

纯氧氛围下 Ag-Sn-In 合金粉末压坯烧结工艺

高攀¹, 刘心宇¹, 李波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: 采用雾化法制备 Ag-Sn-In 合金粉末, 通过讨论工艺参数 (烧结温度、烧结保温时间、压坯压力) 对 AgSnO₂ 电触头材料性能的影响, 确定合理实验参数: 压坯压力为 200 MPa, 烧结温度为 950 °C, 烧结保温时间为 10 h。对比纯氧氛围下烧结和传统烧结工艺的材料性能和显微组织, 发现纯氧氛围下更有利于高温烧结, 提高了烧结效率, 改善烧结坯的烧结组织, 提高了材料性能。

关键词: Ag-Sn-In 合金; 烧结工艺; 电触头材料

中图分类号: TG146.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2623-05

电触头在电器开关、仪表仪器中起着负载电流通断的关键作用。20 世纪 20 年代起, 国外就已经开始研究并制备电触头材料。其中素有“万能触点材料”之称的 AgCdO 以其独特的灭弧特性, 耐电弧侵蚀性, 低而稳定的接触电阻等优势, 在低中压电器中得到了广泛的应用。然而, 其在制备和使用过程中产生的“镉毒”限制了 AgCdO 材料的进一步推广应用^[1,2]。20 世纪 70 年代起, 人们开始寻找新的环保型电触头材料。其中, AgSnO₂ 以其优良抗电弧侵蚀性、耐磨损性、开关运行特性和更好的抗熔焊性等优势, 成为替代 AgCdO 电接触材料中极具发展前景的一种材料。

然而, 在传统粉末冶金工艺制备过程中, 通常将氧化阶段和烧结阶段分开进行, 但是, 在氧化阶段, Sn 含量超过 5% (质量分数) 时, Sn 原子会在粉末表面氧化形成致密的 SnO₂ 薄膜, 这阻碍了后续烧结阶段 Ag-Ag 粒子烧结在一起, 进而是材料的烧结性能恶化。实验室提出氧化烧结一体化工艺路线, 即将氧化和烧结阶段结合在一起, 这样不仅缩短了工艺流程, 提高了生产效率, 同时氧化烧结工艺伴随进行, 提高了材料的氧化和烧结特性。烧结坯性能明显优于传统两段式制备工艺。然而烧结坯性能仍有待改善。本研究提出对掺有 In 的 Ag-Sn 合金粉末进行氧化烧结一体化工艺时加入纯氧氛围, 并与传统空气中氧化烧结一体化进行对比, 分析材料的烧结温度和烧结坯的烧结性能。

1 实验

取纯度 ≥99.95% 的银和纯度 ≥99.95% 的锡及纯度 ≥99.95% 的铟按质量分数 Ag:Sn:In=87.50:9.50:2.00 的比例混合, 在感应加热炉中熔炼, 采用雾化工艺制得 Ag-Sn-In 合金粉末。

取 Ag-Sn-In 合金粉末 (约 7 g) 置于等静压模具中压制成型 (成型尺寸 26.12 mm×8.04 mm×4.00 mm), 然后置于炉中进行烧结, 随炉冷却。

取 Ag-Sn-In 合金粉末 (约 7 g) 置于等静压模具中压制成型 (成型尺寸: 26.12 mm×8.04 mm×4.00 mm), 然后置于炉中进行氧氛围保护烧结 (烧结过程中, 氧压 ≤0.04 MPa), 随炉冷却。

用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察粉体形貌及粒度, 烧结坯的断口形貌。用阿基米德法测量烧结坯的密度。用 SHIMADZU(AGX-10) 万能试验机测量烧结坯的抗弯强度。

2 结果与分析

2.1 Ag-Sn-In 合金粉末原始形貌

图 1 为 Ag-Sn-In 合金粉末的原始形貌 SEM 照片。由图 1 可知 Ag-Sn-In 合金粉末主要由球状和少量不规则的棒状粉末组成, 粉末表面光滑。粉末粒度在 50 μm 以下, 且分布比较均匀。

2.2 氧氛围下氧化烧结实验

收稿日期: 2016-09-05

基金项目: 广西科技攻关项目 (桂科攻 14122007-29)

作者简介: 高攀, 男, 1989 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, 电话: 0773-2290153, E-mail: 1091059822@qq.com

2.2.1 烧结温度对烧结坯性能的影响

图 2 为不同烧结温度下样品线收缩率 (δ)、密度 (ρ)、抗弯强度 (σ) 的变化曲线。由图 2a 知, 材料的线收缩率随着烧结温度的升高而下降, 在 950~960 °C 温度下烧结时已经出现负值, 说明材料已经开始发生线收缩, 烧结的程度也更加好; 由图 2b 知, 材料的烧结密度随着温度的升高而逐渐增大, 说明提高烧结温度, 材料的致密性更加好; 由图 2c 知, 材料的抗弯强度随着烧结温度的增大而增加, 在 950 °C 时, 取得最大值, 960 °C 时抗弯强度值有所下降。原因是在 950 °C 以前随着温度的提高, 材料的烧结性能逐步增加, 而 960 °C 时由于温度过高, 局部出现了融银现象致使材料烧结不均匀, 从而出现抗弯强度下降的现象。

结合图 2 中曲线, 分析知在 950 °C 材料的烧结性能较佳。

2.2.2 烧结保温时间对烧结坯性能的影响

图 3 为不同烧结保温时间下样品线收缩率、密度、抗弯强度的变化曲线。由图 3a 知样品的线收缩已经都为负值, 说明材料已经开始线收缩, 由曲线可知, 样品的线收缩值随着保温时间的延长而降低, 在 10 h 时,

取得最小值, 之后线收缩值又增大。这说明随着保温时间的延长, 样品的收缩越大, 烧结程度越高, 但是当时间超过 10 h 时, 随着保温时间延长, 材料线收缩值有略微下降, 基本保持水平, 这与晶粒的长大有关, 这一点也体现在致密性上, 材料的密度随着保温时间的延长出现了先上升后基本平衡的趋势, 转折点同样在 10 h。观察图 3b~3c 知, 样品的抗弯强度也具有相似的随保温时间变化特性。结合图 3 知, 合理的烧结保温时间是 10 h。

2.2.3 压坯压力对烧结坯性能的影响

图 4 为不同成型压力下样品线收缩率、密度、抗弯强度的变化曲线。由图 4a 知, 随着压坯成型压力的增大, 样品的收缩率越低。当然, 样品的收缩率参考作用不大, 但可作为实验合理性的验证。理论上, 压坯成型压力越大, 压坯收缩越小, 曲线符合这个规律。由图 4b 知, 压坯密度随着压坯成型压力的增大而增大, 在 400 MPa 时, 取得最大值, 当超过 400 MPa 样品致密性出线下降。原因是由于压坯成型压力过大致使生坯的表面致密, 不利于烧结时挥发性物质的溢出而出现气泡, 从而出现密度下降现象。由图 4c 知, 材料的抗弯强度随着压坯压力的增大而明显增加, 这说明较高的成型压力缩短了材料粒子之间的烧结距离,

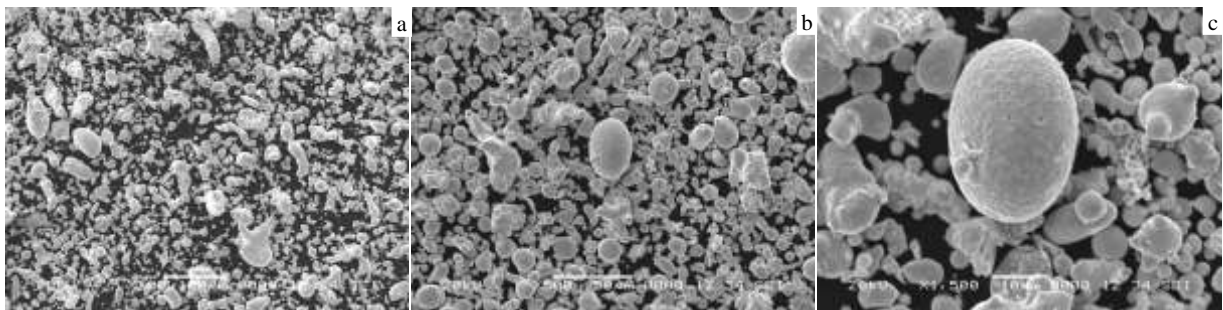


图 1 不同放大倍数的 Ag-Sn-In 合金粉末原始形貌
Fig.1 Morphologies of Ag-Sn alloy powders with different amplifications

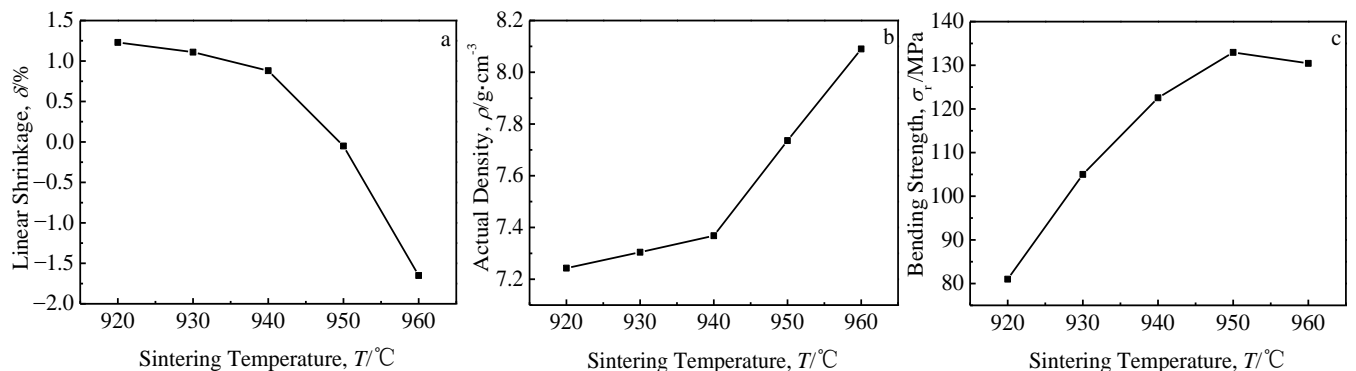


图 2 不同烧结温度下，烧结坯线收缩率、密度、抗弯强度的变化曲线

Fig.2 Curves of linear shrinkage (a), actual density (b), and bending strength (c) of sintered samples at different sintered temperature

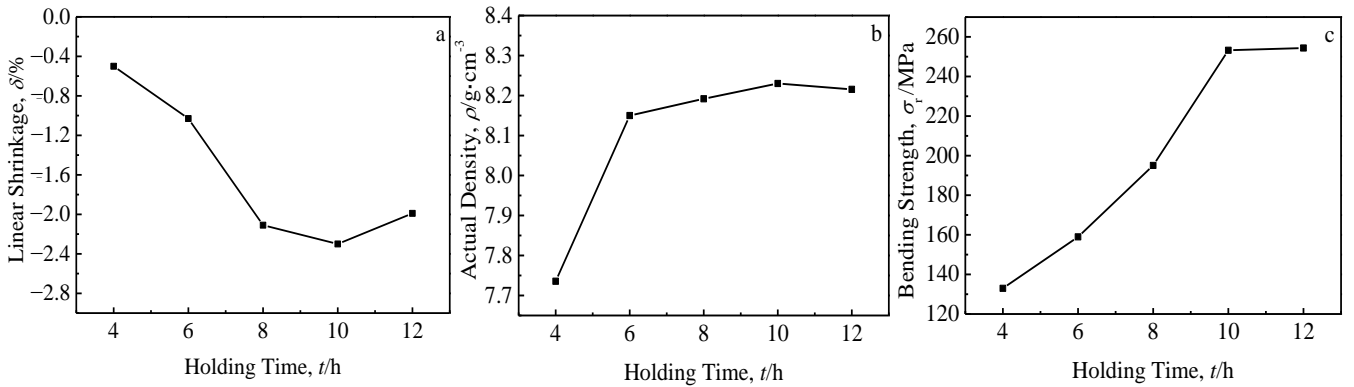


图 3 不同保温时间下，烧结坯线收缩率、密度、抗弯强度的变化曲线

Fig.3 Changing curves of linear shrinkage (a), actual density (b), and bending strength (c) of sintered samples for different holding time

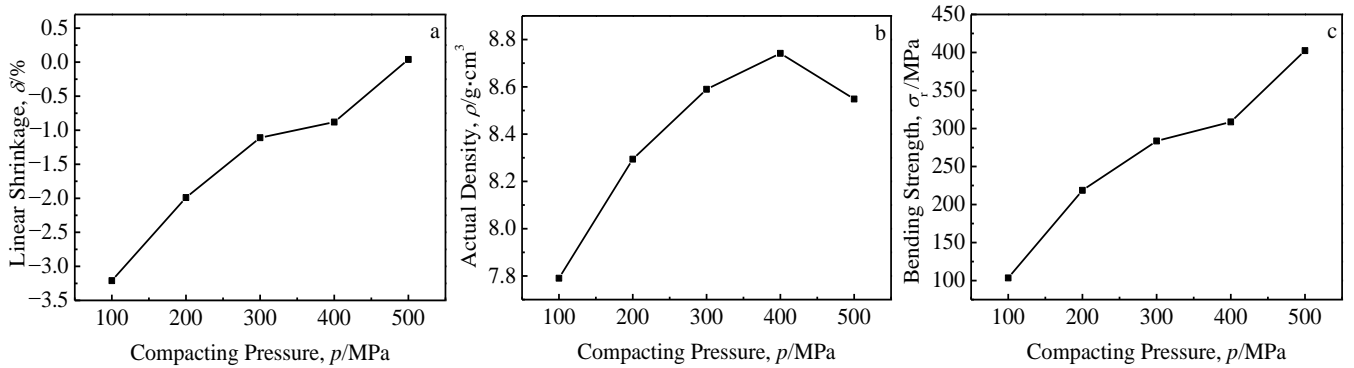


图 4 不同成型压力下，烧结坯线收缩率、密度、抗弯强度的变化曲线

Fig.4 Changing curves of linear shrinkage (a), actual density (b), and bending strength (c) of sintered samples under different compacting pressures

有利于粒子间的烧结。

考虑到工业实际和样品性能，压坯压力最好不要大于 400 MPa，大于 400 MPa 时，由于压坯过于致密，尽管其烧结最终密度和抗弯强度上来了，但是由于压坯压力过载，致使在烧结过程中溢出的气体无法排出，从而形成气泡，影响材料的烧结组织性能^[3]。同样，观察断口宏观发现，当压坯成型压力大于等于 300 MPa 时，烧结样品的周身表面形成厚度为 0.03~0.05 mm 的纯银层，而低压坯成型压力的样品并没有出现。纯银层的出现不利于材料的后续加工。材料在给定条件下，合理的烧结压坯压力为 200 MPa。

综上所述，实验烧结参数按烧结温度 900 °C，保温时间 10 h，成型压力 200 MPa 时，可使烧结样品获得较优性能。

2.3 纯氧氛围下烧结分析

表 1 为传统烧结和纯氧氛围下烧结制备的材料性能对比。从表 1 中发现，纯氧氛围下烧结坯较空气中烧结在密度、线收缩率及抗弯强度等性能指标上都有

表 1 传统烧结和纯氧氛围下烧结制备的材料性能

Table 1 Properties of sintered samples prepared by traditional sintering and oxygen atmosphere sintering

Sintering process	Sintering density/g cm ⁻³	Linear shrinkage/%	Bending strength/MPa
Traditional sintering	7.36	-0.99	86.23
Oxygen atmosphere sintering	8.23	2.30	253.24

明显提高。这说明在纯氧氛围下能够改善烧结坯的致密性和抗弯强度等性能，为后续的材料加工提供一定的性能基础。

同时研究发现，传统空气中烧结时，样品在

940 °C 时, 出现大量融银现象, 而在纯氧氛围下, 样品的最高烧结温度提高到了 950 °C, 烧结温度的提高对烧结坯烧结效率和性能都有明显的影响。具体机理有待研究。

图 5 是采用传统空气中烧结的烧结坯样品断口 SEM 照片。从图 5 中可以看出样品的断口为脆晶断裂方式, 烧结坯虽然在局部有烧结起来的迹象, 但是大部分粉末仍然颗粒感强烈, 同时材料致密性不高, 存在明显的空隙。这是因为在烧结过程中, 由于 Sn 原子的向外扩散速率大于 O 原子的向内扩散速率, 导致在粉末表面形成致密的氧化锡薄膜, 这不但阻碍了氧化的进一步进行, 同时还不利于基体元素的烧结, 从而导致材料的脆性增加孔隙率提高, 对材料的性能产生不利的影响。

图 6 是在纯氧氛围下 (氧压 ≤ 0.04 MPa) 烧结坯断口的 SEM 照片。与传统空气中烧结工艺相比, 在纯氧氛围下烧结坯的断口已经出现了明显韧性断裂的特征, 且粉末的颗粒感不再明显, 孔隙率也有相当的下降。这说明纯氧氛围下烧结比传统空气中烧结性能有一定的提高, 这为改善烧结组织, 提高材料性能提供了一定的参考依据。

3 烧结机理研究

传统烧结和纯氧氛围下烧结所得的烧结坯性能上的差异可以根据 Ag-Sn-In 合金粉末压坯氧化烧结的过程解释。氧化烧结一体化工艺包括氧化和烧结两个连

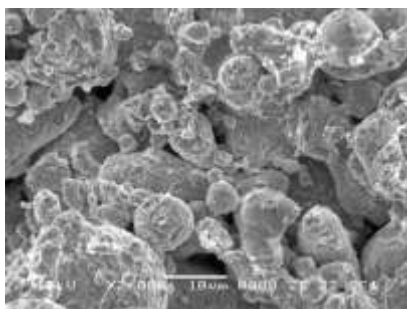


图 5 传统烧结工艺烧结坯形貌

Fig.5 Morphology of sintered samples by traditional sintering process

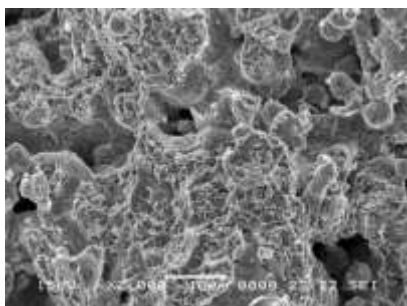


图 6 纯氧氛围工艺烧结坯形貌

Fig.6 Morphology of sintered samples by pure oxygen atmosphere sintering process

续的阶段。在低温氧化阶段, 主要是 Sn 原子的氧化 (添加剂也参与氧化)。氧化的过程实现主要是依靠原子扩散, 包括 O 原子的向内扩散和 Sn 原子的向外扩散。传统氧化时, 由于 O 原子的向内扩散不足以满足 Sn 原子氧化的需求, Sn 原子的外扩散就会加强, 这样就容易在粉末表面形成氧化物薄膜, 由于 SnO₂ 薄膜的致密性, 又进一步阻碍了其氧化的进行; 而纯氧氛围下的氧化由于有充足的氧来提供 Sn 原子结合, 同时一定的氧分压有力促进 O 原子的向内扩散, 减少表层 SnO₂ 的形成。

一般粉末在等温烧结过程中, 分为 3 个连续的阶段: (1) 烧结颈的形成; (2) 烧结颈的长大; (3) 闭空隙球化和缩小阶段^[4]。Ag-Sn-In 合金粉末在烧结阶段, 主要是 Ag-Ag 之间相互融合。当采用传统空气中烧结工艺时在烧结初期, 样品中的基体原子 Ag 本应通过形核、结晶长大等过程形成烧结颈, 由于粉末表面致密的 SnO₂ 膜的存在, 而阻碍了粒子的烧结颈的形成, 这与图 5 中样品烧结后的颗粒感强烈相符合; 而纯氧 (氧分压 ≤ 0.04 MPa) 氛围下氧化烧结不仅促进了在氧化阶段的氧化速率, 减少了 SnO₂ 在颗粒表面的形成, 这样 Ag 粒子之间容易形成烧结颈, 进而原子在系统自由能的驱动下向颗粒结合处扩散, 进而使烧结颈长大, 最后就是烧结体达到一定致密度后, 烧结体内的空隙的分隔, 闭合, 球化及不断缩小, 这和图 6 相符。同时在纯氧氛围下烧结温度显著提升, 提高了 Ag 粒子的烧结活性, 从而更有利于烧结。

4 结 论

1) 按工艺参数压坯压力 200 MPa, 烧结温度 950 °C, 烧结保温时间 10 h, 可以使烧结坯性能达到最佳烧结性能。

2) 与传统烧结相比, 纯氧氛围下氧化烧结一体化工艺通过改善氧化过程和提高烧结温度, 显著增强了烧结坯的致密性和抗弯强度, 显微组织也得到了改善, 同时, 为下一步更高氧压氧化烧结实验奠定了实验和理论基础。

参考文献 References

[1] Lungu M, Gavrilu S, Patroi D *et al.* *Advanced Materials*

- Research*[J], 2007, 23: 103 (孟亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 157
- [2] Pandey Asmita, Verma P, Pandey O. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*[J], 2008, 15: 236 [4] Huang Peiyun(黄培云). *Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2008: 267
- [3] Wang Shangjun(王尚军), Ling Guoping(凌国平), Meng Liang

Sintering Process of Ag-Sn-In Alloy Billet in Pure Oxygen Atmosphere

Gao Pan¹, Liu Xinyu¹, Li Bo²

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

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

Abstract: Ag-Sn-In alloy powders were prepared by atomization. The effect of the process parameters (sintering temperature, sintering time, compacting pressure) on the mechanical properties of AgSnO₂ electric contact materials was investigated. Results show that the reasonable processing parameters are confirmed as the optimal sintering temperature 950 °C, sintering time 10 h and compacting pressure 200 MPa. By comparing properties and micro-structures of AgSnO₂ electric contact materials prepared by the pure oxygen atmosphere sintering process and the traditional sintering process, we find that pure oxygen atmosphere is conducive to the high temperature sintering, which increases the sintering efficiency and eventually improves the micro-structure and performance of AgSnO₂ electric contact materials.

Key words: Ag-Sn-In alloy; sintering process; electric contact materials

Corresponding author: Liu Xinyu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2290153, E-mail: yyxy1@163.com