

LaSrCuO₄ 粉体微结构对 Ag/LSCO 电接触材料性能的影响

郑晓华¹, 吴君臣¹, 吴新合², 王贵葱¹, 沈涛³, 张玲洁^{3,4}, 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. 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)
(4. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

摘要:以硝酸镧、硝酸铜、硝酸锶等为原料,分别采用固相法、溶胶-凝胶法和共沉淀法合成了不规则颗粒状(LSCO_g)、介孔状(LSCO_m)和片层状(LSCO_l)的 LaSrCuO₄(LSCO)粉体。采用高能球磨并结合初压-初烧-热压工艺制备出 Ag/LSCO 电接触材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、金属电导率仪、维氏硬度计和电寿命试验机等对粉体形貌及电接触材料的物理和电学性能进行了表征。结果表明:与 Ag/LSCO_m、Ag/LSCO_l材料相比,Ag/LSCO_g电接触材料表现出更加优异的物理性能,其电阻率为 2.37 μΩ·cm,硬度为 800 MPa,密度为 9.32 g/cm³;但电学性能差异较小,其在 AC220V12A 开断状态下的燃弧能量为 400 mJ、燃弧时间为 23 ms,关合状态下的燃弧能量为 1500 mJ,燃弧时间为 68 ms。Ag/LSCO 电接触材料的主要失效形式是液滴喷溅,微裂纹和孔洞。

关键词: La_{2-x}Sr_xCuO₄; 银基电接触材料; 电学性能

中图分类号: TM206; TG146.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1306-06

电接触材料是影响开关电器触头系统工作可靠性的关键因素^[1,2]。传统触点材料 Ag/CdO 由于其在使用过程中会产生有毒的 Cd 蒸气而被逐渐淘汰,而 Ag/SnO₂ 材料由于其对环境友好而受到国内外研究人员的广泛关注。但是由于其存在接触电阻高、温升快、硬度高、不易变形、退火效果不明显、容易断丝等缺点,目前并不能完全取代 Ag/CdO 材料^[3-8]。

近几年来,环保型电接触材料出现了新的研究体系,尤其是导电陶瓷电接触材料的出现给环保型电接触材料的研究带来了新的希望^[9-14]。Cu 系类钙钛矿型氧化物(A₂BO₄)可作为超导材料,且 A₂BO₄ 具有良好的催化性能和热稳定性^[15-17]。通过对 La₂CuO₄ 进行 A 位掺杂 Sr 元素后可形成 La_{2-x}Sr_xCuO₄, 当 La³⁺被 Sr²⁺代替后,会形成空穴的超导体,且仍保持原有的简单晶体结构。浙江大学的贺庆^[18]分别以载银的 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-σ} 颗粒、微球及纤维作为增强相制备银基电接触材料,发现不同微观结构银基电接触材料的性能各有优势。

La_{2-x}Sr_xCuO₄ 具有良好的热稳定性、离子电子双重

导电性,目前主要用于催化剂领域^[19,20],在电接触材料领域的应用较少。本研究基于研究团队的前期成果^[21],将 LaSrCuO₄ (LSCO) 作为增强相应用于银基电接触材料,采用固相法、溶胶凝胶法、共沉淀法制备了不同微观结构的 LSCO 粉体,讨论了 LSCO 粉体的微观结构对 Ag/LSCO 电接触材料物理及电学性能的影响,并对其电气性能及侵蚀机理进行分析,为突破银基电接触材料的接触电阻大、成型困难等问题提供新思路。

1 实验

固相法:以氧化镧(La₂O₃)、碳酸锶(SrCO₃)、氧化铜(CuO)为原料,按化学式计量比用分析天平称取后放入球磨罐中,以适量无水乙醇作球磨介质,在转速 300 r/min 湿磨 4 h,80 °C 烘干后于 1000 °C 烧结,保温 8 h,得到 LSCO 粉体(记作 LSCO_g)。

溶胶-凝胶法:以硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)与硝酸锶(Sr(NO₃)₂)为原材料,按化学式计量称取相应的溶质质量,以去离子水为溶剂,通过磁力搅拌器使之溶解,形成透明溶液。将柠檬酸

收稿日期: 2019-05-12

基金项目: 浙江省重点研发计划(2017C01051); 国家自然科学基金(51801180)

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

C₆H₈O₇·H₂O (CA)与乙二胺四乙酸 C₁₀H₁₆N₂O₈ (EDTA)按摩尔比 1.5:1(其中金属离子总摩尔数与柠檬酸分子摩尔数之比为 1:1.5)缓慢加入上述配置的透明溶液中,滴加氨水调节 pH 值至 9。将溶胶于 70 °C 恒温水浴后得到深蓝色湿凝胶。将其置于 100 °C 干燥 24 h 得到相应的干凝胶。将干凝胶放入热处理炉中在 500 °C 下预烧 1 h 后,升温至 1000 °C 烧结 8 h,最终得到 LSCO_m 粉体。

共沉淀法:首先将适当配比的硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)与硝酸锶(Sr(NO₃)₂)溶解后制成溶液,在 40 °C 下恒温水浴搅拌 20 min。以氨水作为沉淀剂滴加到溶液中,调节溶液的 pH 值为 12,老化 24 h,过滤,洗涤,在 80 °C 下干燥 2 h,然后在 800 °C 下烧结 8 h,最终得到 LSCO_l 粉体。

将所制备的 LSCO 粉体加入到质量分数为 99.99%、粒径 ≤ 74 μm 的 Ag 粉中,使 Ag 粉和 LSCO 粉体的质量比(ω_{Ag}:ω_{LSCO})为 88:12,在行星高能球磨机中球磨混粉,球料比为 3:1,球磨 4 h 后得到 Ag/LSCO 复合粉体。复合粉体经初压(1200 MPa)、初烧(900 °C/6 h)、热压(300 °C, 800 MPa)后得到 Ag/LSCO 电接触材料。初压采用自制的 Cr5Mo1V 高合金钢模具,热压采用自制的黄牌 55CC 中碳合金钢模具。通过线切割制备尺寸为 Φ3.0 mm×8.0 mm 的触头并将其安装至 JF04C 电接触触点材料测试系统上进行电寿命测试,测试条件为:AC 220 V, 12 A,接触间距 1 mm,阻性负载,接触压力 200 cN。

采用 X 射线衍射仪(PANalytical B. V., Empyrean 200895)对 LSCO 粉体进行物相分析,扫描角度 10°~90°,扫描速率 2°/min。采用蔡司场发射扫描电镜(ΣIGMA)对 LSCO 粉体进行表面微观形貌观察。采用 MH-6 型维氏硬度计测量材料的硬度(载荷 0.5 kg),阿基米德排水法测量电接触材料的密度以及 D60K 数字金属导电仪测量其电导率。

2 结果与分析

2.1 LSCO 粉体结构形貌分析

图 1 为不同方法合成的 LSCO 粉体的 XRD 图谱。固相法合成的 LSCO_g 粉体和溶胶-凝胶法合成的 LSCO_m 粉体中除了 LSCO 相外,均存在 La₂SrCu₂O₆ 杂质相,这可能是由于烧结温度过高而生成 La₂SrCu₂O₆。共沉淀法合成的 LSCO_l 粉体物相纯度高,几乎无杂质相。采用谢乐公式计算得出 LSCO_g、LSCO_m、LSCO_l 粉体的晶粒尺寸分别约为 56.6、72.7 和 61.8 nm。

图 2 所示为 LSCO 粉体的形貌。图 2a 中 LSCO_g 粉体呈不规则颗粒状(粒径 0.5~2 μm)且颗粒之间有一定的粘结。图 2b 中 LSCO_m 为介孔状结构,平均粒径在 1 μm 左右。介孔结构的形成主要是由于 EDTA 在合成溶液中作为表面活性剂形成胶束后,胶束周围的 La³⁺、Sr³⁺、Cu²⁺ 与胶束界面处的表面活性剂的电荷相匹配,发生聚合反应,形成一定形状的骨架结构,在烧结过程除去表面活性剂后形成了介孔结构。图 2c 中 LSCO_l 为片层状结构,粒径为 0.5~1 μm,部分片层

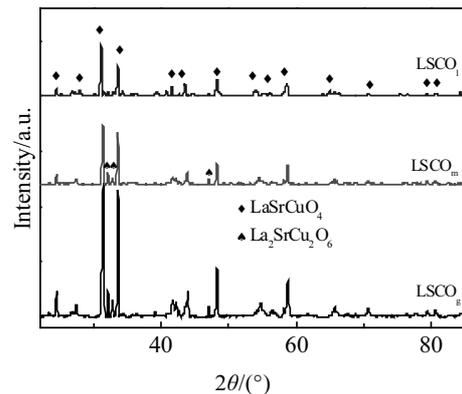


图 1 不同方法合成的 LSCO 粉体 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSCO powders prepared by different methods

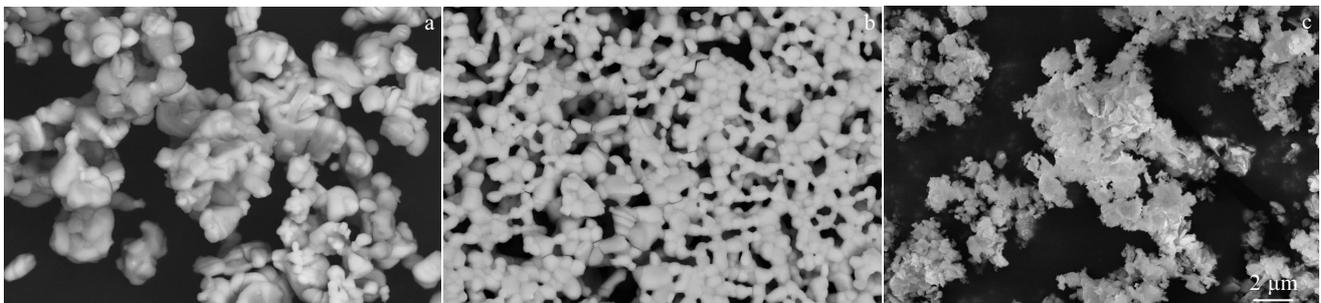


图 2 不同方法制备的 LSCO 粉体形貌

Fig.2 Morphologies of LSCO powders prepared by different methods: (a) LSCO_g, (b) LSCO_m, and (c) LSCO_l

之间相互粘结。

2.2 Ag/LSCO 电接触材料的物理性能

Ag/LSCO 电接触材料的物理性能见表 1。对比可知, Ag/LSCO_g 材料的电阻率最低, 而其硬度、密度和相对密度均最高。Ag/LSCO_m 材料的硬度、密度和相对密度均最低, 电阻率比前者高, 其原因可能是 LSCO_m 具有介孔结构, Ag 粉与其复合时难以完全填充至 LSCO_m 粉体内部, 导致 Ag/LSCO_m 材料存在一些微小的孔洞和空隙, 在烧结和热压过程中又难以完全去除, 从而影响其物理性能。Ag/LSCO_l 材料的电阻率比 Ag/LSCO_m 的高, 尽管其他 3 个性能高于 Ag/LSCO_m。可见, LSCO_g 粉体与 Ag 粉复合的效果最佳, 容易获得致密组织。

2.3 Ag/LSCO 电接触材料电气性能

燃弧能量和燃弧时间是影响电接触材料使用寿命的关键因素。燃弧时间的长短对电弧能量的大小、触头的侵蚀及熔焊特性有重要影响。燃弧时间越短、燃弧能量越低, 材料性能越好。图 3 为 Ag/LSCO_g 材料在 AC 220 V, 12 A 条件下通断 15000 次的电气性能, 开断状态下的燃弧能量(E_o)约为 400 mJ, 燃弧时间(t_o)约为 23 ms; 关合状态下的燃弧能量(E_c)约为 1500 mJ (为 E_o 的 3.75 倍), 燃弧时间(t_c)约为 68 ms (为 t_o 的 3 倍左右)。类似地, 实验测得 Ag/LSCO_m 材料的 E_o , t_o , E_c ,

t_c 分别为 396 mJ, 22.7 ms, 1450 mJ 和 69.2 ms, 而 Ag/LSCO_l 材料则分别为 419 mJ, 23.4 ms, 1476 mJ 和 69.7 ms。可见, 这 3 种 Ag/LSCO 材料的电气性能差异较小。

表 2 为 3 种 Ag/LSCO 电接触材料电寿命测试后动、静触头的质量变化情况。触头的质量损失率=(电寿命试验前的触头质量($M_{前}$)-电寿命试验后的触头质量($M_{后}$))/ $M_{前}$ 。表 2 中触头的质量损失率均为正值, 说明电寿命试验后 3 种材料的动、静触头质量均减小, 其中, Ag/LSCO_g 动触头质量损失率最小, 但其静触头质量损失率最大。总体上, Ag/LSCO_m 触头的质量损失率较低。

2.4 Ag/LSCO 电接触材料的电弧侵蚀机理

图 4 所示为 Ag/LSCO_g 材料动、静触头的电弧侵蚀形貌。从图 4a、4c、4d 的动触头形貌可以发现, 大量直径约 1 μm 的 Ag 液滴密集排列于动触头表面, 同

表 1 Ag/LSCO 电接触材料的物理性能

Table 1 Physical properties of Ag/LSCO electrical contact materials

Sample	Resistance/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	Hardness/ MPa	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Relative density/%
Ag/LSCO _g	2.37	800	9.32	96.59
Ag/LSCO _m	2.47	689	9.18	95.15
Ag/LSCO _l	2.49	718	9.24	95.76

Note: Theoretical density of Ag/LSCO is 9.646 g/cm^3

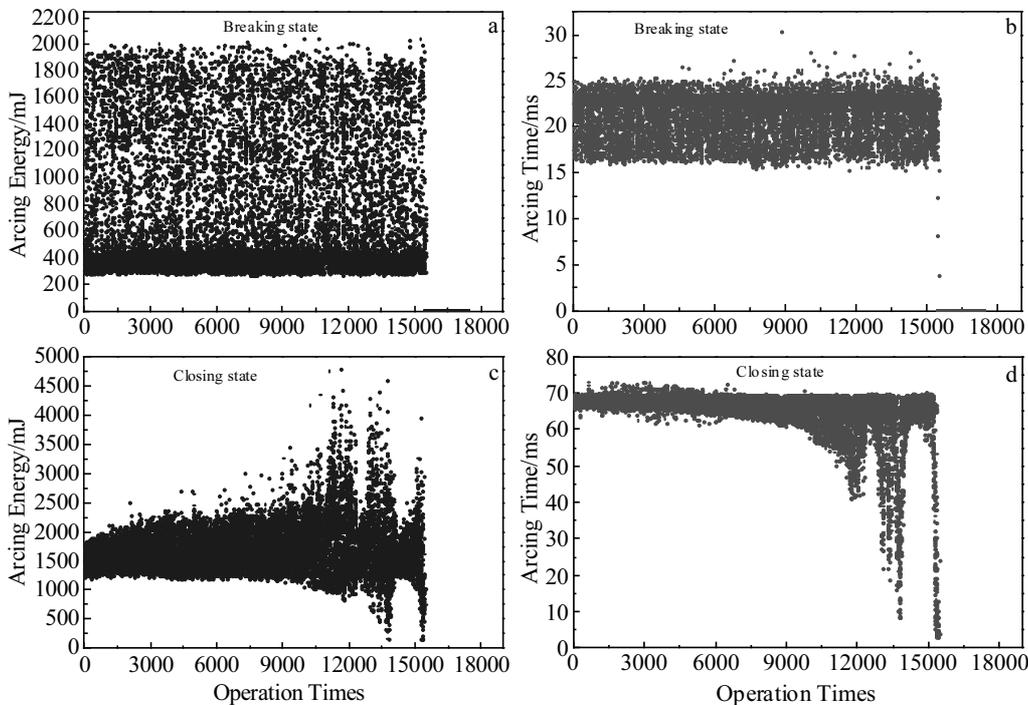


图 3 Ag/LSCO_g 材料的燃弧能量和燃弧时间随开合次数的变化

Fig.3 Changes in arcing energy (a, c) and arcing time (b, d) of Ag/LSCO_g electrical contact materials with operation times: (a, b) breaking state and (c, d) closing state

表 2 Ag/LSCO 触头的质量损失率

Sample	Dynamic contacts	Static contacts
Ag/LSCO _g	1.33	3.52
Ag/LSCO _m	1.64	1.84
Ag/LSCO _i	2.44	2.59

时在部分区域产生大小约 1 μm 的孔洞。Ag 液滴的形成是由于在电弧根部产生的热物理过程中, 电弧能量集中释放在触点的表面和近表层, 引起材料的熔化和蒸发, 致使 Ag 熔融而浮于触点表面。图 4e、4g、4h 中静触头的表面除了上浮的 Ag 液滴外, 还有孔洞、微裂纹等。触头由于受到电弧热、力的共同作用, 优先在界面结合力弱的界面处萌生裂纹, 随着开合次数的增加, 在能量较高的燃弧作用下, 裂纹不断扩展, 部分区域发生较严重的变形。从图 4d 和图 4h 中可以

看到, 动、静触头上均有熔体聚集且均匀向四周铺展, 熔体周围有少量孔洞。

电弧侵蚀后 Ag/LSCO_g 动、静触头的质量均减小 (见表 2), 结合图 4b 和 4f 可知, 减少的成分主要是 Ag: 动触头表面 Ag 的质量占比减少 36.53%, La、Sr、Cu 质量占比少量增加; 而静触头表面 Ag 的质量占比只有 18.20%, 同时 La 质量占比从 4.71% 提升到 47.14%。因此, 在液滴喷溅过程中, 喷溅液滴的主要成分为 Ag, LSCO 作为增强相, 质量损失程度较小。可见, Ag/LSCO_g 材料的电弧侵蚀形式主要是液滴喷溅, 且熔焊倾向小。进一步观察表明, Ag/LSCO_m、Ag/LSCO_i 触头的侵蚀机理和形貌与 Ag/LSCO_g 触头十分相似。

2.5 通断次数对 Ag/LSCO_g 电接触材料的影响

图 5 为 AC 220 V, 12 A 条件下 Ag/LSCO_g 材料动、静触头质量损失率随通断次数的变化曲线。由图 5 可

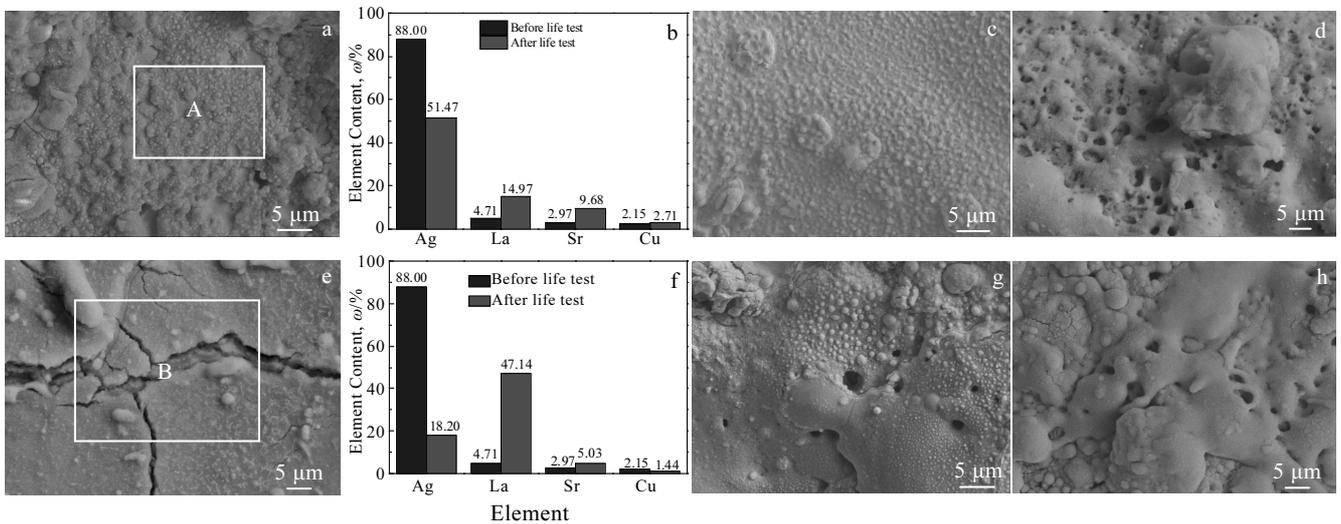


图 4 Ag/LSCO_g 电接触材料动静触头电弧侵蚀形貌及 EDS 分析

Fig.4 Arc erosion morphologies of dynamic (a, c, d) and static (e, g, h) contacts of Ag/LSCO_g electrical contact material; EDS analysis of area A in Fig.4a (b) and area B in Fig.4e (f)

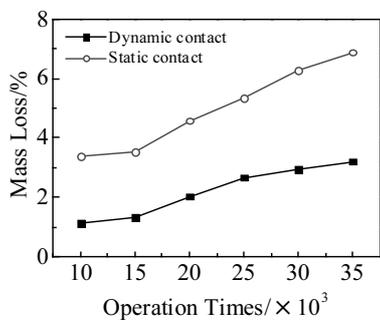


图 5 Ag/LSCO_g 材料动静触头质量损失率随通断次数的变化
Fig.5 Mass loss percentage of Ag/LSCO_g contacts under different operation times

知, Ag/LSCO_g 电接触材料动、静触头的质量损失率随着通断次数的增加而增加。通断次数为 35000 次时, 动、静触头质量损失率分别为 3.21%、6.89%。相比于通断次数为 15000 次时分别增加了 141.4%和 95.7%。

图 6 为 Ag/LSCO_g 触头通断操作 2000、3000 和 15000 次时的电弧侵蚀形貌照片。通断次数为 2000 时, 动、静触头表面出现孔隙及球状 Ag 颗粒, 而动触头表面形貌的改变程度更大。通断次数为 3000 和 15000 时, 动触头表面形貌极为相似, 形状不规则的聚集体的表面存在许多尖端突起; 静触头的表面形貌也相近, 颗粒形状相较通断 2000 次时更不规则。这表明随着通断次数的增加, 触头样品因电弧侵蚀导致表面更加粗

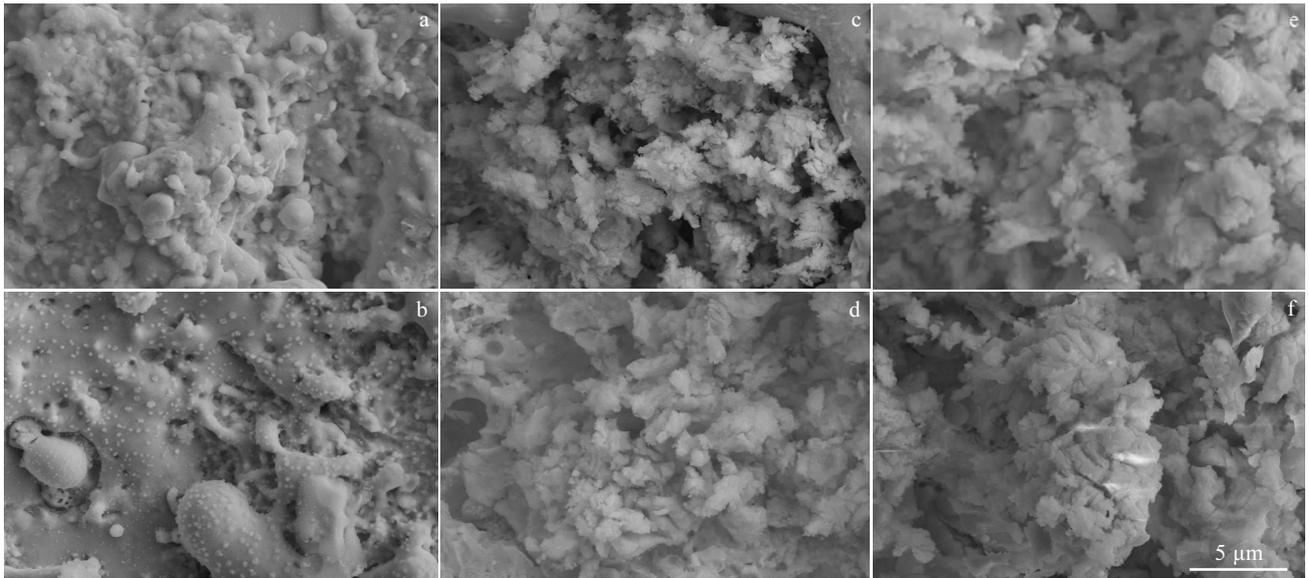


图 6 不同通断次数下 Ag/LSCO_g 材料动、静触头电弧侵蚀形貌

Fig.6 Arc erosion morphologies of dynamic (a, c, e) and static (b, d, f) contacts of Ag/LSCO_g material under different operation times: (a, b) 2000, (c, d) 3000, and (e, f) 15000

糙，烧损程度越来越严重，表面结构显得更加疏松。

3 结 论

1) LSCO 粉体的微观结构对 Ag/LSCO 电接触材料的物理、电学性能产生显著影响。不规则颗粒状 LSCO 粉体制得的 Ag/LSCO 电接触材料具有最高的硬度(可达 800 MPa)和相对密度(96.59%)，电阻率最低(2.37 μΩ·cm)，综合性能好。

2) LSCO 粉体的微观结构对 Ag/LSCO 电接触材料的电气性能影响不明显，其特征参数如下： $E_0 \approx 400$ mJ、 $t_0 \approx 23$ ms、 $E_c \approx 1500$ mJ、 $t_c \approx 68$ ms。

3) 随着通断次数的增加，Ag/LSCO_g 触头的质量损失率逐渐增加，表面受电弧侵蚀加剧。

4) 在 AC 220 V，12 A 条件下，电弧侵蚀后 Ag/LSCO 触头的质量均有损失，抗熔焊能力良好；其主要失效形式是液滴喷溅，微裂纹和孔洞。

参考文献 References

[1] Du Yongguo(堵永国), Long Yan(龙雁), Zhang Jiachun(张家春). *Electrical Engineering Alloy*(电工合金)[J], 1996(2): 15
 [2] Jiang Helin(蒋鹤麟), Qi Gengxin(祁更新), Xia Wenhua(夏文华) et al. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2000, 21(3): 56
 [3] Du Yongguo(堵永国), Zhang Weijun(张为军). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2002(1): 35
 [4] Qiao Xiuqing(乔秀清), Shen Qianhong(申乾宏), Chen Le-

sheng(陈乐生) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(1): 1
 [5] Li Jin(李进), Ma Guang(马光), Sun Xialiang(孙晓亮) et al. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2011(3): 3
 [6] Zheng Yi(郑冀), Li Songlin(李松林), Gao Houxiu(高后秀) et al. *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 829
 [7] 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
 [8] Muniesa J. *IEEE Holm Conference on & the Fifteenth International Conference on Electrical Contacts*[C]. Montreal: IEEE, 1990: 39
 [9] Sharma P, Verma A, Sidhu R K et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 168(1): 147
 [10] Yin Na(尹娜), Liu Xueyan(刘雪燕), Hou Zhi(侯智) et al. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2004(1): 3
 [11] He Qing(贺庆), Yang Hui(杨辉), Chen Lesheng(陈乐生) et al. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2012(3): 14
 [12] Fu Chong(付翀), Guo Tianfu(郭天福), Qiu Runhong(仇润红) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016(8): 30
 [13] Xie Ming(谢明), Wang Song(王松), Fu Zuoxin(付作鑫) et al. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J],

- 2013(2): 36
- [14] Yin Na(尹娜), Wang Chengjian(王成建), Liu Xueyan(刘雪燕) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 990
- [15] Arendt E, Maione A, Klisinska A *et al. Applied Catalysis A General*[J], 2008, 339(1): 1
- [16] Mazo G N, Shlyakhtin O A, Savvin S N. *International Journal of Inorganic Materials*[J], 2001, 3(1): 31
- [17] Sera M, Maki M, Hiroi M *et al. Physical Review B, Condensed Matter*[J], 1995, 52(2): 735
- [18] He Qing(贺庆). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2014
- [19] Zhan Yue(张悦). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009
- [20] Zhang Yue(张悦), Zhang Lei(张磊), Deng Jiguang(邓积光) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2009, 30(4): 347
- [21] Yang Fanger(杨芳儿), Cai Jiangnan(蔡江南), Shen Tao(沈涛) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 485

Effects of Microstructure of LaSrCuO₄ Powders on Properties of Ag/LSCO Electrical Contact Materials

Zheng Xiaohua¹, Wu Junchen¹, Wu Xinhe², Wang Guicong¹, Shen Tao³, Zhang Lingjie^{3,4}, Yang Fanger¹

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

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

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

(4. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The irregular granular (LSCO_g), mesoporous (LSCO_m) and lamellar (LSCO_l) LaSrCuO₄ (LSCO) powders were synthesized by solid phase method, sol-gel method and co-precipitation method, respectively, using lanthanum nitrate, copper nitrate and strontium nitrate as raw materials. Ag/LSCO electrical contact materials were prepared by high-energy ball milling combined with initial pressing, sintering and hot pressing. The morphology of LSCO powders and the microstructure, physical and electrical properties of Ag/LSCO materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), conductivity instrument, Vickers hardness tester and electrical life tester. The results show that compared with Ag/LSCO_m material and Ag/LSCO_l material, Ag/LSCO_g material exhibits a lower resistivity of 2.37 μΩ·cm, higher hardness of 800 MPa, higher average density of 9.32 g/cm³, but similar electrical properties. Under the conditions of AC220V 12A, the arcing energy and arcing time of Ag/LSCO_g electrical contact material are 400 mJ and 23 ms for breaking state, 1500 mJ and 68 ms for closing state, respectively. The failure modes of Ag/LSCO electrical contact materials are droplet splashing, micro-cracks and micro-holes.

Key words: La_{2-x}Sr_xCuO₄; Ag-based electrical contact materials; electrical properties

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