



## 合金元素对Ag/SnO<sub>2</sub>材料制备初期组织演变的影响

吴琼<sup>1</sup>, 徐国富<sup>1,2</sup>, 黄润章<sup>1</sup>, 元梦<sup>1</sup>, 吴春萍<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙410083;  
2. 中南大学 有色材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙410083)

**摘要:** Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料具有良好的耐电弧侵蚀和抗材料转移性能, 广泛应用于低压断路器和继电器中。然而, 其制备初期组织和物理性能对产品铆钉的电性能有着最直接和极为重要的影响。采用X射线衍射分析仪(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)和电子探针显微分析仪(EPMA)等手段, 分析合金元素Sb、La和In对Ag/SnO<sub>2</sub>材料制备初期组织演变和物理性能的影响。结果表明: 添加Sb、La和In的Ag/SnO<sub>2</sub>烧结坯中除了含Ag和SnO<sub>2</sub>相外, 还分别含有AgSbO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和2In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SnO<sub>2</sub>相。添加Sb的Ag/SnO<sub>2</sub>烧结坯中氧化物主要在粉末边界上呈网络状分布; 添加La的Ag/SnO<sub>2</sub>烧结坯中氧化物颗粒细小, 且均匀弥散分布; 添加In的Ag/SnO<sub>2</sub>烧结坯中氧化物呈块状分布, 且存在纯银层。添加In的Ag/SnO<sub>2</sub>材料的电导率和硬度最高, 添加Sb的Ag/SnO<sub>2</sub>材料的相对密度最大。

**关键词:** Ag/SnO<sub>2</sub>材料; 合金元素; 组织演变; 物理性能

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3729-17

中图分类号: TG146.3

文献标志码: A

**引文格式:** 吴琼, 徐国富, 黄润章, 等. 合金元素对Ag/SnO<sub>2</sub>材料制备初期组织演变的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3729-3745. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42798

WU Qiong, XU Guo-fu, HUANG Run-zhang, et al. Effect of alloying element on microstructure evolution of Ag/SnO<sub>2</sub> materials at early preparation stage[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3729-3745. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42798

电触头是接触器、低压断路器和继电器的重要部件之一, 承担着电流接通和传输的作用, 其性能直接影响电气设备的使用寿命, 有“电器心脏”之称<sup>[1-5]</sup>。Ag/CdO电接触材料具有较高的导电性、低而稳定的接触电阻和良好的加工性而广泛应用于开关电器中, 被称为“万能触头”。但是, Ag/CdO电接触材料在生产和使用过程中会产生Cd毒, 其使用已受到严格限制<sup>[6]</sup>。Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料不仅具有良好的耐电弧侵蚀、抗材料转移和焊接性能, 并在服役过程中能够增加熔池黏度, 是最有希望替代

Ag/CdO的环保电接触材料, 已广泛应用于低压断路器和继电器中<sup>[7-9]</sup>。然而, Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料在工业应用上要想完全替代Ag/CdO遇到了难加工和电性能不稳定的技术瓶颈。一方面, 由于SnO<sub>2</sub>颗粒粒度大, 硬度高, 导致加工困难。另一方面, 由于SnO<sub>2</sub>与Ag的界面润湿性差使得该材料具有高的接触电阻和温升。已有研究表明, 改变制备工艺和加入添加剂可以使SnO<sub>2</sub>颗粒纳米化, 改善Ag与SnO<sub>2</sub>间的润湿性, 提高Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的力学性能和电性能。目前, 制备Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51601225); 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ2510)

收稿日期: 2021-12-17; 修订日期: 2022-02-23

通信作者: 吴春萍, 副研究员, 博士; 电话: 13548575302; E-mail: Chunpingwu@csu.edu.cn

方法主要有机械合金化法、合金粉末预氧化法、化学共沉淀法和原位反应合成法<sup>[10-14]</sup>。反应合成法是制备Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的新方法,该方法制备的Ag/SnO<sub>2</sub>材料具有界面新鲜、洁净等优点,同时还能改善Ag与SnO<sub>2</sub>颗粒间的界面相容性。ZHOU等<sup>[15]</sup>研究发现,采用反应合成法制备的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料中SnO<sub>2</sub>颗粒均匀分布在银基体中。陈敬超<sup>[16]</sup>研究表明反应合成法制备的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料中SnO<sub>2</sub>微米颗粒是由其纳米颗粒团聚而成,且该材料具有更好的加工性能和导电性。因此,反应合成法成为制备综合性能优异Ag/SnO<sub>2</sub>材料的新工艺。

此外,加入添加剂或微合金元素可改善Ag与SnO<sub>2</sub>间的润湿性,使氧化物粒子悬浮在银的熔融体系中,增加熔池黏度,从而提高Ag/SnO<sub>2</sub>材料的电性能。王景芹等<sup>[17]</sup>研究发现,向Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料中添加合金元素Bi可细化材料中氧化物颗粒,使材料组织更加均匀致密。熊经先等<sup>[18]</sup>制备了无添加剂和含添加剂CuO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Ag/12SnO<sub>2</sub>(质量分数,%)材料,发现添加CuO后SnO<sub>2</sub>颗粒聚集且氧化物颗粒尺寸更加粗大;添加Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后SnO<sub>2</sub>颗粒变得分散且氧化物颗粒尺寸有所细化;添加In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后SnO<sub>2</sub>颗粒更加均匀弥散分布。倪孟良等<sup>[19]</sup>的研究结果表明,不含添加剂的Ag/SnO<sub>2</sub>粉末烧结组织中存在黑色的网状形貌;微量添加剂CuO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有利于Ag/SnO<sub>2</sub>烧结致密化,CuO能显著提高烧结体的致密度,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可消除网状形貌;经化学镀银并复合添加CuO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>所得到的复合粉末烧结后,SnO<sub>2</sub>颗粒细小且均匀分布于银基体中。MA等<sup>[20]</sup>研究发现,向Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料中添加纳米Cu可减少材料中SnO<sub>2</sub>颗粒的聚集,使材料的抗蠕变性能增加。王海涛等<sup>[21]</sup>研究发现,添加La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Ag/SnO<sub>2</sub>材料中La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒粗大、SnO<sub>2</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒较细小,混合粉末呈近球形,均匀地分布于基体中。WU等<sup>[22]</sup>和ZHAO等<sup>[23]</sup>研究发现,向Ag/SnO<sub>2</sub>中添加La或La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>会形成一个新的La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相,他们认为La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>新相可能是Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料润湿性和耐电弧性的真正改性剂。La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>具有高熔点和高热稳定性,有希望成为Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的理想添加剂。刘宁等<sup>[24]</sup>发现,添加Sb能够让Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料组织分布均

匀,改善其物理性能。倪孟良<sup>[25]</sup>的研究结果表明,添加In可减小熔池黏度,降低熔池中熔银的喷溅损耗,提高Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料在高电流条件下的电性能。程礼春等<sup>[26]</sup>研究表明,添加Sb会使得Ag/SnO<sub>2</sub>材料中出现Ag区和金属氧化物区,从而降低Ag/SnO<sub>2</sub>材料的电性能;李靖等<sup>[27]</sup>的研究表明添加In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可减少Ag/SnO<sub>2</sub>材料表面的电弧侵蚀,降低材料转移,提高抗电弧侵蚀性能;ZHANG等<sup>[28]</sup>的研究结果表明,添加La可以增加熔池黏度,降低温升,提高材料抗熔焊、抗电弧侵蚀和抗材料转移性能等。

综上所述,已有研究工作更多的是关注添加剂对Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料电性能和润湿性的影响,对于添加剂对Ag/SnO<sub>2</sub>材料制备初期组织演变和物理性能影响的研究较少,而电触头材料制备初期的组织和物理性能对最终成品铆钉的电性能有着直接和重要的影响。不同合金元素对Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料制备初期组织的影响机理不同,从而导致材料最终的电性能产生较大差异。因此,本文采用原位反应合成法制备含Sb、La和In三种不同合金元素的Ag/SnO<sub>2</sub>材料,着重研究合金元素对反应合成法制备Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料初期组织演变的影响机理,从源头上剖析添加合金元素Sb、La和In对Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料电性能影响的机制,这对设计和制备综合性能优异的Ag/SnO<sub>2</sub>铆钉具有重要的理论和实验指导意义。

## 1 实验

### 1.1 实验原料和研究路线

实验所用原料为气体雾化法制备的Ag-4.28Sn-3.40Sb、Ag-4.28Sn-3.47La和Ag-4.28Sn-3.38In合金粉和Ag<sub>2</sub>O粉,合金粉中各元素的含量为质量分数(%)。利用反应合成法制备含Sb、La和In三种不同合金元素的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料,采用X射线衍射分析仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)和电子探针显微分析仪(EPMA)等表征方法分析添加Sb、La和In三种不同合金元素对Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料组织演变的影响。图1所示为反应合成法制备含不同合金元素Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的试验研究路线图。

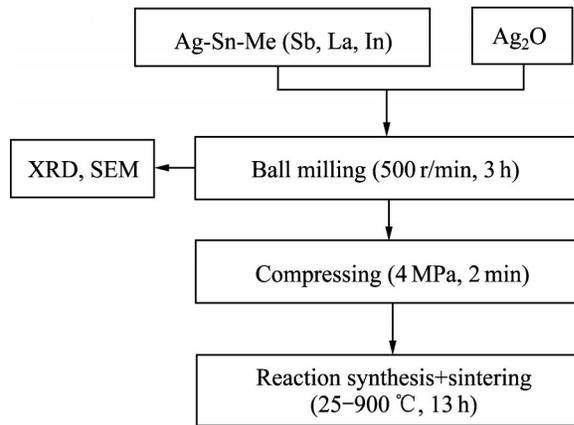


图 1 反应合成法制备含有不同合金元素的 Ag/SnO<sub>2</sub> 电接触材料试验研究路线图

Fig. 1 Process flow diagram for preparing Ag/SnO<sub>2</sub> contact materials with different alloying elements by reactive synthesis

## 1.2 分析测试手段

本实验采用 STA-449C 型同步热分析仪对 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉进行差热热重分析, 温度范围为 298~1173 K, 升温速率为 5 K/min, 气氛为空气; 采用 D/MAX2500+X 射线衍射仪对材料进行物相分析, 扫描范围 20°~80°、扫描速度 1(°)/min、电压 40 kV、功率 18 kW、电流 250 mA; 采用 Sirion 200 场发射扫描电镜观察原始粉末和混合粉末的表面形貌和内部组织, 加速电压为 20 kV, 工作距离为 7.0 mm; 采用 JXA-8230 型电子探针显微分析仪对材料进行微区成分定量分析、元素线和面扫描分析, 加速电压为 15 kV、工作距离为 11.0 mm、电流为 100 nA、停留时间为 50 ms, 用于元素线和面分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TGA-DSC 分析

图 2 所示为 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末的热重

和差热分析结果。结果表明: Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末加热到 605 °C 前, 质量基本没有发生变化, 而当温度达到 605 °C 后, 混合粉末质量出现明显增加, 这说明温度达到 605 °C 后, 混合粉中的 Ag-4.28Sn-3.4Sb 开始发生氧化(见图 2(a)); Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末在温度达到 300 °C 后, 有一个较长的质量减轻过程(见图 2(b)), 混合粉末质量下降的原因是 Ag<sub>2</sub>O 的分解; Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末在加热到 240 °C 时, 混合粉末开始质量增加, 但质量增加的速度较为缓慢, 当温度达到 350 °C 后, 质量增加比较明显; 当温度达到 680 °C 时, 质量增加达到最大值 2.2%(见图 2(c))。此外, 在三种混合粉末的 DSC 曲线上, 在温度为 960.1 °C、956 °C 和 956.3 °C 处均出现了明显的吸热峰, 该吸热峰代表 Ag 的熔点, 此时发生的反应为 Ag 从固态转变为液态, 对应的反应为 Ag(s)→Ag(l)。从 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 三种混合粉末的 TGA-DSC 曲线, 可以获得混合粉末的起始氧化质量增加温度、最终质量增加、质量增加结束时的温度以及混合粉末的熔点等数据, 其结果如表 1 所示。表中数据表明: Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 和 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末的氧化反应充分, 氧化速度快; Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末的氧化反应充分, 但氧化速度较慢, 表现在 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末的起始质量增加温度和质量增加停止温度都要比 Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 和 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末的高。

### 2.2 XRD 物相分析

图 3 所示分别为 Ag-Sn-Me 合金粉末和 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末压坯以及烧结坯的 XRD 谱。从图 3(a) 可知, 在 Ag-4.28Sn-3.40Sb 和 Ag-4.28Sn-3.38In 的合金粉中存在的主要物相为 Ag, 而在 Ag-4.28Sn-3.47La 合金粉末除了存在主要物相 Ag 外,

表 1 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末热重分析结果

Table 1 Thermogravimetric analysis results of Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O mixed powder

Alloy	Start temperature of mass-gain/°C	Stop temperature of mass-gain/°C	Actual mass gain rate/%	Melting point/°C
Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag <sub>2</sub> O	605	865	1.47	960.1
Ag-4.28Sn-3.47La+Ag <sub>2</sub> O	300	--	-1.87	956
Ag-4.28Sn-3.38In+Ag <sub>2</sub> O	240	680	2.20	956.3

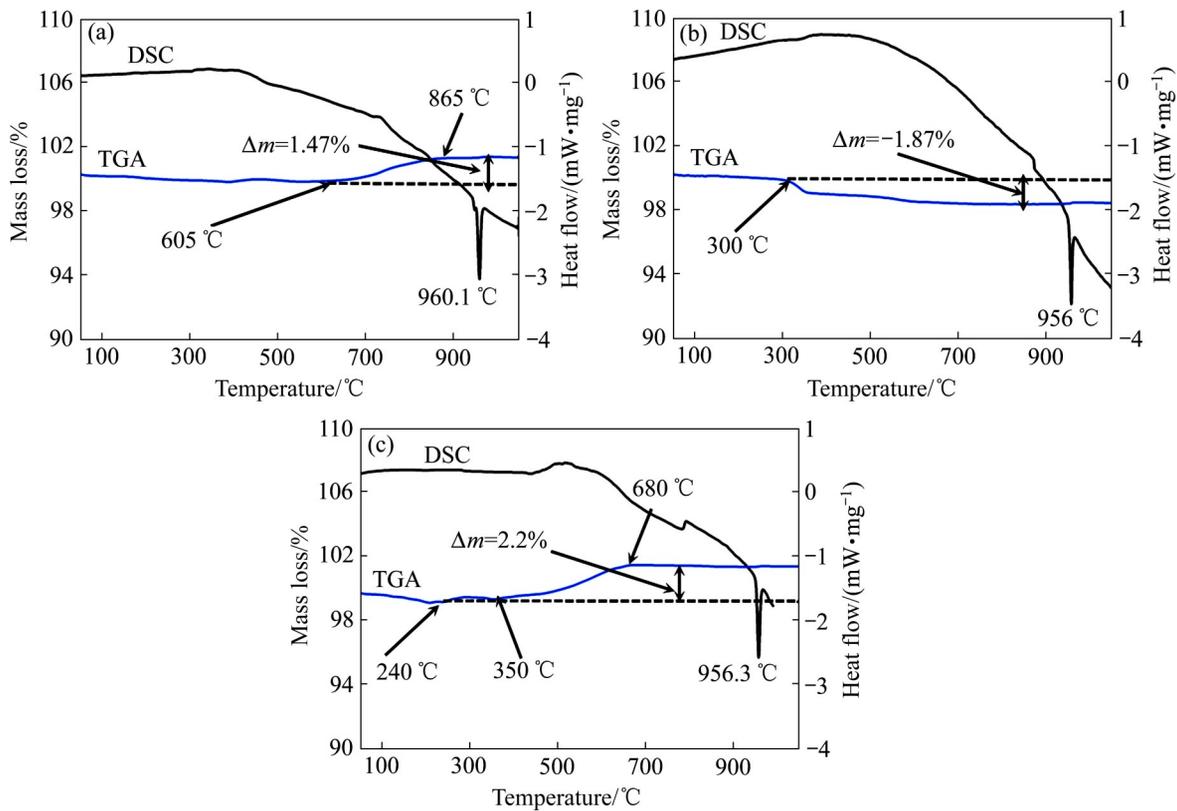


图2 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O混合粉末TGA-DSC分析

Fig. 2 TGA-DSC analysis of Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O mixed powder: (a) Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O; (b) Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O; (c) Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O

还检测到了La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相，这是由于在Ag-4.28Sn-3.47La合金粉末中La极易发生氧化形成La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，说明Ag-4.28Sn-3.47La合金粉末在制粉过程中就发生了氧化，同时也解释了热重分析结果图2(b)中合金质量损失的原因。由图3(b)可知，经高能球磨混粉后，在Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O混合粉末中存在的主要物相为Ag<sub>2</sub>O、Ag和Ag<sub>86</sub>Sb<sub>14</sub>；Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O混合粉末中存在的主要物相为Ag<sub>2</sub>O、Ag和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；而在Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O混合粉末中的主要物相为Ag<sub>2</sub>O和Ag。从图3(c)可知，在Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O和Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O的烧结坯中均只检测到Ag和SnO<sub>2</sub>的衍射峰，而在Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O的烧结坯中除了检测到Ag和SnO<sub>2</sub>的衍射峰外，还检测到La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的衍射峰，但没有检测到La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰，说明开始生成La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SnO<sub>2</sub>的同时还生成了La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。此外，在Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O混合粉烧结坯中均检测到Ag和SnO<sub>2</sub>的衍射峰，说明三个混合粉压坯中的合金元素与Ag<sub>2</sub>O经原位反应和高温烧结生成了含不同合金元

素的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料，但在Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O混合粉烧结坯没有检测到Sb的氧化物，在Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O混合粉烧结坯中也没有检测到In的氧化物，初步推测可能是由于在原位反应和高温烧结过程中生成Sb和In的氧化物较少，未到达X射线衍射检测物相浓度极限，因而未检测到。根据以上分析结果可得出，Ag-Sn-Me合金粉末、Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O混合粉压坯和烧结坯中存在的主要物相如表2所示。

## 2.3 形貌分析

### 2.3.1 Ag-Sn-Me合金粉末形貌分析

图4所示为Ag-Sn-Me合金粉末的SEM像。从图4中可以看出，Ag-4.28Sn-3.4Sb和Ag-4.28Sn-3.38In两种合金粉末均为表面比较光滑的球形或近球形颗粒，少数粉末颗粒为短棒状，且粉末颗粒尺寸越细，颗粒球形度越高(见图4(a1)和(c1))；Ag-4.28Sn-3.47La粉末为表面粗糙的不规则形状(见图4(b1))。此外，Ag-Sn-Me合金粉末表面放大后可清

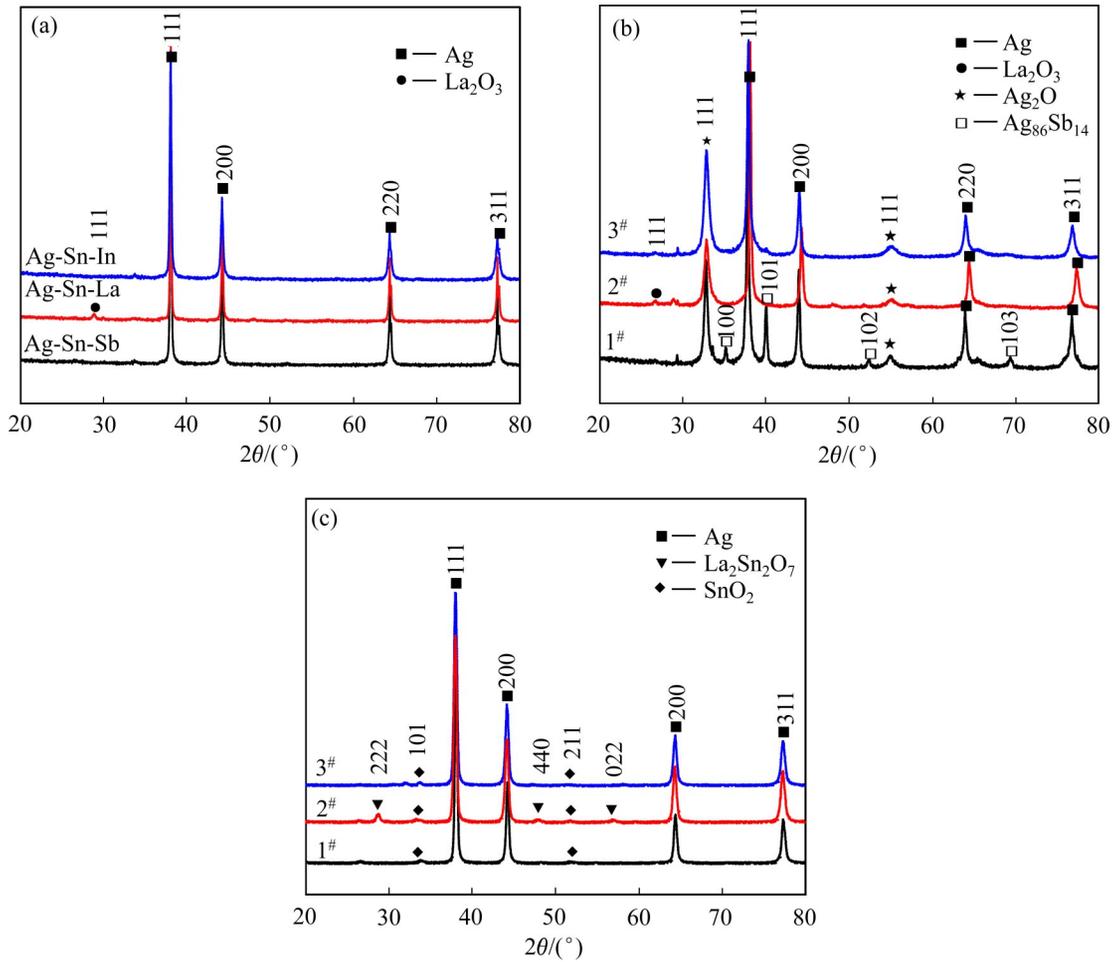


图3 Ag-Sn-Me 合金粉末、Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉压坯和烧结坯的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Ag-Sn-Me alloy powder(a) and pressed(b) and sintered(c) billets of mixed power Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O (1#: Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O; 2#: Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O; 3#: Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O)

表2 Ag-Sn-Me 合金粉末、Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉压坯和烧结坯中存在的主要物相

Table 2 Main phases of Ag-Sn-Me alloy powder and pressed and sintered billets of mixed power Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O

Sample	Alloy status	Phase
Ag-4.28Sn-3.40Sb	Powder	Ag
Ag-4.28Sn-3.47La		Ag, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag-4.28Sn-3.38In		Ag
Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag <sub>2</sub> O	Compress compact	Ag <sub>2</sub> O, Ag, Ag <sub>86</sub> Sb <sub>14</sub>
Ag-4.28Sn-3.47La+Ag <sub>2</sub> O		Ag <sub>2</sub> O, Ag, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ag-4.28Sn-3.38In+Ag <sub>2</sub> O		Ag <sub>2</sub> O, Ag
Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag <sub>2</sub> O	Sintered compact	Ag, SnO <sub>2</sub>
Ag-4.28Sn-3.47La+Ag <sub>2</sub> O		Ag, SnO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Ag-4.28Sn-3.38In+Ag <sub>2</sub> O		Ag, SnO <sub>2</sub>

晰地观察到在 Ag-4.28Sn-3.4Sb 合金粉末颗粒表面存在等轴晶(见图4(a2)), 这是由于在制粉时雾化冷却速率高, 过冷度大, 形核率高, 晶核可向不同方向长大, 因而在表面形成等轴晶; 不规则 Ag-

4.28Sn-3.47La 合金粉末颗粒表面凹凸不平, 分布着一些细小的粉末颗粒(见图4(b2)), 这是由 Ag-4.28Sn-3.47La 合金粉末中的元素 La 极易与空气中的氧发生氧化反应而生成氧化物导致的; Ag-

4.28Sn-3.38In 合金粉末颗粒表面光滑, 在颗粒表面上能清晰的看到树枝晶(见图4(c3)), 这是由于在雾化制粉过程中, Ag-4.28Sn-3.38In 合金颗粒在负温度梯度下, 结晶潜热可通过固相和液相传递散失, 相界面的移动只受固相传热控制, 因此, 在负梯度下长大的液固界面不可能保持平直的形状, 而是呈树枝状长大。

### 2.3.2 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 混合粉末形貌分析

反应合成法制备含不同合金元素的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料, 主要是利用Ag-Sn-Me合金粉中合金元

素Sn和Me与Ag<sub>2</sub>O之间发生的原位反应, 从而原位合成Ag/SnO<sub>2</sub>MeO复合材料。图5所示为Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O混合粉末的表面形貌。从图5中可以看出, Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O、Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O和Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O三种混合粉未经高能球磨混粉后颗粒破碎并均发生了团聚。Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O经混粉后, 在球形或近球形颗粒表面覆着有少量层片状Ag<sub>2</sub>O颗粒(见图5(a2)), 混合粉体细小且分布较均匀, 粉末团聚程度较轻; Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O经混粉后, 粉末团聚最轻

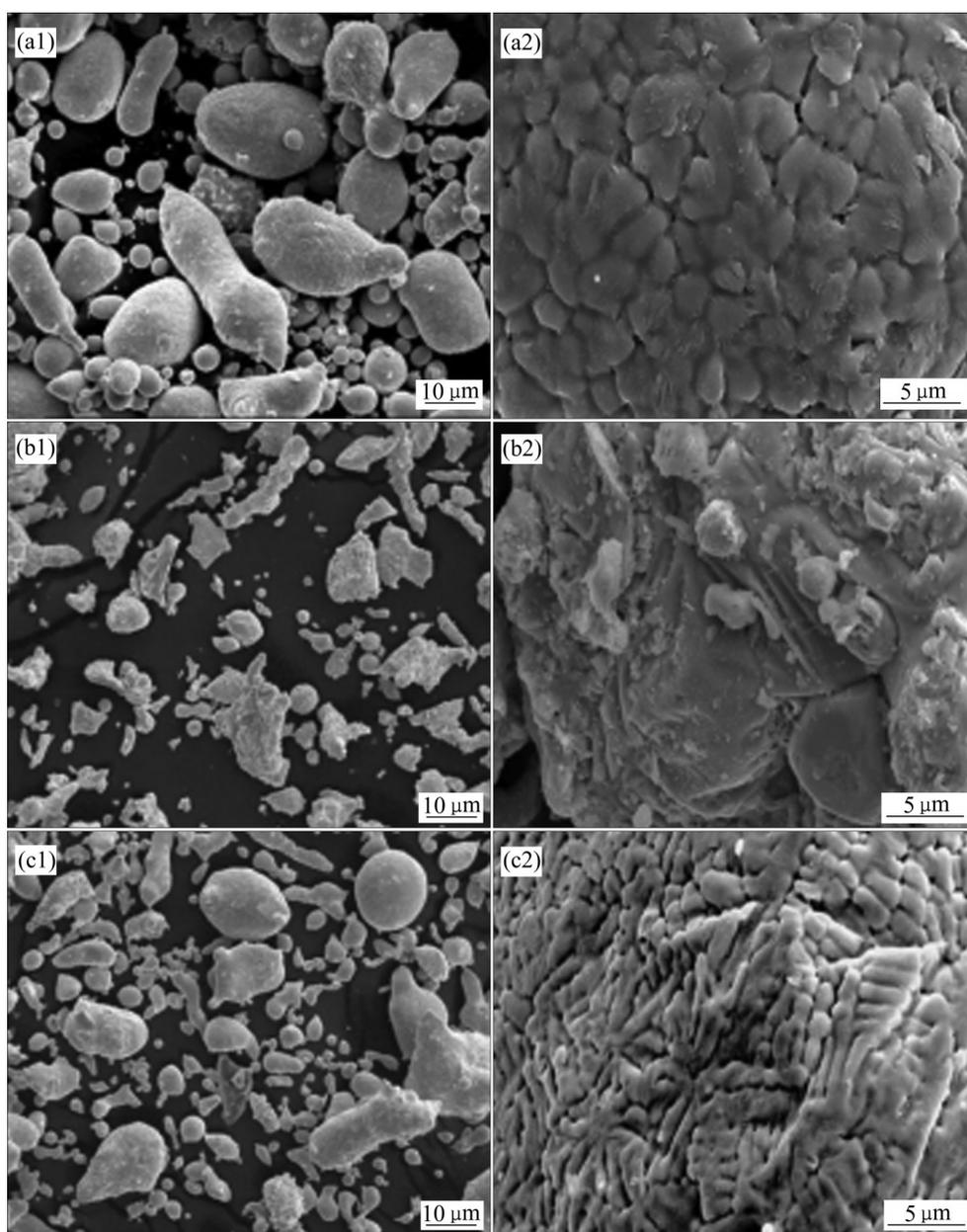


图4 Ag-Sn-Me合金粉末的SEM像

Fig. 4 SEM images of Ag-Sn-Me alloy powder: (a1), (a2) Ag-4.28Sn-3.4Sb; (b1), (b2) Ag-4.28Sn-3.47La; (c1), (c2) Ag-4.28Sn-3.38In

微, 粉末表面覆着的  $\text{Ag}_2\text{O}$  颗粒较  $\text{Ag-4.28Sn-3.4Sb}$  表面的少(见图 5(b2)); 而  $\text{Ag-4.28Sn-3.38In+Ag}_2\text{O}$  经球磨混粉后颗粒团聚最严重, 合金粉末表面覆着了大量的  $\text{Ag}_2\text{O}$  颗粒(见图 5(c2))。这表明在高能球磨混粉过程中  $\text{Ag-4.28Sn-3.47La}$  合金粉末与  $\text{Ag}_2\text{O}$  粉末最容易混合均匀, 颗粒尺寸细小,  $\text{Ag-4.28Sn-3.4Sb}$  合金粉末的次之;  $\text{Ag-4.28Sn-3.38In}$  合金粉末的最差。

### 2.3.3 烧结坯表面形貌分析

将  $\text{Ag-Sn-Me+Ag}_2\text{O}$  混合粉末冷压成型后在马弗炉中进行原位反应和高温烧结。图 6 所示为  $\text{Ag-Sn-Me+Ag}_2\text{O}$  烧结坯的表面形貌。从图 6 中可看出, 经原位反应和高温烧结后在  $\text{Ag-4.28Sn-3.4Sb+}$

$\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag-4.28Sn-3.47La+Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Ag-4.28Sn-3.38In+Ag}_2\text{O}$  的烧结坯表面均存在缺陷, 粉末颗粒之间存在较多圆形孔洞和长条形裂缝。在  $\text{Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Ag-4.28Sn-3.47La+Ag}_2\text{O}$  的烧结坯表面形貌较为完整, 存在的孔洞和裂缝数量较少(见图 6(a1)和(b1)); 而  $\text{Ag-4.28Sn-3.38In+Ag}_2\text{O}$  烧结坯表面出现的孔洞较多, 长条形裂缝最宽(见图 6(c1))。此外,  $\text{Ag-Sn-Me+Ag}_2\text{O}$  烧结坯表面的高倍照片表明: 在  $\text{Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag}_2\text{O}$  烧结坯中存在表面光滑的多边形颗粒(见图 6(a2)),  $\text{Ag-4.28Sn-3.47La+Ag}_2\text{O}$  的烧结坯表面较为光滑(见图 6(b2)),  $\text{Ag-4.28Sn-3.38In+Ag}_2\text{O}$  烧结坯表面存在尺寸较小的纳米颗粒(见图 6(c2))。

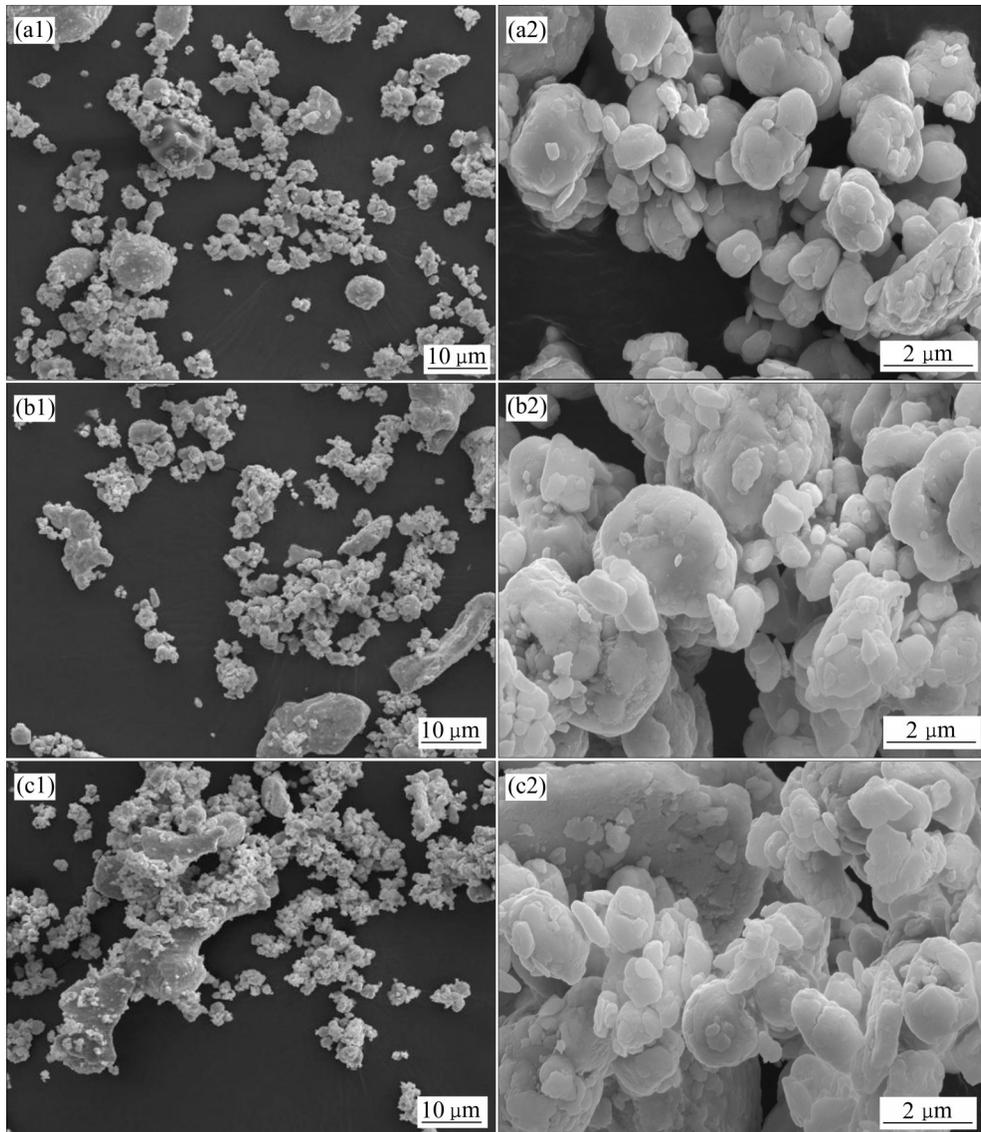


图 5  $\text{Ag-Sn-Me+Ag}_2\text{O}$  混合粉末的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of  $\text{Ag-Sn-Me+Ag}_2\text{O}$  mixed powder: (a1), (a2)  $\text{Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag}_2\text{O}$ ; (b1), (b2)  $\text{Ag-4.28Sn-3.47La+Ag}_2\text{O}$ ; (c1), (c2)  $\text{Ag-4.28Sn-3.38In+Ag}_2\text{O}$

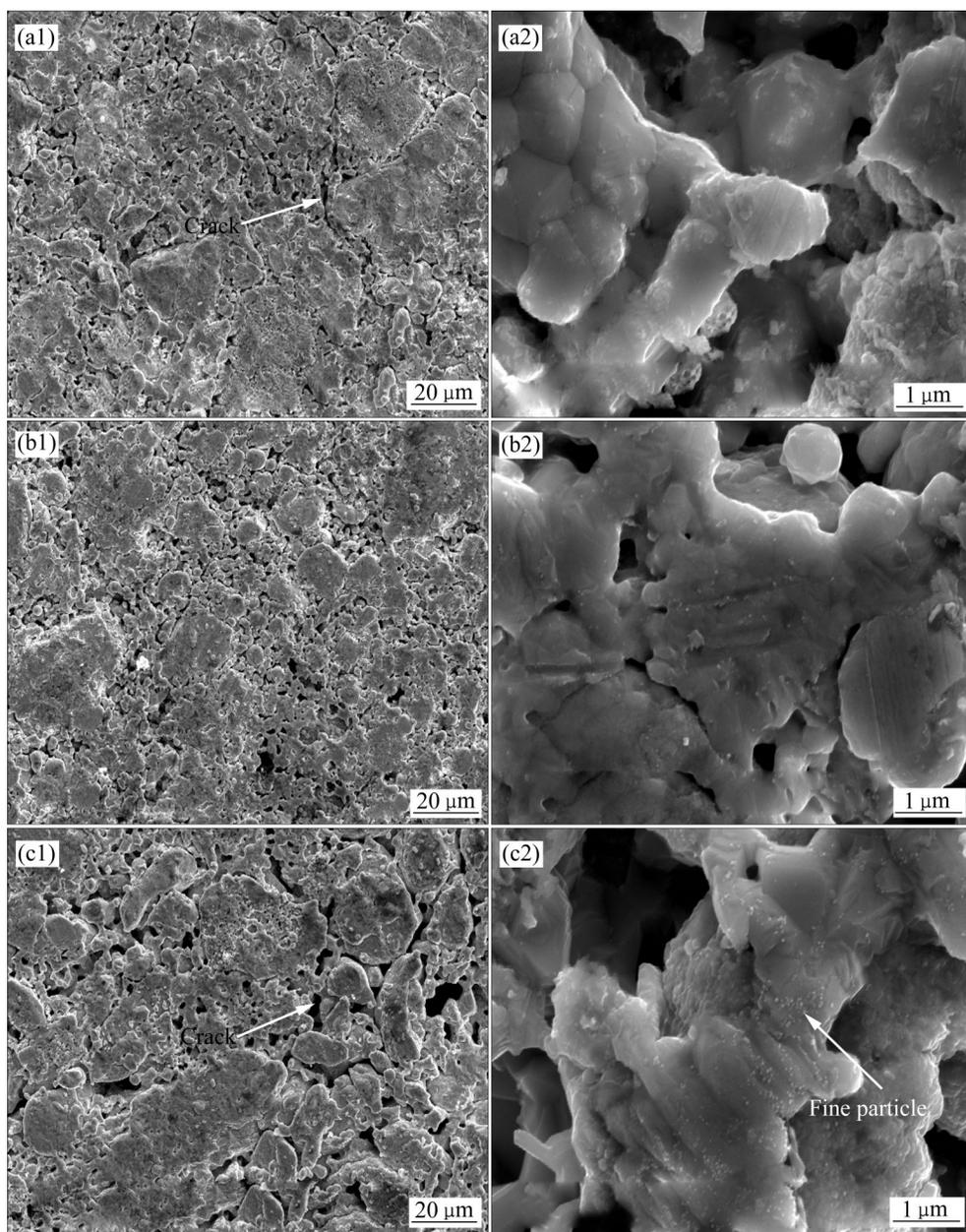


图6 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O烧结坯表面的SEM像

Fig. 6 SEM images of Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O sintered billet: (a1), (a2) Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O; (b1), (b2) Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O; (c1), (c2) Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O

#### 2.4 显微组织分析

Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O烧结坯的金相显微组织如图7所示。从图7中可以看出, Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O压坯经高温烧结后生成的氧化物沿着粉末颗粒呈网络状分布(见图7(a)), 部分细小的氧化物颗粒分布在粉末内部, 颗粒边界上氧化物尺寸大于颗粒内部氧化物尺寸, 这说明Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O压坯在原位反应过程中, 氧化最先发生在合金粉末的边界上, 并随着氧化的继续进行, 氧向颗粒内

部扩散, 生成细小的氧化物颗粒弥散分布在Ag基体上, 氧化物颗粒的长大也是从粉末边界开始的, 所以粉末边界上的氧化物尺寸要大于粉末内部的。Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O压坯经原位反应和高温烧结后, 生成的氧化物颗粒分布在粉末边界上, 同时, 在粉末内部分布着细小的带状氧化物, 氧化物分布弥散(见图7(b))。Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O压坯经原位反应和高温烧结后, 生成的氧化物主要分布在粉末边界和粉末内部的晶界

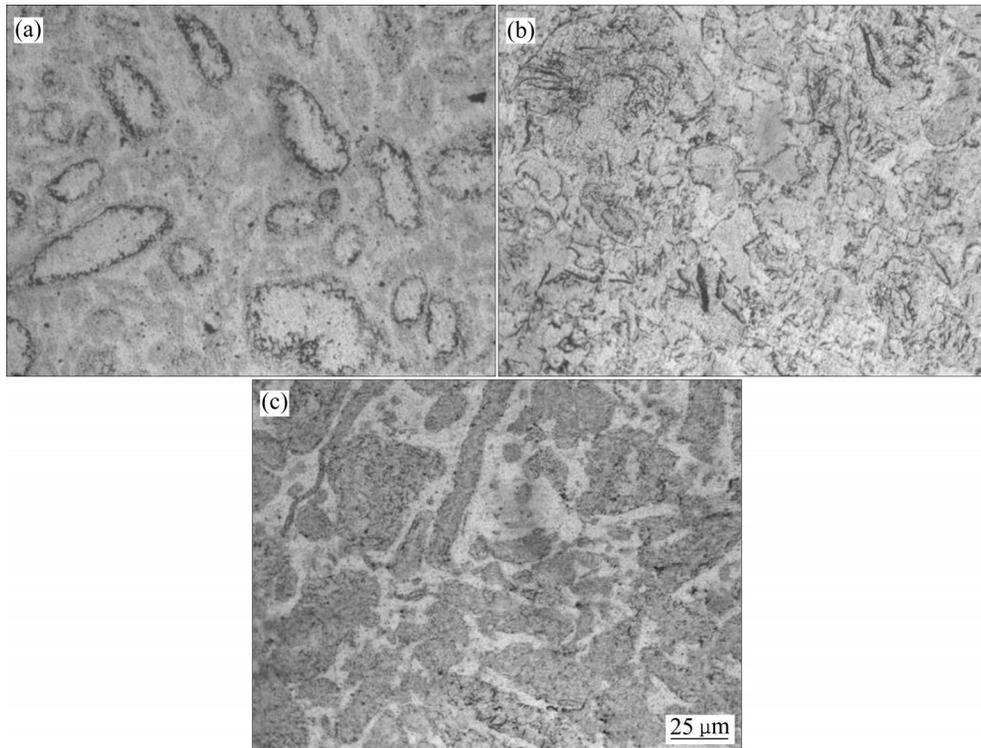


图 7 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯金相显微组织

Fig. 7 Optical microstructures of Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O sintered compacts: (a) Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O; (b) Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O; (c) Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O

上, 但粉末边界上的氧化物并没有形成致密和连续的氧化膜(见图 7(c)).

## 2.5 元素线分析和微区成分定量分析

为了确定含不同合金元素压坯在原位反应和高温烧结后的氧化物具体成分和氧化物线分布情况, 利用电子探针显微分析仪(EPMA)对三个样品进行了微区成分定量分析和元素线分析。图 8 所示为 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O、 Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 和 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯的背散射照片和元素线分析结果。从图 8 中可以看出, 在 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O、 Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 和 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中均存在三个不同颜色的物相, 即黑色、灰色和白色, 且均有部分细小灰色相弥散分布在颗粒内部。线分析结果表明: 在 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中, 黑色物相中 Sb 和 O 元素含量较高, 灰色物相中 Sn 和 O 元素含量较高, 白色相中 Ag 元素含量高, 这表明黑色物相主要为元素 Sb 的氧化物、灰色物相为元素 Sn 的氧化物、白色相为元素 Ag 基体(见图 8(a)); 对于

Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯, 黑色相中 La、Sn 和 O 元素含量较高, 灰色相中 Sn 和 O 元素含量较高, 白色相中 Ag 元素含量高, 说明在 Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中, 黑色相为元素 La 和 Sn 的复合氧化物, 灰色相为元素 Sn 的氧化物, 白色相为元素 Ag 基体(见图 8(b)); 而对于 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯, 灰色相中 Sn、In 和 O 元素含量较高, 黑色相中 Sn 和 O 元素含量较高, 白色相 Ag 元素含量高, 表明在 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中灰色物相为元素 Sn 和 In 的复合氧化物, 黑色相为元素 Sn 的氧化物, 白色基体为 Ag 基体(见图 8(c))。

为进一步准确确定 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中不同物相的具体成分, 对图 8 中的 1~9 个微区进行元素定量分析, 得到元素定量分析结果如表 3 所示。区域 1~3、4~6 和 7~9 分别为 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O、 Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 和 Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中不同物相的元素定量分析结果。结果表明: Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中区域 1(灰色相)主要含 Sn 和 O 元素, 摩尔比为 1:2, 区域 2

(黑色相)主要含Ag、Sb和O元素,摩尔比为1:1.1:3;区域3(白色相)主要含Ag元素。因此,在Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中灰色物相为SnO<sub>2</sub>,黑色相为AgSbO<sub>3</sub>,白色基体即为Ag基体。在Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中灰区域1(灰色相)主要含元素Sn和O,摩尔比为1:1.75;区域2(黑色相)主要含元素Sn、La和O,摩尔比为2:15:39;区域6(白色相)主要含Ag元素。因此,在Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中黑色物相为La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,根据前面的XRD物相分析,说明在氧化过程中只有部分La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SnO<sub>2</sub>反应生成复合氧化物La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,固相反应并不完全。Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中区域7(灰色相)主要含元素In、Sn和O,摩尔比为3:4:15;区域8(黑色相)主要含元素Sn和O,摩尔比为1:2;区域9(白色相)主要含Ag

元素。因此,在Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中灰色相为2In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SnO<sub>2</sub>,黑色相为SnO<sub>2</sub>,白色相为Ag基体。此外,在Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中没有检测到In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,这是由于在高温烧结过程中生成的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SnO<sub>2</sub>大量偏聚到压坯颗粒表面从而形成表面2In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SnO<sub>2</sub>壳层<sup>[29]</sup>。

## 2.6 元素面分析

图9所示为Ag-Sn-Me合金粉末元素面分布图。从图9中可以看出,在Ag-4.28Sn-3.4Sb合金粉末中元素Ag、Sn和Sb均匀分布,元素O含量较低,几乎不含有O元素(见图9(a))。在Ag-4.28Sn-3.47La合金粉末中,存在黑色、灰色和白色三个物相,黑色相呈带状分布,灰色相较细小,且均匀弥散分布在白色基体中,元素Ag主要分布在白色基体中,元

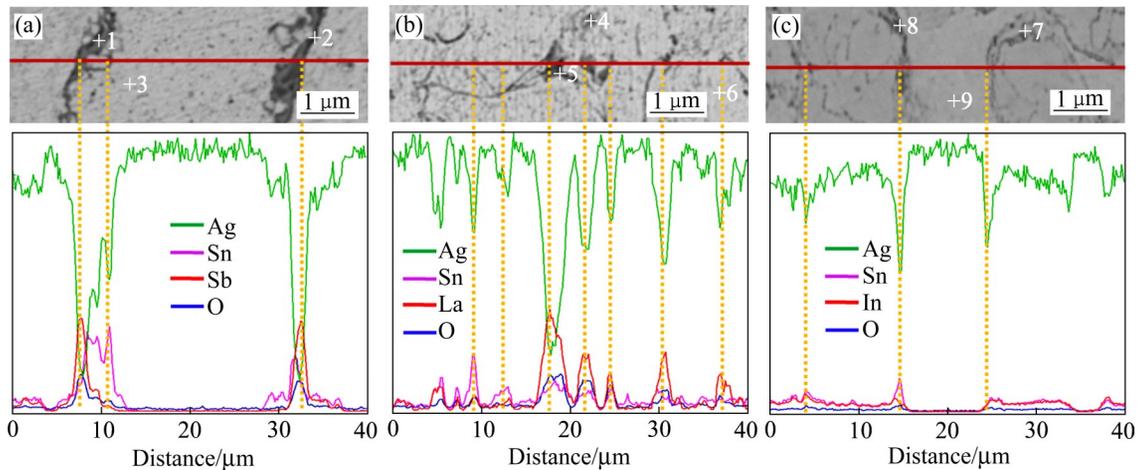


图8 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O烧结坯的背散射图和线分析结果

Fig. 8 BSE images and element line analysis results of Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O sintered compacts: (a) Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O; (b) Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O; (c) Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O

表3 图8中不同区域的元素定量分析结果(EPMA-WDS)

Table 3 Composition of different area in Fig.8 measured by EPMA-WDS

Sample	Area No.	Mole fraction/%						Phase
		O	Sn	Ag	Sb	La	In	
Ag-4.28Sn-3.40Sb+Ag <sub>2</sub> O sintered compact	1	31.96	13.69	54.34	0	-	-	Ag+SnO <sub>2,33</sub>
	2	65.79	3.68	14.50	16.01	-	-	AgSb <sub>1.1</sub> O <sub>3</sub> +SnO <sub>4.25</sub>
	3	1.85	3.95	93.70	0.38	-	-	Ag+SnO <sub>3.49</sub>
Ag-4.28Sn-3.47La+Ag <sub>2</sub> O sintered compact	4	7.27	4.15	37.87	-	0	-	Ag+SnO <sub>1.75</sub>
	5	46.53	2.35	33.50	-	17.59	-	Ag+La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	0.63	3.86	94.82	-	0.67	-	Ag
Ag-4.28Sn-3.38In+Ag <sub>2</sub> O sintered compact	7	10.32	4.17	85.50	-	-	0	Ag+SnO <sub>2.5</sub>
	8	16.90	4.95	74.86	-	-	3.27	Ag+2In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3SnO <sub>2</sub>
	9	0	0.00	99.99	-	-	0	Ag

素 Sn 主要分布在黑色和灰色相中, 且分布较均匀, 元素 La 主要分布在黑色带状相中, 元素 O 在黑色相和灰色相中含量均较高, 这是由于 Ag-4.28Sn-3.47La 合金粉末极易发生氧化导致的, 说明添加 La 元素更能促进 Ag-Sn 合金氧化, 几乎在空气中氧化都能自发进行(见图 9(b)). 在 Ag-4.28Sn-3.38In 合金

粉中元素 Ag、Sn 和 In 均匀分布, 元素 O 含量也较低(见图 9(c)).

Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯的元素面分布结果如图 10 所示. 与 Ag-Sn-Me 合金粉末中各元素面分布结果相比, Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中元素面分布发生了变化, Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中均存在黑

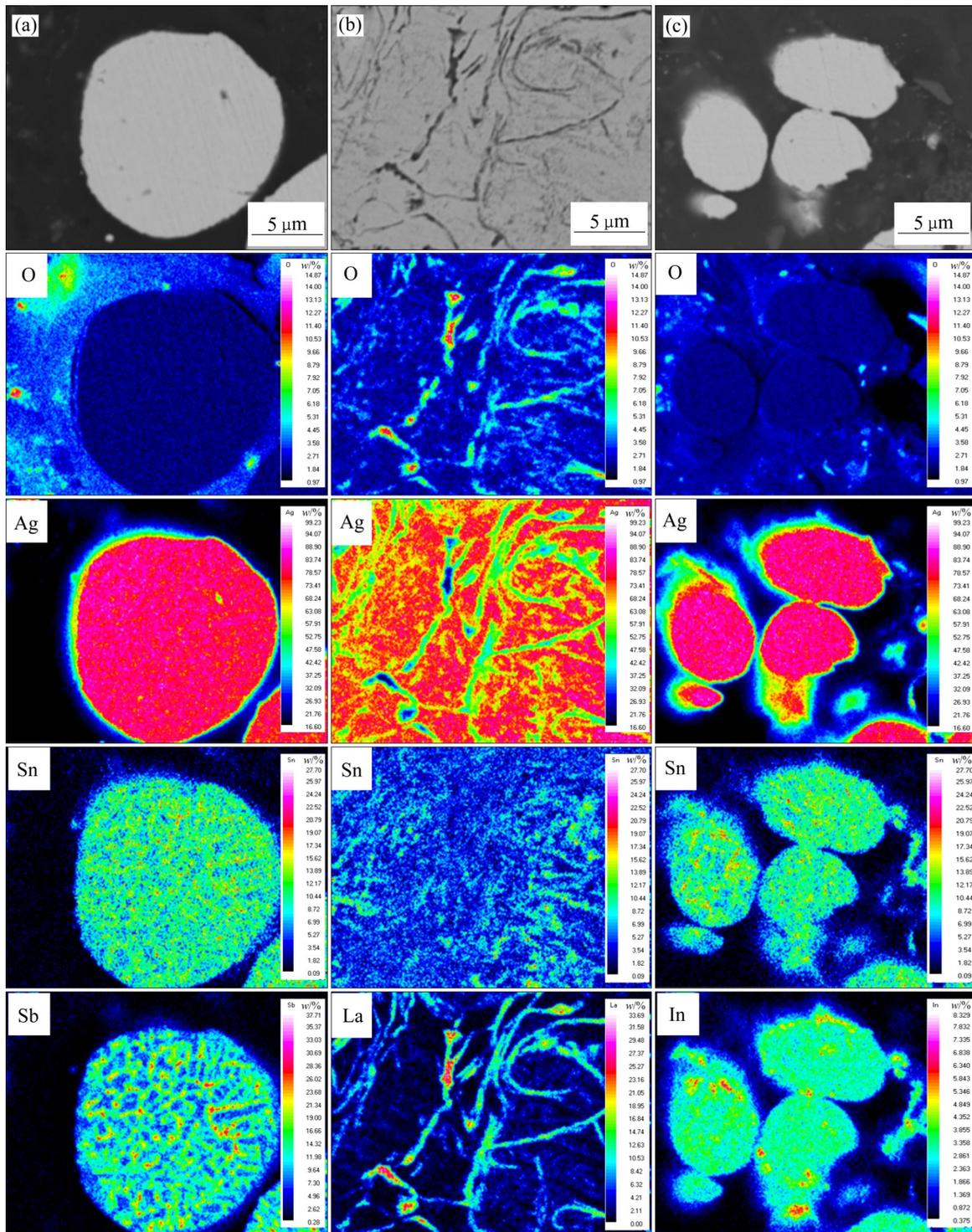


图 9 Ag-Sn-Me 合金粉末元素面分布图

Fig. 9 Map analysis results of Ag-Sn-Me alloy powders: (a) Ag-4.28Sn-3.4Sb; (b) Ag-4.28Sn-3.47La; (c) Ag-4.28Sn-3.38In

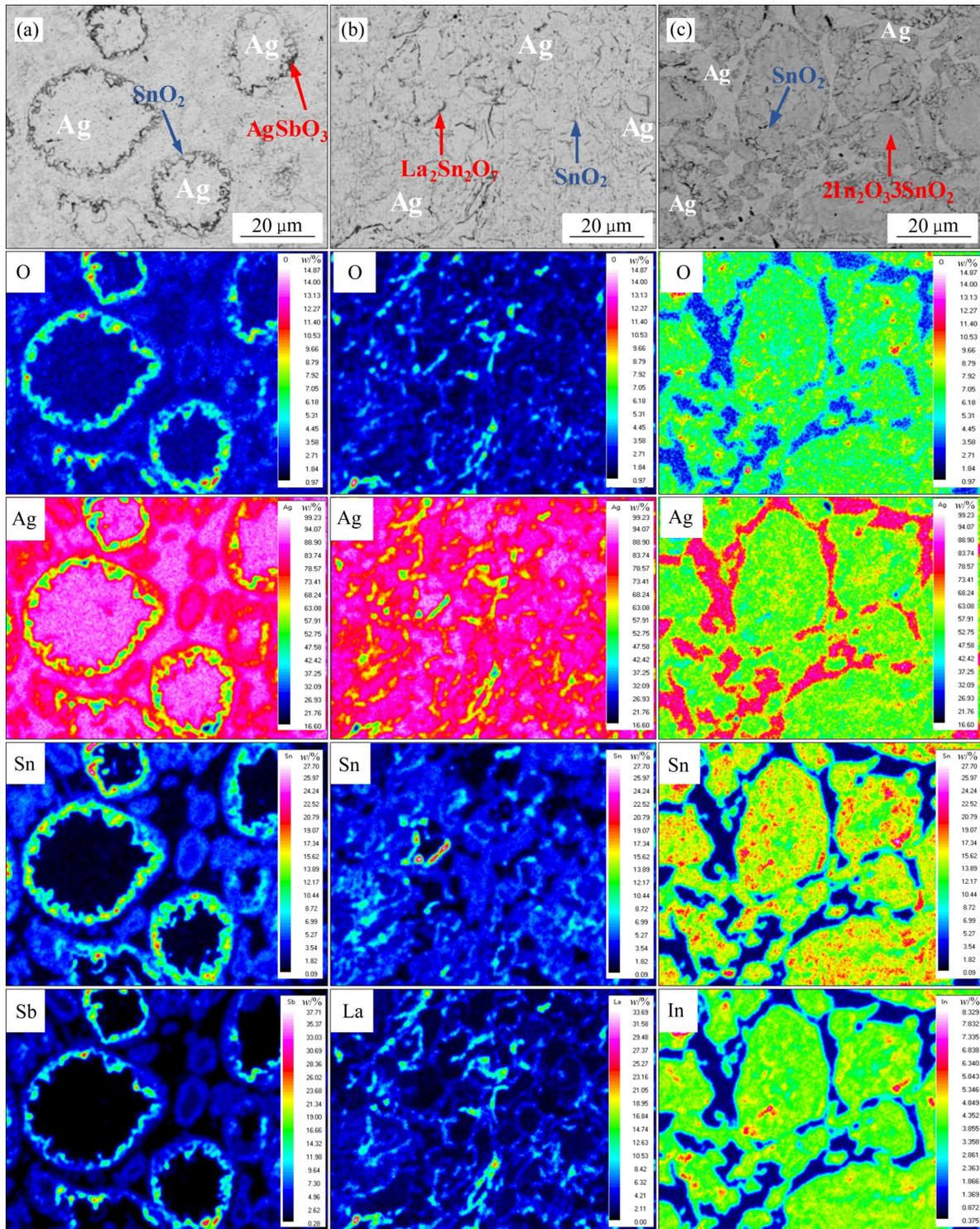


图 10 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯元素面分布图

Fig. 10 Map analysis results of Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O sintered compacts: (a) Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O; (b) Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O; (c) Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O

色、灰色和白色三个物相。在 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中元素 Ag 均匀分布在粉末颗粒内部，元素 Sb、Sn 和 O 则主要均匀分布在粉末颗粒边界，说明在 Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中生成的氧化

物主要分布在粉末颗粒的边界上(见图 10(a))。与 Ag-4.28Sn-3.47La 合金粉的元素面分析结果一致，Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O 烧结坯中元素 Sn 主要分布在黑色和灰色相中，元素 La 主要分布在黑色带状

相中,元素O在黑色相和灰色相中含量均较高,但元素Sn和La在Ag基体中的分布较合金粉末中的分布更均匀(见图10(b))。Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中元素O、Sn和In都均匀分布在合金粉末内,说明Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中氧化物组织分布也较均匀,但在粉末颗粒外部存在纯银层,这是由于在Ag中生成的氧化物颗粒,使氧化物周围的Ag点阵受压,降低空位浓度,从而在Ag基体中造成空位浓度梯度,驱动空位由晶界等空位浓度高的地方向氧化物颗粒扩散,Ag则发生反向扩散,形在纯Ag区(见图10(c))。元素面分布结果表明添加合金元素La的比添加元素Sb和In更有利于提高Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料组织分布的均匀性。

### 2.7 物理性能分析

表4所示为Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O压坯和烧结坯的物理性能和电性能测试结果。结果表明添加Sb、La和In三种不同合金元素的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的理论密度相近,Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O、Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O和Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O压坯密度均较小,Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O压坯的密度最高但也只达到8.24 g/cm<sup>3</sup>。此外,经原位反应和高温烧结后Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O、Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O和Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯的密度和电导率均有提高,说明原位反应和高温烧结可有效提高材料致密度,增大材料电导率。此外,从表4还可得出,Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O烧结坯的与Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯的密度和硬度值较为接近,但Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯的电导率最高,Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O的密度和硬度最小。综上所述,添加合金元素In的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的物理性能和电性能较添加合金元素Sb和La的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的好。

表4 Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O混合粉压坯和烧结坯的主要物理性能

Table 4 Main physical properties of pressed and sintered billet of mixed power Ag-Sn-Me+Ag<sub>2</sub>O

Sample	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )			Relative density/%	Conductivity/(MS·m <sup>-1</sup> )	Hardness, HV
	Theory value	Green compact	Sintered compact			
Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag <sub>2</sub> O	9.25	8.24	8.35	90.24	10.93	50.3
Ag-4.28Sn-3.47La+Ag <sub>2</sub> O	9.21	7.99	8.01	85.44	12.38	37.7
Ag-4.28Sn-3.38In+Ag <sub>2</sub> O	9.15	8.15	8.20	88.03	16.76	50.5

## 3 分析与讨论

Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料具有广泛的应用市场,但由于SnO<sub>2</sub>颗粒硬度高、粒度大以及Ag与SnO<sub>2</sub>间的润湿性差,导致Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料机械性能和电性能差。已有研究表明,添加适当的添加剂可以细化Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料中的SnO<sub>2</sub>颗粒,使材料中氧化组织均匀分布,而材料中组织分布与材料的性能息息相关。因此,阐明添加合金元素对Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料中组织分布的影响机理极为重要。由于合金元素Sb、La和In与元素Sn的氧化顺序不同,元素La和In先于元素Sn氧化,元素Sb于元素Sn后氧化。因此,添加合金元素Sb、La和In对Ag/SnO<sub>2</sub>材料组织的影响机理不同。本文作者采用原位反应合成法制备含不同合金元素Sb、La和In的Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料,在反应烧结过程中主要分为两个阶段:第一阶段,温度低于230℃时,Ag<sub>2</sub>O未分解,该阶段Ag-Sn-Me合金粉末表面的Sn和Me与Ag<sub>2</sub>O发生置换反应,其反应方程式如式(1)和(2)所示,该阶段生成的氧化物主要分布在粉末颗粒的表面(见图11(c))。



第二阶段,温度高于230℃时,Ag<sub>2</sub>O发生分解。该阶段Ag<sub>2</sub>O分解产生的O<sub>2</sub>通过晶界向合金粉末内部扩散,Ag-Sn-Me合金粉末内部的Sn和Me与扩散进入颗粒内部的O<sub>2</sub>原位反应生成SnO<sub>2</sub>和MeO(见图11(d)、(e)、(f)和(g)),其反应方程式如式(3)~(5)所示。



Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag<sub>2</sub>O压坯,由于Sn的氧化

物比 Sb 的氧化物稳定, 在高温烧结过程中, 首先是合金粉末内的 Sn 发生氧化与  $O_2$  反应生成  $SnO_2$ , 接着是 Sb 发生氧化形成氧化物, Sb 的氧化物不能充当  $SnO_2$  的形核剂, 这使得 Sn 会发生聚集且生成的  $SnO_2$  拥有足够的时间长大。此外, 在氧化过程中, 晶界处 Sn 发生短路扩散, 使得晶界处 Sn 的浓度降低, 造成晶界和晶内存在浓度差, 晶内的 Sn 发生体扩散, 最后 Sn 在晶界处聚集, 氧化生成  $SnO_2$ 。因此, 在  $Ag-4.28Sn-3.4Sb+Ag_2O$  烧结坯中形成的氧化物呈网络状分布, 且氧化物颗粒较大, 分布不均匀(见图 11(h))。  $Ag-4.28Sn-3.47La+Ag_2O$

在高温烧结过程中, 合金粉末内部的 Sn 和 La 与  $O_2$  发生原位氧化, 由于 La 会先于 Sn 发生氧化形成氧化物, 生成的氧化物充当了  $SnO_2$  的形核剂, 所以 Sn 能很快被氧化, 阻碍了 Sn 的聚集, 使得 Sn 只形核不长大。因此, 在  $Ag-4.28Sn-3.47La+Ag_2O$  烧结坯中生成的氧化物较细小且均匀弥散分布(见图 11(i))。  $Ag-4.28Sn-3.38In+Ag_2O$  压坯在高温烧结过程中, In 也先于 Sn 发生氧化形成氧化物, 生成的 In 的氧化物也充当了  $SnO_2$  形核剂, 使得 Sn 快速氧化, 但生成的氧化物颗粒会使氧化物周围的 Ag 点阵受压, 降低了空位浓度, 从而在 Ag 基体中造成空位

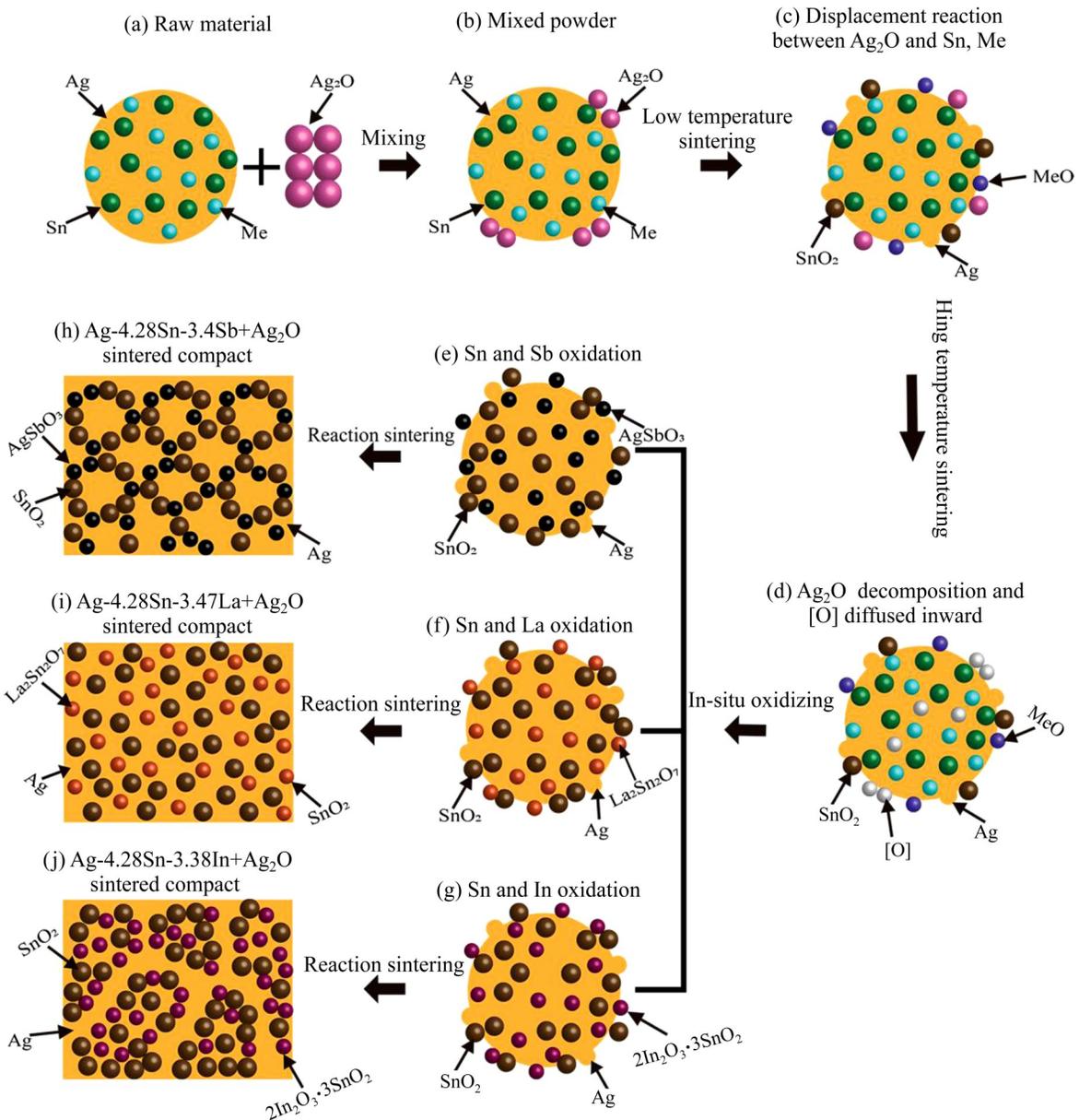


图 11 不同合金元素对反应合成法制备  $Ag/SnO_2$  材料组织演变的影响机理图

Fig. 11 Schematic diagrams of microstructure evolutions of  $Ag/SnO_2$  prepared by reactive synthesis technology with different alloy elements

浓度梯度,驱动空位由晶界等空位浓度高的地方向氧化物颗粒扩散,与此同时Ag发生反向扩散,从而出现纯Ag区(见图11(j))。基于以上讨论,可画出合金元素Sb、La和In对Ag/SnO<sub>2</sub>材料组织演变的影响机理图。

## 4 结论

1) Ag-4.28Sn-3.40Sb+Ag<sub>2</sub>O的烧结坯中主要物相为Ag、AgSbO<sub>3</sub>和SnO<sub>2</sub>; Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中主要物相为Ag、La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和SnO<sub>2</sub>; Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O烧结坯中主要物相为Ag、2In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SnO<sub>2</sub>和SnO<sub>2</sub>。

2) Ag-4.28Sn-3.40Sb+Ag<sub>2</sub>O压坯氧化后,材料中生成的氧化物主要分布在粉末边界上呈网络状分布; Ag-4.28Sn-3.47La+Ag<sub>2</sub>O压坯氧化后,材料中生成的氧化物颗粒细小,且均匀弥散分布在Ag基体中; Ag-4.28Sn-3.38In+Ag<sub>2</sub>O压坯氧化后,生成的氧化物呈块状分布,还存在纯银层。

3) 添加元素In的Ag/SnO<sub>2</sub>材料的电导率和硬度最高,分别为16.76 MS/m和50.5 HV; 添加元素Sb的Ag/SnO<sub>2</sub>材料的相对密度最大,为90.24%。

## REFERENCES

- [1] 徐国富,黄润章,元梦,等.操作次数对Ag/ZnO电触头电弧侵蚀行为的影响[J].中国有色金属学报,2021,31(5):1285-1298.  
XU Guo-fu, HUANG Run-zhang, YUAN Meng, et al. Influence of operation numbers on arc erosion behavior of Ag/ZnO electrical contact materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1285-1298.
- [2] 陶麒麟,周晓龙,周允红,等. AgCuO电触头材料的电接触性能[J].中国有色金属学报,2015,25(5):1244-1249.  
TAO Qi-ying, ZHOU Xiao-long, ZHOU Yun-hong, et al. Electrical contact properties of AgCuO electrical contact materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1244-1249.
- [3] WANG S, ZHEN T T, XIE M, et al. Internal oxidation thermodynamics and isothermal oxidation behavior of AgSnO<sub>2</sub> electrical contact materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(4): 796-798.
- [4] 许灿辉,易丹青,曹适意,等. Ag-SnO<sub>2</sub>复合材料的热压缩变形行为[J].中国有色金属学报,2011,21(9):2091-2098.  
XU Can-hui, YI Dan-qing, CAO Shi-yi, et al. Hot compression behavior of Ag-SnO<sub>2</sub> composite materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9): 2091-2098.
- [5] WANG J B, QIU H H, SI F, et al. Preparation of Ag/SnO<sub>2</sub> contact material by chemical deposition[C]// International Conference on Material Science and Engineering Technology, 2019: 21-25.
- [6] WANG J, TIE S N, KANG Y Q, et al. Contact resistance characteristics of Ag-SnO<sub>2</sub> contact materials with high SnO<sub>2</sub> content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 438-443.
- [7] 周允红,周晓龙,陶麒麟,等. AgMeO电触头材料的研究进展[J].贵金属,2014,35(S1):100-107.  
ZHOU Yun-hong, ZHOU Xiao-long, TAO Qi-ying, et al. Research progress of AgMeO electrical contact materials[J]. Precious Metals, 2014, 35(S1):100-107.
- [8] WU Q, XU G F, YUAN M, et al. Influence of operation numbers on arc erosion of Ag/CuO electrical contact material[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(3): 2497-2513.
- [9] WU Q, XU G F, YUAN M, et al. Influence of operation numbers on arc erosion of Ag/CdO electrical contact materials[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2020, 10(5): 845-857.
- [10] Xu C H, Yi D Q, Wu C P, et al. Microstructures and properties of silver-based contact material fabricated by hot extrusion of internal oxidized Ag-Sn-Sb alloy powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 538: 202-209.
- [11] LIU S T, SUN Q Y, WANG J B, et al. Exploration of the influence mechanism of La doping on the arc erosion resistance of Ag/SnO<sub>2</sub> contact materials by a laser-simulated arc[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(10): 7577-7583.
- [12] 符世继,谢明,陈力,等.合金粉末预氧化法制备Ag-SnO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电接触材料的研究[J].稀有金属,2005,29(4):448-451.  
FU Shi-ji, XIE Min, CHEN Li, et al. Ag-SnO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrical contact materials prepared by alloy powder pre-oxidation method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(4): 448-551.
- [13] ZHANG Z W, HOU W L, WANG Y H, et al. Retracted article: Microstructure evolution of Ag/SnO<sub>2</sub> electrical

- contact materials via severe plastic deformation[J]. IEEE, 2010, 15(3): 152-158.
- [14] ZHANG Y J, SONG B, ZHAO X, et al. Microstructure and properties of Ag/SnO<sub>2</sub> functional material manufactured by selective laser melting[J]. Nano Materials Science, 2019, 1(3): 208-214.
- [15] ZHOU X L, TAO Q Y, ZHOU Y H. Microstructure and properties of AgSnO<sub>2</sub> composites by accumulative roll-bonding process[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(4): 942-945.
- [16] 陈敬超. 反应合成银氧化锡复合材料的合成机制与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- CHEN Jing-chao. Research on the synthesis mechanism and properties of the reactively synthesized silver tin oxide composite materials[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.
- [17] 王景芹, 朱艳彩, 王海涛, 等. 添加物Bi对AgSnO<sub>2</sub>触头材料的影响[J]. 电工技术学报, 2011, 26(1): 29-33.
- WANG Jing-qin, ZHU Yan-cai, WANG Hai-tao, et al. Impact of additives Bi on AgSnO<sub>2</sub> contact material[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2011, 26(1): 29-33.
- [18] 熊经先, 张天锦, 肖建旭, 等. 添加剂对化学共沉淀法AgSnO<sub>2</sub>材料性能的影响[J]. 电工材料, 2015(3): 3-5, 9.
- XIONG Jing-xian, ZHANG Tian-jin, XIAO Jian-xu, et al. Effect of different additives on properties of AgSnO<sub>2</sub> materials prepared by chemical co-precipitation method[J]. Electrical Engineering Materials, 2015(3): 3-5, 9.
- [19] 倪孟良, 凌国平, 刘远廷. 添加剂对AgSnO<sub>2</sub>复合粉末烧结体组织的影响[J]. 电工材料, 2005(2): 7-11, 20.
- NI Meng-liang, LING Guo-ping, LIU Yuan-ting. Influences of metal oxide additions on the morphology of sintered AgSnO<sub>2</sub> composite powders[J]. Electrical Engineering materials, 2005(2): 7-11, 20.
- [20] MA Y Y, YANG T Y, FENG W J, et al. Improved fracture resistance of the Ag/SnO<sub>2</sub> contact materials using Cu nanoparticles as additive[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 843: 156055.
- [21] 王海涛, 王景芹, 赵靖英. Ag/SnO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触头材料的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1666-1668.
- WANG Hai-tao, WANG Jing-qin, ZHAO Jing-ying. Study on the Ag/SnO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contact material[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(10): 1666-1668.
- [22] WU C P, YUAN M, WU Q, et al. Influence of La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on wetting behavior of Ag/SnO<sub>2</sub> composite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154146.
- [23] ZHAO Q, LIU H Q, WU C P, et al. Preferential oxidation of intermetallic compounds in Ag-2Sn-4La alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 177-186.
- [24] 刘宁, 付翀, 张宇慧, 等. Sb掺杂Ag/SnO<sub>2</sub>电触头材料的制备及性能[J]. 西安工程大学学报, 2017, 31(5): 652-656.
- LIU Ning, FU Chong, ZHANG Yu-hui, et al. Preparation and properties of the Sb doped Ag/SnO<sub>2</sub> electrical contact materials[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2017, 31(5): 652-656.
- [25] 倪孟良. 添加剂对AgSnO<sub>2</sub>电触头材料组织与性能的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- NI Meng-liang. Effect of additive on the morphology and performance of AgSnO<sub>2</sub> electrical contact material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [26] 程礼椿, 李震彪, 邹积岩. 添加物对Ag/SnO<sub>2</sub>触头材料运行性能的影响与作用[J]. 电工合金, 1995(2): 7-15.
- CHENG Li-chun, LI Zhen-biao, ZOU Ji-yan. Influence and effect of additives on the performance of Ag/SnO<sub>2</sub> contact materials[J]. Electrical Engineering Alloy, 1995(2): 7-15.
- [27] 李靖, 侯月宾, 李恒, 等. 直流电弧对制备工艺和添加剂不同的Ag/SnO<sub>2</sub>触头材料的侵蚀研究[J]. 湖南工程学院学报, 2012, 22(1): 1-6.
- LI Jing, HOU Yue-bin, LI Heng, et al. Study on DC arc erosion of Ag/SnO<sub>2</sub> contact material with processing technology and additives[J]. Journal of Hunan Institute of Engineering (Natural Science Edition), 2012, 22(1): 1-6.
- [28] ZHANG L J, SHEN T, SHEN Q H, et al. Anti-arc erosion properties of Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SnO<sub>2</sub> contacts[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(7): 1664-1668.
- [29] 徐晓燕, 李波, 黄锡文, 等. Ag-Sn-In合金粉末高压氧化机制的研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(1): 102-107.
- XU Xiao-yan, LI Bo, HUANG Xi-wen, et al. Powder high-pressure oxidation mechanism of Ag-Sn-In alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(1): 102-107.

## Effect of alloying element on microstructure evolution of Ag/SnO<sub>2</sub> materials at early preparation stage

WU Qiong<sup>1</sup>, XU Guo-fu<sup>1,2</sup>, HUANG Run-zhang<sup>1</sup>, YUAN Meng<sup>1</sup>, WU Chun-ping<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Ag/SnO<sub>2</sub> electrical contact material has excellent arc erosion resistance and material transfer resistance, which is widely used in low-voltage circuit breakers and relays. However, the microstructure and physical properties at the initial stage of preparation have the most direct and important influence on the electrical properties of the rivets. In this paper, the influence of alloying element Sb, La and In on the microstructure evolution and the physical properties of Ag/SnO<sub>2</sub> materials at the early stage of reaction synthesis were studied by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electron probe X-ray micro-analyzer (EPMA). The results show that, besides Ag and SnO<sub>2</sub> phases, AgSbO<sub>3</sub> phase exists in Ag/SnO<sub>2</sub> sintered compact with Sb adding, La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase exists in Ag/SnO<sub>2</sub> sintered compact with La adding, and 2In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3SnO<sub>2</sub> phase exists in Ag/SnO<sub>2</sub> sintered compact with In adding. The oxides in the Ag/SnO<sub>2</sub> sintered compact with Sb mainly distribute on the alloy powders surface and form network microstructure. The oxide particles in the Ag/SnO<sub>2</sub> sintered compact with La are fine and dispersed uniformly. The oxides in Ag/SnO<sub>2</sub> sintered compact with In are distributed in blocks, and there is a pure silver layer. The conductivity and hardness of the Ag/SnO<sub>2</sub> material with In are the highest, the relative density of the Ag/SnO<sub>2</sub> material with Sb is the largest.

**Key words:** Ag/SnO<sub>2</sub> materials; alloying element; microstructure evolution; physical properties

**Foundation item:** Project(51601225) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018JJ2510) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

**Received date:** 2021-12-17; **Accepted date:** 2022-02-23

**Corresponding author:** WU Chun-ping; Tel: +86-13548575302; E-mail: Chunpingwu@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)