

La₂O₃ 掺杂 AgSnO₂ 电接触材料的制备及性能研究

杨芳儿¹, 唐建新¹, 郑晓华¹, 张玲洁^{2,3}, 沈涛^{2,3}

(1. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

(2. 浙江大学, 浙江 杭州 310058)

(3. 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 以 Ag、Sn、La₂O₃ 粉为原料, 采用机械合金法制备复合粉体。结合氧化法与粉末冶金工艺, 对复合粉体进行氧化、压制、烧结。采用扫描电镜(SEM)和能谱仪、硬度计、金相显微镜、金属电导率测量仪等对复合粉体氧化前后的形貌以及电接触材料烧结前后的性能进行表征。结果表明: 烧结后, 电接触材料硬度较于烧结前明显下降。同时电接触材料随 Sn 含量增大, 电阻率升高, 密度反而下降。在一定的 La₂O₃(0, 0.75%, 1.5%, 2.25%, 3%, 质量分数)掺杂量范围内, La₂O₃ 掺杂量越高, 密度越低。同时电接触材料经烧结后, 随 La₂O₃ 含量增加, 其电阻率先降后升, 在 La₂O₃ 掺杂量为 0.75% 时, 电接触材料的电阻率最低。

关键词: La₂O₃ 掺杂; 电接触材料; 烧结; 电阻率

中图分类号: TG383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-182-06

电接触材料作为电器开关、仪器仪表等电工工业的核心部件, 主要负担着接通、断开电路以及负载电流的任务^[1-3]。AgCdO 材料因其优异的电学性能被广泛应用于中等负荷开关。然而在制造以及使用过程中产生的“镉毒”^[4,5], 对人体和环境有着极大的危害。由此, 欧盟颁布“ROHS”以限制 Cd 在电子电气设备中的应用^[6]。AgSnO₂ 电接触材料以其良好的抗熔焊性、耐磨损性和抗电弧侵蚀性能取代 AgCdO, 成为具有研究前景的新型环保电接触材料^[7-9]。但通过实际应用发现, AgSnO₂ 电接触材料硬度高, 加工性能差, Ag 和 SnO₂ 之间的润湿性较差, 同时 SnO₂ 易团聚在触点表面等不足, 限制了其推广应用^[10-13]。为改善 AgSnO₂ 电接触材料的性能, 许多学者对其进行了相关的改性研究。通过研究发现, 微量添加剂可显著改变 AgSnO₂ 电接触材料的电学性能^[14]。朱彩艳^[15]等采用粉末预氧化法制备了新型 AgSnO₂-La₂O₃ 触头材料, 其抗电弧侵蚀优于 Ag-SnO₂(8)-In₂O₃ 和 Ag-CdO(8)-T 触头材料。王海涛^[16]等人通过研究, 发现添加不易分解的 La₂O₃ 可增强 Ag 液的粘度, 减少材料的飞溅侵蚀, 提高 Ag-SnO₂ 材料的抗侵蚀性。

目前, 关于 La₂O₃ 掺杂高 SnO₂ 含量的 Ag 基电接触材料的相关报道较少。为减少 Ag 在电接触材料的使用成本, 采用 La₂O₃ 掺杂对高 SnO₂ 含量的 AgSnO₂

电接触材料进行性能优化, 为设计和研发高性能的 AgSnO₂ 电接触材料提供参考。

本研究采用机械合金法制备 Ag-Sn-La₂O₃ 粉末, 并结合氧化工艺与粉末冶金工艺, 探究 La₂O₃ 掺杂 Ag-SnO₂ 电接触材料的性能。

1 实验

以锡粉(Sn, 99.9%)、氧化镧(La₂O₃, 99.9%, 上海阿拉丁试剂有限公司)、银粉(Ag, 温州宏丰电工合金有限公司, 99.99%)作为原材料。以不同 Sn 粉含量(12%、14%、16%, 质量分数)为 3 组试样, 每组中分别掺入不同比例的 La₂O₃ 粉(0, 0.75%、1.5%、2.25%、3%), 剩余为 Ag 粉。

将 Ag、Sn、La₂O₃ 粉进行机械混合、氧化工艺、冷压成形(1200 MPa), 分段烧结(先于 600 °C 保温 3 h, 后升于 880 °C 保温 6 h), 制备 Ag-SnO₂ 和 Ag-SnO₂-La₂O₃ 电接触材料。

采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对氧化后粉体进行物相分析。采用扫描电镜对氧化前后的复合粉体进行微观形貌观察。采用 DY-30 电动粉末压片机对氧化后的复合粉体压制成形。采用数显显微维氏硬度计对烧结前后的电接触材料进行硬度分析。采用 D60K 数字导电金属仪对烧结前后的电接触材料进

收稿日期: 2017-08-19

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

作者简介: 杨芳儿, 女, 1962 年生, 教授级高工, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, E-mail: yfe1230@163.com

行电阻率测试。采用 OLYMPUS 金相显微镜对烧结后的电接触材料表面进行组织分析。采用 X 射线能量色散谱仪对电接触材料表面微区元素组成及分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 粉体的形貌分析

图 1 为 Ag 粉、Sn 粉、 La_2O_3 粉的微观形貌图。由图 1a 所示, Ag 粉主要由块状颗粒和球状小颗粒组成, 团聚后的颗粒尺寸在 $30\ \mu\text{m}$ 以下。图 1b 中的 Sn 粉主要呈球形和长条状, 其粒度较大, 大颗粒尺寸在 $30\sim 100\ \mu\text{m}$ 。图 1c 为 La_2O_3 粉, 经颗粒团聚后, 呈“碎

片”状, 其小颗粒尺寸在 $300\ \text{nm}\sim 2\ \mu\text{m}$ 。图 1d 为氧化前的 $\text{Ag-16\%Sn-0.75\%La}_2\text{O}_3$ 复合粉体经机械混合后的形貌图, 粉体之间通过机械搅拌后, 大颗粒 Sn 发生变形, 且经能谱分析, 在 Sn 颗粒表面有 Ag 颗粒吸附。图 1e 为经氧化工艺后的 $\text{Ag-16\%Sn-0.75\%La}_2\text{O}_3$ 复合粉体。该复合粉体表面存在大量细小的氧化锡颗粒析出物。

2.2 复合粉体氧化后的物相分析

图 2 为 $\text{Ag-16\%Sn-La}_2\text{O}_3$ 氧化后的复合粉体 XRD 图谱。由 XRD 图谱表明, $\text{Ag-16\%Sn-}x\text{La}_2\text{O}_3$ 组氧化后的复合粉体主要由 Ag、 SnO_2 两种物相组成, 无 Sn

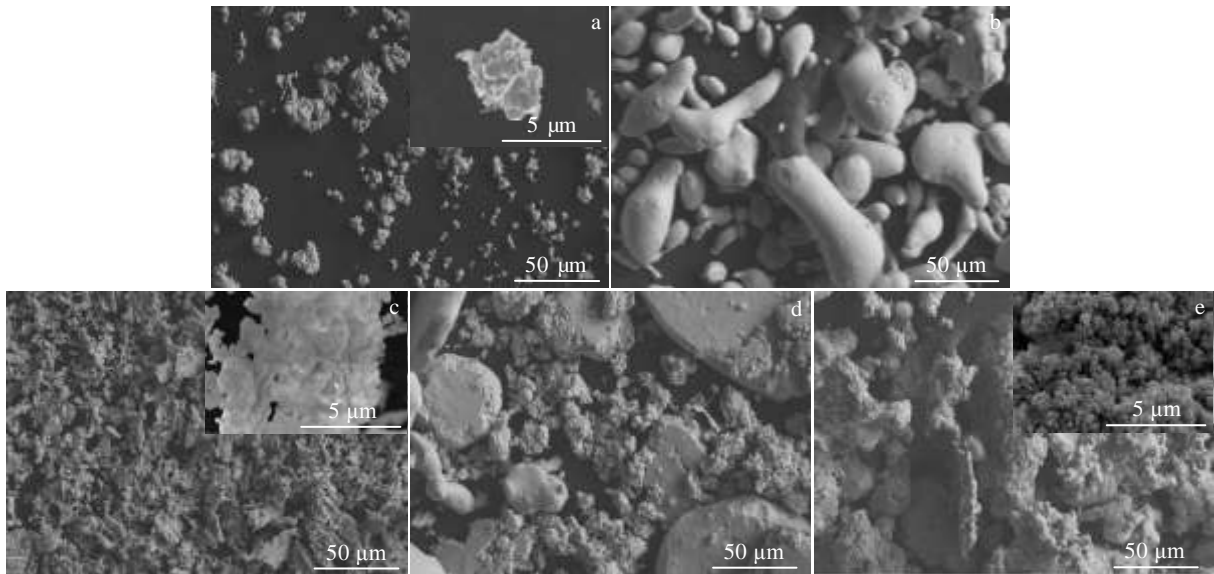


图 1 粉体的微观形貌图

Fig.1 Microstructures of powders: (a) Ag, (b) Sn, (c) La_2O_3 , (d) composite powder of $\text{Ag-16\%Sn-0.75\%La}_2\text{O}_3$ before oxidation, and (e) composite powder of $\text{Ag-16\%Sn-0.75\%La}_2\text{O}_3$ after oxidation

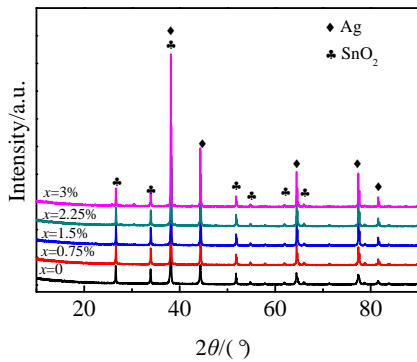


图 2 $\text{Ag-16\%Sn-}x\text{La}_2\text{O}_3$ 粉体氧化后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Ag-16\%Sn-}x\text{La}_2\text{O}_3$ powders after oxidation

单质。由此说明 Sn 经氧化工艺, 已完全氧化, 转变成 SnO_2 。然而经 XRD 分析, 复合粉体中无 La_2O_3 相。主要原因是 La_2O_3 含量过少, 可能低于 XRD 的检出限。同时 $\text{Ag-16\%Sn-}x\text{La}_2\text{O}_3$ 组复合粉体在 3 组试样中, 属于 Sn 含量最高组。相较于其它 2 组, 该组中的 Sn 应更难氧化完全。而该系复合粉体可在氧化工艺下, 使 Sn 完全转变, 故可推测其余 2 组中 Sn 也已完全氧化成 SnO_2 。

2.3 电接触材料氧化后的成分分析

图 3 为 $\text{Ag-16\%Sn-0.75\%La}_2\text{O}_3$ 复合粉体经氧化、压制、烧结后电接触材料的 EDS 元素面扫描。结果显示, 元素 Ag, Sn, O, La 的分布都比较均匀。说明混合后的粉体经机械合金法过后, 可得到各组分分布较为均匀的复合粉体。由此可在氧化、压制、烧结后,

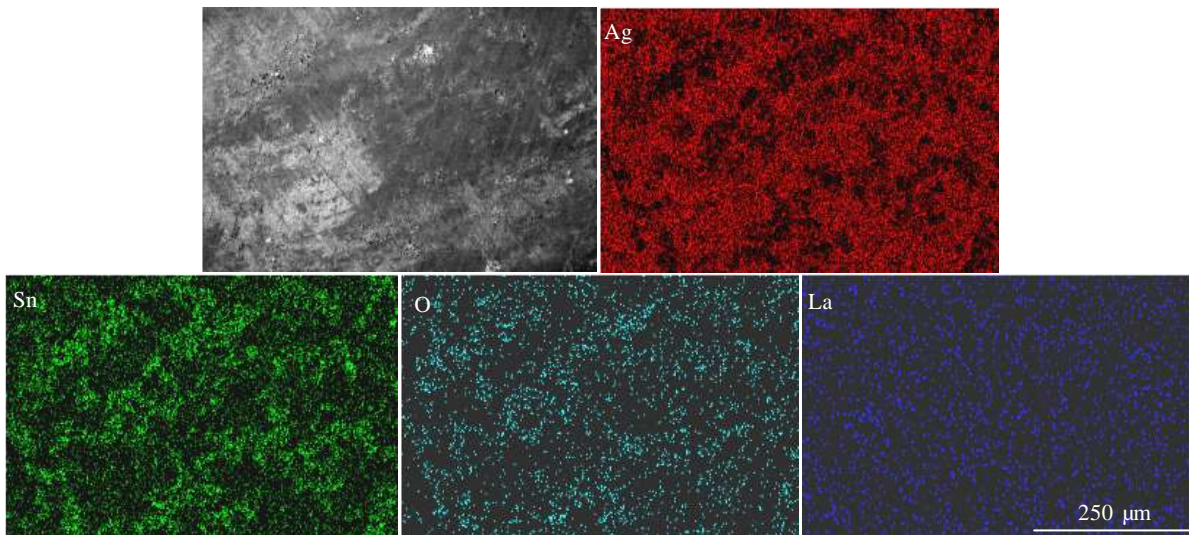


图 3 Ag-16%Sn-0.75%La₂O₃ 系电接触材料 EDS 元素面扫描

Fig.3 EDS element mapping of Ag-16%Sn-0.75%La₂O₃ electrical contacts after sintering

得到各组分分布较为均匀的电接触材料。

2.4 电接触材料的金相组织分析

图 4 为 Ag-16%Sn-(0, 0.75%, 3%)La₂O₃ 系电接触材料金相照片。由图 4a 可见，白色区域为 Ag 基体。浅色斑点处为 SnO₂ 颗粒，且分布的较为紧密。图 4b 为 La₂O₃ 掺杂 0.75% 的电接触材料。由图 4b 可见，其 SnO₂ 颗粒相较于图 4a 中的电接触材料，更为细小。由图 4c 可见，电接触材料表面黑色区域远多于图 4a, 4b。猜测该黑色区域可能为 La₂O₃ 颗粒，亦或是与孔隙有关。在图 4c 中，Sn 颗粒分布均匀，但较为稀疏。由此猜测，一定范围内，La₂O₃ 掺杂量越高，可抑制 SnO₂ 颗粒的聚集。

2.5 电接触材料烧结前后的性能分析

2.5.1 电阻率分析

图 5a 为 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料烧结前的电阻率关系。由图 5a 可知，各曲线大致呈增长趋势。当 La₂O₃ 掺杂量一定时，Sn 含量越高，电接触材料的电阻率越大。进而说明，较高组分的 Sn 含量，将阻碍电

接触材料的导电性能。通过对 La₂O₃ 掺杂量的比较发现，电接触材料的电阻率基本随 La₂O₃ 掺杂量的增大而升高。但在 La₂O₃ 掺杂量为 0.75% 时，发现 Ag-14%Sn-xLa₂O₃ 组和 Ag-16%Sn-xLa₂O₃ 组电接触材料的电阻率低于未掺杂 La₂O₃ 时的电阻率。

图 5b 为 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料烧结后的电阻率关系。其各曲线相较于烧结前存在一定差异。由图 5b 可知，经烧结后，电接触材料的电阻率明显降低。且随电接触材料中 Sn 含量越高，电阻率下降的幅度越为显著。当 La₂O₃ 掺杂量为 0.75% 的电接触材料，都处在 Ag-Sn(12%、14%、16%) 组中电阻率的最低点。

通过比较烧结前后电接触材料的电阻率可知，在



图 4 Ag-16%Sn-La₂O₃ 系电接触材料烧结后的金相照片

Fig.4 Metallographs of the electrical contact materials after sintering: (a) Ag-16%Sn, (b) Ag-16%Sn-0.75%La₂O₃, and (c) Ag-16%Sn-3%La₂O₃

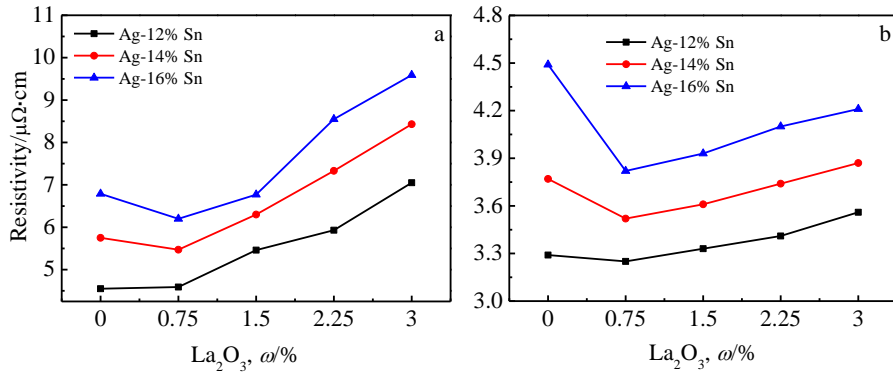


图 5 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料电阻率的关系

Fig.5 Effects of La₂O₃ doping on resistivity of the electrical contact materials before oxidation (a) and after oxidation (b)

高 Sn 含量的 AgSnO₂ 电接触材料中, 经烧结工艺后, 当 La₂O₃ 掺杂量为 0.75% 时, 可降低电接触材料的电阻率。可能原因为: AgSnO₂ 电接触材料内掺入少量的 La₂O₃ 后, 抑制了 SnO₂ 颗粒的团聚或长大, 从而降低了材料的电阻率。

图 6 为 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料烧结前后硬度之间的关系。由图可知, 经 1200 MPa 冷压成形后, 未烧结前的电接触材料硬度基本在 900~1000 MPa。而烧结后的电接触材料相较于烧结前, 其硬度发生明显

2.5.2 硬度分析

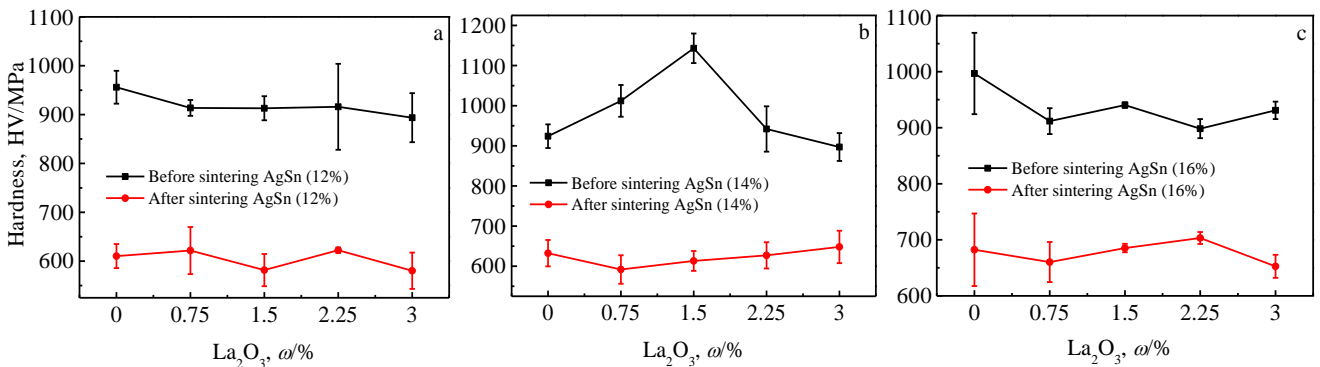


图 6 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料烧结前后的硬度关系

Fig.6 Effects of La₂O₃ doping on hardness of the electrical contact materials before and after sintering: (a) Ag-12%Sn-xLa₂O₃, (b) Ag-14%Sn-xLa₂O₃, and (c) Ag-16%Sn-xLa₂O₃

显变化。从图 6a、6b、6c 中可见, 烧结后的电接触材料硬度远低于烧结前, 各电接触材料硬度大致维持在 550~700 MPa 之间。通过对图 6 的观察, 发现较低含量 La₂O₃ 的掺杂对电接触材料的硬度影响并不显著。

间的关系。各曲线大致可分为快速下降、缓慢下降以及快速下降 3 个阶段。当控制 La₂O₃ 含量不变时, 所含的 Sn 量越高, 电接触材料的密度反而越低。而在同一组电接触材料中 La₂O₃ 含量在某些位置上, 对电接触材料的密度影响较为明显。当 La₂O₃ 掺杂量为 0.75% 时, 电接触材料的密度骤然下降。而在 La₂O₃ 掺杂量为 0.75%~2.25% 范围内, 电接触材料的密度变化基本

2.5.3 密度分析

图 7 为 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料烧结后密度之

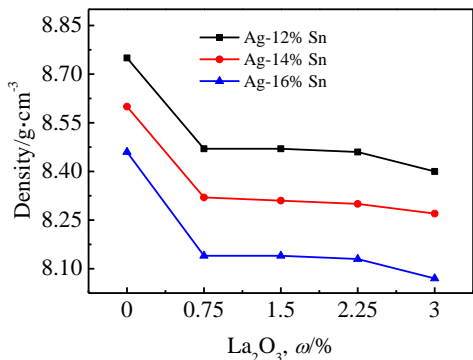


图 7 La₂O₃ 掺杂量与电接触材料密度的关系

Fig.7 Effects of La₂O₃ doping on density of the electrical contact materials

不大，随 La₂O₃ 掺杂量增大而略微降低。而当 La₂O₃ 掺杂量为 3% 时，电接触材料的密度有较大幅度下降。因此，从曲线上理解推测，当 La₂O₃ (0、0.75%、1.5%、2.25%、3%) 在一定范围时，La₂O₃ 掺杂量越高，电接

触材料的密度越低。

2.6 与传统工艺制备的电接触材料性能对比

由上述 XRD 图可说明，Ag-16%Sn-La₂O₃ 复合粉体经氧化工艺后 Sn 已完全氧化成 SnO₂。若采用同等比例 Ag 粉、SnO₂ 粉、La₂O₃ 粉进行粉末冶金工艺制备电接触材料，其 SnO₂ 质量比近似占总量的 19.47%。然而 Ag-12%Sn-0.75%La₂O₃ 复合粉体氧化后，SnO₂ 和 La₂O₃ 质量应近似占总量的 14.76% 和 0.73%。取试样烧结后的电接触材料电阻率最低和最高点，与传统粉末冶金工艺比较。通过传统工艺混制 Ag 粉、SnO₂ 粉 (99.9%)、La₂O₃ 粉，采用粉末冶金压制，发现 SnO₂ 为 19.47% 的复合粉体在 1200 MPa 成形压力下压制，电接触材料发生脆裂，故下调成形压力，具体性能比较见表 1。由表 1 可见，通过该工艺制备高 SnO₂ 含量的 AgSnO₂ 电接触材料，其电阻率远优于传统粉末冶金工艺制备的 AgSnO₂ 电接触材料。

表 1 AgSnO₂ 电接触材料的性能对比

Table 1 Comparison of properties of AgSnO₂ electrical contact material

Materials	Ag-12%Sn-0.75%La ₂ O ₃	Ag-16%Sn	Ag-14.76%SnO ₂ -0.73%La ₂ O ₃	Ag-19.47%Sn
Forming pressure/MPa	1200	1200	1200	600
Preparation process	P/O	P/O	P/M	P/M
Resistivity/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	3.25	4.49	6.61	7.54
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	8.47	8.46	8.41	8.01
Hardness, HV/MPa	579~674	621~750	645~704	581~613

Note: P/O is oxidation and powder metallurgy; P/M is powder metallurgy

3 结 论

1) 采用粉末氧化+粉末冶金工艺成功制备出高 SnO₂ 含量的 Ag-SnO₂-La₂O₃ 系电接触材料。

2) 在 Ag-SnO₂-La₂O₃ 系电接触材料中，随 Sn 含量升高，电阻率增大，密度减小。而在 Sn 含量一定，当 La₂O₃ 掺杂量为 0.75% 时，电接触材料烧结后的电阻率最低。而 Ag-12%Sn-0.75%La₂O₃ 复合粉体经氧化、压制、烧结后，电阻率最低为 3.25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。由此说明，掺杂少量的 La₂O₃，有助于优化 AgSnO₂ 电接触材料的电阻率。当 La₂O₃ (0、0.75%、1.5%、2.25%、3%) 含量在一定范围内时，La₂O₃ 掺杂量越高，密度越低。与传统粉末冶金制备的 Ag-SnO₂-La₂O₃ 系电接触材料相比，该方法制备的高 SnO₂ 含量的复合粉体成形性能较好。

参考文献 References

[1] 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,

27(1): 1

[2] Pu Cunji (溥存继), Xie Ming(谢明), Du Wenjia(杜文佳) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2014, 28(7): 22

[3] Chen Nanguang (陈南光). *World Nonferrous Metals(世界有色金属)*[J], 2017(15): 235

[4] Wu Chunping(吴春萍), Yi Danqing(易丹青), Xu Canhui(许灿辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(6): 1310

[5] Zhao Haorong(赵浩融), Luo Wei(罗韦), Xie Yongzhong(谢永忠) *et al. Electrical Engineering Materials(电工材料)*[J], 2016(1): 24

[6] Pandey A, Verma P, Pandey O P. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*[J], 2008, 15(3): 236

[7] 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

[8] Wang J, Li D, Wang Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 1

- [9] 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
- [10] 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
- [11] Wang Jingqin(王景芹), Zhu Yancai(朱艳彩), Wang Haitao(王海涛) *et al.* *Transactions of China Electrotechnical Society* (电工技术学报)[J], 2011, 26(1): 29
- [12] Chen Jingsheng(陈京生), Wang Xuelin(王学林), Xie Zhongguang(谢忠光). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2005(2): 38
- [13] Liu Haiying(刘海英), Wang Yaping(王亚平), Ding Bingjun(丁秉钧). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(2): 122
- [14] Wang Junbo(王俊勃), Liu Ying(刘英), Fu Chong(付翀) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2023
- [15] Zhu Yancai(朱艳彩), Wang Jingqin(王景芹), Wang Haitao(王海涛) *et al.* *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2006(3): 3
- [16] Wang Haitao(王海涛), Wang Jingqin(王景芹). *Low-Voltage Apparatus*(低压电器)[J], 2006(10): 3

Preparation and Properties of La₂O₃ Doped AgSnO₂ Electrical Contact Materials

Yang Fanger¹, Tang Jianxin¹, Zheng Xiaohua¹, Zhang Lingjie^{2,3}, Shen Tao^{2,3}

(1. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(2. Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(3. Zhejiang-California International NanoSystems Institute, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Ag-SnO₂-La₂O₃ composite powders were prepared by a mechanical alloying method with Ag, Sn and La₂O₃ powder as starting materials. The composite powders were oxidized, pressed and sintered by combining with oxidation and powder metallurgy process. The morphology of the composite powders before and after oxidation and their electrical contact materials before and after sintering were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD), Vickers hardness tester, metallographic microscope and metal conductivity meter. The results show that with the increase of Sn content, the resistivity increases but the density decreases after sintering. And the hardness of the electrical contact materials is decreased significantly after sintering. When the doping content of La₂O₃ ranges from 0wt% up to 3wt%, the higher the La₂O₃ doping content, the lower the density of the Ag-SnO₂-La₂O₃ electrical contact material. And with the increase of La₂O₃ doping content, the resistivity decreases first and then increases for the sintered Ag-SnO₂-La₂O₃ contacts. When the La₂O₃ doping content is 0.75wt%, the resistivity of the sintered Ag-SnO₂-La₂O₃ contacts is lowest.

Key words: La₂O₃ doping; electrical contact material; sintering; resistivity

Corresponding author: Yang Fanger, Professorate Senior Engineer, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, E-mail: yfe1230@163.com