

# 高弥散型AgZnO触头材料的制备

曹庆, 张秀芳, 杨昌麟, 柏小平, 颜小芳, 金扬灯  
(浙江福达合金材料科技有限公司, 浙江温州 325025)

**摘要:**采用机械混粉法和超声分散法制备AgZnO材料,分析了不同制备工艺条件下,AgZnO触头材料显微组织和性能的变化。结果表明:超声分散法制备AgZnO材料的颗粒细小、分散均匀,基体结合强度较高;与机械混粉法制备AgZnO相比,超声分散法制备AgZnO材料密度、硬度较高,电阻率较低,综合性能较佳。

**关键词:**AgZnO触头材料;制备工艺;性能;继电器

中图分类号:TM503<sup>+</sup>.5 DOI:10.16786/j.cnki.1671-8887.eem.2023.01.003

## Preparation of AgZnO Contact Material With High Dispersion

CAO Qing, ZHANG Xiufang, YANG Changling, BAI Xiaoping, YAN Xiaofang, JIN Yangdeng  
(Zhejiang Fuda Alloy Material Technology Co., Ltd., Zhejiang Wenzhou 325000, China)

**Abstract:** AgZnO powders were prepared by mechanical powder-mixing and Ultrasonic dispersion methods. Microstructures and properties of AgZnO fabricated by different technologies were studied. The results show that the more uniform microstructure and the higher bonding strength were obtained when prepared by Ultrasonic dispersion. Compared to mechanical powder-mixing process, AgZnO contact material with higher density and hardness, lower electric resistivity was fabricated by Ultrasonic-mixing process.

**Key words:** AgZnO contact material; technologies; properties; relay

### 引言

继电器是一种电控制器件,在电路中使用小电流控制大电流运作的一种“自动开关”,起着自动调节电路、安全保护和转换电路的作用。常见的继电器触点材料有AgSnO<sub>2</sub>、AgNi、AgCdO、AgZnO及AgCuO等,其中AgCdO电接触材料由于在生产制造过程中易造成有毒元素镉的污染,欧盟于2006年6月1日起开始限制含镉产品的使用。而AgZnO材料由于其在低压条件下具有燃弧时间短、分断性能高、抗电流冲击能力强和对环境无害等特点<sup>[1]</sup>,开始作为非环保材料AgCdO的替代品逐渐兴起。AgZnO材料主要应用于马达起动机、LED继电器、功率继电器、万能式断路器等。AgZnO电接触材料常见的制备方法有机械混粉法及合金氧化法。其中机械

混粉法以其生产周期短、工序操作简单等优点常用于AgZnO材料的生产,但由于ZnO粉体细小,分散难度大,易发生团聚,导致机械混粉法AgZnO材料出现电性能不稳定的情况。本研究采用超声分散法制备AgZnO材料,并与机械混粉工艺AgZnO进行对比,分析了不同制备工艺条件下,其组织和性能的差异,以获得优异性能的电触头材料,为国内新型电接触材料研制奠定基础<sup>[2]</sup>。

### 1 试验

#### 1.1 机械混粉法

试验原料为200目银粉(纯度≥99.9%)、ZnO粉(纯度≥99.9%)。混合粉经等静压成形后,在空气气氛中,于840℃~860℃烧结3h后进行复压后挤压成丝材,最后经拉拔、检验得到成品。

#### 1.2 超声分散法

超声分散法是利用空化效应的原理<sup>[3]</sup>,超声振

**作者简介:**曹庆(1995-),男(汉族),安徽合肥人,工程师,主要从事电接触材料开发。

收稿日期:2021-09-10

动传递到液体中时,由于声强很大,会在液体中激发很强的空化效应,使液体中产生大量的空化气泡。随着这些空化气泡产生和爆破,会在液体中产生大量的微射流,将液体中尺寸较大的聚集粉体颗粒击碎。同时由于超声波的振动,使固液更加充分地混合,进而促使 Ag 粉和 ZnO 粉混合均匀。

试验材料为酒精溶液、Ag 粉和 ZnO 粉,Ag 粉与 ZnO 粉比例为 7.5:1,酒精 5 L,超声振动时长为 20 min,搅拌起辅助混合作用,转速为 120 r/min。在超声波的空化作用下粉体被粉碎成细小的颗粒,均匀混合在一起,随后将混合完成的混合液倒入料盘中,放入烘箱中烘干。烘干后的混合粉经等静压成形后,在空气气氛中,于 840 °C~860 °C 温度下烧结 3 h 经复压和挤压成丝材,最后经拉拔、检验得到成品。

### 1.3 检测与表征

采用 Archimede 法测量样品密度;采用布洛维硬度计测量样品硬度;采用电桥法检测样品的电阻率;采用金相显微镜观察样品显微组织;采用扫描电镜(SEM)观察样品断口形貌。

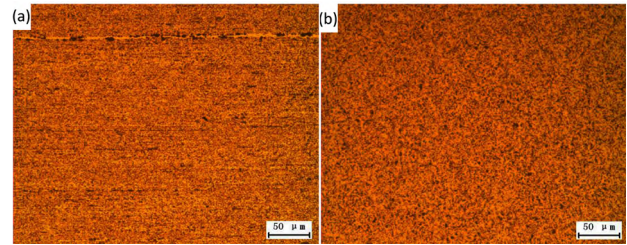
## 2 结果与分析

### 2.1 金相组织分析

图 1(a)和图 1(b)分别为机械混粉法和超声分散法制备的 AgZnO 产品金相组织照片。由金相组织可以看出两种方法都可以成功制备 AgZnO 材料,但机械混粉法制备的 AgZnO 材料银基体内部的 ZnO 颗粒存在团聚、分布不均匀现象。这种增强相分布不均匀的现象会直接影响材料的性能,导致材料的力学、电学性能出现波动。而采用超声分散法制备的 AgZnO 材料中 ZnO 颗粒均匀地分散在 Ag 基体上,这是由于超声分散系统属于固-液分散系,相较于混粉法的固-固分散系,ZnO 粉末颗粒能够充分地分散在 Ag 中,在压锭烧结合金化后,能以小尺寸的颗粒弥散分布于 Ag 基体,由分散系理论可知<sup>[4]</sup>,固-液分散系的均匀度远大于固-固分散系。因此,与混粉工艺相比,超声分散法制备的 AgZnO 材料具有增强相更细小、弥散更均匀、团聚现象减少等特点。

### 2.2 断口 SEM 分析

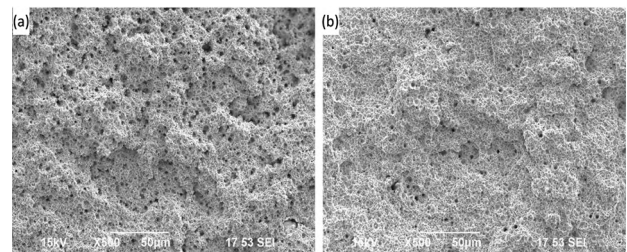
图 2(a)、图 2(b)分别为机械混粉法、超声分散法制备的 AgZnO 产品的 500 倍断口 SEM 形貌照片。对比可以看出,机械混粉法制备的 AgZnO 材料内部



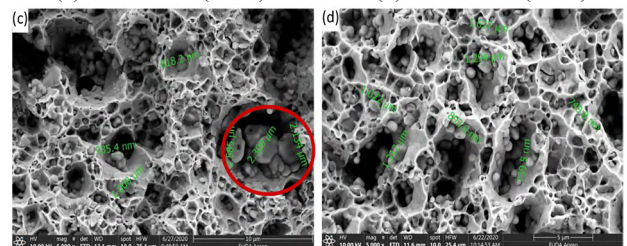
(a)机械混粉法 (b)超声分散法  
图 1 不同工艺制备 AgZnO 产品的金相组织照片

结合较差,团聚的 ZnO 颗粒存在大量孔隙,抵抗外力作用时易发生脆性断裂,断口凹凸不平;而超声分散法制备的 AgZnO 材料内部结合紧密,断口较为平整。

图 2(c)、图 2(d)分别为混粉法、超声分散法制备的 AgZnO 产品的 5000 倍断口 SEM 形貌照片。对比可以看出,机械混粉法制备的 AgZnO 材料内部的 ZnO 颗粒分散不均匀,并且存在团聚现象,团聚后的二次颗粒尺寸相差较大,丝材断口的韧窝深浅不一;而超声分散法制备的 AgZnO 材料内部银基体上均匀地分布着尺寸为 1 μm 左右的第二相 ZnO 颗粒,韧窝形貌尺寸一致性高。机械混粉工艺 ZnO 颗粒发生团聚后,二次颗粒尺寸相差较大,造成材料塑性存在区域性差异,受到外力作用时,发生脆性断裂的倾向进一步增大<sup>[5]</sup>。超声分散工艺制备的材料内部第二相尺寸颗粒明显细小且均一,断口较为平整,韧窝的深浅程度基本一致,断裂时内部受力较为均匀,材料具备各向同性。



(a)机械混粉法(500×) (b)超声分散法(500×)



(c)机械混粉法(5000×) (d)超声分散法(5000×)

图 2 不同工艺制备 AgZnO 产品的断口 SEM 形貌照片

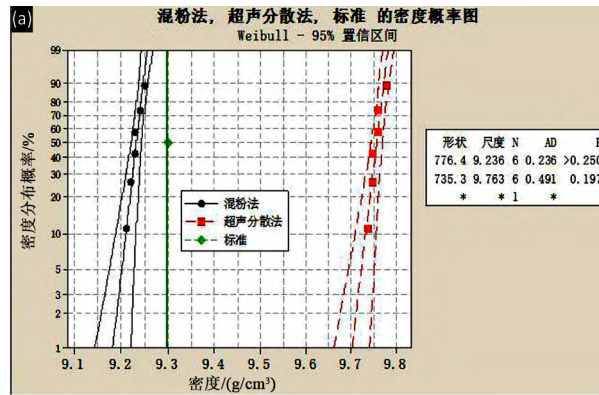


### 2.3 力学物理性能分析

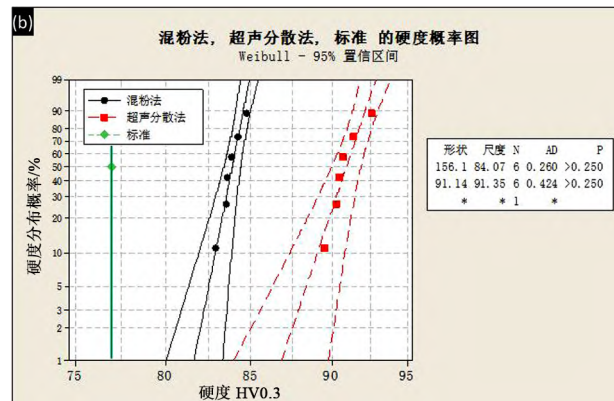
图 3(a)、图 3(c)分别为机械混粉法和超声分散法制备 AgZnO 产品的密度、电阻率对比图,对比发现超声分散法制备的 AgZnO 产品密度高于混粉法。这是由于机械混粉法 AgZnO 粉体在混合时由于 ZnO 存在团聚,烧结过程无法将团聚中的孔隙致密化。由烧结理论可知<sup>[6]</sup>,固相烧结的致密化过程为原子的粘性流动和体积扩散,在烧结过程中团聚的 ZnO 流动性差,而 Ag-Ag 自扩散速率远大于 Ag-ZnO 异组元间的互扩散速率,导致固相完成致密化后致密化程度低,进而导致密度低。而超声分散法可以将 ZnO 破碎成均匀的小颗粒弥散分布于 Ag 基体中,大大增加的 Ag-ZnO 接触面积,扩大了 Ag-Ag 导电网络面积,烧结致密化后密度相对较高。而电

阻率和材料中的 Ag-Ag 导电网络面积有关,由于超声分散法形成的 Ag-Ag 导电网络面积增大,其制备的 AgZnO 材料表现为更低的电阻率。

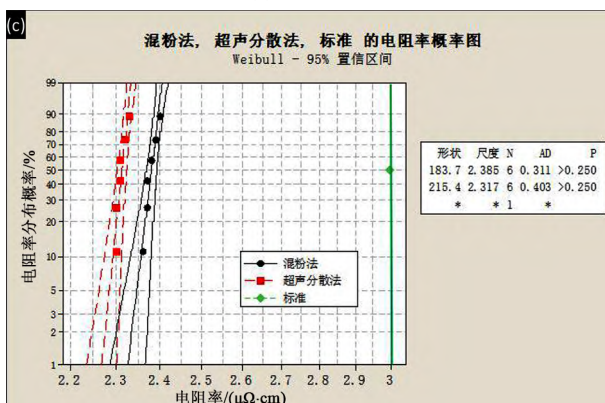
图 3(b)、3(d)分别为采用机械混粉法和超声分散法制备 AgZnO 产品的硬度、延伸率对比图,由图可知超声分散法制备 AgZnO 的硬度明显偏高。这是由于增强相和基体材料组成的金属基复合材料,其硬度特性主要由复合材料的组元特性和组元间的结合性能及增强相所决定。当第二相以细小弥散的颗粒均匀地分布在基体相中时,第二相粒径越细小,将会产生更为显著的强化作用,提高材料的硬度,这种强化称之为第二相强化<sup>[7]</sup>。而材料的延伸率和材料的塑性呈正相关,细小弥散的第二相颗粒能够显著提高材料的塑性,表现为更好的塑性。



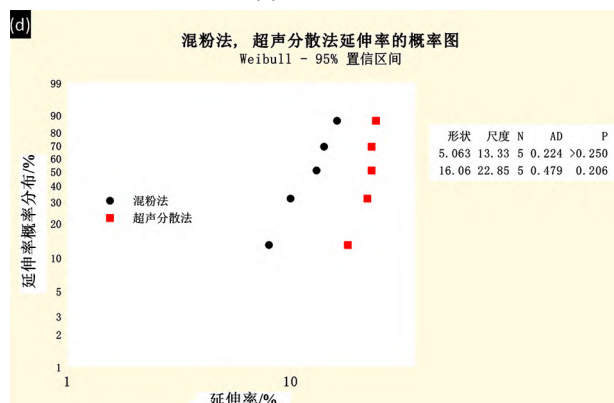
(a)密度对比



(b)硬度对比



(c)电阻率对比



(d)延伸率对比

图3 不同制备工艺对 AgZnO 物理性能的影响

### 3 结论

采用机械混粉法和超声分散法两种工艺分别制备 AgZnO 电触头材料,并比较了不同工艺对材料性能的影响,结论如下:

(1)与机械混粉工艺相比,超声分散制备的 AgZnO 触头材料的综合性能较佳,细小的第二相

ZnO 颗粒均匀弥散分布在银基体中,获得较佳的力学性能;

(2)超声分散工艺有效改善组织内部的 ZnO 团聚现象,从微观断口组织可以看出其内部结合良好,获得相对致密的体系,提高材料各项性能稳定性。  
(下转第 17 页)

表2 触头表面X荧光检测结果

(质量分数,%)

编号	Ag	Ni	Cu	Fe	Gd	Nd	Os	Po	Cr	Se
1	87.803	11.18	0.582	0.162	—	0.057	0.052	0.063	0.078	0.023
2	86.718	12.052	0.568	0.368	0.193	—	0.022	—	0.057	0.022
3	85.694	11.748	1.160	0.986	—	0.097	0.172	0.065	0.049	0.029
4	87.805	11.206	0.438	0.452	—	—	0.032	—	0.067	—
5	87.112	10.984	1.186	0.582	—	0.051	—	—	0.060	0.025

增加,这主要是由于抛光过程还会引入新的有机物质,增大了C、O元素附着在表面的机率。

水性溶剂清洗的两种工艺(4号、5号)结果显示,触头表面元素分布更复杂,特别是未抛光的表面元素组成中,C含量明显较高,一方面说明水性溶剂去油后,残留的C元素相对高,另一方面也说明水性溶剂去油效果不如有机溶剂。水性溶剂清洗并经抛光后的表面元素组成中,C含量虽然降低,但铜含量明显增加,可见其综合清洗效果并不理想。

表3 触头表面能谱检测分析结果 (质量分数,%)

编号	Ag	Ni	Cu	Fe	Si	C	O	Mg	Al
1	80.62	9.79	1.73	—	0.45	4.34	3.06	—	—
2	80.33	9.71	1.73	—	0.34	4.61	3.27	—	—
3	77.70	9.94	1.49	—	0.35	6.65	3.53	0.33	—
4	64.48	8.88	2.27	0.64	0.45	17.96	5.03	—	0.29
5	71.92	8.48	6.26	0.96	0.44	6.91	5.03	—	—

一些研究表明<sup>[2,3]</sup>,电触头表面异物对电接触元件危害极大,轻者接触电阻增大,重者接触失败。在电触头使用性能评价过程中,经常会发生电触头由于表面异物而引起接触电阻偏大、温升高的现象,有的甚至造成电触头早期失效。铜屑做为触头表面主要的异物,其在电弧作用下氧化生成了氧化铜或氧化亚铜,或者在适当的时候生成了铜氧化物

和铜盐等,将导致接触电阻升高,影响电器的接触可靠性。可见,在保证铆接组件清洗质量的前提下,应该避免在清洗环节引入抛光过程。

### 3 结论

(1)模内铆接生产的铆接组件在引入抛光工艺后,会导致触头表面粗糙度劣化,进而可能对接触电阻产生不良影响;

(2)采用有机溶剂清洗后,产品表面杂质元素含量低于水性溶剂清洗后的产品表面,更有利于改善铆接组件接触可靠性;

(3)铆接组件表面的杂质元素主要为铜,铜的存在会导致接触可靠性降低,因此在铆接组件清洗环节,在保证铆接组件清洗质量的前提下,应避免引入抛光过程;

(4)本研究中,采用有机溶剂清洗及干燥后的铆接组件,表面相对光滑,表面杂质元素含量更低,因此采用有机溶剂清洗及干燥工艺更适合应用于铆接组件处理。

### 参考文献:

[1] 刘向军,费鸿俊.电接触的接触电阻研究进展[J].上海电气技术,1999(3):3-7.  
 [2] 柏小平,李国伟,翁桅等.电触头表面状态对接触电阻的影响和改善方法[J].电工材料,2013(1):10-15,23.  
 [3] 李志坚.影响继电器触点接触电阻的另一类原因—铜屑[J].江苏电器,2005(1):37-42.

(上接第13页)

### 参考文献:

[1] 新产品信息.新型框架式断路器[J].低压电器,2004(1):59-62.  
 [2] 黄永红.低压电器[M].北京:化学工业出版社,2007:51-56.  
 [3] 李玉桐,王起广.Ag-WC-C系节银触头材料的研究[J].电工材料,1990(3):1-5.  
 [4] 王建明.分散体系理论在制剂学中的应用[M].北京:北京医科大学中国协和医科大学联合出版社,1995:1-2.

[5] 崔约贤,王长利.金属断口分析[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998:34-73.  
 [6] 黄培云.粉末冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,1997:308-309.  
 [7] 陶杰,崔益华,肖军.SiC颗粒增强锌基复合材料硬度的研究[J].金属热处理,1995(11):100-103.