

# 多元复合改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的内氧化法制备与电气性能研究

沈涛<sup>1,3</sup>, 穆成法<sup>2</sup>, 曹旭丹<sup>1</sup>, 刘振武<sup>1</sup>, 李跃<sup>1,3</sup>, 陈林驰<sup>2</sup>, 陈晓<sup>2</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 325000)

(3. 浙江大学温州研究院, 浙江 温州 325036)

**摘要:** 为探究掺杂组元类型及含量对多元复合改性 Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的内氧化法制备工艺、微观结构、显微硬度、温升、电寿命等电气性能的影响规律, 采用中频熔炼-铸造工艺制备了改性 AgSnIn 合金, 通过内氧化法制备了多元复合改性 Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料。利用 AC-4 电寿命型式试验平台对触点材料进行温升、电寿命性能评价。结果表明, 改性 Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的内氧化工艺优选参数为 700 °C/5 MPa/48 h。相比于 Ni、Cu 或 Zn 二元改性而言, Ni-Cu-Zn 三元改性 AgSn 合金内部存在较大的微应变, 相应的改性 Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的显微硬度随着 In 元素含量的降低呈先上升后急剧下降。由 0.47%Ni、0.4%Cu、0.43%Zn 和 2.1%In (质量分数) 组成的改性 AgSnIn 合金可实现完全内氧化, 相应的改性 Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料表现为最佳的显微硬度 (1382.49 MPa)、最长服役寿命 (28989 次) 和合适的温升 (43.69 K), 这归因于显微结构中存在较大的微应变 ( $1.9 \times 10^{-4}$ ) 和起到强化效应的晶界组织。经分析发现, 在特定的 In 含量 2.1%~3.1% (质量分数), 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的电寿命循环周期与显微硬度大小之间呈正相关性, 这一结果将为 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的配方设计与电寿命性能预测提供新思路。

**关键词:** Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料; 内氧化; 微应变; 显微硬度; 电寿命

中图分类号: TM201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1632-10

银基触点材料是新能源动力汽车、工业电器等领域低压电器电连接的核心<sup>[1-3]</sup>, 应用范围广、需求量大。银基触点材料的导电性、温升特性、电寿命循环周期等综合性能直接关系到低压电器的运行可靠性。在银基触点材料体系中, Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料因其潜在优异的电接触性能和耐电弧侵蚀能力而一度成为本领域学者们的研究热点<sup>[4-7]</sup>。其中, Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料在服役过程中存在温升高、电寿命短等问题, 一旦失效, 会导致电力系统瘫痪、交通设施失控等重大安全事故, 经济和社会损失难以估量。

为此, 国内外相关学者已从制备技术、掺杂改性等角度出发开展了材料组分、结构改性及其电气性能相关研究<sup>[8-11]</sup>。在制备技术方面, Pandey 等<sup>[12]</sup>研究发现相比于粉末冶金, 内氧化法制得的 Ag/7.6SnO<sub>2</sub>-4.8In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料可获得组织均匀的显微结构, 拥有良好的电接触性能。王松等<sup>[13]</sup>发现相比于粉末冶金而言, 加压内氧化法制备的 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料组织均匀性最

佳, 显微硬度最大, 表现出最佳的耐电弧侵蚀性能。周晓龙等<sup>[14]</sup>发现合金内氧化法制得的 Ag/SnO<sub>2</sub>NiO 触点材料经电弧侵蚀后发生了以融桥方式进行的阳极转移现象, 触点材料的质量损失随 NiO 含量的增加而降低。由此可见, 内氧化法相比于粉末冶金法在显微硬度、抗电弧侵蚀能力等性能方面更有优势, 但是, 在 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料内氧化法制备过程中, 极易形成 SnO<sub>2</sub> 致密膜, 阻碍氧原子 [O] 向合金内部继续扩散, 导致内氧化行为不完全、出现非均匀组织, 反而劣化了触点材料的综合性能<sup>[15-17]</sup>。为弥补传统内氧化法存在的不足, 同时优化 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的综合性能, 微量组元掺杂改性已成为较为有效的研究策略之一。在国际上, Verma 等<sup>[18]</sup>通过对 Ag-6Sn-xIn 合金粉体进行预氧化结合粉末冶金法制备相应的触点材料, 发现 In 含量超过 3% (质量分数) 时导致组织中氧化物颗粒粗化, 劣化材料的电接触性能。在国外, 文献指出为了获得最佳的电接触性能, 触点材料中最优 In 元素

收稿日期: 2023-06-12

基金项目: 浙江大学科技创新合作专项 (2020ZD002)

作者简介: 沈涛, 男, 1988 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: 11926037@zju.edu.cn

的质量分数应在 2%~4% 的范围内。In 含量超过 4% (质量分数) 对抗焊合性能 (sticking resistance) 产生不利影响, 而 In 含量 < 2% (质量分数) 则不利于合金中 Sn 元素的完全内氧化, 发生贫氧化, 导致 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料性能欠佳<sup>[18]</sup>。而且, Verma 等<sup>[18]</sup>研究发现 In 质量分数超过 3% 时会导致 AgSn 合金组织中氧化物颗粒粗化, 使触点材料的电学性能出现轻微降低。由此可见, 关于 In 含量比例对 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的性能好坏, 尚未给出确切的相互影响关系。Dev 等<sup>[19]</sup>报道一款新型 Ag-1.25%Sn-1.75%Cu-3%Zn (质量分数) 合金, 经熔铸结合内氧化法制备的触点材料表现出高导电和高硬度性能。Kim 等<sup>[20]</sup>发现适量的碲 (Te, 0.5%) 和混合稀土 (misch metal, 0.3%) (质量分数) 对 Ag-Sn-In 合金内氧化组织均起到晶粒细化的作用, 但当 2 种元素的添加量高于 0.5% 时, 触点材料的显微硬度显著下降, 这归因于基体中出现了粗化晶粒和基体晶粒中聚集的氧化物大颗粒。在国内, 王海涛等<sup>[21]</sup>研制的 Ag/SnO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的平均温升与 Ag/CdO 相当, 质量损失仅为 Ag/CdO 的 2/3。杨丛涛等<sup>[22]</sup>发现 CuO 能明显改善 Ag 与 ZnO 之间的润湿性, 添加适量 CuO (≤5%) 能降低 AgZnO 在中小负载工况下的温升。结合蒋义斌等<sup>[23]</sup>关于 AgSnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的内氧化法研究现状分析可知, 于 AgSn 或 AgSnIn 合金中引入适量的掺杂改性组元可以实现降低贵金属 Ag 或昂贵 In 元素的用量成本, 并提升触点材料的综合性能。综上, 上述研究主要侧重于 Bi、Te、In、混合稀土、Ni、Cu、Zn 等改性组元对触点材料的部分性能影响, 而关于多组元配方类型及含量对触点材料的显微硬度、温升及电寿命等性能评价鲜有报道。

因此, 本研究在前期研究基础<sup>[7,24]</sup>上探究了改性组元类型及含量对多元复合改性 Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料的内氧化法制备工艺、微观结构、显微硬度、温升与电寿命性能的影响规律, 利用自由能函数理论计算 AgSn 基合金的内氧化热力学区位图, 采用内氧化法研制出系列多元复合改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料, 并按照国家标准 GB14048.4 利用 AC-4 电寿命型式试验平台对触点材料进行温升、电寿命性能评价, 探究了改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料显微硬度和电寿命性能之间的内在关系, 为 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的配方设计与电寿命性能预测提供新思路。

## 1 实 验

以纯 Ag (99.99%)、Sn (99.99%)、In (99.99%) 和改性组元 Me (Me=Ni、Cu、Zn 其中 2 种或 3 种组合) 为合金原料 (见表 1), 在高纯 Ar 气氛下, 采用中频

熔炼和铸造技术制备了 Me 改性 AgSnIn 合金铸锭, 车削和热轧成厚度为 2.0 mm 的 AgSnIn-xMe/Ag 带材, 再经冷轧、冲压、切割成圆片试样 (直径  $\Phi 5.5$  mm × 厚度 1.4 mm), 用于检测物理性能。将圆片试样进行内氧化工艺优化调控 (氧化温度 600~800 °C、氧分压 1 MPa 和氧化时间 48 h), 获得系列改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料 (见图 1)。

将上述制备的改性触点样品 ( $\Phi 5.5$  mm × 1.4 mm) 通过焊接方式获得相应的焊接组件, 即接触板和接触桥。焊接工艺采用电阻焊, 焊料采用 Ag50CuZn。焊接所用组件 (接触板和接触桥) 与正泰电器生产的 Chint CJX2-32 组件的材质和尺寸一致。所加工的组件样品进行清洗, 并组装于 CJX2-32 型接触器上进行性能测试。

利用电寿命型式试验设备 (STK-80E) 对由多元改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点样品组装而成的 Chint CJX2-32 交流接触器进行电寿命服役能力评价 (GB/T 14048.4), 具体测试条件见表 2。

利用温升测试系统对由多元改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 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。在执行无电流闭合操作后, 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, 根据国际电工委员会标准: IEC 60947-4-1, 对所有样品对应的第 1 个端子 (1/L1, Terminal101(C)) 进行瞬态温度数据采集。

采用金相显微镜 (OM, Axio Vert A1 ZEISS) 观察铸态合金及氧化态样品的金相组织; 采用附带能谱 (EDS) 仪的扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi SU1510, Japan) 检测样品的微观形貌及成分分布; 采用 X 射线

表 1 AgSnIn-xMe 合金成分实测值

Table 1 Composition of AgSnIn-xMe alloys ( $\omega/\%$ )

Material	Ag	Sn	In	Me content		
				Ni	Cu	Zn
S1	90.1	Bal.	3.0	0.62	0.49	-
S2	89.9	Bal.	3.1	-	0.49	0.52
S3	89.9	Bal.	3.2	0.47	-	0.44
S4	89.73	Bal.	3.1	0.5	0.467	0.5
S5	90.4	Bal.	2.1	0.47	0.4	0.43
S6	89.9	Bal.	1.0	0.47	0.41	0.49

表 2 电寿命型式试验测试条件

Table 2 Conditions of electrical endurance type testing

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

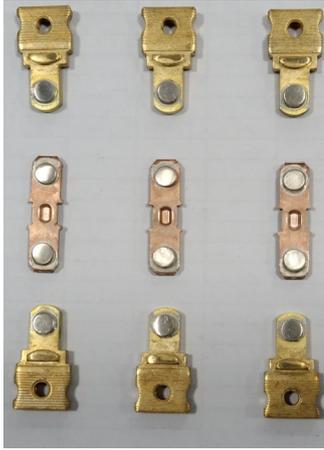


图 1 触点材料圆片试样

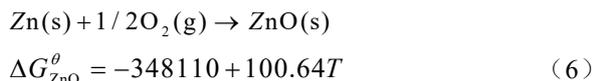
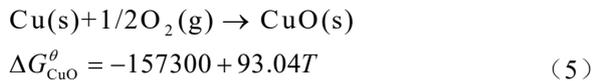
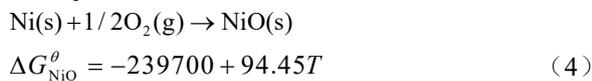
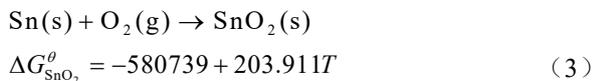
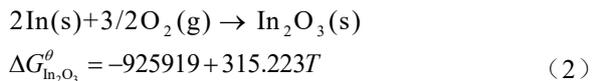
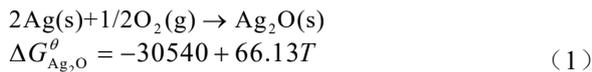
Fig.1 Electrical contact material disc samples and the assemblies

衍射仪 (XRD, Holland, PANalytical B.V.) 表征样品的物相组成; 采用 HVS-1000 数显显微维氏硬度计 (HVS-1000B, 莱州华银测试仪器有限公司) 测试表面显微硬度, 载荷力为 2.942 N, 加载时间为 15 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性 AgSn 基合金内氧化热力学计算

从热力学的角度来看, AgSn 基合金的内氧化本质上是一种选择性氧化行为, 主要包括基体 Ag 的不氧化和 Sn、In、Ni、Cu 和 Zn 等元素的氧化<sup>[25]</sup>。相关氧化反应式和反应吉布斯自由能如下:



根据式(1)~式(6), 计算出标准吉布斯自由能的势图(图2a)。以此判定对于给定的氧化温度下 Sn、In、Ni、Cu 和 Zn 等溶质元素的氧化反应的难易程度。通过控制条件, Sn、In、Ni、Cu 和 Zn 等溶质元素可以被氧化, 但 Ag 不会被氧化。即, AgSn 基合金体系在热力学中可以发生内氧化。

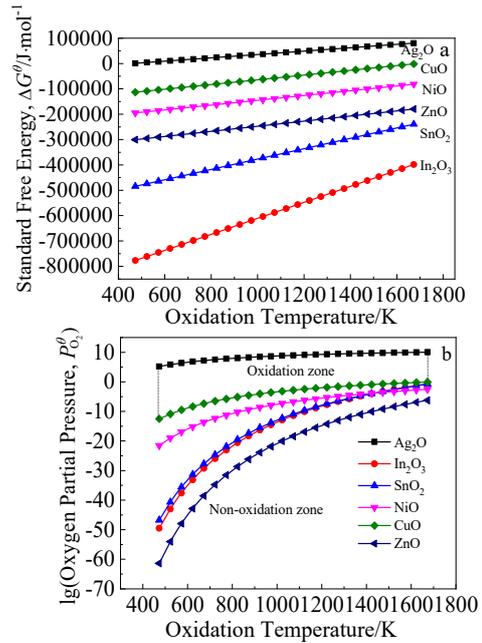


图 2 Ag, Sn, In, Ni, Cu 和 Zn 氧化反应  $\Delta G^\theta - T$  与  $P_{\text{O}_2}^\theta - T$  曲线  
Fig.2  $\Delta G^\theta - T$  (a) and  $P_{\text{O}_2}^\theta - T$  (b) curves for the oxidation reaction of Ag, Sn, In, Ni, Cu and Zn elements

另外, 根据吉布斯自由能函数<sup>[26]</sup>:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + 2.303RT \quad (7)$$

式中,  $R=8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$

如果  $\Delta G=0$ , 那么,

$$\lg Q_p = -\Delta G^\theta / 2.303RT \quad (8)$$

那么, 气体分压商:

$$Q_p = [(P_{\text{O}_2} / P^\theta)^{1/2} \cdot (P_{Me})^2] / P_{MeO} = (P_{\text{O}_2} / P^\theta)^{1/2} \quad (9)$$

式中,  $P^\theta = 101325 \text{ Pa}$ , 因此, 临界平衡氧分压-温度关系如下:

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

同理,

$$\lg P_{\text{O}_2}^{(\text{In})} = -32238.7 / T + 18.65 \quad (11)$$

$$\lg P_{\text{O}_2}^{(\text{Sn})} = -30330 / T + 17.35 \quad (12)$$

$$\lg P_{\text{O}_2}^{(\text{Ni})} = -12518 / T + 4.93 \quad (13)$$

$$\lg P_{\text{O}_2}^{(\text{Cu})} = -8215 / T + 4.86 \quad (14)$$

$$\lg P_{\text{O}_2}^{(\text{Zn})} = -36362 / T + 15.51 \quad (15)$$

由此绘制了临界平衡氧分压-温度曲线(图 2b)。以此获得 Ag、In、Sn、Cu、Ni 和 Zn 氧化的临界氧分压区间, 为后续内氧化工艺参数的优化提供理论指导。

### 2.2 改性 AgSn 合金组织与物相结构分析

图 3 为多元掺杂改性 AgSn 合金的 XRD 图谱。由图 3a 可知, 经多元掺杂改性后 AgSn 合金只检测到 Ag 相, 立方 (cubic) 晶系结构, 空间群为 Fm-3m(225),  $Z=4$ , 对应于 PDF#87-0717。所有样品于衍射角  $38.118^\circ$ 、 $44.304^\circ$ 、 $64.450^\circ$ 、 $77.407^\circ$  分别对应于晶面指数 (111)、

(200)、(220) 和 (311)。由图 3b 可知，在衍射角处于 38.118°附近，合金样品 S5 的衍射峰向左偏移程度最大；同理，由图 3c 可知，在衍射角处于 64.450°和 77.407°附近，所有合金样品的衍射峰向左偏移，而且合金样品 S5 的左移程度最大。这说明经 Ni、Cu、Zn 三元复合改性后，合金样品 S5 发生了严重的晶格畸变。

改性 AgSn 合金氧化前样品中衍射峰的宽化是样品中晶粒尺寸、微应变、仪器展宽等因素共同影响所致。通过 Debye-Scherer 方程（见公式(16)），XRD 峰中的晶粒尺寸(*D*)与半高宽(*β*)直接相关；

$$D = k\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{16}$$

式中，*k*、*λ*、*β*和*θ*分别是 Scherer 常数、XRD 记录中使用的辐射波长、半高宽，衍射峰位置。此外，晶粒

尺寸和微应变的函数关系可用“Williamson-Hall 曲线图”来确定<sup>[27-31]</sup>。在该图中，峰值的加宽表示为：

$$\beta = \beta_D + \beta_\epsilon \tag{17}$$

$$\beta_D = k\lambda / (D \cos \theta) \tag{18}$$

$$\beta_\epsilon = \epsilon \tan \theta \tag{19}$$

结合上述方程式 (17) ~式 (19)，得到最终表达式(20)：

$$\beta \cos \theta = k\lambda / D + \epsilon \sin \theta \tag{20}$$

由此绘制了相应的 Williamson-Hall 曲线，如图 4a~4f 所示。样品 S1~S6 的晶粒尺寸分别为 13.82、21.46、22.44、37.88、49.52 和 86.12 nm，相应的微应变分别为 4.44×10<sup>-3</sup>、6.32×10<sup>-3</sup>和 8.96×10<sup>-3</sup>、13.68×10<sup>-3</sup>、19.0×10<sup>-3</sup>、20.6×10<sup>-3</sup>（见表 3）。从结果

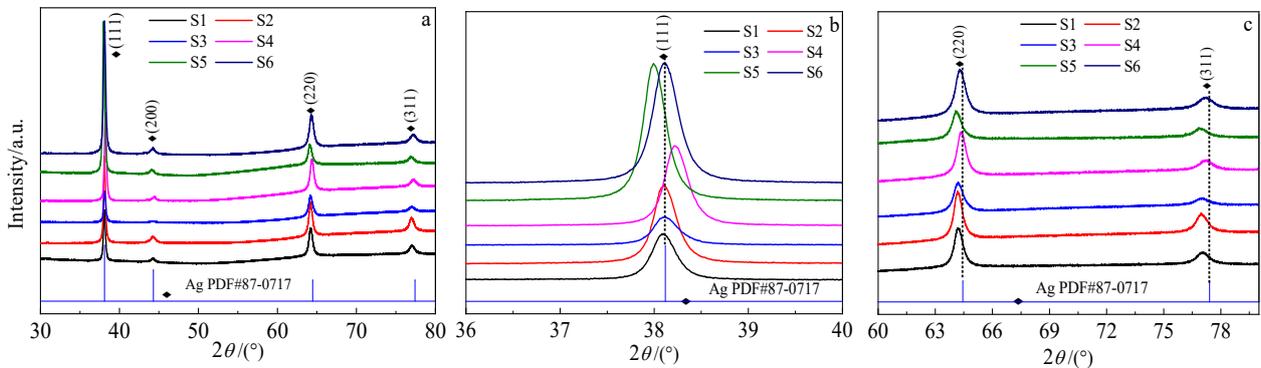


图 3 多元掺杂改性 AgSn 合金氧化前 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the modified AgSn alloys before oxidation: (a) full spectrum, (b) partial enlarged spectrum from 36° to 40°, and (c) partial enlarged spectrum from 60° to 80°

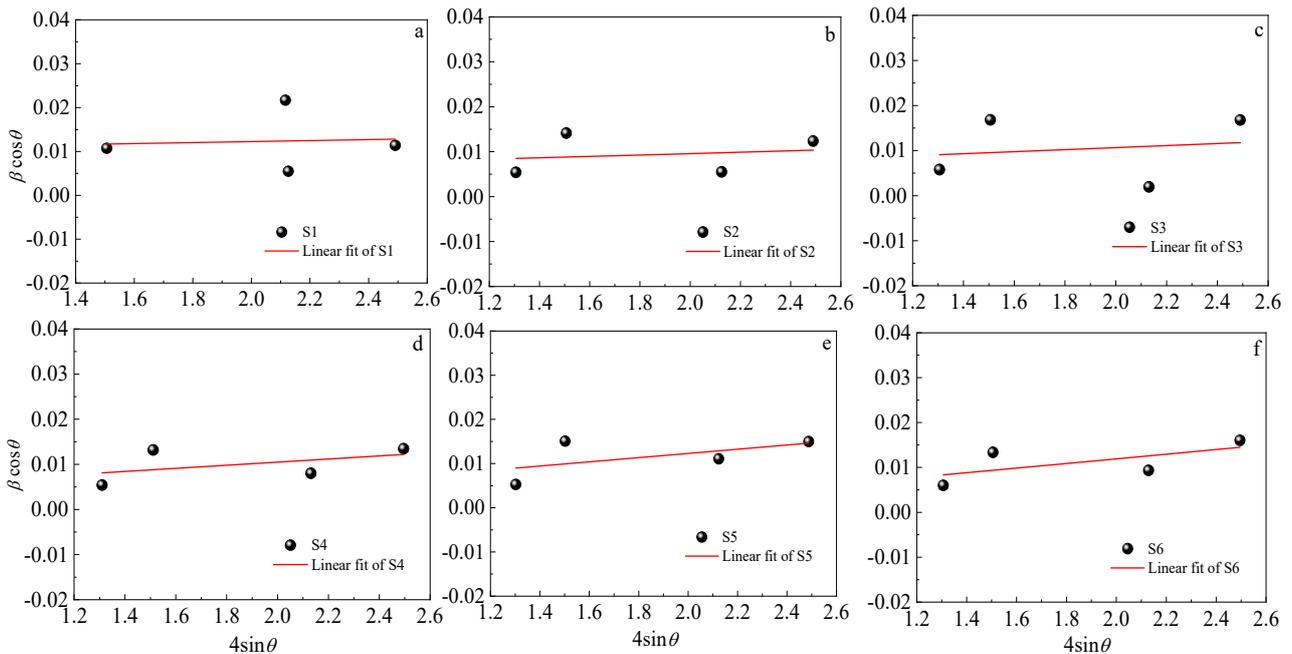


图 4 改性 AgSn 合金氧化前 Williamson-Hall 曲线

Fig.4 Williamson-Hall plots of the modified AgSn alloys before oxidation

表 3 改性 AgSn 合金氧化前晶粒尺寸和微应变

Table 3 Crystallite size and micro-strain for the modified AgSn alloys before oxidation

Sample	Crystallite size/nm	Micro-strain/ $\times 10^{-3}$
S1	13.82	4.44
S2	21.46	6.32
S3	22.44	8.96
S4	37.88	13.68
S5	49.52	19.0
S6	86.12	20.6

中发现, 相比于二元掺杂改性样品 (S1~S3), 三元掺杂改性样品 (S4~S6) 晶粒尺寸和微应变均呈上升趋势。可以发现, 相比于二元改性合金样品, 三元改性合金样品 S5 内部存在更大的微应变, 这一现象与前述样品 S5 衍射峰左移发生严重晶格畸变的结果相一致。此外, 与其他样品相比, 样品 S6 表现出更大的晶粒尺寸, 这可能归因于该配方体系中的 In 元素含量仅占 1% (质量分数), 未能起到晶粒细化的作用。

图 5 为多元掺杂改性 AgSn 合金氧化后 XRD 图谱, S1-i、S2-i、S3-i、S4-i、S5-i、S6-i 为多元掺杂改性后的样品。由图 5 可知, 改性 AgSn 合金氧化后,

除样品 S6-i 之外其他所有样品均检测到 Ag 相、SnO<sub>2</sub> 相, 样品 S6-i 检测到了新相 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>。在样品 S1-i~S5-i 中, 氧化物相 SnO<sub>2</sub>, 属于四方晶系(Tetragonal), 空间群为 P42/mnm(136), Z=2, 于衍射角 26.590°、38.990° 分别对应于晶面指数(110)和(111)。新相 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, 属于立方晶系, 空间群为 Fd-3m(227), Z=8, 于衍射角 17.745°、29.176°、35.935°、41.734°、51.730°、55.125°、60.496°分别对应于晶面指数(111)、(220)、(222)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)。除样品 S6-i 之外, 其余所有样品的晶面指数(111)、(200)、(220)和(311)均发生了右移现象(见放大图 5b 和图 5c)。图 6 为多元掺杂改性 AgSn 合金氧化后样品经 30% HNO<sub>3</sub> 溶液腐蚀后的 SEM 微观形貌。相比于其他样品而言, 样品 S1-i、S2-i 和 S3-i 表面存在大量的氧化物带区域, 样品 S6-i 表面无氧化物带, 但存在大量的氧化物颗粒聚集体<sup>[18,20]</sup>。

2.3 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料硬度性能表征

结合前述标准吉布斯自由能的氧势图(图 2a)和临界平衡氧分压-温度曲线(图 2b), 优选了内氧化温度优化参数为 600~800 °C, 氧分压和氧化时间分别固定为 5 MPa 和 48 h。据此, 开展了不同内氧化工艺参数下

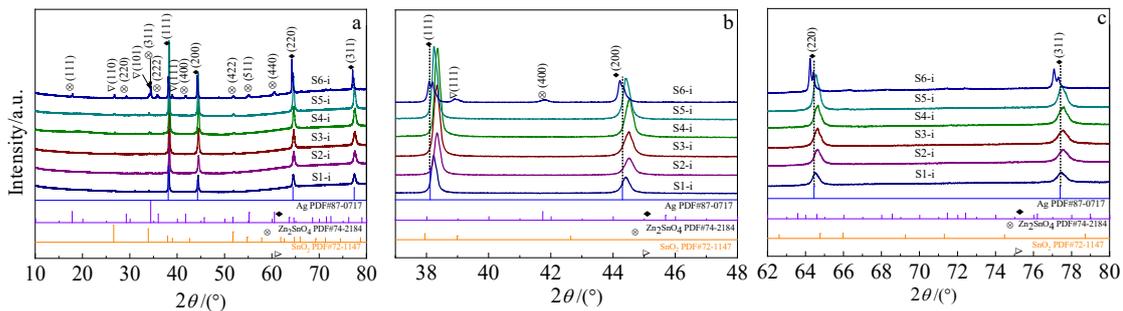


图 5 多元掺杂改性 AgSn 合金氧化后 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the modified AgSn alloys after oxidation: (a) full spectrum, (b) partial enlarged spectrum from 36° to 48°, and (c) partial enlarged spectrum from 62° to 80°

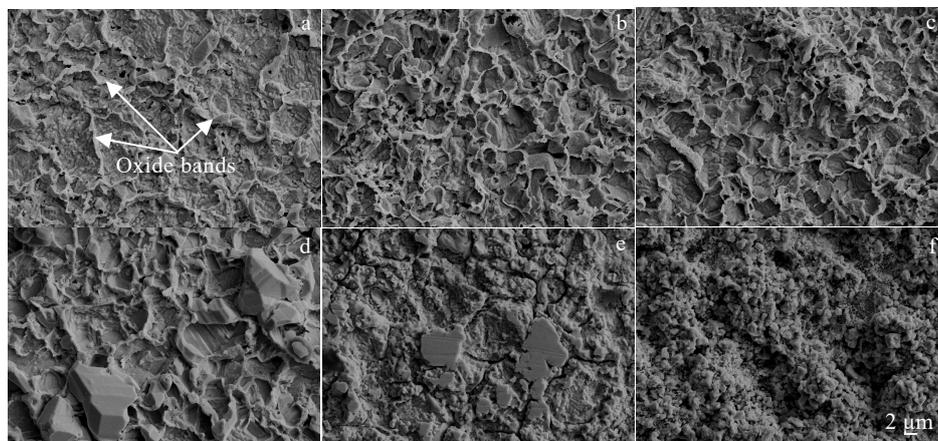


图 6 多元掺杂改性 AgSn 合金氧化后 SEM 微观形貌

Fig.6 SEM morphologies of the modified AgSn alloys after oxidation: (a) S1-i, (b) S2-i, (c) S3-i, (d) S4-i, (e) S5-i, and (f) S6-i

多元复合改性Ag/SnO<sub>2</sub>材料的物理性能变化曲线（见图7）。为分析改性Ag/SnO<sub>2</sub>材料的表面硬度均匀性，每个样品选择3个不同区域进行硬度测试。由图7a可知，二元掺杂样品S1-i、S2-i和S3-i测得的显微硬度在1274~1381.8 MPa范围内波动。三元掺杂样品S4-i和S5-i测得的显微硬度值在1264.2~1548.4 MPa范围内波动，其中样品S5-i的显微硬度值达到最大值（1546.44 MPa），但三元掺杂样品S6-i测得的显微硬度值急剧下滑至620.34 MPa。这主要归因于样品S6-i在氧化参数为600 °C/5.0 MPa/48 h条件时未发生有效内氧化，组织内部析出的沉淀相数量很少，难以起到沉淀析出强化的作用，导致该样品的显微硬度值偏低。由图7b可知，二元掺杂样品S1-i、S2-i和S3-i测得的显微硬度值在1176~1323 MPa范围内波动。三元掺杂样品S4-i和S5-i测得的显微硬度值在1176~1372 MPa范围内波动，其中

样品S5-i的显微硬度值达到最大值（1382.49 MPa），但三元掺杂样品S6-i测得的显微硬度值急剧下滑至588 MPa，这是由于同样出现了难以氧化行为，无法起到析出强化作用。

同理，由图7c可知，二元掺杂样品S1-i、S2-i和S3-i测得的显微硬度值在1016.26~1157.97 MPa范围内波动。三元掺杂样品S4-i和S5-i测得的显微硬度值在1141.41~1152.77 MPa 范围内波动，其中样品S5-i的显微硬度值达到最大值（1152.77 MPa），但三元掺杂样品S6-i测得的显微硬度值下滑至570.07 MPa。这主要归因于样品S6-i在氧化参数为800 °C/5.0 MPa/48 h条件时同样出现了氧化不完全，无法起到析出强化作用。

图8为改性Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料的显微组织金相照片。由图8可知，当氧化温度一定时，样品S2-i和S5-i均可实现有效内氧化，显微组织由大量的细小晶粒和

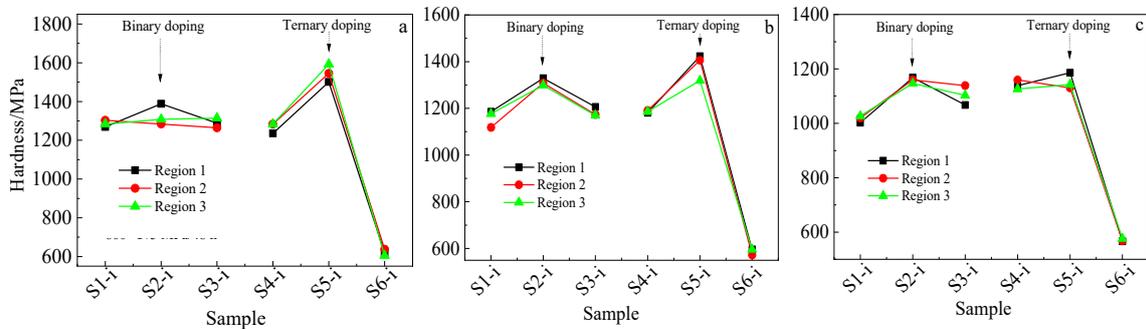


图 7 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料硬度曲线

Fig.7 Microhardness curves of the modified Ag/SnO<sub>2</sub> contacts: (a) 600 °C/5 MPa/48 h, (b) 700 °C/5 MPa/48 h, and (c) 800 °C/5 MPa/48 h

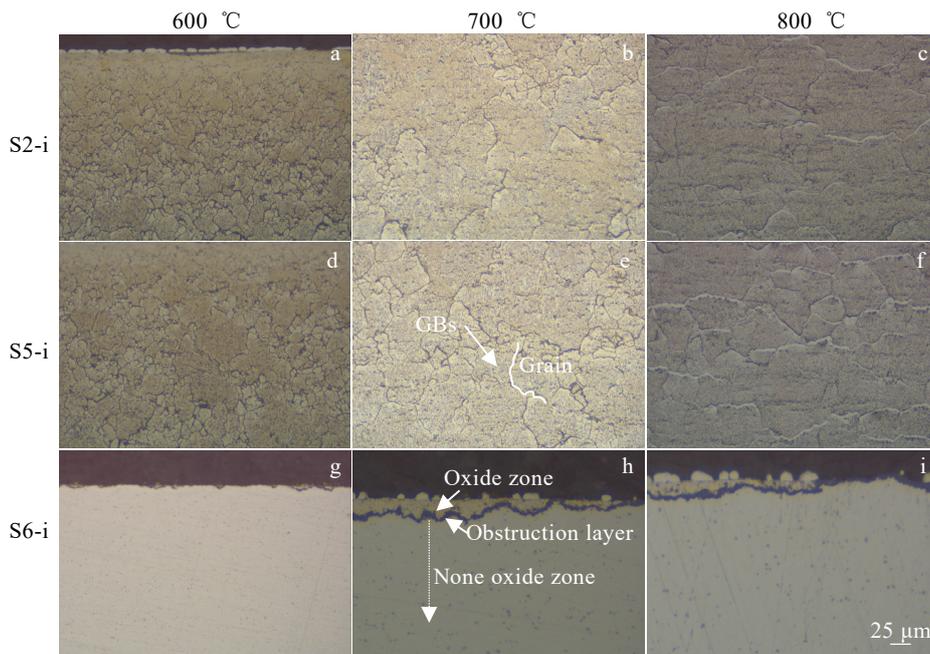


图 8 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料显微组织照片

Fig.8 OM images of the modified Ag/SnO<sub>2</sub> contacts

部分大晶粒组成，而且单个晶粒内分布着纤维状组织，晶粒之间的晶界区域存在高氧化物析出相。但是，样品 S6-i 均无法实现完成内氧化，这主要归因于该配方中铟元素的相对含量低至 1.0%（质量分数），难以起到有效打破氧化致密膜并推动氧[O]原子持续向内部扩散的正向作用。

当材料的配方组成一定时，随着氧化温度的升高，样品 S2-i 和 S5-i 内部的显微组织中细小晶粒长大合并形成大晶粒，发生了明显的晶粒粗化行为。而且，当氧化温度为 800 °C 时，样品金相组织的晶界处出现了白色的贫氧化物带（见图 8c、8f），这主要归因于较高的氧化温度提高整个体系的扩散能力，而且晶界处原子偏离平衡位置，具有较高的动能，相比于晶内原子而言具有更高的能量，导致了晶界处析出相氧化物颗粒向晶粒内部扩散速率高于晶粒内部颗粒向晶界外扩散速率，最终诱导晶界处出现贫氧化物带现象<sup>[11,13]</sup>。

综上所述可知，当氧化温度一定时，样品 S2-i 和样品 S5-i 的显微硬度值均表现为较大值。而当氧化温度升高至 800 °C 时，所有样品的显微硬度值均出现下降的变化趋势。这主要在于较高的氧化温度（800 °C）导致样品组织内部析出相发生了晶粒长大和颗粒粗化行为。实现快速有效内氧化并获得均匀显微组织、较佳显微硬度性能的优选内氧化参数为 700 °C/5 MPa/48 h，由此制得样品的表面显微硬度大小为：S5-i > S2-i > S1-i ≈ S3-i > S4-i > S6-i。由于本试验中样品 S6-i 无法实现完全氧化，且表面硬度远低于其他样品，故在后续触点材料的电气性能研究中不作分析。

## 2.4 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的电寿命性能评价

### 2.4.1 电寿命循环周期

按照国标检测要求（GB/T 14048.2-2010）对改性

Ag/SnO<sub>2</sub> 材料进行 AC-4 电寿命型式试验，直至电寿命循环服役失效为止，记录改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料的循环周期。图 9 为多元复合改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料的电寿命能力评价对比。5 款材料的电寿命循环服役周期各不相同，具体顺序如下：S5-i > S2-i > S1-i ≈ S3-i > S4-i。在二元掺杂体系中，相比于样品 S1-i 和 S3-i，由 0.49% Cu、0.52% Zn 和 3.1% In（质量分数）元素构成的样品 S2-i 的电寿命服役能力较佳（24938 次）；在三元掺杂体系中，相比于样品 S4-i，由 0.47% Ni、0.4% Cu、0.43% Zn 和 2.1% In（质量分数）元素构成的样品 S5-i 的电寿命服役能力最佳（28989 次）。这一结果与上述触点材料表面的显微硬度变化趋势呈一致（见图 7）。

### 2.4.2 温升特性

图 10a~10f 分别为改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料经电寿命试验后的温升特性变化曲线。图 10a~10e 为所有样品对应的第 1 个端子(1/L1, 即 Terminal 101(C))达到热平衡时测得的瞬态温度变化趋势（Terminal 120(C)为室温

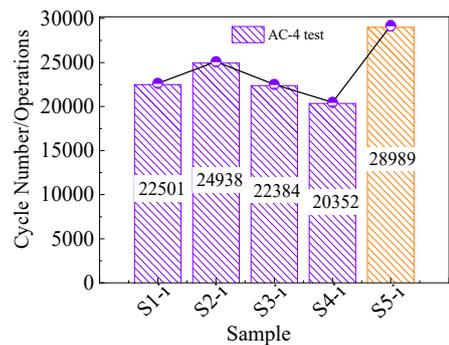


图 9 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料 AC-4 试验后电寿命循环周期  
Fig.9 Cycle number of the modified Ag/SnO<sub>2</sub> electrical contacts after AC-4 type testing

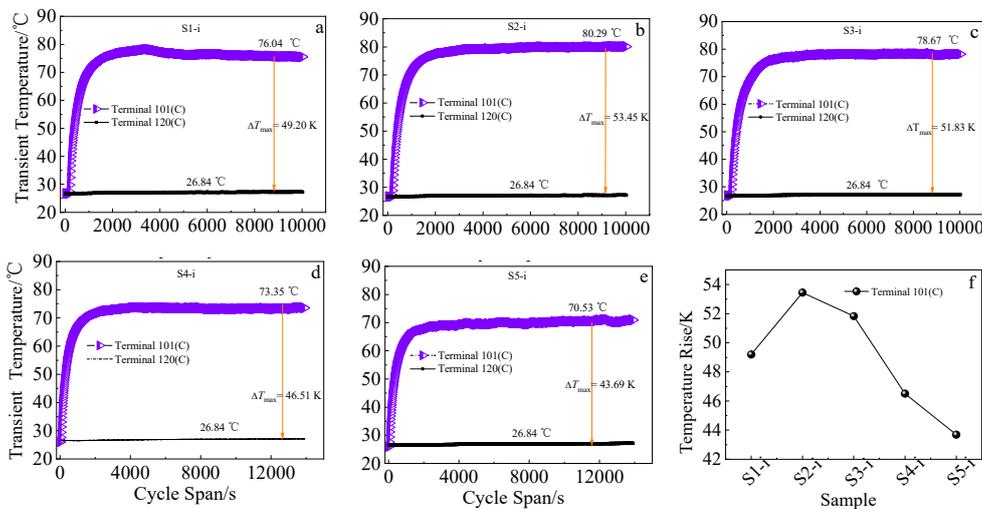


图 10 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的瞬态温度变化及其温升特性曲线

Fig.10 Transient temperature (a-e) and its temperature rise curves (f) of the modified Ag/SnO<sub>2</sub> contact materials

基准线)。可以发现,相比于二元改性样品(S1-i~S3-i),三元改性样品S4-i和S5-i表现为更低的温升。而且,三元改性样品S5-i测得的温升值低至43.69 K(见图10f)。这一结果说明了较低的温升有助于改善样品的电寿命性能,这一变化规律与前期报道的研究结论相似<sup>[24]</sup>。

#### 2.4.3 电弧侵蚀失效模式分析

为进一步解析多元复合改性Ag/SnO<sub>2</sub>材料的电寿命失效原因,重点探究了触点样品S5-i失效后的动触点和静触点的表面微观形貌和化学组分变化规律。一般而言,在电弧与银基触点材料的相互作用条件下,源自于电弧的能量传递至触点表面,引起表面加热、熔化及蒸发等侵蚀现象;而作用于触点表面或熔池内部的电弧力以熔滴损耗形式进一步劣化触点材料的耐电弧侵蚀能力<sup>[32-33]</sup>。图11为AC-4电寿命试验后改性Ag/SnO<sub>2</sub>材料(S5-i)微观形貌。由图11可知,样品S5-i表面观察到一些热裂纹、富银层、氧化物颗粒聚集区。经能谱分析可知,氧化物颗粒聚集区主要由43.39%Ag、12.88%In、35.91%Sn和6.45%Zn(质量分数)等元素构成,这说明在电弧侵蚀过程中部分银元素以银蒸汽的形成挥发损失掉。而位于富银层区域的Ag含量高达95.56%(质量分数)。这说明电弧侵蚀过程中熔融银与氧化物颗粒之间的浸润性较差,发生明显的相分离行为,发生了较为严重的熔融银液滴飞溅或蒸发等逃逸行为。

#### 2.5 In元素与Ni、Cu、Zn组元对Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料电气性能的影响

综上分析可知,样品S5表现为最优的综合电气性能,其中In含量为2.1%(质量分数)。在本次试验中In元素也是一个变量,且发现In含量对银基触点材料的综合电气性能是存在较大影响。对此,增设了前期的研究数据(对照组A<sup>[24]</sup>和对照组B<sup>[34]</sup>),以进一

步阐明In元素与Ni、Cu、Zn等组元对Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料综合电气性能影响的相互作用关系。

由表4可知,由质量分数为3.2%的In元素与Ni和Zn组合时所制得样品S3的电寿命低于样品S13;对应地,样品S3的硬度低于样品S13。由质量分数3.0%的In元素与Ni和Cu组合时所制得样品S1的电寿命高于样品S11;由质量分数为3.1%的In元素与Ni和Cu和Zn全组合时所制得样品S4的电寿命高于样品S15,对应的样品S4的硬度亦高于样品S15;由质量分数为2.1%的In元素与Ni和Cu和Zn全组合时所制得样品S5的电寿命均高于样品12和样品14;对应地,样品S5的硬度均高于样品12和样品14;由质量分数为1.0%的In元素与Ni和Cu和Zn全组合时所制得样品S5相比于其他样品表现为最小的硬度。这说明过低的In元素含量不利于提高触点材料的显微硬度。质量分数提高至3.654%的In元素与Ni元素组合时,样品S7~S10的电寿命性能,均高于S1~S5。

由此可见,当In含量为1.0%(质量分数)时,触点样品无法实现内氧化;当In含量高于1.0%时,无论二元组合或三元组合,均可实现内氧化。样品S1-S5相较于单一Cu改性Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触点材料而言,表现出更低的温升特性。在特定In含量条件下,触点样品的显微硬度大小和电寿命长短之间存在一定的正相关性。当1.0% < In含量 ≤ 3.1%,(Cu,In)组合的Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料的电寿命性能明显低于本研究二元或三元改性Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料。当3.1% < In含量 < 3.645%,(Ni,Zn,In)组合的Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料的电寿命性能(硬度)反而低于(Cu,In)组合的Ag/SnO<sub>2</sub>触点材料。

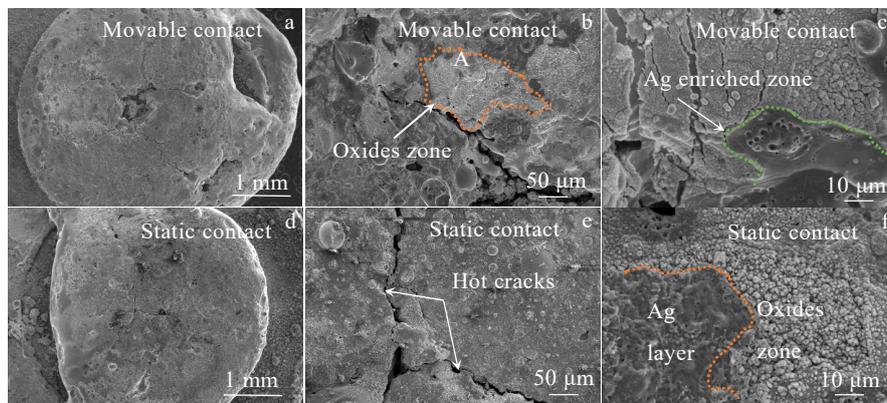


图11 AC-4电寿命试验后改性Ag/SnO<sub>2</sub>材料(S5-i)微观形貌

Fig.11 SEM morphologies of the modified Ag/SnO<sub>2</sub> contacts (S5-i) after AC-4 electrical life type testing: (a-c) movable contact and (d-f) static contact

表 4 AgSn 合金中 In 与 Ni、Cu、Zn 对 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料硬度与电气性能的影响

Table 4 Effect of In and Ni, Cu, Zn in AgSn alloys on the hardness and electrical properties of Ag/SnO<sub>2</sub> contact materials

Type	Material	Content, ω/%			Me content, ω/%			Cycles	Hardness/ MPa	Temp. rise/ K
		Ag	Sn	In	Ni	Cu	Zn			
This work	S1	90.1	Bal.	3.0	0.62	0.49	-	22501	1160.32	49.20
	S2	89.9	Bal.	3.1	-	0.49	0.52	24938	1311.893	53.45
	S3	89.9	Bal.	3.2	0.47	-	0.44	22384	1183.187	51.83
	S4	89.73	Bal.	3.1	0.5	0.467	0.5	20352	1185.8	46.51
	S5	90.4	Bal.	2.1	0.47	0.4	0.43	28989	1382.453	43.69
	S6	89.9	Bal.	1.0	0.47	0.41	0.49	-	588	-
Group A <sup>[24]</sup>	S7	90	Bal.	3.645	-	-	-	36033	1107.89	48.97
	S8	90	Bal.	3.645	0.15	-	-	47387	1088.045	-
	S9	90	Bal.	3.645	0.5	-	-	29661	1176.735	46.58
	S10	90	Bal.	3.645	1.5	-	-	29661	1360.485	53.59
Group B <sup>[34]</sup>	S11	90	Bal.	3.0	-	1.1	-	16716	1168.16	94.60
	S12	90.1	Bal.	1.7	-	1.65	-	18234	1078.98	97.97
	S13	89.8	Bal.	3.2	-	2.15	-	27945	1348.48	76.56
	S14	90.1	Bal.	1.7	-	3.4	-	16543	1069.18	89.16
	S15	89.8	Bal.	3.1	-	4.0	-	13999	1082.9	113.40

### 3 结 论

1) 改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的内氧化工艺优选参数为 700 °C/5 MPa/48 h。由 0.47%Ni, 0.4%Cu, 0.43%Zn 和 2.1%In(质量分数)元素(即 S5-i)组成的改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料表现为最佳的显微硬度(1382.49 MPa)、最长服役寿命(28989 次)和合适的温升(43.69 K), 这主要归因于其内部显微组织中存在较高的微应变(19×10<sup>-3</sup>)和起到晶界强化效应的大量晶界组织, 提高了触点材料的显微硬度, 延长了电寿命循环周期。

2) 在特定 In 含量条件下, 触点样品的显微硬度大小和电寿命长短之间存在一定的正相关性。在 In 含量一定范围内(2.1%~3.1%, 质量分数), 引入二元或三元的不同组合方式可以获得宽成分和性能可调的改性 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料, 为新型 Ag/SnO<sub>2</sub> 触点材料的配方设计及电寿命性能预测提供新思路。

#### 参考文献 References

[1] Li G J, Yang T Y, Ma Y Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817: 152710  
 [2] Shen T, Zhang J, Mu C F *et al. Journal of Materials Science & Engineering*[J], 2022, 40(6): 1062  
 [3] Li H Y, Wang X H, Fei Y *et al. Sensors and Actuators A: Physical* [J], 2021, 326: 112718  
 [4] Wang H T, Zhang M, Yang M L *et al. Materials Research*

*Express*[J], 2019, 6(1): 16558  
 [5] Li H Y, Wang X H, Liu Y F *et al. Vacuum*[J], 2017, 135: 55  
 [6] Wu C P, Yi D Q, Weng W *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2016, 26(1): 185  
 [7] Liu Yanfeng(刘彦峰), Wang Xianhui(王献辉), He Xuan(何旋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1164  
 [8] Kalkanli A, Güven Ş. *International Journal of Materials Research*[J], 2022, 113(6): 599  
 [9] Zhai G F, Bo K, Zhou X *et al. Transactions Of China Electrotechnical Society*[J], 2017, 32(22): 251  
 [10] Zhou X L, Chen L, Liu M M *et al. Science and Engineering of Composite Materials*[J], 2019, 26(1): 221  
 [11] Konrad C H, Fuhrmann L, Völkl R *et al. Corrosion Science* [J], 2012, 63: 187  
 [12] Pandey A, Verma P, Pandey O P. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*[J], 2008, 15(3): 236.  
 [13] 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  
 [14] Zhou Xiaolong(周晓龙), Xiong Aihu(熊爱虎), Liu Manmen (刘满门) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2885  
 [15] Brunčko M, Kneissl A C, Anžel I. *Practical Metallography* [J], 2007, 44(10): 464

- [16] Zhao J C, Li H M, Xie M *et al.* *Materials Today Communication*[J], 2024, 38: 108357
- [17] Schimmel G, Rettenmayr M, Kempf B *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2008, 70(1): 25
- [18] Verma A, Anantharaman T R. *Bulletin of Materials Science*[J], 1992, 27(20): 5623
- [19] Dev S C, Basak O, Mohanty O N. *Journal of Materials Science*[J], 1993, 28(24): 6540
- [20] Kim J K, Jang D J, Kwon G B *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2008, 14(4): 403
- [21] Wang Haitao (王海涛), Wang Jingqin(王景芹), Zhao Jingying(赵靖英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 158
- [22] Yang Congtao(杨丛涛), Shi Gang(石钢). *Electrical Engineering Materials*(电子工程材料)[J], 2008, 108(3): 3
- [23] Jiang Yibin(蒋义斌), Feng Pengfei(冯鹏飞), Huang Xinglong(黄兴隆) *et al.* *Electrical Engineering Materials* (电子工程材料)[J], 2017, 149(2): 30
- [24] Mu C F, Shen T, Yang H *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2022, 51(9): 4918
- [25] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Handbook of Practical Inorganic Thermodynamic Data*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 12
- [26] Wu C P, Yi D Q, Xu C H *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2008, 70(3): 121
- [27] Choudhary B L, Kumar U, Kumar S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 507: 166861
- [28] Dhayal V, Hashmi S Z, Kumar U *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(30): 14829
- [29] Khichar K K, Dangi S B, Dhayal V *et al.* *Polymer Composites* [J], 2020, 41(7): 2792
- [30] Kumar U, Upadhyay S, Alvi P. *Physica B: Condensed Matter* [J], 2021, 604: 412708
- [31] Lal G, Punia K, Dolia S N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 828: 154388
- [32] Biyik S, Aydin M. *Acta Physica Polonica A*[J], 2017, 131: 339
- [33] Swingler J, Sumption A. *Rare Metals* [J], 2010, 29(3): 248
- [34] Mu Chengfa(穆成法), Shen Tao(沈涛), Wang Kaixu(王开旭) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 52(2): 575

## Preparation and Electrical Life Performance of Multi-component Modified Ag/SnO<sub>2</sub> Electrical Contact Materials by Internal Oxidation Method

Shen Tao<sup>1,3</sup>, Mu Chengfa<sup>2</sup>, Cao Xudan<sup>1</sup>, Liu Zhenwu<sup>1</sup>, Li Yue<sup>1,3</sup>, Chen Linchi<sup>2</sup>, Chen Xiao<sup>2</sup>, Yang Hui<sup>1,3</sup>

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

(2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co., Ltd, Wenzhou 325000, China)

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

**Abstract:** In order to explore the impact of the type and content of the modified components on the preparation process, microstructure, microhardness, temperature rise and electrical life of the modified Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contact materials, the modified AgSnIn alloys were synthesized by medium-frequency smelting and casting process, and then the corresponding Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contact materials were prepared by internal oxidation method. The AC-4 electrical life type testing platform was used to evaluate the temperature rise and electrical life performance of the materials. The results show that the optimum parameters of internal oxidation process of the modified Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials are 700 °C/5 MPa/48 h. Compared with the binary modification of Ni, Cu or Zn, there exists larger micro-strain in the Ni-Cu-Zn ternary modified AgSnIn alloys, and the microhardness of the corresponding modified Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material increases first and then decreases sharply with indium content decreasing. The modified AgSnIn alloy, composed of 0.47wt%Ni, 0.4wt%Cu, 0.43wt%Zn and 2.1wt%In, could achieve complete internal oxidation. The corresponding modified Ag/SnO<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material presents the optimum microhardness (1382.49 MPa), the longest cycle number (28989 operations) and an appropriate temperature rise (43.69 K), which is attributed to some larger micro-strain ( $1.9 \times 10^{-4}$ ) and grain boundary structure with strengthening effect. The comparison analysis reveals a positive correlation has been established between the electric life cycle number and the microhardness of the modified Ag/SnO<sub>2</sub> material within In element content range from 2.1wt% to 3.1wt%, which provides a new idea for the formulation design and electric life performance prediction of the Ag/SnO<sub>2</sub> contact material.

**Key words:** Ag/SnO<sub>2</sub> electrical contact materials; internal oxidation; micro-strain; microhardness; electrical life performance

Corresponding author: Chen Xiao, Master, Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co., Ltd, Wenzhou 325000, P. R. China, Tel: 0086-577-86800988, E-mail: chenxiao@wzhf.com