

Cu/La₂NiO₄ 电接触材料的制备及电弧烧蚀性能研究

王博文 陈瑞华 常凯歌 董文琪 郭永利 童 童

(西安交通大学物理学院, 陕西 西安 710049)

摘 要 解决铜基触点材料因易氧化而生成不导电物质导致触点失效的关键在于提高材料的导电性能, 基于导电陶瓷 La₂NiO₄ 因其具有导电性能, 论文采用溶胶凝胶法制备获得了导电陶瓷 La₂NiO₄ 粉体, 用粉末冶金法制备出致密 Cu/La₂NiO₄ 复合材料并进行微观形貌观察和物相分析。经过电弧烧蚀后, 观察表面烧蚀形貌, 探讨氧化层的微观组织, 并进行温升测试。研究结果表明, 电弧烧蚀后的 Cu/La₂NiO₄ 复合材料表面有裂纹并且触点表面有多种侵蚀形貌特征并存, 氧化层可能因接触力的作用而脱落以提高导电性能。本论文的研究工作表明, 采用铜掺杂导电陶瓷 La₂NiO₄ 的方法, 可以有效提高电触点材料电弧烧蚀后的导电性。

关键词 电弧烧蚀; 温升; 导电陶瓷 La₂NiO₄; 复合材料

PREPARATION OF CU/LA₂NIO₄ ELECTRICAL CONTACT MATERIALS AND STUDY ON ARC EROSION PERFORMANCE

WANG Bowen CHEN Ruihua CHANG Kaige DONG Wenqi GUO Yongli TONG Tong

(School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049)

Abstract The key to solve the contact failure, caused by copper-based contact material's formation of non-conductive substances due to easily oxidized, is to enhance the material's electrically conducting properties. Based on the electrically conducting properties of the ceramic La₂NiO₄, this paper added the sol-gel method to produce conductive ceramic La₂NiO₄ powder. Subsequently, dense Cu/La₂NiO₄ composites were prepared by powder metallurgy method, and the micrograph observation and XRD pattern phase analysis were carried out. After arc erosion, micrographs of the surface and erosion layer were discussed and temperature rise were tested. The results show that there are cracks and various arc erosion morphology characteristics on the surface of Cu/La₂NiO₄ composite after arc erosion. Additionally, the study reveals that the application of contact force may lead to the detachment of the oxide layer, enhancing the electrically conducting properties. This paper's research work demonstrates that the method of copper-added conductive ceramic La₂NiO₄ can effectively enhance the electrically conducting properties of electrical contact materials after arc erosion.

Key words arc erosion; temperature rise; conductive ceramic La₂NiO₄; composite materials

收稿日期: 2023-11-30

基金项目: 2022 年西安交通大学本科教学改革研究青年项目(2022Q-19); 2023 国家级大学生创新训练项目 SJ202310698003 资助。

通信作者: 郭永利, 西安交通大学物理学院高级工程师, gy189307@163.com; 童童, 西安交通大学物理学院工程师, tong tong.phy@mail.xjtu.edu.cn。

引文格式: 王博文, 陈瑞华, 常凯歌, 等. Cu/La₂NiO₄ 电接触材料的制备及电弧烧蚀性能研究[J]. 物理与工程, 2024, 34(2): 146-152.

Cite this article: WANG B W, CHEN R H, CHANG K G, et al. Preparation of Cu/La₂NiO₄ electrical contact materials and study on arc erosion performance[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(2): 146-152. (in Chinese)

由于银基氧化物材料具有良好的耐电磨损、抗熔焊性和导电性,因此目前在低压电器中得到广泛应用^[1-4]。而银的价格昂贵,每年用于生产触点元件的银占比高达 25%~30%。因此人们研究用金属铜来代替银,以节约贵金属资源。但是铜基触点材料表面容易氧化,生成不导电的铜氧化物,导致触点失效^[5]。目前有研究人员通过掺杂第二相来提高铜基复合材料的抗氧化性能和导电性能^[6,7]。如 B. S. Senturk^[8] 等人用浇铸技术制备了 Cu-La 合金,在 100℃ 下进行氧化。由于氧化亚铜中掺杂有 La 三价离子,可增加氧化层的导电性。M. Aindow^[9] 采用粉末冶金技术制备了 Cu-La 合金,在电弧烧蚀过程中,表面氧化层中生成了导电陶瓷 LaCuO₄,提供了氧化层中的导电通道,从而提高了导电性能。还有研究人员在铜基体中掺杂了 Y₂O₃^[10]、Al₂O₃、ZnO^[11],研究其导电性能和机械性能。但是很少有人会在铜基体中掺杂导电陶瓷,对其烧蚀后的温升效应进行研究。

本论文通过在铜中掺杂导电陶瓷 La₂NiO₄,使触点在电弧烧蚀后保持导电性,有效降低了温升效应,比掺杂其他氧化物效果好。La₂NiO₄ 是一种导电陶瓷,可以在氧化膜中提供导电通道,同时因其热缩性与铜基体不匹配,在冷却过程中容易形成裂纹,促使氧化层破裂和剥落,提高导电性。本文主要研究 Cu 及 Cu/La₂NiO₄ 触点的温升性能及微观形貌。

1 实验方法

1.1 样品制备

1.1.1 制备导电陶瓷 La₂NiO₄

以摩尔比为 2:1 的 La(NO₃)₃·6H₂O 和 Ni(NO₃)₃·6H₂O 粉末溶入水中,加入一定量的柠檬酸(柠檬酸与金属离子的物质的量比为 1.5:1),搅拌加热至 90℃,加入适量的乙二醇,保持恒定温度,搅拌直至溶液变得粘稠得到凝胶体。置于 110℃ 干燥箱中保温 12h,干燥后在 850℃ 下保温 4h,得到导电陶瓷 La₂NiO₄ 粉末。

1.1.2 制备金属 Cu 和 Cu/La₂NiO₄ 复合材料试样

实验中所采用的纯铜粉末粒径为 45μm。称量纯铜粉末 9.5g、La₂NiO₄ 粉末 0.5g,将两种粉末放入研钵中研磨,使其混合均匀。再称量 10g

纯铜粉末。将两种粉末分别装入直径为 8mm 的模具,用 100kN 四柱手动液压机在 350MPa 压力下保压 2min,将样品压制成型。将两种样品置于真空热压炉,在温度为 980℃ 保温 1h,然后在 500MPa 压力条件下保压 4h,使其微观结构更加致密。采用机械加工技术将其制作成 φ6×10mm 试样,动触点表面曲率半径为 20mm。

1.2 电弧烧蚀

电弧烧蚀实验是研究电接触材料的一个必要实验。将制备好的 Cu/La₂NiO₄ 复合材料加工成触点元件,安装在电弧烧蚀装置中。

电弧烧蚀工艺参数:烧蚀电压是 220VAC,烧蚀电流和温升测试电流均为 10A,烧蚀频率为 10 次/min,两触点之间行程距离为 5mm。实验步骤如下:

(1) 设置计数器通断时间,接通时间为 1s,断开时间为 5s,接通电源,调节大功率用电器至回路电流为 10A,动触点行程 5mm;

(2) 记录烧蚀次数(从 0~10000 次)及测定烧蚀后触点的温升。

1.3 温升测试

温升是研究电接触性能的主要指标之一,温升测试实验是研究电接触材料主要检测手段。温升效应是电阻在电流通过时的焦耳热效应引起的,电阻越小,温升越低,反之,电阻越大,温升越高。本文测试温升的参数为:10A 交流电,通电 30min。温度测量是通过粘贴在触点元件上的 Pt100 热敏电阻来进行测量的。测量触点通电时的温度和环境温度,两者之差为下文中的温升数据。

2 实验结果及分析

2.1 导电陶瓷 La₂NiO₄ 粉末的形貌观察和 XRD 图谱分析

对所制备的 La₂NiO₄ 陶瓷粉末采用 SEM 进行观察,如图 1(a)所示,可以观察到所制备粉末粒径小于 100μm,且形状不规则。对陶瓷粉末进行 X 射线衍射分析,衍射角度 2θ 的范围是 10°~90°,步进宽度 0.01°,扫描速度 10°/min。根据测得的数据用软件 jade5.0 进行拟合,与单相 La₂NiO₄ (JCPDS PDF # 01-079-0951) 的标准 XRD 图对比。从图 1(b)可看出,其最大衍射峰的位置在

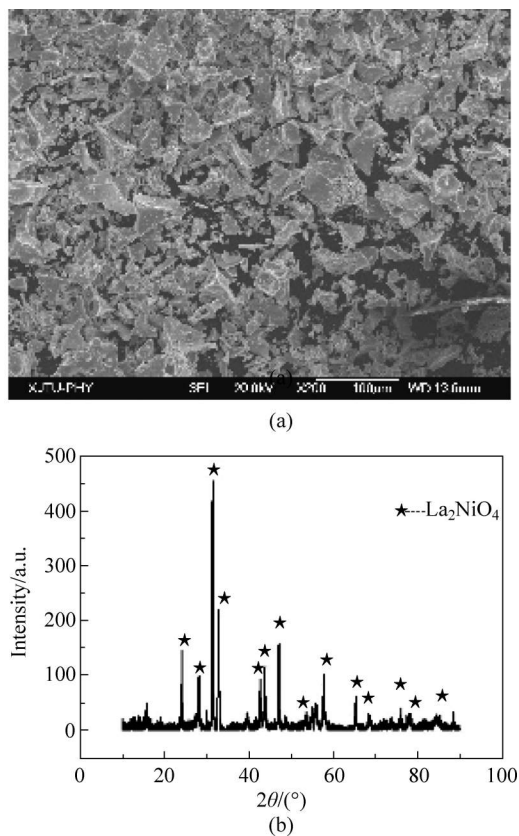


图1 导电陶瓷 La_2NiO_4 微观形貌和 XRD 图谱
(a) La_2NiO_4 SEM 照片; (b) La_2NiO_4 XRD 图谱

31.315° , 与 La_2NiO_4 标准最大衍射峰 31.386° 的位置很接近; 而第二衍射峰的位置在 32.723° , 与标准样品的衍射峰位置 32.712° 相比也很接近。实验结果表明, 所制备的导电陶瓷 La_2NiO_4 纯度较高。

2.2 Cu/ La_2NiO_4 复合材料和 Cu 微观分析

本文通过 SEM 对纯铜和 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 触点材料的微观形貌进行了观察, 并采用 XRD 技术对样品进行物相鉴定分析。

图 2(a)(b) 为热压后的 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 触点材料微观形貌, 其内部有空隙。从图 2(a) 看出, 第二相陶瓷 La_2NiO_4 均匀分布于铜基体中, 且铜基体处于一种连续状态, 当通电时对电子的导通不会有太大影响。从图 2(b) 可以看出, 掺杂相的粒径小于 $30\mu\text{m}$, 这是由于在材料制备过程中, 陶瓷粉末因脆性而粉碎。但是分布在铜基体中的第二相微观结构比较疏松, 空洞占比大, 这有利于在电弧烧蚀过程中第二相颗粒的粉碎。

从图 2(c) 可以看出, 图中三个强的衍射峰对

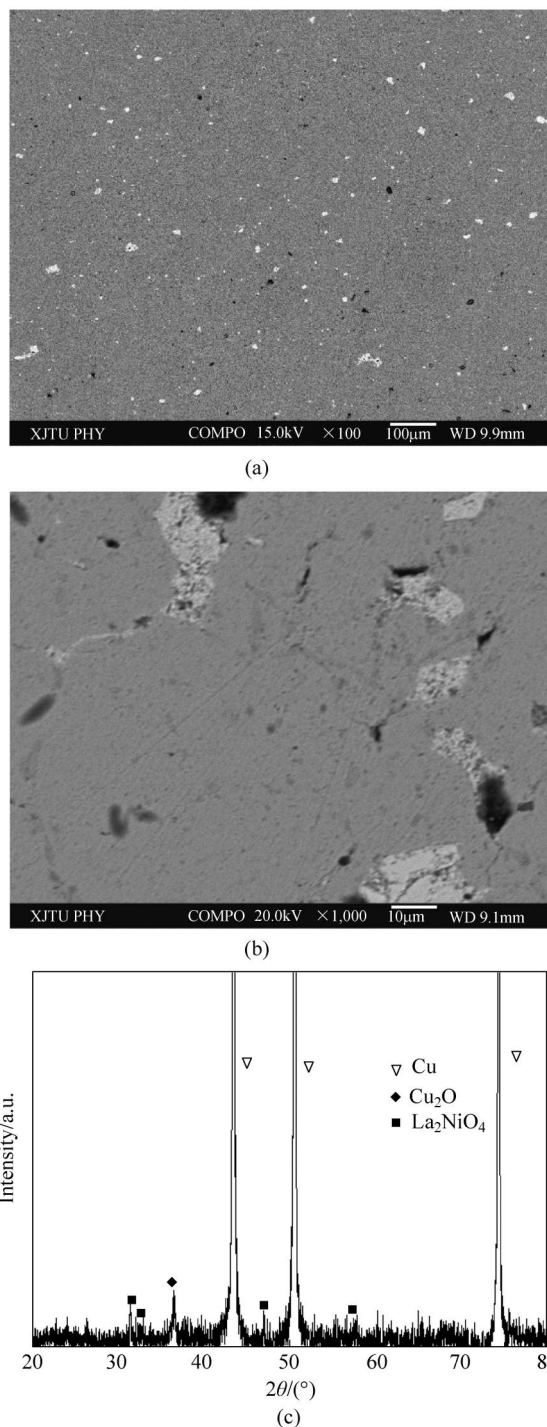


图2 热压的 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 触点材料微观形貌和 XRD 图谱
(a) $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ (5wt%) 低倍照片; (b) $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ (5wt%) 高倍照片; (c) $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 试样的 XRD 图谱

应纯铜基体的衍射峰, 相对弱的峰是陶瓷相 La_2NiO_4 的特征峰。这是因为陶瓷相的含量只有 5wt%, 复合材料中纯铜基体的体积比占比大。样品衍射峰中还有 Cu_2O 的特征峰, 说明还有少量

的 Cu_2O 相存在,这是在制备试样过程中有一部分基体纯铜被氧化。XRD 图谱的物相分析与图 2 的 SEM 微观形貌结果十分吻合。

用同样的制备技术制得的纯铜试样,如图 3 所示。其微观结构比较致密,晶粒尺寸大于 $100\mu\text{m}$,还观察到一些孪晶组织,这是纯铜金相组织中典型的一种组织。如图 3(a)所示,从图片可观察到,其微观组织中的孔洞相比图 2(a)中的少很多。这是因为纯铜的塑性和延展性能良好,在热压过程中容易致密化。而对于掺杂 La_2NiO_4 陶瓷相的复合材料,疏松的原因有两个,一个是由于陶瓷相和铜基体没有很好的浸润性,在热压过程中容易分开,形成空隙;另外一个原因是 La_2NiO_4 陶瓷相在冷压过程中形成偏聚,陶瓷颗粒之间只是机械结合,一般情况下陶瓷性能硬而脆,在压缩过程中容易发生脆裂形成空隙。经过对纯铜样品进行 XRD 物相鉴定分析,从图 3(b)可以看出其衍射峰对应纯铜成分的特征峰,与 PDF-086 卡片纯铜的衍射峰位置和强度相吻合。

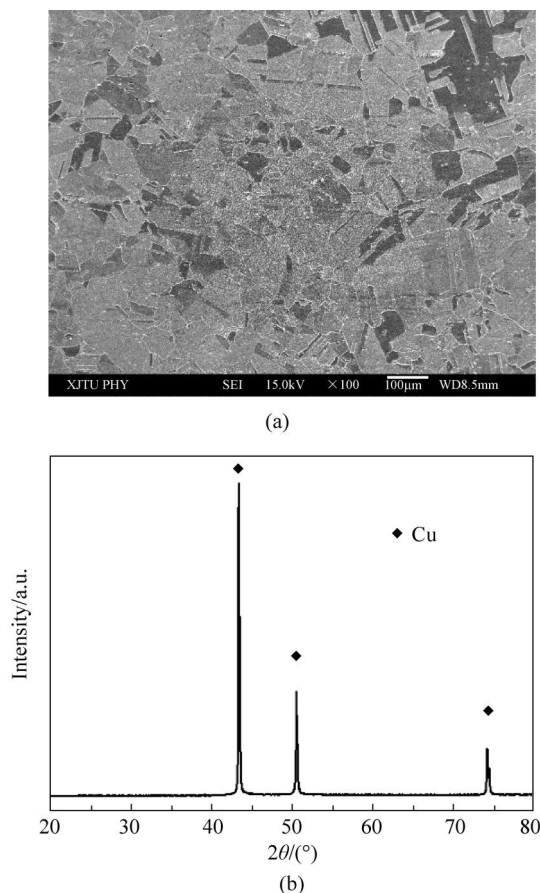


图 3 纯铜材料微观形貌和 XRD 图谱
(a) 纯铜 SEM 照片; (b) 纯铜试样的 XRD 图谱

2.3 触点表面经电弧烧蚀后的 SEM 分析

2.3.1 触点表面烧蚀形貌分析

图 4 是 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 复合材料经过电弧烧蚀 10000 次,触点表面微观形貌照片。

图 4(a)为一张全貌图,可观察到表面有电弧烧蚀区,凹凸不平,并且有几个大的突起。从图 4(b)可以观察到触点表面多种侵蚀形貌特征并存,例如金属熔化流动、铺开的层状形貌、溶液在电磁力作用下而出现的液滴、熔融的铜在电弧烧蚀时卷入的气体未来得及逃逸而形成的孔洞等。烧蚀区在电弧作用力及机械力共同作用下发生快速形变,金属被拉出表面而形成了大量的突起,这是由于材料的粘性大造成的。

图 4(c)中的结构为疏松状结构。疏松状结构可分为表层疏松和组织疏松,图中为表层疏松。表层疏松是由于闭合和断开电弧的反复烧蚀作用,使触点表面形成许多分散小蚀坑。在电弧作用下过热熔化的熔融金属从外界吸收大量气体,在熔池内形成少量不溶于金属的气体(如水蒸气)。图 4(b)中也有疏松结构,触点熔化后,两电极断开瞬间,两触点表面熔融,触点表面的烧蚀熔化部分在凝固过程中因凝固方向不同,区域间得不到液态金属铜的补充而形成的颗粒疏松状结构。图 4(d)中可观察到一层厚度几百纳米的白色疏松的物质,覆盖在触点表面。结合能谱分析(表 1),这是一层絮状 CuO 和 Cu_2O 混合形成的薄膜。触点表层在电弧烧蚀过程中,受到高温作用,表层的铜原子受热与空气中的氧原子结合,生成铜氧化物覆盖在触点表面。众所周知,铜氧化物是离子化合物,有稳定的化学结构,没有自由电子和离子,所以在常温下是不导电的。由于这层氧化物的存在,一方面减少导电通道,容易引起电弧,恶化触点表面的平整度;另一方面,增加接触电阻中的膜电阻阻值,在正常通电过程中由于焦耳热效应而增加温升效应。温升效应又加剧了触点表层的氧化,从而形成了恶性循环,影响了触点的使用寿命。但是该氧化层结构疏松,在接触力作用下容易破碎并剥落,从而有望达到导电的可能^[12]。

从图 4 中没有观察到添加的导电陶瓷相,经分析,这是由于导电陶瓷 La_2NiO_4 与铜基体之间没有形成冶金结合,在电接触力的作用下,表层陶瓷相从表面剥落。

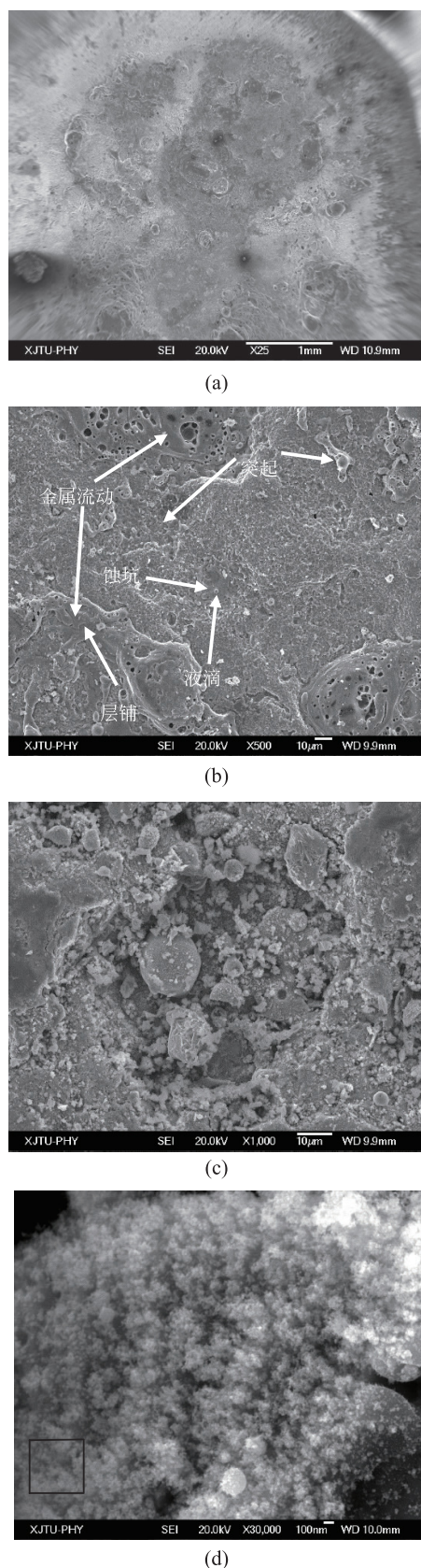


图4 $\text{Cu/La}_2\text{NiO}_4$ 经过电弧烧蚀 10000 次表面形貌 SEM 图
(a) 低倍图片; (b) 放大 500 倍的照片; (c) 放大 1000 倍的照片; (d) 放大 30000 倍的照片

表 1 图 4(d)方框处的能谱分析

元素	重量百分比	原子百分比
O K	24.74	56.00
Cu K	75.26	44.00
总量	100.00	

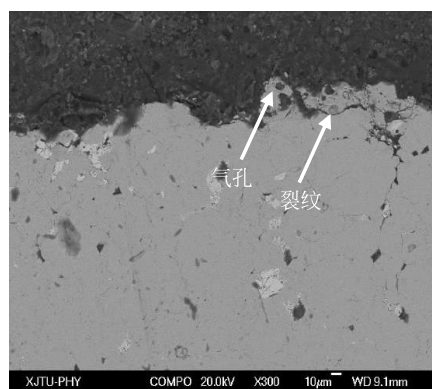
2.3.2 触点电弧烧蚀纵剖面形貌分析

电弧烧蚀 10000 次之后,将触点元件从电弧烧蚀装置中拆卸下来,取其纵剖面,制成试样,借助 SEM 观察其纵剖面形貌并分析。

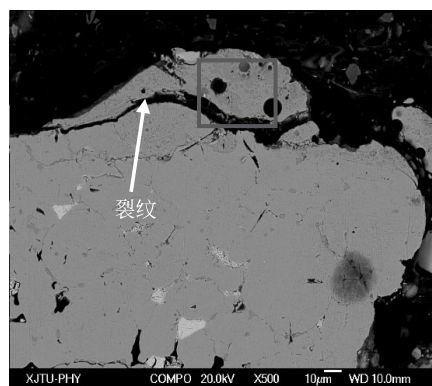
从图 5(a)中可以看到,触点表面经烧蚀后十分不平整,说明电弧烧蚀对其表面破坏极大。电弧烧蚀重熔区里的气孔大而且多,还可观察到裂纹出现在重熔区。图 5(b)呈现出电弧烧蚀层与基底之间出现了一个横向的大裂纹,裂纹宽度大约 $10\mu\text{m}$ 。图 5(c)可观察到触点表面出现纵裂纹还有液滴凝固成的球状物体,陶瓷相颗粒均小于 $1\mu\text{m}$,散落于触点空隙。还可看到多处空隙,最大不规则空隙半径约为 $30\mu\text{m}$,重熔区里的气孔最大直径约为 $10\mu\text{m}$ 。

当两个触点之间距离非常接近,中间的空气在电场作用下发生电离,产生电弧。触点表面因来自电弧的热量而被熔化,在两触点接触的瞬间,熔融金属在接触力的作用下发生喷溅,出现液滴。触点表面也会在压应力作用下出现裂纹,大横向裂纹的存在,使得两个触点在接触的瞬间很有可能导致表层发生脆裂,而从表面剥落。空隙的存在有两个原因,一个是基底材料本身有空隙存在,另一个主要原因是重熔区熔融金属在凝固过程中,冷却速度太快,熔融金属来不及在重力作用下填充空隙位置就已凝固。导电陶瓷 La_2NiO_4 在电弧烧蚀过程中以 $1\mu\text{m}$ 小颗粒的形态存在,它存在于铜粒子的边界处,并与铜粒子不能形成冶金结合,所以在两者边界处因膨胀系数不同,在加热或冷却过程中产生裂纹。表面气孔、空隙和裂纹的存在,导致重熔区结构疏松,在两触点碰撞瞬间容易发生破碎。

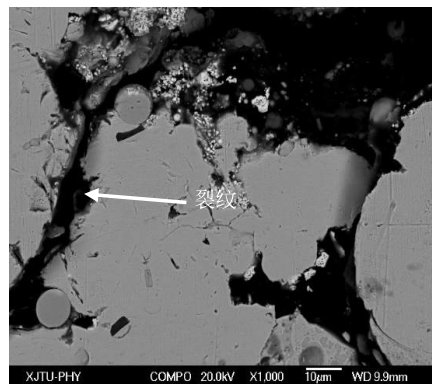
图 5(d)是图 5(b)中方框处的放大部分。从图中可观察到,除了气孔外,重熔区由两部分组成,深色和浅色部分。结合表 2,浅色部分(方框 1)为富铜区,因为氧原子占比只有 10atm%,而铜原子占有很大的比例;深色部分(方框 2)为 Cu_2O 。



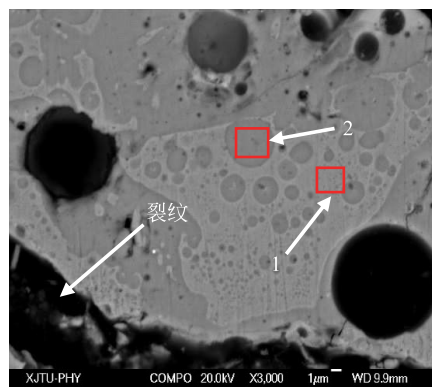
(a)



(b)



(c)



(d)

图5 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 经过电弧烧蚀 10000 次纵剖面 SEM 图
(a) 300 倍; (b) 500 倍; (c) 1000 倍; (d) 3000 倍

在重熔区,有球形的 Cu_2O ,也有连续分布的 Cu_2O 形貌。富铜相在电弧烧蚀区呈连续网状结构存在。该结构影响触点导电性能的效果不大。

表 2 能谱分析化学成分

元素	选区 1		选区 2	
	重量百分比	原子百分比	重量百分比	原子百分比
O K	2.78	10.19	12.22	35.59
Cu K	97.22	89.81	87.78	64.41
总量	100.00		100.00	

2.4 温升测试

由图 6 可以看出触点的温升变化情况为:在电弧烧蚀次数在 500 次期间,温升随烧蚀次数的增加而急剧上升,随后温升曲线趋于平缓。还没有电弧烧蚀时,纯铜的温升只有 12.4K,而 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ 样品的温升为 20K。这是因为陶瓷相的掺杂降低了复合材料的导电率。进行电弧烧蚀后,触点表面不平整,以及表面氧化层的增厚,引起接触电阻的增大,所以温升急剧升高。电弧烧蚀 500 次后,与纯铜试样相比,掺杂有导电陶瓷相 La_2NiO_4 复合材料制备的触点元件,其温升明显降低。这是因为陶瓷相的掺杂,在两触点相互碰撞过程中容易引起表面氧化层的剥落,减小氧化层的厚度,增强导电性。

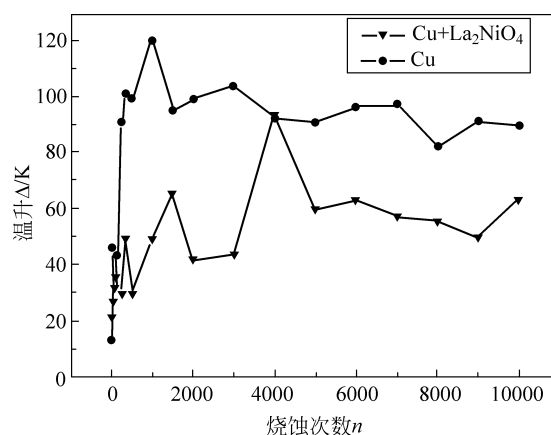


图6 Cu 和 $\text{Cu}/\text{La}_2\text{NiO}_4$ (5wt%) 温升随烧蚀次数的变化曲线

3 结论

本文采用粉末冶金法制备了铜基导电陶瓷触点元件,观察微观形貌并对其温升性能进行测试。经以上实验和分析,本文可得出以下结论:

(1) 用溶胶凝胶法制备出的 La_2NiO_4 粉体, 经 XRD 物相分析, 纯度较高。

(2) 经过电弧烧蚀后, 触点表面呈现多种电弧烧蚀特征形貌, 金属熔化流动、铺开的层状形貌、气孔、裂纹, 还有熔融的铜在电磁力作用下形成的液滴和突起, 均存在于电弧烧蚀区域。

(3) 随着电弧烧蚀次数的增加, 触点的温升快速提高, 随后趋于平缓。与纯铜试样相比, 掺杂有导电陶瓷相 La_2NiO_4 复合材料制备的触点元件, 其温升明显降低。

参 考 文 献

- [1] CHEN J C, FENG J, XIAO B, et al. Interface structure of Ag/SnO₂ nanocomposites fabricated by reactive synthesis [J]. *Material Science & Technology*, 2010, 26(1): 49-55.
- [2] MENG F B, LU J G, LU N Y, et al. Mass material transfer of Ag-SnO₂ contact material in DC level[C]. *Proceedings of the 52th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Montreal, QC: IEEE Press, 2006: 11-14.
- [3] NILSSON O, HAUNER F, JEANNOT D. Replacement of AgCdO by AgSnO₂ in DC contacts[C]. *Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts & the 22nd International Conference on Electrical Contacts Electrical Contacts*. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2004: 70-74.
- [4] BORKOWSKI P, WALCZUK E. Temperature rise behind fixed polarity Ag-W contacts opening on an half cycle of high current and its relationship to contact erosion[C]. *Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts & the 22nd International Conference on Electrical Contacts Electrical Contacts*. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2004: 334-492.
- [5] MIMURA K, ISSHIKI M, LIM J W, et al. Brief review of oxidation kinetics of copper at 350°C to 1050°C[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006(37): 1231-1237.
- [6] LI H Y, WANG Y P. Improvement of the high temperature oxidation resistance and anti-arc erosion of pure Cu with the addition of La and graphite[C]. *2015 IEEE 61st Holm Conference on electrical Contacts*. San Diego, CA: IEEE Press, 2015: 209-213.
- [7] GIOVANNETTI G, KHOMYAKOV P A, BROCKS G. Doping graphene with metal contacts[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 026803-4.
- [8] SENTURK B S, LIU Y. Effects of microstructure on native oxide scale development and electrical characteristics of eutectic Cu-Cu₆La alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 851-859.
- [9] AINDOW M, ALPAY S P, LIU Y, et al. Base metal alloys with self-healing native conductive oxides for electrical contact materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97: 152103-6.
- [10] MU Z, GENG H R, LI M M, et al. Effects of Y₂O₃ on the property of copper based contact materials[J]. *Composites Part B*, 2013, 52: 51-55.
- [11] GÜLER Ö, EVIN E. The investigation of contact performance of oxide reinforced copper composite via mechanical alloying[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009(209): 1286-1290.
- [12] GUO Y L, ZHOU Z B, WANG Y P. Preparation, electrical contact performance and arc-erosion behavior of Cu/La₂NiO₄ composites[C]. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015)*. Guangzhou, China: Atlantis Press, 2015: 1532-1536.