

# AgSnO<sub>2</sub> 触头材料电弧侵蚀特征的分子动力学模拟

## Molecular Dynamics Simulation for Arc Erosion Morphology of AgSnO<sub>2</sub> Materials

于 杰<sup>1,2</sup>, 陈敬超<sup>1</sup>, 周晓龙<sup>1</sup>, 叶 未<sup>1</sup>, 邹 妤<sup>1</sup>, 刘方方<sup>2</sup>

(1 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;

2 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093)

YU Jie<sup>1,2</sup>, CHEN Jing-chao<sup>1</sup>, ZHOU Xiao-long<sup>1</sup>, YE Wei<sup>1</sup>,

ZOU Yu<sup>1</sup>, LIU Fang-fang<sup>2</sup> (1 Faculty of Material

Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, China; 2 The Key Lab for New Material of Yunnan, Kunming 650093, China)

**摘要:** 研究电接触材料电弧侵蚀作用过程中灭弧过程的微观机理, 采用分子动力学和实验的方法对反应合成的 AgSnO<sub>2</sub> 电接触材料的熔池行为进行模拟。结果表明: 根据起弧时的物相所构建的模型, 能够准确地模拟熔池特征, 熔池内部物质运动和存在状态是决定耐电弧侵蚀的关键因素。可通过增加反应合成 AgSnO<sub>2</sub> 电接触材料与基体浸润的氧化物组分, 以及氧化物发生物态变化、化学分解过程来达到熄弧的目的。

**关键词:** AgSnO<sub>2</sub> 电接触材料; 电弧侵蚀; 分子动力学; 熔池

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010) 03-0008-05

**Abstract:** AgSnO<sub>2</sub> electrical contact material molten pool was simulated by Molecular Dynamics in order to study the microscopic mechanism for the arc quenching. The result shows that the model can simulate the characteristic of molten pool effectively which were set according to the molten pool phase, and the material movement and existing state are the key factors for electrical erosion resistance. Arc quenching can be realized by increasing the oxygen composition in AgSnO<sub>2</sub> electrical contact material, and the oxygen occur resolution reaction and phase change.

**Key words:** AgSnO<sub>2</sub> electrical contact material; arc erosion; molecular dynamics; molten pool

电触头是开关电器中承担接通和分断电路的元件, 对开关电器的安全运行起决定性作用, 其性能好坏直接影响开关电器的开断容量、使用寿命及运行可靠性<sup>[1]</sup>。理想的触头材料, 应具有良好的电弧运动特性<sup>[2]</sup>以降低电弧对触头过于集中的热流输入。还应具有较高的最小起弧电压和最小起弧电流, 最小起弧电压很大程度上取决于电触头材料的功函数以及其蒸气的电离电压, 而最小起弧电流与电极材料在变成散射的原子从接触面放出时所需要的结合能有关。目前, 对于 AgSnO<sub>2</sub> 材料研究集中在挤压成型<sup>[3,4]</sup>、烧结制备工艺对组织性能的影响<sup>[5-7]</sup>, 电压、电流、开闭频率等对材料抗电弧侵蚀的作用<sup>[8,9]</sup>, 以及电弧作用过程对材料的影响的微观机理<sup>[10,11]</sup>方面, 而对后者的探讨比较集中, 这是因为在电弧高温瞬间作用下, 其结构特征难以确定, 电弧与触头材料的作用相当复杂, 电弧侵蚀对电接触材料影响最大, 它是影响接触材料的电寿命和可靠性的最重要因素。因此了解并掌握电弧的作

用机理, 对于更好地改进触头的电性能、开发具有应用价值的新型触头材料和达到节银的目的等都有很重要的意义。为了更为深入的探讨电弧作用过程的微观机理, 本工作采用分子动力学和实验结合的方法, 对反应合成制备的 AgSnO<sub>2</sub> 进行电弧作用过程的模拟、分析, 深入探讨了发生电弧作用过程中各个相发挥的作用。

### 1 材料与方法

#### 1.1 AgSnO<sub>2</sub> 触点样品的反应合成与加工制备

以 Ag 粉、AgSn 合金粉、氧化剂为原料, 在冷等静压机中压成素坯。素坯在真空反应合成烧结炉中, 烧结成 SnO<sub>2</sub> 含量为 10% (质量分数, 下同) 的 AgSnO<sub>2</sub> 复合材料锭坯, 其反应合成工艺为: 室温 → 450℃ (保温 1h) → 850℃ (保温 3h) → 随炉降至室温; 真空度 < 2 × 10<sup>-2</sup> Pa。将锭坯在温度为 650~850℃、压力为 1000~1200 MPa 的条件下挤压成线坯, 经拉拔成 φ =

1.35mm, 真应变  $\epsilon = 11.7$  的丝材。用 YFG-16 冷墩复合触点机设备制备得到 AgSnO<sub>2</sub> 触点样品。

## 1.2 电接触实验

电接触实验条件为: 直流、阻性负载, 电压 18V, 对应电流为 20A, 闭合力 0.8N, 频率为 1.2Hz, 触点间距 1.30mm, 实验次数: 10000 次。比较阳极、阴极转移后的触点表面形貌及成分变化, 分析触点内部发生的微观变化机理。

## 1.3 分析测试

采用 SEM, TEM 和 EDAX 对经过电接触实验的 AgSnO<sub>2</sub> 触点样品进行显微组织和元素的观测。

## 1.4 分子动力学模拟建模

模型建立: 本工作采用改进的 Lennard-Jones (L-J) 双体势能模型<sup>[12-14]</sup>, 系统模型为长方形控制盒, 如图 1, 2 所示, 其中  $x = 50\text{nm}$ ,  $y = 200\text{nm}$ ,  $z = 50\text{nm}$ 。建立 Ag, SnO<sub>2</sub> 的晶胞结构, 将 Ag 原子、SnO<sub>2</sub> 分子置于计算对象中, 详细参数设置如表 1 所示。对电接触过程中熔池的各组分形态进行分析, 选定对 Ag(液) + SnO<sub>2</sub>(固) 模型和 Ag(气) + SnO<sub>2</sub>(发生分解) 模型进行计算; 考查 Ag(液) + SnO<sub>2</sub>(固) + Ag(气) + SnO<sub>2</sub>(发生分解) 等各物相对熄弧的过程过程的影响, 同时, 在每次计算之前均给予充分的弛豫步数 20000 步, 使模型状态更接近实际, 该过程中对有关物理量进行实时统计和记录, 当系统内产生明显的气液界面, 气固界面时, 即可判断灭弧过程正在发生。

表 1 模型参数设置

Table 1 Parameter setting for models

	Potential function	Force field	Temperature	Number/ step
Model 1	Ag-Ag: (EAM) O-O: (CIM) Sn-Sn: (MEAM)	Ag-Sn, Ag-O, Sn-O: (UFF) System: gravity	1330K	$5 \times 10^5 \text{ step/}$ 0.1fs
Model 2	Ag-Ag: (EAM) O-O: (CIM) Sn-Sn: (MEAM)	Ag-Sn, Ag-O, Sn-O: (UFF) System: gravity	2700K	$1 \times 10^5 \text{ step/}$ 0.1fs

以两相共存 AgSnO<sub>2</sub> 电接触复合材料反应合成烧结态显微组织为基础, 氧化锡均匀弥散分布在银基体中; 反应合成方法制备的材料界面清洁, 同时由于电接触过程中, 熔池区域小, 因此电弧作用的界面区域内可忽略由于浓度梯度引起的界面的运动, 设置为 Ag, SnO<sub>2</sub> 两相的直接接触界面; 考虑熔池的大小, 对含 4000~6000 原子的模型进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电弧侵蚀表面形貌特征

反应合成 AgSnO<sub>2</sub> 材料阳极触点电弧侵蚀后的触点表面可观察到烧蚀痕迹和熔融金属流动现象, 如图 3 所示, 触点的表面形成了熔池, 熔珠, 气孔和坑洞, 可见阳极触点表面电弧侵蚀严重, 发生过剧烈气化、沸腾。这主要是由于在触点反复闭合、分断的过程中电弧在高温作用下, 触点表面形成的熔池温度分布极不均匀, 在熔池中心发生金属的熔化、气体的吸收; 而在熔池的边缘却发生金属的凝固、气体的逸出, 形成了凝固后留下的气孔和孔洞。材料在发生阴极转移的情况下, 阳极表面的孔洞更多, 还可以观察到阳极表面有明显裂纹, 在 AgSnO<sub>2</sub> 内部组织中, Ag 与 SnO<sub>2</sub> 的相界面两物相的膨胀系数相差较大和气孔是产生表面裂纹的根源。图 4 为电弧侵蚀前后形貌图, 发生侵蚀前氧化锡颗粒是弥散分布的, 说明模型 1 建立的基础是正确的, 发生电弧侵蚀后, 弥散分布的氧化锡在在晶界处聚集并明显长大。

对触电表面各点(图 3 中对应各点)进行了能谱分析, 如表 2 所示。从元素成分分析得知, A 点为银流动冲刷的 SnO<sub>2</sub> 颗粒。B 点为阴极触点发生损耗后在触点表面残留的小坑。C 点为发生阴极转移后, 阳极触点表面气孔处的熔体, 成分为纯银, D 点为银流动产生的富集区。从图 3 和表 2 得知, 反应合成 AgSnO<sub>2</sub> 材料在电接触实验条件下, 发生阴极转移后 AgSnO<sub>2</sub> 材料侵蚀程度大于阳极转移。

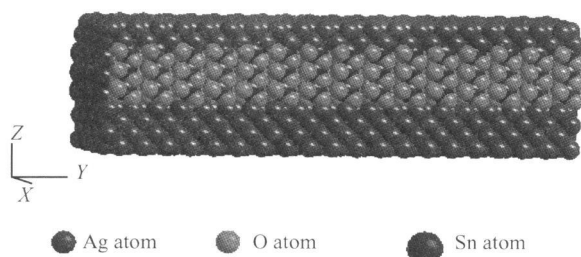


图 1 Ag(液) + SnO<sub>2</sub>(固)模型

Fig. 1 Ag (liquid) + SnO<sub>2</sub> (solid) model

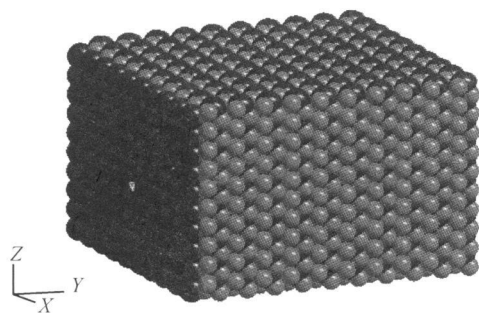


图 2 Ag(气) + SnO<sub>2</sub>(发生分解)模型

Fig. 2 Ag (gas) + SnO<sub>2</sub> (decomposition) model

表 2 触点表面各点能谱分析(质量分数/%)

Table 2 EDM of the contacts after arc erosion  
(mass fraction/%)

Element	A	B	C	D
Ag	72.05	74.89	100	87.97
Sn	17.15	14.80	0	9.91
O	10.8	10.31	0	2.12

2.2 Ag(液) + SnO<sub>2</sub>(固)模型的熔池行为分析

图 5 所示为 Ag(液) + SnO<sub>2</sub>(固)模型的直观 3D 原子运动示意图,由图可见,随着计算步数的增加,银液对基体中团聚的氧化锡冲刷程度也加剧,体系在运行 500000 步时,银液在界面处把团聚的氧化锡颗粒分成了两部分,这表明在银熔池中,界面处银的扩散对于

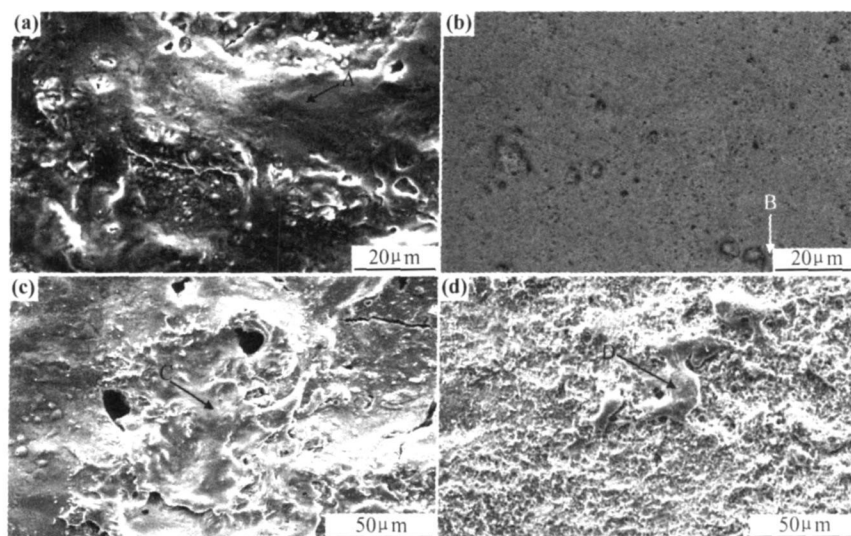


图 3 触点电侵蚀表面形貌 (a)阳极转移后阳极触点表面;(b)阳极转移后阴极触点表面;  
(c)阴极转移后阳极触点电弧侵蚀形貌;(d)阴极转移后阴极触点电弧侵蚀形貌

Fig. 3 Feature of the contacts after arc erosion (a)SEM of anode after anode mass achieved;  
(b)SEM of cathode after anode mass achieved;(c)SEM of anode after cathode mass achieved;(d)SEM of cathode after cathode mass achieved

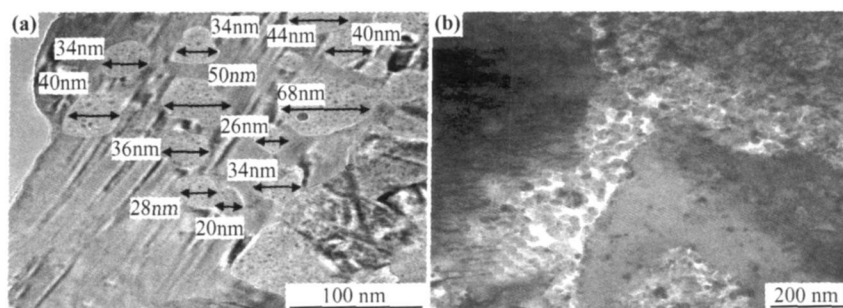


图 4 触点电弧侵蚀前后形貌图-阳极触点 (a)电弧侵蚀实验前阳极表面;(b)电弧侵蚀实验后阳极表面

Fig. 4 Morphology of the contacts pre-and post arc erosion-anode contacts

(a)TEM of pre-arc erosion-anode;(b)TEM of post-arc erosion-anode

SnO<sub>2</sub> 颗粒的冲刷作用明显,可以将大团的团聚颗粒解离成较小的团聚颗粒。

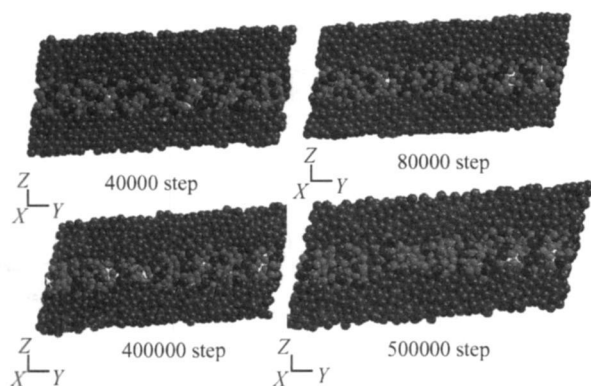
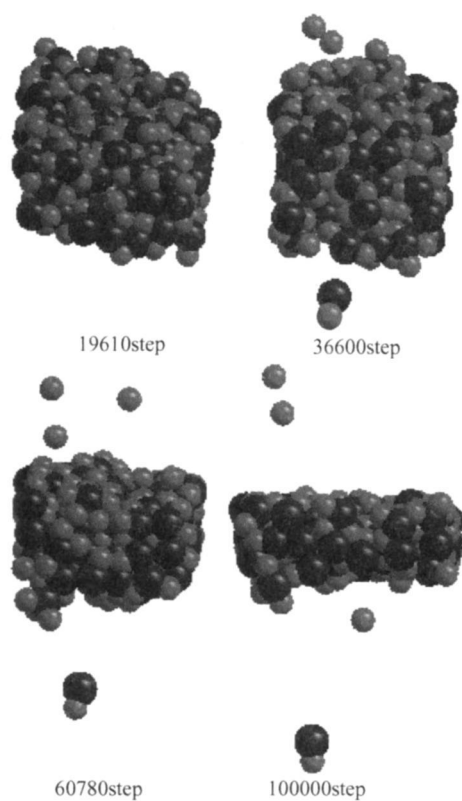
团聚颗粒的流动、细化可以更好地增大熔池的黏性,降低了材料的喷溅损耗,最终提高反应合成 AgSnO<sub>2</sub>电接触材料的抗电弧侵蚀能力。如果氧化物与基体的浸润程度不高,这种冲刷作用带来的负面影响容易使氧化物在晶界和表面聚集(见图 4),从而增大接触电阻,使与其相连的富 Ag 区熔焊趋势增大,产

生熔池、孔洞等表面特征。

在电弧作用下,当 AgSnO<sub>2</sub> 触点发生电接触的表面累积的电弧能量达到氧化锡的分解所需的能量后,此时溶池中银组分已经汽化。

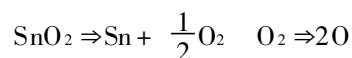
2.3 Ag(气) + SnO<sub>2</sub>(发生分解)模型与实验分析

Ag(气) + SnO<sub>2</sub>(发生分解)模型的计算结果(见图 6)直观示意出了反应合成 AgSnO<sub>2</sub> 触点材料中 SnO<sub>2</sub> 组分发生分解过程的 3D 原子运动过程示意图。

图5 Ag(液)+SnO<sub>2</sub>(固)模型的原子运动示意图Fig. 5 3D atomic motion of Ag (liquid) + SnO<sub>2</sub> (solid) model图6 Ag(气)+SnO<sub>2</sub>(发生分解)模型的3D原子运动直观图Fig. 6 3D atomic motion of Ag (gas) + SnO<sub>2</sub>

(decomposition) model

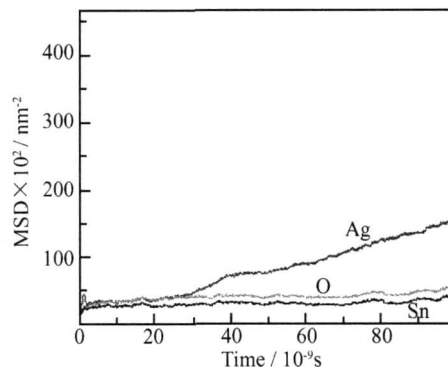
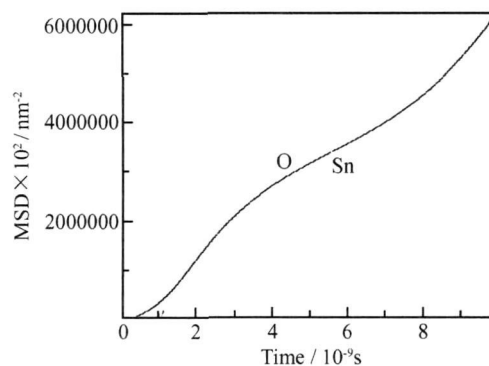
氧化锡分解成锡和氧之后,氧会散失到空气中,部分锡也将发生挥发。如下所示:



升华和蒸发都会导致气孔和孔洞产生(图3),表2中D处与A、B两处相比,Sn、O量明显减少,表明在电弧侵蚀作用下SnO<sub>2</sub>发生了分解,O随熔池的冷却而逸出,而Sn则在电弧作用下挥发。模拟与实验结果一致。

通过对两种模型计算,得到各原子的均方位移曲

线,表征粒子在各个时间步中的位移平方。如图7和图8所示,该曲线的斜率表征了各元素的扩散系数。Ag(液)+SnO<sub>2</sub>(固)模型中(见图7),体系中银的运动最剧烈,氧和锡的运动非常缓慢,并且几乎没有相对运动,这表明第二相氧化锡未发生分解;Ag(气)+SnO<sub>2</sub>(发生分解)模型中(见图8),氧化锡中锡和氧的均方位移很大,且曲线基本呈直线上升的趋势,这表明氧化锡已经发生了分解,且形态已经到达气态。这些都会消耗电弧能量,是发生灭弧的主要原因。

图7 Ag(液)+SnO<sub>2</sub>(固)模型计算所得各原子的均方位移示意图Fig. 7 MSD of Ag (liquid) + SnO<sub>2</sub> (solid) model图8 Ag(气)+SnO<sub>2</sub>(发生分解)模型计算所得各原子的均方位移Fig. 8 MSD of Ag (gas) + SnO<sub>2</sub> (decomposition) model

### 3 结论

(1) 反应合成的AgSnO<sub>2</sub>电接触材料在电弧侵蚀后,触点表面呈现气孔、熔珠、熔池和裂纹形貌特征。在18V、20A的工作条件下,发生阴极转移后AgSnO<sub>2</sub>材料侵蚀程度大于阳极转移。

(2) 出现的电弧侵蚀形貌形成机理为:当起弧温度界于银基体的熔点和氧化锡的熔点之间时,团聚的氧化锡颗粒一方面在银熔池中被不断冲刷、分散成较小的团聚颗粒,增大了熔体的粘度,另一方面使得颗粒

在晶界或表面聚集;随着温度升高,当熔池温度高于银的升华温度后,氧化锡将发生分解,分解的氧散失在环境中,分解的部分锡也将发生挥发。这些物质状态的变化产生了气孔、熔池、裂纹等电弧侵蚀形貌特征。

(3) 通过分子动力学计算结果可知:可增多反应合成  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料的氧化物组分,通过氧化物发生物态变化、化学分解过程来达到熄弧的目的,改善氧化物与基体的浸润程度,避免电弧侵蚀过程中  $\text{Ag}$  冲刷带来氧化物的大量聚集,提高反应合成  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料的电接触性能。

#### 参考文献

- [1] FEHIM FINDIK, HUSE UZUN. Microstructure hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials[J]. Materials and Design, 2003, (24): 489–495.
  - [2] 陈敬超, 孙加林, 杜焰, 等. 反应合成银氧化锡电接触材料抗熔蚀性研究[J]. 理化检验-物理分册, 2003, 39(8): 387–391.
  - [3] SHAE K KIM. Novel rotation-cylinder method for the processing of binary alloys with no range of solid solubility [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449–451: 752–755.
  - [4] 周晓龙, 陈敬超, 曹建春, 等. 反应合成  $\text{AgMeO}$  复合材料大塑性变形加工与模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 34(6): 223–226.
  - [5] ZHENG Ji, GAO Ji. A new type of  $\text{Ag-SnO}_2$  electrical contact material[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 483–485.
  - [6] YE Qibin, WANG Yaping. Redistribution of  $\text{SnO}_2$  particles in  $\text{Ag/SnO}_2$  materials during rapid solidification[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449–451: 1045–1048.
  - [7] LORRAIN N, CHAFFRON L, CARRY C. Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder  $\text{Ag-SnO}_2$  prepared by reactive milling[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 367: 1–5.
  - [8] 刘方方, 陈敬超, 于杰, 等. 反应合成  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料的电接触性能研究[J]. 稀有金属, 2007, (31)4: 486–489.
  - [9] 周晓龙, 曹建春, 陈敬超. 制备工艺对  $\text{AgCuO}$  电接触材料组织和电寿命的影响[J]. 贵金属, 2005, 26(3): 25–29.
  - [10] 徐爱斌, 王亚平, 丁秉钧. 新型  $\text{AgSnO}_2$  触头材料的制备和电弧侵蚀特性[J]. 材料研究学报, 2003, 17(2): 156–161.
  - [11] 张昆华, 管伟明, 孙加林.  $\text{AgSnO}_2$  电接触材料的制备和直流电弧侵蚀形貌特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, (34)6: 924–928.
  - [12] STODDARD S D, FORD P J. Numerical experiment on the stochastic behavior of a lennard-jones gas system[J]. Phys Rev A, 1973, 8(3): 1504–1512.
  - [13] 王遵敬. 蒸发和凝结现象的分子动力学研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.
  - [14] MORRIS J R, WANG C Z, HO K M. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases[J]. Phys Rev B, 1994, 49(5): 3109–3115.
- 
- 基金项目: 973 前期研究专项 (2008CB617609); 云南省自然科学基金 (2006E0019Q); 昆明理工大学分析测试基金 (2009-002)
- 收稿日期: 2008-12-31; 修订日期: 2009-11-20
- 作者简介: 于杰 (1976—), 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向: 新材料加工与制备与材料计算机模拟, 联系地址: 云南省昆明理工大学新材料制备与加工重点实验室 (650093), E-mail: yujie\_kmust.edu.cn@hotmail.com
- 
- (上接第 7 页)
- [9] 刘月梅, 黄亚飞. ACR 管材专用磷脱氧铜圆锭表面质量改进[J]. 特种铸造及有色合金, 2003, (6): 60–61.
  - [10] 廖福平, 周浪, 黄惠珍, 等. 无铅电子钎料合金蠕变性能研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(4): 65–67.
  - [11] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 第 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
  - [12] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams [M]. Ohio: ASM International, 1996.
  - [13] SONG H G, MORRIS Jr J W, HUA F. The creep properties of lead-free solder joints [J]. JOM, 2002, 54(6): 30–32.
  - [14] WADE N, WU K, KUNII J, et al. Effect of Cu, Ag and Sb on the creep-rupture strength of lead-free solder alloys [J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(9): 1228–1231.
  - [15] CHOI S, LEE J G, GUO F, et al. Creep properties of  $\text{Sn-Ag}$  solder joints containing intermetallic particles [J]. JOM, 2001, 53(6): 22–26.
  - [16] 胡壮麒, 孙文儒, 郭守仁, 等. 微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的作用 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 947–959.
  - [17] 宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 等. 磷对 IN718 合金蠕变性能的影响 [J]. 材料研究学报, 1999, 13(5): 523–526.
  - [18] HUANG H Z, WEI X Q, ZHOU L, et al. Effects of Zn concentration on wettability of  $\text{Sn-Zn}$  alloy on Cu and the interfacial microstructure between  $\text{Sn-Zn}$  alloy and Cu [J]. Acta Metall Sin (Engl Lett), 2006, 19(4): 251–257.
- 
- 基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ09416)
- 收稿日期: 2009-01-04; 修订日期: 2009-11-30
- 作者简介: 黄惠珍 (1977—), 女, 博士, 副教授, 主要从事微电子封装材料的研究, 联系地址: 南昌大学材料科学与工程学院 (330031), E-mail: hzhuang@ncu.edu.cn