

AgSnO₂ 电触头材料的二步烧结工艺

徐 涛¹, 陈 旭¹, 刘心宇¹, 张 琪¹, 李 波¹, 黄锡文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: 研究了 AgSnO₂ 电触头材料的二步烧结工艺。通过讨论预烧温度、预烧时间和升温速率对 AgSnO₂ 电触头材料性能的影响, 确定了最佳的预烧温度为 700 °C、时间为 0.5 h, 最佳升温速率是预烧前 15 K/min, 预烧后 3 K/min。对二步烧结工艺与常用一次烧结工艺制备的 AgSnO₂ 电触头材料的性能与显微组织进行了比较。结果表明: 二步烧结工艺提高了 AgSnO₂ 粉体烧结活性, 促进了粉末在高温烧结阶段的致密化, 最终大大改善了 AgSnO₂ 烧结坯的显微组织, 提高了其性能。

关键词: AgSnO₂; 二步烧结; 电触头材料; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TM58

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0232-04

电触头是各种开关、电器、仪器仪表、元器件的核心部件, 其种类繁多, 常用的有银基合金和铜基合金。在银基合金中, 银氧化镉 (AgCdO) 耐电弧烧损、具有良好的抗熔焊性、导电性和导热性, 且接触电阻小、稳定性高, 被称为“万能触点材料”, 但因 Cd 对人体和环境的毒害而被限制使用^[1]。因此研制和开发新型环保和良好电接触性能的电触头材料成为该领域的热门课题。银氧化锡 (AgSnO₂), 由于具有良好的抗熔焊及耐电弧烧蚀性能, 无毒环保, 所以是最有希望替代 AgCdO 的新型电触头材料^[2-4]。

一般采用粉末冶金法制备 AgSnO₂ 材料。利用高压雾化法先制取 AgSn 合金粉末, 然后氧化、烧结制成 AgSnO₂ 材料, 这种方法具有氧化时间短, 材料利用率高, 电阻率低等特点。但由于其在氧化过程中, Sn 会向粉末表面扩散形成 SnO₂ 膜阻碍烧结坯致密化, 从而使其后续加工困难^[5]。本实验针对目前倍受关注的 AgSnO₂ 粉末坯料难烧结的问题进行了研究, 对掺有添加元素 Cu、Bi 的 AgSnO₂ 粉末提出了一种新的二步烧结工艺, 并将该工艺与工厂常用的一次烧结工艺制备的 AgSnO₂ 电触头材料进行了对比分析。

1 实 验

采用高压水雾化装置制备含微量 Bi、Cu 的 AgSn 合金粉末, 其中 Sn 含量为 9%, Bi 和 Cu 的含量合计

为 1% (质量分数)。将雾化得到的 AgSn 合金粉烘干、筛分后, 进行氧化处理, 即可得到含微量 Cu、Bi 的 AgSnO₂ 复合粉末。

将 AgSnO₂ 粉末在 220 MPa 压强下进行压制, 保压 2 min。然后分别采用 2 种烧结工艺进行烧结: 一是按工厂中常用的工艺, 将压坯在马弗炉中直接加热到 900 °C 烧结 2 h; 二是采用二步烧结工艺将压坯在马弗炉中于适当温度下预烧一定时间, 再升温至 900 °C 烧结 2 h。

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

2 结果与分析

2.1 预烧工艺对烧结坯性能的影响

2.1.1 预烧温度对烧结坯性能的影响

图 1 是预烧时间同为 1 h 时, 在不同的预烧温度下 AgSnO₂ 烧结坯密度和抗弯强度的变化曲线。

当预烧温度较低时, 温度达到了合金粉末的再结晶温度, 却低于其起始烧结温度。粉末颗粒在压制过程中的组织缺陷得到修复, 位错密度明显降低, 导致其粉末烧结活性下降, 因此其烧结致密度下降。当预

收稿日期: 2015-01-14

基金项目: 桂林电子科技大学研究生教育创新计划 (XJYC2012030)

作者简介: 徐 涛, 男, 1985 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: zhangqi1215@126.com

烧温度上升至 700 °C 时, 达到了它的起始烧结温度,

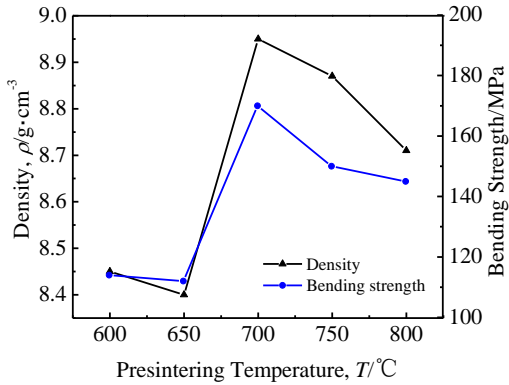


图1 不同预烧温度下烧结坯的密度和抗弯强度

Fig.1 Density and bending strength of sintering material with different presintering temperatures

由于烧结体中存在大量的缺陷或储能, 合金粉末的烧结活性显著提高, 同时预烧可以防止颗粒间的烧结颈过快闭合, 有利于吸附气体排出, 极大促进了粉末烧结致密化, 所以此时其致密度和抗弯强度也达到最大值。当预烧温度达到或超过 750 °C 时, 可能坯料中局部已形成部分闭孔, 从而导致烧结活性降低。因此, 700 °C 附近可认为是较好的预烧温度点。

2.1.2 预烧时间对烧坯性能的影响

图 2 是预烧温度为 700 °C 时, 预烧不同的时间对 AgSnO₂ 烧结坯密度和抗弯强度的影响。其表明预烧时间较短时, 烧结坯各项性能都迅速提高。而当预烧时间在 0.5~1.5 h 之间时, 烧结坯各项性能不发生明显的变化。当时间超过 1.5 h 以后, 烧结坯的收缩率, 密度, 抗弯强度都表现出一定的下降趋势。

预烧时, 烧结性能的提高是因为吸附气体的脱附、烧结颈处空位浓度增加等一系列的变化。当预烧时间达到 0.5 h 时, 上述变化基本完成, 因而预烧时间继续延长, 烧结坯性能变化不大。然而, 当预烧时

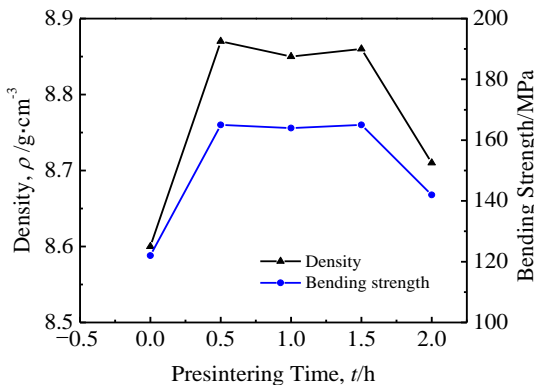


图2 不同预烧时间下的烧结坯密度和抗弯强度

Fig.2 Density and bending strength of sintering material with different presintering time

间过长时, 部分孔洞封闭, 并可能在内部聚集长大, 导致烧结性能稍有下降。综合考虑, 预烧时间以 0.5 h 为好。

2.1.3 升温速率对烧坯性能的影响

图 3 为预烧前升温速率对烧坯性能的影响。可以看出, 随着升温速率的提高, 烧坯性能也随之提高。这是因为, AgSnO₂ 粉末颗粒再结晶温度低于预烧温度。预烧用较快的速度升温, 有助于减少预烧前储能的释放, 提高粉末的烧结活性, 因此在预烧时应当用较快的烧结速度进行烧结。

图 4 为预烧后升温速率对烧坯性能的影响。可以看出, 随着升温速率的增加, 烧坯性能逐渐下降。这是因为在高温段升温速率过快会导致烧坯烧结时间过短, 烧结不能充分进行。而且过快的升温速率也会导致坯体内部产生很大的温度梯度和应力梯度, 容易产生裂纹和组织不均匀等烧结缺陷。考虑实际生产时, 设备的能力及能耗控制, 升温速率不宜过快或过慢, 因而确定预烧升温速率为 15 K/min, 预烧后升温速率

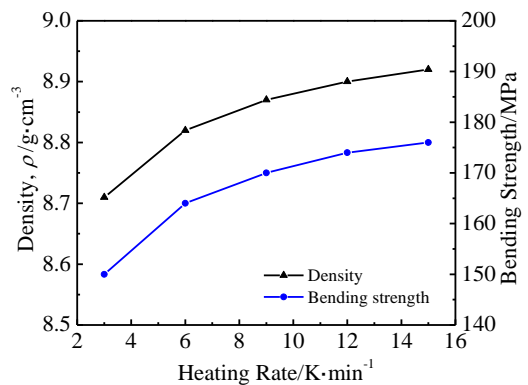


图3 不同预烧前升温速率下烧结坯的密度和抗弯强度

Fig.3 Density and bending strength of sintering material with different heating rates before presintering

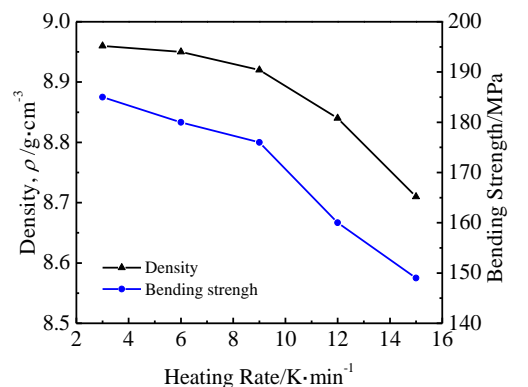


图 4 不同预烧后升温速率下烧结坯的密度和抗弯强度

Fig.4 Density and bending strength of sintering material with different heating rates after presintering

为 3 K/min 为最佳工艺。

综上所述,按预烧温度 700 °C,预烧时间 0.5 h,以预烧前 15 K/min 的速率,预烧后 3 K/min 的速率升温,可以使烧结坯获得较好的烧结性能。

2.2 二步烧结工艺与常用一次烧结工艺的对比及分析

表 1 为常用一次烧结工艺和二步烧结工艺制得的 AgSnO₂ 材料的性能对比。由表 1 可以看出,用二步烧结工艺制备的 AgSnO₂ 材料的抗弯强度和密度都明显高于常用一次烧工艺制得的 AgSnO₂ 材料。说明用二步烧结工艺对材料密度,抗弯强度等性能有一定的改善作用,这为提高后续的材料加工性能奠定了基础。

图 5 为常用一次烧结工艺制得的 AgSnO₂ 材料的断口照片。从图 5 可以看出,制备的烧坯断口完全为沿晶脆性断裂,粉末基本没有烧结到一起,仍然存在大量而又比较明显的颗粒间隙。这是因为在粉末烧结过程中,颗粒边界析出 SnO₂ 并发生了团聚,阻碍了 Ag 的进一步烧结,因而使得材料的韧性下降,导致材料容易开裂,不利于材料后续加工和产品质量的提高。

图 6 为用二步烧结工艺烧结后 AgSnO₂ 的断口形貌。可以看出,虽然用二步烧结工艺烧结的材料在断口处粉末颗粒特征仍然明显、颗粒之间的空隙依旧大量存在,但是相对于一次烧结工艺制备的 AgSnO₂ 坯体来说,断口处局部已经出现了韧性断裂特征,颗粒之间的接触也更为紧密。这充分说明二步烧结工艺对 AgSnO₂ 粉末的烧结起到了一定的促进和强化作用,在

图 5 常用一次烧结工艺烧结坯的断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of sintered material with conventional one-step sintering process

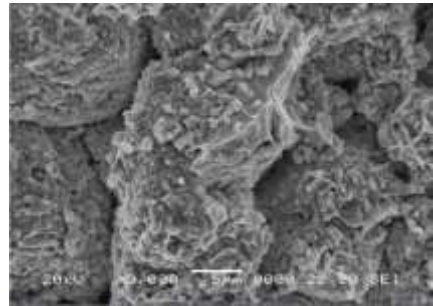


图 6 二步烧结工艺烧结坯的断口形貌

Fig.6 Fracture morphology of the sintered material with two-step sintering process

一定程度上解决了合金粉末烧结困难这一关键问题。

二步烧结工艺的优越性可以根据 AgSnO₂ 烧结机理来进行分析讨论。

一般来说,烧结过程可以分解为下述 7 个阶段^[6]:

- (1) 颗粒之间形成接触;
- (2) 烧结颈长大;
- (3) 联通孔洞闭合;
- (4) 孔洞球化;
- (5) 孔洞收缩和致密化;
- (6) 孔洞粗化;
- (7) 晶粒长大。

AgSnO₂ 粉末一般在 66%~80% 熔点温度 (600~800 °C) 就可以烧结形成烧结颈,其生长机制受 Ag 原子扩散系数的影响。原子的自扩散系数与空位扩散系数存在式 (1) 的关系:

$$D = D'N_v = D'A \exp(-Q_v/RT) \quad (1)$$

式中, D' 为空位扩散系数; N_v 为空位摩尔浓度; A 为常数; Q_v 为空位形成能。

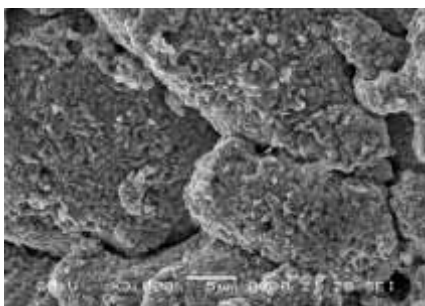
显然, Ag 原子的扩散系数取决于烧结温度和空位形成能。按一次烧结工艺将坯料直接加热到 900 °C 左右进行保温烧结,因为一次将烧结温度升到很高温度,在温度、空位形成能以及压坯中的各种缺陷和储能的综合作用下,原子和空位的扩散速度很快,烧结颈的长大非常迅速,在表面形成闭孔。闭孔后,气体原子和空位只能通过晶粒的界面和晶粒内部进行扩散,坯料内部的孔隙闭合过程就变得相当缓慢,许多孔洞甚至被封闭在烧结体内,形成内部孔洞,大量气体滞留在坯体内部而发生膨胀,这降低了烧结坯的密度,同时对于材料的加工和力学性能造成极大的影响。

采用二步烧结工艺可以克服上述一次烧结的弊端,通过控制坯料在 700 °C 下进行第 1 步预烧结,使得烧结颈能均匀地长大,坯料内部气体很好地排除,体内的孔隙均匀逐步缩小到一定程度。然后再将坯料

表 1 不同烧结工艺制备的烧结坯的主要性能

Table 1 Properties of sintered materials with different sintering processes

Process	Density/g cm ⁻³	Bending strength/MPa
One-step sintering	8.606	122.357
Two-step sintering	8.913	183.471



加热到高温进行第2步烧结,就可以防止在高温烧结过程中因大量气体滞留在坯体内部而发生膨胀,改善粉末的烧结特性,提高材料的致密度和后续加工性能。同时,通过控制预烧及预烧后的升温速率能有效地保持和提高 AgSnO₂粉末的烧结活性,并保证烧结过程的充分进行。

3 结论

1) 采用合理的预烧工艺,可以防止闭孔的过早形成,使烧结颈均匀长大,促进吸附气体脱附,进而促进了粉末的烧结以及烧结坯的致密化。

2) 按预烧温度为 700 °C,预烧时间 0.5 h,预烧前以 15 K/min 的速率,预烧后以 3 K/min 的速率升温,可以使烧结坯达到最佳的烧结性能。

3) 与常用烧结工艺相比,二步烧结工艺改善了材料的显微组织,显著提高了烧结坯的致密度和抗弯强度,从而为改善 AgSnO₂的后续加工性能打下良好基础。

参考文献 References

- [1] Swingler J, McBride J W. *IEEE -CHMT Part A*[J], 1996, 19(3): 404
- [2] Gengenbach B, Mayer U, Michal R *et al. IEEE -CHMT*[J], 1985, 8: 1
- [3] Liu Hui(刘辉), Qi Ying(戚颖), Tan Guangxun(谭光讯) *et al. Auto Electric Parts*(汽车电器)[J], 2001(1): 16
- [4] Zhang Yicheng(张逸成), Li Zhenbiao(李震彪), Cheng Lichun(程礼椿) *et al. Proceedings of the CSEE*(中国电机工程学报)[J], 1999, 19(4): 54
- [5] 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
- [6] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 104

Two-Step Sintering Process of AgSnO₂ Electric Contact Materials

Xu Tao¹, Chen Xu¹, Liu Xinyu¹, Zhang Qi¹, Li Bo¹, Huang Xiwen²

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

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

Abstract: The two-step sintering processing of AgSnO₂ electric contact materials was studied. By the discussion for the effect of pre-sintering temperature, pre-sintering time and heating rate on the properties of AgSnO₂ electric contact materials, we confirm that the optimal pre-sintering temperature and pre-sintering time are 700 °C for 0.5 h and the best heating rate are 15 K/min before pre-sintering and 3 K/min after pre-sintering. The comparative study on properties and microstructures of AgSnO₂ electric contact materials prepared by the two-step sintering process and the traditional one-step sintering process was carried out. The results indicate that two-step sintering process increases the sintering activity of AgSnO₂ powder and promotes its densification in the high-temperature-sintering stage, which eventually improves the microstructure and performance of AgSnO₂ electric contact materials.

Key words: AgSnO₂; two-step sintering; electric contact material; microstructure; mechanical properties

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