

Ag-Sn-In 合金粉末的氧化参数

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-(9.7-x/10)Sn-xIn (x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) (质量分数, %) 合金粉末。将 Ag-Sn-In 合金粉末在空气中进行内氧化, 研究了合金粉末的氧化参数。结果表明, x=0.5 的样品的氧化率始终低于 x=0 的样品的, 说明微量添加 In 未促进氧化率的提高, 相反抑制了其氧化过程; x=1.0, 1.5, 2.0 的样品氧化率的变化奇异: 在温度低于 700 °C 时, 它们的氧化率高于 x=0; 当温度和保温时间达到一定数值时, x=0 的氧化率变得更高。这说明在低温氧化时, 添加 In (1.0≤x≤2.0) 有利于氧化进行, 而高温长时间氧化时, 添加 In 作用不大, 甚至会降低氧化率。通过全面实验探测出各样品均能取得较优氧化率的合理氧化温度为 750 °C。

关键词: Ag-Sn-In; 内氧化; 氧化率

中图分类号: TG146.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3023-05

Ag-SnO₂ 是目前研究比较热门的替代有毒触头材料 Ag-CdO 的环保型电触头材料。然而, 在制备 Ag-SnO₂ 电触头中发现, 当 Sn 含量超过 5% 时, Ag-Sn 合金的 Sn 原子难以被完全氧化。日本住友金属矿业公司提出用高压内氧化工艺制备 Ag-Sn 电触头材料, 虽然能够在不添加第三元素的情况下将 Sn 含量 6% (质量分数) 的 Ag-Sn 合金完全氧化, 但是氧压 ≥ 10 MPa, 这对设备要求较高, 且加工后的成品由于氧在基体中形成过饱和固溶体而使材料的耐磨性和电导率降低, 不利于产品性能。有关研究表明, 添加第三元素能够改善 Ag-Sn 合金的氧化特性, 目前涉及到的元素有 In^[1-2]、Bi^[3]、Te^[4]、La^[5] 等。其中以添加 In 的效果较为明显, 且制备出的触头材料抗熔焊性和耐电弧侵蚀性好, 目前已经有一定的应用。A. Verma 等人^[2] 在研究用内氧化法制备添加 In 的 Ag-Sn 合金时指出, 在一定的氧分压下, 添加 In (x=2.0, 2.3, 3.0) 有利于合金内氧化过程, 而 x ≥ 3.0 时, 氧化物粒子粗大, 对材料的性能不利。本实验通过合金粉末内氧化法研究不同 In 含量 Ag-Sn 合金粉末的氧化行为。本实验与 A. Verma 等人研究的区别在于: 宽化了氧化条件, 即移除了纯氧分压, 在空气中进行; 降低了价格昂贵的 In 组元的含量, 本次实验最高含量不超过 2%; 采用目前应用较广的 Ag-MeO (12%) 电触头作为目标材料具有较大的生产实践意义; 合金粉末具有大的比表面积和化学

活性以及较高的晶界体积分数, 合金粉末的内氧化时间显著缩短, 氧化温度也将降低。另外, 粉末内氧化不但显著减少了氧在合金中的扩散距离使得氧化时间缩短, 且形成了更为均匀的氧化组织。然而, 在氧化过程中, Sn 原子仍会在粉末表面氧化形成致密的氧化膜, 从而阻碍了氧化的进一步进行。如何控制 SnO₂ 粒子的分布和抑制氧化物薄膜的形成成为目前研究的热点方向。本实验通过研究梯度增加 In 的含量 (x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 对合金粉末氧化的影响, 探究出合理的 In 添加量及相应的工艺参数。

1 实验

将纯度 ≥ 99.95% 的银和纯度 ≥ 99.95% 的锡及纯度 ≥ 99.95% 的铜按给定质量分数混合, 在感应加热炉中熔炼, 采用雾化工艺制得 Ag-Sn-In 合金粉末。制得的粉末理论和实际成分如表 1 所示。

将制备的 Ag-Sn-In 合金粉末于马弗炉中进行氧化, 氧化温度为 600、650、700、750、800 °C, 氧化时间为 2、4、6、8、10 h, 氧化气氛为空气常压。

用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察 Ag-Sn-In 合金粉末氧化前后的形貌及粒度; 用 X 射线衍射仪分析 Ag-Sn-In 合金粉末氧化前的物相组成。

2 实验结果

收稿日期: 2016-10-05

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, 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

表 1 样品的理论和实际成分

Table 1 Theoretical and actual composition of samples (wt%)

Sample No.	Theoretical	Actual			Theoretical mass gain
		Ag	Sn	In	
1	Ag9.7Sn0.0In	90.46	9.54	0.00	2.57
2	Ag9.65Sn0.5In	90.06	9.44	0.50	2.64
3	Ag9.60Sn1.0In	89.61	9.39	1.00	2.74
4	Ag9.55Sn1.5In	89.14	9.38	1.48	2.83
5	Ag9.50Sn2.0In	88.09	9.82	2.09	3.08

2.1 Ag-Sn-In 合金粉末的原始形貌

图 1 是合金粉末原始形貌的 SEM 照片。从图中可知，雾化法制备的 Ag-Sn-In 合金粉末的大部分呈类球状、棒状和少量的不规则形状。粉末表面偶有凸起，但整体上是光滑的。粉末的颗粒分布均匀，粒度在 50 μm 以下。

2.2 Ag-Sn-In 合金粉末氧化前的物相分析

图 2 是样品 Ag-Sn-In 合金粉末氧化前的 XRD 图谱。从图 2 可知，粉末主要有 Ag、Ag₆Sn 和 Ag₄Sn 3

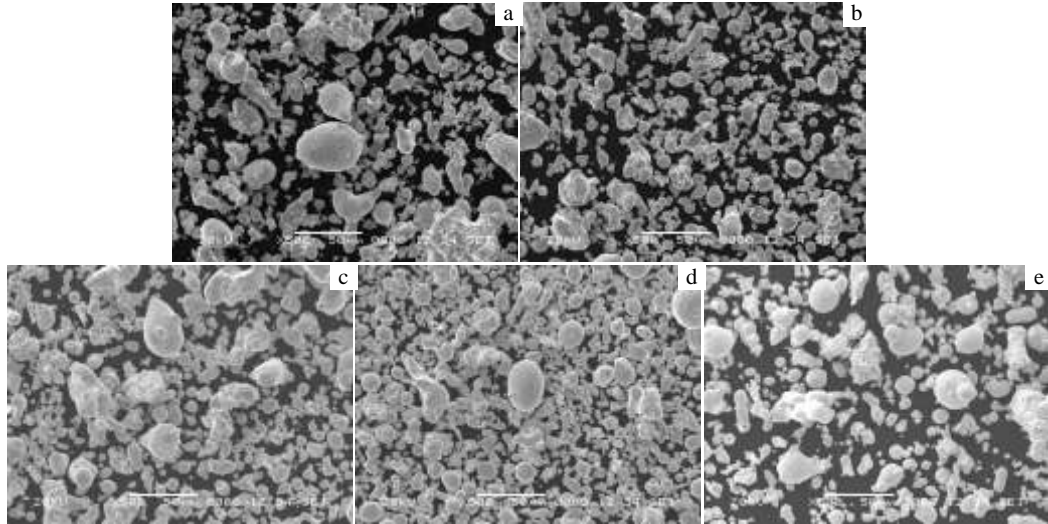


图 1 粉末样品的形貌

Fig.1 Morphologies of the samples: (a) No 1, (b) No. 2, (c) No. 3, (d) No. 4, and (e) No. 5

种相组成，未检测到 Sn 单质和 In 单质的衍射峰。这说明 Sn 元素和 In 元素在合金中不以单质的形式存在。根据 Ag-Sn 二元相图^[6]：平衡状态下，当 Sn 含量在 10% 以下形成 Ag-Sn 固溶体时，不会有其他中间相的存在，而 Ag₆Sn、Ag₄Sn 的出现归因于制粉工艺。雾化制粉在冷却时具有快速凝固的特点，微小的金属液滴冷却速度过快，进而伴随形成 Ag-Sn 固溶体，形成了少量的 Ag₆Sn、Ag₄Sn 中间化合物。Ag-Sn-In 合金粉末的 XRD 图谱中均未检测到 In 单质的相，可能是 In 含量较少或完全固溶到基体中所致。

2.3 粉末内氧化

2.3.1 低温氧化阶段

图 3a 是各样品在 600 °C 保温不同时间的氧化率变化曲线。从图 3a 中可以发现，样品 2 在各个保温时间段里氧化率均低于样品 1 的，这表明微量添加 In 并没有提高样品的氧化率，相反，一定程度上抑制了 Sn 原子的氧化；样品 3~5 的氧化率在保温的各个时间段里都明显高于样品 1 的，这说明当 1% ≤ x_{In} ≤ 2% 时，添加剂 In 能够促进合金粉末中 Sn 原子的氧化。同时，

从图 3b 中还发现当 1% ≤ x_{In} ≤ 2% 时，随着添加剂的含量增加，样品的氧化率都有一定程度的增加。这说明在低温氧化阶段，因温度较低，Sn 原子氧化反应还不能自发，添加剂 In 对 Sn 的氧化起着主导作用。同时注意到样品 4, 5 在 600 °C 保温 4 h 氧化时样品的氧化率已经保持在 90%，按氧化完全的标准^[7]来评判，样品已经完全氧化。

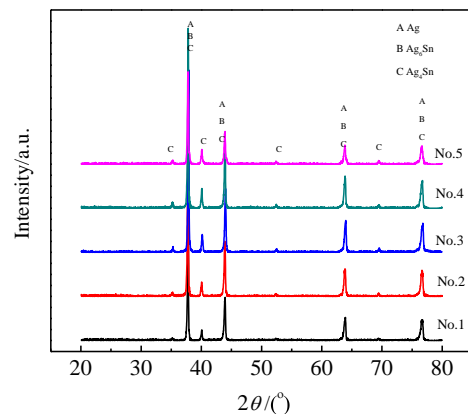


图 2 各样品氧化前的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples before oxidation

2.3.2 中温氧化阶段

图 3c 是各样品在 700 °C 时不同保温时间下的氧化率变化曲线。比较图 3c 中样品 1 和样品 2 的曲线发现,即使提高了氧化温度,微量添加 In 的氧化率在各个保温阶段里仍然低于样品 1 的,这说明导致微量添加 In 不能提高样品氧化率的因素中,温度不是关键因素,至少排除温度作为主导因素。比较 3c 中样品 3~5 的曲线发现,样品 5 的氧化率在各个保温的时间段里都低于样品 3,4 的,说明在提高氧化温度后,添加 In 的量的优势已经不在,相反,添加剂含量相对低一些的样品氧化率有明显优势。说明此时添加剂仍然起着显著作用,但是过多的添加剂并不能充分发挥作用。比较图 3c 中样品 1 和样品 3~5 的曲线发现,样品 1 氧化率随着保温时间的延长而稳定地提高,最终在保温 6 h 超越了样品 5 的氧化率。这说明在此阶段氧化,温度和保温时间的延长起着关键作用,而其中以温度的影响更为显著,当然出现这种现象是几种因素共同作用的结果。

2.3.3 高温氧化阶段

图 3e 是在 800 °C 时不同保温时间下样品的氧化率变化曲线。从图 3e 中可以看出,样品 1 合金粉末的氧化率已经大于或等于添加 In 的其他几种样品的。比较图 3e 中样品 1 和样品 2 的曲线发现,此时微量添加

In 的氧化率仍然低于不含添加剂的 Ag-Sn 合金粉末,这进一步说明,微量添加 In 阻碍样品氧化的原因与氧化温度和保温时间不够长没必要的关系;比较图 3e 中样品 3~5 发现,此时样品的氧化率与添加剂 In 的含量成反比,即随着 In 含量的增加氧化率降低;比较图 3e 中样品 1 和样品 2~5 的氧化率曲线发现,此时添加剂的存在已经不那么重要,甚至起到了阻碍作用,说明此时对氧化率影响最主要的因素就是氧化温度。

2.3.4 氧化数据分析

从图 3a~3e 全面氧化数据曲线可知,各样品(样品 2 除外)均能取得较优的氧化温度点为 750 °C,在这一温度点各样品保温 2 h 的氧化率均在 90% 以上,这对指导工业实际生产具有重要意义。样品 2 的合理氧化温度在 800 °C。

3 分析与讨论

3.1 Ag-Sn 合金粉末内氧化过程

Ag-Sn 合金粉末的内氧化一般包括以下几个过程:(1)合金粉末表面吸附分子氧;(2)物理吸附的氧解离为原子 O 或离子 O⁻;(3)原子 O 或离子 O 溶解到合金中并与合金内反应组元作用生成氧化物晶核。(4)氧化物长大和析出。

3.2 Ag-Sn 合金粉末内氧化过程影响因素

Ag-Sn 合金粉末的内氧化过程主要受氧气向内扩

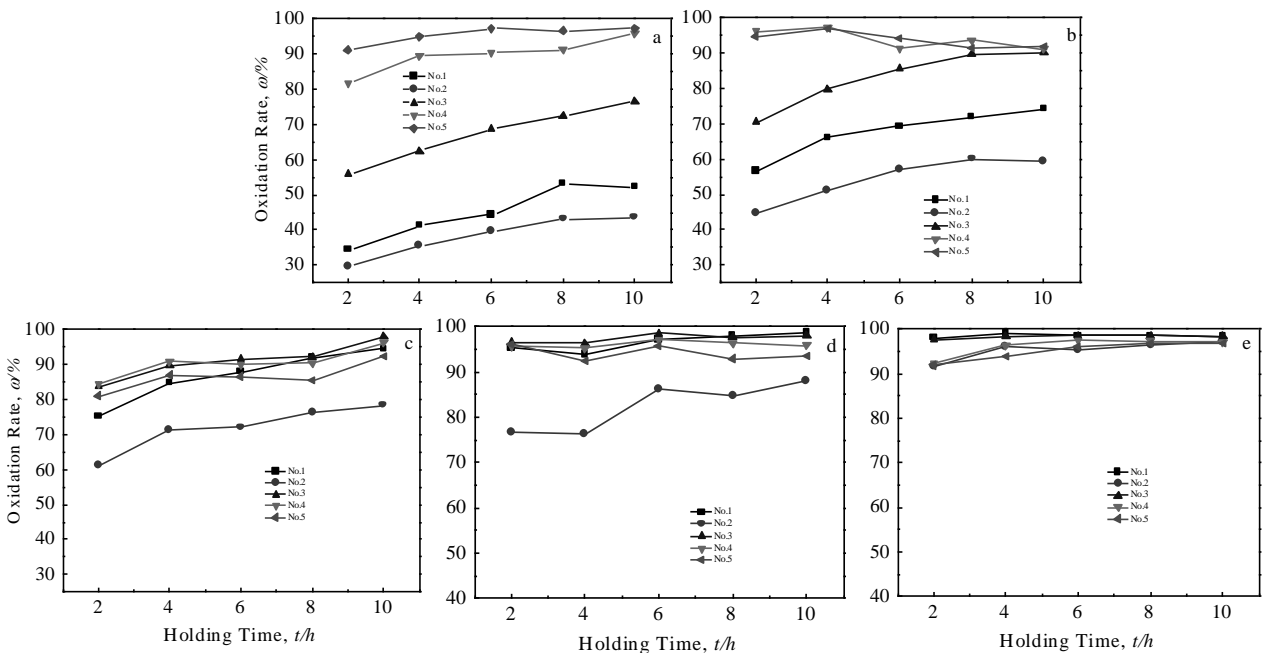


图 3 Ag-Sn-In 合金粉末在不同温度下氧化率随保温时间的变化曲线

Fig.3 Changing curves of oxidation rate with holding time of Ag-Sn-In alloy powders at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C, and (e) 800 °C

散和 Sn 原子向外扩散过程的控制,而扩散过程又受到温度、成分、时间等因素的影响,其中温度的作用更大。氧在合金中的扩散系数与温度 T 之间的关系式如下:

$$D_{O_2} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (1)$$

由式(1)可知,氧气在合金中的扩散系数与温度成指数关系,即随着氧化温度的升高,其扩散系数呈指数增加。吴春萍^[8]等人研究指出,氧在合金中的扩散系数与温度的对应量的关系为:

$$D_{O_2}^{600^\circ\text{C}} \approx \frac{1}{2} D_{O_2}^{700^\circ\text{C}} \approx \frac{1}{4} D_{O_2}^{800^\circ\text{C}} \quad (2)$$

成分对扩散的影响,主要是对扩散组元的活度影响,Sn 原子和 Ag 原子的大小相近,Sn 原子在 Ag 基体中的扩散属于置换扩散,相比于 O 原子的间隙扩散难得多,第 3 组元的加入如果能够提高扩散组元的活度,提高 Sn 原子的扩散系数则会对合金氧化产生影响。保温时间对扩散的影响,主要体现在量变上,由于扩散是一个过程量,所以扩散的层度与时间有着密切的关系。

3.3 Ag-Sn 合金粉末内氧化过程阻力分析

Ag-Sn 合金粉末内氧化工艺氧化的阻力主要来自两个方面:首先就单个粉末粒子来说,由于粉末粒度在微米级,远远大于组元的原子大小(Ag 的原子半径 144 pm, Sn 的原子半径 140 pm, In 的原子半径 156 pm)。因而对单个粉末粒子来说,从表层到内部距离是不容忽视的。常压条件下由于 O 原子的化学势不足以提供足够的扩散动力使 O 原子向颗粒内部扩散,这样就导致氧化物颗粒容易在粉末表面形成,而 $V_{\text{SnO}_2}/V_{\text{Sn}}=1.32 \geq 1$,符合形成保护性氧化膜条件,而这恰恰又阻碍了颗粒内部的进一步氧化;其次是粉末在烧舟(Al_2O_3 坩埚)中的高度相对于粉末粒度来说是不能忽略的(由电镜照片知,粉末最大直径 $< 50 \mu\text{m} \ll$ 粉末在烧舟中的平均高度 20 mm),也就是说氧化反应会在垂直方向上存在一定的梯度分层,因为是在空气中的氧化,空气中的氧分压(0.02 MPa)较低,不足以使粉末完全氧化。实验的确发现样品氧化存在分层现象:上层黄色区,中层黑色区,下层灰色区(理想化,忽略边缘效应)。不同的实验条件及不同的粉末各层的厚度均不相同,同时在中温及高温氧化时粉末有结块现象,同样不利于氧化过程。

3.4 Ag-Sn 合金粉末内氧化机理分析

李波等人^[9]的研究指出,Ag-Sn-(In)合金粉末在氧化时存在 2 个快速增重阶段: I 阶段在 350 °C 左右,

II 阶段在 700 °C 左右。

低温氧化阶段 在低温氧化时,样品氧化只存在 I 阶段。Ag-Sn-In 合金粉末在氧化中起主要作用的是 In 的含量和保温时间。从图 3 中各样品的氧化率变化曲线可以得到印证。没有添加剂的样品 1 在低温阶段的氧化缓慢,尽管氧化时间延长到 10 h,但氧化率仅达到理论值的 50%。对于样品 2,其氧化率低于未添加 In 的样品 1 的,其氧化过程可以解释为:活性高的 In 原子优先氧化,在粉末表面形成 In_2O_3 , SnO_2 依附在 In_2O_3 表面进行异质形核,异质形核速度大于匀质形核,从而提高了粉末在 I 阶段氧化速率。然而 In 的含量毕竟很少,所以 I 阶段很快结束,在后续的保温时间里, In_2O_3 与 SnO_2 形成致密的复合氧化物薄膜,从而阻碍了氧化的深入进行,以致粉末 2 的氧化率在整个低温阶段都低于样品 1 的。对于样品 3~5 来说,同样开始是添加剂 In 开始氧化生成氧化铟,以充当 SnO_2 异质形核的核心,从而加快其氧化速率,且由于样品 3~5 的 In 的含量较多,能够充当形核剂的氧化物也更多,从而显著提高了 I 阶段的氧化速率和氧化率。然而大量的 In_2O_3 的存在,由于粉末内部应力急剧加大,导致预形成的致密性的 SnO_2 膜被破裂开,从而有利于氧的进一步扩散。从低温氧化数据来看,添加剂 In 的含量越高,其氧化率越高。同时样品分层和结块现象不明显。

中温氧化阶段 在此阶段,样品粉末出现了明显氧化分层现象及结块现象,这是因为样品氧化温度的提高,粉末开始出现微弱的烧结现象,这不利于氧的扩散,并且在粉末沿垂直方向上出现明显分层现象。Ag-Sn 合金粉末在 700 °C 左右存在 II 阶段的快速增重。所以与 600 °C 相比,样品 1 和样品 2 氧化率都有一定的提高,但是此温度点在各个保温阶段里微量添加 In 的氧化率还是低于未添加的,其机理和低温氧化阶段相同。注意到样品 3~5 的氧化率发生了奇异的变化,首先是样品 5 的氧化率开始低于样品 3,4 的,其次在 700 °C 保温 4 h 之后样品 3 的氧化率竟然高于同条件下其他样品的。样品的氧化是一个多因素控制的过程,本实验主要考虑氧化温度,保温时间,添加 In 的量。在低温氧化阶段,添加剂的量对样品的氧化行为起着主导作用,所以出现添加剂含量越高,样品氧化率越高的现象。而中温氧化时,由于温度的提高,温度的作用逐渐提升,在此温度下 Sn 原子可以自发氧化,而 In 在粉末内部是原位氧化,这对 Sn 的扩散氧化起到一定的钉扎作用,所以会出现上述奇异变化。

同时注意到样品 1 的氧化率在保温 8 h 时已经达到了 90%，且超过了样品 4, 5，这说明添加剂 In 在中温氧化时已经不具优势。

高温氧化阶段 在高温氧化时，样品的氧化同样经过上述 2 个快速增重阶段，样品的氧化率按氧化完全标准评判，都已经完全氧化。但是仍有些微小的区别。在高温氧化阶段，起主导作用的是氧化温度，此时 O 原子的扩散速率是低温氧化时的 4 倍左右。由于 O 原子的扩散速率急剧增大，使 Sn 原子及 In 原子原位氧化，从而各样品的垂直分层现象不再明显，仅样品 5 存在较薄的分层带。同时注意到样品结块现象明显，但相对于温度的提高，阻力并没有很明显提高。

4 结 论

1) 低温氧化时，起主导作用的是添加剂的含量，添加剂的量越高样品的氧化率越高；中温氧化时，温度、添加剂、保温时间共同作用，从而出现了奇异的实验现象，在这一阶段氧化时要根据具体条件选择合理的参数；高温氧化时，温度起主导作用，添加剂的作用不大，甚至起到副作用，所以高温氧化时应尽量不要添加剂，这样不仅有助于氧化，更节约了成本。

2) 样品 2 的氧化率始终低于样品 1，说明无论怎样改变实验条件，微量添加 In 不利于 Ag-Sn 合金粉末的氧化，在生产实践中应避免微量添加。

3) 全面实验数据显示各样品（样品 2 除外）的氧化率在 750 °C 保温 2 h 已经达到 90% 以上，基本完全氧化，

所以考虑工业生产 750 °C 是一个较优的氧化温度。

参考文献 References

- [1] Schimmel G, Rettnmayr M, Kempf B *et al.* *Oxide Materials*[J], 2008, 70: 25
- [2] Verma A, Ananthararan T R. *Bull Mater Sci*[J], 1991, 14(1): 1
- [3] Lin Wensong(林文松), Fang Ningxiang(方宁象), Lin Bing(林炳). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2002, 20(4): 200
- [4] Lee Joo Wan, Lee Hu-Chul. *Scripta Mater*[J], 1999, 42(2): 169
- [5] Wu Chunping(吴春萍), Yi Danqing(易丹青), Xu Canhui(许灿辉) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1310
- [6] Guo Qingwei(郭青蔚). *Handbook of Metal Binary Phase Diagram*(金属二元系相图手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 35
- [7] Tan Guangxun(谭光讯), Qin Xiangzhong(覃向忠). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2004, 2: 11
- [8] Wu Chunping(吴春萍). *Investigation on Oxidation Mechanism of Ag-Sn Alloy and High Temperature Plastic Deformation Behaviour of Ag-SnO₂ Materials*(Ag-Sn 合金氧化机理与 Ag-SnO₂ 材料的高温塑性变形行为研究)[D]. Changsha: Central South University, 2009
- [9] Li Bo(李波), Liu Xinyu(刘心宇), Huang Xiwen(黄锡文) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1964

Oxidation Parameters of Ag-Sn-In Alloy Powders

Gao Pan¹, Liu Xinyu¹, Li Bo²

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

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

Abstract: Ag-(9.7-x/10)Sn-xIn ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$, wt%) alloy powders were prepared by atomization. Within the Ag-Sn-In alloy powders were oxidized in air. The results show that the oxidation rate of the samples of $x = 0.5$ is always lower than that of the samples with $x = 0$, indicating trace In addition cannot increase the oxidation rate, instead it inhibits the oxidation. The oxidation rate of the samples with $x = 1.0, 1.5, 2.0$ varies oddly. When the temperature is below 700 °C, their oxidation rate is obviously higher than that of the samples with $x = 0$; however, when the oxidizing temperature and holding time reach certain values, the oxidation rate of samples with $x = 0$ becomes higher. It is shown that at low temperature oxidizing for short time, In addition ($x = 1.0, 1.5, 2.0$) is beneficial for oxidation reaction, but at high temperature oxidation for a long time, the effect of the In addition is slight, and it even decreases the oxidation reaction. According to the comprehensive test, we conclude that the reasonable oxidizing temperature is 750 °C for various samples to obtain a better oxidation rate.

Key words: Ag-Sn-In; oxidized; oxidation rate

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