

熔炼方法对银熔体材料纯度、组织和电性能的影响

郭艳红, 侯江涛, 马佳, 路全彬, 程亚芳

(郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 分析了熔炼方法对银熔体材料纯度、微观组织和电阻率的影响。对比普通熔炼方法, 二次熔炼方法得到的银材料由 II 号银(99.95%)变成 I 号银(99.99%); 氧含量降低至少 85%以上, 纯银熔体材料电阻率降低约 1.54%。杂质元素主要集中在晶界处, 纯银熔体材料电阻率随杂质含量的减少而减小, 二次熔炼方法可有效提高纯银熔体材料质量、稳定其电学性能。

关键词: 金属材料; 银熔体材料; 熔炼方法; 组织; 电阻率

中图分类号: TG146.3⁺2, 172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0050-04

The Influence of Smelting Method on Purity, Microstructure and Electrical Properties of Silver Melt Material

GUO Yanhong, HOU Jiangtao, MA Jia, LU Quanbin, CHENG Yafang

(State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology,

Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The influence of smelting method on purity of silver melt material, microstructure and resistivity of pure silver alloy was investigated. Compared to ordinary smelting method, research and development of secondary smelting method to get pure silver materials by Ag-II (99.95%) into Ag-I (99.99%). The oxygen content was decreased at least 85%, and the resistivity of pure silver solute was reduced about 1.54%. Impurity elements mainly concentrated in the grain boundary, the resistivity of silver melt material decreases with the decrease of impurity content, secondary smelting method can effectively improve the quality of pure silver melt material, stable electrical properties.

Key words: metal materials; silver melt material; smelting method; microstructure; resistivity

熔断器是以金属导体作为熔体对电路起保护作用的电器。其串联于电路中, 当电路过载或短路时, 大电流使得熔体自身发热而熔断, 从而对电路起到保护作用。熔体是熔断器的核心元件, 其材料性能直接关系到熔断器性能的优劣。随着现代制造业的发展, 熔体材料成为应用最广、用量最大、附加值最高的电工合金之一。

常用的高温熔体材料主要有银基合金和铜基合金。其中, Ag 化学性质稳定, 抗氧化、耐腐蚀、导电导热等性能优越^[1-4], 在使用过程中电阻值不易

发生变化而熔点恒定, 大幅提高了熔断器的可靠性, 是大电流、高可靠性熔断器的关键材料。另外, 与银氧化物(AgCdO、AgSnO₂等)类熔体材料相比, 纯银可避免镉等有害元素对环境的污染, 是满足绿色制造要求的熔体材料^[5-6]。

纯银中常见杂质元素有 Cu、Fe、Bi、Pb、Sb、Se、Te, 而银在空气中熔融时可吸收相当于其自身体积 21 倍的氧, 这些被吸收的氧在熔融银液凝固时放出形成“银雨”, 造成细颗粒银珠的喷溅损失, 且形成银铸锭的高含氧量影响熔体材料的导电稳

定性能。开发高纯银锭熔铸方法^[7-8], 提高纯银产品纯度, 降低纯银熔体材料中的氧含量和杂质元素含量, 是开发高纯银熔体材料的首要环节, 对控制纯银熔体材料电阻率的稳定性和提高熔断器的质量起着至关重要的作用。

1 试验方法

本课题研究中, 不同熔炼方法用来熔炼的原材料纯度(质量分数, 下同)皆为 99.95% 的纯银(即 II 号银)。对原材料银锭分别进行传统熔炼(大气氛围下熔炼)和二次熔炼(一次活性炭脱氧熔炼, 然后进行真空二次除气熔炼), 熔炼设备分别为 50kg 高频感应熔炼炉和 50 kg 真空感应熔炼炉。

使用原子吸收分光光度计检测纯银化学成分, 氮氢氧分析仪检测氧含量, 电镜观察组织及能谱分析。采用 QJ84 型数字直流电桥测量样品米电阻, 通过米电阻公式:

$$R_T = T_0 r / tw \quad (1)$$

式中, R_T 为 T 温度下米电阻值, T_0 为温度系数, r 为电阻率, t 为银带厚度, w 为银带宽度。通过米电阻值可计算对应的电阻率。

2 试验结果与分析

2.1 化学成分

分别采用传统熔炼方法和二次熔炼方法得到的纯银化学成分检测结果如表 1 所示。

表 1 不同熔炼方法得到的纯银化学成分(质量分数)

Tab.1 The pure silver chemical composition (mass fraction) of different melting methods / 10^{-6}

熔炼方法	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Se	Te
传统熔炼	127	36	62	21	39	7	14
二次熔炼	22	14	11	3	26	—	—

从表 1 可以看出, 传统熔炼方法得到纯银为 II 号银(银含量 99.95%); 二次熔炼方法得到银含量 99.99% 的高纯银(即 I 号银)。传统熔炼方法浇注成铸锭便进行下一工序生产; 真空感应熔炼是在负压下进行加热、熔化、精炼和浇注的冶炼方法, 真空熔炼过程与大气环境相隔离, 避免了大气对金属熔液的污染, 引入杂质气体, 如氧等。另外, 在高温和高真空条件下, 银液中的氧和一些杂质元素可被

去除。

2.2 氧含量

分别检测传统熔铸方法和真空熔铸方法生产的 30 组产品的氧含量, 如图 1 所示。

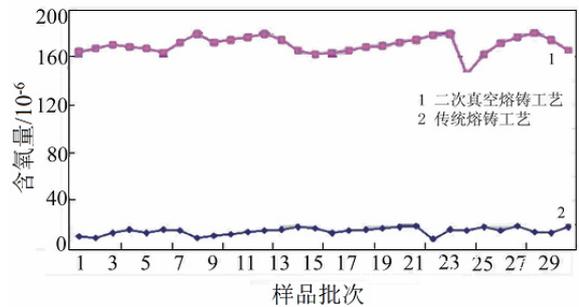


图 1 两种熔炼方法生产产品的含氧量

Fig.1 The oxygen content of products for two kinds of smelting methods produce

由图 1 可知, 传统熔炼方法生产的产品氧含量分布在 $(140 \sim 180) \times 10^{-6}$, 而经过一次活性炭脱氧熔炼, 和二次真空除气熔炼方法生产的产品氧含量降低到 20×10^{-6} 以内。

一次活性炭脱氧熔炼是用石墨坩埚熔炼银, 碳可作为还原剂, 同时, 在熔炼过程中加入粉末状活性炭作为脱氧剂, 粉末状活性炭比表面积大, 与氧接触表面积大, 能充分脱除银熔体中的氧, 氧含量能降低到 $(40 \sim 60) \times 10^{-6}$ 。从理论上分析, 加入活性炭后, 存在下面的化学反应:



CO 和 CO₂ 在银中的溶解度小于氧在银中的溶解度要小, 加入活性炭更加有利于脱氧, 从而达到除气的效果。另外, 浇注银锭的模具也选用三高石墨(三高为高纯度、高强度、高致密)制作, 可在浇注及铸锭凝固过程中除氧。采用“三高”石墨坩埚熔炼、石墨模具浇注, 并加入粉末状活性炭, 保证了熔炼过程的洁净, 可充分脱除银锭的氧, 提高了银锭的纯度^[9-10]。本研究一次活性炭熔炼除氧能力有限, 为最大程度的降低银锭中氧含量, 进行二次真空感应熔炼, 进一步脱除银锭中第一次熔炼残余的氧, 使氧含量降低到 20×10^{-6} 以内。

2.3 米电阻检测及电阻率分析

为验证熔炼方法对纯银产品电阻率的影响, 分别对传统熔铸方法和二次真空熔铸方法生产的 0.16×26 mm 银带电阻率进行检测, 结果如表 2 所列。

表 2 纯银熔体材料电阻率

Tab.2 The resistivity of pure silver melt material

熔炼方法	电阻率(20℃)/(10 ⁻⁸ Ω·m)			
	1	2	3	平均值
传统熔炼	1.643	1.614	1.612	1.623
二次熔炼	1.597	1.602	1.595	1.598

由表 2 可知, 经过二次熔炼熔铸银锭生产的产品电阻率比传统熔铸方法生产的产品电阻率降低

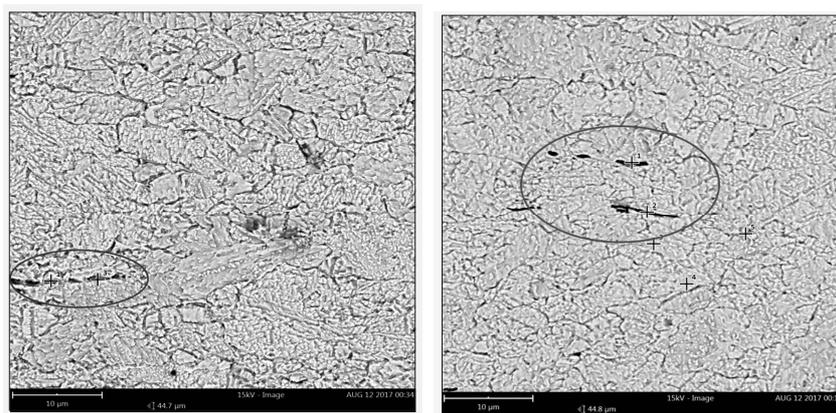


图 2 纯银熔体材料微观组织(SEM)

Fig.2 The microstructure of pure silver melt material (SEM)

由图 2 可知, 在个别晶粒边界处有非银元素聚集, 对这些聚集物进行能谱分析确定为杂质元素(C、O)。金属电子理论认为散射是金属产生电阻的根本原因。更具体地说, 金属的杂质元素是一种点或面缺陷, 可成为电子传输的散射中心, 引入散射并增加电阻, 故杂质含量越高, 散射中心越多, 电阻就越大, 电阻率自然也会增大。对纯银来说, 经过一次活性炭熔炼和二次真空熔铸的银锭, 氧含量显著降低, 其他杂质元素也在真空熔炼过程中被部分去除掉, 减少了纯银组织中的点、面缺陷, 降低了电子散射几率, 最终引起高纯银电阻率降低, 成为熔体材料成形过程中必须考虑的重要问题^[11-13]。通过本研究可知, 通过改变熔炼方法可调控高纯银熔体材料的电阻率。

3 结论

1) 经过一次活性炭熔炼和二次真空炼, 可使银含量 99.95% 的 II 号银变成银含量 99.99% 的高纯银(即 I 号银)。

2) 本研究开发的二次熔炼方法可使产品氧含

了约 1.54%。相较于普通熔炼方法, 二次熔炼方法得到的纯银熔体材料产品中金属及非金属杂质含量均显著降低, 而这些杂质元素或不导电, 或低于银元素导电性, 如此参杂于纯银熔体材料中降低了纯银的导电性, 降低其电阻率。

2.4 纯银熔体材料组织分析

对纯银熔体材料产品的微观组织进行观察, 结果如图 2 所示。

量由(140~180)×10⁻⁶ 降低到 20×10⁻⁶ 以下, 氧含量降低至少 85%。

3) 经过二次熔炼真空熔铸银锭生产的产品电阻率比传统熔铸方法生产的产品电阻率降低了约 1.54%。高纯银电阻率随杂质含量的减少而减小, 可通过改变熔炼方法可调控高纯银熔体材料的电阻率。

参考文献:

- [1] 李仲才, 章应, 徐永红, 等. 贯穿复合银/铜熔体材料的方法与性能研究[J]. 电工材料, 2013(4): 36-38.
- [2] 赵怀志. 银的主要应用领域和发展现状[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 117-127.
- [3] 杨有才, 符世继, 黎玉盛, 等. 银基电工合金的研究现状及发展趋势[J]. 贵金属, 2007, 28(S 1): 71-74.
- [4] 蒋鹤麟, 祁更新, 夏文华, 等. 银合金及银复合材料的技术发展[J]. 贵金属, 2010, 21(3): 56-63.
- [5] 郭自鹏, 董亮, 王豫. 银基金属氧化物电触头材料的发展与现状[J]. 电工材料, 2007(2): 35-40.
- [6] 黄大鹏, 贾成广, 曲选辉. 银基氧化物电触点材料的发展与现状[J]. 电工材料, 2003(4): 41-45.

- [7] 刘丹, 李轶韬, 贺昕, 等. 超高纯银的制备研究[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 37-41.
- [8] 朱勇, 张济祥, 阳岸恒, 等. 高纯银的制备工艺研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(6): 37-41.
- [9] 张冠星, 龙伟民, 潘建军, 等. 氧含量对银基粉状钎料润湿性及钎缝力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2014, 35(3): 81-84.
- [10] 宋友宝, 龙伟民, 马佳, 等. 轧制变形量对高纯银组织和电阻率的影响[J]. 电工材料, 2016(2): 7-9.
- [11] 郭艳红, 龙伟民, 钟素娟, 等. BAg30Cu_xZn_y 钎料成分对钎焊电触头温升值的影响[J]. 焊接, 2017(4): 25-28.
- [12] 樊江磊, 龙伟民, 王星星, 等. 夹杂物对 Ag-Cu-Zn 钎料凝固组织和性能的影响[J]. 焊接学报, 2015, 36(5): 1-4.
- [13] 吴平, 邱宏, 赵云清, 等. 低真空条件下制备的银薄膜的电阻率特性及结构[J]. 物理实验, 2007, 27(3): 3-6.