

文章编号: 1004-0609(2006)05-0829-06

AgSnO₂ 触头材料的反应合成制备与大塑性变形加工^①

周晓龙^{1, 2}, 陈敬超^{1, 2}, 孙加林³, 张昆华⁴, 杜 焰^{1, 2}

(1. 昆明理工大学 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室, 昆明 650093;

3. 云南省科学技术协会, 昆明 650021;

4. 昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘 要: 研究了银氧化锡电触头材料的反应合成制备以及制备的银氧化锡电触头材料在大塑性变形加工条件下的组织均匀化过程。XRD、SEM、TEM 和能谱分析结果表明, 反应合成制备的银氧化锡电触头材料的显微组织为纳米氧化锡团聚颗粒生长在银基体颗粒的周围形成大基体、小颗粒的环状。通过对反应合成银氧化锡电触头材料在真应变为 4 和 12 大塑性变形条件下显微组织的研究, 发现经过大塑性变形加工技术能够对银氧化锡电触头材料显微组织起到均匀化和弥散化作用, 且真应变为 12 的 AgSnO₂ 触头材料的组织均匀化程度与抗拉强度都好于真应变为 4 的 AgSnO₂ 触头材料的。

关键词: AgSnO₂ 触头材料; 反应合成; 大塑性变形

中图分类号: TM 934.14

文献标识码: A

Reactive synthesis and severe plastic deformation of AgSnO₂ contact materials

ZHOU Xiao-long^{1, 2}, CHEN Jing-chao^{1, 2}, SUN Jia-lin³, ZHANG Kun-hua⁴, DU Yan^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Rare-Precious and Nonferrous Metal Advanced Materials, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Association for Science and Technology of Yunnan Province, Kunming 650021, China;

4. Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650221, China)

Abstract: The fabrication of silver tin oxide by reactive synthesis and the microstructure homogenization of reactive synthesis silver tin oxide in the severe plastic deformation were researched. The results of XRD, SEM, TEM and EDX analysis show that the microstructure character of the silver tin oxide is ring shape with bigger matrix and smaller oxide particle formed through the nano-particle of tin oxide accumulating around silver matrix particle. The microstructure change in the severe plastic deformation was researched. The results show that the microstructure can be homogenized by severe plastic deformation, and the homogenization degree and tensile strength under true strain 12 are better than that under true strain 4.

Key words: AgSnO₂ contact materials; reactive synthesis; severe plastic deformation

① 基金项目: 国家科技攻关资助项目(2001BA326C); 国家自然科学基金资助项目(50361003); 云南省科技攻关资助项目(2000B3-01)

收稿日期: 2005-12-19; 修订日期: 2006-03-21

通讯作者: 周晓龙; 电话: 0871-5334185; E-mail: kmzxlong@163.com

银金属氧化物材料为主要的低压电接触材料,广泛应用于电子电路、低压电器、汽车继电器、航空航天电器中,在电路中起接通、负载电流和断开的的作用,直接影响着电器的使用^[1]。目前应用最广泛的银金属氧化物材料为 AgCdO 材料,曾被称为电工合金中的万能材料^[2],但材料由于应用过程中的毒性问题,已被欧盟指令限制使用^[3, 4]。许多发达国家都积极研究其替代接触材料,比如 AgSnO₂ 材料^[5~9] 就是目前被认为最有希望的材料之一。德国、日本、韩国的 AgSnO₂ 材料已形成一定规模,我国对该材料的研究也很重视,已将 AgSnO₂ 材料的研究两次列入国家科技攻关项目,特别是昆明理工大学和昆明贵金属研究所联合承担“十五”国家科技攻关项目。采用具有自主知识产权的反应合成制备技术成功制备了纳米 SnO₂ 增强 Ag 的 AgSnO₂ 材料,获得了导电率高、其它性能与国外产品相当、性能较好的 AgSnO₂ 材料^[10]。但 AgSnO₂ 复合材料是一种颗粒增强金属基复合材料,必然存在颗粒增强金属基复合材料的共性问题,例如组织均匀性与后续加工的困难,因此必须寻找一种新的加工手段来加以突破。

大塑性变形技术是在金属材料在冷轧、冷拉拔过程中能够细化晶粒这一基础上发展起来的一种新技术,特别是近几年纳米材料所表现的独特的物理与化学性能,促使科研工作者一直梦想获得大体积和块状纳米材料,以便使常规材料获得较高性能及拓宽其应用范围。前苏联科学家 Segal 在 1972 年首次提出等径角挤压(ECAE)技术,并第一次对该方法进行了描述^[11]。随后大塑性变形逐步被人们所认识,特别是 Valiev 和他的合作者在 90 年代初第一次系统研究大塑性变形技术制备纳米结构材料之后^[12, 13],大塑性变形技术无论从理论,还是方法上都有了很大的发展,也越来越受到世界材料研究工作者的关注,并逐步形成了以高压扭转(利用大塑性切应变)、等径角挤压(ECAE)、反复锻造、反复叠轧和异步叠轧反复挤压等制备方法,所涉及的研究领域主要集中在纯金属及合金方面。而对陶瓷颗粒增强金属基复合材料的大塑性变形的研究报道很少,仅见于 Valiev 等^[14] 对 10% Al₂O₃ 增强 6061 铝合金大塑性变形的研究和 Mishra 等^[15] 对 15% SiC 增强 2009 铝合金大塑性变形的研究。

本文作者研究了 AgSnO₂ (SnO₂ 的质量分数为 10%) 触头材料的反应合成制备与大塑性变形加工后材料的成分、物相和显微组织形貌,探讨了反应合成制备技术与大塑性变形技术制备的 AgSnO₂ 触

头材料的优点。

1 实验

1.1 反应合成制备

以 Ag、Ag-Sn 合金粉(粒度为 35~45 μm) 为原料,与氧化剂充分混合,经过冷等静压机(型号为 LDJ-420/1600-250YS) 成形后,在真空反应合成烧结炉(型号为 YSL-65-1350) 中反应与烧结以制备 AgSnO₂ 电触头材料。具体工艺参数为:

1) 原料配比 Ag, Ag-Sn 合金粉,氧化剂的质量比为 1:3:2。

2) 冷等静压成形工艺 原料粉装入直径为 60 mm 的塑胶模具中;压制压力为 200 MPa,保压时间为 6 min。

3) 真空(真空度小于 20 mPa) 反应合成烧结炉烧结工艺 室温→450℃,保温 1 h→850℃,保温 3 h→随炉降至室温。

1.2 塑性变形加工

将反应合成制备的 AgSnO₂ 电触头材料经过复压复烧和挤压变形等工艺过程制成挤压锭坯,再将挤压锭坯分别经过常规挤压变形(变形温度为 550℃,变形压力为 20 MPa) 和真应变为 4 和 12 的大塑性变形加工(变形温度为 650℃,变形压力为 30~40 MPa),以考察不同真应变条件下 AgSnO₂ 电触头材料组织的弥散化程度。

1.3 分析测试

对反应合成的 AgSnO₂ 电触头材料采用了 X 射线衍射仪(型号为 D8 ADVANCE)、SEM (型号为 XL30 ESEM)、TEM(型号为 H-800 型) 和能谱分析(型号为 PHOENIX) 等分析手段考察了 AgSnO₂ 电触头材料的物相、成分与显微组织,并对不同变形量的 AgSnO₂ 电触头材料进行了 SEM 显微组织分析和抗拉强度测试,考察了 AgSnO₂ 电触头材料在大塑性变形过程中的组织均匀化及其对性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 所示为反应合成 AgSnO₂ 材料的 X 射线衍射谱。由图 1 可看出,反应合成法所制得的 AgSnO₂ 电触头材料烧结后的组成为 Ag 和 SnO₂。

说明反应合成制备方法能够成功地制备 AgSnO₂ 材料。

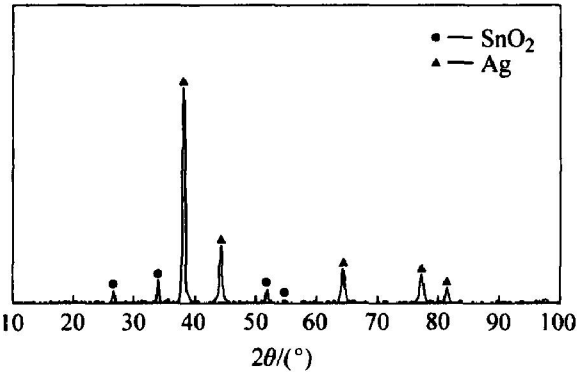


图 1 反应合成 AgSnO₂ 材料的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of synthesized AgSnO₂ composites

2.2 反应合成 AgSnO₂ 电触头材料的显微组织与成分分析

图 2 所示为 AgSnO₂(SnO₂ 含量均为 10%, 质量分数) 材料的反应合成烧结态与丝材的显微组织。图中灰白色组织为 Ag 基体, 深色颗粒为 SnO₂ 颗粒。图 2(a) 所示为反应合成烧结态组织。由图 2(a) 看出, 反应合成后, SnO₂ 颗粒沿着 Ag 基体颗粒周围聚集形成大基体、小颗粒的环状组织结构。根据

弥散强化理论, 这种组织特点不利于颗粒增强金属基复合材料力学性能的体现, 必须通过加工手段来完成颗粒弥散。图 2(b) ~ (d) 所示为 AgSnO₂ 材料丝材(丝材直径为 1.35 mm)横截面的显微组织。其中图 2(b) 所示为常规加工变形后 AgSnO₂ 材料的显微组织; 图 2(c) 和 (d) 所示为大塑性变形后的显微组织。由图 2(b) ~ (d) 看出, 后续加工过程的处理能够完成 SnO₂ 颗粒在 Ag 基体中的弥散。我们知道 SnO₂ 陶瓷颗粒不变形, 只在 AgSnO₂ 复合材料中起到强化基体和阻碍变形的作用, 且随着基体的变形, 团聚的 SnO₂ 颗粒随着基体的变形被不断地分散, 分散的 SnO₂ 颗粒会不断地嵌入到 Ag 基体中, 从而最终完成复合材料组织的均匀化, 真正达到弥散强化的目的。由图 2(b) 也可看出, SnO₂ 颗粒在基体中的团聚现象还比较严重、SnO₂ 颗粒在银基体中的弥散均匀性比较差, 灰白色基体与深色颗粒的界限比较分明, 还能够看出烧结态组织中的环状组织形态(如图中 *m* 所指位置)。也就是说, 通过常规挤压变形不能使反应合成制备的 AgSnO₂ 复合材料组织完全均匀化、团聚 SnO₂ 颗粒也不能完全被分散开来。为了使获得的组织更均匀, 颗粒在基体中的分布更弥散, 本研究采用了大挤压变形量的大塑性变形技术, 研究了材料真应变为 4 和 12

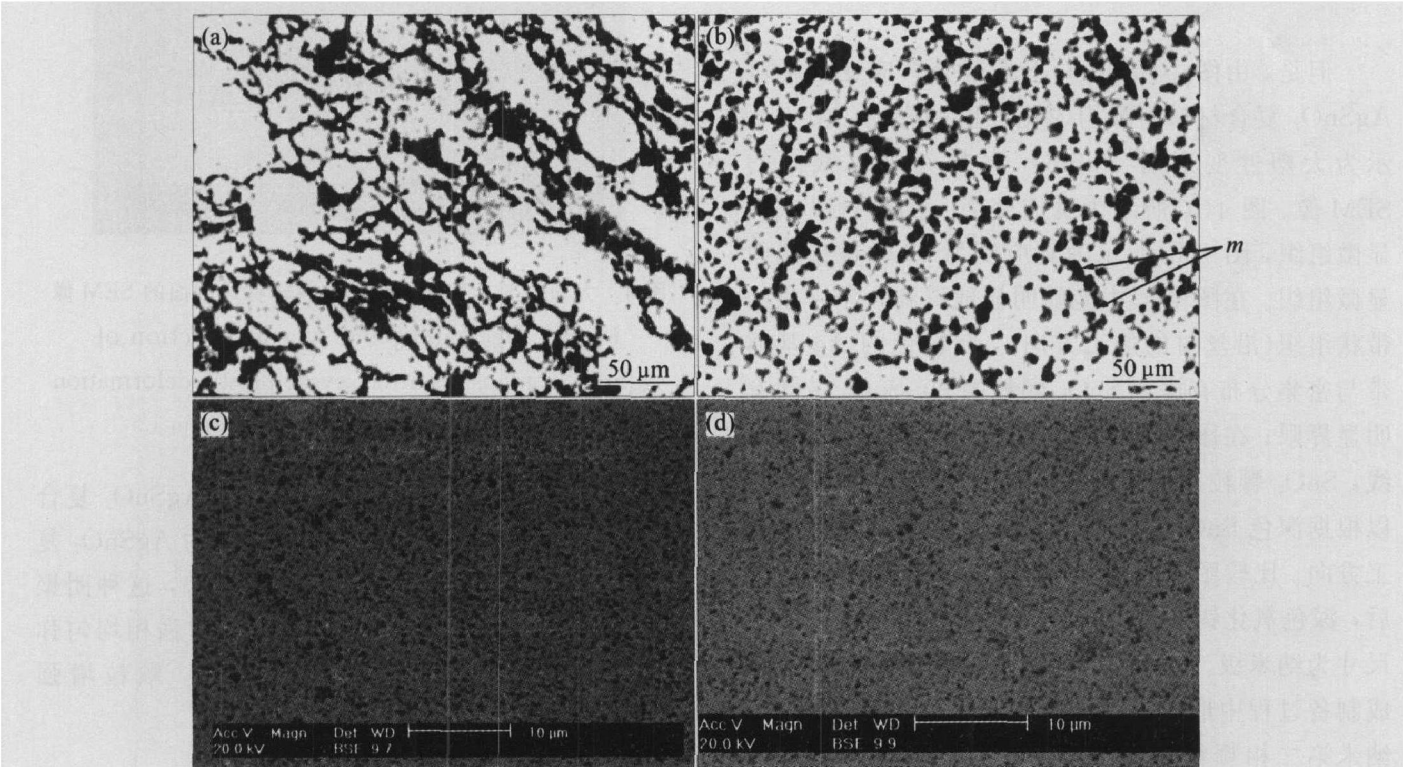


图 2 反应合成 AgSnO₂ 材料烧结坯与丝材的显微组织

Fig. 2 Microstructures of sinter and wire of reactive synthesized AgSnO₂ composites

(a) —Sinter, OM; (b) —Cross section of extruded and drawn wire, OM;

(c) —Cross section of wire with true strain of 4, SEM; (d) —Cross section of wire with true strain of 12, SEM

时 AgSnO_2 复合材料的显微组织形貌(图 2(c)、2(d)), SnO_2 颗粒已经完全均匀的弥散分布在银基体中, 在图 2(c) 和 (d) 已基本看不到白色银基体的存在。通过对图 2(d) 的能谱分析(图 3) 可以看出, Ag 元素质量分数为 89.67%, Sn 与 O 元素的摩尔比为 6.55:13.50, 接近 SnO_2 中 Sn 与 O 的摩尔比(1:2), 再结合 XRD 的分析结果, 可知采用反应合成制备技术能够合成 AgSnO_2 复合材料。

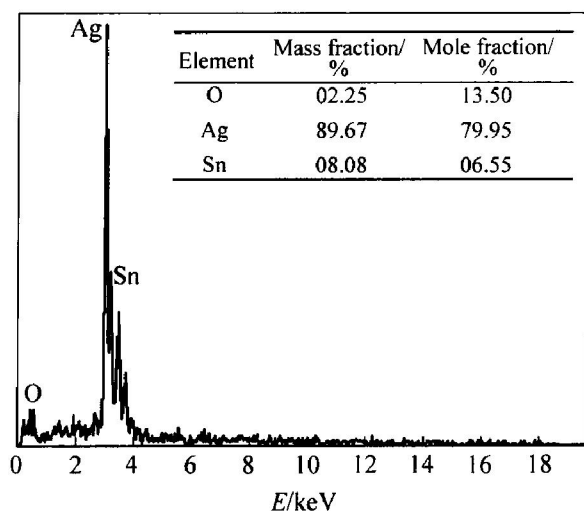


图 3 反应合成 AgSnO_2 材料的能谱分析结果

Fig. 3 EDX analysis results of reactive synthesized AgSnO_2 composites

但是, 由图 2(c) 和 (d) 不易区分真应变大小对 AgSnO_2 复合材料组织均匀化程度的影响。图 4 所示为大塑性变形后 AgSnO_2 材料丝材纵截面的 SEM 像。图 4(a) 所示为真应变为 4 的丝材纵截面显微组织, 图 4(b) 所示为真应变为 12 丝材纵截面显微组织。在图 4(a) 中能够明显地看到一条一条的带状组织(沿丝材的加工方向), 灰白色的 Ag 基体带与密集分布有深色 SnO_2 颗粒的 Ag-SnO₂ 带间有明显界限; 在图 4(b) 中没有明显的带状组织分界线, SnO_2 颗粒在组织中的分布较均匀、弥散, 但可以根据深色 SnO_2 颗粒的线形排列来确定丝材的加工方向。比较图 4 与图 2(b) 可看出, 在大塑性变形后, 深色氧化锡颗粒更弥散、更细小, SnO_2 颗粒的尺寸为纳米级。纳米 SnO_2 颗粒的生成是在反应合成制备过程中形成的, 即反应合成技术能够制备出纳米第二相颗粒增强银金属基的 AgSnO_2 复合材料。图 5 所示为反应合成 AgSnO_2 材料烧结态的 TEM 像与衍射斑点标定示意图。图 5(a) 所示为反应合成 AgSnO_2 材料透射电镜显微组织形貌与衍射花样结果。从透射电镜照片可看出, SnO_2 颗粒非

常细小(约为 50 nm), 几个小颗粒互相连接形成一个大颗粒。从电子衍射花样标定可看出(图 5(b)), 颗粒成分为四方 SnO_2 , 附着在小颗粒上的圆状斑点为 Ag, 从而说明了图 2(a) 中深色 SnO_2 颗粒带由更为细小的纳米级 SnO_2 颗粒聚集而成, 这种细小纳米 SnO_2 团聚颗粒是后续加工弥散的基础与保证。也就是说, 只有在反应合成中形成纳米 SnO_2 颗粒, 才能在大塑性变形条件下获得均匀弥散的 SnO_2 颗粒增强 AgSnO_2 复合材料, 才能大大改善 AgSnO_2 材料的加工性能。

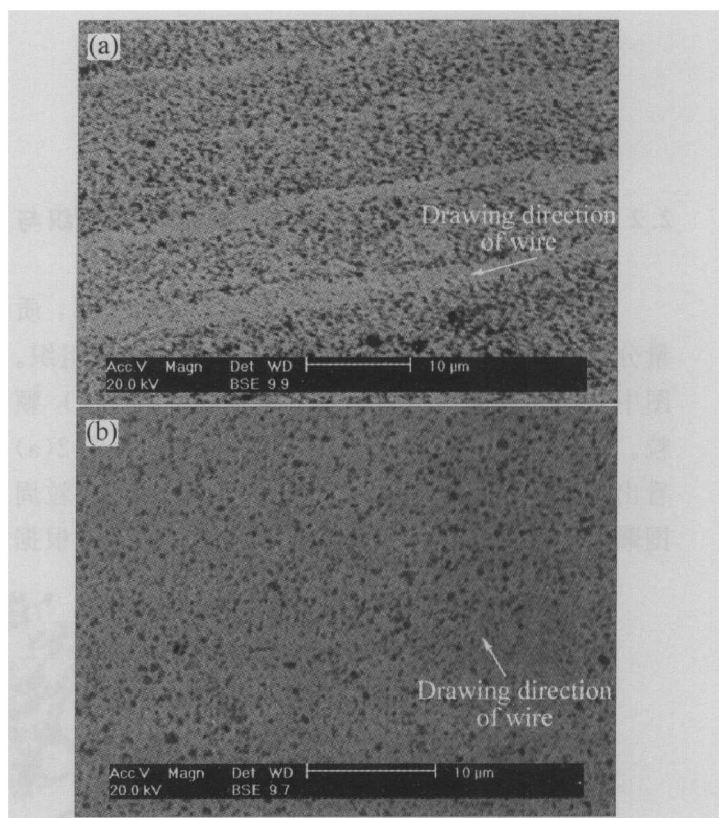


图 4 大塑性变形后 AgSnO_2 材料丝材纵截面的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of vertical section of AgSnO_2 composites after severe plastic deformation
(a) —True strain 4; (b) —True strain 12

由上述分析可知, 反应合成制备 AgSnO_2 复合材料的优点为采用反应合成技术制备的 AgSnO_2 复合材料能够生成纳米团聚的 SnO_2 颗粒, 这种团聚的纳米 SnO_2 颗粒是大塑性变形获得增强相均匀弥散的基础, 以确保能制备纳米 SnO_2 颗粒增强 AgSnO_2 复合材料。

2.3 力学性能

对真应变为 4 与 12 的 AgSnO_2 触头材料在不同变形率条件下的抗拉强度进行了测试(图 6)。从图 6 看出, 随着变形率的增加, AgSnO_2 触头材料

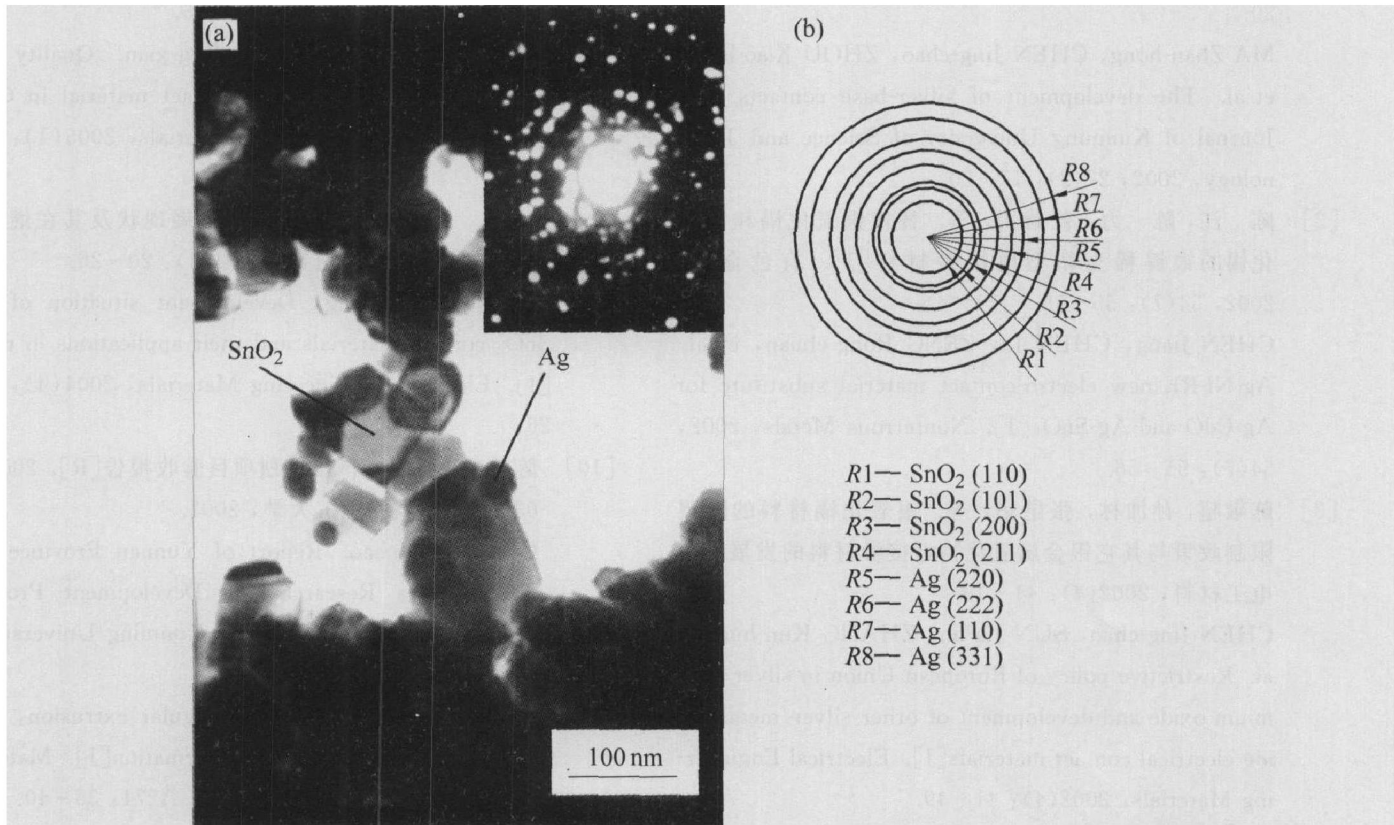


图 5 反应合成 AgSnO₂ 材料烧结态的 TEM 像与衍射斑点标定示意图

Fig. 5 TEM image of sinter of reactive synthesized AgSnO₂ composites and schematic illustration of diffractive speckle calibration

(a) —TEM image and diffractive speckle;

(b) —Schematic illustration of diffractive speckle calibration

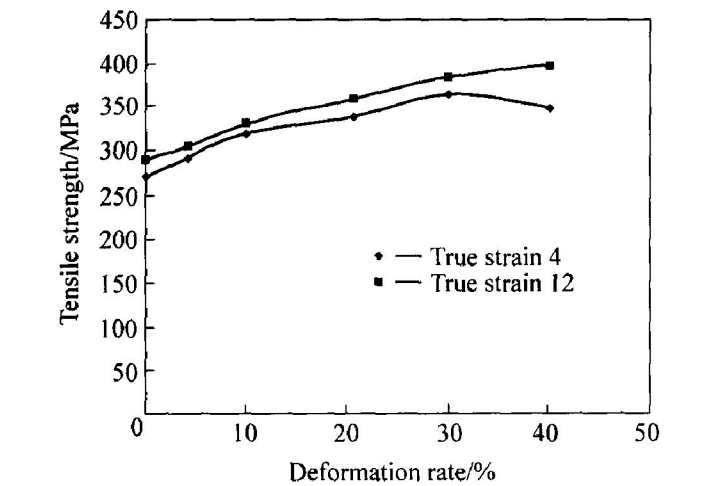


图 6 不同真应变条件下 AgSnO₂ 材料变形率与抗拉强度的关系

Fig. 6 Relationship between deformation rate and tensile strength of AgSnO₂ composites at different true strains

的抗拉强度持续增加,这主要是由于加工硬化的作用。但从图 6 中也可看出,真应变为 12 的 AgSnO₂ 触头材料的抗拉强度明显高于真应变为 4 的

AgSnO₂触头材料,其主要原因是由于弥散强化的结果,这一点从图 3(c)~(d)和图 4 的显微组织形貌得到证实。

3 结论

- 1) 采用反应合成技术制备的 AgSnO₂ 复合材料的一个显著特点是在 Ag 基体颗粒周围生成团聚纳米 SnO₂ 颗粒,形成大基体、小颗粒的环状组织形貌。
- 2) 反应合成生成的团聚纳米 SnO₂ 颗粒在 Ag-SnO₂ 复合材料大塑性变形条件下可获得均匀弥散的组织。
- 3) 真应变为 12 的 AgSnO₂ 触头材料的组织均匀化程度与抗拉强度都好于真应变为 4 的 AgSnO₂ 触头材料。

REFERENCES

[1] 马战红,陈敬超,周晓龙,等. 银基电触头产品的发展状况[J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(2): 17 -

20.
MA Zhan-hong, CHEN Jing-chao, ZHOU Xiao-long, et al. The development of silver-base contacts [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(2): 17-20.
- [2] 陈江, 陈力, 曾荣川, 等. 替代银氧化镉和银氧化锡的银镍稀土新型电接触材料[J]. 有色金属, 2002, 54(7): 55-56.
CHEN Jiang, CHEN Li, ZENG Rong-chuan, et al. Ag-Ni-RE new electro-contact material substitute for Ag-CdO and Ag-SnO₂ [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(7): 55-56.
- [3] 陈敬超, 孙加林, 张昆华, 等. 银氧化镉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): 41-49.
CHEN Jing-chao, SUN Jia-lin, ZHANG Kun-hua, et al. Restrictive policy of European Union in silver/cadmium oxide and development of other silver/metal oxide electrical contact materials [J]. Electrical Engineering Materials, 2002(4): 41-49.
- [4] 谢永忠, 陈京生. 欧盟二指令对我国电触头材料发展及出口影响分析[J]. 电工材料, 2004(2): 38-41.
XIE Yong-zhong, CHEN Jing-sheng. The influence analysis of our country's contact materials development and export for two injunction of European Union [J]. Electrical Engineering Materials, 2004(2): 38-41.
- [5] CHEN Jing-chao, SUN Jia-lin, ZHANG Kun-hua, et al. Silver tin oxide electrical contact material fabricated by reactive synthesis [A]. 21st International Conference on Electrical Contacts [C]. Zurich: ICEC, 2002. 447-451.
- [6] Swinger J, McBride J W. Erosion and arc characteristics of Ag/CdO and Ag/SnO₂ contact materials under dc break conditions [J]. IEEE Trans CPMT Part A, 1996, 19(3): 404-415.
- [7] Lorrain N, Chaffron L, Carry C, et al. Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Ag-SnO₂ prepared by reactive milling [J]. Mater Sci Eng A, 2004, 367: 1-5.
- [8] 谢忠光, 熊经先. 我国银氧化锡电触头材料质量分析 [J]. 电工材料, 2005(1): 10-16.
XIE Zhong-guang, XIONG Jing-xian. Quality analyzing of AgSnO electrical contact material in China [J]. Electrical Engineering Materials, 2005(1): 10-16.
- [9] 张明江. AgSnO₂ 触头材料的发展现状及其在继电器中的应用 [J]. 电工材料, 2004(4): 20-26.
ZHANG Ming-jiang. Development situation of Ag-SnO₂ contact materials and their applications in relays [J]. Electrical Engineering Materials, 2004(4): 20-26.
- [10] 陈敬超. 云南省科技计划项目验收报告 [R]. 2000B-03. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
CHEN Jing-chao. Report of Yunnan Province Key Technologies Research and Development Program [R]. 2000B-03. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.
- [11] Segal V M. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271: 35-40.
- [12] Valiev R Z, Kaibyshev O A, Kuznetsov R I, et al. The low-temperature superplasticity of metallic materials [J]. Nauk SSSR, 1988, 301(4): 864-866.
- [13] Valiev R Z, Krasilnikov N A, Tsenev N K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure [J]. Materials Science and Engineering, 1991, A137: 35-40.
- [14] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Kuzmina N F. Strengthening and grain refinement in an Al-6061 metal matrix composite through intense plastic straining [J]. Scripta Materialia, 1999, 40(1): 117-122.
- [15] Mishra R S, Valiev R Z, Mcfadden S X, et al. Severe plastic deformation processing and strain rate superplasticity in an aluminum matrix composite [J]. Scripta Materialia, 1999, 40(10): 1151-1155.

(编辑 李艳红)