



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112593104 A

(43) 申请公布日 2021.04.02

(21) 申请号 202011050045.1

B22F 1/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.29

H01H 1/0237 (2006.01)

(30) 优先权数据

19200826.6 2019.10.01 EP

(71) 申请人 ABB瑞士股份有限公司

地址 瑞士巴登

(72) 发明人 唐颖露 M·玻姆 S·博德里

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 初明明 杨思捷

(51) Int.Cl.

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

C22C 5/06 (2006.01)

B22F 9/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

制造Ag基电触头材料的方法、电触头材料和由此获得的电触头

(57) 摘要

制造Ag基电触头材料的方法,其包括以下步骤:a.合成 Me_xSn_y 型的金属间化合物;b.球磨所述金属间化合物;c.将如此获得的金属间化合物粉末与银粉末混合;d.将所述混合粉末填充到生坯中;e.在烧结所述生坯的同时,通过使所述金属间化合物 Me_xSn_y 内部氧化,形成 $MeO-SnO_2$ 簇结构。还公开了用所述方法获得的包括 $MeO-SnO_2$ 簇结构的Ag基电触头材料和用其获得的电触头材料。

1. 制造Ag基电触头材料的方法,其特征在于,其包括以下步骤:
 - a. 合成 Me_xSn_y 型的金属间化合物;
 - b. 球磨所述金属间化合物;
 - c. 将如此获得的金属间化合物粉末与银粉末混合;
 - d. 将所述混合粉末填充到生坯中;
 - e. 在烧结所述生坯的同时,通过使所述金属间化合物 Me_xSn_y 内部氧化,形成 MeO-SnO_2 簇结构。
2. 权利要求1所述的方法,其还包括以下步骤:
 - f. 通过再压制和再烧结使所述材料致密化,以释放额外的应变。
3. 权利要求1或2所述的方法,其中Me选自:铜、钼、铁、锰、镍、铟、铋。
4. 权利要求3所述的方法,其中Me是铜。
5. 根据前述权利要求中一项或多项所述的方法,其中合成步骤a)通过混合Me粉末与Sn粉末;熔化所述混合粉末;对所述金属间化合物进行淬火和退火来进行。
6. 根据前述权利要求中一项或多项所述的方法,其中进行球磨步骤b)以获得直径d为1 μm 至20 μm 的金属间化合物的颗粒。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述直径d小于5 μm 。
8. 根据前述权利要求中一项或多项所述的方法,其中通过在50 MPa至200 MPa的压力下压制所述粉末来进行所述粉末填充步骤d)。
9. 根据前述权利要求中一项或多项所述的方法,其中,在步骤e)之后,进行另一步骤f),所述步骤f)包括:
 - f. 使所得材料致密化。
10. 通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得的Ag基电触头材料。
11. Ag基电触头材料,其特征在于,其包括 MeO-SnO_2 簇结构。
12. 根据权利要求11所述的Ag基电触头材料,其中Me选自:铜、钼、铁、锰、镍、铟、铋。
13. 根据权利要求12所述的Ag基电触头材料,其中Me为铜。
14. Ag基电触头,其包含根据权利要求10-13中任一项所述的材料的至少一部分。

制造Ag基电触头材料的方法、电触头材料和由此获得的电触头

技术领域

[0001] 本发明涉及制造Ag基(银基)电触头材料的方法,特别是涉及制造具有改善的断裂韧性的Ag基电触头材料的方法,并涉及相关电触头材料和由此获得的电触头。

背景技术

[0002] 通常,基于银的电触头材料包括Ag-SnO₂ (银-氧化锡) 复合材料,因为它满足电器所需的大部分性质,并且因为它比其前身Ag-CdO (银-氧化镉) 危害小。事实上,Ag-SnO₂电触头在过去几年已经广泛用于低压开关装置。

[0003] 然而,当经受电弧诱导的热机械应力时,这种材料经历裂纹形成。裂纹沿SnO₂颗粒和Ag基质之间的界面传播,导致不可预知的材料损失,以及作为结果,导致材料预期寿命的大量分散。

[0004] 已经发现这种现象是由于复合材料中SnO₂和Ag之间差的粘附。

[0005] 为了改善银和氧化锡之间的界面粘附,迄今为止已经提出了不同的解决方案。主要地,这样的解决方案使用不同形式的添加的氧化物,如CuO (氧化铜) 或Bi₂O₃ (氧化铋),以加强材料的Ag和SnO₂之间的界面粘附。

[0006] 例如,第一种已知的解决方案提供粉末冶金的使用:Ag粉末与SnO₂以及添加的金属氧化物粉末通过球磨以湿形式(例如在专利文献CN103276235B中描述)或以干形式(例如在专利文献CN104946957B中描述)混合。然后将粉末压制成生坯,将生坯烧结并进一步致密化。

[0007] 这种方法存在一些缺点。首先,由于混合条件,它导致最终材料的不均匀性,这引起组成偏析并限制界面的改善。其次,Ag和金属氧化物之间的界面仅通过外部压力物理地形成,这不能产生良好的粘附。

[0008] 本领域已知的第二种解决方案提供了内部氧化的使用,例如在专利CN1230566C和专利申请CN104498764A中所述。在这些解决方案中,将Ag、Sn (锡) 和添加的Me (金属) 的粉末熔化成预合金,然后通过高能球磨或水雾化减小粒度,并且最后进行内部氧化。Ag和金属氧化物之间的界面就地形成,这提供了更好的粘附。

[0009] 然而,Ag/SnO₂界面是不可避免的。因此,没有克服粘附问题。此外,在初始的预合金步骤中,它有金属粉末溶解在Ag基质中的风险,这对于导电性是有害的。

[0010] 另一种已知的解决方案利用化学合成。这可以用化学镀(如从专利文献CN104741602B和CN106191495B中已知)、水热法(如从专利申请CN106517362A中已知)或溶胶-凝胶法(如从专利申请CN106564937A中已知)获得。这些化学方法允许银粉末被金属氧化物均匀地涂覆。此外,原位化学反应改善了界面粘附。

[0011] 然而,这些方法复杂且昂贵。

[0012] 因此,在现有技术中,所有制造已知类型的Ag基电触头材料的方法以及电触头材料和由此获得的电触头都存在一些缺点。

[0013] 因此,本公开的目的在于提供制造Ag基电触头材料的方法,所述方法允许克服上述缺点。

[0014] 特别地,本发明的目的在于提供制造Ag基电触头材料的方法,所述方法允许改善材料的断裂韧性,其制造容易且价廉。

[0015] 此外,本发明的目的在于提供制造Ag基电触头材料的方法,所述方法允许在不破坏材料的导电性的情况下改善材料的断裂韧性。

[0016] 另外,本发明的目的在于提供制造Ag基电触头材料的方法,所述方法允许改善材料的断裂韧性而不降低材料的均匀性。

[0017] 此外,本发明的目的在于提供具有改善的断裂韧性的Ag基电触头材料,它在均匀性和导电性方面是可靠的,并且相对容易以有竞争力的成本制造。

[0018] 本发明的另一个目的在于提供具有与上述Ag基电触头材料相同的优点的Ag基电触头。

发明内容

[0019] 这些和其他目的通过制造Ag基电触头材料的方法实现,所述方法包括以下步骤:

- a. 合成 Me_xSn_y 型的金属间化合物;
- b. 球磨所述金属间化合物;
- c. 将如此获得的金属间化合物粉末与银粉末混合;
- d. 将所述混合粉末填充到生坯中;
- e. 在烧结所述生坯的同时,通过使金属间化合物 Me_xSn_y 内部氧化,形成 MeO-SnO_2 簇结构。

[0020] 如在下面更好地解释,由于这些步骤,可以克服上述缺点。

[0021] 实际上,本发明的方法避免了与银和氧化锡之间的界面粘附差有关的问题,从而大大改善了Ag基电触头材料的断裂韧性,并因此增加了它们的寿命。

[0022] 特别地,由于形成 MeO-SnO_2 簇结构的步骤,可以在Ag和 MeO 之间形成原位界面,这产生良好的粘附,并因此产生提高的断裂韧性。

[0023] 此外,由于合成金属间化合物 Me_xSn_y 的步骤,本发明的方法允许避免降低材料的电导率。事实上,如上述现有技术中那样,使用金属间化合物代替金属和金属形式的锡,所要求保护的方法避免了它们在银基质中的部分溶解,并且其因此避免了导电性的损失。

[0024] 此外,上述五个步骤的组合允许避免进行复杂和昂贵的化学合成。

[0025] 总之,本发明的方法实现了具有改善的断裂韧性、高电性质、高均匀性的银基电触头材料的制造,并且同时,所述方法容易实施且价廉。因此,其实现了上述目的中的每一个。

[0026] 优选地,金属间化合物的金属选自以下:铜(Cu)、钼(Mo)、铁(Fe)、锰(Mn)、镍(Ni)、铟(In)、锑(Sb)。已经发现这些金属在最终材料的性质方面更合适。

[0027] 最优选地,金属选择为铜。事实上,如以下实施例中所示,使用这样的金属可以使最终材料实现最久的机械和电寿命。

[0028] 根据优选的实施方案,合成步骤a)通过将金属粉末与锡粉末混合,然后熔化混合的粉末,并且最后将金属间化合物淬火和退火来进行。

[0029] 优选地,进行球磨的步骤b)以获得直径 d 为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的金属间化合物的颗粒。

[0030] 更优选地,金属间化合物的这样的直径 d 小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。这些直径值已显示在最终材料中实现最佳机械性质,如将在以下实施例中显示。

[0031] 有利地,粉末填充步骤d)通过在 50 MPa 至 200 MPa 的压力下压制粉末来进行。通常,选择生坯压制压力不能太大,以限制烧结过程中的氧化,同时,不应太小,以使压制体可以具有固体形式,并且颗粒彼此之间具有足够的接触,以便能够烧结。

[0032] 在一个优选的实施方案中,在步骤e)之后,进行另外的步骤f),其包括:

f. 将所得材料致密化。由于最终密度对机械性质至关重要,因此可以采用再压制过程以进一步增加所得材料的密度。采用再烧结步骤以去除多余的应变。

[0033] 在另一方面,本发明涉及通过上述方法获得的Ag基电触头材料。这样的材料具有该方法所赋予的优点。

[0034] 在另一方面,本发明还涉及Ag基电触头材料,其特征在于其包括 MeO-SnO_2 簇结构。

[0035] 这样的结构确保银和簇结构本身之间的良好粘附,从而提高材料的断裂韧性。这意味着避免了早期裂纹形成以及材料损失,并增加了材料寿命。

[0036] 此外,所要求保护的材料是均匀的,这意味着更好的粘附,并且保持期望的导电性。此外,具有这种特点的Ag基电触头材料也是价廉的,因为它容易制造。

[0037] 优选地, MeO-SnO_2 簇结构的金属选自:铜、钼、铁、锰、镍、铟、锑,因为这些金属赋予最终材料更好的性质。

[0038] 更优选地,所使用的金属是铜,因为已经发现在材料的机械和电寿命方面获得更好的特点,如随后在以下实施例中所示。

[0039] 在另一方面,本发明还涉及包含至少一部分上述材料的Ag基电触头。包含上述Ag基材料的电触头具有与上述材料相同的优点,即,改善的断裂韧性、均匀性和良好的导电性,同时又是经济的。

[0040] 为了清楚起见,需要说明的是,在本说明书和所附权利要求书中,术语“金属”及其缩写Me是指被分类为金属或准金属的化学元素,也就是说,不仅在元素周期表中金属-非金属分界线左侧显示的那些,而且还有砷(As)、碲(Te)。

[0041] 此外,在本文中,化学元素和化合物由它们的化学符号表示,例如如本领域已知,Ag用于银,Sn用于锡,Cd用于镉, SnO_2 用于氧化锡, CdO 用于氧化镉。

附图说明

[0042] 从根据本发明制造Ag基电触头材料的方法、Ag基电触头材料和电触头的优选但非排他性实施方案的描述中,本发明的其他特点和优点将变得更清楚,所述实施方案例如在说明书、实施例和附图(并入实施例中)中显示,其中:

-图1显示在根据实施本发明的优选方式的方法的步骤e)期间的生坯的时间-温度烧结图;

- 图2显示在夏比试验期间由三个样品吸收的能量;
- 图3显示图2的相同的三个样品的单轴拉伸试验结果;
- 图4示出四个样品的机械寿命试验结果;
- 图5示出图4的相同的四个样品的电寿命试验结果;
- 图6是示出在 900°C 下氧化2小时的Ag/FeSn₂的微结构(放大的右图)的SEM分析;

- 图7是示出在900℃下氧化2小时的Ag/Ni₃Sn₄的微结构(放大的右图)的SEM分析;
- 图8是示出在850℃下氧化2小时的具有约10 μm (左)和4 μm (右)的初始Cu₃Sn粒度的Ag/Cu₃Sn的微结构的SEM分析;以及
- 图9是示出参考Ag/SnO₂的微结构的SEM分析。

具体实施方式

[0043] 根据本发明的制造Ag基电触头材料的方法提供第一步骤a), 其包括合成Me_xSn_y型金属间化合物, 其中Me为如上定义的金属。特别地, 将化学计量的Me和Sn粉末混合, 然后在约1000℃下熔化至少30分钟(请检查)。这个步骤优选在保护气氛下进行。然后, 在真空下对金属间化合物进行淬火和退火处理。

[0044] 就化学计量而言, x和y可以根据金属在宽范围内变化。然而, 已经发现, 对于给定的金属, Me_xSn_y金属间化合物中x和y的优选值是在金属间相的可用性范围内给出更高的y/x比的那些, 因为这能够得到更大比例的SnO₂, 并因此得到更高的耐电弧侵蚀性。例如, 当Me是铁时, y/x=1和2两者都可用, 但优选FeSn₂。其他实例是Cu₃Sn、Ni₃Sn₄。

[0045] 在步骤a) 之后, 根据本发明的第二步骤b) 球磨Me_xSn_y金属间化合物。这个步骤优选通过使用WC (碳化钨) 球以获得所需粒度的方式进行。通过改变研磨时间、研磨球类型和球料质量比来调节粒度。如以下实施例中更好地显示, 申请人发现, 进行步骤b) 以获得直径d为1 μm至20 μm且更优选晶粒尺寸小于5 μm的金属间化合物的颗粒, 最终的Ag基电触头材料显示出更高的断裂韧性。

[0046] 在步骤b) 之后, 根据本发明方法的步骤c), 将如此获得的金属间化合物粉末与银粉末混合。这种混合是用ZrO₂ (二氧化锆) 球以适当的球料比进行的。

[0047] 此时, 根据下面的步骤d), 将银和金属间化合物的混合粉末填充到生坯中。优选地, 它是松散填充步骤, 这意味着它通过在50 MPa至200 MPa的压力下将粉末压制1秒至30秒的时间来进行。

[0048] 随后, 进行步骤e)。通过热处理生坯进行, 以便引起其烧结和Me_x-Sn_y金属间化合物的内部氧化。这种内部氧化引起MeO-SnO₂簇结构的形成。它们是具有高SnO₂含量核和高金属含量表面的复杂簇结构。这是由于与Sn相比, 金属向外扩散的事实。因此, 银触头主要是MeO, 并且这种在Ag中原位形成MeO能够实现非常好的粘附, 克服了与这些种类的材料相关的上述韧性问题。换句话说, 本发明步骤的组合实现了用好的Ag/MeO界面代替坏的Ag/SnO₂界面。而且, 结构核中高含量的SnO₂确保良好的耐电弧侵蚀性。

[0049] 根据本发明的优选实施方案, 步骤e) 以图1中的实施例所示的方式在空气中在约850℃的温度下进行约2小时。

[0050] 有利地, 在步骤e) 之后, 进行使所得材料致密化的另一步骤f)。

[0051] 这个步骤的目的在于获得具有期望的微结构和特点的最终材料。优选包括用600 MPa至900 MPa的压力压制材料1秒至30秒的时间, 然后在300℃至600℃的温度下烧结1小时至3小时的时间。

[0052] 在优选的实施方案中, 金属间化合物的金属选自: 铜、钼、铁、锰、镍、铟和铈。然而, 最优选的金属是铜, 因为它可以容易地从下面的实施例中推断出来。

[0053] 根据另一方面, 本发明还涉及包括MeO-SnO₂簇结构的Ag基电触头材料。

[0054] 如前所述,簇结构的金属可以选自金属或准金属元素。然而,钼、铁、锰、镍、铟、锑和尤其是铜是本发明的优选目标。

[0055] 本发明的Ag基电触头包含这种包括MeO-SnO₂簇结构材料的至少一部分。

[0056] 优选地,整个电触头由所述材料制成。

[0057] 下面根据一些优选的实施方案给出本发明的实施例。

[0058] 实施例1

在保护气氛下合成金属间相Cu₃Sn (步骤a)。

[0059] 将化学计量的Cu和Sn粉末混合并在1100℃下熔化4小时,随后淬火并进一步在650℃下真空退火。

[0060] 将得到的Cu₃Sn化合物与WC球(球料质量比100:1)球磨(步骤b)至一定的粒度。特别地,将第一个样品球磨至直径高达10 μm,并且将第二个样品球磨至直径高达4 μm,以研究初始金属间相Me_xSn_y的粒度对断裂韧性的影响,如图2和3中所示。事实上,这些图显示通过控制粒度来调节微结构和机械性质的可能性。

[0061] 将Cu₃Sn粉末和Ag粉末与ZrO₂球(球料质量比为10:1)混合(步骤c)。

[0062] 将混合的Ag/Cu₃Sn粉末在100 MPa下压制30秒(步骤d),并且在空气中在850℃下进一步烧结和氧化2小时(步骤e),如附图1中所示。

[0063] 将如此烧结的Ag/Cu₃Sn样品在750 MPa下压制10秒,并在空气中在450℃下进一步烧结2小时,实现至少95%的密度(步骤f)。

[0064] 作为对比实施例,Ag/SnO₂样品也是用现有技术方法制造的。它是在CHCRC下合成的,组成为86重量% Ag、12重量% SnO₂和2重量% Bi₂O₃。

[0065] 试验这三个样品,显示图2和3中报告的结果。

[0066] 附图2和3分别显示以下机械试验结果:如图中所示,Ag/SnO₂样品(对比)和Ag/(Me,Sn)O样品具有不同的初始粒度。

[0067] 特别地,图2显示在夏比试验期间吸收的能量,并且图3显示单轴拉伸试验。从图中可以清楚地看出,相对于通过现有技术的方法获得的参考材料,通过本发明的方法制造的材料机械特点大大提高。

[0068] 实施例2

研究了初始金属间相Me_xSn_y中不同金属对断裂韧性和电寿命的影响,分别如图4和5中所示。

[0069] 特别地,制备了四个样品。作为对比实施例,第一个样品是根据现有技术方法制造的Ag/SnO₂样品,其组成为86重量% Ag、12重量% SnO₂和2重量% Bi₂O₃。

[0070] 其余三个样品使用本发明的方法制备,由合成三种具有1-4 μm粒径的不同金属间化合物开始:

- i. 金属间化合物FeSn₂;
- ii. 金属间化合物Ni₃Sn₄;
- iii. 金属间化合物Cu₃Sn。

[0071] 用于制造Cu₃Sn的方法与实施例1中使用的相同。

[0072] 对于FeSn₂和Ni₃Sn₄,采用固态反应代替使合成时间和成本最小化。在H₂下,在1小时内加热至250℃后,将样品在250℃下保持2小时以使液态Sn扩散,然后在2小时内加热至

750℃,在750℃下保持另外12小时,最后在1小时内冷却。对于 Ni_3Sn_4 ,除了主要相 $\text{Ni}_{45}\text{Sn}_{55}$ 之外,还得到痕量的Sn。对于 FeSn_2 ,由于不完全反应,在475℃下进行另外的退火步骤2天。然后,主要相变成 FeSn_2 ,具有少量的 FeSn 和Sn。

[0073] 对得到的棒状样品进行夏比试验和拉伸试验来表征,以评价断裂韧性。附图4和5显示结果。

[0074] 两个试验结果都表明,与 Ag/SnO_2 样品相比, Ag/FeSn_2 和 $\text{Ag}/\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 样品的断裂韧性和电寿命有轻微的提高。同时,这两个图显示与 Ag/SnO_2 样品相比, $\text{Ag}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ 样品的断裂韧性有很大的提高。

[0075] 此外,氧化的 $\text{Ag}/\text{Me}_x\text{Sn}_y$ 样品中的断裂表面的SEM分析(图6-8)已经揭示出与现有技术的样品相比界面粘附更大程度的改善(图9)。

[0076] 从上述说明书和实施例中清楚地看出,根据本公开的方法以及上述Ag基电触头材料和相关的电触头完全实现了预期的目的,并解决了现有Ag基材料制造方法、Ag基电触头材料和Ag基电触头的上述突出的问题。

[0077] 实际上,它们克服了粘附问题,改善了本发明材料的断裂韧性,同时如前所述,实现了价廉且保证了高电导率。

[0078] 除此之外,已经发现,从电气的观点来看,本发明的材料甚至更耐用,如上图5所揭示的。为此,可以说本发明的方法改善了由此获得的材料的机械性质和电性质两者。

[0079] 可以对制造Ag基电触头材料的方法以及电触头材料本身和相关的电触头进行若干变化,所有这些变化都落入所附权利要求的范围内。

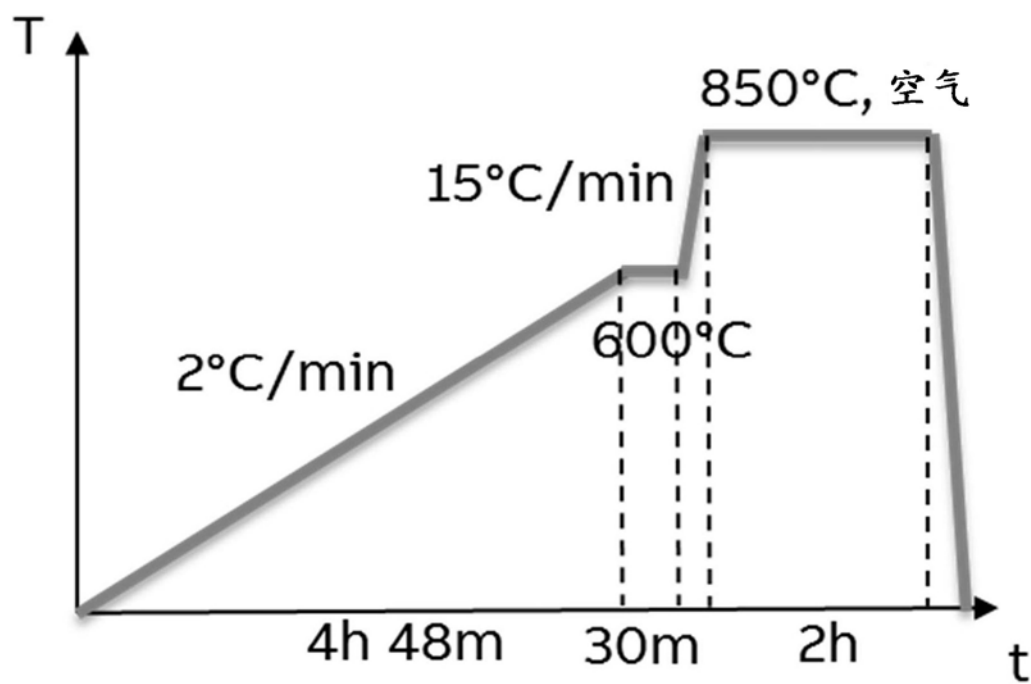


图 1

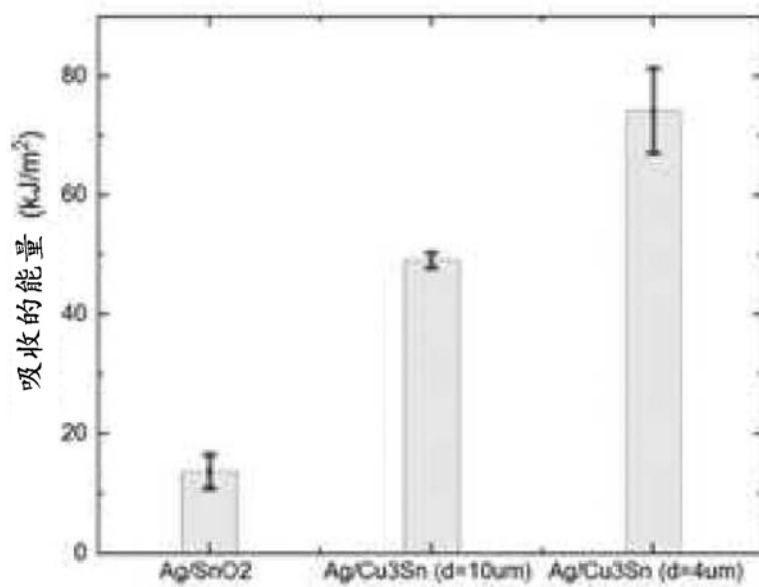


图 2

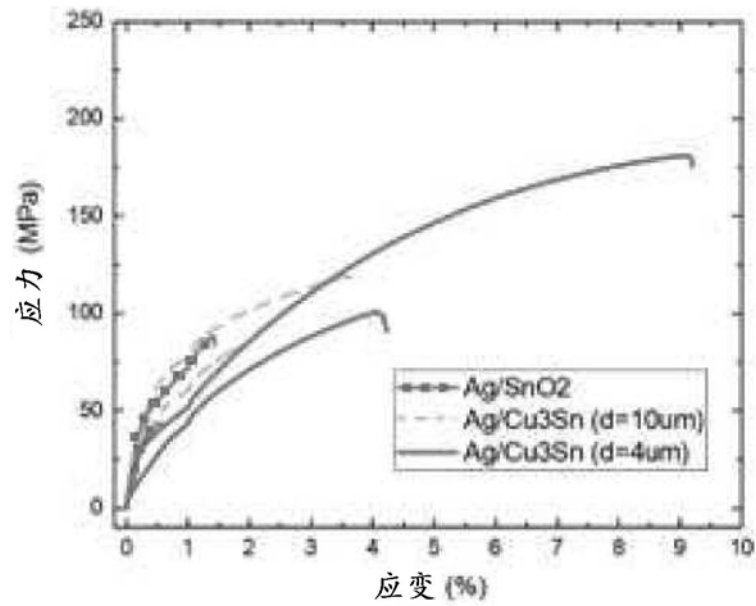


图 3

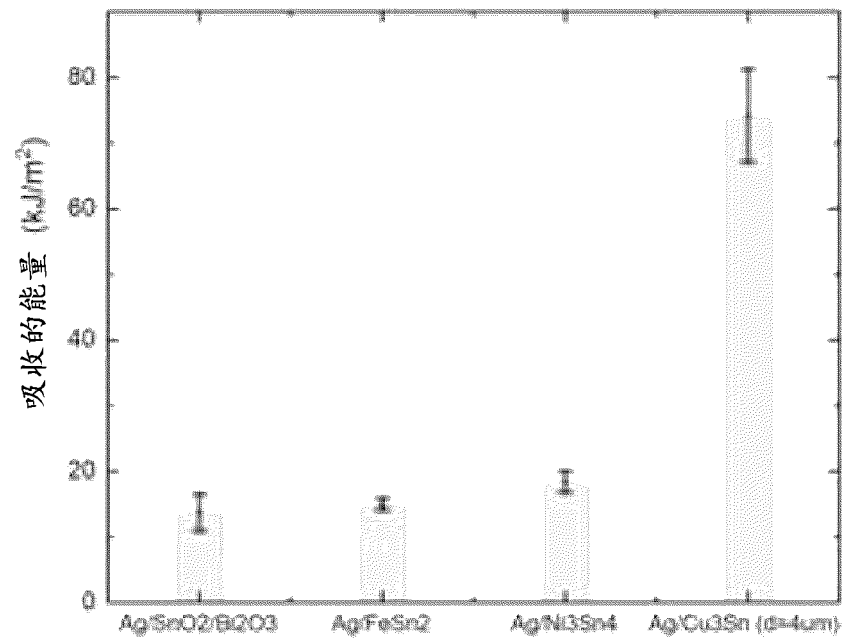


图 4

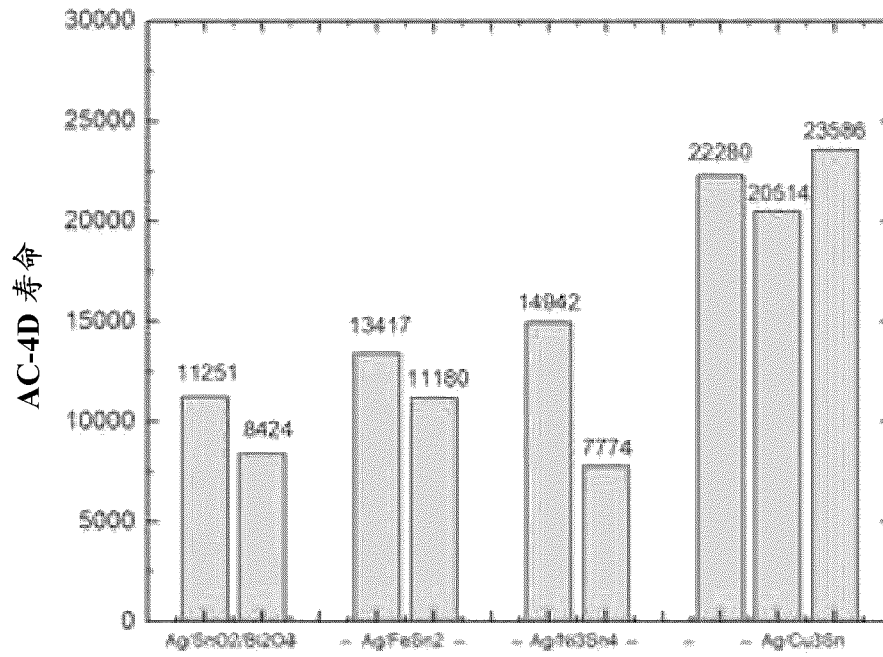


图 5

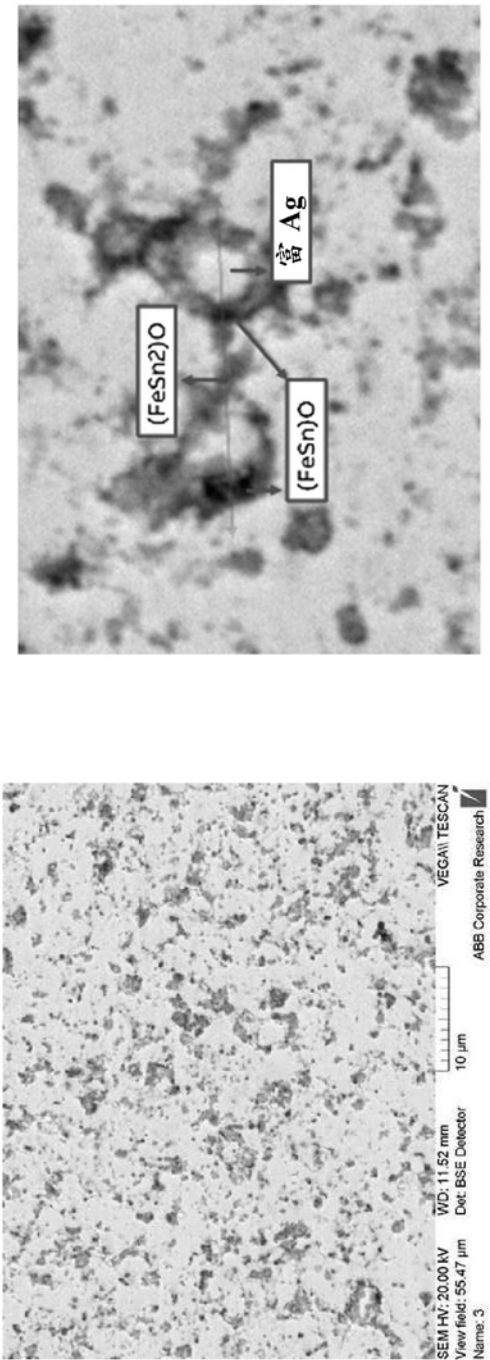


图 6

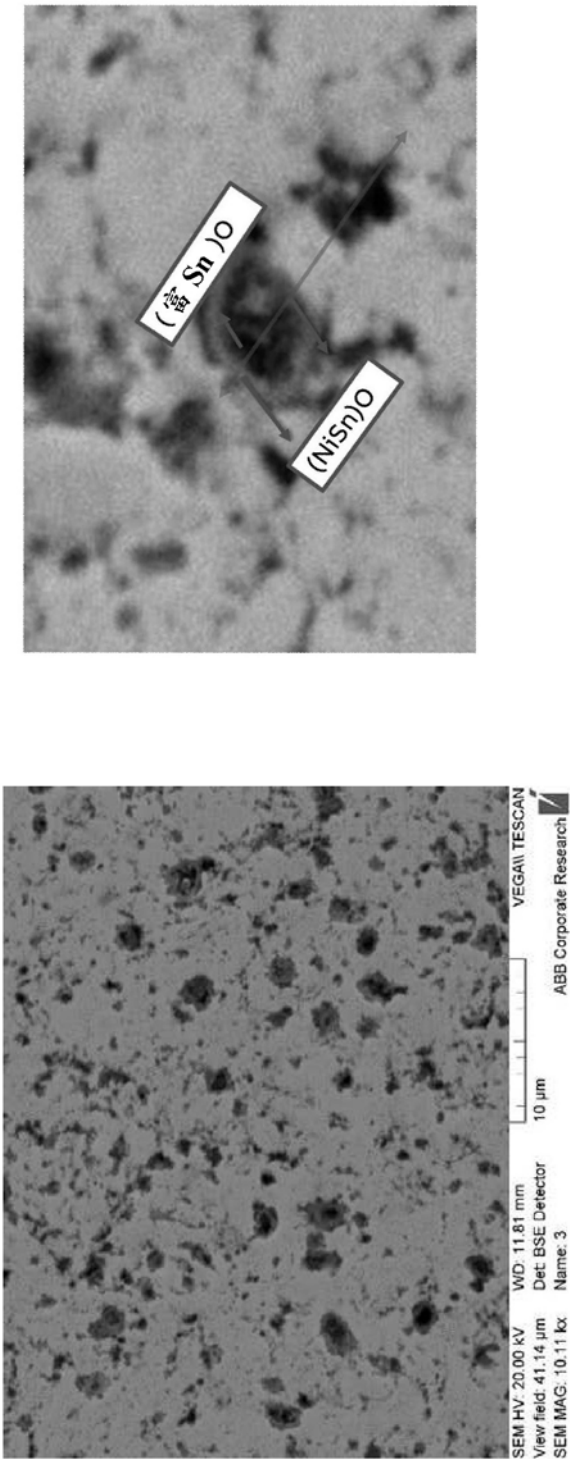


图 7

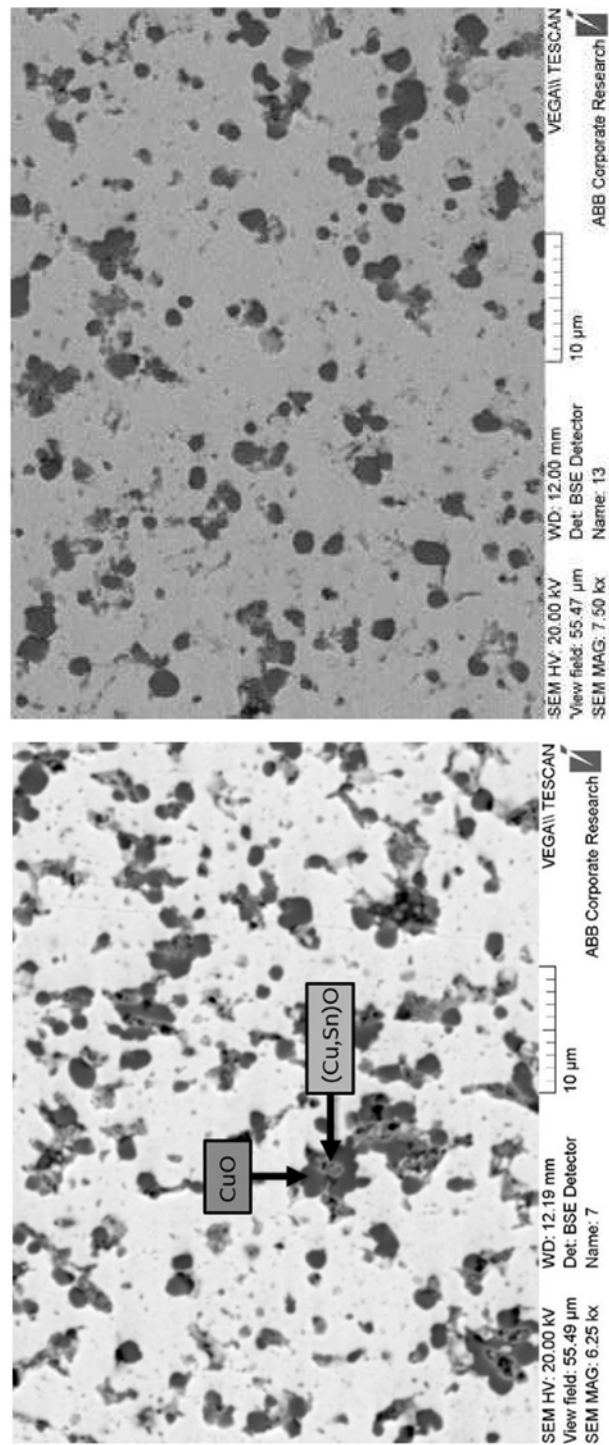


图 8

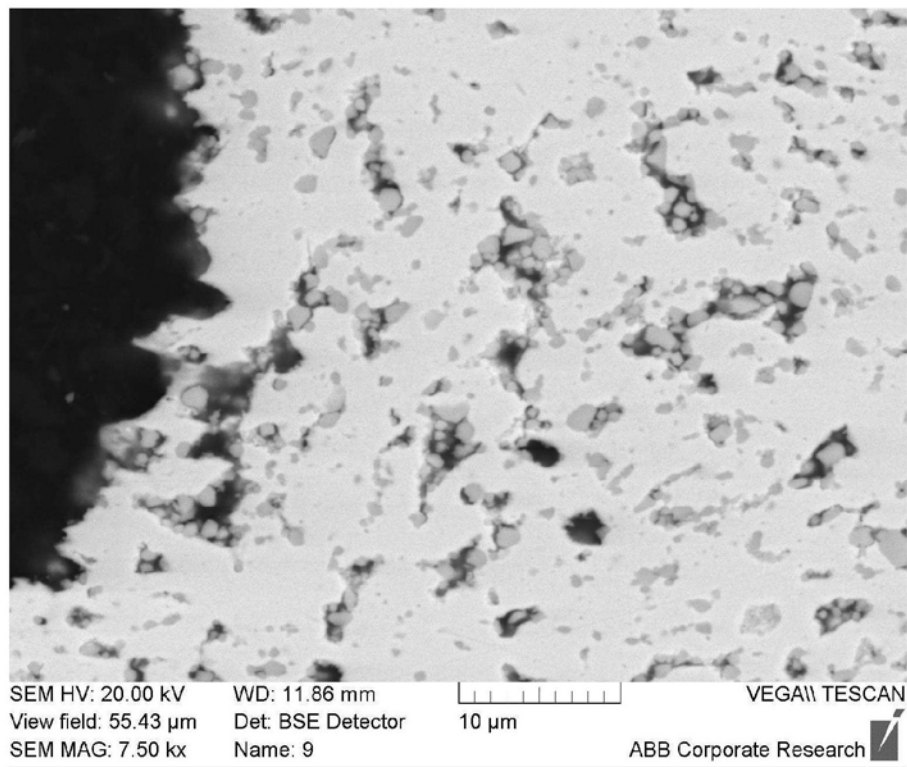


图 9