

MeO 掺杂 Ag/SnO₂ 电接触材料的结构与性能

杨芳儿¹, 王贵葱¹, 穆成法², 吴君臣¹, 沈涛³, 张玲洁^{3,4}, 郑晓华¹

(1. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

(2. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

(3. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

(4. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用机械合金化技术将不同用量的 CuO 或 Fe₂O₃ 粉掺入银和 SnO₂ 粉中制备 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)复合粉体, 并辅以热压成型工艺制得 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)电接触材料。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、电阻测试仪、硬度计及拉伸试验机测试仪器对材料的组织结构、物理和力学性能进行了表征。结果表明: 随着掺杂剂用量的增加, Ag/SnO₂(x)-MeO(y)材料的密度逐渐降低, 且 CuO 较 Fe₂O₃ 更利于提高材料的导电性。2 种掺杂剂均能显著改善 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)材料的塑性变形能力。Ag/SnO₂(11.2%)-CuO(0.8%) (也即 CuO 用量为 0.8%)材料的电阻率达到最低值 2.35 μΩ·cm, 延伸率约为 9.1%, 比 Ag/SnO₂ 材料的延伸率提高近 93.6%, 综合性能最优。

关键词: Ag/SnO₂; 电接触材料; 掺杂剂; 电阻率; 延伸率

中图分类号: TM201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1301-05

Ag/SnO₂ 电接触材料自 20 世纪 70 年代被日本学者在第七届国际电接触会议上公开后, 引起了世界的广泛关注^[1]。与 Ag/CdO 相比, Ag/SnO₂ 不但是无公害、无污染的材料, 同时也在抗电弧侵蚀性、高抗熔焊及低材料转移等电性能方面具有较大优势, 在中低压电器设备中占据绝对地位, 是最具潜力替代 Ag/CdO 的电接触材料^[2-5]。

但目前 Ag/SnO₂ 电接触材料在延伸率、电阻率、界面润湿性等方面的缺陷依然存在, 制约了其进一步发展^[6-9]。Ag 对 SnO₂ 的润湿性差, 在电弧侵蚀过程中 Ag 与 SnO₂ 易发生分离, 造成 SnO₂ 在触头表面大量聚集, 接触电阻升高, 温度升高; 另外 SnO₂ 具有很高的硬度, 延展性差, 导致 Ag/SnO₂ 在拉丝工艺过程中容易出现丝材断裂, 从而无法获取成品丝, 成品率下降。为改善 Ag/SnO₂ 电接触材料的性能, 国内外学者开展了大量的研究, 发现以掺杂第三组元的方式改性 Ag/SnO₂ 材料可大幅改善其电学性能^[10-13]。20 世纪 90 年代, 日本 TANAKA 公司^[14]率先合成了 In 掺杂的 Ag/SnO₂-In₂O₃, 提高了 Ag 与 SnO₂ 的结合性, 极大地改善了 Ag/SnO₂ 电接触材料的工艺性能; Zhang, 沈涛等^[15,16]制备的掺 La 改性 Ag/SnO₂ (La₂Sn₂O₇) 降低了

材料的接触电阻, 并提高了材料的抗熔焊性能; 王俊勃等^[17]利用化学共沉淀与常压烧结的方法制备了 Ag/SnO₂-Fe 电接触材料, 其耐电压强度比商用 Ag/SnO₂-In₂O₃ 低 9.8%~29.7%, 但放电后, 表面侵蚀凹凸起伏程度小, 烧蚀轻微。Wu 等^[18]采用自组装-沉淀结合粉末冶金的方法制备了原位形成的 CuO 纳米粒子改性 Ag/SnO₂ 电接触材料, 显著提高了 Ag/SnO₂ 材料的电弧分散性和抗电弧侵蚀性能, 有效地抑制了腐蚀区 SnO₂ 颗粒的聚集。

本研究从改善 Ag/SnO₂ 的加工塑性及电阻率的角度出发, 采用机械合金化技术将 CuO 或 Fe₂O₃ 添加到 Ag/SnO₂ 材料中, 研究 CuO 或 Fe₂O₃ 掺杂对 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)电接触材料的物理及力学性能的影响, 为改善 Ag/SnO₂ 体系电接触材料的综合性能提供思路。

1 实验

以银粉、SnO₂ 粉、掺杂剂(CuO 或 Fe₂O₃)为原料, 按掺杂剂类型分为 2 组试样, 掺杂剂用量如表 1 所示, 其中 SnO₂ 与掺杂剂的总质量分数为 12%, 其余为 Ag。未掺杂的 Ag/SnO₂ 材料作为对比样, 记作 Blank。

将 Ag 粉、SnO₂ 粉及掺杂剂进行混合并机械合金

收稿日期: 2019-05-12

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2017C01051); 浙江省自然科学基金(LQ17E010002)

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, 电话: 0571-88320479, E-mail: yfel230@163.com

表 1 试验配比方案

Table 1 Design of mixing proportion (mass fraction, %)			
Sample	CuO content (y)	Sample	Fe ₂ O ₃ content (y)
1#	0.2	7#	0.2
2#	0.4	8#	0.4
3#	0.5	9#	0.5
4#	0.6	10#	0.6
5#	0.8	11#	0.8
6#	1.0	12#	1.0

化, 制得 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)复合粉体, 随后经 900 MPa 压制成型→900 °C、6 h 退火→800 MPa、300 °C 热压→700 °C、2 h 复烧→热挤压、拉丝(累积真应变为 5.09), 得到 Ag/SnO₂ 及 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)电接触材料成品丝材(直径为 2.35 mm)。机械合金化参数: 球磨介质为无水乙醇, 转速为 400 r/min, 球料比为 10:1, 球磨时间 4 h。

采用 D60K 型金属电导率仪测量电接触材料室温下的电阻率, 维氏硬度计测量材料的硬度(载荷为 0.5 kg), 排水法测量材料的密度。每个样品编号取 4~6 根成品丝材用于拉伸试验, 测量材料的抗拉强度及延伸率并求其平均值。采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析复合粉体的物相, 用 Zeiss Sigma 型扫描电镜观察复合粉体的形貌及成品丝材的断口。

2 结果与讨论

2.1 复合粉体物相及形貌分析

图 1 为 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)复合粉体的 XRD 图谱。对比可知, 加入掺杂剂后 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)复合粉体仍由 Ag、SnO₂ 2 种物相组成, 并未检测到 CuO 或 Fe₂O₃ 相, 这可能是因为掺杂剂含量低于 XRD 的检出限所致。但是, 复合粉体中金属 Ag 的(200)衍射峰的位置均发生了偏移(见插图), 这说明掺杂剂已进入晶体内部, 引起了晶格常数、晶面间距等参数的变化。

图 2 是 5#与 9#复合粉体的微观形貌。可以发现, 2 组粉体均以团聚态存在, 且颗粒大小分布均匀, 差异不明显。

2.2 退火态 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)电接触材料的物理性能

退火状态下 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)电接触材料的电阻率随 MeO 掺杂用量的变化如图 3 所示。可以发现, CuO 掺杂的 1#~6#样品的电阻率均低于 Ag/SnO₂ 材料, 且在 CuO 用量为 0.8%时获得最小值 2.35 μΩ·cm, 这说明 CuO 的加入可有效降低 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)材料的电阻率。相反地, Fe₂O₃ 掺杂的 7#~12#样品的电阻率均高于 Ag/SnO₂ 材料, 且多数情况下电阻率大幅度升高, 尽管在 Fe₂O₃ 用量为 0.5%时获得了最低值 2.44 μΩ·cm。可见, Fe₂O₃ 的加入不利于降低 Ag/SnO₂(x)-

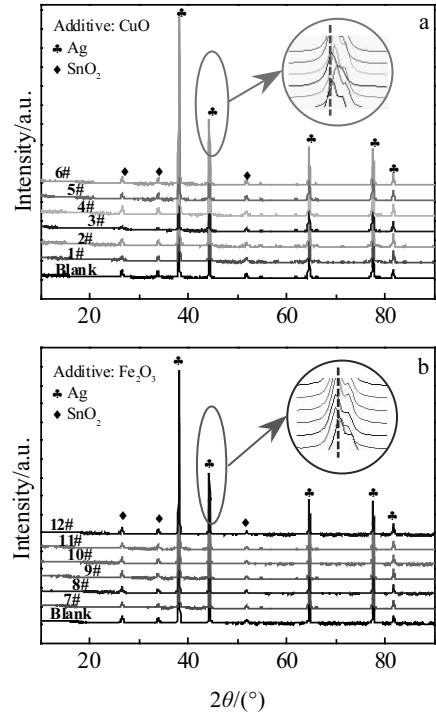


图 1 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)复合粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Ag/SnO₂(x)-MeO(y) composite powders with different additives: (a) CuO and (b) Fe₂O₃

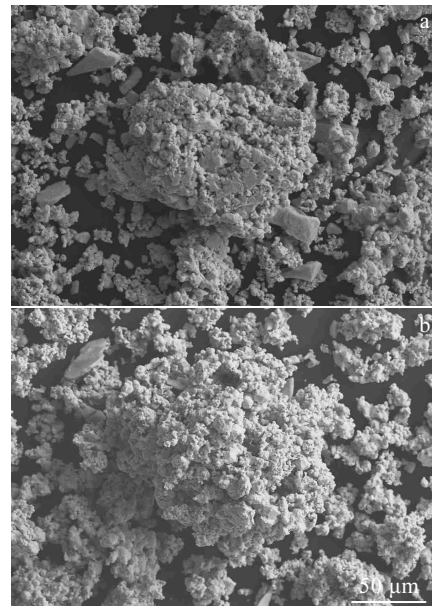


图 2 5#、9#复合粉体的 SEM 形貌照片
Fig.2 SEM morphologies of 5# (a) and 9# (b) composite powders

MeO(y)材料的电阻率。一般认为, Ag/SnO₂ 电接触材料电阻率的降低与基体银对增强相颗粒的润湿性改善有关: 通过改善润湿性提高 SnO₂ 颗粒的分散性能及界

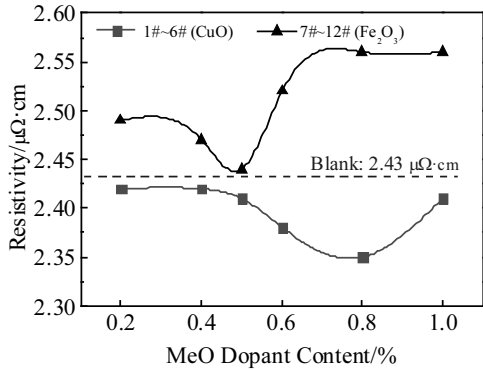


图 3 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 试样退火状态下的电阻率
Fig.3 Resistivity of annealed Ag/SnO₂(x)-MeO(y) samples

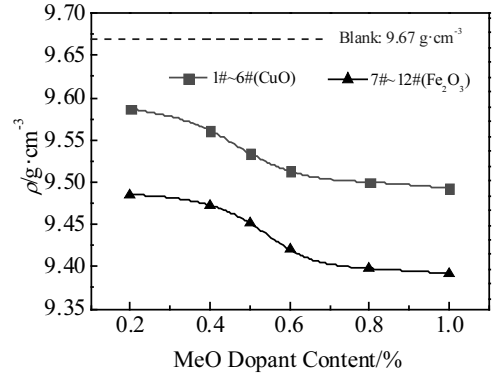


图 5 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 试样退火状态下的密度
Fig.5 Density of annealed Ag/SnO₂(x)-MeO(y) samples

面结合力, 从而使材料对电子的散射能力减弱, 提高导电能力。

图 4 所示为退火状态下 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 电接触材料的硬度随 MeO 掺杂用量的变化。可以看到, 随着 CuO 用量的增加, 1#~6# 试样的硬度几乎呈单调下降, 这主要是因为 CuO 的硬度显著低于 SnO₂, 其用量越大, 复合材料的硬度就越低。而随着 Fe₂O₃ 用量的增加, 7#~12# 试样的硬度迅速上升后逐渐降低, 且在同等掺杂用量下的硬度比 CuO 掺杂的要高(7# 样品除外), 这是因为 Fe₂O₃ 的硬度高于 CuO 所致。

图 5 为退火状态下 1#~12# 试样的密度 (ρ) 变化情况。从图 5 可以看到, 2 组试样的密度均随掺杂剂用量的增加而降低。密度存在较大差异的原因是: CuO 的密度为 6.32 g/cm³, 比 SnO₂ 的 6.95 g/cm³ 要小, 因此在增强相总量为质量分数 12% 的条件下, 随着 CuO 用量的增加, SnO₂ 的含量减小, 1#~6# 试样的密度逐渐减小。同理, Fe₂O₃ 的密度小于 SnO₂ 的密度, 因此随着 Fe₂O₃ 用量的增加, 7#~12# 试样的密度亦逐渐降低。

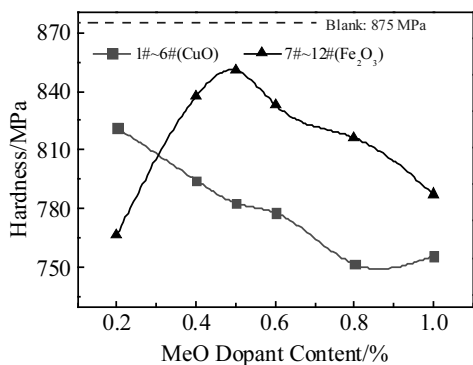


图 4 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 试样退火状态下的硬度
Fig.4 Hardness of annealed Ag/SnO₂(x)-MeO(y) samples

2.3 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 丝材的拉伸性能

对未掺杂的 Blank 试样和电阻率最低的 5#、9# 试样的成品丝材进行拉伸试验, 其典型的拉伸曲线如图 6 所示。由图 6 可知, Blank 试样形变量最小但断裂时的拉力最大, 添加 0.8%CuO 的 5# 试样形变量最大但断裂时的拉力最小, 而添加 0.5%Fe₂O₃ 的 9# 试样形变量和断裂时的拉力均介于前两者之间。

成品丝材的抗拉强度和断后延伸率如表 2 所示。5#、9# 试样的抗拉强度明显小于对照组(Blank), 但其断后延伸率则明显优于对照组, 其中 Ag/SnO₂(11.5%)-Fe₂O₃(0.5%) 材料的断后延伸率是 Ag/SnO₂ 材料的 1.5 倍, 而 Ag/SnO₂(11.2%)-CuO(0.8%) 材料的断后延伸率达到了 9.1%, 比 Ag/SnO₂ 材料提高了近 93.6%。这说明 Fe₂O₃ 或 CuO 掺杂可大幅度提高 Ag/SnO₂ 材料的塑性, 对改善 Ag/SnO₂ 体系电接触材料的加工性能极为有利。

图 7 为 3 种丝材的断口形貌。可以看到, Blank、5# 及 9# 试样均不同程度地存在孔洞及网状韧窝, 但在

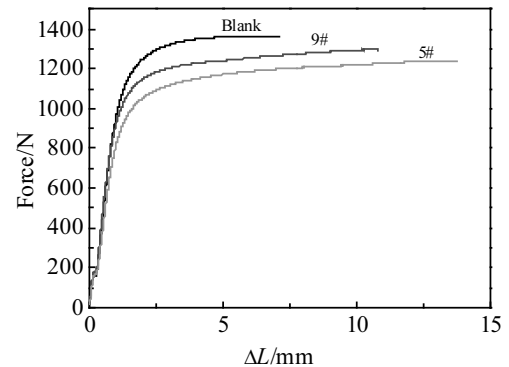


图 6 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 丝材的拉伸曲线
Fig.6 Stretch curves of Ag/SnO₂(x)-MeO(y) wire samples

表 2 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)丝材的拉伸性能

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation/%
Blank	314.0±18.2	4.7±0.24
5#	285.8±10.4	9.1±0.36
9#	299.2±11.3	7.2±0.31

断口形貌细节上差别较大：无掺杂的 Blank 试样有较多的裂缝及孔洞，韧窝少而小；而 5#、9#试样孔洞明显减少，韧窝显著增多变大，尤其是掺杂 CuO 的 5# 试样，韧窝最多。这说明：相比于 Blank 试样，5#、9#试样在变形时发生了更为严重的撕拉，断裂时在表

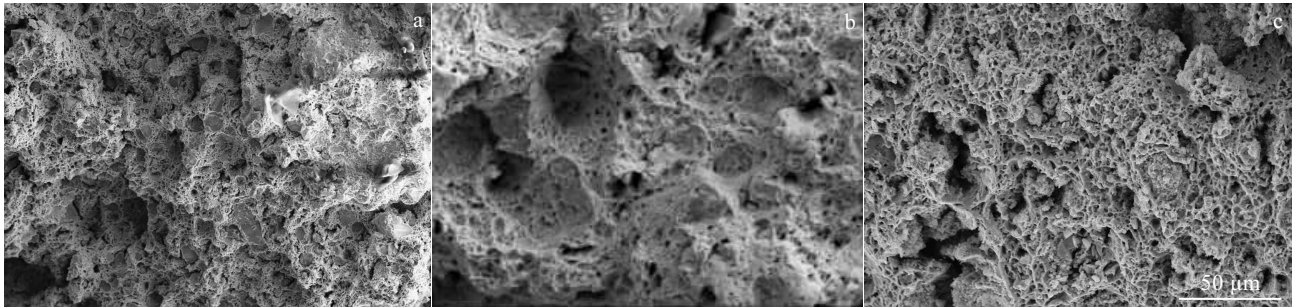


图 7 Ag/SnO₂(x)-MeO(y)丝材的断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of Ag/SnO₂(x)-MeO(y) wires: (a) blank, (b) 5#, and (c) 9#

面留下更大的凹坑，氧化物在脱离 Ag 基体时需要更大的能量(二者结合较为牢固)，这也是丝材具有较高延伸率的原因。

综上可见，CuO 或 Fe₂O₃ 掺杂剂不但能改善氧化物与银基体之间的结合，还可大幅提升材料的延伸率，这主要得益于加入 CuO 或 Fe₂O₃ 改善了基体与增强相的界面结合，使得在材料变形时减小两相界面裂纹出现的几率，进而提高了材料的塑性变形能力^[19,20]。

3 结 论

1) CuO 比 Fe₂O₃ 更有利于降低 Ag/SnO₂ 的电阻率，Ag/SnO₂(11.2%)-CuO(0.8%) 的电阻率最低可达 2.35 μΩ·cm。

2) 加入掺杂剂亦可有效提高 Ag/SnO₂(x)-MeO(y) 材料的断后延伸率，Ag/SnO₂(11.2%)-CuO(0.8%) 的断后延伸率达到了 9.1%，比纯 Ag/SnO₂ 提高了近 93.6%。

参考文献 References

[1] Xu Canhui(许灿辉), Yi Danqing(易丹青), Cao Shiyi(曹适意) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(9): 2091

[2] Zheng Ji(郑 冀), Li Songlin(李松林), Gao Houxiu(高后秀) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 829

[3] 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

[4] Ma Zhanhong(马战红), Chen Jingchao(陈敬超), Zhou Xiaolong(周晓龙) et al. *Journal of Kunming University of Science and Technology*(昆明理工大学学报)[J], 2002, 27(2): 17

[5] Zhang Deling(张德林), Lin Chenguang(林晨光), Wang Jiajun(王家君) et al. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2008, 26(6): 459

[6] Qiu Kaifeng(裘凯锋), Yang Fanger(杨芳儿), Cai Jiangnan(蔡江南) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014(22): 19

[7] Yan Junbo(颜君波), Zhu Yazhe(朱亚哲), Xiao Guang(肖 光) et al. *Engineering Technology Magazine*(工程技术)[J], 2017(2): 294

[8] Jiang Y, Liu S H, Chen J L et al. *Materials Research Innovations*[J], 2015, 19(S4): 152

[9] Ding Jianxiang(丁健翔), Sun Zhengming(孙正明), Zhang Peigen(张培根) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(1): 58

[10] Xie Ming(谢 明), Wang Song(王 松), Fu Zuoxin(付作鑫) et al. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2013(2): 36

[11] Wang Haitao(王海涛), Huo Jiangtao(霍江涛), Liu Yahong(刘亚红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 672

[12] Chen Hongyan(陈宏燕), Xie Ming(谢 明), Wang Jin(王 锦) et al. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2011(2): 77

[13] Wang Song(王 松), Zheng Tingting(郑婷婷), Liu Manmen(刘满门) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金

- 属与硬质合金)[J], 2015, 43(5): 54
- [14] Lima A, Shen Y S. *US Patent*, 4846901[P], 1989
- [15] Zhang L J, Shen T, Shen Q H *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(7): 1664
- [16] Shen Tao(沈涛), Zhang Lingjie(张玲洁), Zhang Ji(张继) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 365
- [17] Wang Junbo(王俊勃), Hu Dafang(胡大方), Yang Mingge(杨敏鸽) *et al. Transactions of China Electrotechnical Society*(电工技术学报)[J], 2007, 22(5): 24
- [18] Wu C P, Zhao Q, Li N N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 161
- [19] Li G J, Cui H J, Chen J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 1228
- [20] Wang J, Liu W, Li D M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 588: 378

Microstructure and Properties of MeO Doped Ag/SnO₂ Electric Contact Materials

Yang Fanger¹, Wang Guicong¹, Mu Chengfa², Wu Junchen¹, Shen Tao³, Zhang Lingjie^{3,4}, Zheng Xiaohua¹

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

(2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co. Ltd, Wenzhou 325603, China)

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

(4. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Ag/SnO₂(x)-MeO(y) composite powders were obtained by mechanical alloying different amounts of CuO or Fe₂O₃ powders with Ag and SnO₂ powders, and Ag/SnO₂(x)-MeO(y) electrical contact materials were prepared by hot pressing process. The microstructure and physical and mechanical properties of the materials were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, resistance tester, hardness tester and tensile tester. The results show that the density of Ag/SnO₂(x)-MeO(y) materials decreases with the increase of dopant content, and CuO is more conducive to improve the conductivity of Ag/SnO₂(x)-MeO(y) material than Fe₂O₃. The two dopants can obviously improve the capacity of plastic deformation of Ag/SnO₂(x)-MeO(y) material. The Ag/SnO₂(11.2%)-CuO(0.8%) material (i.e. CuO content=0.8%) exhibits the best comprehensive properties with the resistivity of 2.35 μΩ·cm, elongation of 9.1% (higher than that of Ag/SnO₂ material by 93.6%).

Key words: Ag/SnO₂; electrical contact material; dopant; resistivity; elongation

Corresponding author: Zheng Xiaohua, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn