



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105798319 B

(45)授权公告日 2020.09.22

(21)申请号 201410853437.X

H01H 11/04(2006.01)

(22)申请日 2014.12.31

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101071687 A,2007.11.14

申请公布号 CN 105798319 A

审查员 田科

(43)申请公布日 2016.07.27

(73)专利权人 施耐德电气工业公司

地址 法国马尔迈松

(72)发明人 赖奕坚 刘楠 赵斌元

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 王茂华

(51)Int.Cl.

B22F 9/24(2006.01)

B22F 3/16(2006.01)

H01H 1/023(2006.01)

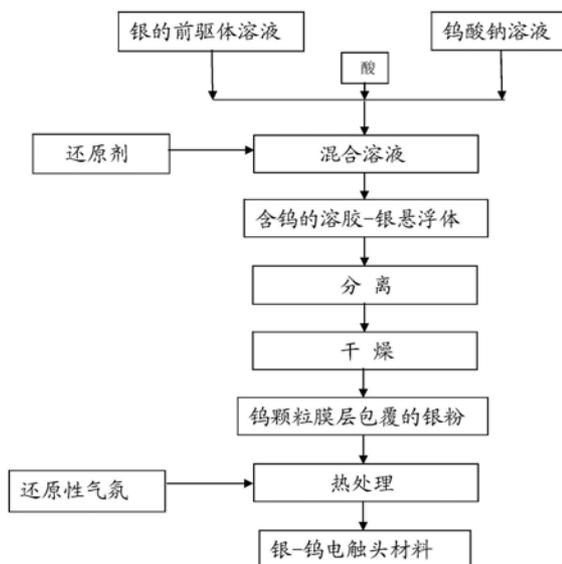
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

银钨电触头材料的制备方法及电触头材料、电触头

(57)摘要

本发明的实施例涉及一种银-钨电触头材料的制备方法,包括:(1)将含银的前驱体溶液、钨酸钠溶液混合,然后加入酸调节溶液的pH;(2)将还原剂加入所得到的混合溶液,以得到含钨的溶胶所包覆的银粉;以及(3)将所述银粉在还原性气氛下进行热处理,以制得银-钨电触头材料。本发明的实施例还涉及一种银-钨电触头材料的制备装置、利用所述制备方法制备的银-钨电触头材料以及利用所述银-钨电触头材料制得的电触头。



1. 一种银-钨电触头材料的制备方法,包括以下步骤:
 - (1) 将含银的前驱体溶液、钨酸钠溶液混合,然后加入酸调节溶液的pH;
 - (2) 将还原剂加入所得到的混合溶液,以得到含钨的溶胶所包覆的银粉;以及
 - (3) 将所述银粉在还原性气氛下进行热处理,以制得银-钨电触头材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中加入所述酸调节溶液的pH小于7。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述步骤(2)包括:

将所述还原剂加入所得到的混合溶液,分离反应得到的悬浮体,并且干燥分离得到的沉淀物,以得到所述含钨的溶胶所包覆的银粉。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述步骤(2)包括:

将所述还原剂加入所得到的混合溶液时,进行搅拌或超声振荡,所述搅拌或超声振荡的温度为20~40℃,时间为0.5~6.0h。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含银的前驱体溶液是浓度为1~1000ppm的硝酸银溶液,所述钨酸钠溶液的浓度为0.0010~10wt%,所述钨酸钠溶液和所述硝酸银溶液的混合比例为0.06~2.66:1,以钨酸钠与硝酸银的质量计。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述酸为醋酸或硝酸;所述还原剂选自甲醛、乙二醛、乙二胺、葡萄糖、酒石酸钾钠、柠檬酸钠、水合肼、维生素C、硼氢化钠和抗坏血酸中的一种或多种。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述热处理为在500~900℃下焙烧1~12h。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述银-钨电触头材料中银的质量百分数为30~95%,钨颗粒为微纳米级。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述步骤(3)包括:将经热处理的银-钨复合粉体压制和烧结以制成所述银-钨电接触材料。
10. 一种银-钨电触头材料,利用根据权利要求1至9中的任一项所述的制备方法制得,其中所述银-钨电触头材料包括银粉和包覆在所述银粉的表面上的微纳米钨颗粒组成的连续均匀的膜层。
11. 一种电触头,利用权利要求10所述的银-钨电触头材料制得,所述银-钨电触头材料包括银粉和包覆在所述银粉的表面上的微纳米钨颗粒组成的连续均匀的膜层。

银钨电触头材料的制备方法及电触头材料、电触头

技术领域

[0001] 本发明的实施例涉及电触头领域,并且具体地,涉及一种银-钨电触头材料的制备方法和装置以及所制备的银钨电触头材料和电触头。

背景技术

[0002] 电触头是电器开关、仪器仪表等的关键元件,承担着接通、承载和分断正常电流和故障电流的任务。在制造电触头的电触头材料中, Ag-W触头材料因其具有良好的耐电弧腐蚀性、耐磨性、低而稳定的接触电阻,因此被广泛应用于低压电器电触头材料中,例如各类框架式万能断路器、塑壳断路器、重负载开关、电磁开关和调压开关等。Ag-W触头材料是在银的基体中弥散分布着高熔点的钨颗粒,当电弧在触头间燃烧时,已熔化的银被骨架的毛细管吸引,银只能在高温下汽化,汽化使钨颗粒的温度低于其熔点,因此触头材料减少了熔化损失。现有的银钨复合材料的制备方法主要有:粉末冶金法和熔渗法。其中粉末冶金法是将银粉和钨粉采用常规的混粉、压制、烧结工艺制备得到触点材料。该方法在混粉时容易产生偏析而使产品的金相组织分布不均,压制时触头内部易产生应力,易分层成型困难;熔渗法是先压制含部分银(作为熔渗时的诱导银)或不含银的钨骨架和银坯,骨架先经高温预烧结后,再将两者叠起置于特制的熔渗烧结炉中,在银熔点以上进行液相烧结,银在熔融状态下,通过毛细作用,填充到骨架孔隙中,形成致密的互相连接的整体材料。该方法制备得到的产品金相组织均匀,孔隙少,但对钨粉的粒度要求较高,只有当钨粉的粒度大小合适才能形成理想的骨架结构利于液态银填充到骨架结构中,同时由于银对钨的润湿性能不佳,也易造成材料的致密性较差等问题。

[0003] 已知CN102392170B公开了一种制造银钨复合触头材料的加工方法,是将钨粉置于反应器皿中加水及适量的还原剂后,边搅拌边喷入银氨络合溶液,银钨包覆粉经清洗、干燥后高能球磨处理,对银钨粉去应力处理后初压成形,在还原性气氛下经预烧结、熔渗烧结、复压成银钨复合触头材料,该发明制造出来的银钨复合触头材料金相组织均匀细小,具有优异的机械物理性能,材料密度大,导电率大幅优化,并提高了抗电弧腐蚀能力。该发明所采用的钨粉为2~10 μm ,粒径较大,银和钨不是原子尺度复合,钨颗粒的大小取决于原料钨粉的尺寸和高能球磨的参数,在高能球磨的过程中,钨粉可能破碎产生新的表面,银-钨的结合性能降低。

发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术存在的缺陷,本发明的实施例提供了一种银-钨电触头材料制备方法和制备装置,从而获得银粉颗粒尺寸均一、粒径小、易调控,且银粉与钨颗粒膜层形成致密结合的电触头材料。

[0005] 根据本发明的第一方面,提供了一种银-钨电触头材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将含银的前驱体溶液、钨酸钠溶液混合,然后加入酸调节溶液的pH;

- [0007] (2) 将还原剂加入所得到的混合溶液,以得到含钨的溶胶所包覆的银粉;以及
- [0008] (3) 将所述银粉在还原性气氛下进行热处理,以制得银-钨电触头材料。
- [0009] 在本发明的一个实施例中,加入所述酸调节溶液的pH小于7。
- [0010] 在本发明的另一个实施例中,所述步骤(2)包括:将所述还原剂加入所得到的混合溶液,分离反应得到的悬浮体,并且干燥分离得到的沉淀物,以得到所述含钨的溶胶所包覆的银粉。
- [0011] 在本发明的另一个实施例中,所述步骤(2)包括:将所述还原剂加入所得到的混合溶液时,进行搅拌或超声振荡,所述搅拌或超声振荡的温度为20~40℃,时间为0.5~6.0h。
- [0012] 在本发明的再一个实施例中,所述含银的前驱体溶液是浓度为1~1000ppm的硝酸银溶液,所述钨酸钠溶液的浓度为0.0010~10wt%,所述钨酸钠溶液和所述硝酸银溶液的混合比例为0.06~2.66:1,以钨酸钠与硝酸银的质量计。
- [0013] 在本发明的再一个实施例中,所述酸为醋酸或硝酸。
- [0014] 在本发明的再一个实施例中,所述还原剂选自甲醛、乙二醛、乙二胺、葡萄糖、酒石酸钾钠、柠檬酸钠、水合肼、维生素C、硼氢化钠和抗坏血酸中的一种或多种。
- [0015] 在本发明的再一个实施例中,所述还原性气氛可以是氢气、含氢混合气或氨气。
- [0016] 在本发明的再一个实施例中,所述热处理为在500~900℃下焙烧1~12h。
- [0017] 在本发明的再一个实施例中,所述银-钨电触头材料中银的质量百分数为30~95%。
- [0018] 在本发明的再一个实施例中,所述银-钨电触头材料中的钨颗粒均为微纳米级。
- [0019] 在本发明的再一个实施例中,所述步骤(3)包括:将经热处理的银-钨复合粉体压制和烧结以制成所述银-钨电接触材料。
- [0020] 根据本发明的第二方面,提供了一种银-钨电触头材料的制备装置,包括:
- [0021] 混合反应装置,用于将含银的前驱体溶液、钨酸钠溶液和酸混合,并且将还原剂加入所得到的混合溶液,以得到含钨的溶胶所包覆的银粉;以及
- [0022] 热处理装置,用于将所述银粉在还原性气氛下进行热处理,以制得银-钨电触头材料。
- [0023] 在本发明的另一个实施例中,所述制备装置还包括分离装置,用于分离所述混合反应装置中反应得到的悬浮体,以及干燥装置,用于干燥所述分离装置中分离得到的沉淀物。
- [0024] 在本发明的再一个实施例中,所述制备装置还包括搅拌装置或超声振荡装置,用于对所述混合反应装置内的溶液进行搅拌或超声振荡,所述搅拌或超声振荡的温度为20~40℃,时间为0.5~6.0h。
- [0025] 在本发明的再一个实施例中,所述制备装置还包括压制装置和烧结装置,用于将经热处理的银-钨混合粉体压制和烧结以制成所述银-钨电接触材料。
- [0026] 根据本发明的第三方面,提供了一种银-钨电触头材料,利用根据本发明的第一方面所述的银-钨电触头材料的制备方法制得,其中所述银-钨电触头材料包括银粉和包覆在所述银粉的表面上的微纳米钨颗粒组成的连续均匀的膜层。
- [0027] 根据本发明的另一方面,提供一种电触头,利用根据本发明的第三方面所述的银-钨电触头材料制得,所述银-钨电触头材料包括银粉和包覆在所述银粉的表面上的微纳米

钨颗粒组成的连续均匀的膜层。

[0028] 根据本发明的实施例的银-钨电触头材料的制备方法采用原位合成液相还原法,银和钨是原子尺度复合,使银粉与钨颗粒膜层之间形成致密结合,且钨颗粒膜层在银粉表面形成的膜层均匀连续,钨颗粒与银粉体充分均匀混合;还原得到的银粉颗粒尺寸均一、粒径小、尺寸大小可调控;钨含量可控、钨含量比浸渍法提高、节银。此外,该电触头材料的制备成本较低、工艺简单、能耗更低。

附图说明

[0029] 现在将仅参照附图通过示例对本发明的实施例进行描述,其中相似的部件用相同的附图标记表示,附图中:

[0030] 图1是根据本发明的一个实施例的银-钨电触头材料的制备方法的流程图;

[0031] 图2是根据本发明的制备方法的一个实施例制得的银-钨样品的 X射线衍射图谱;

[0032] 图3是根据本发明的制备方法的一个实施例制得的银-钨样品的SEM照片图;

[0033] 图4是根据本发明的一个实施例的银-钨电触头材料的制备装置的示意图;

[0034] 图5是根据本发明的另一实施例的银-钨电触头材料的制备装置的示意图;以及

[0035] 图6是根据本发明的示例性实施例的银-钨电触头材料的制备装置的示意图。

具体实施方式

[0036] 下面将参考示例性实施例来描述本发明的原理和精神。应当理解,描述这些实施例仅仅是为了使本领域技术人员能够更好地理解进而实现本发明,而并非以任何方式限制本发明的范围。

[0037] 本发明的实施例的银-钨电触头材料的制备方法,简单地说是采用原位合成液相还原、分离、干燥、焙烧制得表面包覆有微纳米钨颗粒的银粉。具体地,所述制备方法包括步骤:(1)将含银的前驱体溶液、钨酸钠溶液混合,然后加入酸调节溶液的pH;(2)将还原剂加入所得到的混合溶液,以得到含钨的溶胶所包覆的银粉;以及(3)将所述银粉在还原性气氛下进行热处理,以制得银-钨电触头材料。在本发明的一个实施例中,如图1所示,制备条件和工艺步骤为:

[0038] A) 混合溶液的配制

[0039] 首先分别配制含银的前驱体溶液和钨酸钠溶液,其中配制成的硝酸银溶液的浓度为1~1000ppm,并且钨酸钠溶液的浓度为 0.0010~10wt%。

[0040] 然后将含银的前驱体溶液(例如硝酸银溶液)和钨酸钠溶液按一定比例混合,其中钨酸钠与硝酸银的质量比为0.06~2.66:1。具体地,向含银的前驱体溶液中边搅拌边加入钨酸钠溶液,随后加入诸如硝酸、醋酸之类的酸,调节溶液的pH小于7。

[0041] B) 还原沉淀反应

[0042] 将还原剂加入混合溶液中进行还原沉淀反应,所述还原剂选自甲醛、乙二醛、乙二胺、葡萄糖、酒石酸钾钠、柠檬酸钠、水合肼、维生素C、硼氢化钠和抗坏血酸中的一种或多种,在加入还原剂的同时,进行搅拌或超声振荡,温度为20~40℃,时间为0.5~6.0h,反应后静置一段时间,结果,在单质银被还原出来的同时在其上包覆一层连续的含钨的溶胶薄层。

[0043] C) 分离和干燥

[0044] 分离还原沉淀反应得到的混合物悬浮体,例如,采用诸如板框压滤、离心或负压抽滤之类的过滤方法来分离,将分离得到的沉淀物进行干燥得到含钨的溶胶所包覆的银粉。

[0045] D) 热处理

[0046] 将获得的含钨的溶胶所包覆的银粉在还原性气氛下进行热处理,即焙烧,热处理温度为500~900℃,时间为1~12h,所述还原性气氛例如是氢气、含氢混合气或氨气,在还原性气氛下含钨的溶胶被还原为微纳米钨颗粒,从而得到表面包覆有微纳米钨颗粒组成的均匀连续的膜层的银粉。

[0047] E) 粉末冶金处理

[0048] 将经还原性气氛下热处理的包覆有微纳米钨颗粒组成的均匀连续的膜层的银粉进行压制、烧结等粉末冶金处理以将银-钨复合粉体制成银-钨电触头材料。

[0049] 本发明的方法生产过程简单、成本低,适于工业化生产;所制得的银-钨粉体达到微纳米级,银粉与钨颗粒膜层形成致密结合、均匀混合。

[0050] 下面结合具体实施例,进一步阐释本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

[0051] 实施例1

[0052] (1) 分别配制浓度为0.001wt% (重量计) 的钨酸钠溶液和1ppm 的硝酸银溶液,将钨酸钠溶液和硝酸银溶液按(以钨酸钠与硝酸银的质量比计) 0.06:1的比例均匀混合搅拌,例如,6kg钨酸钠溶液与 1000kg硝酸银溶液混合,随后滴加醋酸溶液,调节溶液的pH值为6.0;

[0053] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入适量的抗坏血酸溶液,于20℃下搅拌反应6h,静置,分离,干燥,在纯氢气气氛下于800℃焙烧6h,制备得到银-钨复合粉体,再进行常规触点材料制备工序得到银钨电触头材料。

[0054] 实施例2

[0055] (1) 分别配制浓度为10wt% 的钨酸钠溶液和1000ppm的硝酸银溶液,将钨酸钠溶液和硝酸银溶液按(以钨酸钠与硝酸银的质量比计) 2.66:1的比例均匀混合搅拌,例如,26.6g钨酸钠溶液与1kg硝酸银溶液混合,随后滴加醋酸溶液,调节溶液的pH值为6.5;

[0056] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入适量的乙二胺溶液,于40℃下超声振荡反应30min,静置,分离,干燥,在纯氢气气氛下于900℃焙烧1h,制备得到银-钨复合粉体,再进行常规触点材料制备工序得到银钨电触头材料。

[0057] 实施例3

[0058] (1) 分别配制浓度为2wt% 的钨酸钠溶液和100ppm的硝酸银溶液,将钨酸钠溶液和硝酸银溶液按(以钨酸钠与硝酸银的质量比计) 0.32:1的比例均匀混合搅拌,例如,将16g钨酸钠溶液与10kg硝酸银溶液混合,随后滴加醋酸溶液,调节溶液的pH值为3.5;

[0059] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入适量的抗坏血酸溶液,于25℃下搅拌反应30min,静置,分离,干燥,在氨气气氛下于650℃焙烧 12h,制备得到银-钨复合粉体,再进行常规触点材料制备工序得到银钨电触头材料。

[0060] 将本实施例所得的银钨复合粉体分别进行SEM形貌分析和XRD 物相分析,图2示出了粉体样品的X射线衍射图,通过比对相应的 XRD软件数据库分析,可知找出代表银粉的三

个峰值衍射角以及相应的晶面,且样品含有物质钨相应晶面对应的衍射角,则可证明该纳米混合粉体中含有钨,此分析也比较符合ICP-MS质谱分析得到的结果。图3示出了粉体样品的SEM照片图,从照片中可以看出样品微观组织中,银粉分布均匀有集聚粘连现象,某些银粉颗粒表面可能有固体物质包覆,分析可以判断这些固体物质为钨。

[0061] 实施例4

[0062] (1) 分别配制浓度为5wt%的钨酸钠溶液和500ppm的硝酸银溶液,将钨酸钠溶液和硝酸银溶液按(以钨酸钠与硝酸银的质量比计) 1.5:1的比例均匀混合搅拌,例如,将30g钨酸钠溶液与2kg硝酸银溶液混合,随后滴加醋酸溶液,调节溶液的pH值为5.0;

[0063] (2) 步骤(1)所得的溶液中加入适量的硼氢化钠溶液,于20℃下搅拌反应2h,静置,分离,干燥,在氢氩混合气氛下于500℃焙烧2h,制备得到银-钨复合粉体,再进行常规触点材料制备工序得到银钨电触头材料。

[0064] 实施例5

[0065] (1) 分别配制浓度为1wt%的钨酸钠溶液和100ppm的硝酸银溶液,将钨酸钠溶液和硝酸银溶液按(以钨酸钠与硝酸银的质量比计) 2.0:1的比例均匀混合搅拌,例如将200g钨酸钠溶液与10kg硝酸银溶液混合,随后滴加醋酸溶液,调节溶液的pH值为4.7;

[0066] (2) 向步骤(1)所得的溶液中加入适量的葡萄糖溶液,于30℃下搅拌反应30min,静置,分离,干燥,在纯氢气气氛下于900℃焙烧3h,制备得到银-钨复合粉体,再进行常规触点材料制备工序得到银钨电触头材料。

[0067] 图4是示出了根据本发明的一个实施例的银-钨电触头材料的制备装置,包括;

[0068] 混合反应装置1,用于将含银的前驱体溶液、钨酸钠溶液和酸混合,并且将还原剂加入所得到的混合溶液,以得到含钨的溶胶所包覆的银粉;以及

[0069] 热处理装置4,用于将所述银粉在还原性气氛下进行热处理,以制得银-钨电触头材料。

[0070] 在一个实施例中,如图5所示,所述制备装置还包括:

[0071] 分离装置2,用于分离混合反应装置1中反应得到的悬浮体,以及干燥装置3,用于干燥分离装置1中分离得到的沉淀物。

[0072] 在本发明的一个实施例中,如图6所示,在上述制备装置中,混合反应装置可以为混合槽10,例如,在槽内硝酸银溶液与钨酸钠溶液混合,随后加入醋酸调节pH,然后加入抗坏血酸进行还原沉淀反应,生成含单质银的混合物悬浮体,将混合物悬浮体倒入诸如板框压滤机 20(或负压抽滤机、离心过滤机)之类的过滤装置进行过滤,将过滤得到的银-含钨溶胶沉淀物放入诸如真空烘箱30之类的干燥装置中进行干燥,从而得到含钨溶胶包覆的银粉,最后将银粉放入诸如马弗炉 40(或隧道窑、网带炉、回转炉之类)的热处理装置中进行热处理(焙烧),最终制得银-钨电触头材料。此外,所述制备装置还包括压制装置和烧结装置,用于将经热处理的银-钨混合粉体压制和烧结以制成银-钨电接触材料。

[0073] 此外,还可以利用本发明的实施例的银-钨电触头材料的制备方法制得银-钨电触头材料。进一步地,利用本发明的实施例的银-钨电触头材料制得电触头。

[0074] 经出于示出和描述的目的给出了本发明的说明书,但是其并不意在是穷举的或者限制于所公开形式的发明。本领域技术人员可以想到很多修改和变体。

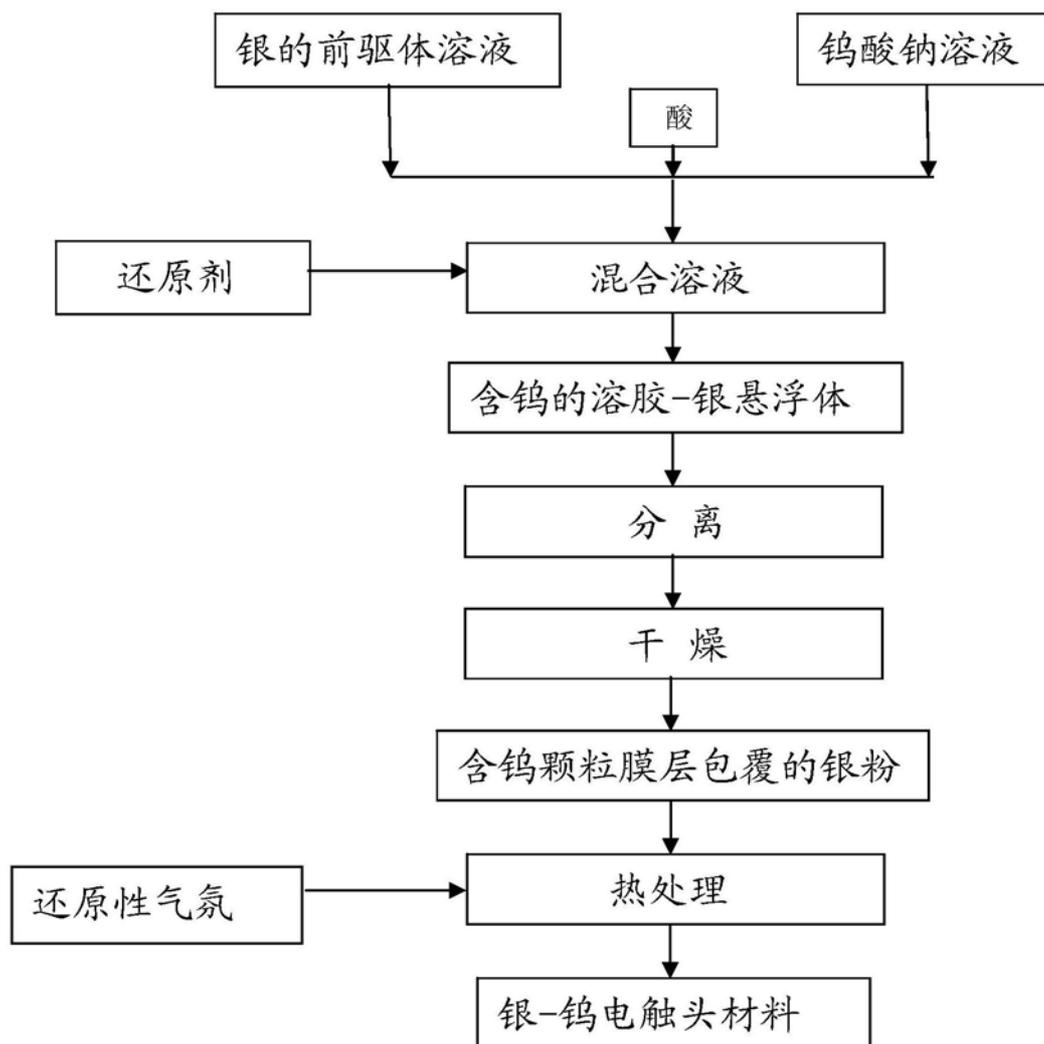


图1

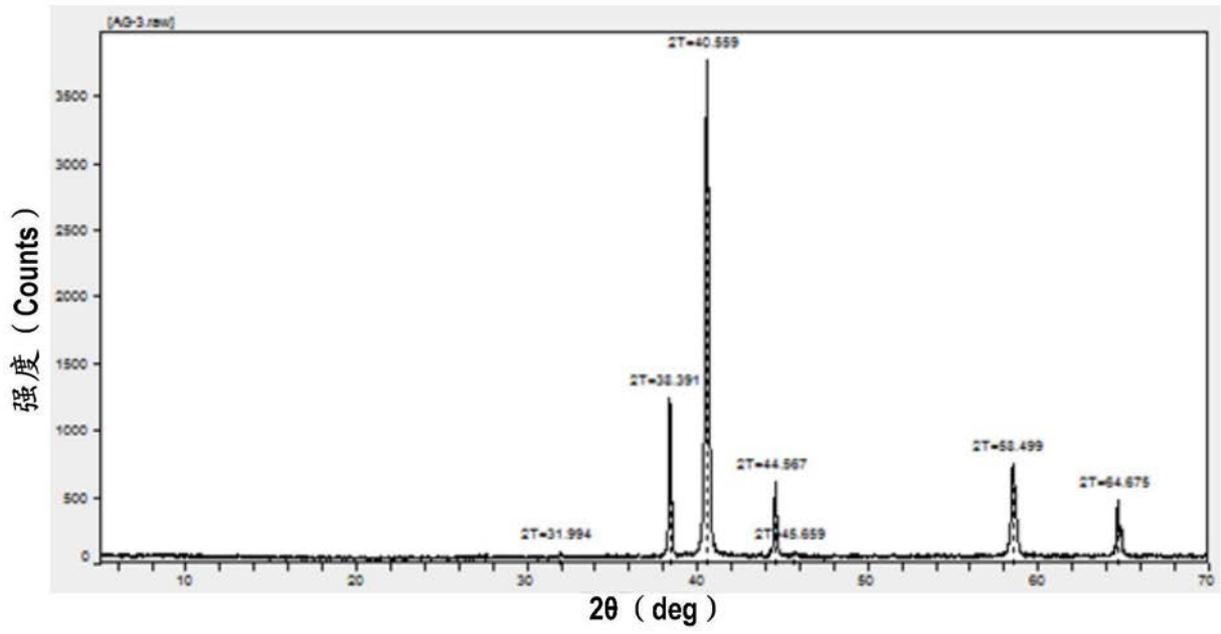


图2

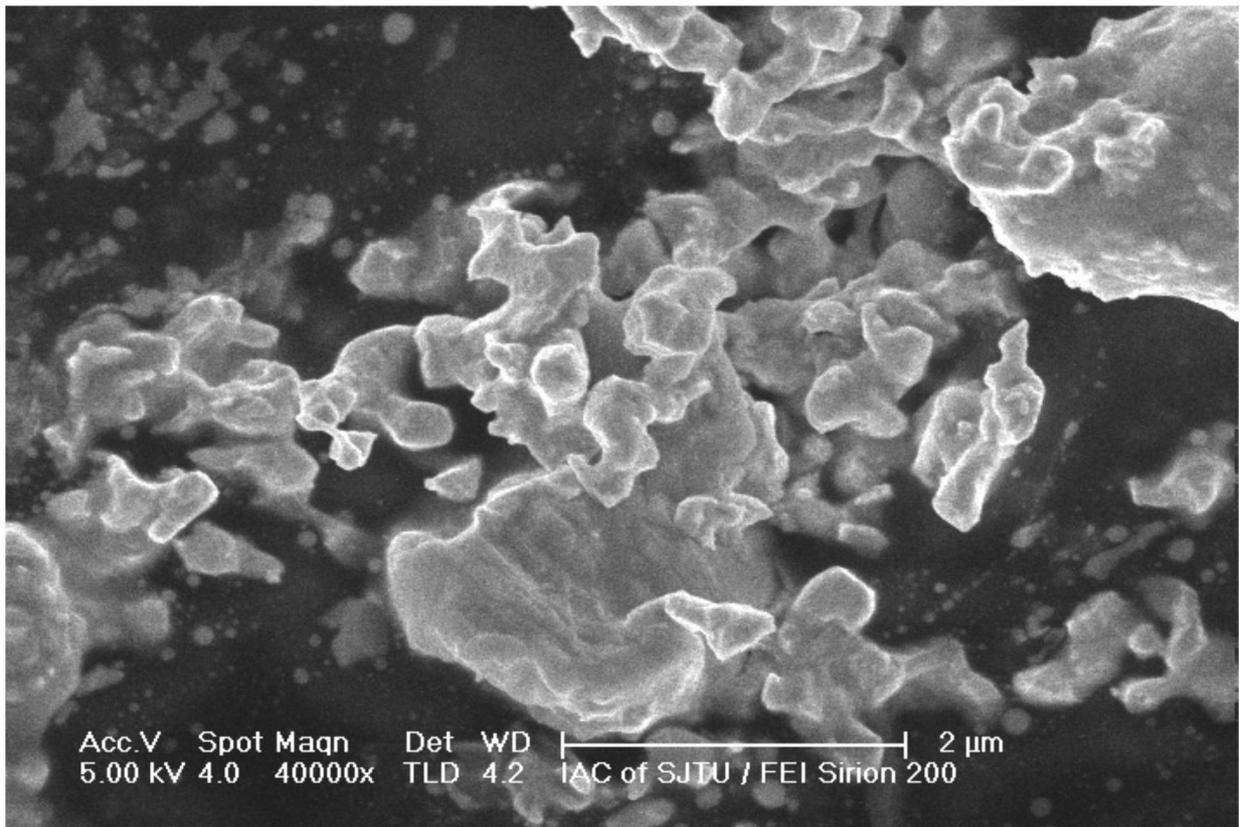


图3

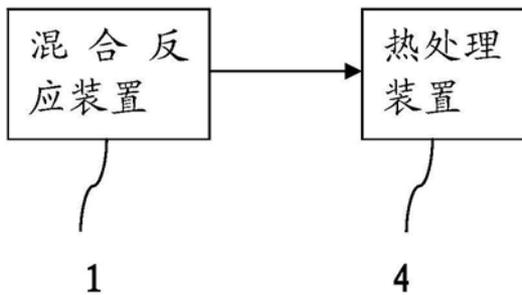


图4

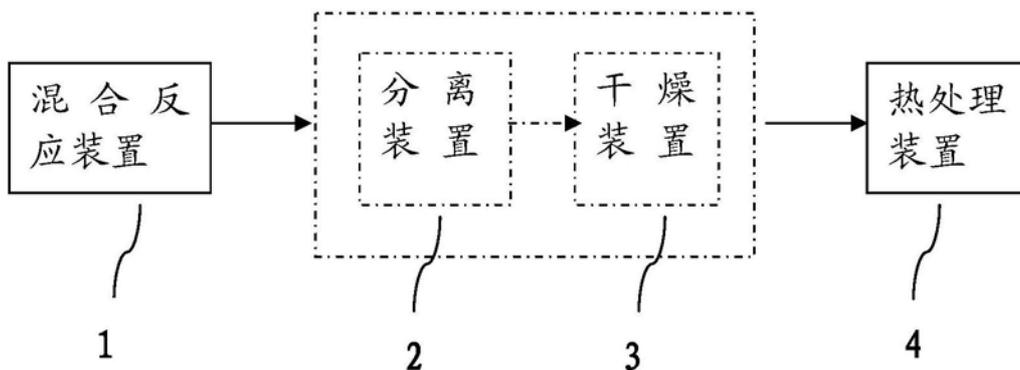


图5

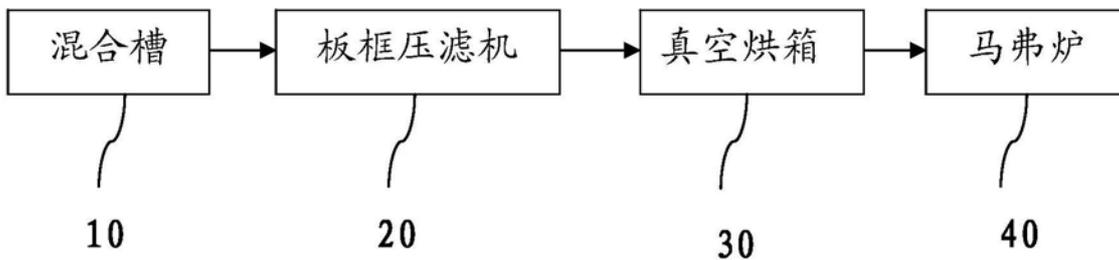


图6