

文章编号: 1004-0609(2006)02-0304-06

Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料的制备及物理性能^①

陈成艺, 阮建明, 谢健全, 邹俭鹏, 万 千

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用真空烧结和氮气气氛保护烧结制备了 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料, 测定了其密度、硬度、抗弯强度及电阻率, 采用 SEM 和金相显微技术分析了材料的显微组织, 并将所制得的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料的性能与银氧化物触头材料进行对比。结果表明: 由于在氮气气氛下于 960 ℃ 烧结时, 烧结进程不彻底, ZnO 挥发带较窄及 ZnO 相在基体 Cu 内形成了网络分布, 使其所制备试样的抗弯强度低于真空气氛烧结试样的; 在所制备的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 材料中, Cu 和 ZnO 两相间存在明显的界面, 产生相互扩散, 且两相结合良好; 在真空气氛下 960 ℃ 烧结(保温时间 1 h) 的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料的综合性能最好, 是制备 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料的较好工艺, 所制得的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 的相对密度大于 98%, 电阻率小于 2.70 μΩ·cm, 硬度大于 670 MPa, 与银氧化物触头材料的物理性能相当。

关键词: Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料; 微观结构; 烧结气氛

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Fabrication and physical properties of Cu-ZnO₍₁₀₎ composite material

CHEN Cheng-yi, RUAN Jian-ming, XIE Jian-quan, ZOU Jian-peng, WAN Qian

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Cu-ZnO₍₁₀₎ composite materials were successfully fabricated by vacuum sintering and N₂-protecting sintering. The density, hardness, bending strength and resistivity of the Cu-ZnO₍₁₀₎ materials were tested. The component and microstructure were analyzed by SEM and metallographic analysis technology. Furthermore, the properties of Cu-ZnO₍₁₀₎ and silver-oxide contact materials were compared. The results show that the bending strength of samples sintered in N₂ atmosphere is lower than that of samples sintered in vacuum atmosphere because sintering process of samples are not complete at 960 ℃ in N₂ atmosphere, the volatile area of ZnO in samples sintered in N₂ atmosphere is narrower than that of samples sintered in vacuum atmosphere, ZnO distributes meshily in Cu matrix. There exists obvious interface between the two phases of Cu and ZnO in the Cu-ZnO₍₁₀₎ material, and the two phases diffuse each other. Moreover, sintering in vacuum atmosphere and heat preserving for 1 h are the preferable technics to prepare Cu-ZnO₍₁₀₎ material. Cu-ZnO₍₁₀₎ material has the best integrative properties such as the two phases of Cu and ZnO combining firmly, the relative density over 98%, the resistivity below 2.70 μΩ·cm and the rigidity over 670 MPa. Altogether, the physical properties of Cu-ZnO₍₁₀₎ material are close to that of silver-oxide material.

Key words: Cu-ZnO₍₁₀₎ composite material; microstructure; sintering atmosphere

电触头元件是现代工业生产中应用广泛的电器元件, 是开关电器的核心元件, 是影响开关电器通

断转换能力和可靠性的关键因素。因此, 用于制造电触头的材料应当具有良好的导电性和耐磨

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174059)

收稿日期: 2005-06-27; 修订日期: 2005-10-28

作者简介: 陈成艺(1980-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 阮建明, 教授, 博士; 电话: 0731-8836827; E-mail: Jianming@mail.csu.edu.cn

性^[1, 2]。目前, 由于银具有良好的导电性能、导热性能和抗电弧能力, 而金属氧化物具有良好的灭电弧能力并且有助于提高材料的耐磨性能^[3], 因此银-氧化物触头材料在国内外应用广泛。其中 Ag-CdO 电复合材料以其良好的电性能而应用最为广泛, 但其在在使用过程中会释放出具有毒性的 Cd 蒸汽^[4~6], 因此 Ag-ZnO 作为代镉产品得到了研究开发且使用效果良好^[7~9]。但是, 作为银基电触头材料, 均具有耗银量大的缺点, 且这部分银会因电火花或电弧的烧灼侵蚀而消耗殆尽^[10, 11]无法重复使用。而我国是一个银资源缺乏的国家, 且银价格昂贵, 因此节银成为现阶段电触头材料研究发展的一个重要趋势^[12]。

选择电性能如导电性能及抗电弧性能都与银相近的铜作为基体材料^[10], 并加入 ZnO 使其在铜基体中形成均匀分布的硬质相, 对材料的力学性能、电性能和微观组织进行考察, 与 AgZnO 电触头进行性能对比研究, 以期获得性价比高的触头材料。

1 实验

本研究采用粉末冶金法制备, 具体实验流程为: 配料 $\rightarrow$ 球磨混料 $\rightarrow$ 模压成形 $\rightarrow$ 真空烧结(氮气气氛烧结) $\rightarrow$ 复压 $\rightarrow$ 成品。所采用的铜粉为电解铜粉, 粒度小于 $75\text{ }\mu\text{m}$, 纯度为 99.9%, ZnO 粉为化学纯粉末, 杂质含量符合电复合材料的使用要求。将 Cu 粉及 ZnO 粉以质量比为 9:1 混合后在 200~400 MPa 的压力下成形, 以控制压坯相对密度为 80%~85%。压坯分批分别置于真空气氛和 N_2 气氛中于 840 $^{\circ}\text{C}$ 、880 $^{\circ}\text{C}$ 、920 $^{\circ}\text{C}$ 、960 $^{\circ}\text{C}$ 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 中烧结, 保温 1 h, 然后复压, 压制压力为 700~900 MPa, 可获得 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 复合材料, 即 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 。根据 GB5586-85《电复合材料基本性能试验方法》测试 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 电复合的密度、硬度和电阻率, 采用万能力学试验机测试其抗弯强度, 在 MeF3A 型金相显微镜下观察材料的显微组织, 采用 KYKY2800 型扫描电镜观察试样的断口形貌。

2 结果与分析

2.1 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 的力学性能与微观结构

粉末的烧结过程大致可以分为粘结阶段, 烧结颈长大阶段及闭孔隙球化和缩小阶段, 其中, 烧结颈长大阶段的主要特征就是烧结体收缩, 密度和强

度增加以及孔隙大量减少。烧结温度越高, 出现第二甚至第三阶段越早, 就越有利于减少材料中的孔隙。因此随着烧结温度的提高, 在外力作用下, 对孔隙较为敏感的微裂纹源出现的几率减小, 从而使材料承受压力的能力增强, 即材料的抗弯强度随着烧结温度的升高而增加(见图 1), 以 960 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的试样抗弯强度最好。当进一步提高烧结温度时, 试样易产生开裂甚至破碎现象, 这是由于 ZnO 组分在烧结过程中会产生膨胀现象, 且随着烧结温度的提高膨胀程度加剧, 产生的烧结内应力也随之增大, 当烧结温度超过 960 $^{\circ}\text{C}$, 因 ZnO 膨胀产生的内应力会导致材料开裂甚至破碎。

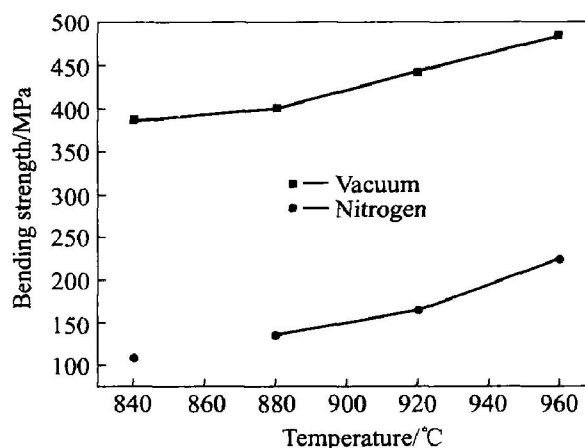


图 1 烧结温度和烧结气氛对 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料抗弯强度的影响

Fig. 1 Effect of sintering temperature and sintering atmosphere on bending strength of $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ material

图 2 所示为 960 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料的 SEM 像, 由图 2 可看出, 图中的亮色区域为 Cu 基体, 暗色区域为 ZnO 硬质相。对比图 2(a) 和 (b) 可知, 图 (a) 中 Cu 基体的表面平整, 孔隙较少, 且 ZnO 硬质相粘结成块; 而图 (b) 中 Cu 基体表面则较为粗糙, 孔隙较多, 而且 ZnO 硬质相成颗粒状聚集, 烧结进程不彻底。可见相同烧结温度下真空气氛更有利于材料致密化过程的进行, 有利于提高材料抗弯强度, 这是由于真空气氛有助于降低烧结温度, 在较低烧结温度下完成了烧结进程, 减少了材料的孔隙, 且脆性相 ZnO 结合良好, 增加了裂纹的扩展阻力, 有助于提高材料的物理性能。

图 3 所示为 960 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结的 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 试样未腐蚀前的金相照片。由图 3 可看出, 真空烧结试样中的 ZnO 分布均匀分散, 而氮气保护烧结后试样

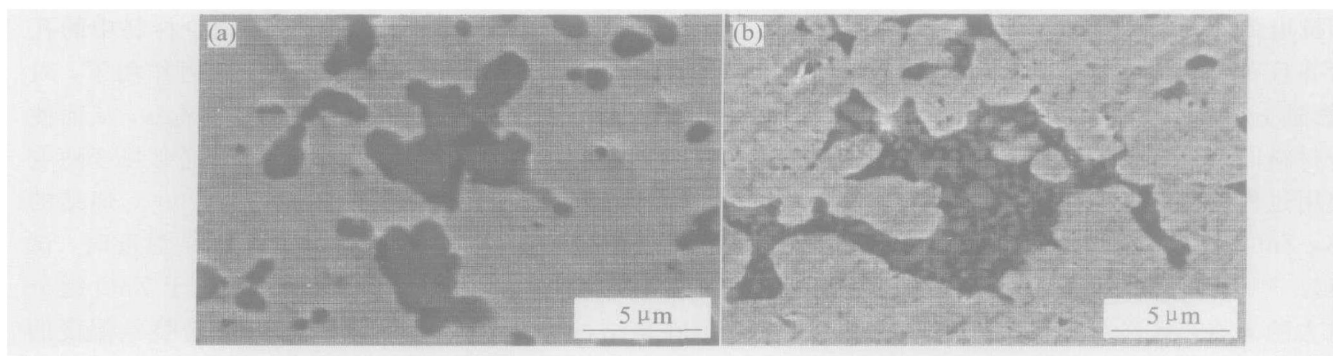


图 2 960 °C 下烧结的 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ sintered at 960 °C in different atmosphere

(a) —Vacuum; (b) —Nitrogen

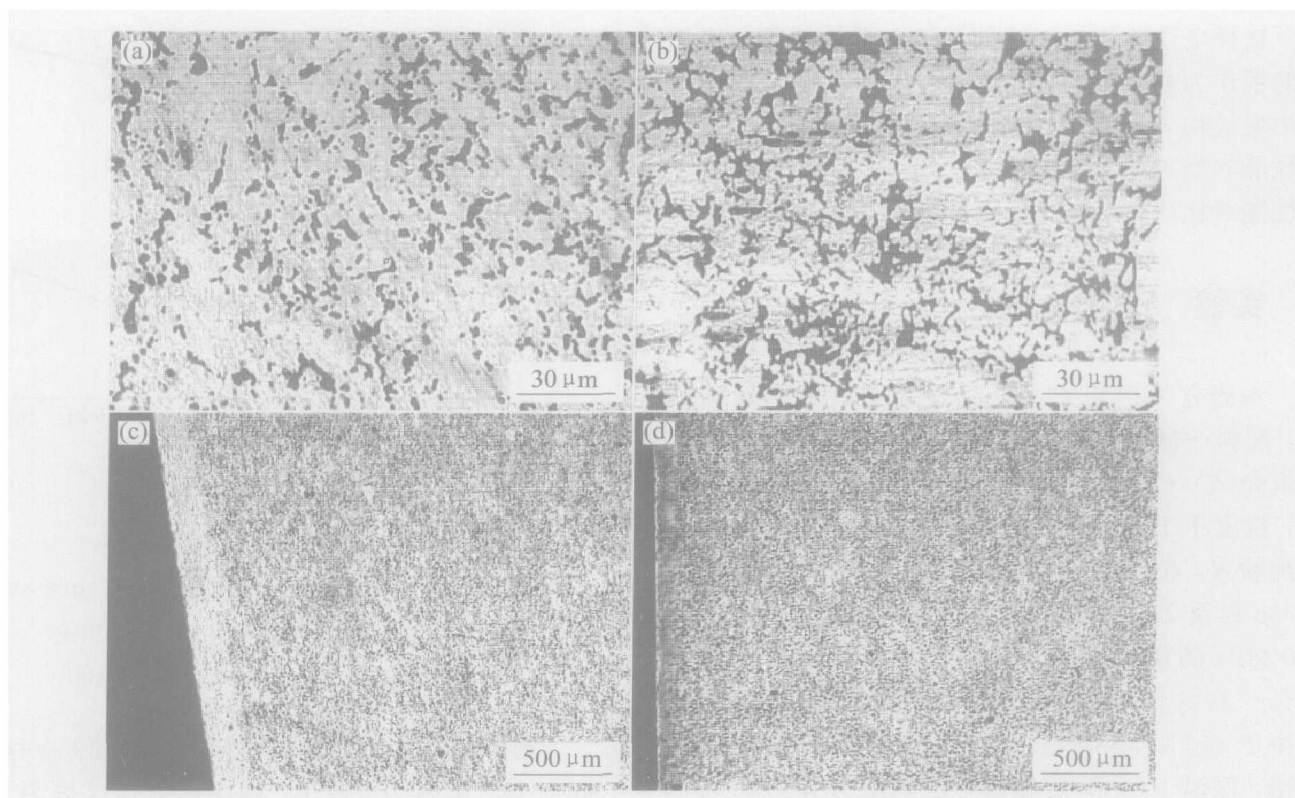


图 3 960 °C 下烧结的 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 试样未腐蚀前的金相照片

Fig. 3 Metallographs of $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ sintered at 960 °C in different atmosphere before corroding

(a), (c) —Vacuum; (b), (d) —Nitrogen

中的 ZnO 在铜基体内形成了网络状分布。网络状分布的 ZnO 会降低材料的抗弯强度，这是由于 ZnO 陶瓷相强度较差，是 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料中的断裂源，ZnO 陶瓷相的网络状分布更有利于裂纹的扩展，导致材料的强度下降。因此氮气保护烧结后试样的抗弯强度较低。

真空烧结和氮气气氛烧结的试样中均存在 ZnO 挥发带，且真空气氛烧结试样的挥发带更明显。挥发带的存在使试样的表面同试样内部形成了 ZnO 梯度，挥发带内 ZnO 含量较少，裂纹扩展的阻

力较大，因此挥发带的存在有利于材料强度的提高。而 ZnO 在真空气氛中比氮气气氛更易于挥发致使真空烧结试样的挥发带宽度比氮气气氛烧结的更宽，因此真空气氛烧结有利于材料强度的提高。

综合 SEM 分析、金相分析和挥发带分析可知，在相同烧结温度下，真空气氛烧结试样的抗弯强度远高于氮气气氛烧结试样的抗弯强度。

图 4 所示为 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 复合材料的断口形貌。由图 4 可看出，真空气氛下 960 °C 烧结试样的断口呈现大量的韧窝为明显的韧性断裂；真空气氛下

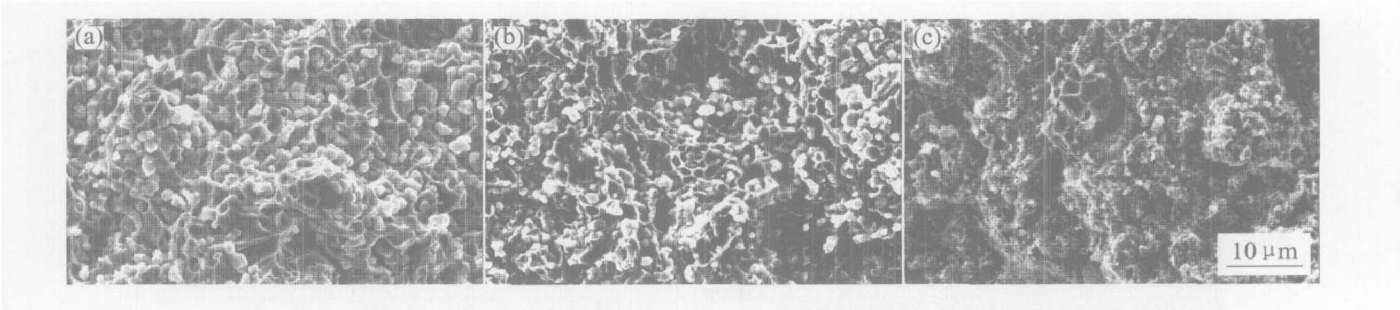


图 4 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 复合材料断口形貌

Fig. 4 Morphologies of fracture surface of $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ material in different atmosphere at different temperatures

(a) —In vacuum atmosphere at 960 °C; (b) —In vacuum atmosphere at 920 °C;
(c) —In nitrogen atmosphere at 960 °C

920 °C 烧结的试样的断口韧窝的数量有所减少, 并且韧窝变浅, 韧窝边缘出现锐化现象材料的韧性下降; 氮气气氛下 960 °C 烧结试样的断口只存在少量的韧窝, 断裂形式明显向脆性断裂转化, 可见 Cu-ZnO 材料的韧性会随着烧结温度的提高而提高, 并且氮气气氛烧结会使材料脆化, 因此材料的抗弯强度随着温度的提高而提高, 真空气氛烧结试样的抗弯强度远大于氮气气氛烧结试样的。

就 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料而言, 真空气氛和氮气保护烧结没有本质区别, 只是烧结温度更低, 一般可以降低 100~ 150 °C^[13]。而相同烧结温度, 真空气氛烧结更有利于材料密度和强度的提高, 导致相同的烧结温度下, 真空气氛保护烧结试样的抗弯强度远大于氮气保护烧结试样的。若采用氮气保护烧结, 则需要进一步提高烧结温度, 但 Cu 的熔点为 1 083 °C。若进一步提高烧结温度则会产生大量的液相, 导致液相烧结。但由于 Cu 组分的体积超过了 50%^[13], 不适于采用液相烧结, 因此, 真空气氛烧结是制备 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 的较好烧结工艺。

综上所述, 真空气氛下 960 °C 烧结的 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 复合材料的综合性能最好, 是制备 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 复合材料的较好工艺。

2.2 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 的密度与电阻率

真空气氛烧结更有利于提高材料的致密度, 从而提高材料的力学性能。

烧结温度的提高有利于加速材料的烧结进程, 消除材料中的孔隙, 提高材料的致密度(见图 5), 由于孔隙的电阻率趋近于无穷大, 因此烧结材料中孔隙的减少必然会降低材料的电阻率。此外, 烧结温度的提高还有利于晶界扩散晶粒长大, 减少晶界, 而晶界在实际晶体中具有一种结构上的不稳定

性, 这种不稳定性会使电子所处的势场偏离晶格周期性, 导致电子波遭受散射, 电子会改变运动方向, 增加电阻, 形式所谓的“声子散射”或“杂质散射”^[14], 因此烧结温度的升高有利于材料的电阻率的降低。

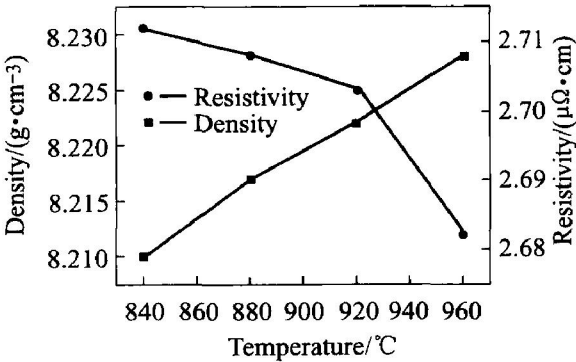


图 5 真空气氛下烧结温度对 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料密度和电阻率的影响

Fig. 5 Effect of sintering temperature in vacuum atmosphere on density and resistivity of $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ material

2.3 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 的烧结扩散分析

图 6 所示为像不同烧结气氛的两个 $\text{Cu-ZnO}_{(10)}$ 材料的 SEM 像和微区成分分析。由图 6 可看出, 从 ZnO 富集区到 Cu 基体, 各点的 ZnO 含量逐渐递减, Cu 含量逐渐递增, 且存在两相共存区, 这表明在烧结过程中, Cu 基体与 ZnO 发生了明显的扩散现象, 这有助于材料性能的提高。图 6(b) 中的 A 点之所以铜含量偏高, 是由于氮气气氛烧结试样的强度不好, 在制样过程中, ZnO 富集区发生了剥落现象, 在打能谱时打到了 Cu 基体上才产生了高铜含量的奇点。由图 6(c) 可知, 在真空烧

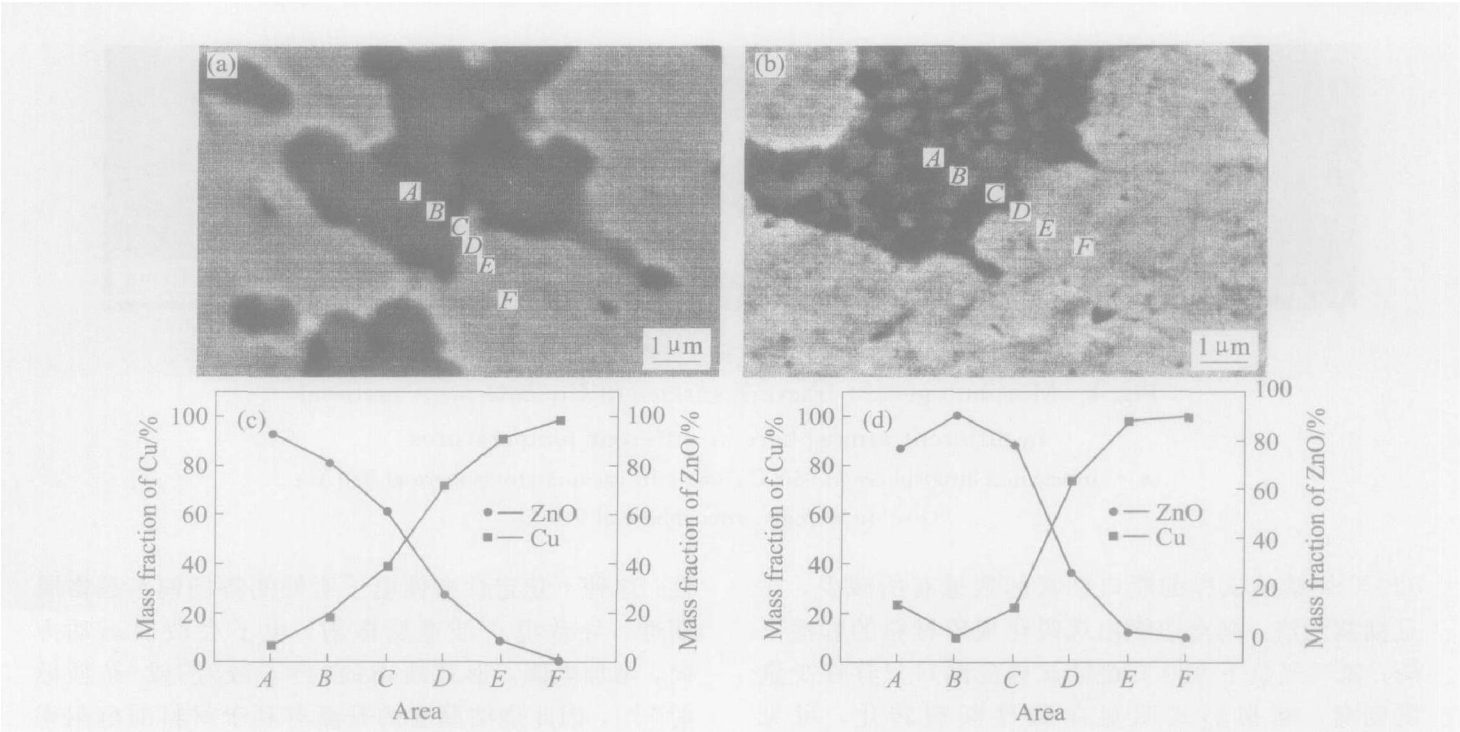


图 6 Cu-ZnO₍₁₀₎ 材料的 SEM 像和微区成分分析

Fig. 6 SEM images and component analysis of tiny area of Cu-ZnO₍₁₀₎

(a), (c) —Sample sintered in vacuum atmosphere; (b), (d) —Sample sintered in nitrogen atmosphere

结后 ZnO 颗粒内部(A 点) Cu 含量也有 6.73%，而在 Cu 基体内部(F 点) ZnO 的含量为 0.72%，因此可以推断 Cu 元素的扩散能力大于 ZnO。同样在氮气气氛烧结后(图 6(d))，ZnO 颗粒内部(B 点) Cu 含量为 9.79%，而在 Cu 基体内部(F 点) ZnO 的含量为 0.04%，证明 Cu 元素扩散能力大于 ZnO。

2.4 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料与银氧化物触头材料的物理性能比较

真空气氛下 960 ℃烧结的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料与银氧化物触头材料性能的比较如表 1 所列。其中

表 1 Cu-ZnO₍₁₀₎ 材料与银-氧化物复合材料的物理性能比较

Table 1 Properties comparison between Cu-ZnO₍₁₀₎ and Ag-oxide contact materials

Material	Relative density/%	HB/MPa	Resistivity/(μΩ·cm)
Ag-CuO ₍₁₀₎	96	670	≤2.50
Ag-ZnO ₍₁₀₎	96	730	≤2.70
Ag-SnO ₍₁₀₎	96	690	≤2.70
Ag-CdO ₍₁₀₎	97	650	≤2.40
Cu-ZnO ₍₁₀₎	98	672	≤2.70

银氧化物触头材料的性能来自于中华人民共和国机械行业标准(JB/T 8444 - 1996)，综合可得，Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料与符合行业标准的银氧化物触头材料的物理性能相当。

3 结论

1) 采用真空气氛和氮气气氛烧结研制了 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料，在真空气氛下 960 ℃烧结(保温时间 1 h)的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料的综合性能最好，是制备 Cu-ZnO₍₁₀₎ 复合材料的较好工艺，所制得的 Cu-ZnO₍₁₀₎ 的相对密度大于 98%，电阻率小于 2.70 μΩ·cm，硬度大于 670 MPa。

2) 由于在氮气气氛下 960 ℃烧结时，烧结进程不彻底，ZnO 挥发带较窄及 ZnO 相在基体 Cu 内形成了网络分布，使其所制备试样的抗弯强度低于真空气氛烧结试样。

3) 在 Cu-ZnO₍₁₀₎ 材料中，Cu 和 ZnO 两相存在明显的界面，产生相互扩散，两相结合良好，且 Cu 的扩散能力大于 ZnO。

4) Cu-ZnO₍₁₀₎ 是一种物理性能与银基电触头材料相近的复合材料，原材料丰富、无毒，且价格便宜。

REFERENCES

- [1] Wang Y, Zhang F, Qi L Z, et al. The preparation and properties of new silver-metal oxide graded composite electrical contact materials [A]. The 3rd International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-3) [C]. Switzerland: Trans Tech Publications, 2005. 1917-20.
- [2] 范莉. 添加镍元素对烧结 Ag-ZnO 电复合性能的影响 [J]. 新技术新工艺, 2003(2): 40-41.
FAN Li. Influence of Ni addition on properties of Ag-ZnO electrical contact [J]. New Technique New Technic, 2003(2): 40-41.
- [3] 王宝珠, 王胜恩, 白惠珍, 等. 新型银-金属氧化物复合材料成分设计与制粉 [J]. 河北工业大学学报, 2001, 30(3): 77-81.
WANG Bao-zhu, WANG Sheng-en, BAI Hui-zhen, et al. The deigning of the novel Ag-metal oxide contact materials composition [J]. Journal of Hebei University of Technology, 2001, 30(3): 77-81.
- [4] 李英民, 薛纪文, 王俊勃, 等. AgSnO₂ 电触头材料的研究进展 [J]. 电工材料, 2003, 2: 20-27.
LI Ying-min, XUE Ji-wen, WANG Jun-bo, et al. The advance of AgSnO₂ contact material [J]. Electric Material, 2003, 2: 20-27.
- [5] Behrens V, Honig T, Kraus A. Silver/metal oxide contact materials as a substitute for silver/cadmium oxide on the background of upcoming legal restrictions in Europe [A]. Proceedings 21st International Conference on Electrical Contacts [C]. Fehraltorf Switzerland: SEV Schweiz Elektrotechnischer Verein, 2002. 457-61.
- [6] 郑翼, 高晶, 李松林, 等. 新型银氧化锡电接触材料 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 483-485.
ZHENG Yi, GAO Jing, LI Song-lin, et al. A new type of Ag-SnO₂ electrical contact material [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 483-485.
- [7] 谢健全, 彭昶, 黄和平. Ag-ZnO 复合材料制备工艺对其组织和性能的影响 [J]. 粉末冶金工业, 1996, 6(5): 34-38.
XIE Jian-quan, PENG Chang, HUNAG He-ping. Influence of process technology on the structures and properties of Ag-ZnO electric contacts [J]. Powder Metallurgy Industry, 1996, 6(5): 34-38.
- [8] Kang Y C, Park S B. Preparation of zinc oxide-dispersed silver particles by spray pyrolysis of colloidal solution [J]. Materials Letters, 1999, 40: 129-133.
- [9] ZHOU Ji-kou, MA Fu-kang, SAN Xiu-xia, et al. Processing, properties and microstructure of Ag-ZnO electrical contact composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(3): 188-192.
- [10] 张万胜. 电复合节银与行业发展 [J]. 电工材料, 1995, 3: 8-11.
ZHANG Wan-sheng. Silver thrift in electrical contact materials and industry development [J]. Electric Material, 1995, 3: 8-11.
- [11] 史久熙. 电复合材料的技术发展和节银回顾 [J]. 粉末冶金工业, 1999, 9(3): 37-40.
SHI Jiu-xu. A review on the technique development and silver thrift in electrical contact materials [J]. Powder Metallurgy Industry, 1999, 9(3): 37-40.
- [12] Gavrilu S, Cristescu E, Soptea E, et al. Evolution of the researches concerning the optimization of the silver-based sintered contact materials [J]. I. C. P. E, 1997, 45(1-2): 1-6.
- [13] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
HUANG Pei-yun. The Principle of Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
- [14] 杨兵初, 钟心刚. 固体物理学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
YANG Bing-chu, ZHONG Xin-gang. Solid State Theory [M]. Changsha: South Central University Press, 2002.

(编辑 李艳红)