

AgSn 合金压坯氧化烧结一体化工艺研究

王 炜¹, 黄锡文², 刘心宇¹, 李 波², 陈光明², 蔡定云¹, 张天锦², 王振宇²

(1. 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

(2. 桂林电器科学研究院有限公司, 广西 桂林 541004)

摘 要:就 AgSn 合金压坯氧化烧结一体化工艺进行探究。通过 XRD 和 SEM 等手段对制得的 AgSn 合金粉末进行表征, 系统考察了氧化温度、氧化时间、成型压力、烧结温度和烧结时间对 AgSn 合金压坯氧化率、相对密度和抗弯强度的影响。确定了较适宜的氧化温度和时间为 700 °C 和 2 h, 较适宜的烧结温度和时间为 900 °C 和 3 h, 较适宜的压坯压力为 250 MPa。结果表明: AgSn 合金压坯氧化烧结一体化工艺不但能够简化传统粉末冶金工艺流程, 提高生产效率, 并且能够提高粉末的烧结活性。

关键词: AgSn; 氧化烧结一体化; 电触头材料

中图分类号: TM206

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1143-05

触头材料主要应用于继电器、接触器、断路器等领域, 但不同应用领域的使用要求存在很大差别^[1]。银氧化镉 (AgCdO) 材料是低压电器中广泛应用的一类触头材料, 其具有较低的接触电阻及优良的抗电弧侵蚀性能和抗熔焊性能, 一直以来被认为是“万能电接触材料”, 但是 Cd 具有毒性, 影响人体健康而被限制使用^[2]。研究表明, 银氧化锡 (AgSnO₂) 具有优良的抗电弧腐蚀性、抗熔焊性、抗材料转移能力以及使用过程中无毒害物质产生, 是 AgCdO 的最佳替代品^[3,4]。

通常 AgSnO₂ 触头材料采用粉末冶金工艺制备, 即将 Ag 粉与 SnO₂ 粉末混合后经压制、烧结以及后续的压力加工制得。此工艺的缺点为 2 种粉末混合不均匀而造成材料的性能较差且不稳定。为了解决此问题, 传统的雾化合金粉末内氧化法采用成分均匀的 AgSn 合金粉末经氧化处理后再用相应的粉末冶金工艺制备^[5], 其工艺路线为: AgSn 合金粉+氧化处理→球磨→成形→烧结→压力加工。但由于 AgSn 粉末在高温长时间氧化过程中容易出现 Sn 在合金粉末颗粒表面发生偏聚, 氧化形成一层致密的 SnO₂ 膜, 阻碍后续烧结过程的 Ag-Ag 之间的结合, 致使材料后续加工性能急剧恶化。

为了解决这一问题, 我们尝试将传统粉末冶金法中的氧化工艺和烧结工艺相结合, 让 2 种工艺同时进行, 在 Sn 氧化成 SnO₂ 的同时, Ag 也能充分接触并烧结到一起, 这样不但提高粉末在高温烧结阶段的烧结活性, 还能简化传统粉末冶金工艺流程, 提高了生

产效率。本研究采用水雾化法制备的微米级的 AgSn 合金粉末压成一定密度的坯块后, 通过低温-高温 2 段烧结, 实现粉末氧化-烧结在同一工序下完成, 并改善材料烧结后 Ag 颗粒之间的结合状态, 提高材料的性能。

1 实 验

1.1 合金压坯制备

采用高压水雾化装置制备 AgSn 合金粉末, 其中 Sn 质量分数为 9.7%, 将雾化得到的 AgSn 合金粉抽滤脱水、烘干, 进行筛分分级, 然后压制成型尺寸为 26 mm×8 mm×4 mm 的合金压坯。

1.2 合金压坯氧化工艺

1.2.1 氧化温度对合金压坯性能的影响

将经 150 MPa 压制成型后合金粉末压坯分别在纯氧气氛下 (0.1 MPa) 分别于 600、650、700、750 和 800 °C 温度下保温 4 h, 随炉冷却。测出压坯氧化率进行对比, 得出较适宜的氧化工艺温度。

1.2.2 氧化时间对合金压坯性能的影响

将经 150 MPa 压制成型后合金粉末压坯分别在纯氧气氛下 (0.1 MPa) 以 650 与 700 °C 分别保温 0、1、2、3、4、5 h, 再随炉冷却。测出压坯氧化率进行对比, 得出较适宜的氧化工艺时间。

1.2.3 成型压力对合金压坯性能的影响

收稿日期: 2016-04-16

基金项目: 中国机械工业集团有限公司科技发展基金 (sinomach13 科 179 号); 广西创新计划专项经费项目 (2013CXJHA09)

作者简介: 王 炜, 男, 1990 年生, 硕士生, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004, E-mail: 329712137@qq.com

将制得的 AgSn 合金粉末于油压机下 150、200、250 和 300 MPa 压坯成型后分别在纯氧气氛下 (0.1 MPa) 于 700 °C 保温 2 h, 再随炉冷却。测出压坯氧化率和密度进行对比, 得出成型压力对于氧化过程的影响规律。

1.3 合金压坯烧结工艺

1.3.1 烧结温度对合金压坯性能的影响

将 AgSn 合金粉末 250 MPa 成型后在纯氧气氛下以 5 °C/min 升至 700 °C 保温 2 h 进行氧化后, 再分别升温至 860、880、900 和 920 °C 保温 3 h, 随炉冷却。测出压坯相对密度和抗弯强度进行对比, 得出较适宜的烧结温度。

1.3.2 烧结时间对合金压坯性能的影响

将 AgSn 合金粉末 250 MPa 成型后在纯氧气氛下以 5 °C/min 升至 700 °C 保温 2 h 进行氧化后升至 900 °C, 再分别保温 2、3、4 h, 随炉冷却。测出压坯相对密度和抗弯强度进行对比, 得出较适宜的烧结时间。

1.4 分析与检测

用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察粉体形貌及粒度, 烧结后压坯的断口形貌, 用附带的 EDS 分析相应区域的成分。用 X 射线衍射仪测定粉体的相组成, 用增重法测量压坯氧化率, 用阿基米德法测量压坯密度, 用 SHIMADZU (AGX-10) 万能试验机测量压坯的抗弯强度。

2 结果与分析

2.1 AgSn 合金粉末物相分析

图 1 是 AgSn 合金粉末 XRD 分析结果, 从图中可

以看出, AgSn 合金粉末主要的组成物相为 Ag 和 Ag₄Sn, Sn 元素不以单质的形式存在。这说明通过雾化法制取的合金粉末可以使 Sn 元素全部固溶在 Ag 中或者与 Ag 形成中间化合物。根据 AgSn 二元相图^[6]: 平衡状态下, 9.7%Sn 时形成 AgSn 固溶体, 不会有其他中间相的存在, 而 Ag₄Sn 出现的原因可能是在雾化冷却过程中, 微小的金属液滴冷却速度过快, 在形成 AgSn 固溶体的同时, 伴生了少量的 Ag₄Sn 中间化合物。

2.2 AgSn 合金粉末形貌观察与成分估算

图 2 是 AgSn 合金粉末电镜照片, 从图 2a 中可以看出 AgSn 合金粉末颗粒大部分是球状, 粒度在 30 μm 以下, 分布均匀, 无团聚现象。从图 2b 可以得出: 粉末表面光滑并呈现“鳞片”状, 基本没有颗粒状第二相析出, EDS 成分分析结果 (见图 2c, 2d) 接近配方成分。

2.3 AgSn 合金压坯低温氧化烧结阶段研究

2.3.1 氧化温度对合金压坯氧化率的影响

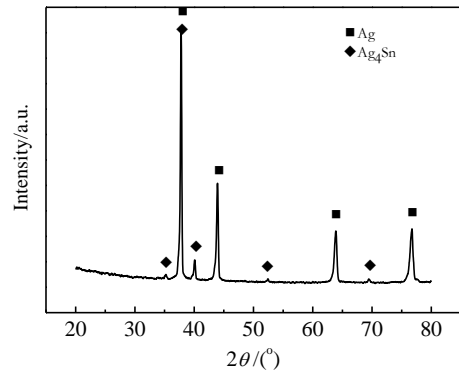


图 1 AgSn 合金粉的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of AgSn alloy powders

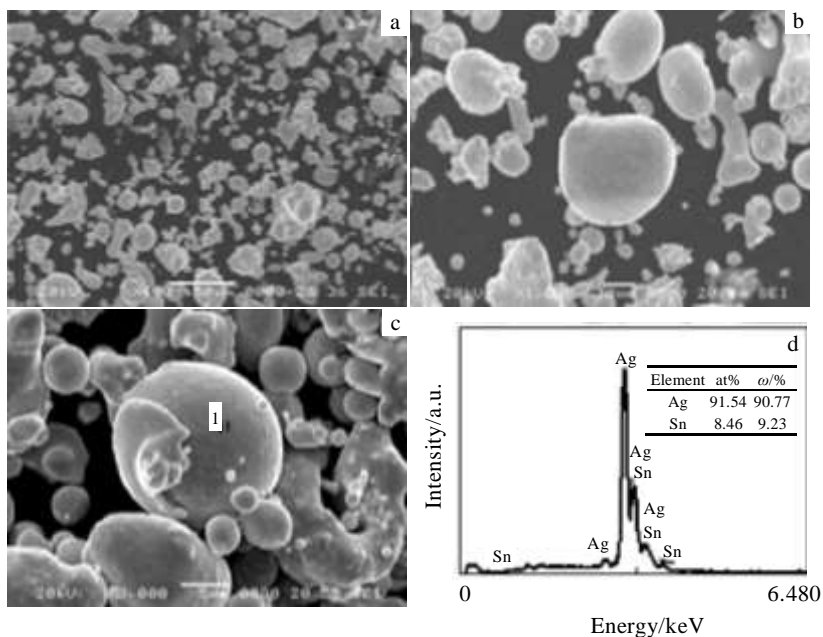


图 2 AgSn 合金粉末形貌与 EDS 成分分析结果

Fig.2 Morphologies (a~c) and EDS result of point 1 in Fig.2c (d) of AgSn alloy powders

由图 3 可知,在纯氧气氛中,当氧化时间一定时,氧化温度为 600 ℃时,压坯氧化率仅为 77%,当氧化温度提高到 650 ℃时,压坯氧化率快速增加到 95%以上。继续提高氧化温度,氧化率仅有微小的变化。

氧化过程主要取决于氧原子向合金坯块中扩散的速度,而扩散速度随温度升高呈指数上升。当温度升高到 650 ℃时氧原子迅速向坯块中扩散,高温下高活性的氧原子与固溶在 Ag 中的 Sn 原子反应生成 SnO₂,并很快反应完全。考虑到工艺可靠性以及降低能耗,提高生产效率,确定较适宜的氧化温度为 650~700 ℃。

2.3.2 氧化时间对合金压坯氧化率的影响

图 4 为 650 和 700 ℃温度下氧化率与氧化时间的关系曲线。可以看出,氧化初期,随着氧化时间的延长,氧化率迅速提高,然后曲线趋于平缓,表明氧化过程结束。对于氧化温度为 650 ℃,在氧化时间为 4 h 时曲线才趋于平缓,而氧化温度为 700 ℃,坯料仅氧化 2 h,氧化过程就基本完成。综合考虑,取 700 ℃下氧化 2 h 为适宜的氧化工艺条件。

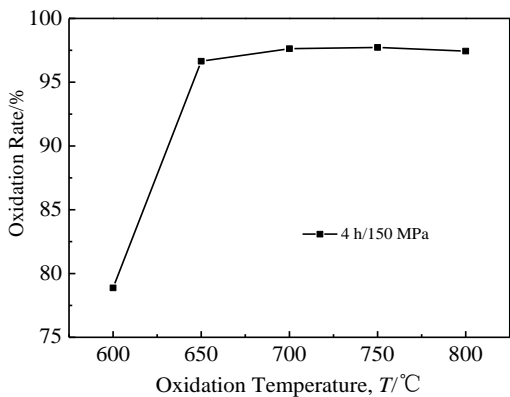


图 3 氧化率与氧化温度的关系

Fig.3 Relationship between oxidation temperature and oxidation rate

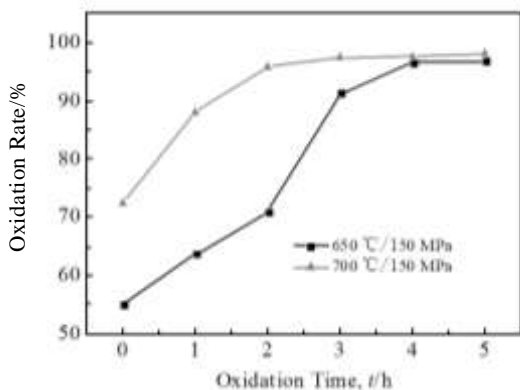


图 4 氧化率与氧化时间的关系

Fig.4 Relationship between oxidation time and oxidation rate

2.3.3 成型压力对合金压坯氧化率的影响

将通过雾化法制得的 AgSn 合金粉末分别于 150、200、250、300 MPa 压制成型,并在氧化温度 700 ℃,氧化时间 2 h 下进行氧化以确定成型压力对压坯氧化率的影响,如图 5 所示。压坯的氧化率随成型压力的增大改变不明显,可见在低温氧化阶段,较低的成型压力对压坯氧化程度的影响不大。

2.3.4 成型压力对合金压坯氧化阶段相对密度的影响

由 2.3.3 节可知,成型压力的大小对压坯氧化程度影响不大。但不同的成型压力对压坯在氧化阶段的致密度有一定影响,通过实验得到压坯氧化后的压坯密度与成型压力的关系如图 6 所示。压坯密度随成型压力的关系曲线与生坯的密度变化相似,可见压坯致密度主要由成型时的压力所决定。此外,与生坯密度相比,压坯密度有所提高,可知在氧化烧结一体化的工艺中,压坯在低温氧化烧结阶段就表现出一定的烧结收缩迹象,对压坯在以后的高温烧结阶段的烧结活性提高有积极的影响。为了提高压坯烧结密度,并与实

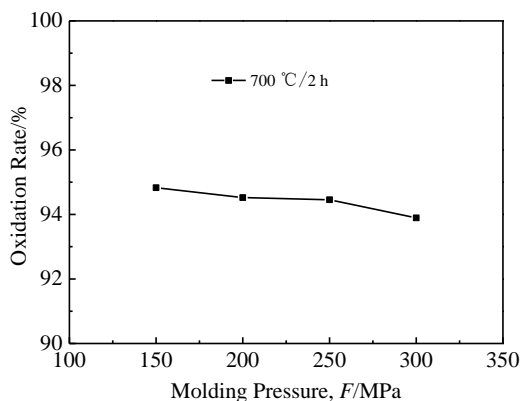


图 5 氧化率与成型压力的关系

Fig.5 Relationship between molding pressure and oxidation rate

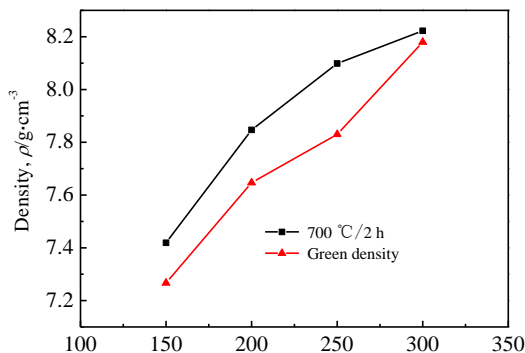


图 6 密度与成型压力的关系

Fig.6 Relationship between molding pressure and density

际生产条件相结合，成型压力取 250 MPa 时较适宜。

2.4 AgSn 合金压坯高温烧结阶段研究

2.4.1 烧结温度对合金压坯抗弯强度和相对密度的影响

将 AgSn 合金粉末于上述成型压力和氧化条件下氧化后再升高温度进行烧结，烧结温度与压坯的抗弯强度和相对密度的关系如图 7 所示。可以看出，随温度的上升合金压坯的致密度发生一定幅度上升，即温度升高促进了烧结过程的进行，这与一般的烧结规律相一致。因为烧结是原子扩散的过程，当温度升高时，原子的动能增加，扩散速度加快，而且有可能越过较高的能垒并启动激活能较高的扩散方式，如晶界扩散、体积扩散等，这些都加快了烧结的进行。因此温度越高，烧结得越充分。在 900 °C 压坯的相对密度和抗弯强度达到最大值。但当温度大于 900 °C 时相对密度呈下降趋势，原因可能是温度过高，金属表面迅速烧结，导致内部孔隙中气体无法排出，从而材料相对密度下降，抗弯强度也随之下降。

2.4.2 烧结时间对合金压坯抗弯强度和相对密度的影响

图 8 是烧结时间与压坯的抗弯强度和相对密度的关系。从图中可以看出，随着烧结时间的延长，压坯密度逐渐增长，在烧结时间为 3 h 时，压坯密度与抗弯强度达到最大，但当烧结时间大于 3 h 后，压坯的密度和抗弯强度逐渐趋于不变。根据粉末冶金理论，烧结是一个使多孔体通过空位扩散而逐渐致密化的过程，因此，在烧结的开始阶段随时间的延长压坯相对密度增加。当烧结时间过长时，压坯的相对密度和抗弯强度变化不大，造成生产成本的提升。综上所述，AgSn 合金压坯在烧结温度和烧结时间为 900 °C 和 3 h 时材料性能最优。

2.5 烧坯断口分析

图 9 是 AgSn 合金压坯在 250 MPa 压力下成型，

并于纯氧气氛中经 700 °C/2 h 氧化，900 °C/3 h 烧结后传统的雾化合金粉末内氧化法与氧化烧结一体化工艺断口的形貌对比。从图 9a 可以看出，传统的粉末冶金法烧结的压坯断口处颗粒与颗粒之间相互独立，没有粘接迹象。图 9b 为采用氧化烧结一体化工艺烧结的压坯断口处形貌，可以看出粉末颗粒特征仍然明显，颗粒之间的间隙依旧大量存在，但在图中可以看到断口处局部已经出现少量韧性断裂，这充分说明氧化烧

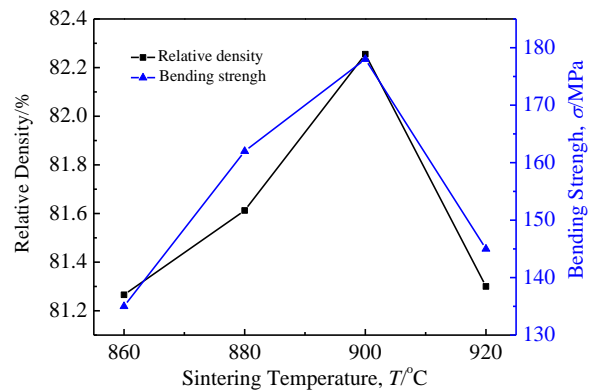


图 7 不同烧结温度下烧结坯的相对密度和抗弯强度

Fig.7 Relative density and bending strength of sintered material with different sintering temperatures

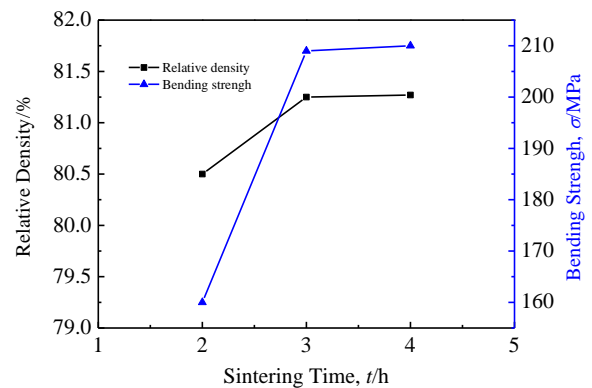


图 8 不同烧结时间下烧结坯的相对密度和抗弯强度

Fig.8 Relative density and bending strength of sintered material with different sintering time

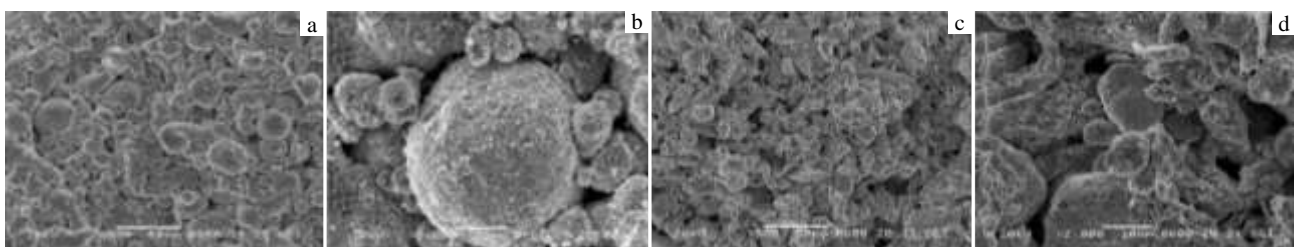


图 9 传统粉末冶金工艺与氧化烧结一体化工艺制备烧坯断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of sintered materials by traditional powder metallurgy process (a, b) and oxide sintered integration (c, d)

结一体化工艺对 AgSn 合金压坯的烧结起到了一定的促进和强化作用,在一定程度上解决了合金粉末压坯烧结困难这一关键问题,并简化了传统粉末冶金工艺流程,为企业提高了生产效率,节约生产成本。

3 结 论

1) AgSn 合金压坯低温氧化阶段,在纯氧气氛(0.1 MPa)下,氧化温度 700 °C,氧化时间 2 h 时基本完全氧化。

2) AgSn 合金压坯高温烧结阶段,在纯氧气氛(0.1 MPa)下,烧结温度 900 °C,烧结时间 3 h 时压坯性能达到最佳。

3) 在低温氧化阶段,AgSn 合金压坯密度主要由压坯压力所决定,氧化温度和氧化时间对压坯密度影响不大。

4) 氧化烧结一体化工艺对 AgSn 合金压坯的烧结起到了一定的促进和强化作用,在一定程度上解决了合金粉末压坯烧结困难这一关键问题。

参考文献 References

- [1] Ma Zhanhong(马战红), Jia Jiangyi(贾江议), Sun Lemin(孙乐民). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2004, 19(4): 39
- [2] Wang Shangjun(王尚军), Ling Guoping(凌国平), Meng Liang(孟亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 157
- [3] Ye Jiajian(叶家健), Xiong Weihao(熊惟皓), Xu Jian(徐坚) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(2): 87
- [4] Rong Mingzhe(荣命哲). *Electrical Contact Theory*(电接触理论)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 27
- [5] Wang Shangjun(王尚军). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006: 3
- [6] Guo Qingwei(郭青蔚). *Metal Binary Phase Diagram Manuals*(金属二元系相图手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 34

Research on the Oxide Sintered Integration of Ag-Sn Alloy Billet

Wang Wei¹, Huang Xiwen², Liu Xinyu¹, Li Bo², Chen Guangming², Cai Dingyun¹, Zhang Tianjin², Wang Zhenyu²

(1. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(2. Guilin Electrical Equipment Scientific Research Institute, Guilin 541004, China)

Abstract: Oxide sintered integration of AgSn alloy billet was investigated. The as prepared AgSn powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The effects of oxidation temperature, oxidation time, forming pressure, sintering temperature and sintering time on the oxidation rate, relative density and bending strength of the AgSn alloy billet were researched. The proper oxidation temperature and time are 700 °C for 2 h, the proper sintering temperature and time are 900 °C for 3 h, and the proper compacting pressure is 250 MPa. Results show that the oxide sintered process integration of AgSn alloy blank can simplify the traditional powder metallurgy process, increase the production efficiency, and improve the powder sintering activity.

Key words: AgSn; oxide sintered integration; electrical contact materials

Corresponding author: Liu Xinyu, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2290153, E-mail: yyxyl@163.com