

# 网孔结构 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 粉体和 $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 电接触复合材料的制备及其性能

张玲洁<sup>1,2</sup>, 杨 辉<sup>1,2</sup>, 沈 涛<sup>1</sup>, 张 继<sup>1</sup>, 陈 晓<sup>3</sup>, 申乾宏<sup>1,2</sup>, 樊先平<sup>1,2</sup>

(1. 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

(2. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(3. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

**摘 要:** 以五水四氯化锡和硝酸镧为原料, 采用化学共沉淀法在煅烧温度 920~1200 °C 条件下合成了锡酸镧粉体。通过高能球磨+成形烧结工艺制得  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触复合材料。重点考察了胶凝剂浓度、煅烧工艺对  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  粉体形貌及物相的影响, 并对  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料的物理性能进行了分析。结果表明: 以碳酸氢铵为胶凝剂, 于煅烧制度 920 °C /2 h 条件下获得具有网孔结构的  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  粉体; 于成形压力 1200 MPa, 烧结制度 900 °C/6 h 条件下制得的  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料表现出较佳的电阻率和硬度值。经过热挤压加工,  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料发生了大塑性变形, 颗粒在热挤压过程中发生流动变形, 形成类纤维状的排列分布状态, 表现出更低的电阻率。

**关键词:** 溶胶-凝胶;  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ; 电接触材料; 电阻率; 热挤压加工

中图分类号: TM572; TQ427.2<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-053-05

电接触材料主要用于制作电触点、导电刷、集电环、换向片、整流片和接插件等接触元件, 是电器中的关键部件, 其性能直接影响电器运行的可靠性。 $\text{Ag-CdO}$  综合性能优秀, 长期以来被广泛使用, 但是使用过程中挥发的镉蒸气有毒, 欧盟颁布 ROHS、WEEE 两项指令, 限制  $\text{Ag-CdO}$  的应用。 $\text{Ag-SnO}_2$  综合性能优异, 是最有希望代替  $\text{Ag-CdO}$  的环保型电接触材料<sup>[1-3]</sup>。但是  $\text{Ag-SnO}_2$  在服役过程中会出现如下缺陷: 1) 接触电阻不稳定, 温升高; 2) 抗熔焊性能不佳; 3) 高含量  $\text{SnO}_2$  的复合材料加工性能差。常用的改善途径之一为添加第三组元: RE、CuO、WC、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[4,5]</sup>。王海涛等<sup>[6]</sup>研究了 La、Ce 元素对润湿角的优化作用, La 元素效果显著。Wang Jun 等<sup>[7]</sup>研究了  $\text{SnO}_2$  质量分数为 15% 和 30% 的  $\text{Ag-SnO}_2$  (添加 7% CuO) 性能, 抗电弧性能得到明显改善。付翀等<sup>[8]</sup>制备的掺镧银氧化锡电接触材料在电弧作用下可以减弱触头表面温升效应, 抗侵蚀性能有所提升。同时相关研究表明, 大塑性变形和退火工艺对银基电接触复合材料中氧化物增强相的颗粒排列分布及其力学、电学性能的改善是较为关键的因素<sup>[9-11]</sup>。

在课题组前期研究<sup>[12]</sup>并结合相关文献<sup>[13-15]</sup>的基

础上, 本实验采用简单化学共沉淀法, 通过调控优化胶凝剂摩尔量、烧结制度等工艺合成具有网孔结构的掺 La 氧化锡粉体 ( $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ), 并以此为增强相, 采用粉末冶金+热挤压工艺制备  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触复合材料并对其电学、力学性能进行考察分析。

## 1 实 验

首先将金属阳离子摩尔比为 1:1 的硝酸镧和五水四氯化锡添加至去离子水中, 以磁力搅拌至完全溶解。然后移液至容量瓶中定容, 配制成总浓度为 0.1 mol/L 的无色透明溶液; 再将无色透明溶液导入烧杯中, 并加入占总反应物含量 5% (质量分数) 的分散剂聚乙二醇 PEG2000, 搅拌至澄清溶液; 同时将配置好的碳酸氢铵胶凝剂水溶液以一定的滴加速率滴入上述澄清溶液中进行反应, 并在反应过程中保持强力磁力搅拌状态 (1000 r/min)。当反应溶液 pH 值达到 9 时, 终止滴加; 然后在室温下沉降 24 h, 移去上清液, 在 80 °C 烘干得到粉体; 将烘干后的粉体进行研磨, 过孔径 74  $\mu\text{m}$  筛后, 在 920~1200 °C 煅烧 2 h, 最终获得呈乳白色的锡酸镧粉体。同理, 以五水四氯化锡为原料, 采用相同的合成工艺获得二氧化锡粉体 (作为对照组)。

收稿日期: 2017-08-24

基金项目: 浙江省科技计划 (2017C01051); 浙江省自然科学基金 (LQ17E010002)

作者简介: 张玲洁, 女, 1985 年生, 博士, 副研究员, 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058, 电话: 0571-88206798, E-mail: zhanglingjie@zju.edu.cn

以上述优化工艺条件下合成的  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  粉体和  $\text{SnO}_2$  粉体（对照组）为增强相，化学银粉为基体相，增强相和基体相质量比 88:12，在球磨转速 300 r/min，球磨时间 4 h，球磨介质为乙醇的工艺条件下，经过高能球磨获得  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ag-SnO}_2$  电接触复合粉体。于不同成形压力，相同保压时间 10 s，成形模具直径  $\Phi 10$  mm 条件下制得  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ag-SnO}_2$  电接触坯料。烧结温度分别为 820, 840, 860, 900  $^\circ\text{C}$ ，烧结时间 6 h。

对烧结坯进行后续热挤压加工，制得直径 3.11 mm 的丝材。对部分丝材进行 600  $^\circ\text{C}/2$  h 的退火处理。

采用型号 SU-70 场发射扫描电子显微镜对粉体表面进行观察，加速电压 3 kV，喷 Au 处理（150 mA，120 s）。采用型号岛津 XRD-6000 X 射线衍射分析仪对粉体的物相结构进行表征。具体参数如下：Cu 靶， $\text{K}\alpha$  辐射源，工作电压 40 kV，工作电流 36 mA，扫描范围  $10 \sim 80^\circ$ ，扫描速率 4  $^\circ/\text{min}$ 。

采用阿基米德原理测量不同工艺制备的电接触材料的密度，采用数显显微硬度计测定维氏硬度，采用超低电阻测试仪测定丝材的电阻值，并通过电阻率公式获得相应丝材的电阻率。硬度检测按照机械行业标准 JB/T7780.2-2008 进行，载荷 4.9 N，保压时间 10 s，测试点数等于 5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸氢氨浓度对 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 粉体形貌及物相的影响

图 1 为不同碳酸氢氨浓度下合成锡酸镧粉体的 XRD 图谱。可以发现：当浓度为 0.05 mol/L 时，图谱

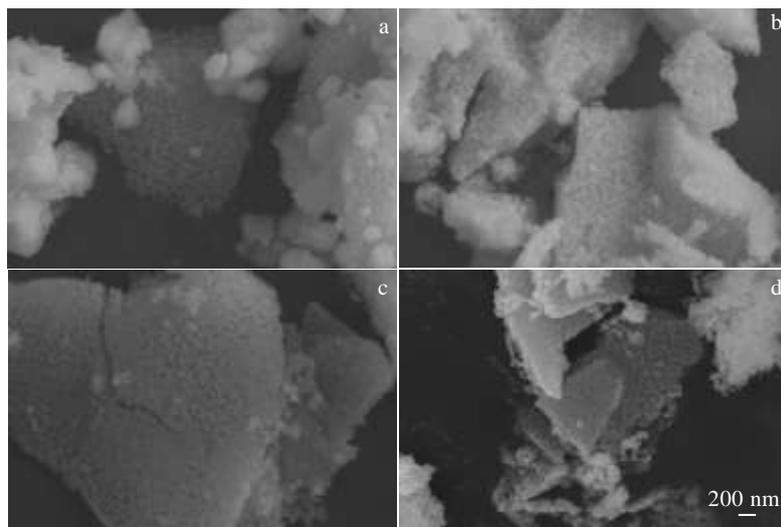


图 2 不同碳酸氢氨浓度下合成锡酸镧粉体的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  powder synthesized at various  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  concentrations: (a) 0.05 mol/L, (b) 0.1 mol/L, (c) 0.2 mol/L, and (d) 0.4 mol/L

中未能检测到  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  衍射峰。而且与纯  $\text{SnO}_2$  衍射峰对比可知，La 元素固溶于  $\text{SnO}_2$  晶格中，形成了固溶体。随着碳酸氢氨浓度的增加， $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  衍射峰明显增强， $\text{SnO}_2$  衍射峰强度开始减弱。

图 2 为不同碳酸氢氨浓度下合成锡酸镧粉体的 SEM 形貌照片。可以发现，所有样品的表面都存在微孔结构，随着碳酸氢氨浓度的增加，其微观形貌不存在明显差异。

### 2.2 煅烧温度对 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 粉体形貌及物相的影响

图 3 为不同煅烧温度下锡酸镧粉体的 XRD 图谱。所有煅烧温度下锡酸镧粉体的物相均由  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{SnO}_2$  构成。所有样品的晶体结构均为锡酸镧相(菱形)和锡石相(星形)。随着煅烧温度的增加，锡酸镧相的峰强度增大，沿着晶向(222)、(440)、(622)存在明显的择优生长。锡石相的晶向(110)、(211)随着煅烧温度

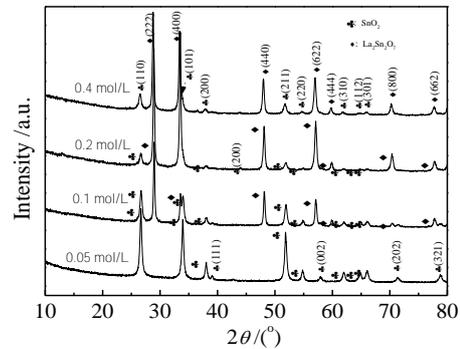


图 1 不同碳酸氢氨浓度下合成锡酸镧粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  powder synthesized at various  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  concentrations

的增加峰形变强，晶粒有长大的趋势，但沿着其他晶向指数的生长基本与煅烧温度无关。

图 4 为不同煅烧温度下锡酸镧粉体的 SEM 照片。可以发现：所有粉体样品都是由规则不一的块体颗粒组成，块体颗粒的表面存在着类似介孔结构的微观形貌。在煅烧温度  $920\text{ }^\circ\text{C}$  时，样品由  $100\text{ nm}$  左右的灰色颗粒以及  $50\text{ nm}$  左右的白色颗粒构成；当温度增加至  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  时，样品表面颗粒无明显的长大趋势，而颗粒之间发生联接，形成具有介孔构造的形貌。

### 2.3 $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 电接触复合材料性能

以高能球磨工艺获得的  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  复合粉体，通过相应的成形+烧结工艺获得  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料。图 5 示出为  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料的性能。由图可知，随着成形压力的增加， $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料的电阻率维持在  $2.5\sim 3.0\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。而且在烧结制度设定在  $900\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$  条件下获得的电阻率相对较低。成形压力对其硬度值的影响不明显，在  $1200\text{ MPa}$  左右达到较高值。在一定烧结温度下，随成形压力的增加，体积膨胀率呈上升趋势；一定成形压力下，烧结温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时表现出最佳的低膨胀率。综合各参数：当成形压力为  $1200\text{ MPa}$ ，烧结制度为  $900\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$  条件下  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料获得最低的电阻率、较佳硬度

和较低膨胀率。

对最佳烧结工艺条件下获得的  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料进行后续的热挤压加工，获得了直径为  $3.11\text{ mm}$  的  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料丝材。并对其力学性能进行了相应的测试，结果如表 1。采用相同的工艺获得直径为  $3.11\text{ mm}$  的  $\text{Ag-SnO}_2$  电接触材料丝材作为对照组。图 6 为  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  复合材料的断面形貌。

可以发现，经过热挤压加工， $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料发生了大塑性变形<sup>[11]</sup>，增强相颗粒  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  在热

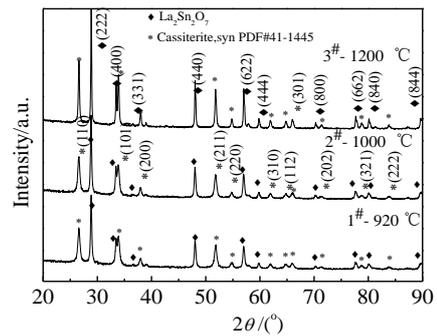


图 3 不同煅烧温度下锡酸镧粉体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  powder calcined at various temperatures

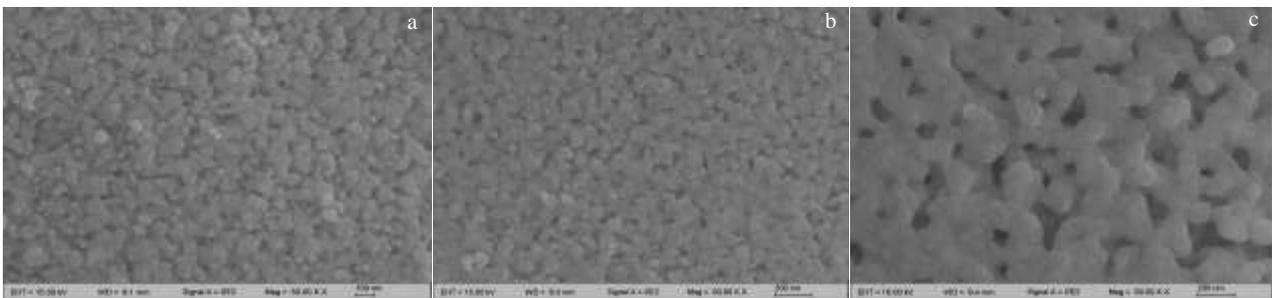


图 4 不同煅烧温度下锡酸镧粉体的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  powder synthesized at various calcining temperatures: (a)  $920\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , and (c)  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

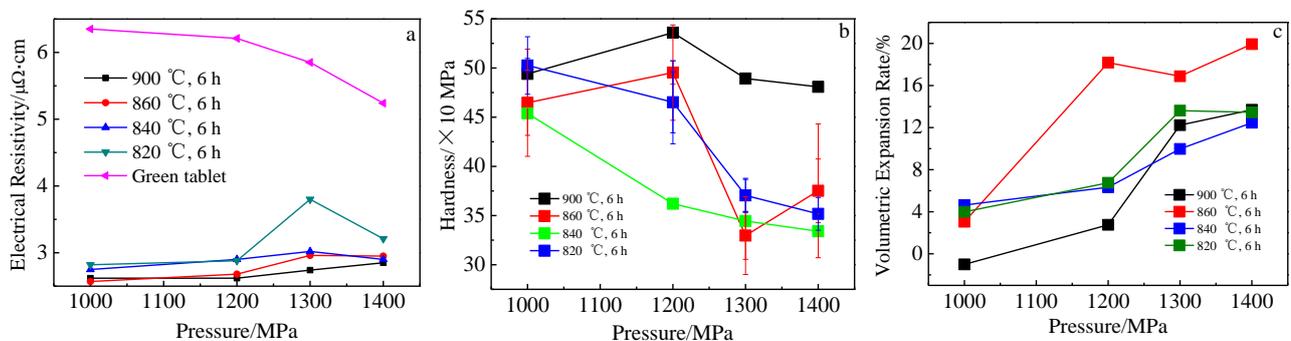


图 5  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  电接触材料的性能

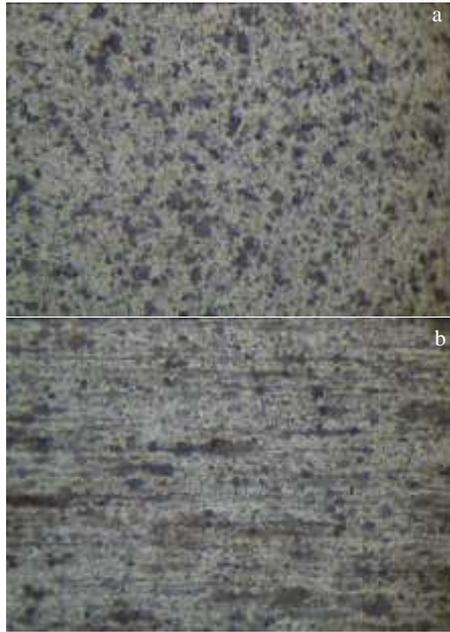
Fig.5 Properties of  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  contacts: (a) electrical resistivity, (b) hardness, and (c) volumetric expansion rate

表 1 热挤压后银基电接触材料性能

Table 1 Properties of hot extruded Ag based electrical contacts

Sample	State	Density/ g cm <sup>-3</sup>	Cross -section HV <sub>0.5</sub> / ×10 MPa	Vertical -section HV <sub>0.5</sub> / ×10 MPa	Resistivity /μΩ·cm
Ag-La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Unannealed	9.587	95.5	90.3	2.214
	Annealed	9.616	81.8	79.8	2.245
Ag-SnO <sub>2</sub>	Unannealed	9.851	105	100	2.256
	*Annealed	9.942	95.8	97.8	2.282

\*Annealed at 600 °C for 2 h

图 6 Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 电接触材料横、纵断面形貌Fig.6 Morphologies of cross-section (a) and vertical-section (b) of Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> contacts

挤压过程中发生流动变形，形成类纤维状的排列分布状态（图 6）。这是热挤压后 Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 表现出较低电阻率和较高的密度和硬度值的主要原因之一（见表 1）。同时，通过考察退火工艺对 Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 电接触材料性能的影响研究表明，Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 电接触材料的电阻率和密度基本上不受退火工艺的影响。横、纵断面的硬度值呈下降趋势，退火态硬度平均值为 800 MPa。相比于退火后 Ag-SnO<sub>2</sub>，退火态的 Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 电接触材料表现出较佳的电学性能、合适的硬度值，具有较好的可加工性。

### 3 结 论

- 1) 以碳酸氢铵为胶凝剂，于煅烧制度 920 °C/2 h 条件下可获得具有网孔结构的 La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体。
- 2) 于成形压力 1200 MPa，烧结制度 900 °C/6 h

条件下制得的 Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 电接触材料表现出较低的电阻率、较佳的硬度值以及较低的膨胀率。

3) 相比于退火态 Ag-SnO<sub>2</sub>，退火态 Ag-La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 电接触材料表现出较佳的电学性能、合适的硬度值，具有良好的可加工性。

### 参考文献 References

- [1] Lungu M, Gavrilu S, Canata T *et al.* *Journal of Optoelectronic Advanced Materials*[J], 2006, 8(2): 576
- [2] Zhu Yancai, Wang Jingqin. *56<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*[C]. Charleston: IEEE, 2010: 163
- [3] Wang X, Zou J, Liang S *et al.* *Journal of Ceramic Processing Research*[J], 2008, 9(6): 646
- [4] Ni Mengliang (倪孟良), Ling Guoping (凌国平), Liu Yuanyan (刘远延). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2006, 27(3): 7
- [5] Fu Chong(付 翀), Jiang Fengyang(姜凤阳), Wang Junbo (王俊勃) *et al.* *Transactions of China Electrotechnical Society*(电工技术学报)[J], 2010, 25(5): 44
- [6] Wang Haitao(王海涛), Wang Jingqin(王景芹), Du Jiang(杜江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1846
- [7] Wang Jun, Liu Wei, Li Dongmei. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2014, 588: 378
- [8] Fu Chong (付翀), Wang Junbo (王俊勃), Yang Minge (杨敏鸽) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(3): 325
- [9] Zhang Kunhua (张昆华), Guan Weiming(管伟明), Sun Jialin (孙加林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 924
- [10] Wang Song(王 松), Zheng Tingting(郑婷婷), Liu Manmen (刘满门). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2015, 43(5): 54
- [11] Zhou Xiaolong(周晓龙), Cao Jianchun(曹建春), Chen Jingchao (陈敬超) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 991
- [12] Moon J, Awano M, Maeda K. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2001, 84: 2531
- [13] Xie Ming(谢 明), Wang Song(王 松), Zhang Jiming(张吉明) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2013, 34(S1): 116
- [14] Chen Xiaohua (陈晓华), Jia Chengchang (贾成厂), Liu Xiangbing (刘向兵). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2007, 25(6): 420
- [15] Wang Haitao(王海涛), Wang Jingqin(王景芹), Zhao Jingying (赵靖英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1666

## Preparation of Mesoporous $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Powder and $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Electrical Contact Composite Materials and Their Properties

Zhang Lingjie<sup>1,2</sup>, Yang Hui<sup>1,2</sup>, Shen Tao<sup>1</sup>, Zhang Ji<sup>1</sup>, Chen Xiao<sup>3</sup>, Shen Qianhong<sup>1,2</sup>, Fan Xianping<sup>1,2</sup>

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

(2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

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

**Abstract:** Using tin tetrachloride pentahydrate and lanthanum nitrate as raw materials, Lanthanum stannate powder was prepared by a chemical coprecipitation method with calcining temperature of 920~1200 °C. And then  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  electrical contact composites were prepared by high-energy ball milling and sintering process. The effects of calcining temperature, calcining time and surface modifier on the morphology and phase of  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  powder were investigated, and the physical properties of  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  were analyzed. The results show that  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  powder with mesoporous structure is obtained at calcining temperature of 920 °C for 2 h. Under the pressure of 1200 MPa and sintering temperature of 900 °C for 6 h, prepared  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  shows good electrical resistivity and hardness. After the hot extrusion process,  $\text{Ag-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  electrical contact material undergoes large plastic deformation, flow deformation happens in the particles to form fiber-like distribution, and they show lower resistivity.

**Key words:** sol-gel;  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ; electrical contact material; resistivity; hot extrusion process

---

Corresponding author: Yang Hui, Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87951408, E-mail: yanghui@zju.edu.cn