

Ag/SnO₂ 电接触材料的制备及其燃弧特性研究

马光磊¹, 张玲洁^{1,2}, 吴新合³, 沈涛², 杨辉^{1,2}, 陈晓³, 樊先平¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

(2. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

(3. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

摘要: 以 Ag 粉和自制 SnO₂ 为原料, 采用机械合金化和热挤压拉拔工艺制备 Ag/SnO₂ 电接触材料。采用冷压焊工艺设备制备了 Ag/SnO₂ 铆钉元件。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ag 粉、自制 SnO₂ 及 Ag/SnO₂ 复合粉体进行物相分析; 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对电寿命测试前后 Ag/SnO₂ 铆钉元件的表面形貌进行了表征。并考察了不同电气参数对 Ag/SnO₂ 铆钉元件的燃弧特性、电弧侵蚀形貌、质量损失及其失效退化模式等特性研究。结果表明: Ag/SnO₂ 电接触材料在电弧作用下相比于纯 Ag 表现出更高的燃弧时间和燃弧能量, 平均闭合与断开燃弧时间分别为 51.78 和 25.86 ms, 比纯 Ag 多出 4.87 和 2.78 ms; 同理, 平均闭合、断开燃弧能量分别为 988.14 和 493.85 mJ, 比纯 Ag 高出 104.93 和 58.76 mJ; 随着循环操作次数的增加, Ag/SnO₂ 电接触材料的总质量损失为负值, 其失效退化模式主要表现为液滴飞溅与 SnO₂ 颗粒上浮。

关键词: 电接触材料; Ag/SnO₂; 燃弧特性; 失效退化模式

中图分类号: TM201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1312-13

电接触是指 2 个导电组件因带电接触而产生的一种状态^[1]。电触头是开关电器中通过机械动作对电路进行接通、分断以及连续载流的元件^[2]。作为连接元件的电接触材料, 其性能的好坏将直接影响到器件的燃弧特性、使用寿命、通断容量及安全可靠性。

电接触材料中研究与应用最多的材料是 Ag/MeO 材料^[3-8], Ag/CdO 材料曾因优异的电性能而被称作“万能触点”, 但是由于 Cd 元素的有毒性, 欧盟颁布了 RoSH 指令限制了其应用, 作为替代 Ag/CdO 材料较为理想的环保型 Ag/SnO₂ 电接触材料由于其优异的热稳定性、抗熔焊及抗电弧侵蚀特性、无毒等特点而得到广泛关注^[9-16]。DODUCO、METALOR、Umicore 等国际品牌公司已对 Ag/SnO₂ 电接触材料的电学、热力学等性能开展了大量研究并实现了工业化应用。国内高校科研院所及企业就目前 Ag/SnO₂ 材料的制备工艺^[17,18]以及其存在电导率低、塑性加工性能差等问题已取得了长足地发展, 但是在电寿命服役过程中 Ag/SnO₂ 材料的燃弧特性、电弧侵蚀机制等研究仍未得到真正的解决。

为此, 本研究采用机械合金化结合冷压焊工艺制备了 Ag/SnO₂ 电接触材料及其铆钉产品并对其微观形貌及物相组成进行了测试分析; 重点考察工作电流、

循环次数等工艺参数对 Ag/SnO₂ 电接触材料的燃弧特性、质量损失等电弧侵蚀特征的影响规律, 并揭示了 Ag/SnO₂ 电接触材料的电弧侵蚀失效退化模式。

1 实验

以化学银粉 (购于温州宏丰电工合金股份有限公司, 纯度 99.999%) 和自制 SnO₂ 纳米粉体^[19]为原料, 按照 $m(\text{Ag}):m(\text{SnO}_2)=88:12$, 采用机械合金化工艺制备了 Ag/SnO₂ 复合粉体, 采用冷压初烧+热压复合工艺制备了 $\Phi 38$ mm 的坯块, 然后采用热挤压工艺于挤压温度 500 °C 条件下制得直径 $\Phi 3.2$ mm 的 Ag/SnO₂ 半成品, 经拉丝+退火工艺获得 Ag/SnO₂ 电接触材料及其铆钉元件。作为测试对象的 Ag/SnO₂ 铆钉元件安装至电寿命测试试验机 (型号: JF04C) 上进行电弧侵蚀试验, 考察工作电流、循环次数等工艺参数对 Ag/SnO₂ 电接触材料的燃弧时间、燃弧能量、质量损失等电弧侵蚀特性的影响规律。具体测试条件如下: 工作电压 380 V, 工作电流 12 A, 负载类型为阻性负载, 操作频率 300 次/h, 触头间隙 1 mm, 循环次数 0~20000 次。

采用 SU8010 场发射扫描电镜及荷兰 PAN 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ag 粉、自制 SnO₂ 纳米粉体、

收稿日期: 2019-05-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51801180); 浙江省重点研发计划 (2017C01051)

作者简介: 马光磊, 男, 1996 年生, 硕士, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, E-mail: 632906089@qq.com

Ag/SnO₂ 复合粉体以及电弧侵蚀试验前后 Ag/SnO₂ 铆钉表面的微观形貌及物相组成进行了表征;采用 D60K 数字金属电导率仪、HVS-1000 型维氏硬度计及阿基米德排水法对 Ag/SnO₂ 电接触材料的电阻率、硬度及密度等物理性能进行了测试;采用电子天平(感量为 0.01 mg)称量 Ag/SnO₂ 铆钉侵蚀前后的质量损失量;使用 ImageJ 测量电弧侵蚀后铆钉表面的侵蚀区面积。

2 结果与讨论

2.1 Ag/SnO₂ 复合粉体的微观形貌及物相组成分析

图 1 示出为采购 Ag 粉、自制 SnO₂ 纳米粉体及 Ag/SnO₂ 复合粉体的 XRD 图谱。由图 1 可知,所采购 Ag 粉物相组成为单一 Ag 相,晶体结构为面心立方结构,三强峰对应的晶面指数分别为 (111)、(200)、(220),对应于 PDF 卡片 (#04-0783);自制 SnO₂ 粉体的晶体结构为金红石结构,对应于 PDF 卡片 (#41-1445);经机械合金化制备的 Ag/SnO₂ 复合粉体物相组成上由 Ag 相和 SnO₂ 相构成,其两相的衍射峰与图 1 中单一相的 XRD 图谱完全吻合。

图 2 示出为 Ag、SnO₂ 和 Ag/SnO₂ 复合粉体的扫描电镜照片。由图 2 可知,金属 Ag 粉呈无规则形状,整体粒径在 0.5~1.0 μm。SnO₂ 颗粒呈球形,粒径在 100 nm 左右,与经谢乐公式(适用范围 1~100 nm,见公式(1))计算所得的理论粒径 13.374 nm 相一致。观察 Ag/SnO₂ 复合粉体可以看出纳米级 SnO₂ 颗粒均匀包覆在微米级 Ag 颗粒表面,存在一定的颗粒团聚现象。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

其中, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度 (nm); K 为 Scherrer 常数; B 为实测样品衍射峰半高宽度; θ 为布拉格衍射角; λ 为 X 射线波长 (0.154056 nm)。

2.2 Ag/SnO₂ 电接触材料及其铆钉元件的物理性能

表 1 为 Ag/SnO₂ 电接触材料的主要物理性能数据。其中电阻率性能对电接触材料的性能影响较为关键。一般来说,行业规定 Ag/SnO₂ 电接触材料的电阻率 $\leq 2.3 \sim 2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,由表 1 可知,本实验研制的 Ag/SnO₂ 电接触材料电阻率为 $2.26 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,满足行业规定的指

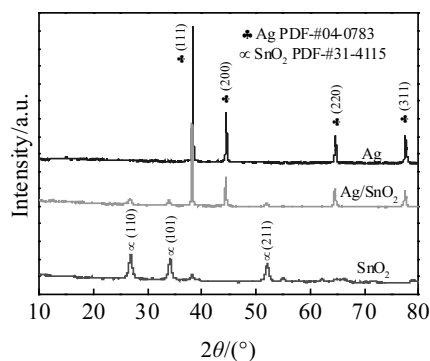


图 1 纯 Ag、自制 SnO₂ 纳米粉体及 Ag/SnO₂ 复合粉体 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of pure Ag, SnO₂ nanopowder and Ag/SnO₂ composite powder

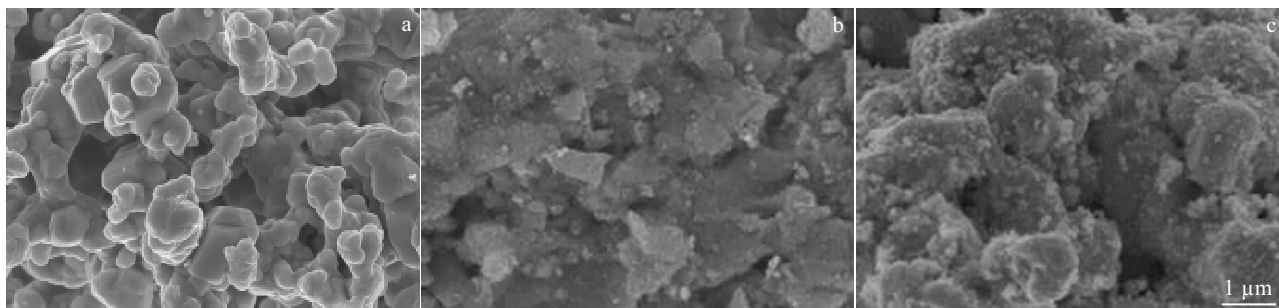


图 2 纯 Ag、自制 SnO₂ 纳米粉体及 Ag/SnO₂ 复合粉体 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of pure Ag (a), SnO₂ nanopowder (b) and Ag/SnO₂ composite powder (c)

表 1 Ag/SnO₂ 电接触材料物理性能
Table 1 Physics properties of Ag/SnO₂ electrical contact materials

Material	Resistivity/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	Hardness, $\text{HV}_{0.5}/\text{MPa}$	Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Ag	1.69	695	10.49
Ag/SnO ₂	2.26	876	9.82

标条件。图 3 示出为 Ag/SnO₂ 电接触材料电弧侵蚀前的表面 SEM 图像,表面平滑且无明显凹痕或凸起。

2.3 Ag/SnO₂ 电接触材料的电弧侵蚀试验

2.3.1 微区表面侵蚀形貌及成分分析

图 4 示出为 Ag/SnO₂ 动、静触点电弧侵蚀试验后微区表面侵蚀形貌照片。图 4a 是动触头微区表面 SEM

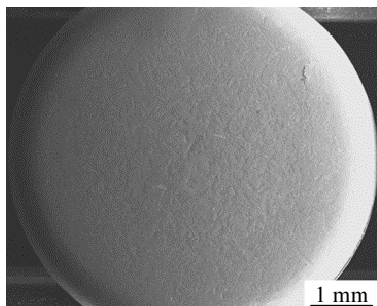


图 3 Ag/SnO₂ 电接触材料电弧侵蚀前的表面 SEM 照片

Fig.3 SEM image of Ag/SnO₂ electrical contacts before arcing test

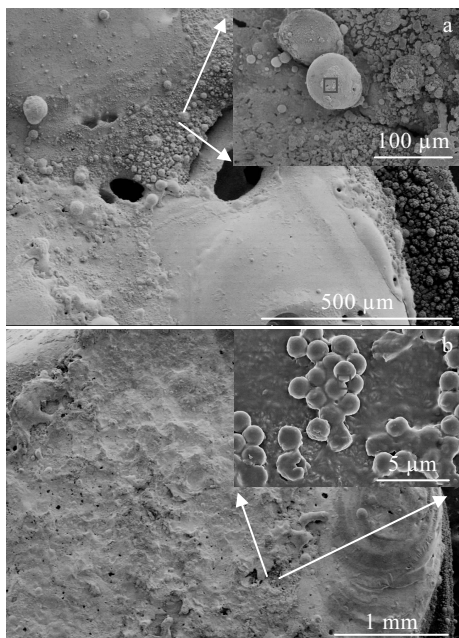


图 4 Ag/SnO₂ 触头微区侵蚀表面的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of local eroded zone of Ag/SnO₂ contacts:

(a) moving contact and (b) static contact

照片。触头表面有几处明显的面积大且深的凹坑，且凹坑周围保留着众多大小不一的液球。图 4a 中插图是动触头表面液滴聚集区的放大图，通过 EDS 分析表明球状液滴为 Ag 液滴（见表 2），动触头局部表面分散着粒径分布在 5~75 μm 范围内的液滴。动触头表面局部区域光滑，液滴则主要分散在较大较深的孔洞附近，这主要归因于 SnO₂ 颗粒在 Ag 基体中可能存在团聚现象，团聚部分存在大量的 SnO₂ 颗粒，根据 Wang^[20]等人的理论，电弧倾向于在具有低电子功函数的相上发生，Ag 的电子功函数为 4.70 eV 而 SnO₂ 的电子功函

数为 3.54 eV。因此，电弧优先选择在 SnO₂ 相上发生，当电弧成弧时，分散的 SnO₂ 颗粒不能够以足够时间维持电弧能量，因此电弧会选择性的跃迁至其他区域，当电弧在跃迁过程中遇到团聚的 SnO₂ 颗粒时，SnO₂ 纳米颗粒团聚体类似于大粒径的微米级 SnO₂ 颗粒，能够长时间维持电弧能量，最终导致不同电弧弧根逐渐汇聚到团聚区域，随着弧根密度的增加，电弧能量亦越高，从而导致 SnO₂ 聚集区域出现更大更深的侵蚀弧坑。如前所述，大量的电弧集中在同一区域，导致该区域温度迅速升高且长时间无法消散。由于 Ag 的熔点（961 ℃）相对较低，因此，团聚区附近的 Ag 颗粒因较低的熔点（961 ℃）熔化形成熔池，在电弧热与力的共同作用下导致大量 Ag 液滴飞溅现象产生。

图 4b 是静触头微区侵蚀表面的 SEM 照片，相比于动触头表面，静触头表面并未发现高长径比的凹坑，表面整体光滑平坦，仅在局部区域有液滴飞溅的现象。由图 4b 中放大图可知，该区域为液滴飞溅边缘区，经 EDS 分析表明其内部组分为 SnO₂ 颗粒（见表 3）。由于 SnO₂ 颗粒为纳米级别，因此从图 4d 中可以发现尽管 SnO₂ 颗粒存在团聚现象，但是其团聚程度不足以长时间维持电弧能量，对比可知，动触头微区表面的电弧侵蚀严重程度高于静触头。

2.3.2 燃弧时间特性对比分析

图 5 示出为纯银循环次数 20000 次后断开与闭合的燃弧时间曲线图。在循环次数 20000 次内，纯银的断开燃弧时间整体呈稳定趋势，仅在循环次数 500 次附近有下降趋势。经计算得出纯银的平均断开燃弧时间为 23.08 ms。纯银的闭合燃弧时间整体趋于平稳但其波动范围较断开的燃弧时间明显偏大，经计算得出其平均值为 46.91 ms。

图 6 是 Ag/SnO₂ 触头 20000 次循环后断开和闭合的燃弧时间图。在循环次数 20000 次内，Ag/SnO₂ 触

表 2 图 4a 中电侵蚀后 Ag/SnO₂ 动触头表面液滴 EDS 分析
Table 2 EDS analysis of surface droplets for Ag/SnO₂ moving contact after electroerosion in Fig.4a (ω/%)

Element	Content
O	3.81
Ag	90.19
Sn	6.00

表 3 图 4b 中电侵蚀后 Ag/SnO₂ 静触头表面上浮颗粒 EDS 分析
Table 3 EDS analysis of floating particles on the surface for Ag/SnO₂ static contact after electroerosion in Fig.4b (ω/%)

Element	Content
O	24.72
Ag	27.04
Sn	48.25

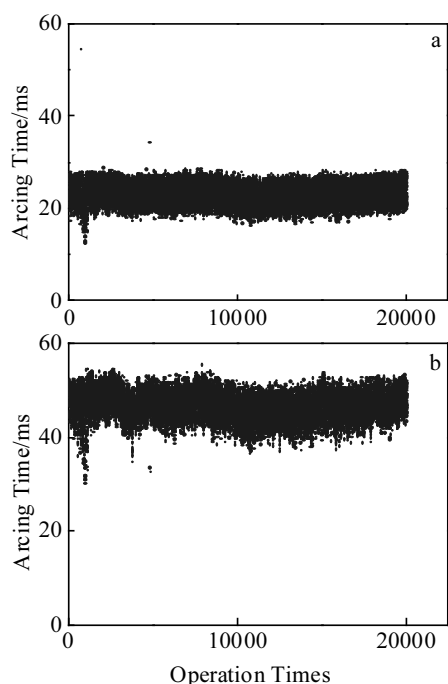


图5 经循环 20000 次后纯 Ag 触头断开与闭合的燃弧时间
Fig.5 Breaking-arc (a) and making-arc (b) time of Ag electrical contacts after 20000 operations

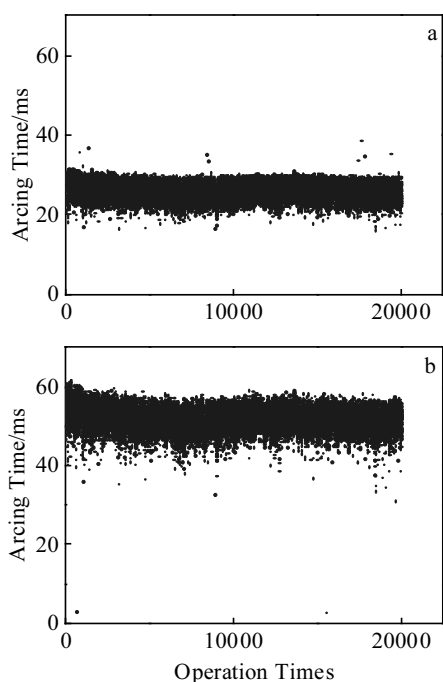


图6 经循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 触头断开与闭合的燃弧时间
Fig.6 Breaking-arc (a) and making-arc (b) time of Ag/SnO₂ electrical contacts after 20000 operations

头断开燃弧时间趋势同纯银相似,但其离散点较多,其可能原因在于:当电弧弧根移动至 Ag/SnO₂ 电接触

材料中团聚态 SnO₂ 颗粒时,由于颗粒聚集,能够长时间维持电弧能量,从而导致在某些循环次数中其燃弧时间相对较长,而纯银触头由于其材料内部只有 Ag 单相存在,从而不存在燃弧时间过长或过短等问题。经计算可知,Ag/SnO₂ 触头平均断开燃弧时间为 25.86 ms,仅比纯银触头多 2.78 ms,这说明 Ag/SnO₂ 接触材料具有与纯 Ag 材料相当的燃弧特性。类似地理论同样可以解释 Ag/SnO₂ 触头闭合燃弧时间整体上亦保持相对稳定且存在更多离散点的燃弧特性。经计算可知,其平均燃弧时间为 51.78 ms,这说明在触点闭合过程中 Ag/SnO₂ 触头之间的熔焊力以及接触电阻较大,导致电弧无法更快时间消散。

2.3.3 燃弧能量特性对比分析

图 7 示出为纯银循环次数 20000 次后断开与闭合的燃弧能量曲线图。在循环次数 20000 次内,纯 Ag 断开燃弧能量与燃弧时间趋势相类似,即在循环次数 500 次左右存在急剧下降的趋势,随后趋于稳定。这说明燃弧能量与燃弧时间之间存在一定的正相关性。较低的燃弧时间表明纯银触头在接触过程中需要克服的熔焊力较小,故而仅需相对较小的燃弧能量维持电弧的存在。经计算可知,纯 Ag 触头的平均断开与闭合的燃弧能量分别为 435.09, 883.21 mJ。图 8 是 Ag/SnO₂ 触头经循环次数 20000 次后断开与闭合燃弧能量曲线图,其亦与燃弧时间有着相似的变化趋势。由图 8 可知,Ag/SnO₂ 触头的平均断开燃弧能量为 493.85 mJ,较纯 Ag 的高出 58.76 mJ,平均闭合燃弧能量为 988.14 mJ,较纯 Ag 的高出 104.93 mJ。Ag/SnO₂ 触头具有更高的燃弧能量主要原因在于:Ag/SnO₂ 触头内部导电性较差的 SnO₂ 颗粒导致电弧弧根在其表面停留过长,从而增加了燃弧时间,且随着燃弧时间的延长,动静触头结合点发生更严重的熔焊,燃弧能量增大,最终导致 Ag/SnO₂ 触头表面出现更为严重的电弧侵蚀特征。

2.3.4 工作电流对 Ag/SnO₂ 电弧侵蚀形貌及燃弧特性影响

图 9 分别是 6、12、18、24 和 30 A 条件下循环 20000 次后动触头铆钉表面扫描电镜图。经测量得出:在 6、12、18 及 24 A 条件下,铆钉侵蚀面积分别为 4.219、8.570、11.258 与 13.284 mm²;在 30 A 条件下,侵蚀面积为 15.308 mm²。明显的,随着电流条件的增加,在同样的循环周期下,铆钉表面被电弧侵蚀的区域面积越来越大,平均每提高 6 A,侵蚀面积增加 3~4 mm²。在小电流条件下,除侵蚀区域外,均能保持相对光滑的表面,只有一些由于纯机械力作用导致的表面龟裂现象。

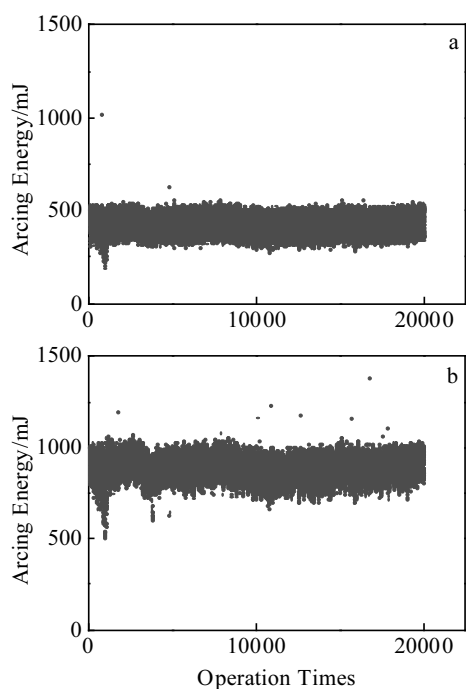


图 7 经循环 20000 次后纯 Ag 触头的断开、闭合燃弧能量

Fig.7 Breaking-arc (a) and making-arc (b) energy of Ag electrical contacts after 20000 operations

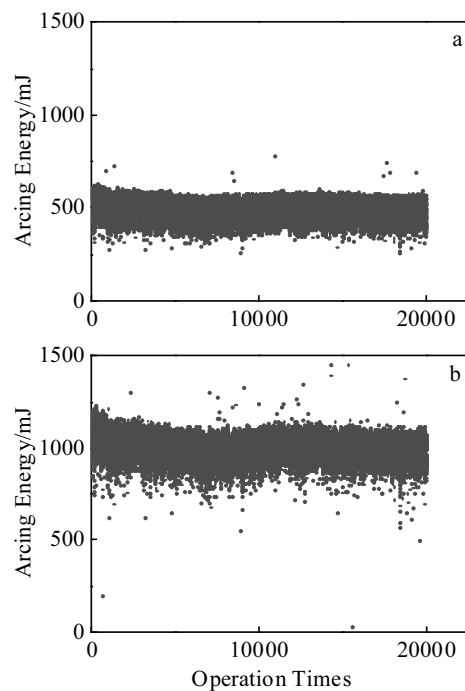


图 8 经循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 触头的断开、闭合燃弧能量

Fig.8 Breaking-arc (a) and making-arc (b) energy of Ag/SnO₂ electrical contacts after 20000 operations

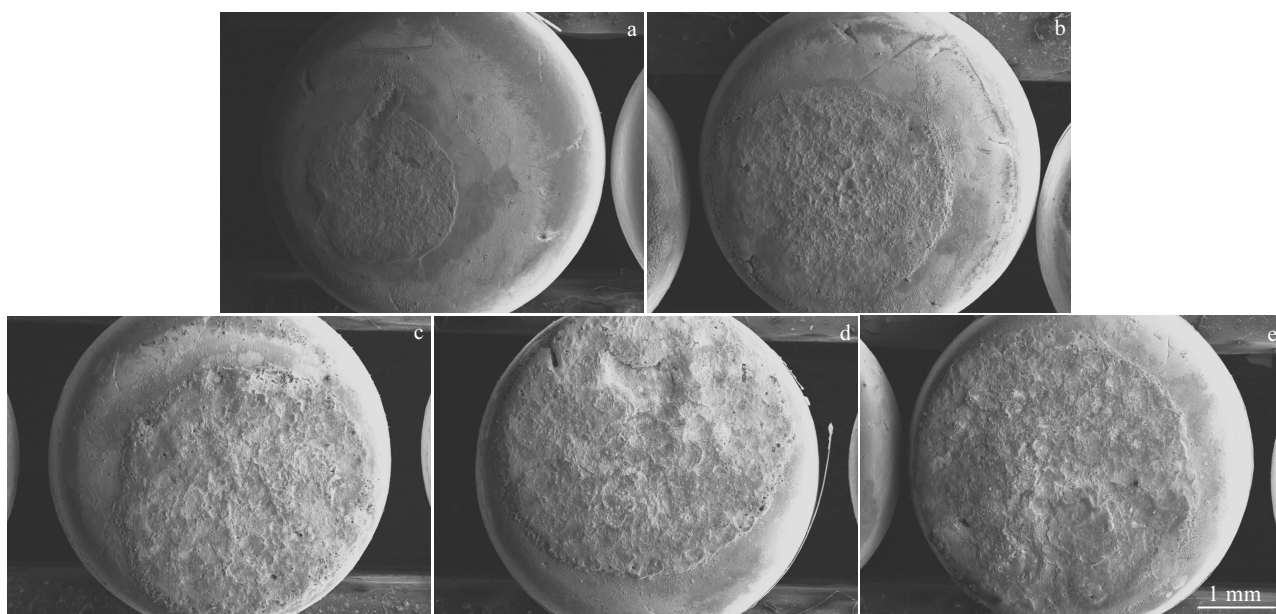


图 9 不同电流条件下循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 动触头扫描电镜图

Fig.9 SEM images of Ag/SnO₂ moving contact after 20000 times operations under various currents:

(a) 6 A, (b) 12 A, (c) 18 A, (d) 24 A, and (e) 30 A

此外,如图 10a、10b 所示,将 6、12 A 表面侵蚀区域放大同样倍数观察,12 A 表面具有更长更深的裂

缝,且周围黏附着更大更明显的球形 Ag 液滴。电流为 24 A 时可以发现铆钉侵蚀区域有一块明显的凹坑,

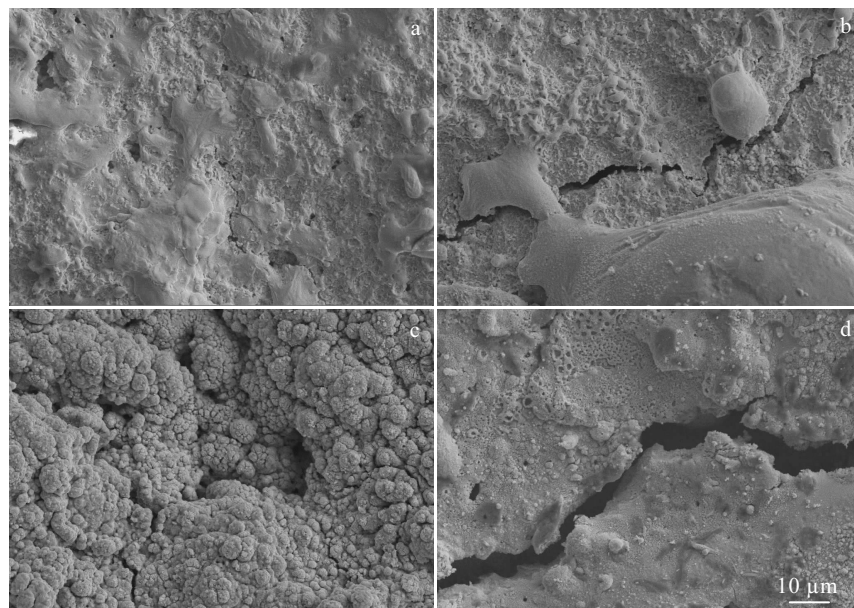
图 10 Ag/SnO₂ 动触头铆钉表面放大扫描电镜图

Fig.10 SEM images of magnified rivet surface for Ag/SnO₂ moving contact: (a) 6 A, (b) 12 A, (c) 24 A, and (d) 30 A

放大后如图 10c 所示, 对其进行能谱分析可以确定坑内暴露出来的为团聚的 SnO₂ 颗粒。经过测试得到凹坑面积为 0.292 mm²。大量暴露出来的 SnO₂ 颗粒会导致电弧无法在该区域直接跳弧, 细小的弧根聚集在此处无法消散, 电阻过大而无法导电, 最终导致铆钉过早失效。电流在 30 A 时, 铆钉侵蚀区域基本覆盖了整个表面, 侵蚀

最为严重, 与 12 A 条件相比, 其裂缝深度和长度增加。

图 11 分别是 6、12、18、24 和 30 A 条件下循环 20000 次后静触头铆钉表面扫描电镜图。同样, 经过测量, 其电弧侵蚀区域面积分别为 4.174、8.029、10.542、13.006、13.789 mm²。与动触头不同, 静触头在电流 24 和 30 A 条件下的侵蚀区域面积差距不大。

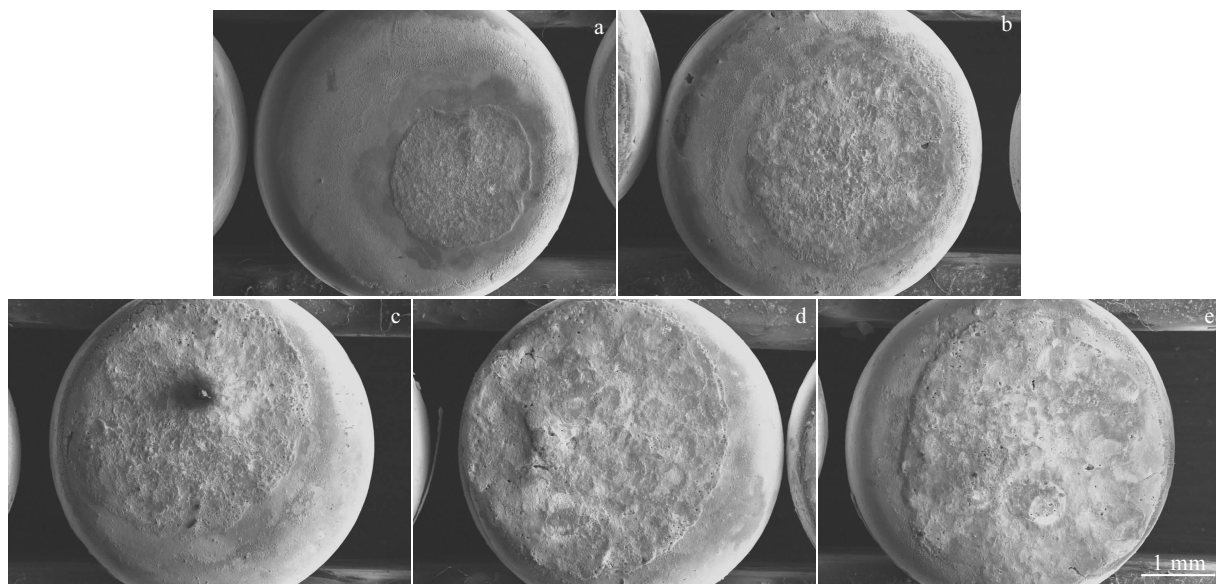
图 11 不同电流下循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 静触头 SEM 图

Fig.11 SEM images of Ag/SnO₂ static contact after 20000 times operations under various currents:

(a) 6 A, (b) 12 A, (c) 18 A, (d) 24 A, and (e) 30 A

6 A 条件下, 铆钉表面小区域被侵蚀, 图 12a 为其放大图像, 存在众多面积很小且分散均匀的孔洞, Ag 基体在其周围熔融后凝固, 裂缝短且很浅。12 A 条件下, 侵蚀区域急剧变大, 表面出现了明显的孔隙, 放大后, 如图 12b 所示, 孔洞面积变大, 深度加深, 周边分散有大量类似絮状的 Ag 滴, 同时可以明显观察到内部暴露出来的 SnO_2 颗粒, 此时 SnO_2 仍被 Ag 基体覆盖良好, 对材料表面导电性影响不大。18 A 条件下, 铆钉表面孔洞和裂缝继续增加。24 A 条件下, 在与动触头对应的区域处同样出现了面积相差不大的凹坑。与动触头不同, 其在暴露出的 SnO_2 颗粒表面附着一层凝固的 Ag 层, 由于 Ag 与 SnO_2 之间润湿性差, 说明静触头该区域周围的 SnO_2 团聚更加严重。30 A 条件下, 除表面更多 Ag 层被电弧剥落外, 出现了裂缝与裂缝之间的交汇, 并在一点处连接从而产生更大的裂缝。

图 13 所示分别为 6、12、18、24 和 30 A 条件下 20000 次循环内断开燃弧时间分布图。经过计算, 在 6、12、18 及 24 A 条件下, 平均断开燃弧时间分别为 21.17、21.81、22.48 以及 22.65 ms; 在 30 A 下为 23.48 ms。显然, 随着电流条件的增加, 铆钉平均断开燃弧时间随之增加。从 6 A 至 30 A 的过程中时间增加了 2 ms 左右, 电流平均每增加 6 A, 时间大约增加 0.7 ms。

图 14 所示分别为 6、12、18、24 和 30 A 条件下 20000 次循环内闭合燃弧时间分布图。经过计算, 在 6、12、18 及 24 A 条件下, 平均闭合燃弧时间分别为 68.28、70.20、71.26 以及 71.36 ms; 30 A 条件下为 71.99

ms。显然, 闭合和断开同样, 随着电流的增加, 其平均闭合燃弧时间逐渐增加。此外, 在大电流条件下, 燃弧时间增加幅度明显低于小电流。可以看出与其他电流条件不同, 在 30 A 下, 在循环次数为 18000 左右燃弧时间有明显增加的趋势, 说明此时大电流已经影响铆钉表面, 致使其表面出现侵蚀, 在 SnO_2 颗粒团聚暴露于表面等原因作用下维持电弧长时间的存在。

图 15 所示分别为 6、12、18、24 和 30 A 条件下 20000 次循环内断开燃弧能量分布图。经过计算, 6、12、18 及 24 A 条件下平均断开燃弧能量分别为 368.93、731.77、1110.48 以及 1543.94 mJ; 30 A 条件下 1959.33 mJ。显然, 随着电流的增加, 铆钉平均断开燃弧能量逐渐增加, 与燃弧时间不同, 电流每增加 6 A, 平均断开燃弧能量大约增加 400 mJ, 呈现出猛增的趋势, 说明电流对燃弧能量影响明显。

图 16 所示分别为 6、12、18、24 和 30 A 条件下 20000 次循环内闭合燃弧能量分布图。经过计算, 6、12、18 及 24 A 条件下平均闭合燃弧能量分别为 753.19、1489.11、2245.52 以及 3137.64 mJ; 30 A 条件下为 3882.10 mJ。随着电流增加, 铆钉平均闭合燃弧能量明显增加, 电流每增加 6 A, 平均闭合燃弧能量大约增加 800 mJ。显然, 电流对闭合时期的燃弧影响最明显。综合燃弧时间计算结果, 铆钉闭合时期的燃弧时间和能量都明显高于断开时期, 这说明对于本研究制备的 88:12 质量比 Ag/ SnO_2 电接触材料所得到的铆钉在闭合过程中由于动静触头间空气过早被电离

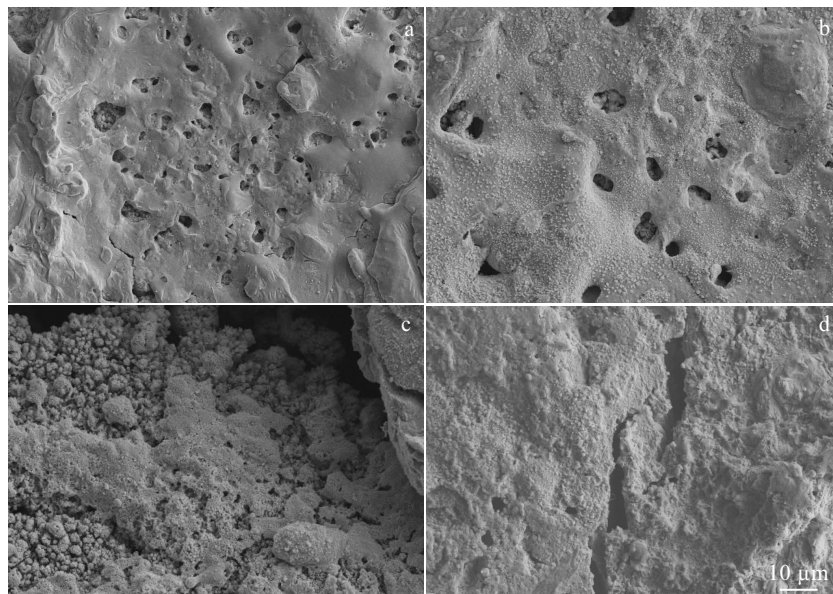


图 12 Ag/ SnO_2 静触头铆钉表面放大扫描电镜图

Fig.12 SEM images of magnified rivet surface for Ag/ SnO_2 static contact: (a) 6 A, (b) 12 A, (c) 24 A, and (d) 30 A

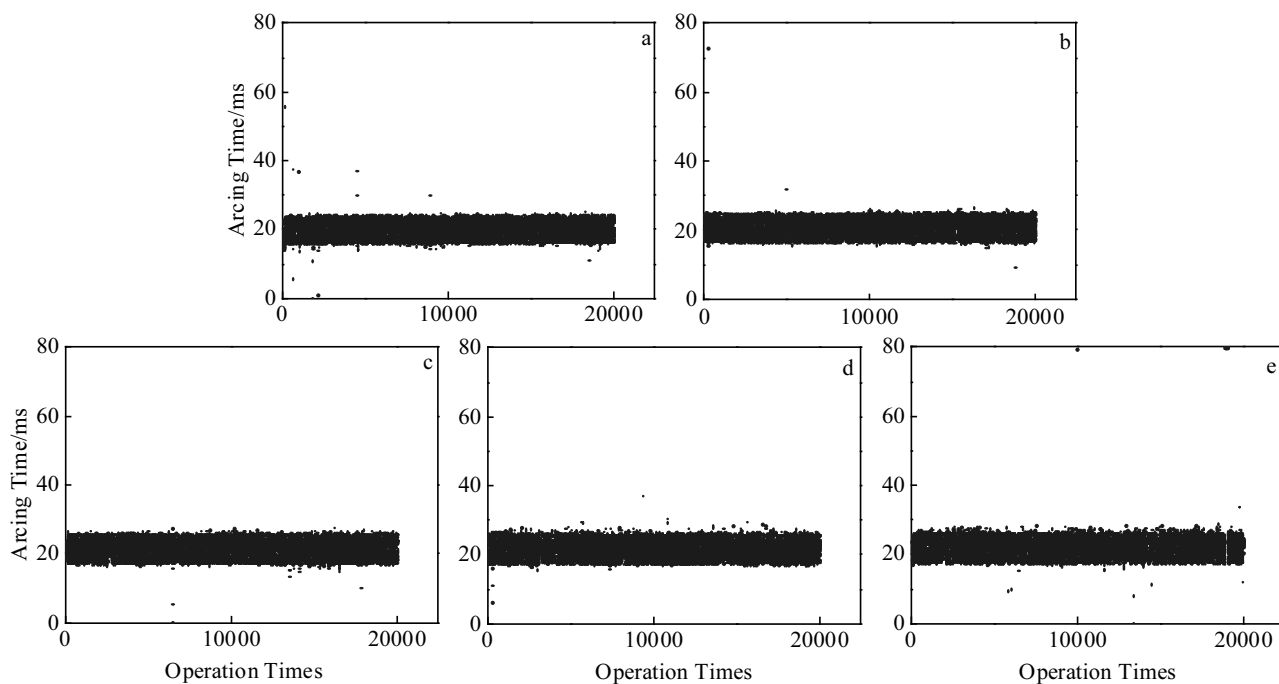


图 13 6、12、18、24、30 A 条件下经循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 触头断开燃弧时间图

Fig.13 Contact breaking-arc arcing time diagrams of Ag/SnO₂ contact after 20000 times operations of 6 A (a), 12 A (b), 18 A (c), 24 A (d), and 30 A (e) current conditions

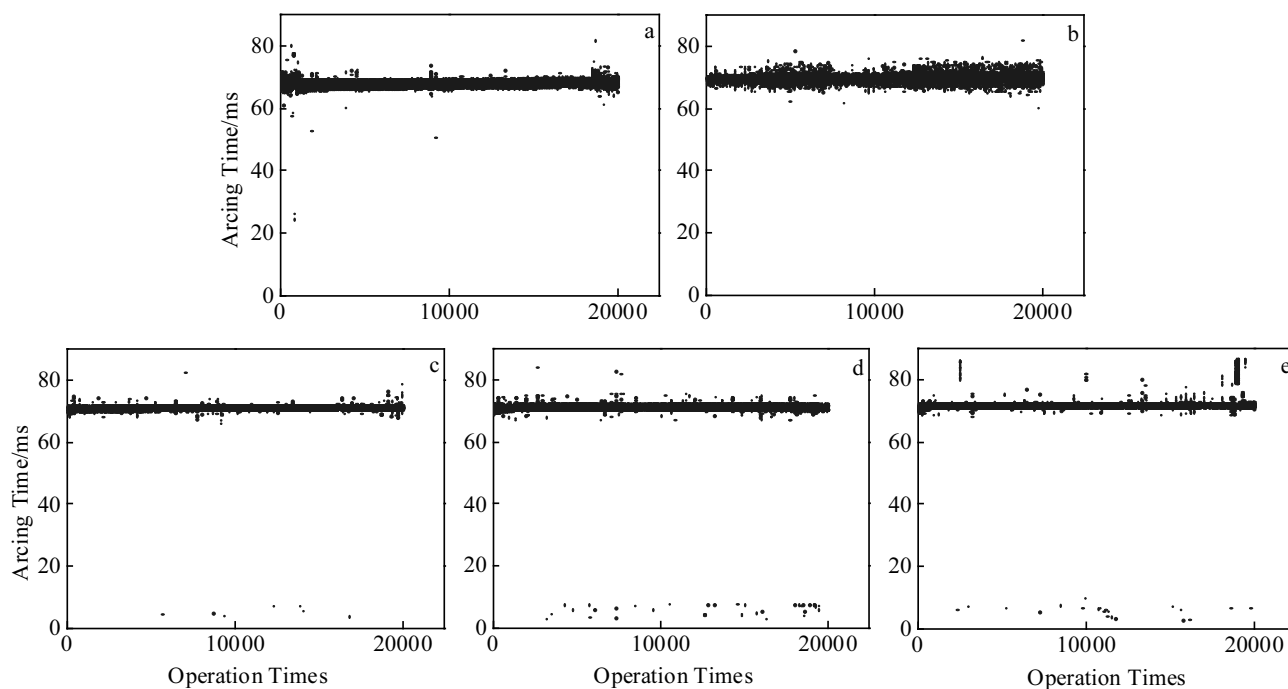


图 14 6、12、18、24、30 A 条件下经循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 触头闭合燃弧时间图

Fig.14 Contact making-arc arcing time diagrams of Ag/SnO₂ contact after 20000 times operations of 6 A (a), 12 A (b), 18 A (c), 24 A (d), and 30 A (e) current conditions

而拥有更强维持电弧存在的能力。因此在之后的改性工作研究中,要把重点放在如何降低触点闭合时电弧存在过长的时间。

2.3.5 循环次数对 Ag/SnO₂ 电弧侵蚀形貌及燃弧特性影响

考察不同循环次数在相同电流电压条件下 Ag/SnO₂

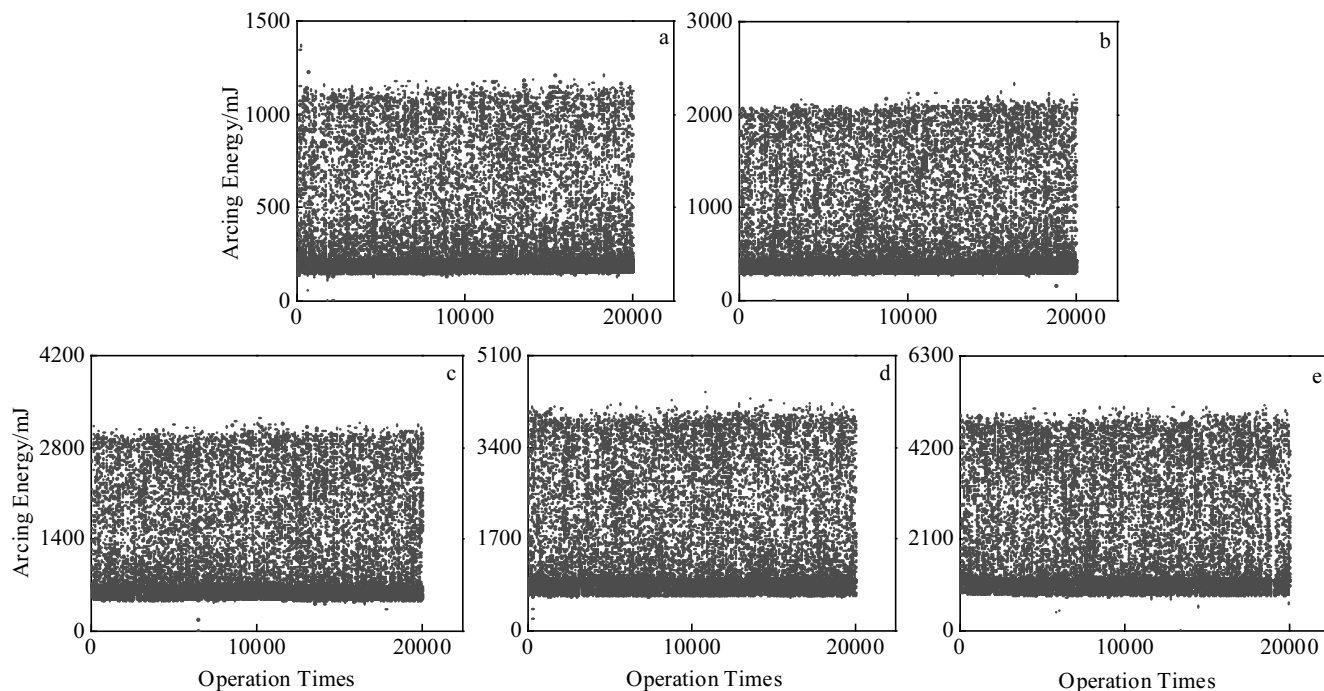


图 15 6、12、18、24、30 A 条件下经循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 触头断开燃弧能量图

Fig.15 Contact break-arc arcing energy diagrams of Ag/SnO₂ contact after 20000 times operations of 6 A (a), 12 A (b), 18 A (c), 24 A (d), and 30 A (e) current conditions

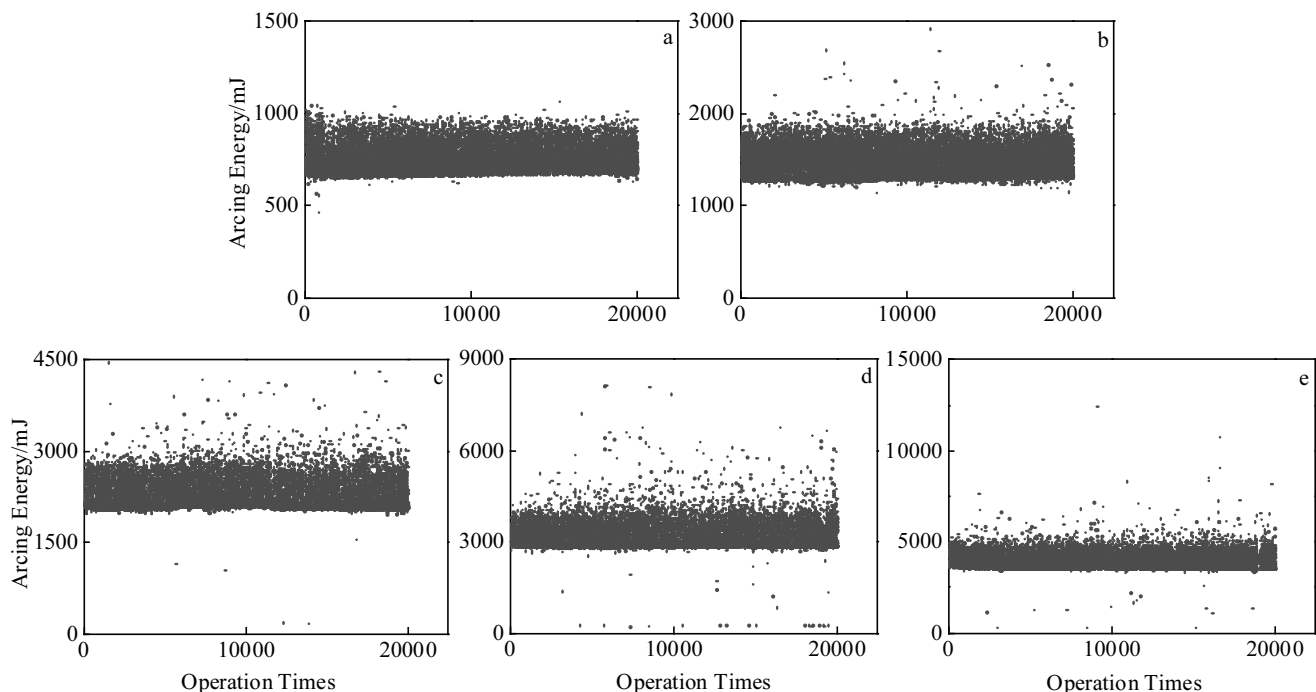


图 16 6、12、18、24、30 A 条件下经循环 20000 次后 Ag/SnO₂ 触头闭合燃弧能量图

Fig.16 Contact making-arc arcing energy diagrams of Ag/SnO₂ contact after 20000 times operations of 6 A (a), 12 A (b), 18 A (c), 24 A (d), and 30 A (e) current conditions

电接触材料表面及燃弧特性变化。电流控制在 12 A 条件下，对完全相同原料制备的铆钉分别进行 100、1000、4000 以及 10000 次循环电寿命试验。图 17 分

别是 12 A 条件下循环 100、1000、4000 和 10000 次后动触头铆钉表面扫描电镜图。通过计算，在 100、1000、4000 以及 10000 次下，动触头铆钉表面侵蚀面积分别

为 1.505、4.237、5.059 以及 6.989 mm²。显然, 随着循环次数的增加, 动触头表面的侵蚀面积逐渐增加, 且侵蚀程度在 100 至 1000 次之间迅速加深。

在高倍下, 100 次循环后见图 18a, 铆钉表面出现不明显的 Ag 飞溅凝固现象, 并且在凝固的 Ag 表面残留大量由纳米 SnO₂ 颗粒聚集的絮状 SnO₂ 簇, 这可以认为是材料内部 SnO₂ 暴露的开始。在 1000 次循环后

见图 18b, 呈絮状的 SnO₂ 簇消失, 转而在表面出现大量微小球形 Ag 液滴。4000 次后见图 18c, 在铆钉表面一些位置出现长达几十微米的裂缝, 且在裂缝上扩展出直径大约为 20 μm 的凹坑, 凹坑内部暴露出少量团聚 SnO₂ 颗粒。当循环次数达到 10000 次时, 发现铆钉表面部分位置出现 Ag 层覆盖, 且在其周围出现类似晶界位置排列的裂缝, 裂缝长度长达几百微米。

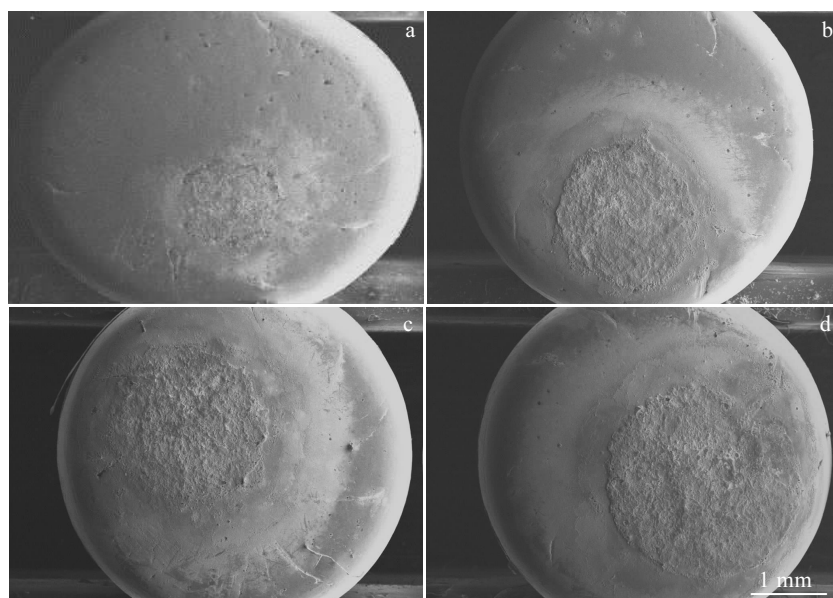


图 17 12 A 条件下循环次数为 100、1000、4000 以及 10000 次后 Ag/SnO₂ 动触头表面扫描电镜图

Fig.17 SEM images of the surface of Ag/SnO₂ moving contact after 100 (a), 1000 (b), 4000 (c) and 10000 (d) times operations under 12 A

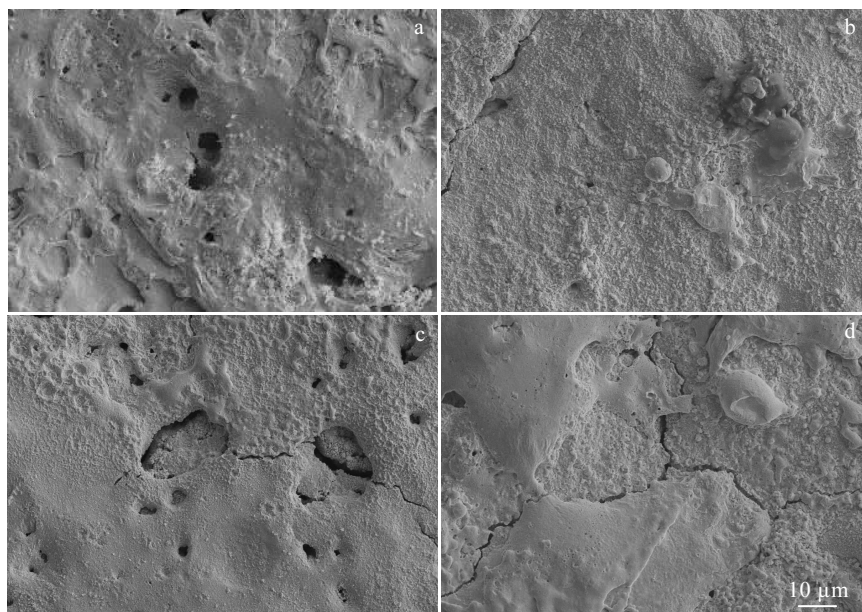


图 18 12 A 条件下不同循环次数下 Ag/SnO₂ 动触头表面扫描电镜图

Fig.18 SEM images of the surface of Ag/SnO₂ moving contact after different times operations under 12 A:

(a) 100, (b) 1000, (c) 4000, and (d) 10000

考察分析了循环次数对其铆钉燃弧特性的影响规律。如图 19 所示, 图中分别为 100、1000、4000、10000 次下断开过程中燃弧时间图。经过计算, 100、1000、

4000 以及 10000 次平均断开燃弧时间分别为 21.69、22.05、21.75 以及 21.84 ms。可以发现, 燃弧时间随循环次数增加无明显规律, 且不同循环次数下平均断

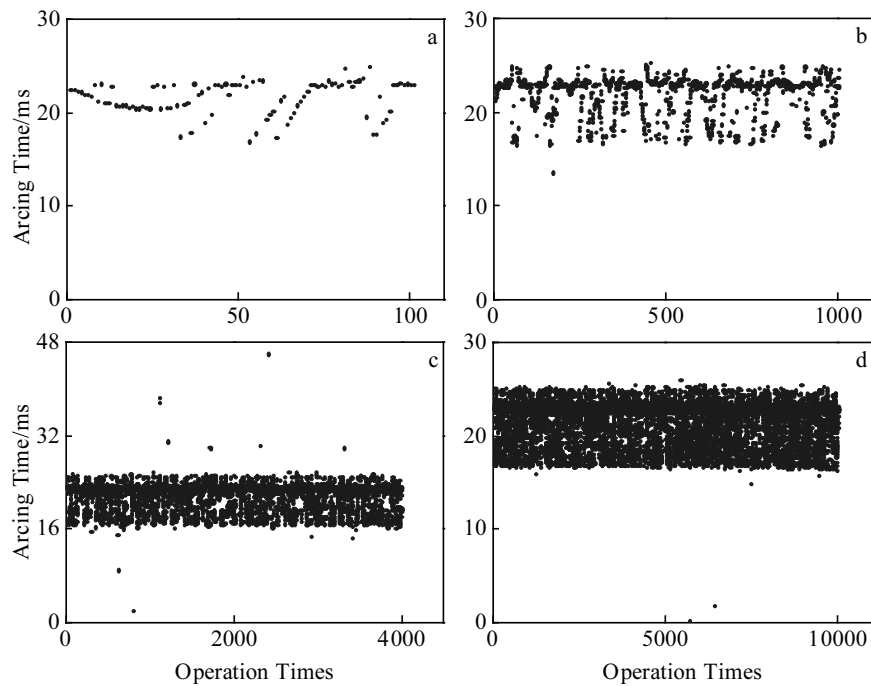


图 19 12 A 条件下循环次数为 100、1000、4000 和 10000 次后 Ag/SnO₂ 触头断开燃弧时间图

Fig.19 Contact breaking-arc arcing time diagrams of Ag/SnO₂ contact after the operation of 100 (a), 1000 (b), 4000 (c), and 10000 (d) under 12 A conditions

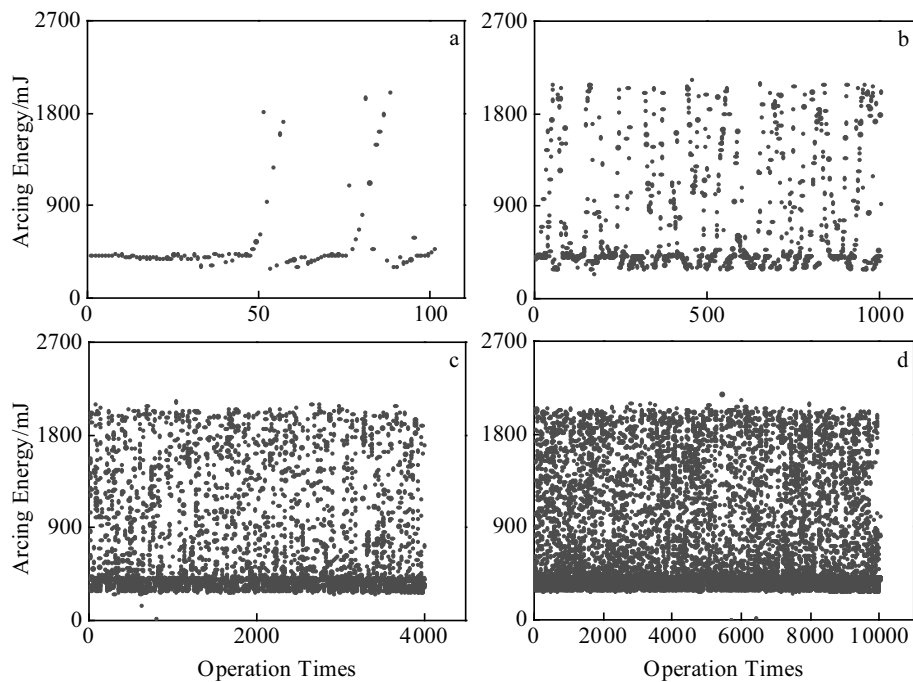


图 20 12A 条件下循环次数为 100、1000、4000 和 10000 次后 Ag/SnO₂ 触头断开燃弧能量图

Fig.20 Contact breaking-arc arcing energy diagrams of Ag/SnO₂ contact after the operation of 100 (a), 1000 (b), 4000 (c), and 10000 (d) under 12A conditions

开燃弧时间相差不超过 0.5 ms, 可以认为燃弧时间不受循环次数增加的影响, 而只受电流电压的影响。

考察循环次数对燃弧能量影响规律, 如图 20 所示, 图中分别为 100、1000、4000、10000 次下断开过程中燃弧能量图。经过计算, 100、1000、4000 以及 10000 次平均断开燃弧能量分别为 548.81、763.96、691.00 以及 707.86 mJ。由此可知, 在相同电流条件下, 循环次数对平均断开燃弧能量影响显著。由图 20 可知, 铆钉断弧能量整体基本都处在 400~2000 mJ 之内, 说明铆钉表面抗电弧侵蚀程度受循环次数影响不大。

2.3.6 Ag/SnO₂ 电接触材料的失效退化模式

图 21 所示为 Ag/SnO₂ 电接触材料在不同循环次数下质量损失曲线。在电流 12 A 条件下, 动触头随着循环次数的增加其质量损失呈总体上升趋势, 其在 10000 次循环时质量损失为零可以有 2 种解释。其一, 在质量为毫克的级别下, 由于实验误差等原因导致测量不准确; 其二, 结合 10000 次循环下的静触点质量损失, 动触头在电弧作用下一部分材料(熔融 Ag)发生飞溅损失, 来自静触点的一部分材料则在熔焊力的作用下黏附在动触头上使得质量彼此抵消。静触点质量损失随着循环次数的增加呈先增加后减小的趋势, 并且在 2500 次左右表现出质量增加的现象。由图 9 中总质量损失折线图可以看出, Ag/SnO₂ 电接触材料在整个循环过程中总质量是减小的, 结合图 4 所示触头电

寿命试验后的表面形貌, 进一步证实了 Ag/SnO₂ 电接触材料在 12 A 电流下的失效退化模式主要为液滴飞溅与 SnO₂ 颗粒上浮。

3 结 论

1) 相比于纯 Ag 电接触材料, Ag/SnO₂ 电接触材料的平均燃弧时间以及平均燃弧能量更高。这主要归因于内部导电性较差的 SnO₂ 颗粒在电弧热与力作用下由 Ag 熔池中浮至触头表面, 导致电弧弧根在其表面停留过长。

2) 相同循环次数下, Ag/SnO₂ 电接触材料随电流的增加侵蚀程度逐渐加深, 且燃弧时间和燃弧能量亦有不同程度的增加。

3) 相同电流条件下, Ag/SnO₂ 电接触材料随循环次数的增加侵蚀程度同样逐渐增加, 但是燃弧时间和燃弧能量与循环次数并无明显关系。

4) 随 Ag/SnO₂ 电接触材料的循环次数不断增加, 动触头的质量损失呈上升趋势; 静触头的质量损失则呈先增加后减小的趋势。总体而言, Ag/SnO₂ 电接触材料的总质量损失始终为负值。

5) 在电弧侵蚀过程中, Ag/SnO₂ 电接触材料主要失效退化模式为液滴飞溅与 SnO₂ 颗粒上浮。

参考文献 References

- [1] Li Hangyu, Wang Xianhui, Guo Xiuhua *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 114: 139
- [2] Wu Chunping, Yi Danqing, Weng Wei. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(1): 185
- [3] Wang Haitao, Wang Jingqin, Du Jiang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(8): 1846
- [4] Wei Zhijun(魏志君). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016
- [5] Qiao Xiuqing(乔秀清), Shen Qianhong(申乾宏), Zhang Lingjie(张玲洁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2614
- [6] Wei Zhijun(魏志君), Zhang Lingjie(张玲洁), Shen Qianhong(申乾宏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 513
- [7] Swingler J, Sumption A. *Rare Metals*[J], 2010, 29(3): 248
- [8] 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
- [9] Wang Zhe, Wang Yaping. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 774: 1046
- [10] Li Hangyu, Wang Xianhui, Liu Yanfeng *et al.* *Vacuum*[J],

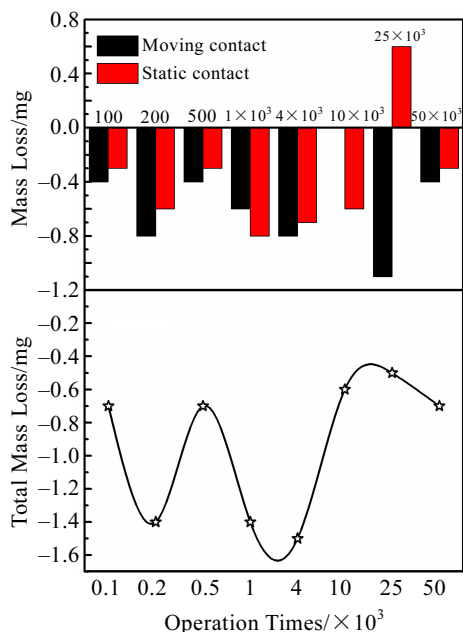


图 21 12 A 条件不同循环次数下 Ag/SnO₂ 触头质量损失曲线
Fig.21 Mass loss of Ag/SnO₂ electrical contacts with various operations under 12 A condition

- 2017, 135: 55
- [11] Zhang Miao, Wang Xianhui, Yang Xiaohong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(3): 783
- [12] Biyik S, Arslan F, Aydin M. *Journal of Electronic Materials* [J], 2015, 44(1): 457
- [13] Wang Jun, Li Dongmei, Wang Yaping. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 1
- [14] Wang Song, Zheng Tingting, Xie Ming *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(4): 796
- [15] Li Guijing, Fang Xueqian, Feng Wenjie *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 716: 106
- [16] Li Guijing, Cui Huijie, Chen Jun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 1228
- [17] Wu Chunping, Zhao Qian, Li Nana *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 161
- [18] Ćosović V, Ćosović A, Talić N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 567: 33
- [19] Zheng Xiaohua(郑晓华), Yang Fanger(杨芳儿), Zhang Lingjie(张玲洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有材料金属与工程)[J], 2016, 45(S1): 206
- [20] Wang Xianhui, Yang Hao, Chen Mei *et al. Powder Technology*[J], 2014, 256: 20

Preparation and Arcing Characteristics of Ag/SnO₂ Electrical Contacts

Ma Guanglei¹, Zhang Lingjie^{1,2}, Wu Xinhe³, Shen Tao², Yang Hui^{1,2}, Chen Xiao³, Fan Xianping¹

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

(2. Zhejiang-California International Nanosystems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

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

Abstract: Using Ag powder and nano-SnO₂ as raw materials, Ag/SnO₂ electrical contact materials and its rivets were prepared by mechanical alloying and hot extrusion and cold press-welding process. The phase composition of the commercial Ag powder, as-prepared SnO₂ and Ag/SnO₂ composite powders was analyzed by X-ray diffractometry (XRD). The surface morphology and arcing characteristics and mass loss of the rivets before and after the electrical life test were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The effects of different process parameters (working current and cycle number) on the arcing characteristics, arc eroded morphology, mass loss and degradation mode of Ag/SnO₂ contacts were analyzed and compared. The results show that compared with pure Ag, Ag/SnO₂ electrical contacts have higher arcing time and arcing energy under arcing, and the average arcing time of making-arc and breaking-arc is 51.78 and 25.86 ms, which is 4.87 and 2.78 ms higher than that of pure silver, respectively; the average arcing energies of making-arc and breaking-arc are 988.14 and 493.85 mJ, which are 104.93 and 58.76 mJ higher than those of pure silver, respectively. As the number of cycle operations increases, the total mass loss of the Ag/SnO₂ electrical contacts is negative, and its main failure degradation modes of droplet splatter and SnO₂ particles floating are manifested.

Key words: electrical contact material; Ag/SnO₂; arcing characteristics; degradation mode

Corresponding author: Zhang Lingjie, Ph. D., Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-88206798, E-mail: zhanglingjie@zju.edu.cn