(CuO, Fe_2O_3)掺杂 Ag/SnO_2 电接触材料的物理性能

郑晓华[1]，吴君臣[1]，王贵葱[1]，吴新合[2]，沈 涛[3]，祁更新[2]，杨芳儿[1]

(1. 浙江工业大学，浙江 杭州 310014)

(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，浙江 杭州 310027)

摘 要：以 CuO、Fe_2O_3 为掺杂剂，采用机械合金化方法结合冷压-烧结-热压工艺制备(CuO, Fe_2O_3)掺杂 Ag/SnO_2 电接触材料。利用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、金属电阻率仪、热导率仪和霍尔效应测量仪等分析了不同掺杂比例 Ag/SnO_2 电接触材料的微观结构和物理性能。结果表明：热压可显著改善电接触材料中 SnO_2 颗粒与 Ag 基体的界面结合；CuO 和 Fe_2O_3 单一掺杂可分别提高 Ag/SnO_2 电接触材料的导电性能和导热性能，而复合掺杂的 Ag-11.5SnO_2-0.3CuO-0.2Fe_2O_3 电接触材料的导电导热性能最佳，其电阻率为 2.25 μΩ·cm，硬度($HV_{0.5}$)为 748 MPa，在室温下的热扩散系数和热导率分别为 111.4 mm^2/s 和 338.6 W/(m·K)。复合掺杂的 SnO_2 增强相对 Ag 基体的平均润湿角为 62.7°，界面润湿效果好；SnO_2 与 Ag 晶粒之间界面结合良好，SnO_2(200)晶面与 Ag(111)晶面的界面晶格错配度为 14.25%。

关键词：Ag/SnO_2；电接触材料；二元掺杂；界面结合；霍尔迁移率

中图法分类号：TB333 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2020)07-2494-07

传统 Ag/CdO 电接触材料由于在使用过程中会产生有毒的 Cd 蒸气而逐渐被淘汰。Ag/SnO_2 电接触材料因其具有良好的抗电弧侵蚀性、抗熔焊性及耐电磨损性，成为最有希望代替 Ag/CdO 电接触材料的新型触头材料之一[1-5]。但 Ag/SnO_2 电接触材料在电弧多次作用下 SnO_2 易富集于触头表面，使接触电阻增大、温升提高、电气性能变差。另外 SnO_2 粉体与 Ag 基体相界面润湿性差[6]等因素导致 Ag/SnO_2 电接触材料塑韧性低，加工性能差，其适用范围受到了很大限制[7-11]。

目前主要的解决途径有化学表面改性[12,13]和组元掺杂改性，后者通过在 Ag/SnO_2 电接触材料中加入掺杂剂来改善触头材料的力学物理性能和电性能[14-17]。目前主要的掺杂剂种类有 In_2O_3、Bi_2O_3、La_2O_3、WO_3、MoO_3、CuO 等[18]。

20 世纪 90 年代，日本 TANAKA 公司[19]率先合成了 In 掺杂的 Ag-SnO_2-In_2O_3 电接触材料，提高了 Ag 对 SnO_2 的润湿性，极大地改善了 Ag/SnO_2 电接触材料的工艺性能。倪孟良等[20]对 SnO_2 粉末进行 WO_3、Bi_2O_3+CuO 表面改性处理，发现 Bi_2O_3+CuO 改性可消除 SnO_2 的网络状分布，而 WO_3 改性则显著改善电弧侵蚀后的表面组织。王海涛等[21]采用化学共沉淀法制得 Ag/SnO_2(La_2O_3, Bi_2O_3)复合触头材料，研究表明掺杂剂 La_2O_3 可以增大熔融 Ag 的黏度，从而减少电弧侵蚀和 Ag 的飞溅损失；Bi_2O_3 能改善熔融 Ag 对 La_2O_3 及 SnO_2 颗粒的润湿性。

相关研究表明，以 CuO 为单一掺杂组元可以明显改善 Ag/SnO_2 电接触材料的温升特性[22]，这是因为 CuO 有助于改善 Ag 基体与 SnO_2 增强相的润湿性[23]，Wang[24]等人通过共沉淀法制备了表面负载 CuO 的 SnO_2 增强相颗粒，发现掺杂 7%(质量分数)的 CuO 可以使 SnO_2 与 Ag 的润湿性达到最佳，同时可有效降低熔融液滴飞溅的质量损失。

因此，改性组元的类型、掺杂量及掺杂工艺显著影响 Ag/SnO_2 电接触材料的微观组织、电学及力学等综合性能[25]。而且相比于单一组元而言，多元掺杂改性可以发挥各组元之间的协同增强效果，为大幅度提升传统 Ag/SnO_2 电接触材料提供了重要设计思路。

基于此，本研究采用机械合金化结合粉末冶金+热压工艺制备了(CuO, Fe_2O_3) 掺杂改性 Ag/SnO_2 电接触材料，并对其形貌、物相结构以及电学、热学性能进行分析，讨论了二元复合掺杂对 Ag-(12-*x*-*y*)SnO_2-*x*CuO-*y*Fe_2O_3 电接触材料微观结构及物理性能的影响

收稿日期：2019-07-20

基金项目：浙江省重点研发计划资助项目(2018C01127)

作者简介：郑晓华，男，1971 年生，博士，副教授，浙江工业大学材料科学与工程学院，浙江 杭州 310014，电话：0571-88320479，E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

及其作用机理，为理解和优化(CuO, Fe_2O_3)二元掺杂的协同作用奠定基础。

1　实　验

以五水四氯化锡（$SnCl_4·5H_2O$）为原料、$NH_3·H_2O$ 为胶凝剂，用化学共沉淀法合成颗粒状的 SnO_2 纳米粉体，粒径约为 20 nm。以 SnO_2 粉体为增强相，CuO、Fe_2O_3 为掺杂改性组元，化学 Ag 粉（99.99%，粒径<74 μm）为基体相，采用机械合金化工艺于转速 300 r/min、球料比 3:1、球磨 4 h 条件下制取 Ag-(12−x−y) SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 复合粉体，其组分配比如表 1 所示(1#~4#样品)。随后将复合粉体经初压(1000 MPa)、初烧(900 ℃/6 h)、热压(300 ℃/800 MPa，保压 30 min)工艺加工成尺寸为 ϕ11.0 mm×1.0 mm 的 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料，用于测试。

将配比与电接触材料相同的 SnO_2、CuO 和 Fe_2O_3 粉体用上述机械合金化工艺制得 SnO_2-CuO-Fe_2O_3 增强相复合粉体(5# ~ 8#，见表 1)，经拌胶成型、烧结工艺，制取陶瓷基片。陶瓷基片经研磨、抛光、清洗后，将银块(约 150 mg)放到陶瓷基片上置入高温电阻炉中加热到 1050 ℃（Ag 的熔点为 961 ℃）并保温 30 min 以使银块形成液滴后在陶瓷基片上充分铺展。样品冷却到室温后测量其润湿角。

采用 X 射线衍射仪(PANalytical B.V., Empyrean 200895)对粉体进行物相分析，扫描角度 10º~90º，扫描速率 2º/min。采用蔡司场发射扫描电镜(∑IGMA)对 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料进行微观形貌观察。采用 MH-6 型维氏硬度计测定材料硬度（载荷 4.9 N），阿基米德排水法测量电接触材料的密度。采用导热系数测量仪(Netzsch LFA457)测量电接触材料的热扩散系数和热导率，采用 Mini Cryogen Free Measurement System (Cryogenic Limited, UK)对电接触材料进行霍尔测试。采用视频光学接触角测量仪(OCA 20)测量润湿角。

表 1　试验配比方案

Table 1　Design of mixing proportion (ω/%)

Sample	Ag	SnO_2	CuO	Fe_2O_3
1#	88	12	0	0
2#	88	11.5	0.5	0
3#	88	11.5	0	0.5
4#	88	11.5	0.3	0.2
5#	0	100	0	0
6#	0	95.83	4.17	0
7#	0	95.83	0	4.17
8#	0	95.83	2.50	1.67

2　结果与分析

2.1　复合粉体 XRD 与 SEM 表征

图 1 为各种粉体的 XRD 图谱，在所有复合粉体中观察到金属 Ag 和 SnO_2 的衍射峰，但没有出现 CuO、Fe_2O_3 的衍射峰，这可能与其含量较低有关。根据 Scherrer 公式：

$$D=K\lambda/\beta\cdot\cos\theta \quad (1)$$

式中，K 为 Scherrer 常数，D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm)；β 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，在 2θ=26.58°(对应于 SnO_2(110)晶面)可计算得到 SnO_2 增强相粉体晶粒尺寸的平均值约为 22.6 nm。从图 2a 中 SnO_2 粉体二次电子形貌可知，SnO_2 粒子为球形，且大小分布均匀，但存在团聚现象，晶粒尺寸在 20.0~25.0 nm 之间，与 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸相近。

对比 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的横截面背散射电子形貌照片(图 2b~2d)可知，热压后 2 种电接触材料中的 SnO_2 颗粒与 Ag 基体接触界面处均出现明显的“浅灰色”区域 (图 2c、2d)。对图 2c 中的区域 A 进行 EDS 面扫描分析(图 2e)，发现 SnO_2 颗粒的外围出现成分混合区。结合背散射电子的成像特点可知，成分混合区的平均原子量介于 Ag 和 SnO_2 之间。成分混合区的出现可能是由于在热和长时间高压力的共同作用下，电接触材料中 SnO_2 颗粒与 Ag 基体的接触变得十分紧密，其中部分 SnO_2 纳米颗粒及其小尺寸团聚体溶入金属 Ag 中形成了 Ag 基固溶体[26]，而大尺寸 SnO_2 团聚体因为粒度较大，只有少量与 Ag 基体接触的部分溶于 Ag 基体，形成“浅灰色”区域。该区域的出现说明热压后，Ag 基体与 SnO_2 颗粒之间的界面结合状况大为改善。

2.2　电接触材料的物理性能与霍尔效应分析

表 2 列出了 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接

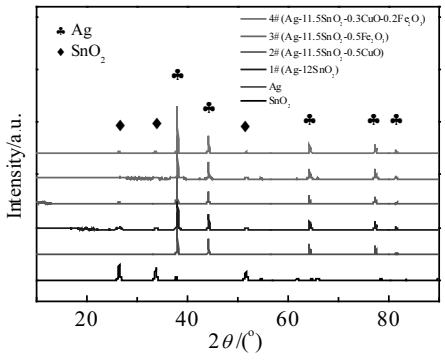


图 1　Ag、SnO_2 及复合粉体的 XRD 图谱

Fig.1　XRD patterns of Ag, SnO_2 and composite powders

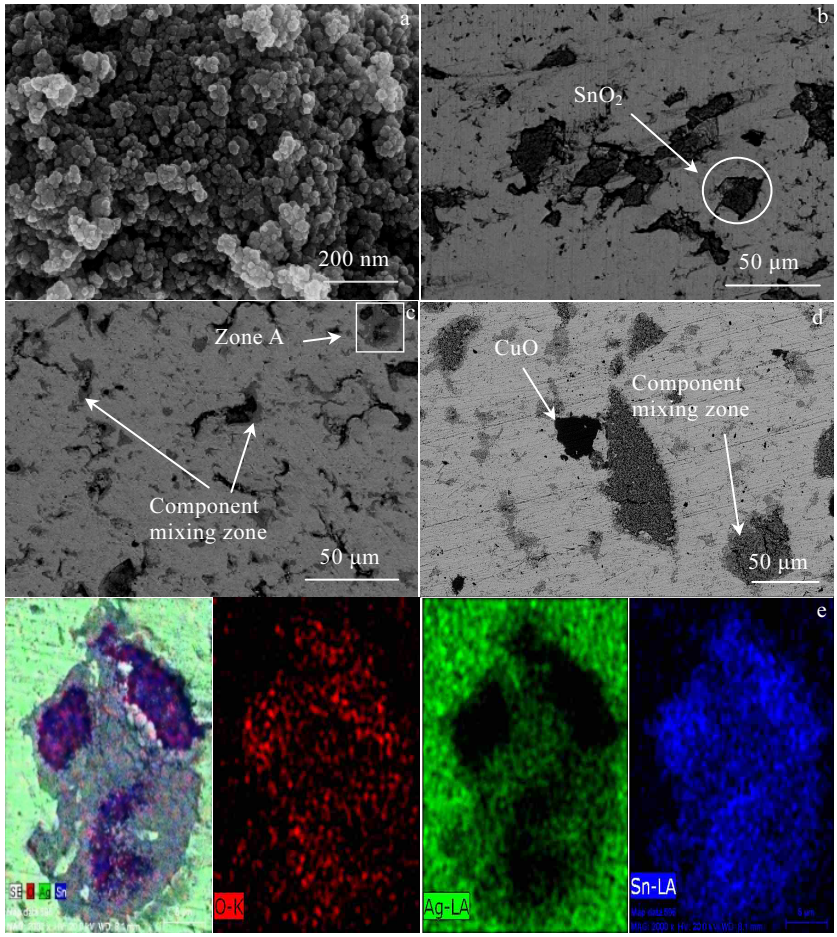


图 2　SnO_2 粉体二次电子形貌和 Ag-SnO_2-CuO-Fe_2O_3 电接触材料横截面背散射电子形貌以及图 2c 中区域 A 的 EDS 元素面扫描

Fig.2　Secondary electron morphology of SnO_2 powders (a), back-scattered electron morphology, of cross-section for Ag-SnO_2-CuO-Fe_2O_3 contact materials (b~d), and EDS mapping of zone A in Fig.2c (e): (b) sample 1#, before hot pressing; (c) sample 1#, after hot pressing; (d) sample 4#, after hot pressing

触材料的多种物理性能测试结果。由表 2 可知，CuO 掺杂有助于降低 Ag/SnO_2 电接触材料的电阻率和硬度，而 Fe_2O_3 掺杂对降低 Ag/SnO_2 电接触材料的电阻率作用不明显。CuO 和 Fe_2O_3 复合掺杂可以明显降低 Ag/SnO_2 电接触材料的电阻率(可达 2.25 μΩ·cm)，同时，其硬度($HV_{0.5}$)也降低至 748 MPa。由于 Fe_2O_3 的密度(5.24 g/cm^3)和 CuO 的密度(6.32 g/cm^3)均小于 SnO_2 的密度(6.95 g/cm^3)，所以不同掺杂比例 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的密度存在较大差异。

图 3 为 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料在不同温度下的热扩散系数和热导率。其关系为：

$$\alpha = \lambda /(\rho c) \quad (2)$$

式中，α 为热扩散系数，m^2/s；λ 为热导率，W/(m·K)；ρ 为材料的密度，kg/m^3；c 为比热容，J/(kg·K)。

表 2　**Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的基本物理性能**

Table 2　Physical properties of Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ electrical contact materials

Sample	1#	2#	3#	4#
Resistance/μΩ·cm	2.43	2.41	2.44	2.25
Hardness, $HV_{0.5}$/MPa	875	783	866	748
Density/ g·cm^{-3}	9.670	9.534	9.437	9.439
Relative density/%	97.74	96.43	95.60	95.53
Specific heat capacity/ J·(g·K)$^{-1}$(RT)	0.274	0.263	0.317	0.322

Note: Theoretical densities of electrical 1#~4# contact materials are 9.894, 9.887, 9.871, and 9.881 g/cm^3, respectively

由图 3 可知，Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的热扩散系数和热导率随着温度的升高而下降。这主要是由于温度上升过程中晶格振动加剧，声子和自由电子平均自由程减小，热导率下降。1#、2#、3#电接触材料的热扩散系数在同一温度下无明显差距。但由于 3# 电接触材料的比热容明显大于 1#、2#电接触材料(见表 2)，所以 3#电接触材料的热导率更高。

4#电接触材料的热扩散系数和热导率明显大于同一温度下其他 3 种电接触材料，其在室温下的热扩散系数和热导率分别为 111.4 mm^2/s 和 338.6 W/(m·K)，比未掺杂的 1#(Ag-12SnO_2)电接触材料高 16.6%和 33.7%，这说明复合掺杂的 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的导热性能有了较大提升。根据威德曼-弗朗兹定律(Wiedemann-Franz Law)（即在给定温度下，金属材料的热导率(λ)与它的电导率(σ)之比约为常数）：

$$\lambda/\sigma=LT \tag{3}$$

导热性能越好的 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料，其导电性能越好，这与表 1 得到的结果相互印证。良好的导热性能（高热导率和高热扩散系数）有助于在使用过程中较快地散发电弧产生的热量，从而提高 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的电寿命。

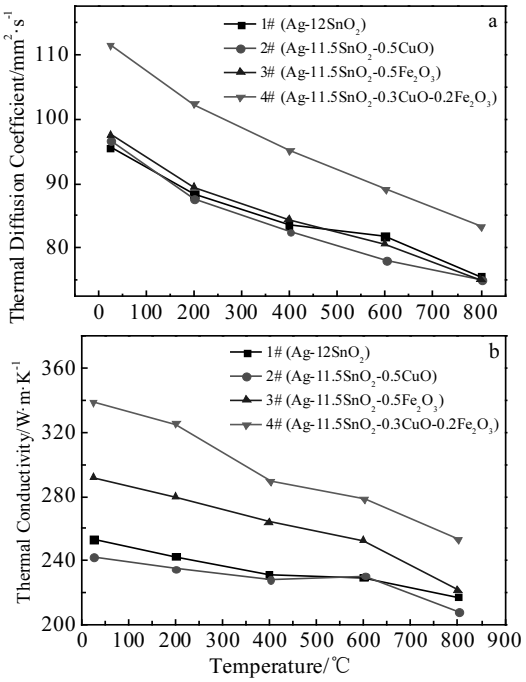


图 3　Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的热扩散系数和热导率

Fig.3　Thermal diffusion coefficient (a) and thermal conductivity (b) of Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ electrical contact materials

表 3 为 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的载流子浓度与霍尔迁移率。虽然相界面的增加会影响载流子迁移，降低迁移率，但是 CuO 可以改善 SnO_2 和 Ag 的润湿性，所以与 1#电接触材料相比，2#电接触材料的载流子浓度和霍尔迁移率均略微提高；3#电接触材料的载流子浓度约为 1#电接触材料的 68 倍，这是因为 Fe 的电负性(1.83)比 Cu(1.90)和 Sn(1.96)低，更容易失去电子，增加载流子浓度；复合掺杂的 4#电接触材料，其载流子浓度变化不大，但霍尔迁移率相比于 1#电接触材料，提高了约 140 倍。根据公式(4):

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \tag{4}$$

式中，σ 为电导率，n 为载流子浓度，μ 为霍尔迁移率，e 为电子电荷，可以看出电导率与载流子浓度和霍尔迁移率的乘积成正比，所以 4#电接触材料相比于其他 3 种电接触材料，具有较高的电导率，与表 1 的结果相印证。

2.3　晶格错配度及相界面润湿特性分析

图 4 为 1#、4#电接触材料和 4#复合粉体的 TEM 照片。图 4a 和 4b 中，面间距为 0.237、0.264、0.335、0.231 nm 的晶面分别对应于金红石型结构 SnO_2 的 (200)(101)(110)(111)晶面，Ag(111)晶面的间距为 0.236 nm。图 4d 中观察到 CuO 颗粒的(110)晶面。图 4a 中 A 处的 SnO_2 晶粒之间存在明显界面，而 B 处的 SnO_2 晶粒之间界面紧密结合，这有利于提高电子的传输速度。

观察图 4b 可以发现：Ag 与 SnO_2 之间无明显界面，结合情况良好，这有助于降低界面处的势垒，提高 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的导电、导热性能；Ag(111)和 SnO_2(200)晶面呈共格关系，其间距分别为 0.236 和 0.237 nm。根据二维晶格错配度的经典模型 Bramifit 模型:

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\frac{\left|d_{[uvw]_s}^{i}\cos\theta - d_{[uvw]_n}^{i}\right|}{d_{[uvw]_n}^{i}} \times 100\% \tag{5}$$

式中，$(hkl)_s$ 为基底的低指数晶面；$[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 上的低指数晶向；$(hkl)_n$ 为待形核相的低指数晶面；$[uvw]_n$

表 3　**Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料的载流子浓度与霍尔迁移率**

Table 3　Carrier concentration and Hall mobility of Ag-(12−x−y)-SnO_2-x CuO-$y$$Fe_2O_3$ electrical contact materials

Sample No.	Carrier concentration/$\times10^{20}$ cm^{-3}	Hall mobility/ $cm^2\cdot(v\cdot s)^{-1}$
1#	5.49	64.0
2#	11.4	249.5
3#	375.0	64.7
4#	5.57	9135.2

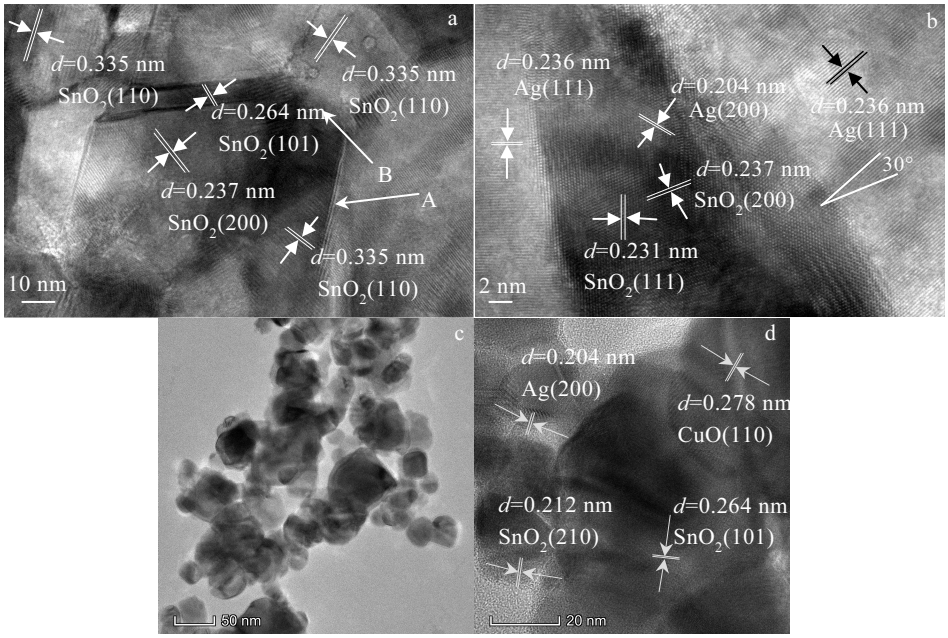


图 4　Ag-(12−x−y) SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$1#、4#电接触材料和 4#复合粉体的 TEM 照片

Fig.4　TEM images of Ag-(12−x−y) SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ electrical contact materials 1# (a), 4# (b), and 4# composite powders (c, d)

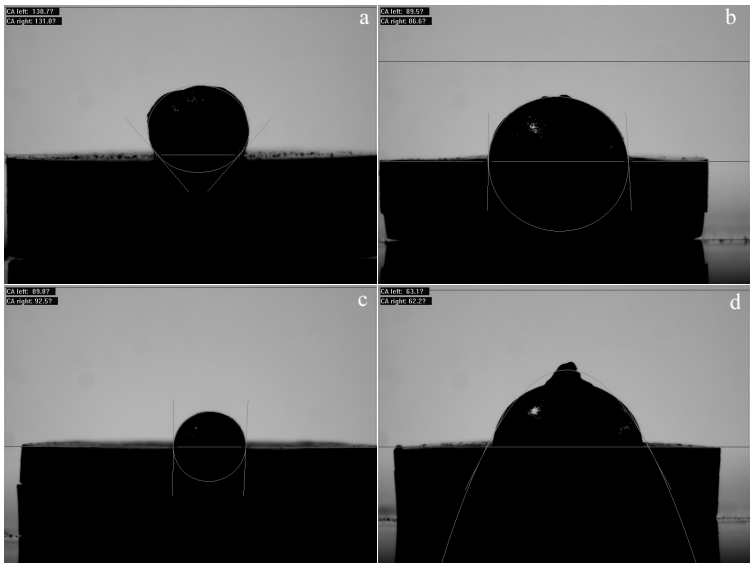


图 5　SnO_2-CuO-Fe_2O_3 增强相与 Ag 之间的润湿角测量照片

Fig.5　Photos for the measurement of wetting angle between SnO_2-CuO-Fe_2O_3 and Ag phase: (a) 5#, (b) 6#, (c)7#, and (d) 8#

为$(hkl)_n$上的低指数晶向；d 为低指数晶向上的原子间距；θ 为$[uvw]_s$和$[uvw]_n$之间的夹角。算得其错配度为 14.25% (<15%)，说明 Ag 与 SnO_2 界面结合良好。

图 5 为 SnO_2-CuO-Fe_2O_3 增强相与 Ag 的润湿角测量照片。可测得 5#、6#、7#、8#增强相与 Ag 的平均润湿角分别为 130.8º、88.0º、91.2º、62.7º，这说明 CuO 和 Fe_2O_3 作为单一掺杂剂，均可以改善 SnO_2 粉体与 Ag 基体的润湿性，而(CuO, Fe_2O_3)复合掺杂对润湿性的改善进一步提升。

在热力学中，润湿过程由粘附功 W_{sl} 决定的，粘附功表示分离单位固液界面所消耗的功。W_{sl} 越大，固液界面结合越牢固，体系越稳定。

$$W_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl} \quad (6)$$

式中 σ_{sv}，σ_{lv}，σ_{sl} 分别是固气、液气、固液界面张力，代入杨氏方程式[27]：

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv}\cos\theta \quad (7)$$

得到：

$$W_{sl} = \sigma_{lv}(1+\cos\theta) \quad (8)$$

由式(8)和润湿角数据可知，SnO_2 增强相经共掺 CuO 与 Fe_2O_3 改性处理后可以有效增大粘附功 W_{sl}，粘附功 W_{sl} 的增加有助于改善 SnO_2 增强相和 Ag 基体之间的界面润湿性，提升了固—液界面结合强度。这对降低电接触材料触头表面的接触电阻和温升具有显著作用。

3 结　论

1) 热压使 Ag-(12−x−y)SnO_2-xCuO-$y$$Fe_2O_3$ 电接触材料中 Ag 基体和 SnO_2 增强相的界面结合得到明显改善。

2) 复合掺杂显著改善 SnO_2 与 Ag 基体的界面润湿性，SnO_2(200)晶面与 Ag(111)晶面的晶格错配度低，界面结合良好。Ag-11.5SnO_2-0.3CuO-0.2Fe_2O_3 电接触材料呈现出较高的热导率和霍尔迁移率，从而具有优异的导电导热性能。

参考文献　References

[1] Chen J, Feng J, Xiao B *et al*. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(1): 49

[2] Zheng Ji(郑　冀), Li Songlin(李松林), Gao Houxiu (高后秀) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 829

[3] Li Jin(李　进), Ma Guang(马　光), Sun Xialiang(孙晓亮) *et al*. *Electrical Engineering Materials*(电子工程材料)[J], 2011(3): 3

[4] Muniesa J. *IEEE Holm Conference on & the Fifteenth International Conference on Electrical Contacts*[C]. Montreal: IEEE, 1990

[5] Qiao Xiuqing(乔秀清), Shen Qianhong(申乾宏), Chen Lesheng(陈乐生) *et al*. *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(1): 1

[6] Wang Yong(王　勇), Xu Yonghong(徐永红), Cheng Shifang(程世芳) *et al*. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2015(1): 3

[7] Jiang Y, Liu S H, Chen J L *et al*. *Materials Research Innovations*[J], 2015, 19(S4): S152

[8] Qiu Kaifeng(裘凯锋), Yang Fanger(杨芳儿), Cai Jiangnan(蔡江南) *et al*. *Hot Working Technology*(热加工技术)[J], 2014(22): 19

[9] Yan Junbo(颜君波), Zhu Yazhe(朱亚哲), Xiao Guang(肖　光) *et al*. *Engineering Technology Magazine*(工程技术)[J], 2017 (2): 00 294

[10] Ding Jianxiang(丁健翔), Sun Zhengming(孙正明), Zhang Peigen(张培根) *et al*. *Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(1): 58

[11] Zheng Xiaohua(郑晓华), Yang Fanger(杨芳儿), Zhang Lingjie(张玲洁) *et al*. *Rare Metal Material and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 206

[12] Zhang Kunhua(张昆华), Sun Jialin(孙加林), Guan Weiming (管伟明) *et al*. *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 2002, 54(S1): 30

[13] Sun Shaoxia(孙绍霞), Du Jing(杜　静), Wei Mingxia(魏明霞) *el al*. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2016, 37(S1): 7

[14] Wang Song(王　松), Zheng Tingting(郑婷婷), Liu Manmen (刘满门) *et al*. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2015, 43(5): 54

[15] Fu C, Wang J B, Yang M G *et al*. *Advanced Materials Research*[J], 2011, 194-196: 1594

[16] Chen Hongyan(陈宏燕), Xie Ming(谢　明), Wang Jin(王　锦) *et al*. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2011(2): 77

[17] Zhang L, Tao S, Shen Q *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(7): 1664

[18] Wang Shaoxiong(王绍雄). *Low Voltage Apparatus*(低压电器)[J], 1992(1): 17

[19] Lima Antonio, Shen Yuanshou. *US Patent*, 4846901[P]. 1989

[20] Ni Mengliang(倪孟良), Ling Guoping(凌国平), Liu Yuanting (刘远廷). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2006, 27(3): 7

[21] Wang Haitao(王海涛), Huo Jiangtao(霍江涛), Liu Yahong(刘亚红) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 672

[22] Gengenbach B, Mayer U, Michal R *et al*. *IEEE Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology*[J], 1985, 8(1): 58

[23] Jeannot D, Pinard J, Ramoni P *et al*. *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part A*[J], 1994, 17(1): 17

[24] Wang J, Liu W, Li D *et al*. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 588: 378

[25] Zhang Deling(张德林), Lin Chengguang(林晨光), Wang Jiajun(王家君) *et al*. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2008, 26(6): 459

[26] Wang Jiazhen(王家真), Wang Yaping(王亚平), Yang Zhimao (杨志懋) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 405

[27] Ambier J, Bourda C, Jeannot D *et al*. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing, Technology*[J], 1991, 14(1): 153

Physical Properties of Ag/SnO_2 Electrical Contacts Materials with Co-doping of CuO and Fe_2O_3

Zheng Xiaohua[1], Wu Junchen[1], Wang Guicong[1], Wu Xinhe[2], Shen Tao[3], Qi Gengxin[2], Yang Fanger[1]

(1. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

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

(3. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: MeO-doped Ag/SnO_2 electrical contact materials were prepared by mechanical alloying combined with cold pressing-sintering-hot pressing process with CuO and Fe_2O_3 as dopants. Microstructure and physical properties of the electrical contact materials with different dopant contents were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), metal conductivity tester, thermal conductivity meter and Hall Effect tester. The results show that the use of hot pressing process can significantly enhance the bonding strength between SnO_2 particles and Ag matrix. Meanwhile, the single doping of CuO or Fe_2O_3 can improve the electrical performance and thermal conductivity of the MeO-doped Ag/SnO_2 electrical contact material. When co-doping of CuO and Fe_2O_3 is used, the $Ag\text{-}11.5SnO_2\text{-}0.3CuO\text{-}0.2Fe_2O_3$ material present the optimal electrical and thermal conductivity with electrical resistivity of 2.25 μΩ·cm, hardness ($HV_{0.5}$) of 748 MPa, thermal diffusion coefficient of 111.4 mm^2/s and thermal conductivity of 338.6 W/(m.K) at room temperature. A smaller wetting angle of 62.7° between Ag droplets and the (CuO, Fe_2O_3)-doped SnO_2 powders is observed, indicating a better wettability, and the interfaces between SnO_2 and Ag grains are well-combined with a lattice mismatch of 14.25% between SnO_2 (200) and Ag (111).

Key words: Ag/SnO_2; electrical contact materials; binary doping; interface bonding; Hall mobility

---

Corresponding author: Yang Fanger, Professorate Senior Engineer, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: yfe1230@163.com