

Ag-SnO₂-In₂O₃电接点材料研究及应用

龚家聪 钞喜瑞 李呈祥

摘要

本文旨在研制性能相当或优于AgCdO、无毒害的新型银-金属氧化物电接点材料,已用内氧化法成功地研制出Ag-SnO₂-In₂O₃。在DZ5B-50、DZ6-60、KZJ-250等产品上进行了型式试验,并圆满地通过了DZ6-60自动开关两次减薄接点(接点重量由1.3g减至1g)的型式试验、试用及批量生产考验。试验证明,Ag-SnO₂-In₂O₃使用性能优于AgCdO,用于取代AgCdO既可消除镉害,又可使接点小型化,是取代AgCdO的一种理想材料。

一、前言

在航空及民用电器中,国内外均广泛采用AgCdO作各种开关、接触器及继电器的电接点。长期以来,AgCdO被认为是综合性能最好的大、中负荷的电接点材料,但随着科学技术的发展,人们的认识也在发生变化。由于电器行业中耗银量迅速增长,迫切要求电接点小型化,以节约银用量。此外,在制造和使用AgCdO时,镉对环境污染严重,对人体健康危害很大。这已引起人们极大的重视。近十几年来,国外在无镉银-金属氧化物电接点材料方面的研究十分活跃,竞相研制性能更好、无毒害的银-金属氧化物电接点材料以代替AgCdO,并已取得较大进展。

为了消除镉害,提高接点使用性能以利于节银,并迅速赶上国外发展水平,特开展了此研究工作。

二、试验及结果

1. 合金成分的选择

电接点在开闭过程中,由于接触面的焦尔热和电弧作用,尤其在通断很大的短路电流或过载电流时,使电接点发热、表面熔化、蒸发、飞溅损耗、材料转移,甚至熔焊粘结以致不能正常工作,所以电接点材料应具有良好的导电导热性,要求接触电阻低而稳定,抗电侵蚀性及抗熔焊性良好。银虽有良好的导电导热性,但抗电侵蚀性及抗熔焊性不好,硬度低,不耐磨。

为了克服这些缺点,可在银中添加容易氧化的元素,经内氧化处理使添加元素变为硬而熔点高的氧化物弥散分布在银基体中,以得到具有良好综合性能的复合接点材料。

就银-金属氧化物系列来说,添加元素应该在比较宽的成分范围内可同银形成固溶体,且可进行内氧化。

可作为添加元素的种类很多,如Cd、Cu、Sn、In、Zn以及碱土金属(如Ca)、稀土金属(Y、La、Ce等)。然而只添加一种元素同银形成的二元合金一般不能获得均匀弥散的氧化物质点,有的氧化物呈针状、层状或产生龟裂。为了获得细而均匀弥散的氧化物质点,一般都同时添加几种元素。本工作根据金属氧化物的主要效果、内氧化工艺、材料来源及价格等因素,选择能明显提高抗熔焊性、抗电侵蚀性的Sn作为主要添加元素;还添加少量的铟及其它微量元素以加快氧化速度和细化氧化物质点。

2. 材料制备及测试分析

按拟定的合金成分配料,用高频炉熔炼浇注成扁锭,再经热压或热轧复合纯银层,加工成所要求的尺寸后进行内氧化处理,即可获得银-金属氧化物材料,其内氧化后的金相组织如图1。用Ru-200X射线衍射仪进行相结构分析(见图2),表明Sn和In已分别转化为SnO₂、In₂O₃。用JCXΛ-733型电子探针进行添加元素的面分布分析和分析添加元素浓度沿横断面的变化。用维氏硬度计测量硬度,用电桥法测

Agw/250/0706

量电阻率,用重量法测量密度,用TOM型电子拉力机测量复Ag层的结合强度,结果列于表1。

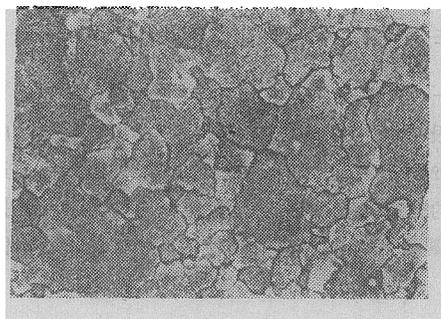


图1 Ag-SnO₂-In₂O₃ 200×

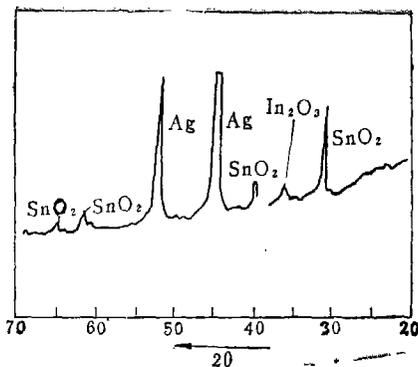


图2 Ag-SnO₂-In₂O₃相结构X射线衍射谱

3. 使用性能模拟试验

为了检验新材料的抗电侵蚀性和抗熔焊性,将其同西德的AgCdO₁₀、AgCdO₁₂、航空部某厂生产中使用的AgCuO及本所研制的AgZnO,在仿ASTMB182-49(76)接点试验机上进行了电寿命模拟试验。

试验条件:接点断开力0.736N;接点闭合力0.49N;接点开闭速度75mm/s;接点开闭频率100次/min;接点闭合时间0.3s;工作电压DC27V;电流28A;接点直径φ4.2mm。

试验结果:电寿命试验后Ag-SnO₂-In₂O₃、AgCdO、AgCuO表面比较平坦,无尖刺和深坑。AgCuO的正极接点形成深坑,负极局部形成尖刺,转移高度最大。接点转移高度、重量变化及熔焊次数见表2。

4. 产品试验

Ag-SnO₂-In₂O₃、AgZnO同DZ5B-50自动开关原用料AgCdO₁₅在该产品上按英国标准BS3871和JB1284进行了特性检查、过载能力、电寿命、短路容量试验,均分别符合BS3871

表1 Ag-SnO₂-In₂O₃的力学、物理性能

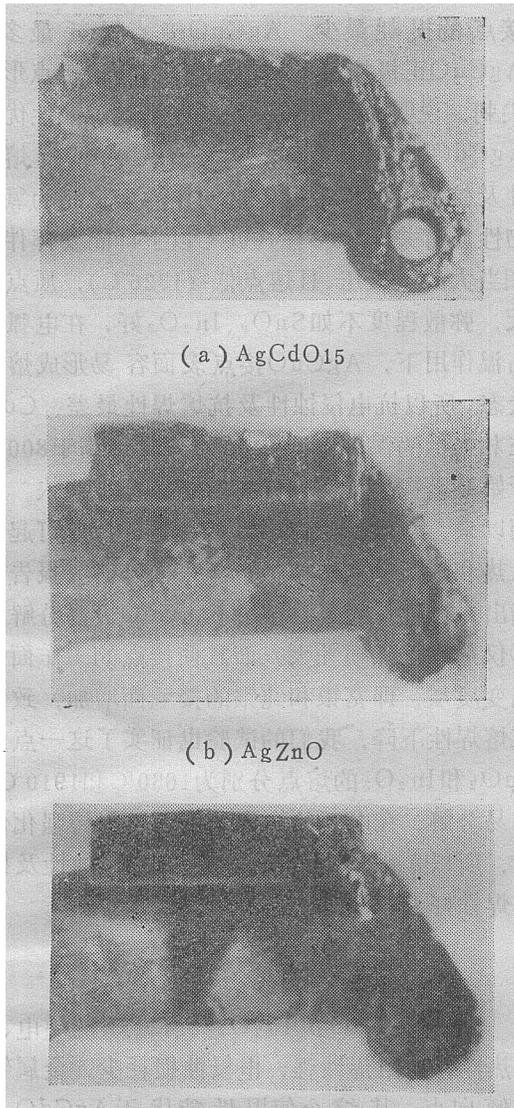
HV, kgf/mm ²		电阻率 μΩ·m		%IACS	密度 g/cm ³	复银层结合强度 MPa	
未氧化区	氧化区	氧化前	氧化后	氧化后	氧化后	抗拉强度	剪切强度
67~79	110~135	0.30	0.028	60	≥9.6	>104.9	>131.3

表2 模拟试验结果

接点材料	接点重量变化 mg		抗熔焊性		接点转移高度 mm		备注
	正极	负极	熔焊次数	平均熔焊力	正极	负极	
AgCdO ₁₀	-53	+25	1	2.32N	-0.58	+0.56	西德料
AgCdO ₁₂	-31	+10	0	—	-0.35	+0.29	西德料
AgCuO*	-13	+9	18	2.97N	-0.54	+0.53	航空部某厂用料
AgZnO	-13	+1.4	0	—	-0.36	+0.41	621所新研制料
Ag-SnO ₂ -In ₂ O ₃	-5	+1	0	—	-0.10	+0.15	621所新研制料

* 因熔焊频繁无法继续试验,只接通断开5000次就停止了试验,其他材料均工作了3万次。

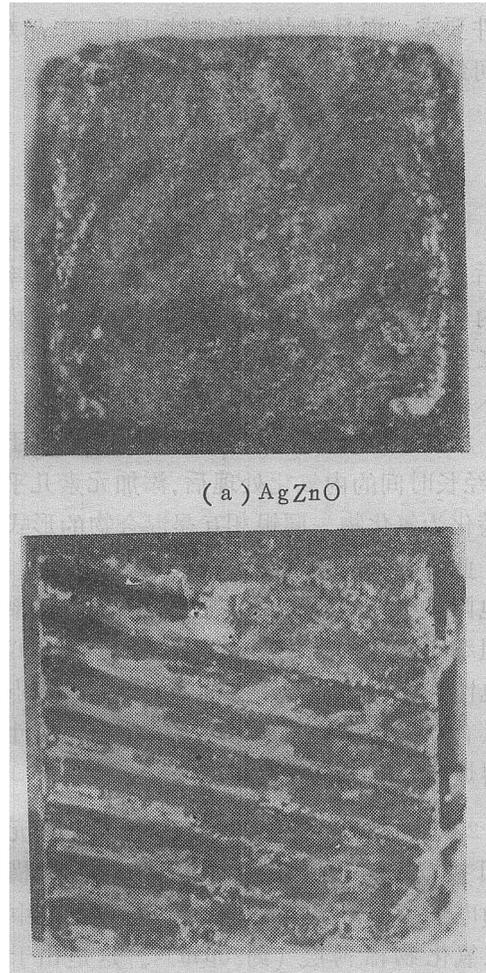
和JB1284的要求。电寿命试验后的接点形貌见图3。AgCdO₁₅接点损耗208g, AgZnO接点损耗74g, Ag-SnO₂-In₂O₃接点损耗39mg。



(c) Ag-SnO₂-In₂O₃

图 3 DZ5B-50电寿命试验后的接点形貌

Ag-SnO₂-In₂O₃电接点在DZ6-60型额定电流60A及10A的产品上进行了减薄接点(接点重量由1.3g减至1g)的型式试验。按英国标准BS3871进行了特性检查、过载能力、温升、电寿命、短路容量(3000A)及短路容量试验后的动作特性检查等同电接点有关的试验,全部项目合格。现已正式用于产品投入生产。电寿命试验后的电接点形貌如图4。



(b) Ag-SnO₂-In₂O₃

图 4 DZ6-60 60A/1电寿命试验后的接点形貌

Ag-SnO₂-In₂O₃接点在航空用接触器KZJ-250产品上按技术条件11EZJ-C7(①寿命试验规范:触点开路电压27~30V;触点电流,阻性250A,通断25000次。感性1500A负载接通经0.5s后负载降至250A断开,通断10000次。②短路容量试验规范:接点电压27V,电流2500A,分断5次。)进行了定期试验(含特性检查、温升、过载能力、低温、高温、耐潮、带振动的寿命、低气压、寿命试验后的特性检查、短路容量试验后的特性检查)。全部定期试验合格后又进行了两倍超寿命试验,即阻性负载共通断7.5万次,感性负载共通断3万次,短路容

量通断15次。试验结果产品性能全部符合技术条件要求。而且接点尚能继续工作,产品寿命还可继续延长。

三、讨论

1. 电阻率的测量结果表明,合金内氧化前后的电阻率悬殊很大,内氧化后电阻率仅为内氧化前的十分之一。这是因为合金在内氧化之前是以银为基的固溶体,添加元素的原子溶入银的空间点阵,使银的空间点阵发生畸变,增加了电子散射,使电阻率明显地高于纯银。经长时间的内氧化处理后,添加元素几乎全部转化为氧化物,同银相互呈混合物的形式存在。此时合金的导电主要是通过银进行的,所以电阻率明显地低于内氧化前合金的电阻率。电阻率的测量结果表明,Ag-SnO₂-In₂O₃的导电性好,达到了既保持银导电良好的优点,又具有强化其他性能(如硬度,抗电侵蚀性及抗熔焊性)的弥散氧化物质点。

2. 从元素面分布图可以看出,添加元素在同接点工作面平行的面上分布均匀。横断面的电子探针线扫描曲线说明,横断面的中心存在氧化物稀薄层(约20μm)。这是由于在内氧化时氧由外向里扩散,随着添加元素的逐渐氧化,氧化层即由固溶体变成几乎为纯银与氧化物的混合物。在已氧化区域前沿同未氧化区域之间产生一个浓度梯度,未氧化区域添加元素的浓度高于氧化区域的添加元素的浓度,添加元素必然要从里向外扩散,致使最终在中心形成氧化物稀薄层。接点工作时,这种稀薄层不影响接点的正常工作,只在接点逐渐损耗到以稀薄层为工作面时才有一定的影响。但因稀薄层仅约20μm厚,而接点经长期工作表面烧损呈高低不平的状态,即有的接触部位为稀薄层,有的仍为正常的氧化层。因此这种稀薄层不会导致电器产品失效。要消除稀薄层,必须采用新的工艺方法,这在技术上是可以达到的。

3. 从试验结果看出,Ag-SnO₂-In₂O₃接点的损耗最少,AgCuO接点损耗最多。AgCuO正极接点表面形成深坑,负极接点形成尖刺,说明Ag-SnO₂-In₂O₃抗电侵蚀性优于AgCdO、AgCuO、AgZnO。AgCuO的抗熔焊性及抗电侵蚀性最差。这同作为强化相的氧化物性质有关。CuO在1000℃以上即能发挥伴有相当大的蒸气压、且熔点低(1326℃),质点较大,弥散程度不如SnO₂、In₂O₃好,在电弧的高温作用下,AgCuO接点表面容易形成熔融状态,所以抗电侵蚀性及抗熔焊性最差。CdO在相当低的温度下即开始升华,温度高于800℃开始显著挥发,在1000℃时挥发速度加快。长期以来,一般都认为CbO的分解、挥发可起到吸热和灭弧的作用,但近年来国外研究报告中指出,在电弧的高温作用下,CdO极易分解,不仅造成接点损耗大,而且使接点的工作面形成变质层,即富银和纯银的接触面增加,致使抗熔焊性下降,我们的试验也证实了这一点。SnO₂和In₂O₃的熔点分别为1630℃和1910℃,不易分解,在电弧的高温条件下可保持强化作用,所以Ag-SnO₂-In₂O₃的抗电侵蚀性及抗熔焊性好。

四、结论

1. Ag-SnO₂-In₂O₃具有良好的导电、导热性,抗熔焊性强,电侵蚀损耗少,金属转移倾向小,其综合使用性能优于AgCdO、AgCuO、AgZnO。

2. 在各种电器上试用表明,Ag-SnO₂-In₂O₃能满足产品技术性能及寿命要求,稳定性好,可靠性高,可取代AgCdO,它既无毒害,又可使接点小型化。

3. 材料制备工艺和性能稳定,可推广用于一般低压交直流电器上作开闭接点。

(考参考文献从略)