

原位氧化工艺制备 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 电接触材料研究

吴新合¹, 张玲洁¹, 杨 辉¹, 樊先平¹, 祁更新², 陈 晓², 张宇星²

(1. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(2. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325000)

摘 要: 以 Ag-65SnIn-8 熔炼雾化粉体为原料, 采用原位氧化工艺制备了 $\text{Ag-60SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 中间体粉体, 与雾化纯银粉配比成 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 材料, 通过混粉-等静压-烧结-热压-挤压技术制备 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 带材, 再通过固相复合工艺制备所需要的 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cu/Fe}$ 电接点材料。相对常规氧化工艺制备的 $\text{Ag-60SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 中间体粉体制备的 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cu/Fe}$ 电接点材料, 原位氧化工艺制备的 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cu/Fe}$ 电接点材料电阻率明显降低, 为 $1.99\sim 2.05 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 硬度 HV 可达 $711\sim 945 \text{ MPa}$; 产品应用于 380 V , 65 A , 功率因数 0.7 的电动机负载电路的热保护器中, 电器寿命满足 5000 次分断要求, 替代 AgCdO/Cu/Fe 电接点材料, 实现环保, 无镉化切换。

关键词: 原位氧化工艺; $\text{SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$; 银基电接触材料; 电阻率; 电寿命

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-031-04

由于 AgMeO 系电触头材料具有优良的导电性、耐电弧侵蚀与抗熔焊性, 及较低且稳定的接触电阻等性能, 广泛地应用于各种低压电器^[1]。 AgCdO 材料具有优良的抗电弧侵蚀和抗熔焊性能, 广泛应用于各种低压电器中, 被称为“万能触头材料”^[2,3]。但是 AgCdO 材料中 Cd 有毒, 2003 年欧盟发布了关于电子电气产品的指令^[4]。为了寻找替代 AgCdO 的替代成品, 目前开发出了 AgSnO_2 、 AgNi 与 AgZnO 等环保型触头材料。其中 AgSnO_2 具有在中重负荷下优良的抗电弧侵蚀性能和抗熔焊性能, 以及直流下良好的抗材料转移能力, 被认为最有希望成为 AgCdO 的替代品^[5-7]。但是, AgSnO_2 触头材料存在温升高、小电流抗电弧侵蚀差、加工困难等缺陷, 限制了其更广泛的应用。

目前国内外制备 AgSnO_2 触头材料的方法主要有内氧化法和粉末冶金法^[8-10]。粉末冶金法制备的 AgSnO_2 材料组织均匀、性能稳定, 但材料致密度较差, 硬度低、加工性与耐磨性差。同时, 陶瓷相 SnO_2 与基体金属银的润湿性差, 界面结合强度不高, 使得 AgSnO_2 抗电弧侵蚀能力减弱^[11-13]。

在常规内氧化工艺制备 AgSnO_2 过程中, 当 Sn 含量 (质量分数) 高于 6% 时, 形成的 SnO_2 会阻碍内部 Sn 的氧化, 因此常加入元素 In 来促进氧化。但现有的掺 In 氧化锡银基电接触材料在电寿命服役过程中依然存在界面结合强度弱、接触电阻不稳定、后续挤

压与拉拔工艺出现断丝与开裂、产率低等问题^[14,15]。

为了进一步提高掺 In 氧化锡增强银基电接触材料的性能稳定性与提升 In-doped AgSnO_2 材料的塑性加工性以及电寿命服役能力, 提出采用高能球磨辅助的原位氧化工艺技术制备 $\text{Ag SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 复合材料, 充分利用高能球磨法在机械力的作用下能够促进混合粉体的化学活性、破碎与重组、细化晶粒、产量大和粒径分布均匀等优势。将 AgSnIn 粉体通过高能球磨原位自生制备了 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 中间体粉体, 与银粉配比成 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$, 通过大塑性变形制备了组织细小均匀与性能合格的 $\text{Ag SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 材料。

1 实 验

1.1 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 中间体材料制备

本实验所使用的 Sn 纯度为 99.95%、In 纯度为 99.99%、Ag 纯度为 99.99%, 三者按质量分数配比成 $\text{Ag}(65\sim 70)\text{SnIn}(6\sim 8)$, 将 AgSnIn 熔炼雾化后过 $74 \mu\text{m}$ 的筛。分别采用原位氧化工艺与常规氧化工艺将粉体氧化生成 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 粉体, 随后将氧化生成粉过 $37 \mu\text{m}$ 的筛, 获得成品 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 中间体粉体。

1.2 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 成品材料制备

将 2 种氧化工艺加工的 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 中间体粉体与银粉 ($\sim 50 \mu\text{m}$) 按质量分数 1:4 配比成 $\text{Ag-92SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 粉体, 通过混粉-等静压-烧结-热挤压-

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 浙江省科技计划项目 (2017C01051); 浙江省自然科学基金 (LQ17E010002)

作者简介: 吴新合, 男, 1981 年生, 硕士, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, E-mail: wuxinhe@wzhf.com

轧制-固相复合等工艺制备了 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 电接点材料, 进行比对验证。并将 2 种工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 电接点材料制备成触点产品安装于 34HM225 类型的温度保护器开关上进行电寿命测试。

1.3 试验表征

采用 AXIO Imager 光学显微镜观察材料金相组织, MHV2000 型数显显微硬度计测量材料硬度, CHT3540A 超低电阻测试仪测量材料的电阻, CMT5504 微机控制电子万能试验机测量材料的抗拉强度与延伸率, SUI510 扫描电子显微镜观察微区组织与成分分析。

2 结果与分析

2.1 原位氧化工艺合成 AgSnO₂In₂O₃ 中间体组织成分

以熔炼雾化后即氧化加工前的 AgSnIn 粉体为原料, 经原位氧化工艺制得的 AgSnO₂In₂O₃+Ag 样品 (图 1a) 及由常规氧化工艺制备的 AgSnO₂In₂O₃+Ag 样品 (图 1b) 进行金相及 EDS 分析, 如图 1 所示, 标记为 1 的区域为对应中间体颗粒, 标记为 2 的区域为纯银粉体颗粒, 对应的 EDS 检测其区域成分如表 1 所示。

通过金相图片可以看出, 采用原位氧化工艺制备的中间体颗粒氧化物质点细小且分布均匀弥散, 而常规氧化工艺制备的中间体颗粒氧化物集中分布于颗粒表面, 形成中心贫氧化物的核壳结构氧化物中间体, 表面氧化物浓度远高于中间位置。

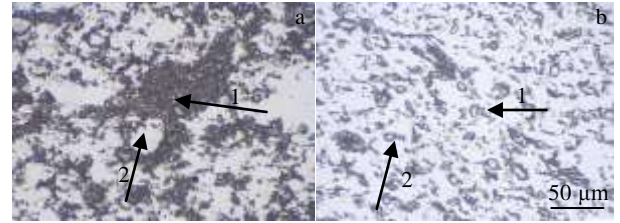


图 1 不同氧化工艺合成中间体粉体的金相照片
Fig.1 Metallurgical structure of semi-finished powders by different oxidation processing: (a) in-situ processing and (b) traditional processing

表 1 图 1 的 AgSnO₂In₂O₃ 中间体粉体 EDS 分析

Table 1 EDS results of AgSnO₂In₂O₃ powders in Fig.1 (ω/%)

	Zone	Ag	Sn	In	O
Fig.1a	1	61.21	26.59	7.07	5.13
	2	100	0	0	0
Fig.1b	1 (Surface)	28.71	28.84	25.56	16.89
	1 (Interior)	98.93	0.87	0.15	0.05
	2	100	0	0	0

2.2 挤压-轧制工艺对 Ag-92SnO₂In₂O₃ 物理性能影响

为对比原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 材料与常规氧化工艺的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 材料的物理力学性能, 取半成品挤压板材 7 mm 规格通过大变形轧制到复合前成品带材 1.25 mm 进行规格, 金相组织分别如图 2 与图 3 所示; 其物理性能数据如表 2 所示。

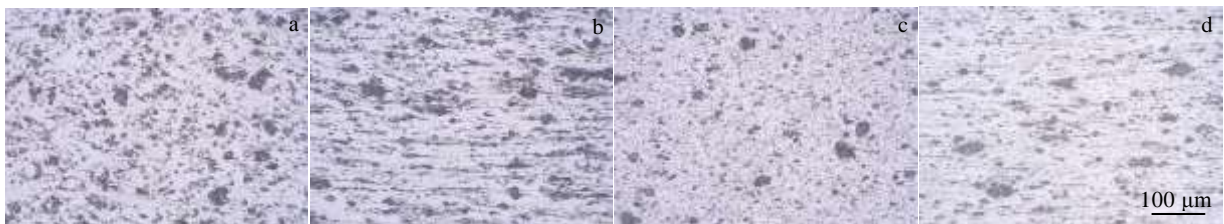


图 2 原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 材料金相组织

Fig.2 Metallurgical microstructures of Ag-92SnO₂In₂O₃ contacts by in-situ oxidation processing: (a, b) plates-7 mm and (c, d) strips-1.25 mm

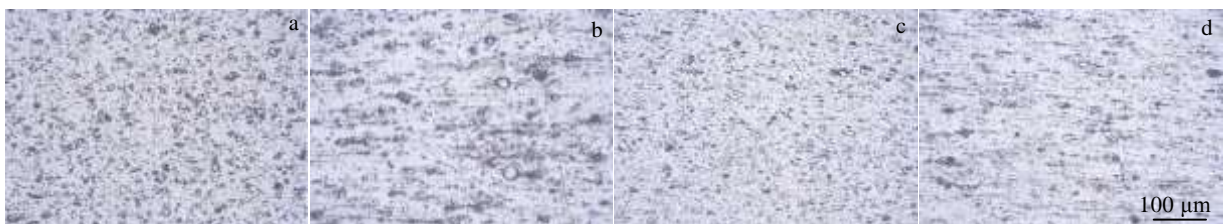


图 3 常规氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 材料金相组织

Fig.3 Metallurgical microstructures of Ag-92SnO₂In₂O₃ powders by traditional oxidation processing: (a, b) plates-7 mm and (c, d) strips-1.25 mm

表 2 Ag-92SnO₂In₂O₃ 带材的物理性能Table 2 Mechanical properties of Ag-92SnO₂In₂O₃ strips

Processing types	State	Diameter/mm	Average HV/MPa	Average resistivity/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
In-situ oxidation	Extrusion	7	717	2.76
	Rolling	1.25 (Half hard)	945	2.05
		1.25 (Soft)	711	1.99
Traditional oxidation	Extrusion	7	712	2.83
	Rolling	1.25 (Half hard)	924	2.33
		1.25 (Soft)	701	2.24

由表 2 可知, 随轧制过程的进行, 2 种工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 带材的硬度变化不明显, 而电阻率对比来看, 却有明显的降低, 其中原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 带材电阻率明显低于常规氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 带材, 为 1.99~2.05 $\mu\Omega\text{ cm}$, 硬度 HV 可达 711~945 MPa。分析认为造成电阻率明显降低的原因为通过大变形轧制工艺实现对中间体颗粒的重新组合, 增强相颗粒不断细化和纤维化定向的分布提高材料的导电性能; 而原位氧化工艺由于中间体颗粒的氧化均匀性导致在轧制变形过程中更加容易细化和定向排布, 同时由于中间体颗粒中均匀分布的 Ag 起到与纯银颗粒形成良好导通作用, 进一步提高材料的导电性, 降低材料电阻率。

2.3 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 电接点材料电寿命性能

将 2 种不同氧化工艺制备的产品安装于 34HM221 型热保护器中, 电压 380 V, 额定电流为 65 A, 功率因数 0.7 下进行电寿命测试。具体的电寿命测试结果如表 3 所示。

根据测试结果来看, 原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 电接点材料电寿命均满足开关的测试次数要求, 而常规氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 电接点材料均无法达到要求; 分析认为, 由于原位氧化工艺制备的中间体氧化物颗粒质点均匀弥散分布于银基体中, 形成良好的导电陶瓷合金, 在开关电接触过程中保持低而稳定的接触电阻及导电性能, 耐电弧侵蚀性能; 相对比常规氧化工艺制备的中间体氧化物颗粒富集于银基体颗粒表面, 在开关电弧作用过程中, 由于颗粒组分分布不均匀性导致电弧较大, 触电烧蚀严重, 降低材料的电寿命。

表 3 电寿命测试次数结果

Table 3 Results of operations after electrical life testing

Processing types	Number of operations		
	1#	2#	3#
In-situ oxidation	>5000	>5000	>5000
Traditional oxidation	3764	4232	2780

3 结 论

1) 相比于常规氧化工艺, 采用原位氧化工艺制备的 AgSnO₂In₂O₃ 中间体表面 SnO₂、In₂O₃ 增强相较于弥散地分布于 Ag 基体中, 实现中间体颗粒的组织均匀性。

2) 相比于常规氧化工艺, 采用原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 带材电阻率明显低于常规氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 带材, 具有较高的导电性能。

3) 采用原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 材料均满足 5000 次的寿命要求, 而常规氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe 电接点材料均不能达到要求。

4) 从综合性能角度而言, 采用原位氧化工艺制备的 Ag-92SnO₂In₂O₃ 中间体增强 Ag 基电接触材料各项性能优异, 可替代 AgCdO 材料实现无镉化替代。

参考文献 References

- [1] Jung H K, Nestler D, Wielage B *et al. Materials Science*[J], 2014, 20(3): 247
- [2] Zhang Xiaoqin(张尧卿), Zheng Ji(郑冀). *Materials Review* (材料导报)[J], 2006, 20(4): 53
- [3] Muniesa J. *Electrical Contacts*[J], 1990(1): 39
- [4] Chen Jingchao(陈敬超), Sun Jialin(孙家林), Zhang Kunhua (张昆华) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2002(4): 41
- [5] Swingler J, McBride J W. *IEEE Trans on Components Hybrids and Manufacturing Technology*[J], 1996, 19(3): 404
- [6] 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
- [7] Wang Song(王松), Xie Ming(谢明), Liu Qing(柳青) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2014(4): 3
- [8] Zheng Xiaohua(郑晓华), Yang Fanger(杨芳儿), Zhang Lingjie (张玲洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 206
- [9] Wang Jiazhen(王家真), Wang Yapin(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
- [10] Jian Dexiang(简德湘). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2004
- [11] Zhang Lingjie(张玲洁), Shen Tao(沈涛), Shen Qianhong(申乾宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2016, 45(7): 1664
- [12] Swingler J, Sumption A. *Rare Metals*[J], 2010, 29(3): 248
- [13] Fu Shiji(符世继), Xie Ming(谢明), Chen Li(陈力) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(4): 448
- [14] Verma P, Pandey O P, Verma A. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2004, 20(1): 49
- [15] Cao Feng (曹风), Wang Junbo (王俊勃), Liu Songtao(刘松涛) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2016(3): 34

Ag-92SnO₂In₂O₃ Electrical Contacts Fabricated by In-Situ Oxidation Process

Wu Xinhe¹, Zhang Lingjie¹, Yang Hui¹, Fan Xianping¹, Qi Gengxin², Chen Xiao², Zhang Yuxing²

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co. Ltd, Wenzhou 325000, China)

Abstract: Intermediate Ag-60SnO₂In₂O₃ powders were synthesized by in-situ oxidation and traditional oxidation processes with Ag-65SnIn-8 melting atomization powder as raw material, Ag-92SnO₂In₂O₃ materials were prepared by mixing-isostatic press and sintering-Hot extrusion technology, and then Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe contacts were fabricated by the solid phase bonding process. Compared with that synthesized by the traditional oxidation process, Ag-92SnO₂In₂O₃/Cu/Fe contacts fabricated with in-situ oxidated Ag-60SnO₂In₂O₃ as reinforcing phase had lower electrical resistivity (1.99~2.05 μΩ·cm) and proper hardness HV (711~945 MPa). By installing the contacts in motor loaded-thermal protection circuit (power factor 0.7, 380 V, 65 A), the results of electrical life testing show that Ag-92SnO₂In₂O₃ electrical contacts fabricated by in-situ oxidation process have higher operations (>5000 times) which can meet the requirements and substitute for AgCdO/Cu/Fe electrical contacts.

Key words: in-situ oxidation process; SnO₂In₂O₃; silver based electrical contact material; electrical resistivity; electrical life testing

Corresponding author: Zhang Lingjie, Ph. D., Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China. Tel: 0086-571-88206798, E-mail: zhanglingjie@zju.edu.cn