

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102312119 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201010218545. 1

审查员 于霞

(22) 申请日 2010. 06. 29

(73) 专利权人 福达合金材料股份有限公司

地址 325000 浙江省温州市经济技术开发区
滨海园区滨海 4 道 518 号

(72) 发明人 刘立强 柏小平 翁桅 颜小芳

(74) 专利代理机构 温州瓯越专利代理有限公司
33211

代理人 王阿宝

(51) Int. Cl.

C22C 5/06 (2006. 01)

C22C 32/00 (2006. 01)

C22C 1/04 (2006. 01)

H01H 1/0237 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1477219 A, 2004. 02. 25,

CN 101202169 A, 2008. 06. 18,

JP 特开平 7-166267 A, 1995. 06. 27,

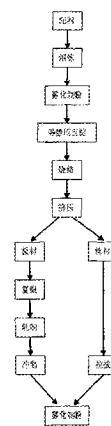
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种银氧化锡电接触材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种银金属氧化锡电接触材料的制备方法,它以银锭、锡锭、铟锭及添加物锭为原料,经过雾化制成银锡合金粉末,银锡合金粉末经压锭、烧结、挤压、拉拔/轧制,制备成丝材或者板、带材,最后采用内氧化制备出银氧化锡触点材料。该发明具有触点材料成分均匀、稳定、无常规内氧化的中心贫氧化区、密度高、硬度高等特点。该发明工艺简单、适合大批量生产,制备的银氧化锡产品可广泛用于继电器、接触器中。



1. 一种银氧化锡电接触材料的制备方法,其特征在于依次包括以下步骤:

(1) 合金熔炼,将银锡按比例配比后经中频熔炼形成合金熔体;还包括有其他金属添加物,各组分按质量分数计,其中

Sn 6% -20% In 0% -4%,

Cu 0.2% -1% Ni 0.2% -1%

Al 0.2% -1% Bi 0.2% -1%

其余为 Ag;

(2) 雾化制粉,将合金熔体经高压雾化设备雾化制成银锡合金粉体;

(3) 等静压制锭,将银锡合金粉体通过等静压制锭加工成胚锭;等静压压力控制在 50MPa-250MPa;

(4) 烧结,将胚锭在非氧化性介质中进行烧结,烧结温度为 300℃ -900℃ 获得银锡合金粉体烧结锭;

(5) 挤压、轧制,将银锡合金粉体烧结锭挤压制成挤压丝材或挤压板材,然后将挤压丝材通过冷拉拔制成规格尺寸的银锡合金粉体丝材,或将挤压板材通过轧制制成规格尺寸的银锡合金粉体板材,挤压操作的工艺条件控制在:挤压温度 400℃ -900℃,挤压比 ≥ 80 ;

(6) 内氧化,将银锡合金粉体丝材或银锡合金粉体板材内氧化法制得银氧化锡电接触材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种银氧化锡电接触材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中熔炼温度为 900℃ -1300℃。

3. 根据权利要求 2 所述的一种银氧化锡电接触材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 (2) 雾化制粉为水雾化制粉或者气雾化制粉,其中气雾化压力在 5MPa-20MPa,水雾化压力在 20MPa-100MPa。

4. 根据权利要求 3 所述的一种银氧化锡电接触材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤 (4) 中非氧化性介质为真空或者氢气、氩气或氮气气氛。

5. 根据权利要求 4 所述的一种银氧化锡电接触材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 (6) 中内氧化工艺条件控制在:纯氧压力 0.1-1.5MPa、温度 400-750℃。

一种银氧化锡电接触材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种银氧化锡电接触材料的制备方法,主要用于低压电器用触点材料的生产。

背景技术

[0002] AgSnO_2 触点材料由于其优良的抗熔焊性能以及高电寿命性能和环保性能,已经越来越多的代替 AgCdO 触点应用在电器中,并且在西欧发达国家初步完成了 AgSnO_2 代替 AgCdO 工作。国内外 AgSnO_2 触点主要生产工艺分为三种工艺:混粉法、内氧化法、化学法。其中混粉法是把 Ag 粉、 SnO_2 以及添加物粉体粉充分混合,然后材料挤压、模压制备成 AgSnO_2 触点材料;内氧化法由可以分为预氧化法和产品内氧化法,其中预氧化法主要是指制备 AgSn 合金粉体,然后通过粉体氧化制备成 AgSnO_2 材料,最后通过挤压或者模压方式制备成高密度的 AgSnO_2 触点材料,此法,例如中国发明公开号为 CN1425790A 的一种银氧化锡材料的制备方法;内氧化法是指 AgSn 熔化后制备成合金丝材或者板材,然后通过内氧化工艺制备成 AgSnO_2 触点材料;化学法主要是指通过湿法冶金工艺制备 AgSnO_2 触点材料,最具代表性的就是硝酸银溶液添加氧化锡粉体,然后溶液内还原银实现化学包覆 AgSnO_2 触点方法,该方法又称为化学包覆法;

[0003] 通过对比现在普遍的 AgSnO_2 触点制备方法,可以归结为两种类,一种是制备 AgSnO_2 粉体,然后通过各种方法,提高 AgSnO_2 密度,从而制备 AgSnO_2 触点材料,此方法制备的 AgSnO_2 材料存在两个问题,一是材料加工性能较差,二是触点材料密度较合金内氧化法偏低;另外一种方法就是通过合金熔炼制备出 AgSn 合金丝材或者板材,然后通过内氧化法制备出 AgSnO_2 触点材料,该类方法也存在两个问题,一是材料内化过程会出现产品中心组织贫 Sn 现象,二是材料内氧化过程较为漫长,尤其是在片状触点厚产品规格,内氧化时间更加漫长。

[0004] 随着 AgSnO_2 触点材料在低压电器的用量增大,就必须寻找一种材料加工性能较好、成分组织均匀、内氧化时间明显缩短的生产工艺。

发明内容

[0005] 本发明针对现有工艺存在的种种弊端,并且结合了粉体制备-提高密度和合金熔炼-内氧化两类工艺的优点,提出了一种材料密度高、成分均匀稳定、金相组织均匀、中心无贫 Sn 层、加工性能良好、内氧化速度快的银氧化锡电接触材料的制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明的技术方案是包括以下步骤

[0007] (1) 合金熔炼,将银锡按比例配比后经中频熔炼形成合金熔体;

[0008] (2) 雾化制粉,将合金熔体经高压雾化设备雾化制成银锡合金粉体;

[0009] (3) 等静压制锭,将银锡合金粉体通过等静压制锭加工成胚锭;

[0010] (4) 烧结,将胚锭在非氧化性介质中进行烧结,烧结温度为 300°C - 900°C 获得银锡合金粉体烧结锭;

[0011] (5) 经挤压,将银锡合金粉体烧结锭挤压制成挤压丝材或挤压板材,然后将挤压丝材通过冷拉拔制成规格尺寸的银锡合金粉体丝材,或将挤压板材通过轧制制成规格尺寸的银锡合金粉体板材;银锡合金粉体丝材和银锡合金粉体板材的尺寸规格可以根据用户实际需要而设定。

[0012] (6) 内氧化,将银锡合金粉体丝材或银锡合金粉体板材内氧化法制得银氧化锡电接触材料。

[0013] 进一步设置是所述的步骤(1)中还可包括有其他金属添加物,各组分按质量分数计,其中

[0014] Sn 6% -20% In 0% -4%,

[0015] Cu 0.2% -1% Ni 0.2% -1%

[0016] Al 0.2% -1% B i 0.2% -1%

[0017] 其余为 Ag。

[0018] 进一步设置是所述步骤(1)中熔炼温度为 900°C -1300°C。

[0019] 进一步设置是所述步骤(2)雾化制粉为水雾化制粉或者气雾化制粉,其中气雾化压力在 5MPa-20MPa,水雾化压力在 20MPa-100MPa。

[0020] 进一步设置是所述步骤(3)等静压压力控制在 50MPa-250MPa。所述的步骤(4)中非氧化性介质为真空或者氢气、氩气或氮气气氛。

[0021] 进一步设置是所述步骤(5)中挤压操作的工艺条件控制在:挤压温度 400°C -900°C,挤压比 ≥ 80 。

[0022] 进一步设置是所述步骤(6)中内氧化工艺条件控制在:纯氧压力 0.1-1.5MPa、温度 400-750°C。

[0023] 本发明制备银氧化锡电接触材料其内氧化速度较常规 AgSnIn 合金内氧化快的原理是合金粉体制备的 AgSn 丝材或者板材无法实现 100% 相对密度,AgSn 合金粉体制备的丝材或者板材组织内部间隙充分保证了材料内部的氧浓度,从而提高了内氧化速度;本发明制备 AgSnO₂ 触点材料成分均匀的原理是采用雾化制粉方式制备 AgSn 合金粉,完全避免了合金熔体在熔炼、凝固过程出现的成分偏析现象,从而保证了整个触点成分均匀稳定;本发明制备 AgSnO₂ 触点材料中心无贫 Sn 层的原理是因为采用 AgSn 合金粉体制备的 AgSn 丝材或者板材,粉体和粉体之间的阻碍以及间隙作用阻止了内氧化过程 Sn 元素由于 AgSn 合金浓度变化产生的偏析,从而保证了中心与外部成分的一致性;本发明制备 AgSnO₂ 触点材料由于采用首先制备 AgSn 合金粉体丝材或者板材,所以加工性能较预氧化法及混粉制备的 AgSnO₂ 有明显的提高。

[0024] 参见附图 2,其中 2a 为本发明工艺制备的 AgSnO₂ 金相图,2b 为常规合金内氧化法制备的 AgSnO₂ 的金相图,2c 为常规机械混粉法制备的 AgSnO₂ 的金相图;

[0025] 参见表 1 各种工艺的物理性能对比表,

[0026] 从金相组织,以及材料的密度、硬度、电阻率加工性能综合对比,本发明的工艺是 AgSnO₂ 电触点材料制备工艺中综合性能最好的一种。

[0027] 表 1 本发明工艺制备的 AgSnO₂(12) 材料与已有工艺制备的 AgSnO₂(12) 性能对比

[0028]

AgSnO ₂ (12) 制备工艺	工艺特点	物理性能		
		相对密度 %	硬度 HV	电阻率 μΩ.cm
本发明工艺	内氧化速度快、无贫氧化物层、氧化物分布均匀、材料加工性能好、加工成本低	99.3 ≥	90 ≥	≥3.0
机械混粉法	电阻率低、氧化物颗粒粗大、相对密度低、硬度低	98 ≥	65 ≥	≥2.3
雾化预氧化法	无贫氧化物层、氧化物分布均匀、电阻率较低、材料加工性能较差、加工成本较高	99 ≥	80 ≥	≥2.5
合金内氧化法	加工性能良好、内氧化时间长、金相组织很难控制、有中间贫氧化物层、硬度最高、电阻率高、相对密度最高	99.5 ≥	95 ≥	≥3.5
化学包覆法	氧化物分布均匀、加工性能较好、电阻率较低、相对比密度较低	99 ≥	75 ≥	≥2.5

[0029] 以制备产品厚度在 4mm 的 AgSnO₂In₂O₃ 片状触点材料为例,本发明工艺内氧化时间只需 70 小时,而常规合金内氧化法的内氧化时间最少为 120 小时。

[0030] 下面结合说明书附图和具体实施方式对本发明做进一步介绍。

附图说明

[0031] 图 1 本发明工艺流程图；

[0032] 图 2 本发明制备的 AgSnO₂ 与现有较为成熟工艺制备的 AgSnO₂ 金相对比图；

具体实施方式

[0033] 下面结合附图 1,并通过实施例对本发明进行具体的描述,只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限定,该领域的技术工程师可根据上述发明的内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

[0034] 实施例 1

[0035] 以 AgSnO₂(8)In₂O₃(4) 材料制备为例子

[0036] 1、把 17.6kg 银锭置于中频加热炉内,加热到 1100℃-1200℃,至 Ag 完全熔化,然后降温至 1000℃,加入 1.26kg 的锡锭和 0.662kg 的铟锭,熔化后,精炼 10 分钟；

[0037] 2、在 8±1MPa 空气压力下,气雾化制粉；

[0038] 3、AgSnIn 合金粉体在 150MPa 等静压压力下制锭；

[0039] 4、AgSnIn 合金粉锭在氢气炉中烧结 4 小时,温度 680℃；

[0040] 5、AgSnIn 合金粉锭在 1100t 挤压机上挤压,制备成 40X4mm 截面规格的 AgSnIn 合金粉板材；

[0041] 6、AgSnIn 合金粉板材采用热轧复银工艺制备成带有银层的 AgSnIn/Ag 板材；

[0042] 7、AgSnIn/Ag 板材经过冷轧、冲制,制备方片型产品；

[0043] 8、AgSnIn/Ag 片状触点在 700℃、0.6MPa 氧压下内氧化成 AgSnO₂In₂O₃ 触点；本步骤在内氧化炉中进行。

[0044] 本实例制备的 AgSnO₂(8)In₂O₃(4) 片状触点物理性能如下：密度 9.78g/cm³(相对密度 99.5%)、电阻率 2.45 μΩ.cm、硬度 (HV0.3) 105(退火态)、氧化物颗粒均匀细小、无粗大晶界、无中心贫 Sn 层；

[0045] 实施例 2

[0046] 以 $\text{AgSnO}_2(14)\text{In}_2\text{O}_3(1)$ 材料制备为例子

[0047] 1、把 17kg 银锭置于中频加热炉内,加热到 $1100^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$,至 Ag 完全熔化,然后降温至 1000°C ,加入 2.207kg 的锡锭和 0.0179kg 的铟锭,熔化后,精炼 10 分钟;

[0048] 2、在 $40 \pm 2\text{MPa}$ 雾化水压力下,雾化制粉;

[0049] 3、AgSnIn 合金粉体在 150MPa 等静压压力下制锭;

[0050] 4、AgSnIn 合金粉锭在氢气炉中烧结 4 小时,温度 680°C ;

[0051] 5、AgSnIn 合金粉锭在 1100t 挤压机上挤压,制备成 $30 \times 5\text{mm}$ 截面规格的 AgSnIn 合金粉板材;

[0052] 6、AgSnIn 合金粉板材采用热轧复银工艺制备成带有银层的 AgSnIn/Ag 板材;

[0053] 7、AgSnIn/Ag 板材经过冷轧、冲制,制备方片型产品;

[0054] 8、AgSnIn/Ag 片状触点在 700°C 、0.6MPa 氧压下内氧化成 $\text{AgSnO}_2(14)\text{In}_2\text{O}_3(1)$ 触点;

[0055] 本实例制备的 $\text{AgSnO}_2(14)\text{In}_2\text{O}_3(1)$ 片状触点物理性能如下:密度 $9.65\text{g}/\text{cm}^3$ (相对密度 99.4%)、电阻率 $2.74 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度 (HV0.3) 124 (退火态)、氧化物颗粒均匀细小、无粗大晶界、无中心贫 Sn 层;并且在氧化铟含量只有 1% 的条件下,该材料能够完全被内氧化。

[0056] 实施例 3

[0057] 以 $\text{AgSnO}_2(12)\text{Bi}_2\text{O}_3(0.5)$ 材料制备为例子

[0058] 1、把 17.5kg 银锭置于中频加热炉内,加热到 $1100^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$,至 Ag 完全熔化,然后降温至 1000°C ,加入 1.89kg 的锡锭和 0.090kg 的铋锭,熔化后,精炼 10 分钟;

[0059] 2、在 $40 \pm 2\text{MPa}$ 雾化水压力下,雾化制粉;

[0060] 3、AgSn 合金粉体在 150MPa 等静压压力下制锭;

[0061] 4、AgSn 合金粉锭在氢气炉中烧结 4 小时,温度 680°C ;

[0062] 5、AgSn 合金粉锭在 1100t 挤压机上挤压,制备成 $\Phi 6.0$ 截面规格的 AgSn 合金粉丝材;

[0063] 6、AgSn 合金粉丝材拉拔至 $\Phi 2.0$ 后,置入内氧化炉内进行内氧化,内氧化工艺为:温度 750°C 、0.6MPa 氧压下内氧化成 AgSnO_2+T 触点;

[0064] 本实例制备的 $\text{AgSnO}_2(12)\text{Bi}_2\text{O}_3$ 触点丝材物理性能如下:密度 $9.91\text{g}/\text{cm}^3$ (相对密度 99.5%)、电阻率 $2.23 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度 (HV0.3) 93 (退火态)、氧化物颗粒均匀细小、抗拉强度 310MPa (退火态)、延伸率 19% (退火态);

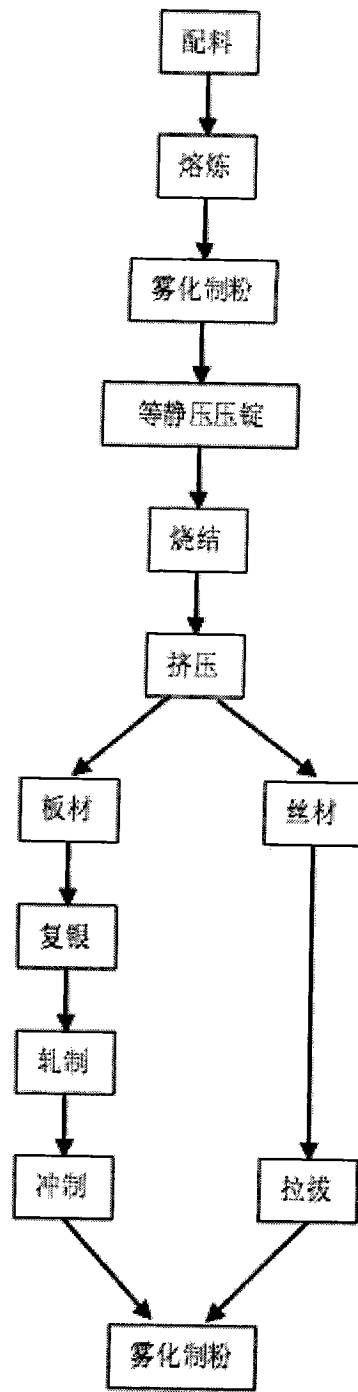


图 1

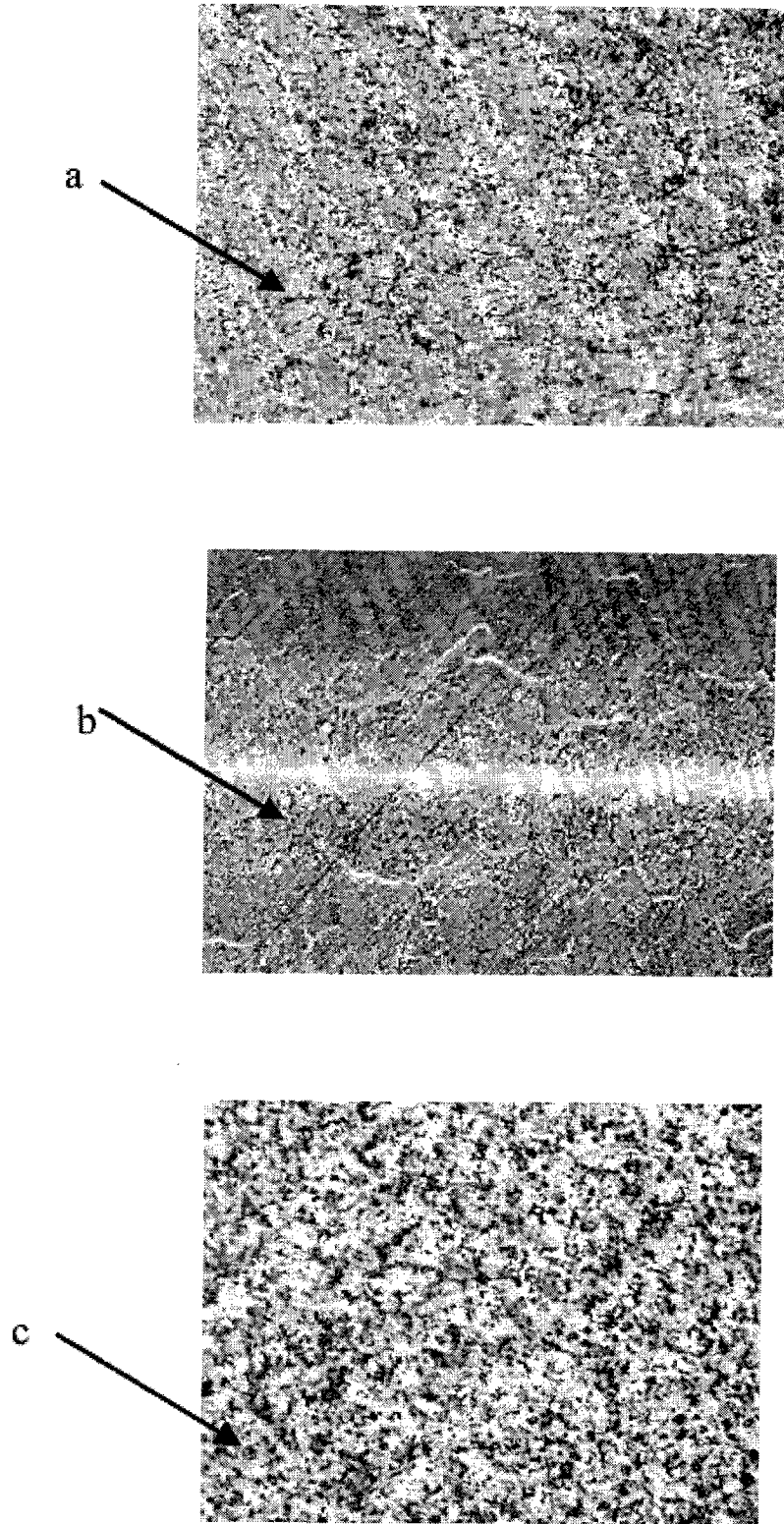


图 2