

# Cu 改性 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ 电接触材料的内氧化制备及其电气性能

穆成法<sup>1,2</sup>, 沈涛<sup>1</sup>, 王开旭<sup>2</sup>, 陈晓统<sup>2</sup>, 周馨<sup>3</sup>, 李跃<sup>3</sup>, 杨辉<sup>1,3</sup>

(1. 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

(2. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

(3. 浙江大学温州研究院, 浙江 温州 325036)

**摘要:** 采用合金熔炼—内氧化法制备了系列 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  电接触材料样品。利用温升试验台和电寿命型式试验系统对 Cu 改性样品进行温升、电寿命性能评价, 利用离位 VR 3D 投影技术、XRD 与附带能谱的 SEM 等仪器对 Cu 改性样品的 3D 显微结构、物相组成、微观形貌及化学成分进行了表征, 并探究其电寿命服役能力失效机制。结果表明: 随着 Cu 掺杂量的增加, 改性样品的显微组织从短小的类晶须状氧化物向细长的类纤维状氧化物组织转变, 但当 Cu 掺杂质量分数高达 6.8% 时, 组织内部发生了“溶解-偏析”现象, 大量氧化物颗粒优先在晶界处发生偏聚。改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的温升随着 Cu 掺杂量的增加呈先下降而后上升的变化态势, 当铜掺杂量为 2.15% 时, 其温升平均值低至 76.558 K。系列 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  材料的电寿命服役能力顺序如下:  $\text{Cu}(2.15\%) > \text{Cu}(1.65\%) > \text{Cu}(1.1\%) > \text{Cu}(3.4\%) > \text{Cu}(4.0\%) > \text{Cu}(6.8\%)$ , 相应的电寿命失效模式为熔焊, 其主要原因在于电弧侵蚀过程中存在微裂纹、高比例 (Ag, Cu) 组织或 (Sn, Cu) 组织富集以及大面积喷溅等失效特征。

**关键词:** 铜掺杂;  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ ; 电接触材料; 内氧化; 电寿命服役能力

中图分类号: TM242

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0575-11

交流接触器、断路器等电子元器件作为新能源动力、智能家居中关键的开关设备, 承担着电能的传输、分配以及对开关设备起分断保护和控制等功能, 其性能的优劣直接关系到电网的稳定运行、安全可靠<sup>[1-2]</sup>。作为电子元器件的关键材料, 环保型  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料体系的制备技术及性能研究成为当前智能工业领域的热点。目前国内主要还是以  $\text{AgCdO}$  电接触材料为主, 但此材料在服役时, 由于镉蒸气的挥发和有毒, 对环境和人身体健康造成极大的危害, 因此环保型  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料替代  $\text{AgCdO}$  成为必然趋势。然而, 在真实工况服役环境中,  $\text{AgSnO}_2$  材料依然存在温升偏高、电寿命循环能力欠佳等问题亟待解决<sup>[3-4]</sup>。为了解决这些问题, 国内外研究人员开发了机械混粉法、合金内氧化法、反应合成法、粉末冶金法等制备技术, 其中应用最为广泛的制备技术主要为内氧化法和粉末冶金法。

相比于粉末冶金法而言, 内氧化法具有工艺简

单、成本费用低及电接触材料性能优良而在国内外被广泛采用。但是,  $\text{AgSn}$  合金在内氧化过程中存在一层致密的  $\text{SnO}_2$  膜, 阻碍氧化进程。对此, 德国、日本等国的学者们采用内氧化法研制出  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  电接触材料新体系<sup>[5-7]</sup>, 技术上已相对较为成熟。资料显示, 用于制造低熔合金的关键原料—铟 (In) 需求量常年维持在 1600 t 左右, 铟的价格或在 5000 元/kg 左右, 实际制造成本相对较高。为此, 相关文献则从制备技术、多组元改性、昂贵 In 元素替代等方面进行了报道。王松等<sup>[8]</sup>研究发现相比于粉末冶金法、合金粉末预氧化法而言, 加压内氧化法可制备出组织均匀性最佳、抗电弧侵蚀性能最优的  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  材料。蒋义斌等<sup>[9]</sup>综述了  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的内氧化法研究现状, 指出引入合适的微量元素实现贵金属用量和降低制造成本的未来发展态势。王景芹等<sup>[10]</sup>发现 Bi 元素能够促进  $\text{AgSn}$  合金的内氧化速度, 氧化态  $\text{AgSnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  材料组织较为致密。Wang 等<sup>[11]</sup>研究发

收稿日期: 2022-04-25

基金项目: 浙江省重点研发计划 (2017C01051); 浙江省自然科学基金 (LQ20E020008)

作者简介: 穆成法, 男, 1983 年生, 博士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, E-mail: muchengfa@wzsf.com

现 CuO 添加剂对 AgSnO<sub>2</sub> 触头材料中形成富 SnO<sub>2</sub> 层的影响是增强了 SnO<sub>2</sub> 颗粒在 Ag 熔池中的润湿性，抑制了 SnO<sub>2</sub> 颗粒上升到触头表面。杨天阳等<sup>[12]</sup>研究发现添加 CuO 改性剂可显著增强 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料的抗蠕变性能，有效改善其力学性能。进一步，郑晓华等<sup>[13]</sup>发现(CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合掺杂改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 电接触材料表现出最小的界面润湿角，拥有最佳的导电性能和导热性能。胡晨等<sup>[14]</sup>发现适量 SnO<sub>2</sub> 的引入能使 AgCuOIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub> 电触头材料组织中的孔隙尺寸缩小、其他缺陷明显减少，有效改善 AgCuOIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的显微组织均匀性。SnO<sub>2</sub> 质量分数为 1% 的材料具有最优的抗拉伸强度和延伸率。

由此可见，多组元改性金属氧化物增强银基电接触材料已是目前 AgMeO 发展的热点研究课题，对丰富替代 AgCdO 的 AgMeO 产品种类具有重要作用。多组元改性技术已成为改善 AgSnO<sub>2</sub> 材料性能的有效策略之一，而目前大部分的报道主要侧重于物理性能分析，但关于触点材料的电气性能主要在于电弧侵蚀模拟试验<sup>[15-18]</sup>。而关于真实工况的型式试验研究鲜有报道，仅在早期的文献 Leung<sup>[19]</sup>、Gengenbach<sup>[20]</sup>、Hauner<sup>[21]</sup>等有过研究。

因此，基于课题组前期的研究基础<sup>[22-23]</sup>，从部分替代昂贵 In 元素和提升电气性能等真实应用场景综合考量出发设计了一组 Cu 掺杂改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电接触材料<sup>[24]</sup>。基于内氧化热力学计算确立了 Cu 改性 AgSnIn 合金的内氧化工艺参数，利用温升试验台和电寿命型式试验系统对 Cu 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电接触材料进行温升、电寿命性能评价，采用离位 VR 3D 投影技术检测 Cu 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的电弧侵蚀前后 3D 显微动态演化过程，并初步探究其电寿命服役能力失效机制。

## 1 实 验

### 1.1 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 电接触材料的制备

以 Ag-Sn-In-xCu 合金为原料，采用中频熔炼铸造和内氧化法制备了 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 电接触材料。以纯 Ag (99.99%)、Sn (99.99%)、In 和 Cu (99.99%) 为原料 (见表 1)，在高纯 Ar 气氛下，采用中频熔炼和铸造技术制备了 Ag-Sn-In-xCu 合金 (x=1.1%~6.8%，质量分数) 铸锭，车削和热轧成厚度为 2.0 mm 的 Ag-Sn-In-xCu/Ag 带材，再进行冷轧、冲压内氧化和清洗，制备出 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 样品。样品为  $\Phi 10$  mm×1.5 mm 的圆片，最终作为电阻率测试使用；样品  $\Phi 5.5$  mm×1.3 mm，最终作为其它物理和电气性能测试使用。样品实测成分如表 1

表 1 AgSnInCu 合金样品成分实际含量

Table 1 Factual component content of AgSnInCu alloy samples ( $\omega/\%$ )

Sample No.	Ag	Sn	In	Cu
1#	90	5.9	3.0	1.1
2#	90.1	6.55	1.7	1.65
3#	89.8	4.85	3.2	2.15
4#	90.1	4.8	1.7	3.4
5#	89.8	3.1	3.1	4.0
6#	90.3	2.9	0	6.8

所示。金相样品制作：触点沿直径方向磨去约一半，然后镶样，依次经 180# 砂纸粗磨，1000# 砂纸、2000# 砂纸进行细磨，采用绒布+粒度 3.5  $\mu$ m 抛光液精细抛光，获得表面光洁的改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 电接触材料试样作为金相测试使用。

### 1.2 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 触点组件制备和样品装机

将尺寸为  $\Phi 5.5$  mm×1.3 mm 的触点样品进行焊接，焊接组件分为接触板和接触桥，焊接工艺采用电阻焊，焊料采用 Ag50CuZn。焊接所用铜件(接触板和接触桥)与正泰电器生产的 CJX2-32 组件(示意图如图 1 所示)的材质和尺寸一致。将焊接完毕后制得的组件样品进行清洗，并于正泰电器生产的 CJX2-32 型接触器进行组装，备用。

### 1.3 电寿命测试

将由 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 触点样品组装而成的 Chint CJX2-32 交流接触器安装至电寿命试验设备 (型号 STK-80E) 上进行电寿命循环服役能力型式试验，具体测试条件如表 2 所示。

### 1.4 温升效应测试

将由 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 触点样品组装而成的 Chint CJX2-32 交流接触器安装至温升测试系统中进行瞬态温度测试 (见图 2)。在执行无电流闭合操作

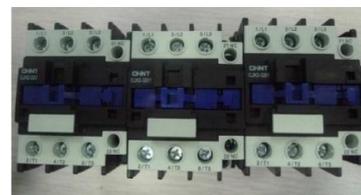


图 1 电寿命 AC-4 型式试验用交流接触器 CJX2-32

Fig.1 AC-4 electrical performance testing contactors (CJX2-32)

表 2 电寿命 AC-4 测试条件

Table 2 Testing conditions of AC-4

Voltage/V	Current/A	cos $\theta$	Duration/ms	Frequency/Hz
400 $\pm$ 0.05	192 $\pm$ 0.05	0.35 $\pm$ 0.05	50	1/12

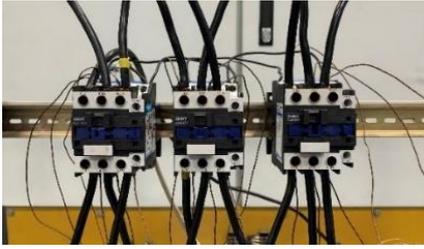


图 2 温升效应测试系统

Fig.2 Temperature rise testing system

后, 施加稳态电流(控制电路电压 220 V, 约定发热电流值  $I_{th}=50$  A)直到热平衡。在电流流动期间, 根据 IEC 60947-4-1, 所有样品对应的 6 个端子 (1/L1, 3/L2, 5/L3, 2/T1, 4/T2, 6/T3) 进行温升检测, 收集 1200 次循环后瞬态温度变化数据, 以便进一步分析。

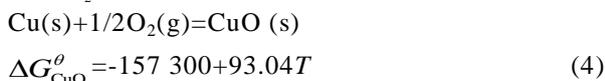
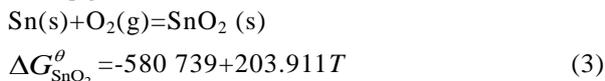
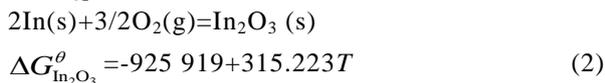
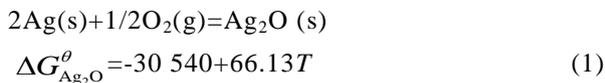
### 1.5 结构与性能表征

采用金相显微镜(OM, Axio Vert A1 ZEISS)观察 Cu 掺杂改性 AgSnIn 合金铸态及氧化态的金相组织; 利用附带能谱仪的扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU1510, Japan)分析样品的微观形貌及元素分布; 采用 X 射线衍射仪(XRD, Holland, PANalytical B.V.)表征样品的物相组成; 采用 HVS-1000 数字式显微维氏硬度计(HVS-1000B, 莱州华银测试仪器有限公司)进行表面维氏硬度测量, 测试载荷 2.942 N, 载荷停留时间 15 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AgSnInCu 合金内氧化热力学计算

从热力学角度看, AgSnInCu 合金的内氧化本质上是一种选择氧化行为, 包括基体 Ag 的非氧化和溶质元素 Sn、In 和 Cu 的氧化。相关氧化反应式及反应吉布斯自由能如下:



根据式 (1) ~ (4), 标准吉布斯自由能的氧势图 ( $\Delta G^\theta/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和温度 ( $T/\text{K}$ ) 如图 3a 所示。从图 3a 可以看出, 对于给定的氧化温度, Ag、In、Sn

和 Cu 的氧化反应的难易程度顺序为:  $\Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3}^\theta < \Delta G_{\text{SnO}_2}^\theta < \Delta G_{\text{CuO}}^\theta < \Delta G_{\text{Ag}_2\text{O}}^\theta$ ; 相应的氧化物稳定性顺序为:  $\text{In}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2 > \text{CuO} > \text{Ag}_2\text{O}$ 。因此, 通过控制条件, 可以氧化 In、Sn 和 Cu 元素, 但不能氧化 Ag。也就是说, Ag-Sn-In-Cu 合金体系在热力学上可以被内部氧化。

此外, 根据吉布斯自由能函数可知:

$$\Delta G=\Delta G^\theta+2.303RT \quad (5)$$

其中,  $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若  $\Delta G=0$ ,  $\log_{10}Q_p=-\Delta G^\theta/2.303RT$ , 针对公式 (1), 气体分压商:

$$Q_p=[(P_{\text{O}_2}/P^\theta)^{1/2} \cdot (P_{\text{Me}})^2]/P_{\text{MeO}}=(P_{\text{O}_2}/P^\theta)^{1/2} \quad (6)$$

其中,  $P^\theta=101\,325 \text{ Pa}$ ,

因此, 临界平衡氧分压 ( $P_{\text{O}_2}$ )-温度 ( $T$ ) 曲线关系

如下:

$$\log_{10}P_{\text{O}_2}^{\text{Ag}}=-3190/T+11.96 \quad (7)$$

同理可得,

$$\log_{10}P_{\text{O}_2}^{\text{In}}=-32238.7/T+18.65 \quad (8)$$

$$\log_{10}P_{\text{O}_2}^{\text{Sn}}=-30330/T+17.35 \quad (9)$$

$$\log_{10}P_{\text{O}_2}^{\text{Cu}}=-8215/T+4.86 \quad (10)$$

因此, 临界平衡氧分压 ( $P_{\text{O}_2}$ )-温度 ( $T$ ) 曲线如图

3b 所示。从图 3b 可以看出, 各元素的临界氧分压随氧化温度的升高而升高。在恒定氧化温度 ( $<1400 \text{ K}$ ) 条件下, 银、铟、锡和铜的氧化临界氧分压的大小顺序为:  $P_{\text{O}_2}^{\text{Ag}} > P_{\text{O}_2}^{\text{Cu}} > P_{\text{O}_2}^{\text{Sn}} > P_{\text{O}_2}^{\text{In}}$  其中,  $\text{In}_2\text{O}_3$  形成的

临界氧分压最低,  $\text{Ag}_2\text{O}$  形成的临界氧分压最高。 $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$  的临界氧分压非常接近。当外部氧分压在 Ag 和 Cu 的临界氧化分压之间时, 除 Ag 元素外, In、Sn 和 Cu 合金元素都会被氧化。本实验内氧化的实验条件为: 氧分压为 5 MPa, 氧化温度为 700 °C (973 K)。因此, 根据图 3 可知, AgSnInCu 合金的内氧化反应在实验条件下的热力学上是可行的。

### 2.2 AgSnInCu 合金形貌与物相表征

图 4 为不同 Cu 含量掺杂改性 AgSnIn 合金的 XRD 图谱。由图可知, 经不同 Cu 元素掺杂改性的 AgSnInCu 合金在物相上只检测到 Ag 相, 未检测到其他物相。这说明在改性 AgSnIn 合金制备过程中, Sn、In、Cu 元素均固溶到 Ag 的晶格内部。而且结合放大图 (4b) 可以发现, 对于掺杂量 1.1%~4.0% Cu 改性样品的衍射峰位均发生了不同程度的左移现象。根据布拉格定律:

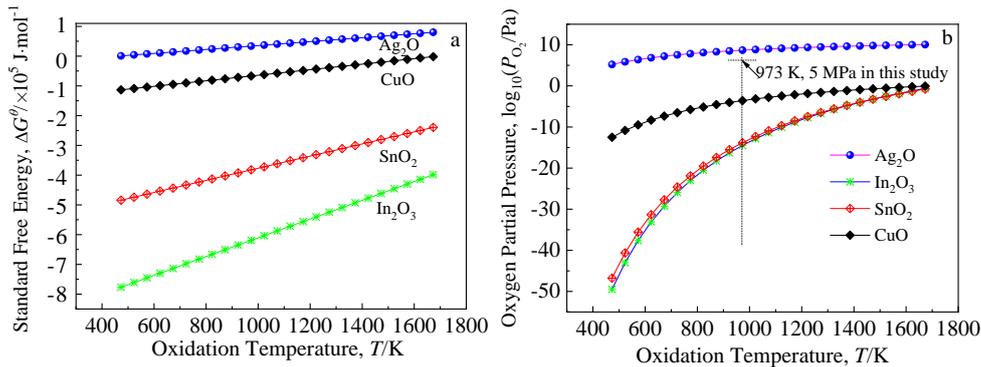


图 3 Ag、In、Sn 和 Cu 氧化反应  $\Delta G^\theta-T$  和  $P_{O_2}-T$  曲线

Fig.3  $\Delta G^\theta-T$  (a) and  $P_{O_2}-T$  (b) curves of Ag, In, Sn and Cu

$$2d\sin\theta=\lambda \quad (11)$$

其中,  $d$  为平行原子平面的间距,  $\lambda$  为入射波波长,  $\theta$  为入射光与晶面之夹角。

上述改性样品的衍射峰发生左移的原因主要在于 Ag 晶格中受到了间隙原子 Sn、In、Cu 原子的应力作用而发生了伸长的缘故(原子半径顺序如下:  $r_{Cu}(0.128 \text{ nm}) < r_{Ag}(0.144 \text{ nm}) < r_{Sn}(0.158 \text{ nm}) < r_{In}(0.166 \text{ nm})$ )。对于 Cu 掺杂量 6.8% 改性样品而言, 其对应的衍射峰位与纯 Ag 的衍射峰较为接近, 其原因在于该样品中只存在 Sn、Cu 原子, 且两者的原子半径与 Ag 的原子半径较为接近, 晶格畸变程度不大。

结合图 5 的金相组织照片可以观察到, Cu 掺杂量的增加对改性 AgSnIn 合金的组织影响显著。当 Cu 掺杂量  $\leq 1.65\%$ , 改性 AgSnIn 合金中出现了晶粒尺寸较大的多晶组织(见图 5a~5d)。当 Cu 掺杂量为 2.15% 时, 改性 AgSnIn 合金出现了细腻的显微组织, 且表面析出了离散分布的氧化物质点(图 5e,

5f)。当 Cu 掺杂量为 3.4% 和 4.0% 时, 改性 AgSnIn 合金内部的细小晶粒组织略有粗化现象, 晶界数量明显增多(见图 5g~5j)。但当 Cu 掺杂量为 6.8% 时, 改性 AgSnInCu 合金经腐蚀后无法获得相应的腐蚀金相组织, 故在此没有列出。

### 2.3 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 电接触材料的形貌与物相分析

图 6 和图 7 为不同含量 Cu 掺杂改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的金相组织照片。由图可知, 随着 Cu 掺杂量的增加, Cu 改性材料的显微组织出现了晶界数量增多的现象。由高倍金相照片观察发现, 当 Cu 掺杂量为 1.1% 时, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料表面出现了许多短小的类晶须状氧化物组织。当 Cu 掺杂量为 4.0% 时, 短小的类晶须状氧化物颗粒组织逐渐长大析出成细长的类纤维状氧化物组织, 晶界处未出现成分偏析现象。但当 Cu 掺杂量达至 6.8% 时, 细长的类纤维状氧化物组织发生了“溶解-偏析”现象, 大量氧化物组织优先在晶界处偏聚, 表面出现了较为粗糙的显微组织现象。

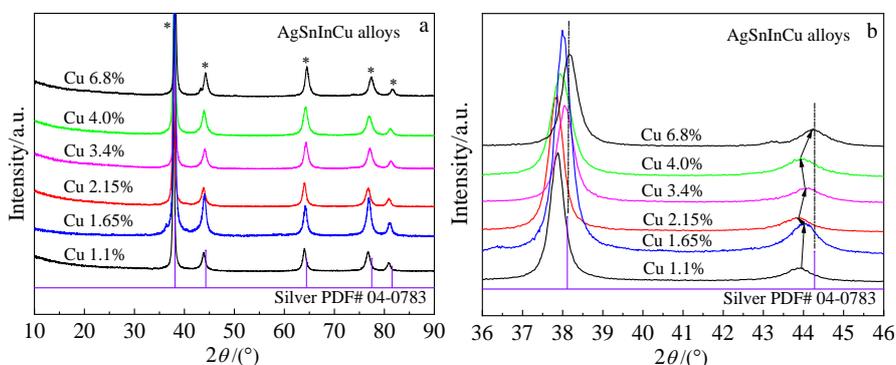


图 4 不同含量 Cu 掺杂改性 AgSnIn 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of AgSnIn alloys with different Cu doping contents

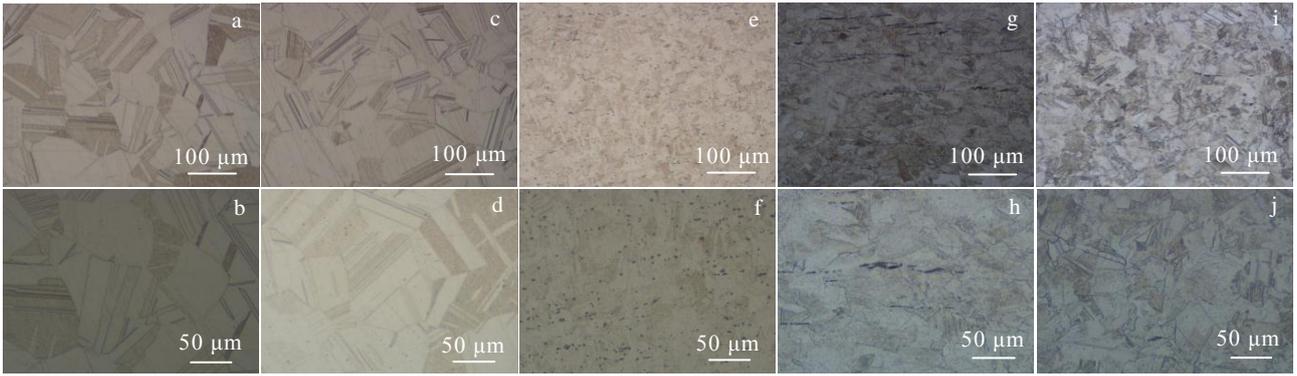


图 5 不同 Cu 掺杂改性  $\text{AgSnIn}$  合金的金相照片

Fig.5 OM images of  $\text{AgSnIn}$  alloys with different Cu doping contents: (a, b) 1.1%, (c, d) 1.65%, (e, f) 2.15%, (g, h) 3.4%, and (i, j) 4.0%

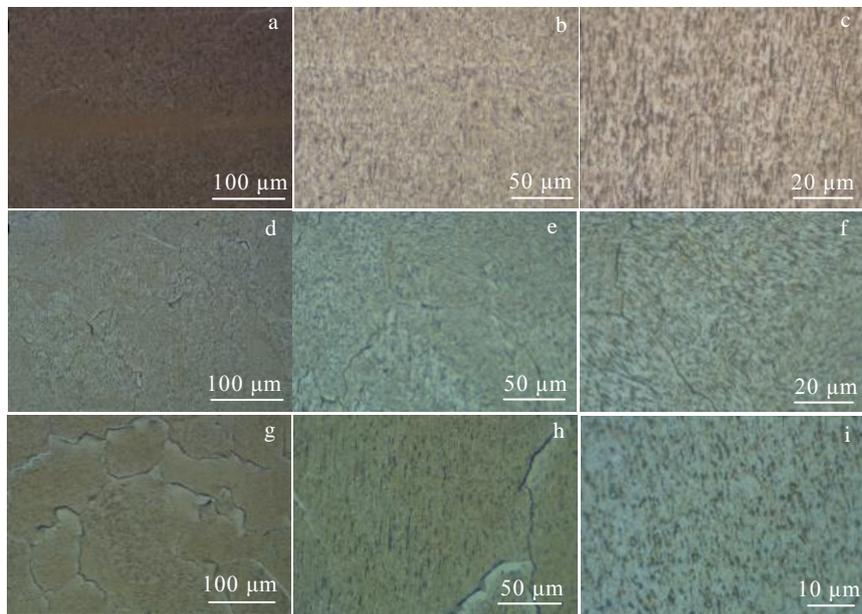


图 6 不同 Cu 掺杂改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的金相组织照片

Fig.6 OM images of  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contacts with different Cu doping contents: (a-c) 1.1%, (d-f) 1.65%, and (g-i) 2.15%

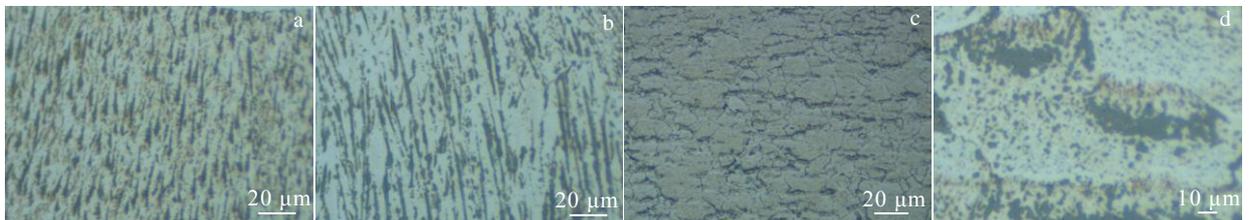


图 7 不同 Cu 掺杂改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的金相组织照片

Fig.7 OM images of  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contacts with different Cu doping contents: (a) 3.4%, (b) 4.0%, and (c, d) 6.8%

### 2.4 $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3\text{CuO}$ 电接触材料的物理性能

由表 3 中  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3\text{CuO}$  电接触材料的物理性能可知, 随着 Cu 元素掺杂量从 1.1% 增至 6.8%,  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3\text{CuO}$  样品的电阻率呈先下降而后略微上

升的变化趋势。当 Cu 元素掺杂量为 2.15% 时, 样品的电阻率降低至最小值  $2.21 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。Cu 改性的  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3\text{CuO}$  样品的硬度值随着 Cu 元素掺杂量的增加呈先略微上升而后下降的变化趋势, 至 Cu 掺

杂量为 2.15% 时, 样品的硬度(HV<sub>0.3</sub>)达至最佳值 1348.48 MPa, 这可能是由于在保持 In 添加量 3.2% 不变情况下, 适量 Cu 改性剂的加入有利于提高组织均匀化和氧化速率, 促进单个氧化物晶粒尺寸变大, 导致样品的电阻率呈低且稳定而硬度相对较高的变化趋势; 但过量 Cu 的引入会导致样品内部成分严重偏析、晶界处聚集沉淀, 劣化了表面组织结构, 造成样品的表面硬度下降、电阻率略微偏高。这一物理性能的劣化现象与前述中氧化物组织在晶界处发生偏聚、细长的类纤维状氧化物组织溶解消失, 表面显微组织粗糙化特征相一致。

## 2.5 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 电接触材料的电气性能

### 2.5.1 温升特性

图 8 示出为循环 10 000 次后不同 Cu 掺杂量改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的瞬态温度变化曲线, 相应的温升测试条件: 控制电路电压 220 V, 电流 I<sub>th</sub> 为 50 A, 接线测试方法标准参照 IEC 60947-4-1。由于 Cu 掺杂量为 6.8% 的改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料已于循环 5066 次时即发生了熔焊而提升失效, 故对其温升变化不作测试分析。由图 8a~8e 可知, 随着 Cu 掺杂量从 1.1% 增至 3.4% 时, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的表面瞬态温度值经 1200 s 循环扫描后整体上呈相对平滑变化。但当 Cu 掺杂量增至 4.0%, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料出现了显著的大波动态势。因此, 结合图 8f 的温升数据可知, 随着 Cu 掺杂量的增

加, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的温升最小值、平均值和最高值均呈先下降而后上升的变化态势。尤其, 当铜掺杂量为 2.15% 时, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的最小值为 62.665 K、平均值为 76.558 K、最高值为 90.451 K。

### 2.5.2 电寿命性能

图 9 示出为不同 Cu 掺杂改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的电寿命循环次数柱状图, 相应的 AC-4 测试条件: 电压 400 V, 电流 196 A, 功率因子 0.35, 操作频率 300 次/h, 接通时间 0.05 s。由图 8 可知, 随着 Cu 掺杂量从 1.1% 增加至 4.8%, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的电寿命循环次数从 16 716 次先上升至峰值 27 945 次, 随后呈逐渐下滑变化趋势。且当 Cu 掺杂量高达 6.8% 时, 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的循环次数快速降低至 5066 次, 导致改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触

表 3 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO 电接触材料样品的物理性能

Table 3 Physical properties of AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CuO contact samples

Sample	Resistivity/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	Average hardness, HV <sub>0.3</sub> / $\times 9.8$ MPa
1#	3.28	119.2
2#	3.26	110.1
3#	3.21	137.6
4#	3.24	109.1
5#	3.25	110.5
6#	3.27	104.7

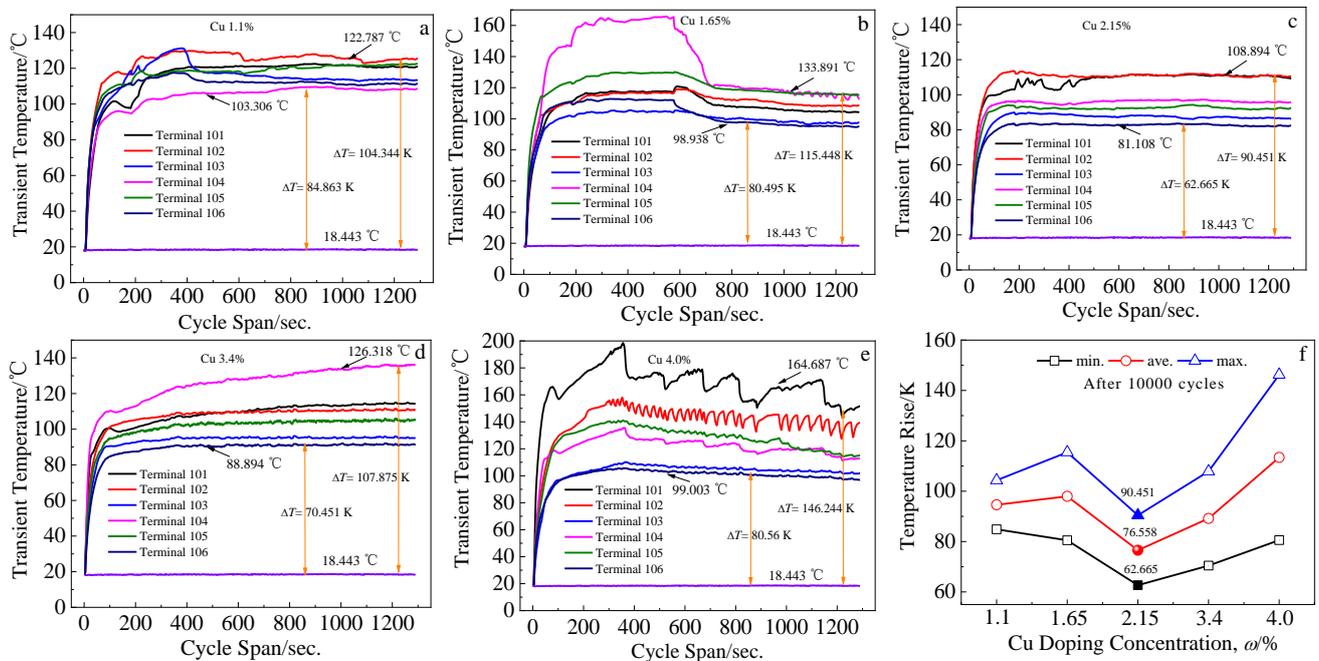


图 8 循环 10 000 次后不同 Cu 掺杂量改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的瞬态温度变化及温升变化曲线

Fig.8 Transient temperature (a-e) and temperature rise curves (f) of different Cu doped AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contacts after 10 000 cycles: (a) 1.1%, (b) 1.65%, (c) 2.15%, (d) 3.4%, and (e) 4.0%

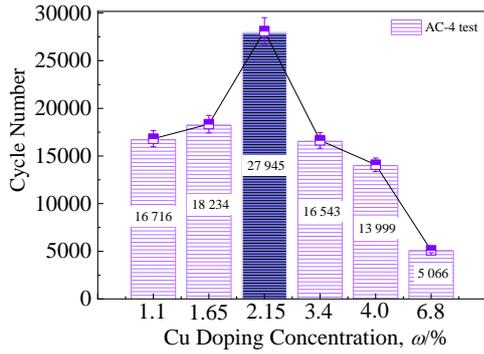


图 9 不同 Cu 掺杂改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的电寿命循环服役周期变化柱状图

Fig.9 Electric life cycle service cycle histogram of different Cu doped AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contacts

点材料的电寿命服役能力急剧恶化。相应的电寿命服役能力顺序如下: Cu (2.15%) > Cu (1.65%) > Cu (1.1%) > Cu (3.4%) > Cu (4.0%) > Cu (6.8%)。这主要归于高 Cu 含量的引入导致改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的微观组织出现了严重的粗化现象, 晶界位置出现了严重的成分偏聚, 微观组织的非均匀性较为明显, 表面的显微硬度亦出现最低点, 导致高 Cu 含量改性的 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料难以承受电弧热和力的交变作用, 促使其提前发生服役失效行为。

图 10 示出为不同 Cu 掺杂量改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料样品经历循环服役后的质量损失变化趋势。由图 10a 可知, 经不同电寿命循环次数试验后, 所有样品的动触点质量损失量明显高于静触点。当循环服役次数为 1000 次时, 随着 Cu 掺杂量从 1.1% 增加至 3.4%, 动触点的质量损失量从 -0.0143 g 增加至 0.0231 g。随着 Cu 掺杂量的不断增加, 动触点的质量损失量基本上呈缓慢下降的趋势 (见图 10a)。同理, 当循环服役次数为 2000 次时, Cu 掺杂改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品出现了相似的变化趋势 (见图 10b)。但是, 当循环服役次数为 10000 次时, 除了 Cu (6.8%) 改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品于循环 5066 次发生了熔焊行为, 循环服役试验终止, 提前寿命失效; 其他 5 款系列 Cu 改性 AgSnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的动触点和静触点的质量损失量, 随着 Cu 掺杂量的增加, 基本上呈上下平稳波动的态势 (见图 10c)。图 10d 为不同 Cu 掺杂改性 AgSnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品循环服役至寿命终点的质量损失量变化趋势。所有样品的寿命终点均发生了熔焊行为, 导致动静触点相互粘结, 无法回复弹开。结合图 9 的电寿命循环能力数据可知, Cu (2.15%) 改性 AgSnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的服役周期最长, 最迟发生熔焊行为, 相应的动、静触点的总质量损失量分别为 -2.4889 和 -0.8169 g。

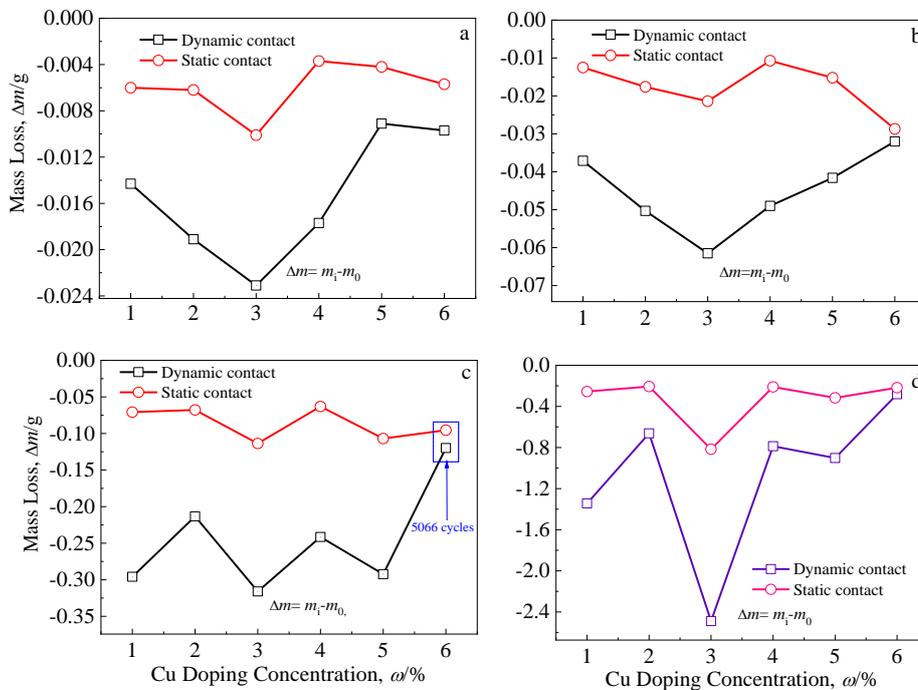


图 10 不同 Cu 掺杂量改性 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料经历循环服役后电弧侵蚀质量损失变化曲线

Fig.10 Mass loss curves of Cu doped AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contacts after arcing with different cycle numbers: (a) 1000, (b) 2000, (c) 10 000, and (d) failure

### 2.5.3 抗电弧侵蚀失效机制

#### (1) 表面电弧侵蚀 3D 轮廓分析

图 11 和图 12 为电寿命服役失效后 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  材料的静触点和动触点 3D 轮廓照片。由图 11 可知，随着 Cu 掺杂量的增加，改性样品的静触点表面平整度增加，尤其当 Cu 掺杂量高于 3.4% 时，改性样品表面的部分材料在电弧热和力的冲击作用下向边沿流出，导致原有结构坍塌。同理，相比于静触点而言，动触点的表面侵蚀特征更为严重（见图 12）。这一现象与前述中 Cu 掺杂改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的动触点具有更大的质量损失量相一致。当 Cu 掺杂量为 1.1%，Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  材料的整个动触点表面完全被侵蚀。而当 Cu 掺杂量高于 3.4% 时，Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$

材料的动触点表面亦出现了严重的外流现象，动触点的结构遭到严重破坏。这一表面侵蚀特征与前述图 9 中高铜掺杂量改性材料的电寿命服役能力下滑趋势相一致。

#### (2) 电寿命失效机制

经上述电寿命性能数据分析可知，Cu 掺杂改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的最终失效模式均为熔焊，但是 Cu 掺杂量对改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的电寿命循环服役能力不尽相同，这主要由 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  触点材料的显微组织与电弧侵蚀的微观特征决定。图 13 和图 14 为电弧侵蚀后 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  电接触材料的微观特征。由图 13 的静触点表面失效形貌可知，当 Cu 掺杂量为 1.1% 时，改性样品表面出现了高比例的 (Ag, Cu) 组织，且偏聚于表层（见

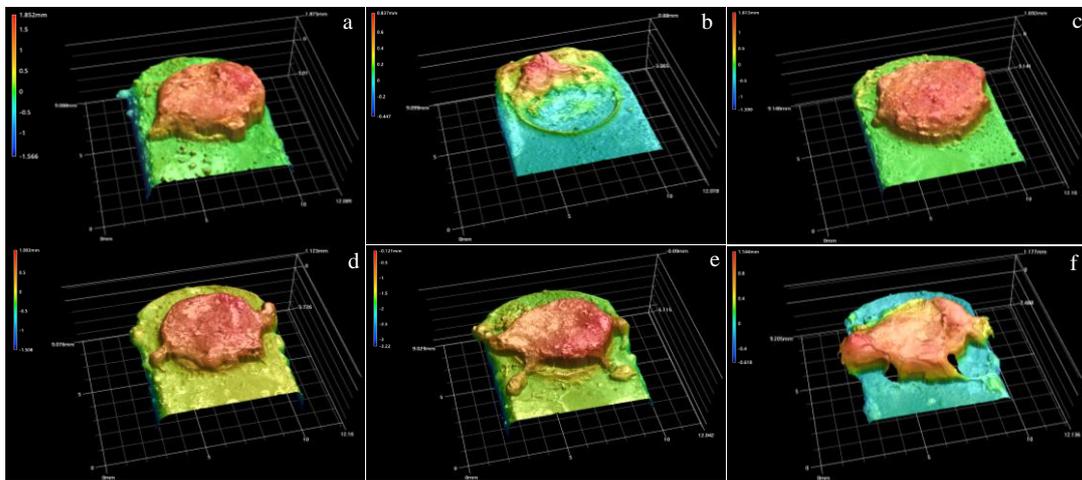


图 11 电弧侵蚀后不同含量 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  静触点 3D 轮廓照片

Fig.11 3D contour photos of static contacts of different Cu doped  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contacts after arcing: (a) 1.1%, (b) 1.65%, (c) 2.15%, (d) 3.4%, (e) 4.0%, and (f) 6.8%

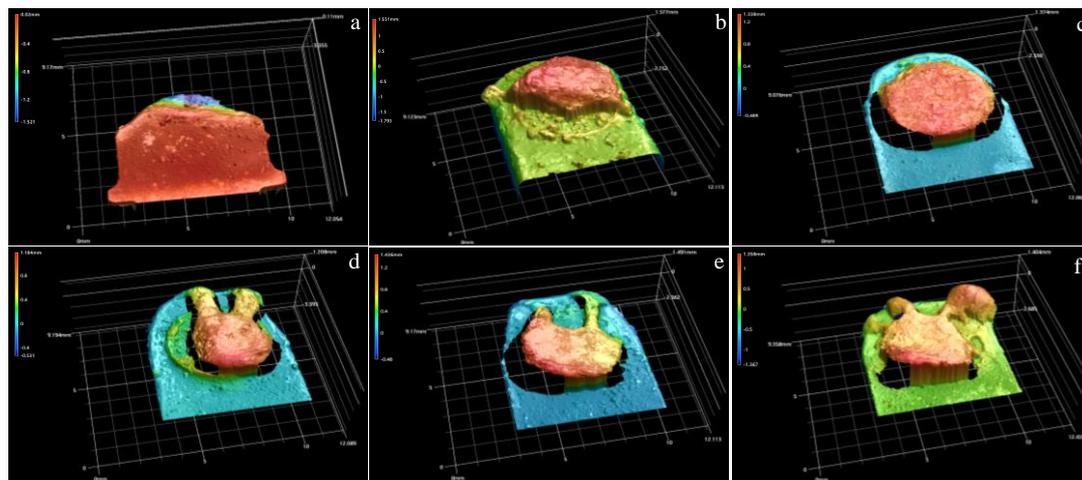


图 12 电弧侵蚀后不同含量 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  动触点 3D 轮廓照片

Fig.12 3D contour photos of dynamic contacts of different Cu doped  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contacts after arcing: (a) 1.1%, (b) 1.65%, (c) 2.15%, (d) 3.4%, (e) 4.0%, and (f) 6.8%

图 13a)。当 Cu 掺杂量为 1.65% 时, 改性样品表面出现了高比例的短针状 (Sn, Cu) 组织 (见图 13b)。当 Cu 掺杂量增至 2.15% 时, 改性样品表面观察到类似“小汗珠”的冷凝态 (Ag, Sn, In, Cu) 液滴 (见图 13c)。当 Cu 掺杂量为 3.4% 时, 改性样品出现明显的微裂纹 (见图 13d)。但当 Cu 掺杂量大于 4.0% 时, 改性样品出现大面积喷溅的侵蚀特征, 其主要组分由 Ag, Sn 与 Cu 构成。同理, 由图 14 的动触点侵蚀特征可知, 随着 Cu 掺杂量从 1.1% 增至 4.0%, 所有样品均存在微裂纹, 而当 Cu 掺杂量为 6.8% 时, 样品表面可观察到大面积喷溅特征。

由此可见, Cu 掺杂改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料发生电寿命服役能力失效的原因在于电弧侵蚀过程中存在微裂纹、高比例 (Ag, Cu) 组织或 (Sn, Cu) 组织富集以及大面积喷溅等失效特征。高比例 (Ag, Cu) 组织或 (Sn, Cu) 组织富集现象的出现, 解释了所有改性样品均以熔焊行为失效的原因所在; 大面积喷溅特征主要存在于 Cu 掺杂量大于 4.0% 的改性样品, 加剧了改性样品提前电寿命服役失效的进程。进一步分析可知, 之所以出现上述特有的失效特征, 其本质原因在于: (1) 当 Cu 掺杂量小于 2.15% 时, Cu 掺杂量的增加有助于细化改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料内部的显

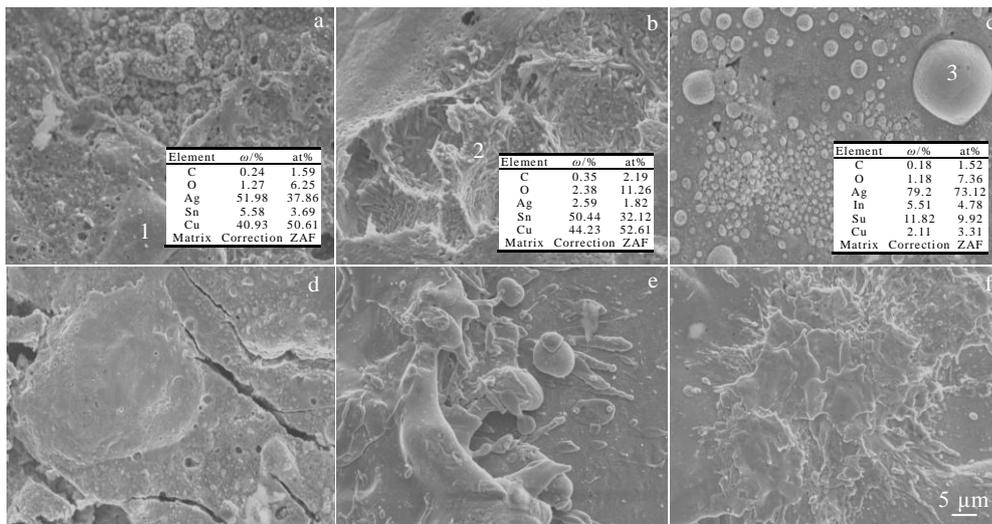


图 13 电弧侵蚀后不同含量 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  静触点 SEM 照片

Fig.13 SEM of static contacts of different Cu doped  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contacts after arcing: (a) 1.1%, (b) 1.65%, (c) 2.15%, (d) 3.4%, (e) 4.0%, and (f) 6.8%

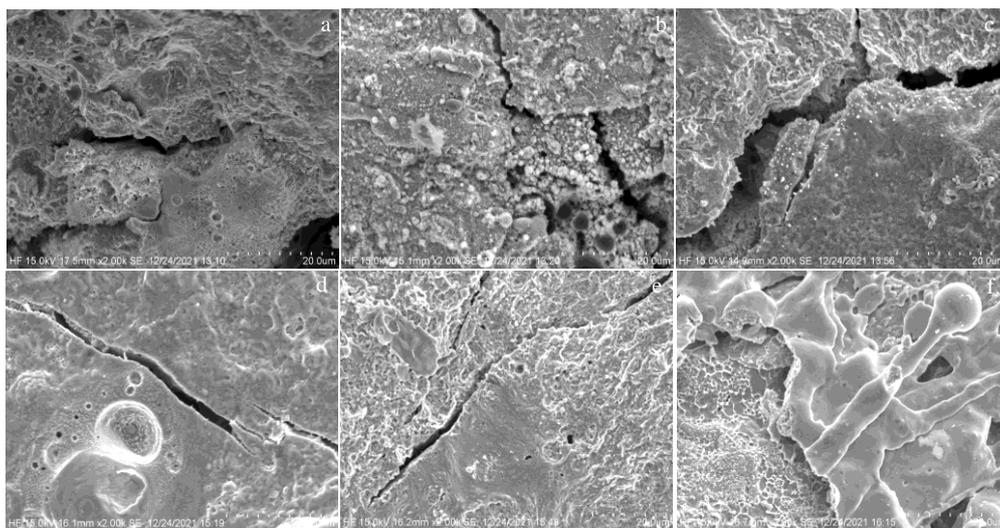


图 14 电弧侵蚀后不同含量 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  动触点 SEM 照片

Fig.14 SEM images of dynamic contacts of different Cu doped  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contacts after arcing: (a) 1.1%, (b) 1.65%, (c) 2.15%, (d) 3.4%, (e) 4.0%, and (f) 6.8%

微组织, 达到细晶强化的目的; 而当 Cu 掺杂量大于 2.15% 时, Cu 掺杂量的增加反而导致改性样品发生晶界偏析、组织粗化行为, 继而诱发性能劣化效应。

### 3 结论

1) 引入的 Cu 掺杂量起到部分替代 In 元素的作用, 降低了 In 的用量成本。

2) 随着 Cu 掺杂量的增加, 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料内部的显微组织从短小的类晶须状氧化物向细长的类纤维状氧化物组织转变, 但当 Cu 掺杂量高达 6.8% 时, 组织内部发生了“溶解-偏析”现象, 大量氧化物颗粒优先在晶界处偏聚, 显微组织粗化。

3) 随着 Cu 掺杂量的增加, 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的温升最小值、平均值和最高值均呈先下降而后上升的变化态势。尤其, 当铜掺杂量为 2.15% 时, 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的平均值为 76.558 K, Cu 掺杂改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料表现出最佳的综合性能。

4) 系列 Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料的电寿命失效模式为熔焊, 但电寿命服役能力各不相同。相应的电寿命服役能力顺序如下:  $\text{Cu}(2.15\%) > \text{Cu}(1.65\%) > \text{Cu}(1.1\%) > \text{Cu}(3.4\%) > \text{Cu}(4.0\%) > \text{Cu}(6.8\%)$ 。尤其, 当 Cu 掺杂量  $> 2.15\%$  时, Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料提前出现熔焊而服役失效。而且当 Cu 掺杂量超过 4.0% 时, Cu 改性  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  触点材料出现大面积喷溅失效行为。

#### 参考文献 References

- [1] Lin Zhijie, Fan Siyu, Liu Manmen *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 788: 163
- [2] Milenko Braunovic, Konchits Valeryv, Myshkin Nikolaik. *Electrical Contacts Fundamentals, Applications and Technology* [M]. Beijing: China Machine Press, 2010
- [3] Swingler J, Sumption A. *Rare Metals*[J], 2010, 29(3): 248
- [4] Mutzel Timo, Braumann Peter, Niederreuther Ralf. *55th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Vancouver: IEEE, 2009: 202
- [5] Schimmel G, Rettenmayr M, Kempf B *et al. Oxidation of Metals*[J], 2008, 70(1-2): 25
- [6] Kim Jong-kyu. *Metals and Materials International*[J], 2008, 14(4): 403
- [7] Verma A, Anantharaman Tr. *Bulletin of Materials Science* [J], 1991, 14(1): 1
- [8] Wang Song(王松), Zhang Jiming(张吉明), Liu Manmen(刘满门) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2015, 43(2): 45
- [9] Jiang Yibin(蒋义斌), Feng Pengfei(冯鹏飞), Huang Xinglong(黄兴隆) *et al. Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2017(2): 30
- [10] Wang Jingqin(王景芹), Zhu Yancai(朱艳彩), Wang Haitao(王海涛) *et al. Transactions of China Electrotechnical Society* (电工技术学报)[J], 2011, 26(1): 29
- [11] Wang Jun, Zhao Haidong, Wang Junbo *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 770: 920
- [12] Yang Tianyang(杨天阳), Ma Yuanyuan(马园园), Zhang Xiaolong(张小龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1441
- [13] Zheng Xiaohua(郑晓华), Wu Junchen(吴君臣), Wang Guicong(王贵葱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2494
- [14] Hu Chen(胡晨), Chen Li(陈力), Zhang Xiao(张晓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 66
- [15] Li Hangyu, Wang Xianhui, Liu Jituo *et al. Applied Physics A* [J], 2021, 127(6): 433
- [16] Wang Dandan, Tian Wubian, Ding Jianxiang *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 171: 108 633
- [17] Fu Chong(付翀), Jiang Fengyang(姜凤阳), Wang Junbo(王俊勃) *et al. Transactions of China Electrotechnical Society*(电工技术学报)[J], 2010, 25(5): 44
- [18] Ma Guanglei(马光磊), Zhang Lingjie(张玲洁), Wu Xinhe(吴新合) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1312
- [19] Leung C, Streicher E, Fitzgerald D *et al. Fifty-First IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Chicago: IEEE, 2005: 22
- [20] Gengenbach B, Mayer U, Michal R *et al. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*[J], 1985, 8(1): 58
- [21] Hauner F, Jeannot D, Mcneilly K *et al. Forty-Sixth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Chicago: IEEE, 2000: 225
- [22] Wu Xinhe(吴新合), Zhang Lingjie(张玲洁), Yang Hui(杨辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S2): 31
- [23] Zhang Lingjie(张玲洁), Shen Tao(沈涛), Shen Qianhong(申乾宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1664
- [24] Lu Lei, Shen Yongfeng, Chen Xianhua *et al. Science*[J], 2004, 304(5669): 422

## Electrical Performance of Cu Doped $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ Electrical Contacts Fabricated by Internal Oxidation

Mu Chengfa<sup>1,2</sup>, Shen Tao<sup>1</sup>, Wang Kaixu<sup>2</sup>, Chen Xiaotong<sup>2</sup>, Zhou Xin<sup>3</sup>, Li Yue<sup>3</sup>, Yang Hui<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloys Co., Ltd, Wenzhou 325603, China)

(3. Wenzhou Research Institute of Zhejiang University, Wenzhou 325036, China)

**Abstract:** A series of Cu modified  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  electrical contact materials were prepared by alloy melting—internal oxidation method. The temperature rise and electrical life testing system were used to evaluate the performance of Cu modified samples. The 3D microstructure, phase composition, micro morphology and chemical composition of Cu modified samples were characterized by ex-situ VR 3D projection technology, XRD and SEM/EDS, and the failure mechanism of electrical life endurance was explored. The results show that with the increases of Cu doping content, the microstructure of the modified samples changes from short whisker like oxide to slender fibrous like oxide. However, when the Cu doping content is as high as 6.8wt%, the phenomenon of "dissolution-segregation" occurs, and a large number of oxide particles preferentially segregate at the grain boundary. The temperature rise behavior of the modified  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  contact material decreases first and then increases with the increases of Cu doping content. When the Cu doping content is 2.15wt%, the average temperature rise is as low as 76.558 K. The order of electrical life service capability of series Cu modified  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$  materials is as follows: Cu(2.15%)>Cu(1.65%)>Cu(1.1%)>Cu(3.4%)>Cu(4.0%)>Cu(6.8%). The corresponding electrical life failure mode is fusion welding, which is mainly due to the failure characteristics such as microcracks, enrichment of high proportion (Ag, Cu) microstructure or (Sn, Cu) microstructure and large-area splashing in the process of arc erosion.

**Key words:** copper doping;  $\text{AgSnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ ; electrical contact materials; internal oxidation; electrical life endurance

---

Corresponding author: Shen Tao, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, E-mail: 11926037@zju.edu.cn