熔断器用银带变色初步分析

张冠星,薛行雁,孙华为,郭艳红,张 雷,钟素娟 (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:纯银熔体材料极易变色,采用扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD) 等手段对银带变色状况和变色的机理进行了初步分析。结果表明,大气条件下退火会在银带表面形 成一层白雾,其主要为 Ag₂O;晶界处生成的一些不连续的黑色点状相,其主要成分为 Ag、C 和 O; 银带在大气条件长时间放置时,其表面将失去金属光泽,变成灰色,局部地区有黑斑散布,且斑点 的分布离散,无明显的生长特点;银带加工过程中极易在其表面残留的 C、Cu、Fe、Na、Mg 等元 素并非引起银币变色的主要因素;银带易与空气中的硫化氢、二氧化硫等发生反应,对银带产生腐 蚀,致使银带变色,其腐蚀产物主要有 Ag₂S、Ag₂SO₃、Ag₂O。 关键词:金属材料;银带;变色原因;环境 中图分类号:TG172 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2017)S1-0045-05

Research on Tarnishing Reason of Silver Strip Used for Fuse Ware

ZHANG Guanxing, XUE Hangyan, SUN Huawei, GUO Yanhong, ZHANG Lei, ZHONG Sujuan (State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The tarnishing mechanism of silver strip was studied by SEM, XPS, XRD. The results showed that a layer of white mist was formed on the surface of silver band during the condition of atmospheric annealing, which was mainly Ag_2O . At the same time, some discontinuous black dots can be observed at the grain boundary. The main components are Ag, C and O. The surface of silver strip placed for a long time in air conditions will lose metallic luster to becomes gray, and had dark scattered spots which have no obvious growth characteristics in partial areas. The elements of C, Cu, Fe, Na, Mg are easily stayed in the surface of the silver strip during the machining process, while these residual elements are not the main factors causing silver strip tarnishing. The main reason of tarnishing was silver strip reacting with hydrogen sulfide, sulfur dioxide in the air, and the corrosion products mainly include Ag_2S , Ag_2SO_3 , Ag_2O . **Key words:** metal materials; silver strip; tarnishing reason; environment

近年来我国高压输变电、核电、家用电器、汽 车和房地产等产业的发展迅速,对电工材料的需求 持续强劲。电工材料是指用于电气设备,如熔断器、 控制器等装置的金属材料及其制品。电工材料的性 能及可靠性直接决定着相关电工、电气装备和电子 产品的质量和可靠性。 熔断器作为应用最普遍的保护器件之一,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,图1为典型高低压用熔 断器产品图。

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,对熔断器心脏

收稿日期: 2017-08-14

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2015DFA50470)。

第一作者:张冠星,女,博士,工程师,研究方向:新型钎焊材料及其先进制造技术的研究工作。E-mail: zgx_1983102@163.com



图 1 典型高低压熔断器 Fig.1 Typical high and low voltage fuse ware

熔体材料提出了更高的要求,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等特点。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之一。但是,由于银在 大气环境中极易变色,使电阻增加,电能损耗大, 电子设备的稳定性、可靠性下降,甚至发生严重事 故。因此研究其变色机理并开发相应的控制工艺是 亟待解决的问题。时至今日,银制品的色斑和变色 原因仍然未能得到清晰的解释,其变色的机理一直 在探索中^[1-11]。本文结合生产实际情况,对银带变 色进行了初步分析,研究结果可为开发相应的防变 色控制工艺提供可靠的依据。

1 实验方法

试验用银带采用真空熔炼、浇注、等温挤压、 粗轧、精轧等工序制备而成,将制备的银带进行不 同的工艺处理,具体试验条件如表1所示。

采用金相显微镜(蔡司 Axio ScopeA1 型)和扫描 电子显微镜(飞利浦 Quanta-2000 型 SEM)对银带进

表1 试验用试样

Tab.1 Sample for testing

	6
No.	试验条件
1#	精轧后真空退火
$2^{\#}$	精轧后大气中退火
3#	精轧后真空密封 6 个月
4#	精轧后自然裸露 6 个月

行表面形貌观察和微区成分分析。采用电子显微探 针(EMPA)对样品表面微小区域内的元素种类及其 含量进行分析, EMPA 分析参数为 Acc.=15 kV, Beam size=100 µm, B.C.=0.1792 µA, S.C.=0.1043 µA。采用 X 射线衍射仪(XRD)对表腐蚀产物进行物 相分析,使用 Cu-K_α射线,设备工作电压、电流及 扫描速度分别为 40 kV、40 mA 和 2°/min,试样的 检测角度(2 θ)范围为 0~90℃。利用 X 射线光电子能 谱分析仪(Thermo Fisher Scientific 公司 K-Alpha 1063 型 XPS)对表面元素的存在形式进行研究,设 备工作电压、电流及功率分别为 12000 V、60 mA 和 72 W;采用 180°双聚集半球分析器其拥有 128 通道检测器,光斑直径 400 µm,真空度 10⁻⁹ mBar; 分辨率 0.5 eV,检测角度范围为 0~90℃。

2 结果与讨论

2.1 不同退火工艺对银带表面的影响

图 2 分别为精轧后的银带真空和大气条件下采 用相同的退火温度和时间处理的银带微观形貌。结 果显示大气条件下处理的 2[#]银带表面形成一层白 雾,失去原有的金属光泽,在其内部晶界处形成不 连续的黑色网点状的组织。



(a). 1[#]; (b). 2[#]; (c). 2[#]局部放大(Partial enlarged view of 2[#])

图 2 样品 1[#]和 2[#]表面微观组织 Fig.2 Microstructure of sample 1[#] and 2[#]

银的化学稳定性仅次于金和铂族元素,其标准 电极电位为+0.7991 V,比空气中的氧的标准电极电 位+1.229 V 负。当有氧气存在时,银在热力学上不 稳定,通常被氧化为 Ag⁺,生成白色的 Ag₂O。虽然 生成的这种物质均导电,但其电阻与纯银相比还是 较大,影响其电气性能。从图 2(c)中 2[#]试样的高倍 微观组织亦可以看出,具有不同晶粒取向银带由于 其表面形成了一层银氧化物,使晶粒呈现出不同的 颜色。同时亦可以观察到晶界处生成的一些黑色点 状相,经分析其主要成分为 Ag、C 和 O。碳主要是 在加工过程中轧机轧制油引入的,而氧则主要是退 火过程中,在缺陷较多的晶界出产生富集,形成新 的复杂的夹杂物。

2.2 不同存储条件对银带表面的影响

将存储在不同条件下的银带放置 6 个月后,发现真空存储的 3[#]试样表面不变色,仍保持最初的金属光泽,而在大气中的 4[#]已变成灰色,局部地区有黑斑散布,且斑点的分布离散,无明显的生长特点。经扫描电镜发现(如图 3 所示),银带表面有许多小蚀孔,在晶界和表面有划痕的区域密集分布。其中划痕区域凸凹不平、说明此处应力较为集中。为研究出现此种现象的原因,采用 EMPA 对 4[#]银带进行 微区能谱分析,其元素检测结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出表面检测到杂质元素有 C、 O、S、Cu、Fe、Na 和 Mg 元素,银带表面的主要 成分是 Ag、C、S 和 O 元素,总量达到 98.8%(原子 百分比, *x*_B)。在未变色 3[#]银币表面也检测到 Cu、 Fe、Na 和 Mg 等金属元素。因此,上述 Cu、Fe、 Na 和 Mg 等元素并非引起银币变色的主要因素, Cu、Fe、Na 和 Mg 在表面含量较少,推测可能是在 生产过程中带入的。

图 3 中变色区域 A 和 B 点的能谱分析结果表 3 所示。从中可以看出黑色物相组成主要为 C、O、S 的富集, Ag 含量偏低, 这可能是造成其表面变色的主要原因。



Fig.3 Microstructure of discolored sample 4[#]

表 2 4[#]银带表面 EMPA 元素分析结果

Tab.2 Composition of the elements on the surface of 4[#] silver strip

Element	Wavelength/(0.1 nm)	x _B /%	$\omega_{ m B}/\%$
Ag	4.1544	71.315	94.502
С	44.7	16.163	2.385
О	28.62	10.584	2.080
S	5.3271	0.698	0.275
Cu	1.5406	0.550	0.429
Fe	1.9860	0.326	0.224
Na	11.9101	0.21	0.059
Mg	9.8900	0.154	0.046
合计		100	100

表3图2中A和B点能谱分析(质量分数)

Tab.3 Energy spectrum analysis (mass fraction) of point A and B in Fig.2

U		
Flamont	a	0 _B /%
Element	A 点	B 点
Ag	91.71	94.43
Ο	6.57	3.53
С	0.82	0.77
S	0.89	1.27

为了进一步确认所生产的物相的种类,对4[#]样 品表面进行了 XPS 分析,结果如图 4 和表 4 所示。



图 4 银带表面 XPS 分析

Fig.4 XPS spectra of silver strip

表4 银带表面 XPS 定量分析结果

Tab. 4 XPS quantitative analysis of the silver strip

Elements	BE/eV	x _B /%	$\omega_{ m B}/\%$
Ag 3d5/2	367.3	12.68	53.63
C 1s	284.5	57.94	29.11
O 1s	532.3	26.09	14.37
S 2p3/2	161.0	2.68	2.91

表 4 所得银带表面 XPS 元素定量分析结果表明,其表面原子数比 S:Ag=1:4.7,S 的含量远高于基体银中的含量。银带表面除 Ag 外,主要是 O、C 和 S 元素(在 XPS 检测中,C 元素在任何金属表面都大量存在,可不予考虑)。

由于银的单质和化合物的 XPS 峰值区别很小, 如,Ag(0): 367.8~368.3 eV,Ag₂S: 368.0 eV,AgO: 367.4~368.1 eV,Ag₂O: 367.7~368.4 eV,Ag₂CO₃: 367.8 eV,Ag₂SO₄: 367.8 eV,采用 XPS 难于判断 银的化合物化学状态。而 S 在 XPS 中,硫化物的 S2p3/2 特征峰范围为 161.3~162.0 eV,亚硫酸盐的 S2p3/2 特征峰范围为 165.6 eV (Na₂SO₃)~169.1 eV (CaSO₃),硫酸盐的 S2p3/2 特征峰范围为 168.6 eV (Ag₂SO₄)~169.3 eV (Cu₂SO₄)。硫化物与硫酸盐和亚 硫酸盐有较高的区分度,S2p 能谱示于图 5。图 5 中在 160.5 eV 处出现硫化物的 S2p3/2 特征峰。变色部分 元素主要以硫化物的形式存在。而银作为阳离子构 成化合物,S与 Ag 的原子个数比为 1:4.7,因此表 面的产物主要是 Ag₂S,可能还存在少量 Ag₂SO₃等。





银带退火后的 XRD 分析结果示于图 6, 其表面 物相主要由 Ag₂S、Ag₂SO₃ 和 Ag₂S 等组成。这与 XPS 和 EMPA 分析结果一致。



Fig.6 XRD patterns of silver strip surface

3 结论

1) 采用大气条件下退火会在银带表面形成一 层白雾,其主要为 Ag₂O 和 AgO,虽然生成的这两 种物质均导电,但其电阻与纯银相比还是较大,影 响其电气性能;同时在晶界处生成的一些黑色点状 相,经分析其主要成分为 Ag、C 和 O。

2) 银带在加工过程中极易在其表明残留 C、 Cu、Fe、Na、Mg 等元素,这些元素并非引起银币 变色的主要因素。

3) 银带在大气环境中存储时,易与空气中的硫 化氢、二氧化硫等发生反应,对银带产生腐蚀,致 使银带变色,其腐蚀产物主要有 Ag₂S、Ag₂SO₃、 Ag₂O。

参考文献:

 罗曦芸,吴来明.陈列银币变色原因初步分析[J]. 文物 保护与考古科学,2006,18(2):14-18. LUO X Y, WU L M. A preliminary analysis of the discoloration of silver coins in museum exhibitions[J]. Science of conservation and archaeology, 2006, 18(2):

- [2] 梁成浩,杨长江,黄乃宝,等.银币变色机理研究进展
 [J] 中国腐蚀与防护学报,2011,31(3):165-171.
 LIANG C H, YANG C G, HUANG N B, et al. Progress of tarnish mechanism for silver coin[J]. Journal of Chinese for corrosion and protection, 2011, 31(3): 165-171.
- [3] 祝鸿范. 银器处理的一种新方法[J] 文物保护与考古科 学, 1990, 2(2): 7-11.
 ZHU H F. A new treatment of silverware[J]. Science of conservation and archaeology, 1990, 2(2): 7-11.
- [4] CHEN Y, YUN D H, LONG W M, et al. Influence of sulphur on the microstructure and properties of Ag-Cu-Zn brazing filler metal[J]. Materials science and technology, 2013, 29(10): 1267-1271.
- [5] 张冠星,龙伟民,鲍丽,等. 硫对银钎料及钎焊性能的 影响[J]. 焊接学报, 2013, 34(1): 77-80.
 ZHANG G X, LONG W M, BAO L, et al. Effect of sulphur on silver fill metal and brazing properties[J]. Transaction of the China welding institution, 2013, 34(1): 77-80.
- [6] 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.

ZHANG G X, LONG W M, PAN J J, et al. Effect of oxygen content on wettability and mechanical property of brazing seam for silver based powdered brazing filler metal[J]. Transaction of the China welding institution, 2014, 35(3): 81-84.

- [7] 张勃,黄敏华,陆屹,等.银币表面缺陷分析及表面保 护工艺研究[J].材料保护,2002,35(10):47-50.
 ZHANG BO, HUANG M H, LU Y, et al. Surface defects analysis and anti-tarnish technology for silver coins[J]. Materials protection, 2002, 35(10):47-50.
- [8] 王一建,黄本元,王余高,等.金属大气腐蚀与暂时性保护[M].北京:化学工业出版社,2007.
 WANG Y J, HUANG B Y, WANG Y G, et al. Metal atmospheric corrosion and its temporary protection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [9] INGO G M, BALBI S, CARO T D, et al. Microchemical investigation of Greek and corrosion mechanisms[J]. Appl phys A, 2006, 83(4): 623-629.
- [10] KIM H. Corrosion process of silver in environments containing 0.1 ppm H₂S and 1.2 ppm NO₂[J]. Mater corros, 2003, 54(4): 243-251.
- [11] FANG J L, YU Y H. XPS and AES study on the tarnishing mechanism of silver-electroplated deposit mechanism of tarnishing caused by exposure to light and NaSS treatment[J]. J Chem Ind Eng, 1985, 36(2): 171-179.

14-18.