

热压烧结制备 La 混杂纳米复合 AgSnO₂ 电接触合金

王俊勃^{1,2}, 刘英¹, 付翀¹, 杨敏鸽¹, 丁秉钧²

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

摘要: 利用化学共沉淀和热压烧结等方法制备出纳米复合 Ag-SnO₂ 和 La 掺杂 Ag-SnO₂ 触头合金, 对合金触头进行物理性能测试、真空耐电压和电弧烧蚀实验, 并利用冷场发射扫描电镜(FESEM)对电性能实验前后组织进行分析。结果发现: 纳米复合 AgSnO₂ 电接触合金保持了制粉时纳米 SnO₂ 颗粒的形貌和粒度, 尤其是含 La 掺杂的电接触材料, 其氧化物粒度更细, 分布更均匀。随氧化物粒度的减小, 电接触材料的硬度和电阻率增加、耐电压强度降低、耐电弧烧蚀速率减小。

关键词: 化学共沉淀; 热压烧结; La 掺杂 SnO₂; 纳米复合 AgSnO₂ 电接触合金; 耐电压

中图分类号: TM201; TG 146.3²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2023-04

电接触材料制造过程中加入添加物是为改善材料的某些性能或解决工艺上的某个难题而采取的有效措施^[1-3]。微量添加剂能显著改变 AgSnO₂ 电接触材料的电性能, 即对材料的热稳定性和电弧熔化区微观结构有影响, 可有效地降低开关操作过程中 AgSnO₂ 电接触材料的温升, 提高 AgSnO₂ 电接触材料抗电弧侵蚀和抗熔焊性能。

本研究从改善氧化物的分布和粒度入手, 采用化学共沉淀制备含稀土元素 La 的复合 SnO₂ 纳米粉末, 利用热压烧结成形工艺制备出纳米复合 Ag 基电接触合金, 对其电性能进行了测试分析。

1 实验

将一定量的 SnCl₄ 和 LaCl₃ 水溶液混合 (Sn/La 原子比分别为 1:0, 14:5 和 4:5), 在搅拌下, 缓慢加入 NH₃·H₂O 至 pH=8, 陈化、过滤、蒸馏水洗至检验不出 Cl⁻, 得纳米复合 SnO₂ 的前驱体。对前驱体干燥, 研磨, 分别经 400 和 550 °C 焙烧 1 h 得不同粒度的纳米复合粉末。纳米氧化物成分与结构分析见文献[4]。

将不同粒度的复合 SnO₂ 纳米粉末, 加入 74 μm 的 Ag 粉 (Ag:SnO₂=88:12), 在 SPEX-8000 型高能球磨机中球磨混粉 1 h, 得到 Ag-SnO₂ 纳米混合粉末^[5]。

采用粉末冶金工艺, 对制备的混合粉末经 400 MPa 冷压成坯→200 MPa, 550 °C, 2 h 热压烧结→1500

MPa 复压→300 °C, 2 h 退火, 制备 AgSnO₂ 触头合金。

采用排水法测量密度, 用 FQR-7501 型涡流无损电导仪测量电导率, 采用维氏硬度计测试合金硬度。

将制备出的触头样品进行耐电压和烧蚀实验, 为防止温度与湿度对耐电压强度和烧蚀速率的影响, 实验在自制模拟真空灭弧室中进行^[5], 电压 6000 V, 电流 10 A, 真空度 2×10⁻³ Pa。用 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)对试样耐电压强度前后组织进行观察。

2 结果与分析

2.1 纳米复合电接触材料的组织与物理性能

纳米复合电接触材料的样品序号和密度、电阻率及硬度等物理性能测试结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 400 °C 制备的 SnO₂ 其纳米复合电接触材料电阻率及硬度比 550 °C 制备的高, 原因应该是 400 °C 制备的纳米 SnO₂ 粒度要比 550 °C 制备的 SnO₂ 小, 增加了组织中缺陷的数量, 使电阻率和硬度升高。

图 1 是不同成分不同粒度纳米复合 AgSnO₂ 的 FESEM 形貌。图中 SnO₂ 均呈颗粒状, 均匀分布在 Ag 基体上, 晶粒尺寸都在 20 nm 以下, 且 400 °C 制备的 SnO₂ 纳米粒度比 550 °C 制备的要小。同时稀土 La 的掺杂使氧化物更加细小, 分布更加均匀。

收稿日期: 2008-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(50471033); 陕西省科学技术研究发展计划(2007K06-09); 西安市工业应用技术研发项目(CXY08001.4); 陕西省教育厅专项科研计划(07JK259); 大郎研究生创新基金资助

作者简介: 王俊勃, 男, 1966 年生, 博士, 教授, 西安工程大学机电工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82331218, E-mail: wangjb@sohu.com

表 1 纳米复合 AgSnO₂ 合金主要性能

Table 1 Main properties of nanocomposite contact alloys

Serial Number	Composition	Calcination condition of SnO ₂	Density/g·cm ⁻³	Hardness, HV/MPa	Resistivity/μΩ·cm
1#	AgSnO ₂ (Sn:La=1:0)	400 °C, 1 h	9.37	1525	3.33
2#		550 °C, 1 h	9.16	1290	3.30
3#	Ag(SnLa)O ₂ (Sn:La=14:5)	400 °C, 1 h	9.58	1335	3.68
4#		550 °C, 1 h	9.59	1320	3.23
5#	Ag(SnLa)O ₂ (Sn:La=4:5)	400 °C, 1 h	9.13	1145	3.68
6#		550 °C, 1 h	9.21	1090	3.23

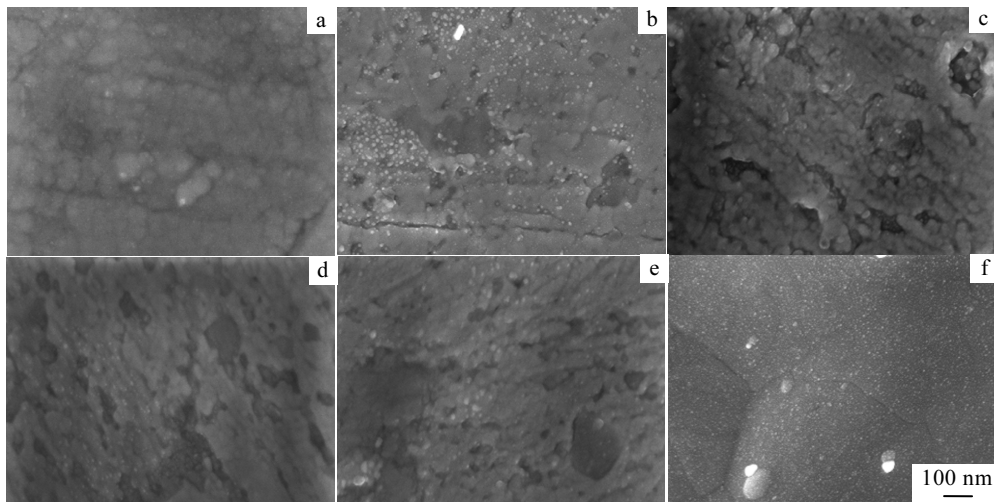


图 1 纳米复合电接触材料的FESEM照片

Fig.1 FESEM images of nanocomposite contact alloys: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, and (f) 6#

2.2 纳米复合电接触材料的放电性能

图 2 为纳米复合电接触材料的耐电压强度与击穿次数的关系和耐电压场强的统计直方图。从图中可以看出，纳米电接触材料击穿电压的变化有 2 个阶段。第 1 阶段耐电压强度随着击穿次数的增加是降低的，第 2 阶段耐电压强度与击穿次数无关，维持在某一值附近波动，电压场强分布较集中，主要分布在 $4.2 \times 10^7 \sim 5.5 \times 10^7$ V/m 之间。这是由于纳米复合电接触材料组织细小，成分分布均匀，加上表面抛光平整，起始电压场强度较高，随击穿次数增加，表面熔融和凝固而出现高低不平，使电压场强度随击穿次数增加而下降并趋于稳定。

表 2 是各种成分纳米复合电接触材料的平均耐电压强度。从表中可以看出，随纳米氧化物焙烧制备温度的升高，纳米复合电接触材料的平均电压场强升高。

纳米电接触材料采用粉末冶金法制得，由于纳米颗粒的作用，纳米复合电接触材料的致密度较低，而降低纳米电接触材料的平均耐电压强度。同时起弧电压取决于电接触材料的功函数和其蒸气的电离电位，纳米粒度越细小，其合金材料表面功函数及其蒸气的电离电位越

小，使耐电压强度降低。因此，400 °C 制粉的各成分纳米复合电接触材料的耐电压强度低于 550 °C。但耐电压强度的降低易于引起触点间电击穿，使电接触材料失去隔离作用，这对触点合金是不利的。

图 3 为纳米复合电接触材料耐电压强度试验后的典型 SEM 形貌。从图中可以看出，经过 500 次击穿后，电接触材料表面电弧烧蚀形貌均匀、电弧蚀坑小、凹凸起伏程度小而均匀，因此纳米复合电接触材料的电压场强统计分布集中。

表 3 是经过 250~500 次放电后，计算出的各种成分纳米复合电接触材料的电弧烧蚀速率。从表中可以看出，400 °C 制粉的各成分纳米复合电接触材料电弧烧蚀速率比 550 °C 的低 2.65%~37.85%，说明纳米颗粒的细化有利于提高电接触材料的耐电弧烧蚀速率。同时 La 的掺杂使 400 °C 制粉的电接触材料电弧烧蚀速率减小。

图 4 和图 5 分别为纳米复合 AgSnO₂ 和 Ag(Sn/La)O₂ 电接触材料电弧烧蚀速率试验后的 FESEM 形貌。从图中可以发现，纳米复合电接触材料熔层糊状尖峰尺寸小，层叠紧密（图 4a, 5a）；图进一步放大，可以看到熔层铺展层叠较多（图 4b, 5b），说明纳米复合电接触

材料在电弧作用下,液 Ag 的流动性差、粘度大,有利于提高电接触材料的耐电弧烧蚀率。

试验过程中,阴极在阳极上方,液滴的喷溅在重

力作用下更容易离开阴极表面,因此在电接触材料表面不易看到体积较大的液滴。但有液滴脱离电接触材料表面形成的液桥(如图 5b 中黑色箭头所指部分)。

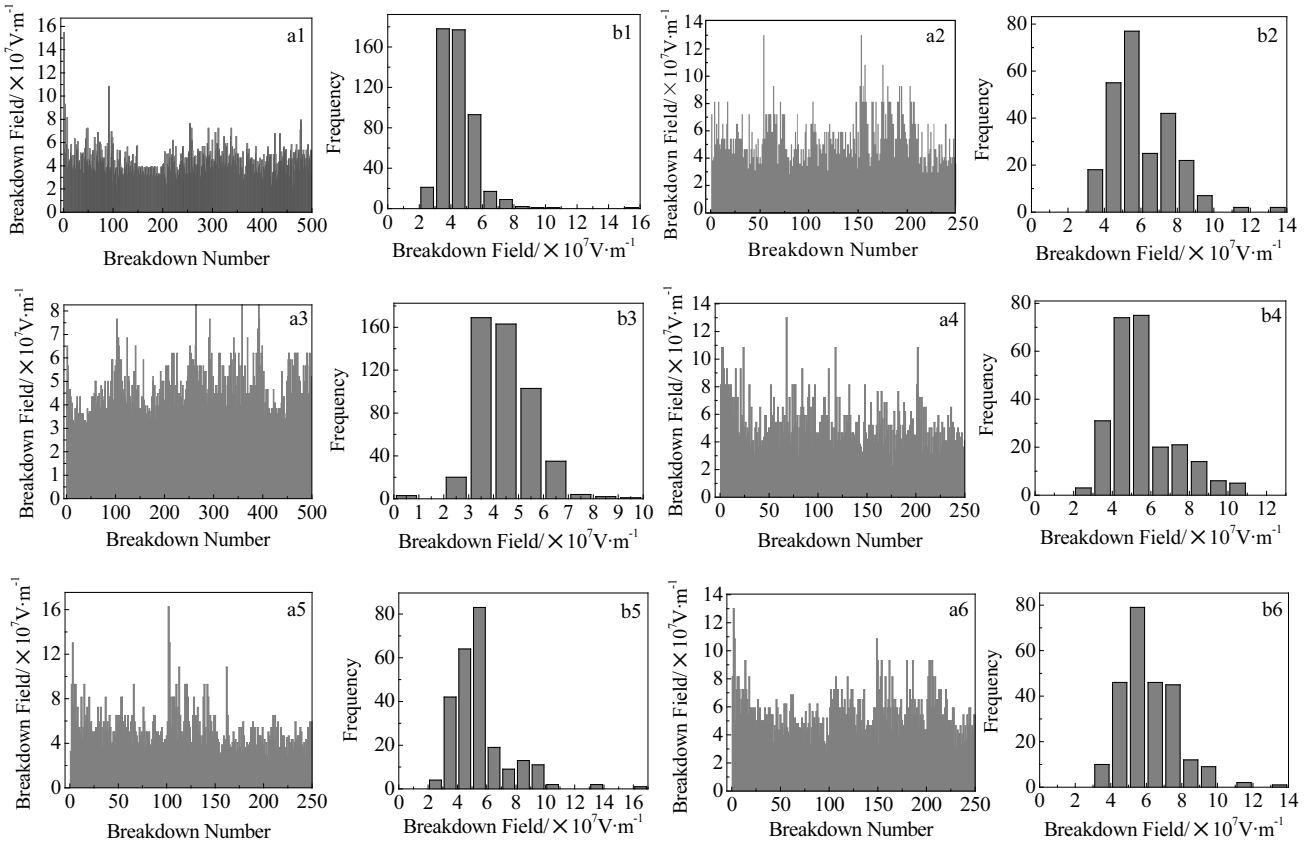


图 2 纳米复合电接触合金的耐电压强度与击穿次数的关系(a)和耐电压强度的累计分布(b)

Fig.2 Breakdown strength vs breakdown number (a) and statistical distribution of breakdown field (b) for nanocomposite contacts: (a1, b1) 1#, (a2, b2) 2#, (a3, b3) 3#, (a4, b4) 4#, (a5, b5) 5#, and (a6, b6) 6#

表 2 各种成分纳米复合电接触材料的平均电压场强

Serial number	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Strength/ $\times 10^7 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	4.33	5.57	4.17	5.25	5.31	5.37

表 3 各种成分纳米复合电接触材料的电弧烧蚀速率

Serial number	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Arc erosion rate/ $\mu\text{g}\cdot\text{C}^{-1}$	33.5	44.2	33.0	33.9	28.9	46.5

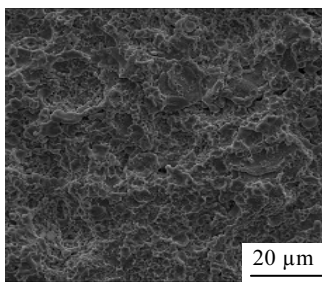


图 3 纳米电接触材料耐电压强度试验后的表面形貌

Fig.3 Surface FESEM photographs of nanocomposite contact alloy after breakdown strength test

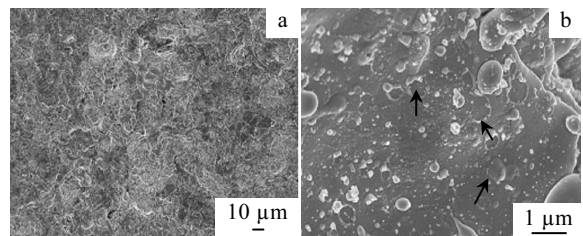


图 4 纳米复合 AgSnO₂ 电接触材料电弧烧蚀速率试验后的 FESEM 形貌

Fig.4 Surface morphologies of nanocomposite AgSnO₂ after measuring arc erosion rate (b is magnification of a)

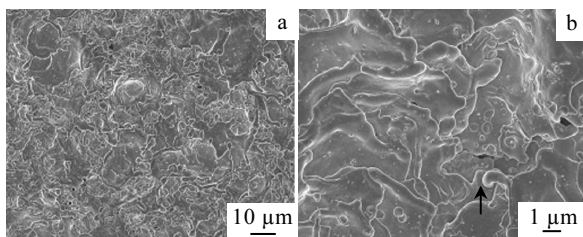


图 5 纳米复合 Ag(Sn/La)O₂ 电接触材料电弧烧蚀速率试验后的 FESEM 形貌

Fig.5 Surface morphologies of nanocomposite Ag(SnLa)O₂ after arc erosion rate test (5b is magnification of 5a)

在图 4 纳米复合 AgSnO₂ 的熔层表面高倍放大 FESEM 形貌中, 可以看到有气泡破裂留下的痕迹 (图 4b 黑色箭头所指部分), 这些气泡基本是在熔层表面上形成并破裂, 而不是在熔层内向外喷发, 因此可以断定这是基体 Ag 或氧化物升华气化的形貌, 在掺杂 La 元素的纳米复合电接触材料中没有发现类似的形貌。结合表 3 可以说明, 纳米复合电接触材料在电弧烧蚀下, 材料转移方式不同, 掺杂 La 的电接触材料通过提高熔融 Ag 液粘度来有效减少喷溅损失, 不含掺杂的纳米复合 AgSnO₂ 电接触材料通过基体 Ag 或氧化物的升华吸收电弧能量, 从而降低熔融 Ag 液的温度, 减少液体喷溅, 提高耐电弧烧蚀率。

3 结 论

La-Doped Nanocomposite Ag-SnO₂ Contacts Prepared by Hot Pressing and Sintering Technique

Wang Junbo^{1,2}, Liu Ying¹, Fu Chong¹, Yang Minge¹, Ding Bingjun²

(1. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The nanocomposite Ag-SnO₂ and La-doped Ag-SnO₂ electrical contact alloys are prepared by chemical co-precipitation method and hot pressing and sintering technique. The main physics performances were measured in this paper. The breakdown field strength of contacts alloys were investigated in vacuum and the microstructures are observed by field emission scanning electron microscopy. The results show that the nanosized SnO₂ of the same morphology and grain size as the prepared powders, disperses evenly in the Ag based. Especially for the La-doped nanocomposite Ag-SnO₂ contact alloys, the oxide grain size is less, and disperses more evenly. With the oxide grain size decreasing, the hardness and electrical resistivity increase, and the breakdown field strength and the arc erosion rate decrease.

Key words: chemical co-precipitation; hot pressing and sintering; La-doped SnO₂; nanocomposite Ag-SnO₂ electrical contact; breakdown field

Biography: Wang Junbo, Ph. D., Professor, College of Mechanical and Electronic Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82331218, E-mail: wangjb@sohu.com

1) 应用化学共沉淀和热压烧结制备的纳米复合 AgSnO₂ 电接触合金, 保持了制粉时纳米 SnO₂ 颗粒的形貌和粒度, 得到组织均匀、SnO₂ 纳米粒度小于 20 nm、弥散度较高的纳米复合电接触材料。尤其是含稀土 La 掺杂的电接触材料, 其氧化物粒度更细, 分布更均匀。

2) 纳米复合 AgSnO₂ 电接触材料的氧化物粒度越小, 其硬度和电阻率越大, 耐电压强度越低。

3) 纳米复合 AgSnO₂ 电接触材料中纳米颗粒的细化有利于提高电接触材料的耐电弧烧蚀速率。同时 La 的掺杂使 400 °C 制粉的电接触材料电弧烧蚀速率减小。

参考文献 References

- [1] Wang Jingqin(王景芹), Lu Jianguo(陆俭国), Wen Ming(温 鸣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2001, 30(3): 205
- [2] Cheng Lichun(程礼椿), Li Zhenbiao(李震彪), Zou Jiyan(邹积岩). *Low Voltage Apparatus*(低压电器) [J], 1994(2~3): 51
- [3] Rong Mingzhe(荣命哲), Wan Jiangwen(万江文), Wang Qiping(王其平). *Journal of Xi'an Jiaotong University*(西安交通大学学报) [J], 1997, 31(11): 1
- [4] Yang Minge(杨敏鸽), Wang Junbo(王俊勃), Chen Licheng(陈立成) *et al. Modern Chemical Industry* (现代化工) [J], 2006, 26: 179
- [5] Wang Junbo, Zhang Yan, Yang Minge *et al. Materials Science and Engineering: B*[J], 2006, 131(1~3): 230