

冷喷涂 AgSnO_2 触点涂层的组织与性能

李海燕¹, 李 鹏², 王 军¹, 王亚平¹

(1. 西安交通大学 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 陕西宝光真空电器股份有限公司, 陕西 宝鸡 721006)

摘 要: 采用高能球磨方法制备 AgSnO_2 复合粉末, 将球磨粉末冷喷涂到铜基板上, 能够获得几毫米厚度的较致密的 AgSnO_2 触点涂层。850 °C 退火后涂层发生进一步致密化并且在原始粉末颗粒边界形成富银区, 涂层材料硬度略有降低。电弧侵蚀和电接触试验表明, 冷喷涂的 AgSnO_2 涂层材料具有低而稳定的接触电阻, 能够满足触点的基本性能要求。

关键词: AgSnO_2 ; 触点涂层; 冷喷涂; 电弧侵蚀

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3858-04

银基触头合金是广泛用于继电器、接触器、负荷开关、中低压断路器等开关电器的主导电接触材料, 通常采用多相复合型结构, 如银/金属氧化物 (AgMeO)、银/镍 (AgNi)、银/石墨 (AgC) 和银/钨 (AgW) 触点等^[1-4]。加入第二相主要是为提高触点灭弧、抗粘着熔焊、耐磨减摩等性能, 这些第二相的粒度、形貌和分布对触点性能有决定性影响。当第二相粒度细化和均匀分布时能够保障触点具有最佳的服役性能。

AgSnO_2 材料是当前银基触点的研究热点, 人们主要采用内氧化与粉末冶金 2 种方法制造 AgSnO_2 材料^[5,6]。内氧化法是首先用熔铸法制备出 AgSn 合金, 然后在含氧气氛中加热使 Sn 转化成 SnO_2 。由于从材料表面到中心存在氧和锡的浓度梯度, 内氧化制备的 AgSnO_2 触点纵向组织不均匀, 表面的氧化物细, 氧化物随深度的增加而粗化, 并在样品中心形成贫氧化物区。特别地, 在表面的 SnO_2 膜会阻碍后续氧化扩散过程的进行, 为此, 内氧化制备 AgSnO_2 触点时需在铸造过程中加入较昂贵的金属 In 促进氧化扩散的持续进行^[7]。粉末烧结挤压法能够获得更好的组织和性能, 但由于 AgSnO_2 材料脆性较大, 使得挤压后的拉丝、轧制过程中需要反复的退火, 显著增加了生产成本。而且, 当 SnO_2 粉显著细化而与银粉末粒度相差较大时, SnO_2 颗粒容易偏聚在银粉末边界上, 严重影响了材料的质量和性能^[8,9]。

冷喷涂是近十几年来新发展的一种新型材料制备技术, 是利用低温 (小于 600 °C)、高速 (300~1200

m/s) 固体粒子冲击在基体表面获得的涂层材料^[10-13]。利用冷喷涂技术可望直接在铜基体表面获得各种细小第二相均匀分布增强的银基触点材料, 并可以不再需要传统银基触点后续的点焊、钎焊过程。

本研究首先采用高能球磨法获得纳米 SnO_2 粒子均匀分布于 Ag 中的复合粉末, 之后将这种 AgSnO_2 复合粉末冷喷涂于铜基体表面, 测试了冷喷涂 AgSnO_2 触点的组织及电性能, 并与常规粉末冶金法制备的 AgSnO_2 触点材料性能进行了比较。

1 实 验

首先将化学沉淀法制备的 15% (质量分数, 下同) 的纳米 SnO_2 粉末 (粒径为 50 ± 20 nm)^[14,15] 与 85% 的银粉 (粒径 ≤ 74 μm , 纯度 $> 99.9\%$) 均匀混合, 将混合粉末在 Simloyer-20 型高能球磨 1 h, 球磨参数如表 1 所示。球磨后的 AgSnO_2 复合粉末在 400 °C 退火 2 h 以消除粉末在球磨中产生的残余应力。

将球磨并退火后的 AgSnO_2 复合粉末冷喷涂在铜基板上, 冷喷涂参数如表 2 所示, 其中铜基板在使用前经过喷砂和清洗处理。冷喷涂得到的 AgSnO_2 涂层在 850 °C 真空退火 2 h。常规粉末冶金制备的 AgSnO_2

表 1 高能球磨参数

Table 1 High-energy ball milling parameters

Ball-to-powder ratio	Milling rotation speed/r min ⁻¹	Milling time/h	Milling media
20:1	400	1	Absolute ethanol

收稿日期: 2016-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51171146)

作者简介: 李海燕, 女, 1981 年生, 博士生, 西安交通大学理学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82667901, E-mail: lihaiyan_515@sina.com

表 2 冷喷涂参数

Table 2 Cold spray deposition parameters

Parameter	Value
Substrate	Copper
Spray distance/mm	30
Gas type	Ar
Pressure/MPa	3
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	400

触点样品采用同样的高能球磨粉末, 在 100 MPa 下冷压成型, 850 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后在 500 $^{\circ}\text{C}$ 热压获得致密的触点材料, 粉末冶金样品的详细制备方法可参考文献[15]。

制备好的样品用维氏硬度计 (HV-200) 测量硬度, 结果取 10 次测量的平均值。将高温退火后的样品经机加工成 $\Phi 6$ mm 的触点安装在电接触测试平台上进行燃弧实验, 采用 TH2511 直流低电阻测试仪测量燃弧后的接触电阻。首先接通通断回路, 激振器带动触点上下运动进行通断操作, 操作次数到 500 次以后, 断开通断回路, 接通测试回路, 触头完全闭合, 测量接触电阻, 得到不同通断次数下的接触电阻值。燃弧条件为: 电压: 交流 220 V, 电流: 10 A, 闭合压力 4 N, 触头分合操作频率为 50 次/min, 开断比为 1:1, 操作方式为分断-闭合, 接触次数: 500、1000、2000、4000、6000、8000 和 10000 次。在触点通断开始前, 测试触点的初始质量, 待通断操作一定次数后, 再测量触点的质量, 求出触头的侵蚀量。用 JSM-7000F 场发射扫描电镜观察 AgSnO_2 粉末球磨形貌, AgSnO_2 涂层及其电弧烧蚀的组织。

2 结果与分析

2.1 AgSnO_2 粉末形貌

图 1a 为高能球磨 AgSnO_2 复合粉末的扫描电镜照片, AgSnO_2 粉末高能球磨后呈块状, 颗粒大小约几十微米, 从粉末的断面组织中可以看到 (如图 1b 所示), SnO_2 颗粒均匀分布于 Ag 粉末中, 这为避免 SnO_2 颗粒在冷喷涂过程发生分离或偏聚提供了保证。

2.2 AgSnO_2 涂层组织

冷喷涂过程发现, 控制较低的送粉速率, 涂层厚度可以不断增加。图 2a 为一个典型的冷喷涂 AgSnO_2 涂层的组织, 喷涂层厚度达到约 2 mm, 涂层基本致密, 仅存在个别微小孔隙。从图 2b 的高倍图像中可以看到, AgSnO_2 涂层表现出典型的层状形貌, 在各层之间没有明显的空隙。EDS 分析表明亮色和暗色区域分别为富 Ag 区和富 SnO_2 区, 并且发现 SnO_2 颗粒呈带状均匀地分布在 Ag 基体中。

图 3a 为 AgSnO_2 涂层 850 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2 h 后的形貌,

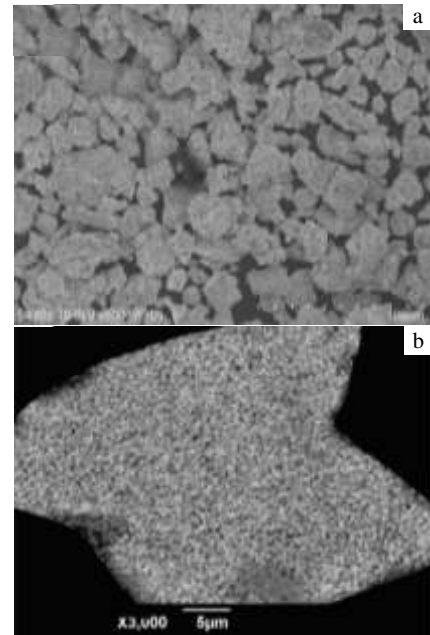
图 1 高能球磨 AgSnO_2 粉末形貌和组织

Fig.1 SEM images of high energy milled AgSnO_2 powders: (a) morphology of AgSnO_2 particles and (b) cross-section microstructure of AgSnO_2 powders

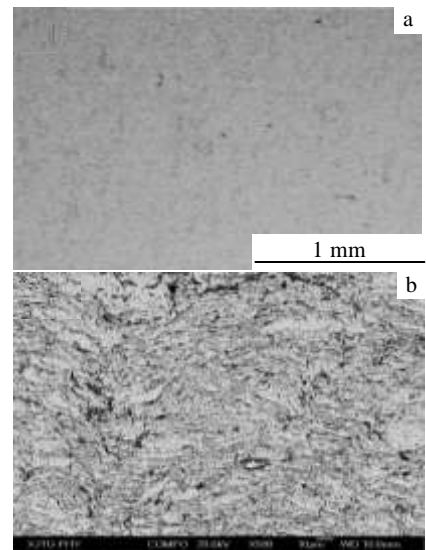
图 2 冷喷涂 AgSnO_2 形貌

Fig.2 SEM images of the cold sprayed AgSnO_2 coating

涂层形貌与退火前没有明显变化, 但从图 3b 可以看到, 富 Ag 区 (亮区) 和富 SnO_2 区 (暗区) 都发生了明显长大, 即二者发生了一定分离。这一结果与高能球磨 AgSnO_2 粉末的高温烧结结果类似^[14], 富 Ag 区在富 SnO_2 区周围形成是由于银原子向晶界处扩散迁移

的结果，其驱动力是高能球磨和冷喷涂时在粉末内储存了较多内能所致。另外可以看到，退火后组织中仍存在几个微米大小的孔洞，这应该是冷喷涂中的大量分散孔隙发生合并形成的。

表 3 为冷喷涂 AgSnO_2 和 AgSnO_2 850 °C 退火后的硬度，可以看到，冷喷涂 AgSnO_2 的硬度略高于退火后样品，这是由于冷喷涂样品中会由于冷动力喷涂过程中的高速撞击而在涂层中产生加工硬化^[16]，退火过程会提高涂层致密度进而提高涂层硬度，但由于加工硬化的消失而使涂层硬度与退火前基本相同。冷喷涂层的硬度都略小于粉末冶金法制备的样品，则是由于粉末冶金法烧结后的热压过程进一步提高了样品的致密度，从而提高了样品硬度。

2.3 AgSnO_2 涂层燃弧形貌和接触电阻

图 4a 为冷喷涂 AgSnO_2 样品在关合 2000 次 10 A 电流后的电弧烧蚀形貌。能谱分析表明电弧烧蚀区具有 3 种典型区域，如箭头所示，包括富 SnO_2 区、富银区和孔洞，其中孔洞是由于电弧作用下银相熔化又再凝固形成的。与 850 °C 退火后样品的电弧烧蚀形貌相比（见图 4b），可以看到退火样品的电弧烧蚀更为均匀。

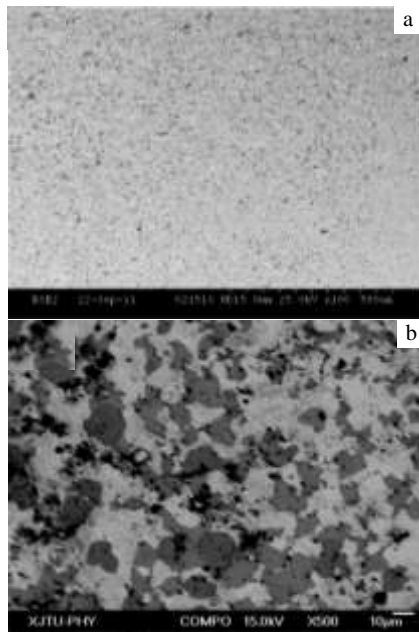


图 3 冷喷涂 AgSnO_2 涂层 850 °C 退火后形貌

Fig.3 SEM images of the AgSnO_2 coating after annealing at 850 °C

表 3 AgSnO_2 样品硬度

Table 3 Hardness of the AgSnO_2 materials

Technology	Cold spraying	Annealed at 850 °C after cold spraying	PM
Hardness, $\text{HV}_{0.2}/\text{MPa}$	1120	1100	1220

图 5 为冷喷涂 AgSnO_2 样品开断 10 000 次电路过程中接触电阻变化曲线，可以看到冷喷涂样品的接触电阻小而稳定，850 °C 退火后的样品具有最小的接触电阻。这应该是由于冷喷涂样品的硬度低于粉末冶金样品，能够获得更高和更稳定的电接触。退火后涂层硬度基本不变但致密度增加，从而表现出更好的电接触特性。

图 6 为不同工艺制备的 AgSnO_2 样品经过 10 000 次开断的质量损失曲线。由图 6 可以发现，电弧侵蚀前期的电弧侵蚀量很小，在开断 2000 次后，3 种工艺

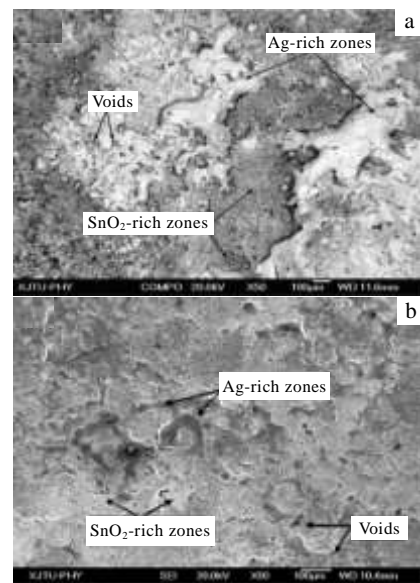


图 4 冷喷涂 AgSnO_2 电弧烧蚀表面形貌

Fig.4 Arc erosion morphologies of the coating: (a) original and (b) annealed at 850 °C

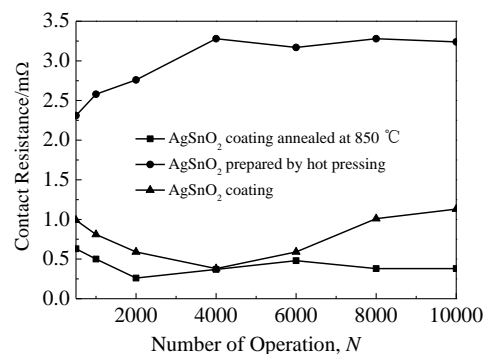


图 5 不同工艺制备的 AgSnO_2 样品的接触电阻与开断次数曲线

Fig.5 Curves of contact resistance of AgSnO_2 materials prepared by different methods with number of operation

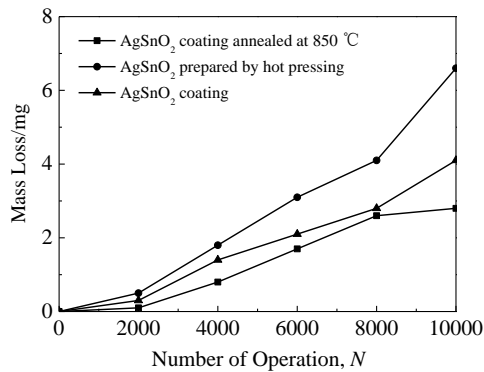


图 6 不同工艺制备的 AgSnO₂ 样品的质量损失

Fig.6 Mass loss of AgSnO₂ materials prepared by different methods

制备的样品的质量损失差别不大, 随着开断次数的增加, 电弧侵蚀速率增大, 触头的喷溅和汽化蒸发程度逐渐增强, 质量损失逐渐增大。当开断到 10 000 次的时候, 热压样品的电弧侵蚀质量损失最大, 为 6.6 mg。经过 850 °C 退火后的冷喷涂 AgSnO₂ 电触头材料的质量损失最小, 为 2.1 mg, 说明经过冷喷涂的 AgSnO₂ 耐电弧烧蚀性能得到了提高。

3 结 论

- 1) 高能球磨 AgSnO₂ 粉末能够用于冷喷涂, 可以获得几毫米厚度、较致密的 AgSnO₂ 涂层触点。
- 2) 冷喷涂 AgSnO₂ 材料退火过程中发生进一步致密化和富银相向原始粉末边界区的迁移, 硬度略有降低。
- 3) AgSnO₂ 涂层触点具有低而稳定的接触电阻, 接触电阻性能高于传统的粉末冶金 AgSnO₂ 触点。

参考文献 References

[1] Lorrain N, Chaffron L, Carry C *et al. Mater Sci Eng A*[J],

2004, 367(1-2): 1

- [2] Liu X M, Wu S L, Chu P K *et al. Mater Chem Phys*[J], 2006, 98(2-3): 477
- [3] Wu C P, Yi D Q, Li J *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 457(1-2): 565
- [4] Ćosović V, Ćosović A, Talić N *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 567: 33
- [5] Chen J C, Feng J, Xiao B *et al. J Mater Sci Technol*[J], 2010, 26(1): 49
- [6] Cho H, Hwang D Y, Jo H H. *Mater Sci Forum*[J], 2007, 539: 2761
- [7] Leung C, Streicher E, Fitzgerald D *et al. Proceedings of the 51st IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Chicago: IEEE Press, 2005: 22
- [8] Gengenbach B, Mayer U, Michal R *et al. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol*[J], 1985, 8(1): 58
- [9] Jeannot D, Pinard J, Ramoni P *et al. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol*[J], 1994, 17(1): 17
- [10] Papyrin A. *Adv Mater Process*[J], 2001, 159(9): 49
- [11] Bae G, Xiong Y M, Kunar S *et al. Acta Mater*[J], 2008, 56(17): 4858
- [12] Assadi H, Gartner F, Stoltenhoff T *et al. Acta Mater*[J], 2003, 51(15): 4379
- [13] Xie J F, Cao S H, Bai X P *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(12): 2989
- [14] Wang J B, Yang M G, Li Y M *et al. J Non-Cryst Solids*[J], 2005, 351(3): 228
- [15] Ye Qibin(叶其斌). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2006
- [16] Wen Y L, Li C J, Liao H. *J Therm Spray Techn*[J], 2006, 15(2): 206

Microstructure and Properties of AgSnO₂ Contact Materials Prepared by Cold Spray

Li Haiyan¹, Li Peng², Wang Jun¹, Wang Yaping¹

(1. State Key Lab for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Shaanxi Baoguang Vacuum Electric Device Co. Ltd, Baoji 721006, China)

Abstract: Cold spray was used to prepare the AgSnO₂ coating on copper substrates with high energy ball milled AgSnO₂ composite powders. After annealing at 850 °C, the density increases, the Ag-rich phase migrates toward the boundaries of original composite powders and the hardness decreases for the cold sprayed coatings. The arcing and electrical contact experiments show that there is low and stable contact resistance for the AgSnO₂ coating, which can be used in the low voltage apparatus.

Key words: AgSnO₂; contact materials; cold spray; arc erosion

Corresponding author: Wang Yaping, Ph. D., Professor, State Key Lab for Mechanical Behavior of Materials, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82667901, E-mail: ypwang@mail.xjtu.edu.cn