

表面粗糙度对高纯银带抗腐蚀及电阻率的影响

侯江涛, 孙华为, 刘 洁, 马 佳, 钟素娟
(郑州机械研究所, 郑州 450001)

摘 要: 采用电化学工作站、数字直流电桥、金相显微镜等分析手段对不同表面粗糙度高纯银带抗腐蚀性能及电阻率变化进行了研究。结果表明, 改善纯银表面质量, 减小表面粗糙度, 能增强高纯银抗腐蚀性能, 并增大银带电阻率稳定性。

关键词: 表面粗糙度; 高纯银带; 抗腐蚀性能; 电阻率

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0060-03

Effect of Surface Roughness on Corrosion Resistance and Resistivity of High Purity Silver

HOU Jiangtao, SHUN Huawei, LIU Jie, MA Jia, ZHONG Sujuan
(Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The corrosion resistance and electrical resistivity of silver ribbon with different surface roughness were studied by electrochemical workstation, digital DC bridge and metallographic microscope. The results show that improving the surface quality of silver and reducing the surface roughness can improve the corrosion resistance of silver and increase the stability of silver band resistivity.

Key words: surface roughness; electrical resistivity; corrosion resistance; high purity silver

熔断器广泛应用于高低压配电系统、控制系统以及用电设备中, 作为短路和过电流保护器, 是应用最普遍的保护器件之一。随着现代制造业的高速发展, 电器产品日益向大容量、小体积、差异化方向发展。熔体材料是熔断器的核心元件, 对此提出了更高的要求, 即要求熔体材料品种和规格多样化、形状个性化、尺寸精确化、性能高可靠、在使用过程中电阻低而稳定。如何优化熔体材料的成型性和加工性, 用以提高电导率, 降低电阻率, 节约原材料, 实现节能减耗, 已成为经济发展亟待解决的问题之一^[1-5]。

银具有优良的导热、导电性能, 抗氧化能力强、耐腐蚀性能好、焊接性能优良、强度高、成形性好, 是制造高端熔断器的理想熔体材料。其最终质量性能优劣严重影响熔断器的分断能力。但关于不同表面粗糙度下高纯银抗腐蚀及电阻率研究报道较少, 本文研究了高纯银不同表面粗糙度对银带电阻率的

影响, 以期获得性能稳定高纯银带材料, 为该材料工业化应用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

以纯度(质量分数)99.99%Ag为原材料, 进行真空除氧熔炼, 获得铸锭, 并洁净挤压获得带状型材, 对纯银带进行粗轧、中轧后获得半成品, 然后在精密六辊轧机上使用不同表面质量轧辊分别获得为粗糙度(R_z)为0.2、0.6及0.8 μm 的最终银带样品, 银带厚度为0.15 mm, 宽度26 mm。

1.2 实验方法及仪器

抗腐蚀性能试验使用 RST5000F 电化学工作站来测量动电位极化曲线, 其测量装置基本工作原理为电化学工作站内极化电源通过外部设定, 程序自动调节内部可变电阻, 改变流过电极及辅助电极的

极化电流大小，使工作电极和饱和甘汞电极之间的电位差等于一个额定值并记录电位电流曲线，测试用溶液为 5% NaCl 水溶液。

电阻率检测用ZEISS scope A1 金相显微镜对不同表面质量样品进行宏观形貌观察，然后在20℃实验环境下使用QJ84型数字直流电桥测对样品进行米电阻测量，测试样品为450℃/1 h退火的高纯银带。最后利用电阻率计算公式：

$$\rho=R_T hw/T_0 \tag{1}$$

式中， ρ 为电阻率， R_T 为 T 温度下米电阻值， h 为银

带厚度， w 为银带宽度， T_0 为温度系数)算出各个米电阻对应的电阻率。

2 结果与讨论

2.1 表面粗糙度对高纯银抗腐蚀性能的影响

首先分别对表面粗糙度(R_z)为 0.2、0.6 及 0.8 μm 的 3 种表面粗糙度银带进行形貌观察，得到的表面粗糙度照片如图 1 所示。

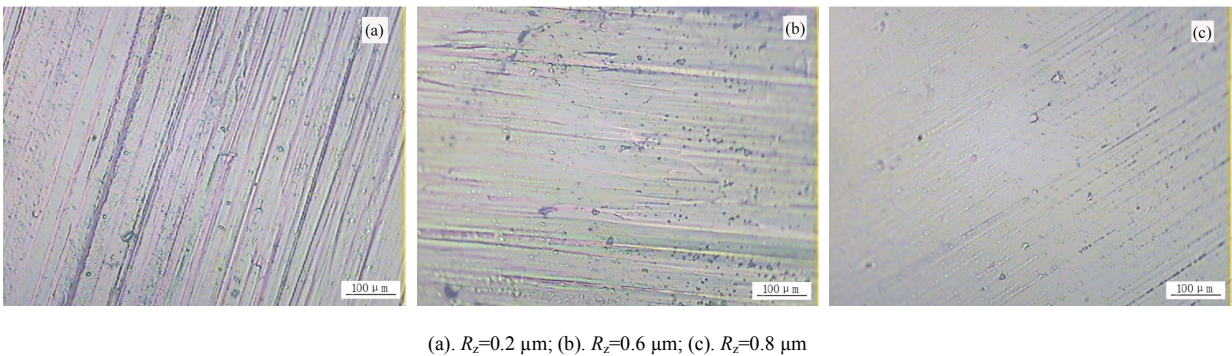


图 1 不同表面质量下高纯银带表面粗糙度照片 Fig.1 Surface roughness of silver ribbon with different surface quality

由图 1(a) R_z 为 0.2 μm 银带照片可见表面沟壑较为明显密集，且大小分布不均匀，间距约为 20 μm 。图 1(b) R_z 为 0.6 μm 的银带随着轧辊表面质量状况提高，高纯银带表面沟壑得到减轻，但仍有部分密集沟壑分布。图 1(c) R_z 为 0.8 μm 的银带照片显示，高纯银带表面沟壑基本消除，沟壑间距增大约为 200 μm 。

采用电化学测试技术测量不同表面粗糙度高纯银带的动电位极化曲线(塔菲尔曲线)。所用样品表面粗糙度分别为 0.2、0.4 和 0.8 μm ，样品的表面尺寸为 1×1 cm。采用标准三电极体系测量动电位极化曲线，其中饱和甘汞电极为参比电极，Pt 电极为辅助电极，纯银带为工作电极。图 2 所示为不同表面粗糙度纯银带在 5% NaCl 溶液中动电位极化曲线，表 1 为对应电化学腐蚀参数。

由图 2 及表 1 可知，电化学腐蚀过程中阳极反应为活化过程控制，随着高纯银带表面粗糙度的增加，高纯银的阳极极化曲线发生了显著变化。高纯银带自腐蚀电位负移，由 R_z 0.2 μm 的-0.1122 V 下移至 R_z 0.8 μm 的-0.1299 V。腐蚀电流密度逐渐增加，说明溶液中离子浓度升高，导电性增强，纯银带腐蚀速率逐渐增大。即表面粗糙度越大的纯银带

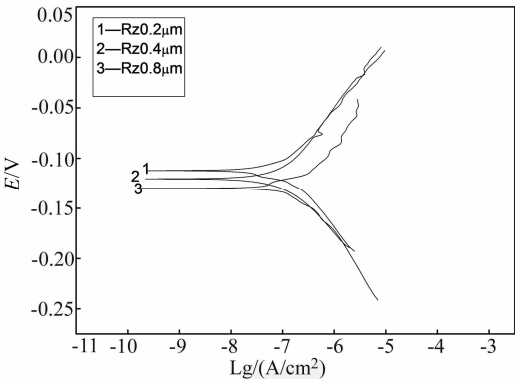


图 2 不同粗糙度纯银带在 5%NaCl 溶液中的极化曲线 Fig.2 Polarization curves of silver ribbon with different roughness in 5% NaCl solution

表 1 不同粗糙度纯银带在 5%NaCl 溶液中的电化学参数 Tab.1 Electrochemical parameters of silver ribbon in 5%NaCl solution with different roughness

粗糙度 (R_z)/ μm	自腐蚀 电位/V	电流密度/ (A/cm^2)	腐蚀速度/ ($\text{V}(\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h})$)
0.2	-0.1122	1.144585×10^{-7}	5.715149×10^{-3}
0.4	-0.1204	1.67661×10^{-7}	6.741547×10^{-3}
0.8	-0.1299	3.105351×10^{-7}	1.248643×10^{-2}

在溶液中的腐蚀敏感性越强, 腐蚀速率越大。经不同条件轧制后, 表面粗糙度不同。纯银带粗糙度大, 表面光洁度低、比表面积增大、表面缺陷及杂质增加, 纯银带在环境中的腐蚀倾向性升高, 腐蚀速率变大, 纯银带越容易被腐蚀。因此, 改变纯银带制造过程, 提高表面光洁度, 可提高其耐腐蚀性能。

2.2 表面粗糙度对高纯银电阻率的影响

同时对 R_z 为 0.2、0.4 及 0.8 μm 的 3 种不同表面粗糙度银带进行电阻测量, 结果如图 3 所示。

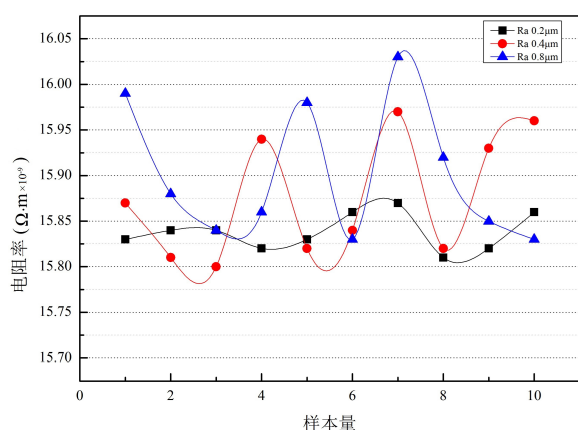


图 3 不同表面状况下高纯银带电阻率分布

Fig.3 Charged resistivity distribution of high purity silver in different surface conditions

由图 3 可见, R_z 为 0.2 μm 的高纯银带, 其 10 个测量样品电阻率分布在 $(15.82 \sim 15.87) \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 之间, 电阻率分布极差为 $0.05 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 。表面粗糙度 R_z 为 0.6 μm 高纯银带, 其 10 个测量样品电阻率分布在 $(15.8 \sim 15.97) \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 之间, 电阻率分布极差为 $0.17 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 。 R_z 为 0.8 μm 高纯银带, 10 个测量样品电阻率分布在 $(15.83 \sim 16.03) \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 之间, 电阻率分布极差为 $0.2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 。由图 3 可知随着高纯银带表面质量的提高, 其电阻率极差减小, 带材阻值趋于稳定, 且高纯银带电阻率降低。

金属电子理论认为, 散射是金属产生电阻的根本原因。金属晶界中存在大量的空位、位错等缺陷, 可成为电子传输的散射中心, 引入散射并增加电阻。故位错越多, 散射中心越多, 电阻就越大, 其稳定性越低。对高纯银带来说, 对其进行轧制加工, 本质上是一个影响因素众多, 强非线性, 强热力耦合的过程。冷加工过程不断细化晶粒, 增加了晶界,

并且轧制加工粗糙度增大会导致银晶体点阵发生晶格畸变现象更为明显。这些因素都会增加电子散射的几率, 从而最终引起高纯银电阻率增加, 电阻不稳定^[6-7]。而电阻率是高纯银带熔体材料的关键技术指标之一, 控制高纯银熔体材料产品电阻率, 成为熔体材料加工过程中必须考虑的重要问题。可通过调整高纯银带表面质量来调控高纯银熔体材料的电阻率。

综上所述, 随着高纯银带表面质量的提高, 整体电阻率降低, 电阻率波动变小, 产品质量更加稳定。因为产品表面粗糙度较, 测量时减小了接触电阻和测量误差, 其电阻值更接近稳定值。

3 结论

1) 随着高纯银带材表面粗糙度增加, 其电化学腐蚀过程中, 自腐蚀电位变小及腐蚀速度变大, 腐蚀敏感性增加。改善提高高纯银表面光洁度, 可提高其耐腐蚀性能。

2) 表面粗糙度 R_z 为 0.8 μm 的高纯银带其电阻率分布极差为 $0.2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$, R_z 为 0.4 μm 的高纯银带其电阻率分布极差为 $0.17 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$, R_z 为 0.2 μm 高纯银带其电阻率分布极差为 $0.05 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 。可通过提高高纯银表面质量, 增加其带材电阻率稳定性。

参考文献:

- [1] 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.
- [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(S1): 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] 朱晓光, 刘书芹, 万小勇, 等. 超高纯银静态再结晶组织演变规律的研究[J]. 材料导报 B, 2014, 28(3): 97-100.
- [6] 董亨义, 万小勇, 罗俊锋, 等. 高纯 Ag 变形及退火后的显微组织[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(1): 80-83.
- [7] 曹德华. 纯银板带轧制厚度精度控制工艺分析[J]. 现代冶金, 2011, 39(6): 37-39.