

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101608279 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200910055060. 2

CN 101202169 A, 2008. 06. 18, 全文.

(22) 申请日 2009. 07. 20

审查员 党兴

(73) 专利权人 温州宏丰电工合金股份有限公司

地址 325603 浙江省乐清市北白象镇塘下工业区

(72) 发明人 甘可可 祁更新 陈晓 陈乐生

(51) Int. Cl.

C22C 32/00 (2006. 01)

C22C 5/06 (2006. 01)

C22C 1/05 (2006. 01)

C22C 1/02 (2006. 01)

C22F 1/14 (2006. 01)

H01H 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 4235238 A, 1992. 08. 24, 全文.

EP 0252492 A2, 1988. 01. 13, 全文.

CN 101202169 A, 2008. 06. 18, 全文.

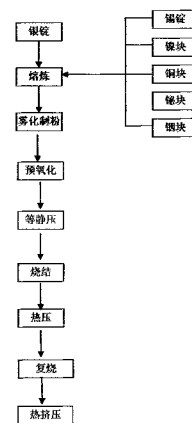
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

银氧化物电触点材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种银氧化物电触点材料及其制备方法,所述材料包括的组分及重量百分比含量:SnO₂ 5~12%, ZnO 2~8%, CuO 0.5~5%, 0.1~1% NiO, 0.1~0.5In₂O₃, 0.1~0.5% Bi₂O₃, 氧化物颗粒粒度在 0.1~10μm 之间, 余量为 Ag。本发明由于在原材料中采用了多相增强, 综合各增强相优点, 从而达到生产过程的加工性能良好, 材料电性能优良的目的, 满足了大功率继电器复合型铆钉触点的要求, 可以部分或全部代替银氧化镉应用于大功率继电器, 避免了银氧化镉触点生产应用过程对环境的污染。



1. 一种银氧化物电触点材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步,将银锭与 Sn、Cu、Ni、Zn、Bi、In 按比例置于熔炼炉中熔炼;熔炼过程中采用的各种合金原料的重量份数为:

银 16.8 份, Sn1 份, Zn0.8 份, Cu0.2 份, Ni0.04 份, Bi0.06 份, In0.1 份;

或者为:银 18 份, Sn1.2 份, Zn0.4 份, Cu0.3 份, Ni0.04 份, Bi0.06 份, In0.02 份;

或者为:银 17 份, Sn1.4 份, Zn1.2 份, Cu0.2 份, Ni0.1 份, Bi0.06 份, In0.04 份;

或者为:银 16.8 份, Sn2.0 份, Zn0.6 份, Cu1.0 份, Ni0.04 份, Bi 0.1 份, In0.06 份;

或者为:银 17.6 份, Sn1.0 份, Zn0.4 份, Cu 0.1 份, Ni0.02 份, Bi0.02 份, In0.06 份;

或者为:银 16.8 份, Sn1.8 份, Zn0.4 份, Cu0.8 份, Ni0.04 份, Bi 0.06 份, In0.1 份;

第二步,将熔炼后熔融金属进行雾化制粉;所述熔炼,熔炼温度为 950 ~ 1300℃之间;

第三步,将雾化获得的粉未经预氧化;所述预氧化,其中氧气气体压力为 0.1MPa,温度在 450℃ ~ 850℃之间,氧化时间在 1h ~ 10h 之间;

第四步,将氧化后粉末等静压制成坯体;所述等静压压强在 100 ~ 500MPa 之间;

第五步,将等静压获得坯体在氧气气氛下烧结;所述烧结温度在 600 ~ 900℃,烧结时间在 2h ~ 10h 之间;

第六步,将烧结后坯体进行热压;所述热压温度为 400 ~ 900℃,热压压力为 300 ~ 700MPa,热压时间为 1min ~ 30min;

第七步,对热压后坯体进行复烧;所述复烧工艺同第五步,即烧结温度在 600 ~ 900℃,烧结时间在 2h ~ 10h 之间;

第八步,将复烧后坯体进行热挤压获得线材或带材;所述将复烧后坯体进行热挤压,其中坯体加热温度在 600 ~ 900℃,挤压比在 10 ~ 400 之间,挤压速度为 5 ~ 8cm/min,挤压模具预热温度 100 ~ 500℃。

银氧化物电触点材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种电触点材料及其制备方法,具体地说,涉及的是一种银氧化物电触点材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着电器产品向大容量、小体积的方向发展,对电触点材料的要求日益提高:要求材料在极大电弧热和焦耳热的条件下不发生熔焊、机械及耐电磨损性能良好;在分断过程中产生的减少金属飞溅,缩短燃弧时间;在直流环境下,抗熔焊性好,材料转移少,接触电阻低而稳定。

[0003] 目前广为使用的银氧化镉电触点材料虽然有极好的性能和较低的材料成本,尤其是高氧化镉含量更是如此,制作工艺也很稳定成熟,如中国专利 95111070 所述,但使用较多金属镉,产品中含有镉氧化物,以后在环境中会残留镉盐,由于金属镉和镉盐对人体有很大的毒副作用,对环境有害,将来的趋势是逐渐减少乃至停止使用含镉或其化合物的金属触点材料。

[0004] 因此寻找能够替代 Ag-CdO 新型电触点材料成为目前国内外研究的焦点。最有希望替代 Ag-CdO 材料材料体系主要有 Ag-SnO₂、Ag-ZnO 等系列材料。具体如下:

[0005] (1) 一种银氧化锡材料的制备方法 CN1425790A

[0006] (2) 银氧化锡氧化铜合金触点材料 CN1441071A

[0007] (3) 银氧化锡氧化铜电触点线材及其生产工艺 CN1167835A

[0008] (4) 新型银氧化锡丝材电触头材料制造方法 CN101202169A

[0009] (5) 一种银氧化锡电触头材料的制备方法 CN10999789A

[0010] (6) 银氧化锡氧化锌合金电触点及其生产工艺 CN1443864A

[0011] 文献 (1) 和 (4) 介绍了一种粉末预氧化制备 Ag-SnO₂ 的方法,采用此种方法制备的 AgSnO₂ 材料组织分布均匀,无贫锡区域产生,其缺点为单一 SnO₂ 颗粒增强的 Ag 基材料在使用过程中由于 SnO₂ 颗粒与基体润湿不良从而容易导致温升过高的问题。

[0012] 文献 (2), (3), (5) 和 (6) 描述了在 Ag-SnO₂ 材料中添加如 Zn, Cu, La 等各种不同元素对材料的影响,表明分别添加这些元素之后对 AgSnO₂ 材料的电接触性能均有不同程度的改善。但是由于只是微量的加入,从而无法改变 Ag-SnO₂ 材料后续难以加工的难题。

[0013] 综上所述,现在国内外关于替代 AgCdO 材料的研究主要集中于 AgSnO₂ 材料的组分设计与制备方法,开发出来多个系列的 AgSnO₂ 基的无镉复合材料。但是目前 AgSnO₂ 基复合材料存在的两个问题:后续加工困难和使用过程中温升过高依旧没有得到很好的解决。

发明内容

[0014] 本发明针对现有技术存在的以上不足,提供一种银氧化物合金电触点材料及其制备方法,采用 SnO₂、ZnO、CuO 等多种颗粒增强 Ag 基体,综合各增强相优点,使其不但具有良好的电接触性能,而且具有良好的变形加工性能,并可节省价格昂贵的金属铜的用量。

[0015] 为实现上述目的,本发明采用以下的技术方案:

[0016] 本发明提供一种银氧化物合金电触点材料,其包含的组分及重量百分含量为:
 SnO_2 5 ~ 12%, ZnO 2 ~ 8%, CuO 0.5 ~ 5%, 0.1 ~ 1% NiO , 0.1 ~ 0.5 In_2O_3 , 0.1 ~ 0.5% Bi_2O_3 , 余量为 Ag 。

[0017] 所述氧化物 SnO_2 , ZnO , CuO , NiO , In_2O_3 , Bi_2O_3 颗粒平均粒度在 0.1 ~ 10 μm 之间。

[0018] 本发明还提供上述的银氧化物合金电触点材料的制备方法,包括以下步骤:

[0019] 第一步,将银锭与 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Bi 、 In 按比例置于熔炼炉中熔炼;

[0020] 所述熔炼,熔炼温度为 950~1300 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0021] 第二步,将熔炼后熔融金属进行雾化制粉;

[0022] 所述雾化制粉是利用高压气体或水冲击熔融液态金属流,使其雾化成金属小液滴,随后冷却获得粉末。

[0023] 第三步,将雾化获得的粉未经预氧化;

[0024] 所述预氧化,其中气体压力在 0.1 ~ 3MPa 之间,温度在 450 $^{\circ}\text{C}$ ~ 850 $^{\circ}\text{C}$ 之间,氧化时间在 1h ~ 10h 之间;

[0025] 第四步,将氧化后粉末等静压制成坯体;

[0026] 所述等静压压强在 100 ~ 500MPa 之间。

[0027] 第五步,将等静压获得坯体在氧气气氛下烧结;

[0028] 所述烧结温度在 600 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间在 2h ~ 10h 之间。

[0029] 第六步,将烧结后坯体进行热压;

[0030] 所述热压温度为 400 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$,热压压力为 300 ~ 700MPa,热压时间为 1min ~ 30min。

[0031] 第七步,对热压后坯体进行复烧;

[0032] 所述复烧工艺同第五步,即烧结温度在 600 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间在 2h ~ 10h 之间。

[0033] 第八步,将复烧后坯体进行热挤压获得线材或带材。

[0034] 所述将复烧后坯体进行热挤压,其中坯体加热温度在 600 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$,挤压比在 10 ~ 400 之间,挤压速度为 5 ~ 8cm/min,挤压模具预热温度 100 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0035] 本发明采用多元氧化物增强相共同增强的材料设计原理,综合各元素增强相的特点,获得不仅电接触性能优良,而且加工性能良好,成本低廉的电接触材料。具体而言,各元素的作用如下: Sn 元素预氧化后变成 SnO_2 颗粒,可以增强材料的耐电弧烧蚀能力; Zn 元素预氧化变成 ZnO 颗粒,可以使得材料在保持良好抗熔焊性的同时保持良好的变形加工能力; Cu 元素的存在有助于减少 In 金属的含量,促进 Sn 元素的预氧化; In 元素与 Bi 元素的少量存在可以改善材料使用中温升过高的问题,并可以减少预氧化时间; Ni 元素的存在可以细化 Ag 基体晶粒,提高材料力学强度。

[0036] 因此与现有电触点用片材相比,本发明由于在原材料组分上进行了科学设计,并采用了与之相适应的制备工艺,具有良好的电接触性能满足了大功率继电器使用双金属复合型铆钉触点的要求,可以部分或全部代替银氧化镉应用于大功率继电器,避免了银氧化镉触点生产应用过程对环境的污染。

[0037] 附图说明

[0038] 图 1 为本发明实施例中制备方法流程图

[0039] 具体实施方式

[0040] 以下结合附图对本发明的技术方案作进一步的说明,以下描述只是用于理解本发明,并不用于限定本发明的范围。

[0041] 如图 1 所示,本发明以下实施例中的制备方法按照图 1 中所示的流程进行实施。

[0042] 实施例一

[0043] 以 $\text{Ag}-5\text{SnO}_2-4\text{ZnO}-1\text{CuO}-0.2\text{NiO}-0.3\text{Bi}_2\text{O}_3-0.5\text{In}_2\text{O}_3$ 材料制备为例

[0044] 1、称取 16.8Kg 银锭,置于中频感应炉中升温至 1000°C 熔化后,加入 1Kg Sn、0.8Kg Zn、0.2kg Cu、0.04kg Ni、0.06kg Bi、0.1kg In,经 15 分钟均匀化后获得 Ag 合金熔液;

[0045] 2、在 0.5MPa 空气气压力下, 1200°C 雾化制粉;

[0046] 3、将雾化制得粉末装入高压容器中加热至 600°C 预氧化,氧气压力为 0.1MPa,氧化 7h;

[0047] 4、将氧化好的粉末在等静压 150MPa 下压制成坯体;

[0048] 5、随后在氧气气氛 850°C 烧结 5h;

[0049] 6、将烧结后的坯体在 750°C ,400MPa 压力下热压,热压时间为 10 分钟;

[0050] 7、然后将热压坯体在氧气气氛 850°C 复烧 5h;

[0051] 8、将复烧后坯体进行热挤压,热挤压温度 800°C ,模具预热温度为 350°C ,挤压比为 250,挤压速度 5cm/min。

[0052] 本实施例所获得的材料性能为:抗拉强度:300MPa;电阻率: $2.12\mu\Omega\cdot\text{cm}$;硬度:85HV(退火态);密度: $9.8\text{g}/\text{cm}^3$;氧化物颗粒平均粒度为 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0053] 实施例二

[0054] 以 $\text{Ag}-6\text{SnO}_2-2\text{ZnO}-1.5\text{CuO}-0.2\text{NiO}-0.3\text{Bi}_2\text{O}_3-0.1\text{In}_2\text{O}_3$ 材料制备为例

[0055] 1、称取 18Kg 银锭,置于中频感应炉中升温至 1000°C 熔化后熔化,随后依次加入 1.2Kg Sn、0.4Kg Zn、0.3kg Cu、0.04kg Ni、0.06kg Bi、0.02kg In,经 15 分钟均匀化后,获得 Ag 合金熔液;

[0056] 2、在 0.5MPa 氮气压力下, 1200°C 雾化制粉;

[0057] 3、然后将雾化制得粉末装入高压容器中加热至 800°C ,氧化 5h;

[0058] 4、将氧化好的粉末在等静压 250MPa 下压制成坯体;

[0059] 5、随后在氧气气氛 800°C 烧结 8h;

[0060] 6、将烧结后的坯体在 700°C ,500MPa 压力下热压,热压时间为 15 分钟;

[0061] 7、然后将热压坯体在氧气气氛 900°C 复烧 5h;

[0062] 8、将复烧后坯体进行热挤压,热挤压温度 830°C ,模具预热温度为 400°C ,挤压比为 300,挤压速度 6cm/min。

[0063] 本实施例所获得的材料性能为:抗拉强度:310MPa;电阻率: $2.2\mu\Omega\cdot\text{cm}$;硬度:90HV(退火态);密度: $9.8\text{g}/\text{cm}^3$;氧化物颗粒平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 。

[0064] 实施例三

[0065] 以 $\text{Ag}-7\text{SnO}_2-6\text{ZnO}-1\text{CuO}-0.5\text{NiO}-0.3\text{Bi}_2\text{O}_3-0.2\text{In}_2\text{O}_3$ 材料制备为例

[0066] 1、称取 17Kg 银锭,置于中频感应炉中升温至 1000°C 熔化,随后依次加入 1.4KgSn、1.2KgZn、0.2kgCu、0.1kgNi、0.06kgBi、0.04kgIn,经 15 分钟均匀化后获得 Ag 合金熔液;

[0067] 2、在 0.8MPa 氮气压力下, 1150°C 雾化制粉;

- [0068] 3、然后将雾化制得粉末装入高压容器中加热至 650℃,氧化 10h ;
- [0069] 4、将氧化好的粉末在等静压 450MPa 下压制成坯体 ;
- [0070] 5、随后在氧气气氛 750℃烧结 8h ;
- [0071] 6、将烧结后的坯体在 650℃,600MPa 压力下热压,热压时间为 20 分钟 ;
- [0072] 7、然后将热压坯体在氧气气氛 750℃复烧 8h ;
- [0073] 8、将复烧后坯体进行热挤压,模具预热温度为 450℃,热挤压温度 700℃,挤压比为 150,挤压速度 5cm/min。

[0074] 本实施例所获得的材料性能为 :抗拉强度 :360MPa ;电阻率 :2.4 μ Ω . cm ;硬度 :105HV(退火态) ;密度 :9.5g/cm³ ;氧化物颗粒平均粒度为 5 μ m。

[0075] 实施例四

[0076] 以 Ag-12SnO₂-2ZnO-5CuO-0.2NiO-0.5Bi₂O₃-0.3In₂O₃ 材料制备为例

[0077] 1、称取 16.8Kg 银锭,置于中频感应炉中升温至 1000℃熔化,随后依次加入 2.0KgSn、0.6KgZn、1.0kgCu、0.04kgNi、0.1kgBi、0.06kgIn,经 15 分钟均匀化后获得 Ag 合金熔液。

[0078] 2、在 2MPa 氮气压力下,1050℃雾化制粉 ;

[0079] 3、然后将雾化制得粉末装入高压容器中加热至 500℃,氧化 10h ;

[0080] 4、将氧化好的粉末在等静压 300MPa 下压制成坯体 ;

[0081] 5、随后在氧气气氛 850℃烧结 5h ;

[0082] 6、将烧结后的坯体在 750℃,400MPa 压力下热压,热压时间为 20 分钟 ;

[0083] 7、然后将热压坯体在氧气气氛 850℃复烧 5h ;

[0084] 8、将复烧后坯体进行热挤压获得丝材,热挤压温度 600℃,模具预热温度为 400℃,挤压比为 100,挤压速度 5cm/min。

[0085] 本实施例所获得的材料性能为 :抗拉强度 :350MPa ;电阻率 :2.42 μ Ω . cm ;硬度 :110HV(退火态) ;密度 :9.6g/cm³ ;氧化物颗粒平均粒度为 2 μ m。

[0086] 实施例五

[0087] 以 Ag-5SnO₂-2ZnO-0.5CuO-0.1NiO-0.1Bi₂O₃-0.3In₂O₃ 材料制备为例

[0088] 1、称取 17.6Kg 银锭,置于中频感应炉中升温至 1000℃熔化,随后依次加入 1Kg Sn、0.4KgZn、0.1kg Cu、0.02kg Ni、0.02kg Bi、0.06kg In,经 15 分钟均匀化后获得 Ag 合金熔液。

[0089] 2、在 1MPa 氮气压力下,1250℃雾化制粉 ;

[0090] 3、然后将雾化制得粉末装入高压容器中加热至 800℃,氧化 3h ;

[0091] 4、将氧化好的粉末在等静压 300MPa 下压制成坯体 ;

[0092] 5、随后在氧气气氛 850℃烧结 5h ;

[0093] 6、将烧结后的坯体在 750℃,400MPa 压力下热压,热压时间为 30 分钟 ;

[0094] 7、然后将热压坯体在氧气气氛 850℃复烧 5h ;

[0095] 8、将复烧后坯体进行热挤压获得丝材,热挤压温度 850℃,模具预热温度为 450℃,挤压比为 350,挤压速度 5cm/min。

[0096] 本实施例所获得的材料性能为 :抗拉强度 :310MPa ;电阻率 :2.2 μ Ω . cm ;硬度 :95HV(退火态) ;密度 :9.6g/cm³ ;氧化物颗粒平均粒度为 0.1 μ m。

[0097] 实施例六

[0098] 以 $\text{Ag}-9\text{SnO}_2-2\text{ZnO}-4\text{CuO}-0.2\text{NiO}-0.3\text{Bi}_2\text{O}_3-0.3\text{In}_2\text{O}_3$ 材料制备为例

[0099] 1、称取 16.8Kg 银锭,置于中频感应炉中升温至 1000°C 熔化,随后依次加入 1.8Kg Sn、0.4Kg Zn、0.8kg Cu、0.04kg Ni、0.06kg Bi、0.1kg In,经 15 分钟均匀化后获得 Ag 合金熔液。

[0100] 2、在 3MPa 氮气压力下, 1100°C 雾化制粉;

[0101] 3、然后将雾化制得粉末装入高压容器中加热至 800°C ,氧化 10h;

[0102] 4、将氧化好的粉末在等静压 450MPa 下压制成坯体;

[0103] 5、随后在氧气气氛 700°C 烧结 10h;

[0104] 6、将烧结后的坯体在 800°C ,400MPa 压力下热压;

[0105] 7、然后将热压坯体在氧气气氛 700°C 复烧 10h;

[0106] 8、将复烧后坯体进行热挤压获得丝材,热挤压温度 850°C ,模具预热温度为 450°C ,挤压比为 400,挤压速度 5cm/min。

[0107] 本实施例所获得的材料性能为:抗拉强度:400MPa;电阻率: $2.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$;硬度:120HV(退火态);密度: $9.3\text{g}/\text{cm}^3$;氧化物颗粒平均粒度为 $10\mu\text{m}$ 。

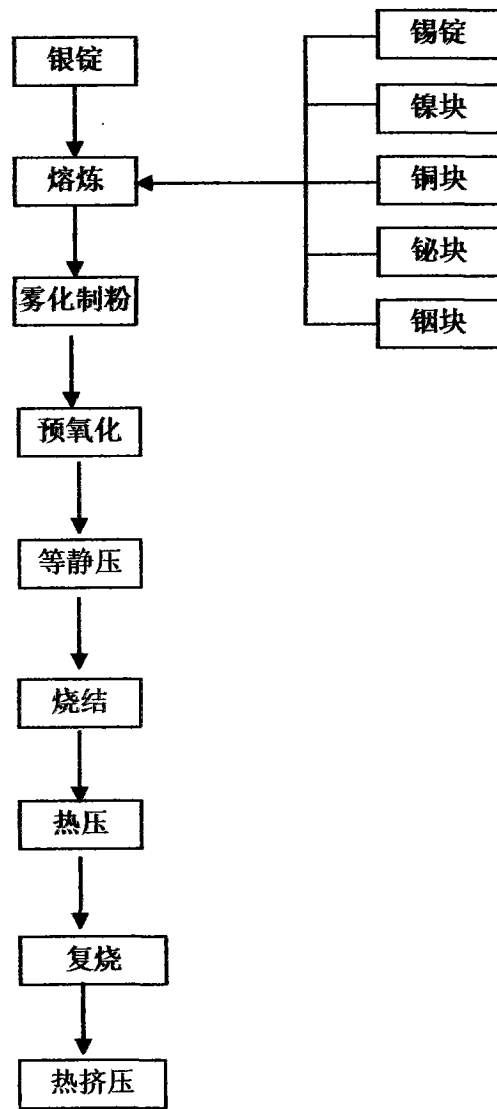


图 1