

反应合成 AgSnO_2 电接触材料的电学性能研究

杜焰¹, 张昆华², 周晓龙¹, 陈敬超¹

(1. 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; 2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221)

摘要: 本研究采用了一种新的制备工艺 (反应合成法) 制备 AgSnO_2 (10) 电接触材料, 目的是解决 SnO_2 颗粒与基体 Ag 的界面结合问题, 对 AgSnO_2 (10) 进行了电阻率和电寿命方面研究, 分析了电弧侵蚀后触点表面的形貌. 结果表明: 反应合成法制备的 AgSnO_2 (10) 材料具有接触电阻低、电接触寿命高等特点. 电学性能方面优于传统粉末冶金制备的 AgSnO_2 (10) 和 AgCdO (12) 材料.

关键词: 反应合成法; 电学性能; 银二氧化锡; 电接触材料

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X (2005) 04 - 0027 - 04

Study on Electrical Properties of AgSnO_2 Contact Material by Reaction Synthesis

DU Yan¹, ZHANG Kun-hua², ZHOU Xiao-bing¹, CHEN Jing-chao¹

(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Fabrication and Processing of Advanced Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China)

Abstract: A new method is adopted in this study to fabricate AgSnO_2 (10) contact materials, which can resolve the problem of interface between SnO_2 particles and Ag matrix. It is shown through the study on electrical resistivity and service life testing of AgSnO_2 (10) that AgSnO_2 (10) fabricated by reaction synthesis is lower in contact electrical resistivity and higher in service life testing, and is better than AgSnO_2 (10) and AgCdO (12) by powder metallurgical fabrication.

Key words: reaction synthesis processing; electrical property; AgSnO_2 ; contact material

0 引言

氧化镉 (AgCdO) 电接触材料自 20 世纪 30 年代诞生以来, 以其优良的电学性能广泛应用于中、低压电器, 是电触点的首选材料. 金属镉及其化合物对有机体有毒害作用, 镉在人体内的生物学半衰期大约为 10 ~ 30 年, 聚集于肾脏、骨骼及血液中, 容易导致肝癌、前列腺癌和肺癌等疾病的发生^[1~3]. 近年来, 由于人们环保意识的加强, 许多国家已限制 AgCdO 材料的使用. 2003 年 2 月欧盟公布两项环保指令, 其中《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》中禁止铅、汞、镉、六价铬等 6 种有害物质在电子信息产品中使用. 该指令将从 2006 年 7 月 1 日起生效^[4]. 因此研制和开发新型的、具有环保功效和良好电接触性能的新型材料就成为该领域的热门课题^[5~8].

氧化锡 (AgSnO_2) 是该领域最有希望代替 AgCdO 的新材料, 目前主要的生产工艺有合金内氧化法、粉末烧结挤压法、合金粉末预氧化法、共沉淀法等, 但是这些方法在生产过程中大都存在材料硬度高, 退火效果不明显, 冷加工困难等难题.

本研究运用一种新的方法即反应合成法制备 AgSnO_2 , 反应合成技术是指通过引入原位化学反应, 在材料制备过程中生成第二相^[9,10]. 由于 SnO_2 是在基体中反应生长而成的, 且颗粒细小纯度较高. Ag 和 SnO_2 两相界面清洁干净, 结合牢固. 改善 AgSnO_2 材料的机械、力学、电学等各种性能.

收稿日期: 2004 - 06 - 11.

第一作者简介: 杜焰 (1963 ~), 男, 副研究员. 主要研究方向: 复合材料. E-mail: duyan@kmust.edu.cn

1 样品与实验方法

1.1 样品制备

采用原料为 - 300(目), 纯度 >99.5% 的反应合成材料. 制备含量质量分数为 10% SnO₂ 的 AgSnO₂ 材料. 其生产工艺为: 配料、模压、反应合成、挤压、拉丝、取样.

1.2 实验方法

选取反应后的 AgSnO₂ 材料进行 X - ray衍射分析. 采用 UJ32 /1型直流电位差计, GB1424 - 1996方法测试 AgSnO₂ (10)、AgSnO₂ (8) 的电阻率. 将 AgSnO₂ 材料拉成 $\phi 1.35$ mm 丝材, 制成尺寸为 $\phi 3.0 \times 1.0 (0.4) + \phi 1.5 \times 1.5$ 的触点做电寿命实验.

在交流 (220 V, 15 A, 105次 /min, 闭合力 100 g, 分断力 75 g, 功率因子 1) 和直流 (24 V, 15 A, 105次 /min, 闭合力 100 g, 分断力 75 g, 功率因子 1) 条件下与机械合金制备的 AgSnO₂ (10) /Cu 复合触点、AgCdO (12) /Cu 复合触点进行对比实验.

2 结果与讨论

2.1 反应合成产物

图 1 为反应合成的 X - ray 衍射图. 由图 1 可看出, 反应合成材料经过一定温度, 一定时间的充分反应合成, 生成了 AgSnO₂ 材料. 该材料由 Ag 和 SnO₂ 两种物相组成, 没有其他物相. 因此, 提出的反应合成法制备 AgSnO₂ 材料是一种可行的新方法. 由于 SnO₂ 是在原位反应条件下生长而成的, 故两相界面比较新鲜, 与 Ag 基体结合牢固, 从而提高了材料的密度、塑性、电学性能等.

2.2 AgSnO₂ 材料的电导率

AgSnO₂ 是一种典型的颗粒增强金属基复合材料^[11, 12], 其电导率可以根据基体和颗粒材料的电导率以及颗粒在基体中的体积分数进行计算:

$$c = m \left[1 + \frac{V_i}{\frac{1 - V_i}{3} + \frac{m}{i - \mu}} \right] \quad (1)$$

式中 V_i 为增强相的体积百分数; i 为增强相的电导率; m 为基体 Ag 的电导率; c 为复合材料的电导率.

上述公式的导出条件是: 增强相为圆球形颗粒, 且均匀分布于基体中, 不考虑颗粒的粒度. 从式 (1) 可看出, 影响这类复合材料电导率的因素有: A) 基体 Ag 的电导率; B) 增强相的电导率; C) 增强相的体积百分数.

对于 AgSnO₂ 材料, 考虑到 SnO₂ 颗粒为绝缘体或半导体, 而基体 Ag 为良导体. 故 SnO₂ 与 Ag 的电导率之比 $i / m \rightarrow 0$; 简化并修正公式 (1), 得到计算 AgSnO₂ 材料的电导率公式:

$$c = \frac{Ag}{1 - 1.5V_i} \quad (2)$$

其中:

$$V_i = \frac{W_i d_{Ag}}{W_i (d_{Ag} - d_i) + d_i} \quad (3)$$

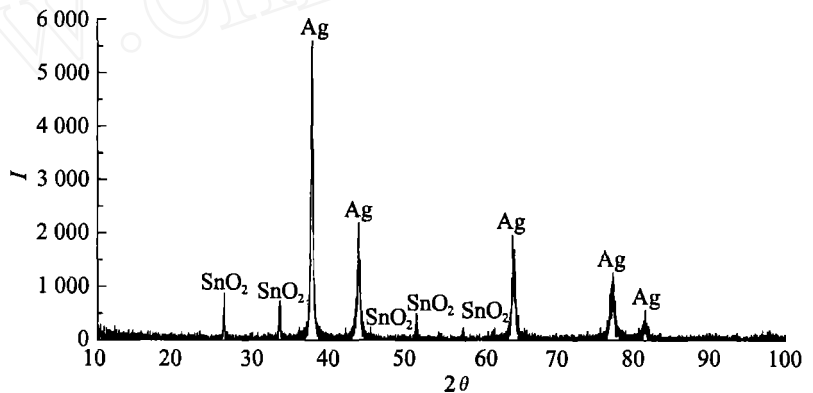


图1 反应合成的Ag-SnO₂ Xray 衍射图
Fig.1 Ag-SnO₂ Xray diffraction prepared by reaction synthesizing method

式 (2)中: ρ_c 为 AgSnO₂ 的电阻率; ρ_{Ag} 为基体 Ag 的电阻率; V_i 为 SnO₂ 的体积百分数,式 (3)中: ρ_{Ag} 为 Ag 的密度,取 10.49 g/cm³; ρ_i 为 SnO₂ 的密度,取 6.95 g/cm³; W_i 为 SnO₂ 的重量百分数.

表 1 为 AgSnO₂ 材料的电阻值. AgSnO₂ (8) 材料的理论计算电阻值为 1.92 $\mu \cdot \text{cm}$, 实测电阻值为 1.97 $\mu \cdot \text{cm}$, 两者误差为 2.06%, AgSnO₂ (10) 的理论计算值为 2.03 $\mu \cdot \text{cm}$, 实测值为 2.09 $\mu \cdot \text{cm}$, 两者误差为 1.01%. 说明反应合成技术制备的 AgSnO₂ 电接触材料的实测电阻略高于理论计算值, 这是由于计算模型是在理想条件下推导出来的, 并没有考虑材料中的一些实际情况. 与上述计算模型的推导条件相比, 实际材料中 SnO₂ 颗粒粒度、SnO₂ 颗粒在基体中的分布状况等方面均存在差异. 通过其他实验还发现 AgSnO₂ 线材拉拔方向的纵截面与横截面的电阻率明显不同, 说明 AgSnO₂ 的电阻率与 SnO₂ 沿拉拔方向分布有关.

无论是理论计算还是实际测量, AgSnO₂ 的电阻率随 SnO₂ 含量的增加而增加. 这是因为在 Ag - MeO 复合材料中, 电的传导是通过自由电子的传输实现的. 电子的定向传输会受到界面的散射而减弱, 从而电导率下降, 电阻率增加. 氧化物的含量以及粒度决定了散射作用的大小. 一般来讲, 氧化物的含量越大, 粒度越小, 散射作用愈大, 电导率愈低, 电阻率也就愈高. 因此, Ag - MeO 这类弥散颗粒增强金属基复合材料的电阻率不仅与弥散颗粒体积百分数有关, 而且还与颗粒粒度以及其在基体中的分布情况有关.

表 1 AgSnO₂ 材料的电阻值

Tab 1 Electrical resistivity of AgSnO₂

材料	SnO ₂ (质量百分数 /%)	SnO ₂ (体积百分数 /%)	电阻率 / $\mu \cdot \text{cm}$	理论电阻率 / $\mu \cdot \text{cm}$
AgSnO ₂ (8)	8	11.60	1.92	1.97
AgSnO ₂ (10)	10	14.36	2.03	2.09

2.3 加工硬化对电阻率的影响

从图 2 可看出: 冷加工变形会使 AgSnO₂ 材料的电阻率增加. AgSnO₂ (8) 退火态的电阻率为 1.97 $\mu \cdot \text{cm}$, 变形 16%、36% 时分别是 1.97 $\mu \cdot \text{cm}$ 、2.04 $\mu \cdot \text{cm}$, 增加率为 1.02%、3.55%. AgSnO₂ (10) 退火态的电阻率为 2.09 $\mu \cdot \text{cm}$, 变形 16%、36% 时分别是 2.15 $\mu \cdot \text{cm}$ 、2.17 $\mu \cdot \text{cm}$, 增加率为 2.87%、3.82%. 国标 GB1424 - 1996 的电接触材料产品标准规定 AgSnO₂ (8) 的电阻率为 3.2 ~ 3.4 $\mu \cdot \text{cm}$. 反应合成法制备的 AgSnO₂ 材料的电阻率远远低于国家标准.

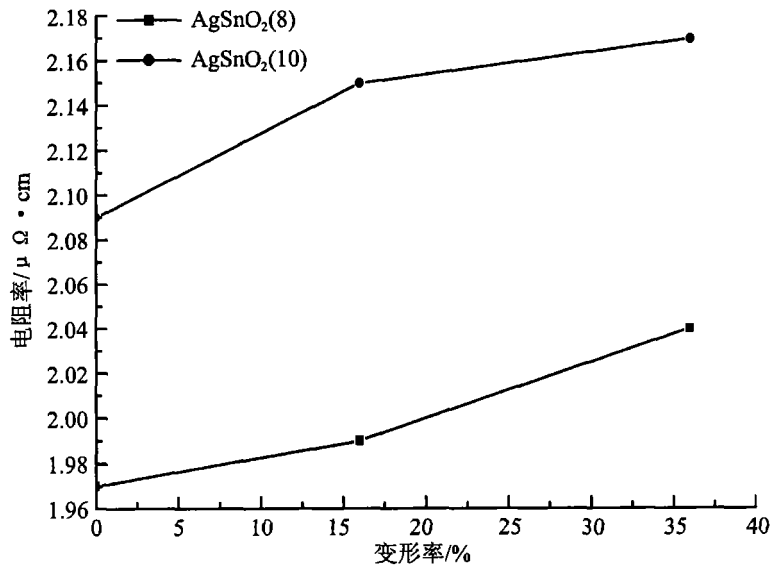


图2 变形量对Ag-SnO₂ 电阻率的影响

Fig.2 Effect of deformation on Ag-SnO₂ electrical resistivity

这是由于由于 SnO₂ 颗粒是原位反应生长而成的, 表面无污染, 避免了与 Ag 基体浸润不良的问题. 因而 SnO₂ 颗粒与 Ag 界面结合良好. 所以, AgSnO₂ 材料具有较低的电阻系数, 充分显示出本材料在电阻率方面的优越性.

冷加工对 AgSnO₂ 电阻率的影响程度不是很大, 电阻率的变化小于 5%. 冷加工之所以导致 AgSnO₂ 的电阻率增加, 由于基体的晶格产生畸变、晶粒发生破碎、位错密度增加等原因, 导致电子散射机率增大, 故而电阻有所提高.

2.4 AgSnO₂ 材料的电寿命

从表 2 可看出: 反应合成法制备的 AgSnO₂ (10) 材料在电寿命方面具有优良的性能. 在交流 220 V, 15 A 的条件下, 反应合成法制备的 AgSnO₂ (10) /Cu 触点的电寿命是机械合金法制备的 AgSnO₂ /Cu (10) 的 1.19 倍、AgCdO (12) /Cu 的 1.72 倍, 每对触点的损耗分别是 14.0% 和 32.9%. 在直流 24 V, 15 A 的条件下, 反应合成法制备的 AgSnO₂ (10) /Cu 触点的电寿命是机械合金法制备 AgSnO₂ (10) /Cu 的 2.94 倍、

AgCdO(12)/Cu的2.49倍.每对触点的损耗分别是16.0%和26.2%.

通过以上数据分析可得出:反应合成法制备的AgSnO₂(10)材料在电寿命方面明显优于现在常用的AgCdO(12)和机械合金法制备AgSnO₂(10),该材料的每对触点平均损耗大大低于其他两种材料,说明反应合成法制备的AgSnO₂材料抗转移的能力强.就反应合成法制备的AgSnO₂(10)材料本身而言,在特定的交流和直流条件下,AgSnO₂/Cu复合触点的电寿命分

表2 AgSnO₂材料在直流和交流条件下测试的电寿命数据

Tab 2 Service life testing of AgSnO₂ by AC and DC

材料	制备方法	电寿命/次	阳极失重/mg	阴极失重/mg	总失重量/mg
AgSnO ₂ (10)(AC)	反应合成	171990	-69.5	-72.1	-141.6
AgSnO ₂ (10)/Cu(AC)	反应合成	112350	-18.1	-31	-49.1
AgSnO ₂ (10)/Cu(AC)	粉末冶金	94040	-164	-187	-351
AgCdO(12)/Cu(AC)	内氧化	65324	-77	-72	-149
AgSnO ₂ (10)(DC)	反应合成	227745	-0.6	-30.3	-30.9
AgSnO ₂ (10)/Cu(DC)	反应合成	152162	-7.4	-49.1	-56.5
AgSnO ₂ (10)/Cu(DC)	粉末冶金	51700	-353	-1	-354
AgCdO(12)/Cu(DC)	内氧化	61000	-254	+38	-216

别是纯AgSnO₂触点的65.3%和66.8%.这是因为在做电寿命时,复合触点的电腐蚀出现Cu后停止实验.说明该复合触点样品的覆层的厚度比较薄,造成AgSnO₂(10)/Cu触点电寿命相对较低.

2.5 AgSnO₂材料的电寿命实验后表面形貌

图3a和图3b分别为触点阳极和阴极烧损后熔层表面形貌.由图3a可看到,大部分区域由凸起和凹坑组成,并分布着形状近似球形、尺寸大小不一的颗粒(如图3a的A点),颗粒之间有多片状尖峰,裂纹清晰可见(如图3a的B点).颗粒在熔层表面分布和颗粒尺寸都趋向比较均匀,颗粒的最大尺寸为2μm.由图3b可看到,与阳极熔层表面完全不同,阴极熔层表面现出液态金属流动铺层状态和液态金属凝固后的山包状(如图3b的A点),有较大的凸起和凹坑,龟裂状裂纹清晰可见(如图3b的B点).熔层表面有网络状结构,局部区域有孔洞.

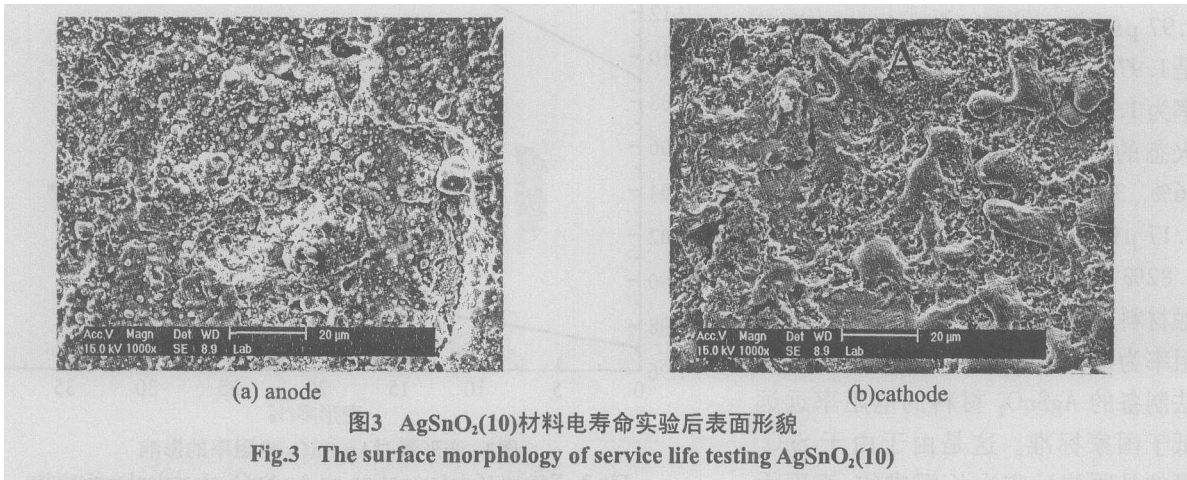


图3 AgSnO₂(10)材料电寿命实验后表面形貌
Fig.3 The surface morphology of service life testing AgSnO₂(10)

3 结论

1) 通过反应合成法成功制备出AgSnO₂(10)材料.该材料由Ag和SnO₂两种物相组成,没有其他物相,说明反应合成法制备AgSnO₂材料是一种切实可行的新方法.

2) 反应合成AgSnO₂(10)材料的实测电阻率与理论值基本一致,加工变形率对电阻率的影响小于5%.

3) 反应合成AgSnO₂(10)材料的电寿命实验明显高于传统粉末冶金法制备AgSnO₂(10)和AgCdO(12)材料.

(下转第34页)

由表4的数据可以看出,用工艺3处理的三批原料的粒度变化在粗颗粒一端较小,在细颗粒一端却产生两种完全相反的变化:2[#]-3-2样品的细粉量在1.08 μm处是原料的10倍,这是造成样品粒度分布较原料差的最主要原因;相反,3[#]-3样品的细粉量较原料有较大减少,在1.08 μm处仅为原来的1/5,这也是煅烧后样品粒度分布改善的主要原因,4[#]-3的情况与此相似.出现上述现象的原因是由于2[#]-3-2实验所用原料本身较细,其发生相变时有较多的细颗粒具备形成晶核的条件而出多次形核,在相对较低的保温温度和较短的保温时间内,晶粒的生长不可能完全消耗掉这些晶核,这必然导致样品分布变差.相反,对3[#]-3、4[#]-3而言,原料粒度相对较粗,相变发生时只有粒度极小的细粉能成核,这些晶核在同样的保温温度和保温时间内由于晶体的长大而大量消耗,从而使样品中的细粉量较原料有很大的减少.由此可见,工艺3对粗粉粒度分布的改善作用较细粉更为有效.

3 结论

后处理过程中影响氧化铝粒度及粒度分布的主要因素是前驱体的含水率、煅烧制度(包括升温速率、保温温度及时间等),以及粉碎工序在整个工艺流程中的顺序.实验对比了一次煅烧工艺、二次煅烧工艺、脱水与转相分离工艺三种后处理方式,并从中选出控制产品氧化铝粒度及粒度分布的最佳工艺是脱水与转相分离工艺.该工艺的具体操作是200 ℃脱水,之后将物料粉碎至一定粒度(较产品粒度稍高),然后散装装入坩埚以5 ℃/min的升温速率迅速升温至1200 ℃并保温3~5 h.用此方法制备的氧化铝煅烧后无需粉碎,可直接混料包装,其粒度分布较一次煅烧工艺有较大提高, D_{25}/D_{75} 可达0.57.

参考文献:

- [1] 施剑林,高建华,林祖耀.单一尺寸球形氢氧化铝颗粒的形成及其机理[J].硅酸盐学报,1991,19(5):409~415.
- [2] 刘志强,李小斌,彭志宏,等.湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J].化学通报网络版,1999,(7):15.
- [3] 张尧尧,祝丽华,何国新,等.无机铝盐 Sol-gel 法制备超细氧化铝粉末[J].中国陶瓷,1996,32(4):10~13.
- [4] 英宏,赵志江,李继光,等.纳米 Al(OH)₃ 煅烧制备 α -Al₂O₃ 纳米粉[J].东北大学学报(自然科学版),2000,21(1):90~92.

(上接第30页)

参考文献:

- [1] 陈敬超,孙加林,张昆华,等.氧化锡材料的欧盟限制政策与其它银金属氧化物电接触材料的发展[J].电工材料,2002,4:41.
- [2] Deutsche Forschungs gemeinschaft MAK - und BAT - Werte - Liste 2001 [C], Wiley ~ VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001: 112.
- [3] Bundesanstalt für Umwelt, Wald und Landschaft [J]. Selbstkontrolle in der Elektronikbranche, Bem, July 1995: 34.
- [4] Commission of the European Union Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten [2000/0158 (COD) and 2000/0159 (COD)] [C], Brüssel, June 2000: 52.
- [5] 堵永国,白书欣,张家春,等.一种全新 AgSnO₂ 触点材料的设计与制备[J].电工合金,2000,1:15.
- [6] 刘军.银金属氧化物电触头材料的发展及应用[J].江苏电器,2000,(1):29~32.
- [7] 张国庆,邓德国,祁更新,等. Ag - SnO₂ 复合材料变形断裂分析[J].贵金属,1999,20(4):1.
- [8] 刘想梅,郑翼,李松林,等.纳米 SnO₂ - TiO₂ 银基触头材料的制备与性能[J].电工合金,2003,(1):12.
- [9] Chen Jingchao, Sun jialin, Zhang Kunhua et al Silver Tin Oxide Electrical Contact Materials Fabricated By Reactive Synthesis 21st International Conference on Electrical Contacts [C]. 9 - 12 September 2002, Zurich Switzerland: 447.
- [10] 陈敬超,孙加林,杜焰,等.反应合成银氧化锡电接触材料抗熔蚀性研究[J].理化检验—物理分册,2003,39(8):387.
- [11] 黄锡文.电触头材料的导电性探讨[J].电工合金,1998,(3):26.
- [12] 堵永国,白书欣,等.二氧化锡颗粒增强银基复合材料的电阻率[J].功能材料,1994,25(2):150.