

# 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

周晓龙<sup>1</sup>, 曹建春<sup>1</sup>, 陈敬超<sup>1</sup>, 张昆华<sup>2</sup>, 于杰<sup>1</sup>,  
杜焰<sup>1</sup>, 耿永红<sup>2</sup>, 孙加林<sup>3</sup>, 吴大平<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221)

(3. 云南省科学技术协会, 云南 昆明 650021)

**摘要:** 采用反应合成制备技术与大塑性变形加工技术, 研究了银氧化锡 (AgSnO<sub>2</sub>)、银氧化铜 (AgCuO)、银氧化钇 (AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3 种电接触复合材料的组织均匀化。结果表明, 在相同工艺条件下, 通过反应合成技术所制备的 3 种电接触复合材料具有不同的显微组织形貌。产生这种现象的原因主要是合金体系中元素性质不同, 使得反应合成制备中元素的扩散机制不同所造成的。通过大塑性变形加工, 能够对不同显微组织形貌复合材料的显微组织进行均匀化处理, 只是对于不同的材料体系, 对大塑性变形强度有不同的要求。

**关键词:** AgSnO<sub>2</sub>; AgCuO; AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 反应合成; 显微组织均匀化

**中图分类号:** TB333; TM206

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)06-0991-04

银金属氧化物 (AgMeO) 复合材料作为一种主要的电接触材料, 其传统的制备方法主要有粉末冶金法<sup>[1-3]</sup>和原位反应合成法 (包括内氧化法<sup>[3-5]</sup>、反应合成法<sup>[6-8]</sup>等)。两者的主要区别在于增强第二相在制备过程中是直接加入还是反应生成。

对于银金属氧化物 (AgMeO) 电接触材料, 不论采用那种制备技术, 其显微组织的均匀化程度没有一个固定的标准, 目前普遍都采用光学显微镜观察 (200~400 倍), 显微组织若较均匀就被认为该材料的均匀性较好<sup>[9]</sup>。但是, 这种均匀的显微组织在高倍条件下其显微组织往往是不均匀的, 这种不均匀性也导致了银金属氧化物电接触材料在使用过程中性能的不稳定性。因此需要寻求一种对银金属氧化物电接触材料这类颗粒增强金属基复合材料显微组织均匀化的制备与加工技术, 也需要根据材料特性, 建立银金属氧化物电接触材料这类颗粒增强金属基复合材料组织均匀化程度的考核标准, 以提高银金属氧化物复合材料使用性能的稳定性。

本研究对银氧化锡 (AgSnO<sub>2</sub>)、银氧化铜 (AgCuO)、银氧化钇 (AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3 种反应合成技术制备的材料显微组织进行分析, 探讨了 3 种材料在相同工艺条件下,

由于反应合成体系不同导致所形成的 3 种银金属氧化物材料具有不同的显微组织形貌特征, 并探讨了形成这 3 种显微组织形貌特征的机理。最后通过大塑性变形技术对 3 种不同显微组织的银金属氧化物材料进行显微组织均匀化, 以考察大塑性变形技术对不同显微组织的颗粒增强金属基复合材料组织均匀化的影响, 力求对反应合成银金属氧化物电接触材料组织均匀化考核指标提供一定的理论与实验依据。

## 1 实验

Ag、Ag-Sn、Ag-Cu、Ag-Y 合金粉, 粒度 35~45 μm; 氧化剂粉末, 粒度 25~35 μm。原料配比根据体系不同分别为: AgSnO<sub>2</sub> (含 10%SnO<sub>2</sub>, 质量分数, 下同) 材料中 Ag、Ag-Sn 合金粉、氧化剂的质量比为 1:3:2; AgCuO (含 10%CuO) 材料中 Ag、Ag-Cu 合金粉、氧化剂的质量比为 1:2:2; AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (含 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 材料中 Ag、Ag-Y 合金粉、氧化剂的质量比为 1:3:4。

将原料粉经过充分混合, 装入 Φ60 mm 的塑胶模具密封后, 在型号为 LDJ-420/1600-250YS 冷等静压中, 采用 200 MPa 压力, 保压 6 min。将压制成型的锭坯装入型号 YSL-65-1350 的真空反应合成烧结炉,

收稿日期: 2009-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50361003); 云南省科技攻关项目(2002GG04); 云南省自然科学基金重点项目(2006E003Z, 2004E004Z)

作者简介: 周晓龙, 男, 1969 年生, 副教授, 昆明理工大学云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093, E-mail: kmzxl@163.com

采用如下烧结工艺进行反应烧结（真空度 $<2\text{ Pa}$ ）：室温 $\rightarrow 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 2 h $\rightarrow 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 1 h $\rightarrow 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 3 h $\rightarrow$ 随炉降至室温。

将反应合成的  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料经过复压复烧等工艺过程制成挤压锭坯，再将挤压锭坯经过真应变为 12.0 的大塑性变形加工(温度  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；压力  $30\sim 40\text{ MPa}$ )，来考察 3 种银金属氧化物复合材料显微组织的弥散化程度。

对反应合成的  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料采用了 XRD（型号 D8 ADVANC）、SEM（型号 XL30 ESEM）等分析手段来分析  $\text{AgMeO}$  电触头材料的物相组成和显微组织。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 是 3 种电接触材料烧结后的 XRD 图谱。从图 1 看出，反应合成所制  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  3 种电接触材料烧结后的相组成分别为 Ag 和  $\text{SnO}_2$ 、Ag 和  $\text{CuO}$ 、Ag 和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。说明反应合成制备方法能够成功制备  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料。

### 2.2 反应合成 $\text{AgMeO}$ 电触头材料的显微组织

图 2 为反应合成的  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  烧结态的显微组织。图中灰白色为基体，黑灰色为增强相；由图看出，虽然这 3 种材料的反应合成烧结工艺相同，但是所形成的微观组织不尽相同。图 2 所形成的氧化物（ $\text{SnO}_2$ ）不仅分布在银基体颗粒周围（见图 2a 中 A 区），且在银颗粒内部缺陷处（晶界处）（见图 2a 中 B 区及图 2b）；图 2c 中所形成的氧化物（ $\text{CuO}$ ）主要分布在银基体颗粒的周围；图 2d 中所形成的氧化物（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）分布在银基体内部缺陷晶界处（图 2d 中 A

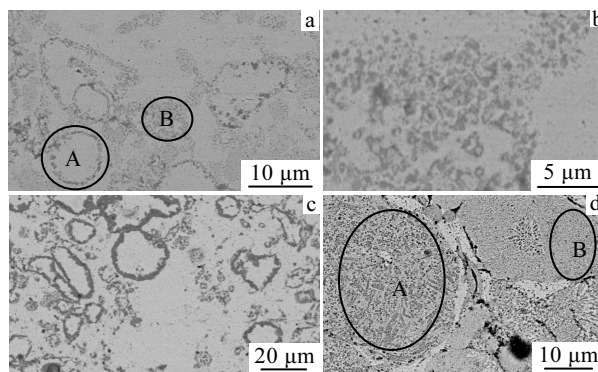


图 2  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ <sup>[7]</sup>、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料的反应合成烧结态显微组织

Fig.2 Microstructure of sintered  $\text{AgSnO}_2$  (a,b),  $\text{AgCuO}$  (c), and  $\text{AgY}_2\text{O}_3$  (d) composites after reactive synthesis

区) 及银基体内部 (2d 中 B 区)。

原因主要与  $\text{Ag-Me-O}$  体系中的物理性质不同有关，仅从合金元素的原子半径来看， $\text{Y} > \text{Sn} > \text{Cu}$ ，那么在银基体中，由于原子尺寸效应，在相同的温度、压力条件下，合金元素在银中的扩散速率必然不同，从而在银金属合金颗粒内部及外部形成了合金元素化学浓度梯度、氧元素的化学浓度梯度，以及合金元素与氧元素的反应速率等导致  $\text{Ag-Me-O}$  体系中合金元素与氧元素的扩散速率不同，最终形成不同的显微组织特征。

根据合金氧化机理(图 3)，合金的氧化需要经过氧的吸附、氧在合金表面的分解、氧在合金表面与合金元素的反应，元素（包括氧元素）在合金中的扩散与反应等几个方面。特别是元素在合金中的扩散与反应方面，由于合金元素原子半径、电负性等性质的不同，

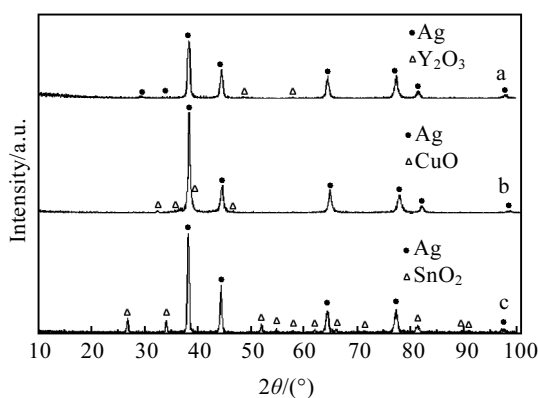


图 1 反应合成  $\text{AgY}_2\text{O}_3$  (a)、 $\text{AgCuO}$  (b)、 $\text{AgSnO}_2$  (c) 电接触材料的 XRD 分析结果

Fig.1 XRD patterns of  $\text{AgY}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{AgCuO}$  (b), and  $\text{AgSnO}_2$  (c) composites after reactive synthesis

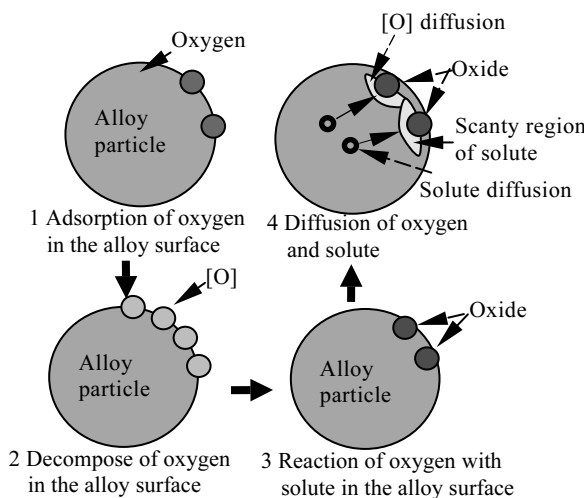


图 3 合金氧化机理示意图<sup>[9]</sup>

Fig.3 Schematic of oxide formation in alloy

造成其在金属中扩散速率的不同，导致氧化物在金属基体中反应生成的位置不同。

在基体中，[O]扩散系数与溶质扩散系数有 2 种：

(1) [O]的扩散系数 < 溶质扩散系数

若 [O]的扩散系数 < 溶质扩散系数，溶质在基体中扩散要快于氧，溶质原子容易扩散到合金表面与氧发生氧化反应，生成氧化物。其氧化物形成机理如图 4 所示。AgSnO<sub>2</sub> 和 AgCuO 电接触复合材料的反应合成属于此类型，如图 2a、2b 所示。

在这种氧化过程中，若合金表面生成氧化物的反应速率小于合金表面 [O] 离子的增加速率，溶质的扩散不能满足氧化反应的需求，会造成合金表面 [O] 的过剩，在合金表面与合金内部产生 [O] 的浓度梯度，[O] 就会向合金内部扩散并发生氧化反应，形成合金颗粒表面氧化物高度集中，但合金颗粒内部又有少量氧化物存在的组织形貌，如图 1 中的 AgSnO<sub>2</sub> 复合材料；若合金表面生成氧化物的反应速率和合金表面 [O]、溶质元素的增加速率相当，容易在合金表面形成氧化物颗粒的形核与长大，形成合金颗粒表面氧化物增厚的趋势，如图 2 中的 AgCuO 复合材料。AgSnO<sub>2</sub> 与 AgCuO 电接触复合材料的反应合成机理属于同一类型，但它们的组织形貌有所不同。

(2) [O]的扩散系数 > 溶质扩散系数

若 [O]的扩散系数 > 溶质扩散系数，氧在基体中的扩散速度要大于溶质在基体中的扩散，在反应过程中氧会源源不断的向合金内部扩散，并与合金内部的元素发生反应生成氧化物。图 5 是 [O] 的扩散系数大于溶质扩散系数时，氧化物的形成示意图。AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的反应合成属于这种氧化反应类型，如图 2d 所示。在该氧化反应类型中，氧在合金中的扩散有 2 种方式：A) 短路扩散：合金内部的晶界是 [O] 与合金元素的扩散通道，形成的氧化物弥散分布在合金中的晶界上。如图 2d 中 A 区 AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的反应合成属

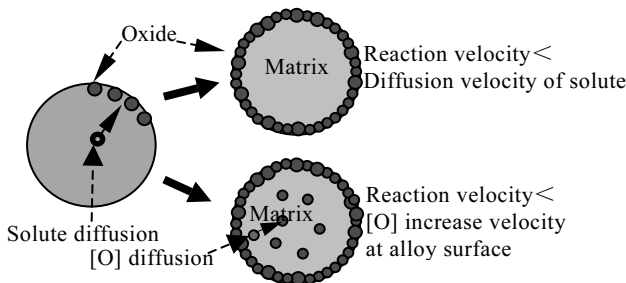


图 4 [O]的扩散系数 < 溶质扩散系数时，氧化物的形成示意图<sup>[9]</sup>

Fig.4 Schematic of the formation of oxides when the diffusivity of oxygen is bigger than that of solute

于该情况；B) 体扩散：[O]在合金内部扩散，形成的氧化物弥散分布在合金内部，如图 4 中 B 区 AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的反应合成属于该情况。但是，同一种 AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料中为什么存在 2 种扩散机制？其原因主要是由于在制粉过程中，所制备的 Ag-Y 合金颗粒的性质不同所造成的，主要与 Y 在 Ag 中的固溶度、合金颗粒密度等有关。

2.3 AgMgO 电触头材料的大塑性变形组织均匀化

图 6 是反应合成的 AgSnO<sub>2</sub>、AgCuO、AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电接触材料经不同变形的显微组织形貌。对比图 2 与图 6 看出，无论反应合成那种银金属氧化物电接触复合材料，通过大塑性变形都能够对该类颗粒增强金属基

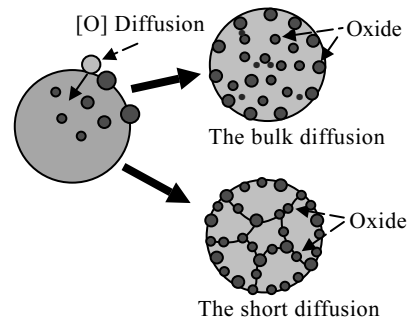


图 5 [O]的扩散系数 > 溶质扩散系数时，氧化物的形成示意图<sup>[9]</sup>

Fig.5 Schematic of the formation of oxides when the diffusivity of oxygen is smaller than that of solute

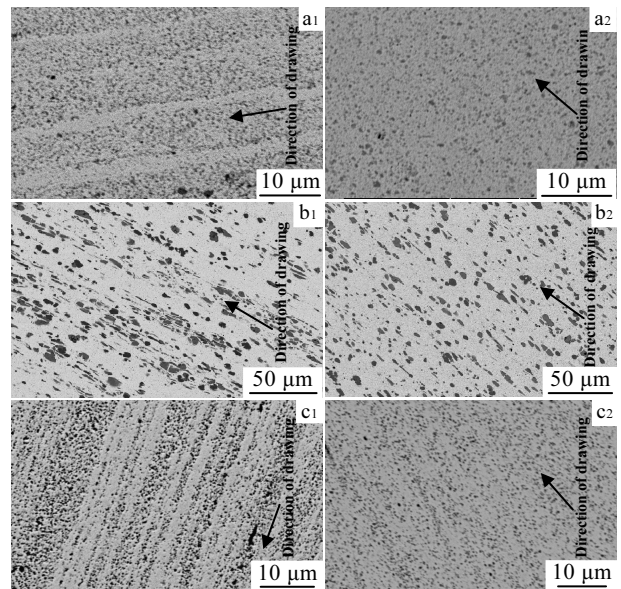


图 6 大塑性变形后 AgSnO<sub>2</sub> (a)<sup>[8]</sup>、AgCuO (b)、AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) 材料丝材纵截面 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of vertical section micrographs of AgSnO<sub>2</sub> (a), AgCuO (b), AgY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) composites after severe plastic deformation: (a<sub>1</sub>) ε = 4.0, (a<sub>2</sub>) ε = 12.0; (b<sub>1</sub>) ε = 4.0, (b<sub>2</sub>) ε = 12.0; (c<sub>1</sub>) ε = 4.0, (c<sub>2</sub>) ε = 12.0

复合材料的显微组织进行均匀化处理。这种均匀化处理不仅表现在随着基体的变形,团聚颗粒逐步被拉长、分散,形成条带状显微组织,而且也表现在不同变形条件下,材料显微组织的均匀化程度不同(如图 6a1、6b1、6c1),在相同的变形条件下,不同的材料体系其显微组织均匀化的程度也不同(如图 6a2、6b2、6c2)。那么,怎样判断一种颗粒增强金属基复合材料显微组织是否均匀,直接影响着颗粒增强金属基复合材料在使用中综合性能,这需要对颗粒增强金属基复合材料的显微组织均匀化程度建立一个相应的标准。就所研究的  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料体系,判断其显微组织均匀化程度主要考虑如下几个因素:颗粒大小、颗粒间距、单位面积上的颗粒分布数等;从图 6a2、6b2、6c2 看出,在真应变为 12 的大塑性变形条件下, $\text{AgSnO}_2$  电接触材料中单位面积上增强相颗粒的数目明显多于  $\text{AgCuO}$  和  $\text{AgY}_2\text{O}_3$ ,即可认为  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料的均匀化程度好于  $\text{AgCuO}$  和  $\text{AgY}_2\text{O}_3$ 。

### 3 结 论

1) 采用反应合成制备技术能够获得  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料,但由于扩散机制的不同,造成 3 种电接触材料的显微组织形貌不同。

2) 通过大塑性变形加工技术能够对具有不同显

微组织形貌的  $\text{AgSnO}_2$ 、 $\text{AgCuO}$ 、 $\text{AgY}_2\text{O}_3$  电接触材料的显微组织进行均匀化处理。

3) 材料体系、大塑性变形条件直接影响着材料显微组织均匀化的程度。反应合成的  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料经过大塑性变形后其均匀化程度好于  $\text{AgCuO}$  和  $\text{AgY}_2\text{O}_3$ 。

### 参考文献 References

- [1] Huang Dapeng(黄大鹏) *et al.* *Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术)[J], 2005, 23(6): 423
- [2] Lu Jianguo *et al.* *Rare Metals*[J], 2002, 21(4): 289
- [3] Ye Jiajian(叶家健) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(2): 87
- [4] Wu Chunping(吴春萍) *et al.* *Electric Engineering Materials* (电机工程材料)[J], 2006(6): 24
- [5] Arami H. *Mater Sci Eng*[J], 2007, A (464): 225
- [6] Chen Jingchao *et al.* *ICEC*[J], 2002: 447
- [7] Zhou Xiaolong(周晓龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 814
- [8] Zhou Xiaolong(周晓龙). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(5): 830
- [9] Wu Chunping(吴春萍). *Master Thesis*(硕士学位论文)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2005

## Microstructures of AgMeO Electric Contact Materials by Reactive Synthesis and Severe Plastic Deformation

Zhou Xiaolong<sup>1</sup>, Cao Jianchun<sup>1</sup>, Chen Jingchao<sup>1</sup>, Zhang Kunhua<sup>2</sup>, Yu Jie<sup>1</sup>, Du Yan<sup>1</sup>, Geng Yonghong<sup>2</sup>, Sun Jialing<sup>3</sup>, Wu Daping<sup>1</sup>

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

(2. Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650221, China)

(3. Yunnan Province Association for Science and Technology, Kunming 650021, China)

**Abstract:** The microstructure homogenizations of  $\text{AgSnO}_2$ ,  $\text{AgCuO}$  and  $\text{AgY}_2\text{O}_3$  electric contact materials prepared by reactive synthesis process and severe plastic deformation process were investigated. The result showed that the microstructures of the three electric contact materials were different under the same process conditions. The main reason of the above mentioned results is attributed to different diffusion mechanisms which are caused by different element natures in the alloy system. The microstructures of the three electric contact materials can be homogenized by severe plastic deformation, For the different electric contact material systems, different plastic deformation degrees are required.

**Key words:**  $\text{AgSnO}_2$ ;  $\text{AgCuO}$ ;  $\text{AgY}_2\text{O}_3$ ; reactive synthesis; microstructure homogenization

Biography: Zhou Xiaolong, Associate Professor, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-5334185, E-mail: kmzxlong@163.com