保护膜,熔化后的 Ag 液滴没有飞溅出去,而是均匀的向四周平铺。

### 3 结 论

采用液相原位化学法制备了纳米 SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 复合粉末,实现了复合粉末的弥散分布,保证了触头材料的致密性。稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 能够提高纳米 Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 电器触头的抗熔焊性,提高了触头的电气使用性能。

#### 参考文献 References

- [1] Swingler J, Sumption A. *Rare Metals*[J], 2010, 29(3): 248
- [2] Zhang Kunhua(张昆华), Sun Jialin(孙加林), Guan Weiming(管伟明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(10): 1581
- [3] Zhou Xiaolong(周晓龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 991
- [4] Han Fenglin(韩凤麟), Ma Fukang(马福康), Cao Yongjia(曹勇家). *Chinese Material Engineering Dictionary*(中国材料工程大典)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [5] Wang Junbo(王俊勃), Zhang Yan(张燕), Yang Mingge(杨敏鸽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1790
- [6] Ommer M, Klotz U E, Wielage B. *Materials Science and Engineering Technology*[J], 2008, 39: 928
- [7] Fu Chong(付翀). *Transactions of China Electrotechnical Society* (电工技术学报)[J], 2010, 25(5): 44
- [8] Teste P, Klonowski T, Andlauer R *et al. The European Physical Journal Applied Physics*[J], 2008, 41: 251
- [9] Lu Jianguo(陆俭国), Zhang Niankuan(张乃宽), Li Kui(李奎). *Low-voltage Electrical Test and Inspection*(低压电器的试验与检测)[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2007
- [10] GB/T 24273-2009[S]. 2009

## Preparation and Electrical Performance of New Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> Electrical Contact Materials

Zhu Yancai<sup>1</sup>, Wang Jingqin<sup>1</sup>, An Liqiang<sup>2</sup>, Wang Haitao<sup>1</sup>

(1. Province-Ministry Joint Key Laboratory of Electromagnetic Field and Electrical Apparatus Reliability,  
Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2. Hebei Construction Group, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** In order to improve the machinability and electrical performance of Ag/SnO<sub>2</sub> electrical contact materials, a new kind of nano-Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> electrical contact materials was designed with Ag as the matrix, SnO<sub>2</sub> as the wild phase, and CeO<sub>2</sub> as the additive. First, nano-SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> composite powders were prepared by a liquid phase in-situ chemical route. The influence of rare earth oxide CeO<sub>2</sub> on the microstructure and the phase composition of SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> were analyzed by microstructure analysis methods. Then, the new nano-Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> contact materials were prepared by powder metallurgy technology. The physical and mechanical properties, temperature rise, connecting and breaking capability of the contact terminal were tested. The results show that the electrical performances of Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> materials are superior to those of the existing Ag/SnO<sub>2</sub> materials.

**Key words:** liquid phase in-situ chemical route; Ag/SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>; machinability; electrical performance

Corresponding author: Zhu Yancai, Ph. D., Experimentalist, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China, E-mail: zhuyancai@hebut.edu.cn