

## 银基稀土电接触材料的研究进展和展望

邱乐祺<sup>1</sup>, 徐明玥<sup>2</sup>, 王塞北<sup>2</sup>, 陈松<sup>2\*</sup>, 张巧<sup>2</sup>, 谢明<sup>2</sup>, 马超<sup>1</sup>

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 贵金属电接触材料广泛应用于电子、电器、航空、航天等领域中, 其中银基电接触材料因具有优异的电接触性能和较低的价格, 是贵金属电接触材料中用途最广的电接触材料。稀土因具有特殊的物理化学性质, 使其在材料研究领域有着“工业维他命”的称谓。通过往银中添加少量稀土不仅能提升银合金的力学性能, 还可提高材料的耐电弧烧蚀性、抗熔焊能力、抗氧化能力等电接触性能。本文总结了银稀土电接触材料的主要种类、制备方法、添加稀土数目, 及稀土对组织结构和电学性能的影响。介绍了银稀土电接触材料性能的部分测试方法, 最后提出了银稀土电接触材料研究中待解决问题和研究发展趋势。

**关键词:** 金属材料; 银基材料; 稀土元素; 电接触

**中图分类号:** TG146.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)03-0067-09

### Recent research progress and prospects of silver-based rare earth electrical contact materials

QIU Leqi<sup>1</sup>, XU Mingyue<sup>2</sup>, WANG Saibei<sup>2</sup>, CHEN Song<sup>2\*</sup>, ZHANG Qiao<sup>2</sup>, XIE Ming<sup>2</sup>, MA Chao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Precious metal electrical contact materials are widely used in electronics, electrical appliances, aviation, aerospace and other fields, among which silver-based ones are the most important because of its excellent electrical contact performance and low price. Rare earths have the title of 'industrial vitamins' in the field of material research, owing to their special physical and chemical properties. Adding a small amount of rare earths to silver can not only improve the mechanical properties of silver alloy, but also enhance the electrical contact properties such as arc ablation resistance, melting welding resistance, and oxidation resistance. The present paper summarizes the main types of silver-based rare earth electrical contact materials, preparation methods, number of rare earths added, and the effects of rare earths on microstructure and electrical properties. And then some test methods for the properties are introduced. Finally, the problems to be solved and research development trends in this material field are proposed.

**Key words:** metallic materials; silver-based material; rare earth elements; electrical contact

在电力系统中都需要将能量、信息从一个导体传向另一个导体, 在连接处即电接触部位是能量与信息传递的重要部位, 通常采用电接触触头来完成。由于电触头直接关系着开关电器和仪器仪表的接

通、断开工作, 承载着工作电流、电压, 所以电触头在整个电力系统中都担任着重要的角色。

贵金属电接触材料在电力、电子工业制造中有广泛的应用, 其性能直接影响开关电器的安全运行。

收稿日期: 2022-11-08

基金项目: 云南省稀贵金属材料基因工程(202002AB080001-6); 国家自然科学基金(51767011, U1602275); 国家重点研发计划(2017YFB0305700)

第一作者: 邱乐祺, 男, 硕士研究生; 研究方向: 贵金属电接触材料; E-mail: 841889250@qq.com

\*通信作者: 陈松, 男, 博士, 研究员; 研究方向: 金属材料; E-mail: cs@ipm.com.cn

特别是其中的银基电接触材料具有较高的导电性、导热性、化学稳定性、抗熔焊性、抗电弧侵蚀性、价格便宜等,目前一直被广泛应用作低压电接触材料,一般可以分为银基合金、银基复合材料两大类。

稀土因具有特殊的电子结构导致的物化学性质,使其在材料研究领域有着“工业维他命”的称谓。将稀土添加到银中制备银基触头材料源于 1940 年代中期,通过添加少量的稀土不仅提升了银合金的力学性能,还能大幅提高材料的耐电弧烧蚀性、抗熔焊能力、抗氧化能力等重要电接触性能。国外进行了 La、Sm 等稀土元素与 Ag 组成电接触材料的研究工作并研制出 Ag-Cu-Ce 系合金电接触材料<sup>[1]</sup>。昆明贵金属研究所于 1980 年代率先开展了 Ag 与 La、Ce、Y、Sm 形成银基合金、Ag 稀土氧化物电接触材料的制备和应用研究,并在触头间电弧和热现象、触头材料研制等方面取得了一定成果<sup>[2]</sup>。

近年来,在银稀土电接触材料中出现许多新的测试技术和试验结果,同时最新的人工智能和大数据挖掘技术在电接触材料研究中也出现应用并取得了成果,但银稀土电接触材料研究中仍有许多待解决问题。本文将介绍银稀土电接触材料的种类、性能、应用和制备等方面近期的发展情况,以及电接触材料测试技术和方法的新进展。特别着重于银稀土电接触材料的微观组织结构特征对性能的影响关系,以及基于现有的最新测试手段如何寻找银稀土电接触材料的组织特征与电弧、熔桥等微观现象的对应关系,并对其研究发展前景进行展望。

## 1 银稀土电接触材料研究进展

因银具有优异的导热性、导电性、耐腐蚀性等,所以银合金和银复合材料是应用最普遍的电接触材料。但银也有它的缺点包括较差的机械性能和表面对电弧的抵抗力不足,电寿命低,运行中不可靠,容易产生熔焊。纯银的力学性能不稳定并且银的强度、硬度随着存放时间的延长有不同程度的下降,纯银的这种固有特性称之为自然时效软化<sup>[3-7]</sup>。所以必须进行一定的改性,人们通常采用合金化或制备第二相复合材料的方法,来改进银的电接触性能,对于银稀土电接触材料同样也存在两大类,即:银稀土合金电接触材料、银稀土氧化物电接触材料。

### 1.1 稀土分类

稀土是化学周期表中镧系元素和钪、钇共十七种金属元素的总称,通常以原子序数作为分类标准:

原子序数较低者称为轻稀土元素(LREE)包括镧、铈、镨、钕、钆、铽、镱和铕等元素,高原子序数者则称为重稀土元素(HREE)包括钷、铽、镝、钬、铱、铊、镱和铈等元素,但对于两类的分界点尚无统一的标准。此外,原子序数居中的钆、铕和钆有时会被称为中稀土元素(MREE)。稀土元素具有各种各样固有相似而又特殊的特征,特别是不同的原子结构和电子排布状态导致了一些独特的性质。这些表现出相似但又完全不同特征的属性产生了一个涵盖声、光、磁、电等复杂而庞大的应用领域<sup>[8]</sup>。

### 1.2 银稀土合金电接触材料

由于稀土原子通常都具备四种特点:1) 稀土元素具有特殊的原子结构,由于 f 轨道的电子回填,镧系元素几乎都不符合洪特规则,在化合物里多表现为正三价,易与基体金属生成难熔金属间化合物以改善基体合金,与氧形成 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型氧化物。2) 位于第三副族,邻近碱金属元素所以稀土的化学性质较为活泼。3) 稀土元素的外层电子排布几乎一样,致使稀土元素之间的化学性质相似,微观结构相似且常共生在一起。4) 稀土具有较大的电负性,极易与银及其合金形成分散的第二相,并偏聚在晶界附近,显著地改善银基体的组织与性能,当银合金中稀土百分含量低于 1%,常见的相组成为银基稀土固溶体,以及 Ag<sub>3</sub>RE、Ag<sub>4</sub>RE 型金属间化合物。

#### 1.2.1 稀土在银基电接触材料中应用概况

在银与银合金材料中加入稀土元素起步于 1940、50 年代,稀土的添加能够提高电接触材料的电寿命和抗熔焊性能,以及抗硫化腐蚀性能等,目前研究将稀土添加到银及银合金的种类范围包括 La、Ce、Y、Sm、Gd、Yb 等稀土元素。对于将稀土添加到银基电接触材料即制备银基稀土电触头材料及后续性能的测试,国内外开展了大量研究与应用,并取得了许多重要的成果。

加入不同量的稀土在银基稀土电接触材料中对应不同的组织,主要可以分为固溶体、固溶体和银稀土化合物,这些组织导致银合金的物理性质也有明显差别。高彩茹等人就对该特点进行了微观组织结构方面的研究,发现依稀土含量的不同稀土在银合金铸态组织中的分布呈现三种情况:含 0.016%La 的银合金为固溶形式的大晶粒组织;含 0.12%RE 的银合金为有少量球状银稀土化合物的大晶粒组织;在含有 1.2%RE 的银合金中银稀土化合物形成完整的枝晶网晶粒也明显细化<sup>[9]</sup>。毛利权等<sup>[10]</sup>研究了 Ce 在 Ag 固溶线附近的添加量对纯银材料物理性能的

影响, 结果表明 Ce 对纯银加工和退火后的硬度、屈服强度均有所提高以及对纯银的再结晶温度和抗自然时效软化的能力有所提高, 在添加量 Ce(<0.1%) 添加时, 发现稀土对银的导电性能的影响是非常小的。王书晗等<sup>[11]</sup>发现在 AgCuNi 合金中添加 RE 元素后, AgCuNiRE 合金显微硬度明显增加, 并且合金的硬度与 RE 的添加量有明显的对应关系: 当 RE 含量由 0.6% 增加到 2.2% 时, 合金硬度值比 AgCuNi 合金增加了 0.26~1.28 倍。

银稀土合金电接触材料制备工艺, 主要可以分为合金熔炼法、粉末冶金法两大类, 不同的制备工艺也是影响电接触材料性能的主要因素之一。Zhang 等<sup>[12]</sup>采用合金熔炼法和重变形与中间热处理相结合的工艺, 制备了高强度(1.5 GPa)、高导电性(65.9%IACS)的 Cu-10Ag-0.04Ce 原位纳米丝状复合材料, 性能均优于当时市面的此类产品。Gluchowski 等<sup>[13]</sup>将使用熔炼法和 KOBO® 挤压工艺制作的 AgRE 合金和粉末冶金法制备的 AgRE 合金进行了部分性能对比, 在银钯合金中银基体的首选面上发现了细小的相沉淀(可能是 Ag<sub>4</sub>Ce, Ag<sub>5</sub>La 金属间化合物), 并发现这些沉淀有助于提高机械性能和在高温下的稳定性。王造吉<sup>[14]</sup>于近年提出了一种含有稀土的银基接触材料及其制备方法, 先将银、铜、磷和镍混合在一起混合搅拌, 再利用振动球磨机将搅拌混合物研磨至 250 目至 300 目, 再把研磨好的混合物倒入到坩埚, 并向其中加入稀土, 进行 500°C 的温度下焙烧 1 h 最后将坩埚中的混合物自然降温得到含有稀土的银基接触材料。

昆明贵金属研究所开展了独具特色的研究, 涵盖的研究包括但不限于对触头熔桥形貌的观察与测

量<sup>[15-16]</sup>(如图 1)、对触头熔桥直径与电流大小的关系探究、对触头进行的烧蚀形貌拍摄与分析, 如图 1~图 3 所示。

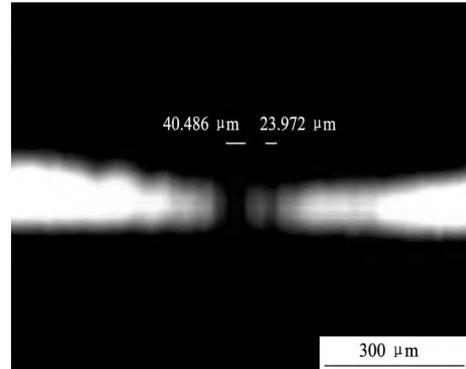


图 1 Au 触点的熔桥形貌<sup>[15]</sup>

Fig.1 SEM image of Au molten bridge

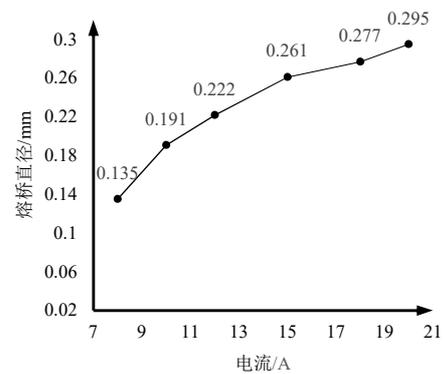


图 2 AgSnO<sub>2</sub> 触点熔桥直径与电流的关系<sup>[16]</sup>

Fig.2 Relationship between the diameter by molten bridges of AgSnO<sub>2</sub> contacts and the current

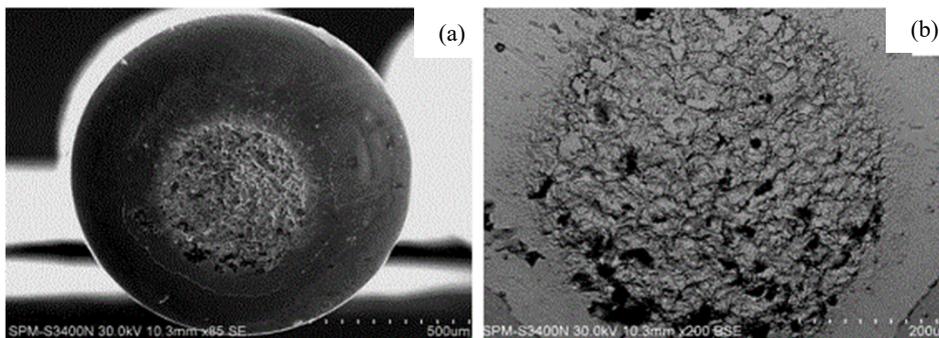


图 3 AgSnO<sub>2</sub> 触头烧蚀形貌<sup>[16]</sup>

Fig.3 SEM morphologies of AgSnO<sub>2</sub> cathode contact after AgSnO<sub>2</sub> molten bridges behavior:

1980 年代, 赵怀志等<sup>[17-18]</sup>率先开展了将微量稀土元素加入对银的研究, 主要分析了稀土元素对银

合金再结晶及晶粒微观组织的影响, 发现微量稀土的加入可以有效地细化和稳定晶粒组织, 明显提高

再结晶温度使该材料在较高温度下强度、硬度不会有明显下降趋势。后续的实验还测定了触头的基本物理性能和抗熔焊性能,并利用发射光谱仪观察分析了元素的转移。近年来,陈力等<sup>[19-20]</sup>利用 RS/PM, MA 和粉末挤压等技术制备触头并开展了对于银稀土合金触头材料抗熔焊特性、力学性能、微观组织性能的研究。通过从触头的电寿命考核、燃弧能量的计算、烧蚀形貌的拍摄与分析,得出 RE 元素提高了 AgNi 基触头的电寿命并有利于改善 AgNi 基触头的灭弧性能。在 AgRENi 触头经直流电弧烧蚀后,元素将重新分布,且证明了元素的转移是由阳极向阴极。庄滇湘等<sup>[21]</sup>采用石膏模精密浇注工艺技术,成功制备了银稀土合金铸锭,确定了合理的浇注工艺技术参数,分析了稀土元素的部分作用机理。

### 1.2.2 稀土在银合金电接触材料中的作用特征

银基稀土电接触材料一般均采用合金熔炼的方法进行制备。稀土在银基体中的主要作用体现在常见的组织结构影响、电接触性能影响两大方面。

1) 膨胀晶格。无论是轻稀土或是重稀土,Ag 与稀土元素都有着较大的半径差,两者之间的原子尺寸差均在 19%以上,只要合金中稀土的含量在可以形成固溶体范围内时,稀土元素会使 Ag 基体面心立方晶格发生明显膨胀,如稀土元素 La 的原子半径(0.188 nm)比 Ag 的原子半径(0.144 nm)大得多,所以 La 原子的加入会使银合金基材发生晶格膨胀。

2) 细化晶粒。首先是凝固过程中的细化作用,这是由于稀土元素的加入会增大成分过冷,使溶体中结晶前阵 RE 溶质浓度增高,阻碍晶体长大。稀土原子半径越大(亦即溶质与溶剂原子半径差越大),成分过冷越大,细化晶粒作用越强;二是在退火过程中稀土会阻碍合金晶粒长大。这主要是晶界偏聚,围绕晶界形成了高浓度 RE 的气氛,阻碍晶界迁移<sup>[22]</sup>。

3) 净化杂质。在制备合金的过程中,稀土元素可以起到净化杂质的作用,这主要是因为稀土易于与氧、氢、硫等杂质元素形成密度比银小且在银液中难溶的二元或多元的高熔点稀土化合物,转化为固相上浮到银液表面形成杂质相,对银基体起到净化作用。这项特性可以降低材料的空隙率使电子散射的几率减少,从而使材料的电性能有一定提升。

4) 电接触过程中稀土氧化的特殊性。稀土通常都较易被氧化,氧化后形成的稀土氧化物分散在银基体上,它能显著提高材料的物理性能和电性能。特别在银稀土触头使用过程中,由于电弧作用使得

触头表面合金经过升温→熔化为液态合金→其中的稀土和空气中的氧气反应产生  $RE_2O_3$ →触头降温→因  $RE_2O_3$  密度比 Ag 低,Ag 先凝固  $RE_2O_3$  后凝固浮在银基体表面,有部分  $RE_2O_3$  形成凸起(反应在表面开始)。该过程与常见的内氧化过程不同之处在于:内氧化使得氧原子扩散到银稀土触头内部发生固体中的氧化反应,而且需要长时间加热;而电接触过程中的氧化发生时间极短的液体氧化反应,这是电接触过程中独有的氧化特征。

5) 对电侵蚀和电弧放电性能影响。银稀土合金在分断过程中出现的电弧作用下,银稀土合金中的银基稀土固溶体,以及  $Ag_5RE$ 、 $Ag_4RE$  型金属间化合物,发生分解和氧化从而大量消耗了电弧能量和焦耳热,可以有效抑制了触点的温升,有一定的灭弧作用,保护了银基体少受电弧侵蚀,提高了材料的耐消耗性。同时由于稀土元素放电能量较低,所以分断过程中银稀土合金出现的电弧,往往由许多细小、运动和分散的电弧构成,而非单个电弧,从而有效的降低了电弧的烧蚀深度和能量密度<sup>[22]</sup>。

### 1.2.3 多稀土在银基电接触材料的作用

近年来有文献提出在银及银合金材料中添加多稀土元素,如向 Ag 中加入 La 和 Y, Y 和 Lu 或 La 和 Ce 等。这些研究证实经适当选择的双稀土元素可以发挥互补的作用,明显改善基体金属的综合性能指标<sup>[23]</sup>。复合稀土元素在铸态下偏聚且共生在枝晶边界上,形成金属间化合物及氧化物,对银合金有显著的强化作用和细化晶粒作用,并提高了合金的再结晶温度,增强了合金的耐热性<sup>[24]</sup>。石路等<sup>[24]</sup>就对复合稀土银合金组织与性能开展了研究,通过对触头微观组织结构的显微观察,元素成分的定量分析得出了性质差别较大的双稀土元素往往有较大的互补性;并且发现在晶界附近有双稀土元素偏聚,形成了共生稳定的金属间化合物及氧化物。多数研究认为添加少量的多稀土元素,可以发挥稀土元素之间的互补作用,改善基体金属的力学、电学等性能指标非常显著,但具体的协同机制还不清楚。目前,对于电接触性能影响的报道较少,具体电接触性能中是否也存在协同机制还有待研究。

## 1.3 银稀土氧化物电接触材料

由于镉毒对环境的污染,部分发达国家如欧美、日本等已从法律层面上限制  $AgCdO$  的生产和使用。目前解决这个问题主要还是采用  $AgSnO_2$  材料来替代  $AgCdO$  使用。但  $AgSnO_2$  材料仍具有难以避免的缺点:温升较高,使用寿命得不到保障。目前通过

在含其它金属氧化物的银基触头基础上再加入稀土氧化物, 拟通过两种氧化物的性能互补配合解决当前 AgMeO 面临的问题, 这也是目前的一个研究方向。当前的研究就包括了在 AgMeO 合金中添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等稀土氧化物。

合肥理工大学报道了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Ag-8SnO<sub>2</sub>-2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料性能的影响, 发现添加的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有利于 Ag 颗粒之间缝隙的填充, 使材料的致密度和硬度升高, 并在使材料的电阻率升高的同时阻止了电弧侵蚀面积的增加<sup>[25]</sup>。Zhu 等<sup>[26-29]</sup>开展了 AgMeOREO 触头的制备工艺参数以及性能表征的研究, 最终得出 40 t 成型压力, 920 °C×8 h 烧结作为 AgSnO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触头的最佳工艺参数。并使用该参数烧结成的触头与德国的德固赛公司 AgSnO<sub>2</sub>、AgCdO 电接触触头进行材料主要的物理、力学性能比较后得出 AgSnO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触头可以做到平替目前主流的电接触材料。Kim<sup>[30]</sup>研究了显微结构的亚稳态 Ag-La 合金氧化行为, 探讨了可能的三种内部氧化机制, 并确定了在金属间化合物直接氧化的情况下获得纳米级氧化物颗粒必须满足的两个条件: 首先金属间相必须由贵金属和高活性元素组成, 以便氧化仅通过选择氧化高活性元素进行; 其次是金属间化合物颗粒的尺寸必须足够小, 以便仅能形成一种氧化物聚集体。李志国等<sup>[31]</sup>开展了对不同合金元素的添加对微观组织的影响及性能测试的研究, 从氧化动力学、第一性原理的角度分析计算了不同合金元素的添加对粉末氧化过程以及微观组织形貌的影响。

### 1.3.1 稀土氧化物在电接触材料中的作用

一般认为银稀土氧化物电接触材料中, 稀土氧化物悬浮在银熔池中增大其粘度, 减少了银的侵蚀和迁移, 改善了材料的抗熔焊性和耐电弧侵蚀性。以及阻止了液体的喷射飞溅侵蚀, 从而可减少触头材料的电磨损, 有助于延长触头的使用寿命。例如 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在电弧作用不易迅速分解和升华, 尚未分解的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈细小球状(<2.5 μm)悬浮在熔池中, 增大银液的粘度, 可阻止液的飞溅侵蚀。稀土氧化物的加入使银合金硬化效果更明显, 提高了材料的硬度。其次稀土氧化物还是很好的弥散剂, 由于具有较高的熔点和较强的稳定性, 因而与时效强化机制不同, 弥散强化中异质颗粒(弥散剂)的作用可以保持到较高温度, 这有利于提高合金的稳定性<sup>[22]</sup>。由于稀土氧化物的逸出功比其它的金属元素氧化物低一些, 发生电弧放电时需要的电压较低, 所以分断过程中

银稀土氧化物电接触材料较早期出现电弧, 且电弧多与稀土氧化物颗粒有关, 并且电弧由许多细小、运动和分散的电弧构成, 从而有效降低了电弧的能量密度和烧蚀深度, 如表 1 所示。

表 1 几种组分的主要参数<sup>[32]</sup>

Tab.1 The main parameters of several constituents

组分	逸出功 /eV	熔点 /°C	密度 /(g/cm <sup>3</sup> )	分解热 /kJ	电阻率 /(Ω·m)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	2305	6.51	1244.7	10 <sup>6</sup> (560°C)
La	3.5	920	6.16	—	6.15×10 <sup>-6</sup> (20°C)
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	2400	6.86	—	—
Ce	2.9	795	6.77	—	8.28×10 <sup>-6</sup> (20°C)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	2410	5.01	1271.1	5.40×10 <sup>4</sup> (727°C)
Y	3.1	1526	4.47	—	5.96×10 <sup>-6</sup> (20°C)
SnO <sub>2</sub>	3.5	1630	6.95	—	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	817	8.90	—	—
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	1910	7.18	—	—
Ag	4.3	962	10.49	—	1.59×10 <sup>-8</sup> (20°C)

### 1.3.2 银合金稀土氧化物触头材料的制备

目前制备银稀土氧化物触头的制备大致分为两类。第一种是内氧化法制备, 内氧化法是制造银稀土氧化物电接触材料工艺最成熟、应用最广泛的一种方法, 这种方法主要包括三个环节: 银稀合金粉末制备-粉末内氧化-粉末成型和热挤压。国内对此种方法的工艺流程、工艺参数已有大量研究<sup>[33-36]</sup>。第二种则是粉末冶金法, 该方法是银稀土氧化物触头材料最重要的制造方法。粉末冶金法的制备工艺分为三部分: 粉末混合和烧结工艺和挤压工艺; 首先是混合好的银与稀土氧化物的粉末, 而后把粉末直接压制成形并烧结; 挤压工艺是在粉末成型后进行反复烧结、挤压或轧制, 所得半成品最终加工成触头<sup>[37]</sup>。根据制粉工艺不同, 又分为传统的机械混粉法、化学共沉淀法制备银稀土氧化物粉末。其中化学共沉淀法这种方法需要先配制好含 Ag 和稀土阳离子的溶液, 并保证它们以均相存在于溶液中后将加入还原剂和沉淀剂等, 经反应沉淀后得到粒度小而且分布均匀的纳米粉体复合氧化物材料最后烧结成型得到银稀土氧化物电接触材料。但由于 Ag 粉和稀土氧化物粉自身的原始晶粒边界难以消除致使材料孔隙率较高所得质量不高, 于是符世继等<sup>[38]</sup>提出了采用合金粉末预氧化法来制备 Ag-SnO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电接触材料, 这种方法首先是制得 Ag-SnO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉

末，再利用化学方法使  $\text{Ag-SnO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  粉末表面活化，并且在其表面覆盖一层  $\text{Ag}$  膜。这样做的目的是一方面可降低接触电阻从而降低材料的升温；另一方面可改善  $\text{Ag}$  与  $\text{SnO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  颗粒间的润湿性，从而改善其后续加工性能。这种方法所制备的  $\text{Ag-SnO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  材料密度高、组织均匀、不存在宏观偏析且  $\text{SnO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒在材料中弥散均匀分布，能够得到性能优异的电接触材料。西北有色金属研究院也于近年提出了一种制备银稀土氧化物电接触材料的方法<sup>[39]</sup>：将  $\text{Ag}_2\text{O}$  粉末进行处理→制备合金熔体→喷射共沉积制备复合材料→对复合材料进行原位化学处理→挤压、轧制、拉拔制备银稀土氧化物电接触材料，该方法具有比使用传统的粉末冶金法、反应合成法、化学共沉淀法等方法制备的银稀土氧化物电接触材料更高的强度和加工性能，银和稀土氧化物反应界面活性较高，使银稀土氧化物电接触材料的热稳定性和热强性明显改善；同时具有耐磨、耐蚀、耐电弧烧损和抗熔焊等电接触性能。

## 2 电接触材料研究方法的发展

### 2.1 电接触测试方法的发展和进步

电接触材料研发基本上常使用电接触实验机开展重要的电接触材料的性能测试并获取实验数据。近年来国内比较具有特色的电接触实验机是哈工大任万滨教授团队设计的一种可测量触头熔焊特性的装置<sup>[40-41]</sup>。该装置是根据继电器结构改装而成，系统主要分为三个部分：机械系统、控制调理电路、系统软件。能同时采集熔焊力和相应的电流、电压波形，便于后续对于触头的熔焊特性进行定量的分析研究。此实验的后期分析还将熔焊与触头的表面侵蚀形貌联系起来，提出熔焊失效机理与负载性质、负载电容以及触点的开距有关。以静触点为受力分析对象建立了熔焊过程的力学模型，给出了基于分断过程中触点电压和动态接触力波形的熔焊力提取方法如图 4 所示，并在这些研究基础上总结归纳了负载电流对触点熔焊力的影响规律。

图 5 所示为贵研金峰公司生产的触头材料电性能试验机。该设备能进行触头的接触电阻、静压力、抗熔焊力、分断寿命、平均熔焊次数、分断电流电压曲线等实验数据的记录。电接触实验机的上部为动触头，下部静触头，且一般使用的上触头表面为尖状，下触头表面为平坦状。该设备在昆明贵金属研究所、河南科技大学、河北工业大学等单位使用。

陈松等<sup>[16]</sup>在此设备基础上，进行特殊改造后利用光谱仪与高速摄像机记录离子谱线、电弧熔桥的形貌，分析元素的转移和电接触过程中的喷溅行为，以及触头材料的一些主要物理和力学性能测定记录分析，拍摄系统如图 6 所示。在拍摄过程中发现部分电接触材料的电弧初始阶段存在多点放电情形。

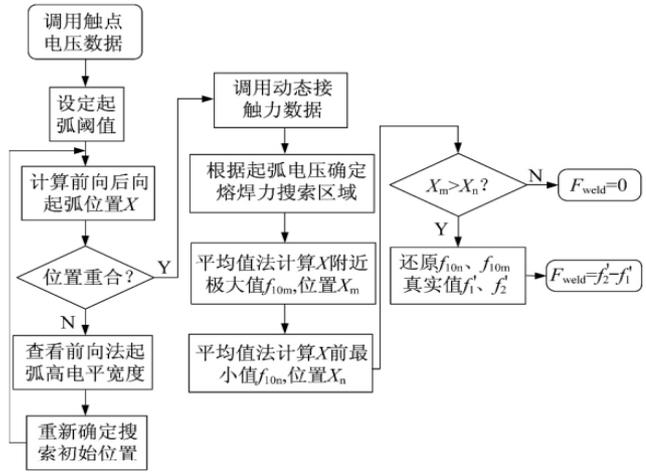


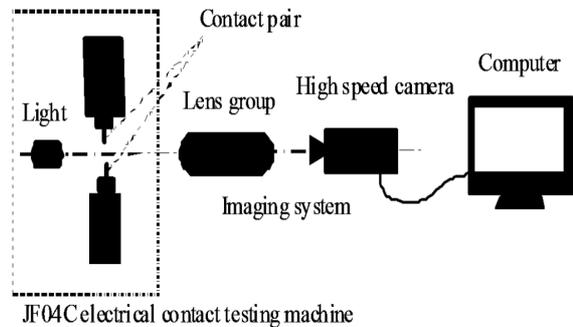
图 4 熔焊力提取算法<sup>[40]</sup>

Fig.4 Extraction algorithm for the fusion welding force



图 5 贵研金峰公司生产电接触实验机

Fig.5 The electrical contact test device developed by Guiyan Jinfeng Company



JF04C electrical contact testing machine

图 6 电弧观察高速摄像系统<sup>[16]</sup>

Fig.6 High-speed camera system for arc observation

## 2.2 电接触材料数据科学的新进展

随着国内大数据和人工智能技术的快速发展，在不断推动着数据驱动的材料研发快速发展成为变革传统试错法的新模式，即所谓的材料研发第四范式。新模式将大幅度提升材料研发效率和工程化应用水平，推动新材料快速发展。

目前，机器学习已经成为材料研究的前沿方向和热点领域。主要包括材料特征构建与筛选、材料组织和性能预测、材料显性构效关系挖掘、材料优化设计四个方面<sup>[42-43]</sup>。利用机器学习建立材料成分、工艺、组织、性能、服役行为之间的隐性构效关系，在未知空间预测具有优异性能的新材料，同时得到最优性能对应的材料成分和工艺等，是机器学习辅助材料研发最常用的策略。He 等<sup>[44-45]</sup>以第三电离能平均值、族序号平均值、质量衰减系数方差、化学势能方差；影响合金硬度的关键合金因子为各元素电子亲和能方差、s 轨道价电子方差、价电子距离方差、原子体积方差、价电子数方差为特征，利用遗传算法筛选材料特征与机器学习模型组合，采用支持向量机的方法建立了银合金导电率和硬度预测模型，实现了合金成分的快速设计，并且性能预测结果与实验得到的结果误差均在 10% 以内。

在云南省稀贵金属材料基因工程重大项目的支持下，贵研铂业公司构建了贵金属电接触材料的数据库，并集成了数据挖掘工具，可以进行电接触性能的相组成、物化性能、结构设计等工作，综合使用了如第一性原理计算、相图热力学、分子动力学、有限元分析等多种方法开展了跨尺度研究工作，并采用机器学习中的支持向量机、多元回归、神经网络等方法开展了新型银稀土电接触的研发工作。

## 3 银稀土电接触材料研究存在的主要问题

1) 目前对稀土在银稀土电接触材料中的对于电接触性质的影响和作用机理研究还不足。例如对稀土的种类、数目、含量和分布形态、尤其是所生成的稀土第二相的种类及晶型、与基体相的位向关系等如何影响电接触性能的还有待探讨；对添加双稀土或多稀土元素的协同作用对于电接触性质的影响机制也有待进一步研究。另外国内对重稀土开展的银稀土电接触材料实验数据较少有待完善。

2) 电接触材料在实际应用的场景中存在许多复杂现象和过程还有待解释，采用机器学习的方法，可以在一定程度上帮助解决一些科学问题和技术问题，如电接触过程中熔桥半径的变化，熔桥和电弧

的发生过程及其与触头材料的联系，接触过程中元素和能量转化和转移问题等，为材料配方的构建和组织性能优化提供更多的解决手段。

3) 为满足不同材料设计研发的普适机器学习算法，需要对特定性能进行模拟时这就需要研究人员选取一种较优的算法模型来满足实际需求，这也将成为材料数据机器学习领域的重点发展方向。

4) 电接触材料的研发与制备在不同的应用情景中尚未形成业内一致的标准，且亟需将不同应用场景纳入触头材料的评价体系内。

## 4 发展趋势和展望

未来新型电接触材料的研发工作会越来越的基于第四范式进行，其研究思路和多种机器学习的研究方法不仅会用于探索电接触材料内在作用机理的规律与半规律，而且也会大量应用材料的制备、加工和设计方面。但利用机器学习和数据挖掘的研究方法，是需要大量、可靠的测试和试验数据和数据库基础上才能进行的，所以今后还需测试和完善银稀土电接触材料性能数据，如触头元素的烧损、转移、制备条件等重要关键数据，才能完全实现电接触材料的自动化、目标导向设计工作，促进电接触新材料的研发效率和进展。

### 参考文献：

- [1] MCMASTERS O D, GSCHNEIDER K A, VENTEICHER R F. Crystallography of the silver-rich rare-earth-silver intermetallic compounds[J]. *Acta Crystallographica*, 1970, 26(9): 1224-1229.
- [2] 谢明, 王松, 张吉明, 等. 新型银稀土电接触材料的研究及应用[J]. *贵金属*, 2013, 34(S1): 116-121.  
XIE M, WANG S, ZHANG J M, et al. Research and application of new Ag-RE electrical contact materials[J]. *Precious Metals*, 2013, 34(S1): 116-121.
- [3] 《贵金属加工手册》编写组. 贵金属加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 1-20.
- [4] 胡昌义, 刘时杰. 贵金属新材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015: 1-22.  
HU C Y, LIU S J. New materials of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 1-22.
- [5] NING Y T, WEN F. XRD study of recovery process of cold deform Ag and Ag-Ce alloy[J]. *Acta Metal*, 1996, 9(1): 27.
- [6] 宁远涛, 文飞. 纯银和 Ag-Ce 合金在回复过程中的结构变化[J]. *贵金属*, 1999, 20(3): 1-8.

- NING Y T, WEN F. Structure changes of pure Ag and Ag-Ce alloy in recovery process[J]. *Precious Metals*, 1999, 20(3): 1-8.
- [7] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙:中南大学出版社, 2005: 221-222.
- NING Y T, ZHAO H Z. Silver[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 221-222.
- [8] VOLKER ZEPF. Rare earth elements[M]. Springer Theses, 2013: 11-35.
- [9] 高彩茹, 李晋霞, 邵振中, 等. 稀土银合金铸态及再结晶组织的观察与分析[J]. *铸造*, 2001(5): 266-269.
- GAO C R, LI J X, TAI Z Z, et al. Observation and analysis on as-cast and re-crystallized microstructures of Ag-RE alloys[J]. *Foundry*, 2001(5): 266-269.
- [10] MAO L Q, HAN J Q, ZHAO T, et al. Effect of trace rare earth element Ce on the mechanical properties of Ag[J]. *Foundry Technology*, 2010, 31(12): 1592-1595.
- [11] 王书晗, 李丘林, 刘伟, 等. 稀土元素对 AgCuNi 合金铸态显微组织的影响[J]. *功能材料*, 2011, 42(S5): 799-802.
- WANG S H, LI Q L, LIU W, et al. Effect of rare earth on the microstructure of AgCuNi alloys[J]. *Functional Materials*, 2011, 42(S5): 799-802.
- [12] ZHANG X H, YAN L, NING Y T. Microstructure and properties of heavily deformed Cu-Ag-Ce in situ nanofilamentary composite[J]. *Journal of Guangdong Non-ferrous Metals*, 2005, 15(2): 250-254.
- [13] GLUCHOWSKI W, RDZAWSKI Z M. Thermal stability of properties in silver-rare earth metals alloys[J]. *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*, 2008, 1(6): 143-150.
- [14] 王造吉. 一种含有稀土的银基接触材料及其制备方法: CN201710137737.1[P]. 2017-08-15.
- [15] 陈静洪, 陈松, 谢明, 等. 不同电流下 Au 电接触材料熔桥行为研究[J]. *稀有金属*, 2017, 41(11): 1243-1250.
- CHEN J H, CHEN S, XIE M, et al. Molten bridge of Au electrical contact material under different currents[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(11): 1243-1250.
- [16] 陈静洪, 陈松, 李幕阳, 等. AgSnO<sub>2</sub> 电接触材料熔桥行为的高速摄像研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(12): 3613-3620.
- CHEN J H, CHEN S, LI M Y, et al. High speed imaging observation on molten bridge of AgSnO<sub>2</sub> electrical contact material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(12): 3613-3620.
- [17] 黎鼎鑫, 秦国义. 稀土元素对银的再结晶及晶粒组织的影响[J]. *贵金属*, 1988, 9(4): 1-9.
- LI D X, QIN G Y. Effect of rare earth elements on silver recrystallization and grain structure[J]. *Precious Metals*, 1988, 9(4): 1-9.
- [18] 赵怀志, 卢邦洪, 刘雄. 银铈电接点材料的研究[J]. *稀土*, 1981(1): 28-32.
- ZHAO H Z, LU B H, LIU X. Research on silver cerium electrical contact materials[J]. *Rare Earth*, 1981(1): 28-32.
- [19] 陈力, 谢明, 宁德魁, 等. 直流条件下 AgRENi 触头材料的抗熔焊特性[J]. *贵金属*, 2008, 29(3): 6-10.
- CHEN L, XIE M, NING D K, et al. Anti-welding characteristic of AgRENi electrical contact material on DC condition[J]. *Precious Metals*, 2008, 29(3): 6-10.
- [20] 谢明, 郑福前, 宁德魁, 等. Ag-Ni-Y 合金的组织与性能研究[J]. *昆明理工大学学报*, 1997, 18(2): 83-86.
- XIE M, ZHENG F Q, NING D K, et al. Microstructure and properties of Ag-Ni-Y alloy[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 1997, 18(2): 83-86.
- [21] 庄滇湘, 孙绍霞, 杜静, 等. 新型银稀土合金的制备工艺及性能研究[J]. *贵金属*, 2016, 37(S1): 15-18.
- ZHUANG D X, SUN S X, DU J, et al. Study on preparation technology and performance of new silver rare earth alloy[J]. *Precious Metals*, 2016, 37(S1): 15-18.
- [22] 贾志华, 马光, 王轶, 等. 稀土在银基接触材料中的作用与应用[J]. *材料开发与应用*, 2008, 23(6): 76-81.
- JIA Z H, MA G, WANG Y, et al. The role and application of rare earths in silver-based contact materials[J]. *Material Development and Application*, 2008, 23(6): 76-81.
- [23] 石路, 李晋霞, 王佳夫, 等. 复合稀土银合金组织与性能的研究[J]. *铸造*, 2003(1): 28-32.
- SHI L, LI J X, WANG J F, et al. Study on the microstructure and properties of composite rare earth silver alloys[J]. *Foundry*, 2003(1): 28-32.
- [24] 石路, 李晋霞, 王佳夫, 等. 复合稀土银合金组织与性能[J]. *黄金学报*, 1999(1): 38-42.
- SHI L, LI J X, WANG J F, et al. Microstructure and properties of composite rare earth silver alloys[J]. *Journal of Gold*, 1999(1): 38-42.
- [25] 陈勇, 李合琴, 冯旭强, 等. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Ag-8SnO<sub>2</sub>-2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触点材料性能的影响[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 44(8): 1033-1037.
- CHEN Y, LI H Q, FENG X Q, et al. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on material properties of Ag-8SnO<sub>2</sub>-2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contacts[J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*, 2021, 44(8): 1033-1037.

- [26] ZHU Y C. Influences of additives  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on  $\text{AgSnO}_2$  contact material[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 6334-6339.
- [27] WANG J Q, ZHU Y C. Preparation and study on performance for silver rare-earth alloy electrical contact materials [C]//Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts (2010): 163-166.
- [28] WANG J Q, WANG B Z, WEN M. Study on the behavior of silver rare earth oxide contact material[C]//IEEE/Proceedings of the Forty-Sixth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, Chicago, IL, USA: IEEE, 2000: 231-234.
- [29] 王景芹, 陆俭国, 温鸣, 等. 银-稀土氧化物触头材料的性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(3):205-207.  
WANG J Q, LU J G, WEN M, et al. Properties of silver-rare earth oxide contact materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(3): 205-207.
- [30] KIM J W. Oxidation behaviour of microstructurally highly metastable Ag-La alloy[J]. Materials, 2022, 15(6), 2295.
- [31] 李志国, 周晓龙, 胡日茗, 等. 复相增强  $\text{AgMeO}$  电触头材料的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 28(5): 81-85.  
LI Z G, ZHOU X L, HU R M, et al. Research progress of complex-phase reinforced  $\text{AgMeO}$  electrical contact materials[J]. Material Reports, 2018, 28(5): 81-85.
- [32] 郭艳群. 稀土氧化物-钨热电子发射材料性能与机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2004: 5.
- [33] 溥存继, 谢明, 杜文佳, 等. 贵金属基电接触材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 27(4): 22-25.  
FU C J, XIE M, DU W J, et al. Research progress of noble metal-based electrical contact materials[J]. Material Reports, 2014, 27(4): 22-25.
- [34] 曹曙光, 谢明, 陈力, 等. 稀土元素在银氧化锡触头材料中作用的研究[J]. 贵金属, 2005, 26(1): 17-20.  
CAO S G, XIE M, CHEN L, et al. Study on the role of rare earth elements in silver tin oxide contact materials[J]. Precious Metals, 2005, 26(1): 17-20.
- [35] 王松, 谢明, 柳青, 等. 内氧化法制备银氧化锡电接触材料[J]. 电工材料, 2014(4): 3-11.  
WANG S, XIE M, LIU Q, et al. Preparation of silver tin oxide electrical contact materials by internal oxidation[J]. Electrotechnical Materials, 2014(4): 3-11.
- [36] 吴春萍, 易丹青, 陈敬超, 等. 银稀土氧化物电接触材料的组织与物理性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007(2): 232-237.  
WU C P, YI D Q, CHEN J C, et al. Microstructure and physical properties of silver rare earth oxide electrical contact materials[J]. Journal of Central South University (Natural Science), 2007(2): 232-237.
- [37] 黄大鹏, 贾成厂, 陈晓华, 等. 银/稀土氧化物触点材料的制备[J]. 粉末冶金技术, 2005(6): 423-426.  
HUANG D P, JIA C C, CHEN X H, et al. Preparation of silver/rare earth oxide contact materials[J]. Powder Metallurgy Technology, 2005(6): 423-426.
- [38] 符世继, 谢明, 陈力, 等. 合金粉末预氧化法制备  $\text{Ag-SnO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  电接触材料的研究[J]. 稀有金属, 2005(4): 448-451.  
FU S J, XIE M, CHEN L, et al. Study on the preparation of  $\text{Ag-SnO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  electrical contact materials by alloy powder pre-oxidation[J]. Rare Metals, 2005(4): 448-451.
- [39] 李进, 孙宝莲, 马光, 等. 一种制备银稀土氧化物电接触材料的方法: CN201010574815.2[P]. 2011-03-09.
- [40] 韦健民, 何园, 任万滨, 等. 继电器触头动熔焊特性的初步研究[J]. 电器与能效管理技术, 2016: 22-26.  
WEI J M, HEI Y, REN W B, et al. Preliminary study on dynamic fusion welding characteristics of relay contacts[J]. Electrical and Energy Efficiency Management Technology, 2016: 22-26.
- [41] REN W B, WEI J M. Preliminary study on switching characteristics of silver tin oxide type contacts for capacitive load[C]. Proceedings of the 63rd IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, 2017.
- [42] 谢建新, 宿彦京, 薛德祯, 等. 机器学习在材料研发中的应用[J]. 金属学报, 2021, 57(11): 1343-1361.  
XIE J X, SU Y J, XUE D Z, et al. Application of machine learning in materials research and development[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(11): 1343-1361.
- [43] 张乃千, 谢明, 赵君, 等. GA-BP 神经网络在  $\text{AgCuNi}$  电接触材料的性能预测研究[J]. 贵金属, 2022, 43(S1): 15.  
ZHANG N Q, XIE M, ZHAO J, et al. GA-BP neural network in the performance prediction of  $\text{AgCuNi}$  electrical contact materials[J]. Precious Metals, 2022, 43(S1): 15.
- [44] HE X Q, FU H D. Machine learning aided rapid discovery of high performance silver alloy electrical contact materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 27(1): 816.
- [45] 方继恒, 谢明, 赵上强, 等. 一种快速研发新型电接触材料的方法: CN202110393744.4[P]. 2021-08-10.