

# 溶胶-凝胶法制备 YAG 颗粒及在电接触材料中的应用

管秉钰<sup>1</sup>, 张玲洁<sup>1,2</sup>, 杨 辉<sup>1,2</sup>, 樊先平<sup>1,2</sup>, 祁更新<sup>3</sup>, 陈 晓<sup>3</sup>

(1. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

(2. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 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:** 以硝酸钇 ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )、硝酸铝 ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 为主要原料, 六次甲基四胺作为催化剂, 采用溶胶-凝胶法合成  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 纳米颗粒, 并以 YAG 颗粒为第二相增强材料, 通过粉末冶金工艺制备 Ag/YAG 电接触复合材料; 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、硬度计、电导率仪等方法对其进行表征。结果表明: 在水浴温度为 50 °C 的条件下采用 sol-gel 法合成 YAG 纳米颗粒, 物相纯度高; 随着催化剂六次甲基四胺加入量的增加, YAG 粉末颗粒粘连在一起, 并出现大孔; 以 YAG 为第二相增强材料制备的 Ag/YAG 电接触复合片材电阻率较低, 维氏硬度 HV 大于 800 MPa。

**关键词:** 溶胶-凝胶法;  $Y_3Al_5O_{12}$ ; 银基电接触材料; 粉末冶金

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-040-04

电接触材料广泛应用于电气领域, 并作为电通断环节中重要的元件。这些微小的元件直接影响到应用产品的性能, 整体系统的可靠性, 准确度以及使用寿命。由于产品正在迅速变化, 这就要求电接触元件具有更好的性能, 比如更优良的导电性能, 低接触电阻, 较高的物理化学稳定性以及抗电弧烧损能力。而电接触元件庞大的用量就导致了其工艺流程必须满足简单化以及低廉化的要求。这进而就使得电接触元件需要满足<sup>[1-3]</sup>: (1) 在大气环境中保持惰性; (2) 较高的电子传输率; (3) 对瞬间的剧烈热效应具有较高的稳定性。满足较高电子传输条件的优选材料是银。银在导电材料中具有最优的导电性和导热性, 以及良好的延展性, 且价格在可接受范围内。但银同时也有一系列缺点, 比如低熔点, 低沸点, 低机械强度, 较容易发生接触熔焊等等。另外在工业制造中节约银和其他含银的材料是一个重要问题。

为了在保持最优的使用性能下降低成本, 并改善银的力学性能与抗腐蚀性能, 各类电接触复合材料被研发出来满足使用要求。自 20 世纪初氧化物弥散银基电接触材料 Ag/MeO 出现以来, Ag/CdO 逐渐被人开发为“万能触头”<sup>[4-6]</sup>, 广泛地应用在几伏到几千伏的各种低压电器中。Ag/CdO 具有优秀的耐电弧腐蚀性能、导电性、导热性和抗熔焊性能。但 Ag/CdO 近年来愈

来愈被人意识到一个缺点: Cd 蒸气有害<sup>[7,8]</sup>, 科研人员必须寻找 Ag/CdO 电接触材料的替代品。

钇铝石榴石是一种具有优异物理化学性能, 高硬度, 高机械强度等优良性能的材料。稀土元素具有特殊的外层电子结构, 含稀土元素的石榴石结构氧化物与银复合后表现出优异的电学性能和力学性能<sup>[9]</sup>, 是一种有望提高电接触材料性能的增强相, 但很少有关于该方面的报道。目前钇铝石榴石在工业生产中大部分采用固相法<sup>[10]</sup>进行合成, 另外也有报道通过化学沉淀法<sup>[11,12]</sup>, 溶胶凝胶法<sup>[13]</sup>, 水热法<sup>[14,15]</sup>等合成钇铝石榴石, 但鲜有研究对溶胶-凝胶法过程中各种参数变量对合成粉体的影响进行探究。

本研究采用溶胶凝胶法合成钇铝石榴石 (YAG) 粉体, 并考究相关制备工艺参数对其结构与性能的影响; 同时采用高能球磨工艺制得以 YAG 为增强相的银基电接触复合材料, 并对其微结构与性能进行了分析。

## 1 实 验

### 1.1 YAG 粉体的合成

以硝酸钇 ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )、硝酸铝 ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 为原料, 六次甲基四胺作为催化剂, 采用溶胶凝胶法 (Sol-Gel) 方法合成  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 颗粒。并以 YAG 颗粒作为第二相增强相材料, 通过粉末冶金工艺

收稿日期: 2017-08-02

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

作者简介: 管秉钰, 男, 1993 年生, 硕士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-88206798, E-mail: byguan@zju.edu.cn

制备 Ag/YAG 电接触复合材料。其中溶胶凝胶法具体过程为：将  $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ 、 $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  按照化学计量比 3:5 溶于去离子水中；在充分溶解后，在搅拌下加入六次甲基四胺，在水浴加热下制备 YAG 溶胶；将上述溶胶干燥后形成干凝胶，并置入马弗炉里在空气气氛下进行烧结，升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，保温 3 h 得到 YAG 粉体。

### 1.2 Ag/YAG 电接触复合材料的合成

将 YAG 粉体与 Ag 粉按照质量分数比 12:88 的比例，在以无水乙醇作为分散剂的条件下，通过高能球磨进行湿混。之后将该混合物置入烘箱中进行干燥。将该粉体放到直径为 10 mm 的模具中，在 1200 MPa 的压力下保压 30 s，得到 Ag/YAG 素坯。随后将 Ag/YAG 素坯置入马弗炉中进行烧结工艺处理，最终获得相应的 Ag/YAG 电接触材料。

### 1.3 实验表征

采用透射电子显微镜 (TEM) 观察溶胶粒子的微观形貌和分散的状态；采用 X-射线衍射仪 (XRD)，扫描电子显微镜 (SEM)，傅里叶红外光谱 (FT-IR)、硬度计、电导率仪等方法对试样进行相应的表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 YAG 粉体的合成

#### 2.1.1 水浴温度对 YAG 粉体形貌及物相的影响

图 1 为 YAG 溶胶 TEM 图像。由 TEM 图中可以发现，当水浴温度为  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时，胶粒的粒径为  $20\sim 50\text{ nm}$ ；当水浴温度上升至  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时，胶粒长大至  $100\sim 150\text{ nm}$ ；当水浴温度上升至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时，胶粒长大至  $400\sim 500\text{ nm}$ 。在水浴温度上升的过程中，溶胶由  $50\text{ }^\circ\text{C}$  条件下稳定的网络状结构，转变至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  条件下相对较分散的颗粒，这也是因为随着颗粒粒径变大后，溶胶网络状结构变得不稳定。可以发现，随着水浴温度升高，胶粒粒径呈逐渐变大的趋势。这可归因于反应过程中弱碱性物质即六次甲基四胺的分解吸热作用所致。六次甲基四胺的分解反应如下：



该分解反应为吸热反应，随着温度的上升，反应开始变得剧烈，并产生大量  $OH^-$  原位催化  $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ 、 $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  进行水解。

图 2 分别为水浴温度  $50, 60, 70\text{ }^\circ\text{C}$  条件下合成的粉体 XRD 图谱。由 XRD 图谱可以发现，在水浴温度  $60, 70\text{ }^\circ\text{C}$  加热 1 h 的条件下所制得的 YAG 粉体存在很微小的杂峰，经分析该峰为  $Y_4Al_2O_9$  (YAM)。而在水浴温  $50\text{ }^\circ\text{C}$  加热 1 h 的条件下所制得的 YAG 为纯相。

图 3 为水浴温度  $50\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下合成的粉体红外光谱图。 $3416.3\text{ cm}^{-1}$  附近为水的伸缩振动吸收峰， $1635.3\text{ cm}^{-1}$  浙江附近为水的弯曲振动峰， $788.9\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是由 Al-O 键形成的，而  $689.8\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是由 Y-O 键形成的。从红外图谱中可以看出已经成功合成 YAG 粉体，与 XRD 图谱结果一致。

#### 2.1.2 烧结温度对 YAG 粉体物相的影响

图 4 为不同干凝胶热处理温度下的粉体 XRD 图谱。热处理温度分别为  $850, 900, 950, 1000, 1100, 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ；由图 4 可见，随着温度的上升，X 射线衍射峰变得愈发尖锐，颗粒开始长大，晶相趋于更加完整。并且可以发现在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  时，峰虽然已经形成，但其中还夹杂着杂峰，这归因于在烧结温度  $850\text{ }^\circ\text{C}$  时仍存在大量的  $YAlO_3$  和少量的  $Y_4Al_2O_9$ 。在烧结温度  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时，已经没有明显的杂峰，但是峰位仍有一些偏移，这是因为在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时仍然存在一定量的  $YAlO_3$ ，而  $YAlO_3$  的峰位与 YAG 的比较接近。同时在烧结温度  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时峰的半高宽比较宽，这也说明此时的颗粒粒径比较小。至烧结温度  $950\text{ }^\circ\text{C}$  后，纯相 YAG 已经成功合成。

### 2.2 Ag/YAG 电接触材料结构与性能分析

#### 2.2.1 Ag/YAG 电接触材料的微结构与成分分析

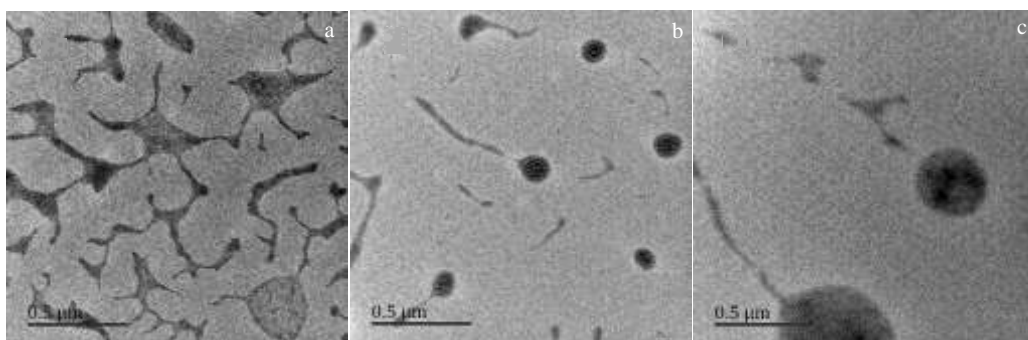


图 1 不同水浴温度下 YAG 溶胶 TEM 图像

Fig.1 TEM images of YAG sol at different water bath temperatures: (a) 50 °C, (b) 60 °C, and (c) 70 °C

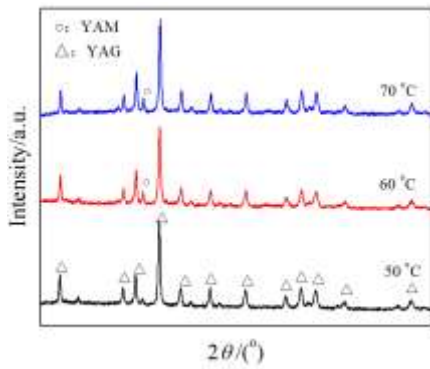


图 2 YAG 粉体 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of YAG powders at different water bath temperatures

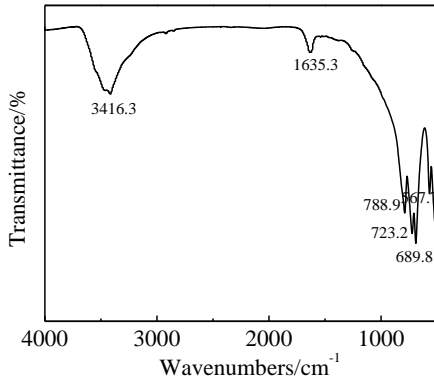


图 3 在 50 °C 水浴温度下的粉体红外图谱

Fig.3 FT-IR of powder at water bath temperature of 50 °C

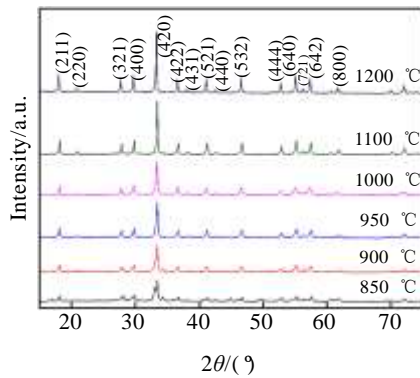


图 4 不同干凝胶热处理温度下的粉体 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of powder at different heat treatment temperatures

图 5 为 AgYAG 电接触材料 SEM 像以及 EDS 元素分布。从图 5a 混合粉体的 SEM 像以及 EDS 元素分

布(图 5b)中可以看出 Ag 主要包覆在 YAG 粉体表面, Ag 与 YAG 粉体的分布均匀性良好。

### 2.2.2 Ag/YAG 电接触材料的性能分析

图 6 示出为 AgYAG 电接触材料在不同烧结温度下的硬度和电阻率曲线。为了减少误差, 在每个温度点分别采用 3 个样本片材。由图 6a 看出: 随着温度从

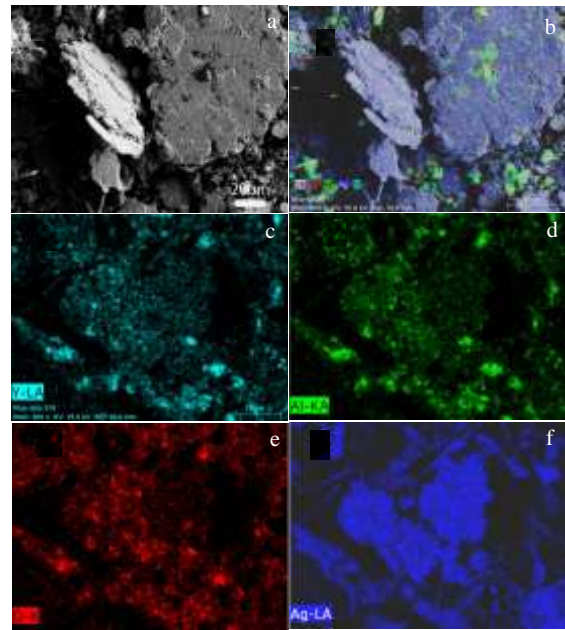


图 5 AgYAG 电接触材料 SEM 像及 EDS 的元素分布

Fig.5 SEM image (a) and EDS maps (b) of AgYAG: (c) Y, (d) Al, (e) O, and (f) Ag

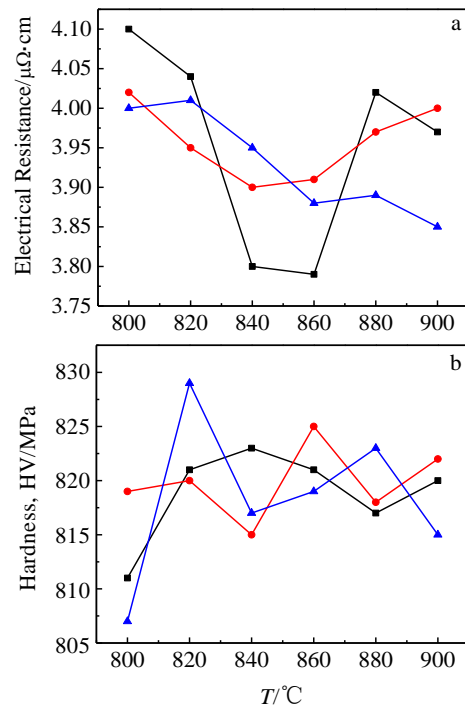


图 6 不同电接触材料烧结温度下电阻率及硬度变化

Fig.6 Resistivity (a) and the hardness (b) of electrical contact materials at different sintering temperatures

800 °C 升至 900 °C，硬度 HV 逐渐趋于稳定，并维持在 800 MPa 至 900 MPa 之间。而由纯银本身压片而成的硬度只能达到 400 MPa 左右，这说明钇铝石榴石的加入提高了电接触材料的硬度。且相比于 AgSnO<sub>2</sub> 电接触材料，AgYAG 在硬度性能上更具优势。由图 6b 看出片材在 840 和 860 °C 烧结下，电阻率较低。总体来看，在 800 °C 至 900 °C 的温度范围内，电阻率变化范围不大，维持在 3.8~4.1 μΩ·cm，但仍高于 AgSnO<sub>2</sub> 的电阻率。总体来讲，AgYAG 电接触材料具有硬度上的优势，在电阻率方面仍需改进。

### 3 结 论

1) 随着水浴加热温度升高，溶胶颗粒增大；并且在水浴温度 50 °C，烧结温度 950 °C 时反应可成功合成纯相 YAG。

2) 当干凝胶烧结温度达到 950 °C 时，随着干凝胶烧结温度的继续上升，粉体物相不发生变化，仍保持为纯相的 YAG。

3) 采用粉末冶金制备的 Ag/YAG 电接触材料表现出良好的物理性能，在电接触材料烧结温度在 860 °C 左右的最佳工艺条件下，其维氏硬度 HV 均可以达到 800 MPa 以上，电阻率低至 3.8~4.1 μΩ·cm。

#### 参考文献 References

- [1] Chen Z K, Sawa K. *Wear*[J], 1996, 199(2): 237  
 [2] Swingler J, McBride J W. *IEEE Transactions on Components*

- Packaging and Manufacturing Technology Part A*[J], 1996, 19(3): 404  
 [3] Michal, Saeger K E. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*[J], 1989(12): 71  
 [4] Bevington R, Han K. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*[J], 1979, 2(1): 46  
 [5] Discour C, Muniesa J. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*[J], 1979, 2(1): 52  
 [6] Furtado H C, Antunes da Silveira V L. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*[J], 1988, 11(1): 68  
 [7] Balachandran S, Praveen S G, Velmurugan R *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(9): 4353  
 [8] Gavrilu S, Lungu M, Enescu E *et al. Optoelectronics and Advanced Materials-rapid Communications*[J], 2009, 3(7): 688  
 [9] Zhang Lingjie, Shen Tao, Shen Qianhong. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(7): 1664  
 [10] Liu Q, Liu J, Li J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 616: 81  
 [11] Wang Z F, Xu M, Zhang W P *et al. Journal of Luminescence* [J], 2007, 122: 437  
 [12] Li Ji-Gang, Takayasu Ikegami, Lee Jong-Heun *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2000, 20: 2395  
 [13] Guo K, Chen H H, Guo X X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 500: 34  
 [14] Lam W M, Wong C T, Li Z Y. *Journal of Crystal Growth*[J], 2007, 306(1): 129  
 [15] Yin S, Shinozaki M, Sato T. *Journal of Luminescence*[J], 2007, 126(2): 427

## Preparation of YAG Nanoparticles by Sol-Gel and Their Application in Electrical Contact Material

Guan Bingyu<sup>1</sup>, Zhang Lingjie<sup>1,2</sup>, Yang Hui<sup>1,2</sup>, Fan Xianping<sup>1,2</sup>, Qi Gengxin<sup>3</sup>, Chen Xiao<sup>3</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Zhejiang-California International NanoSystems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

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

**Abstract:** Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) nanoparticles were prepared by a sol-gel method using yttrium nitrate (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) and aluminum nitrate (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) as the main raw materials and hexamethylenediamine as the catalyst. Ag/YAG electrical contact composites were fabricated by powder metallurgy. And the microstructure and properties of them were characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR and so on. The results show that pure YAG nanoparticles are synthesized by the sol-gel method with the bath temperature of 50 °C. The size of YAG

---

nanoparticles increases with the increasing of the amount of hexamethylenediamine. And low resistivity and high hardness HV (>800 MPa) of Ag/YAG electrical contact composite are obtained when sintering temperature reaches 860 °C.

**Key words:** sol-gel; YAG; Ag-based electrical contact materials; powder metallurgy

---

Corresponding author: Zhang Lingjie, Ph. D., Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China. Tel: 0086-571-88206798, E-mail: byguan@zju.edu.cn