

银镀层抗腐蚀变色的测定方法

张宝根¹, 文小和², 东树景³

(1. 西安中大科技有限公司, 陕西 西安 710048; 2. 信息产业部邮电第四研究所, 陕西 西安 710061;
3. 天水长城开关厂, 甘肃 天水 741018)

Test Method for Resisting Discoloration of Silver-faced Layer

ZHANG Bao-gen¹, WEN Xiao-he², DONG Shu-jing³

(1. Zhongda Scientific and Technical Co., Ltd., Xi'an 710048, China; 2. No.4 Postal Institute of Information-industrial Ministry, Xi'an 710061, China; 3. Changcheng Switchgear Plant, Tianshui 741018, China)

摘要: 对银镀层抗腐蚀变色的测定方法做了分析和试验比较,为银镀层抗腐蚀变色的处理工艺、质量判定及相关标准的修订提供了准确可靠、操作性较强的测定方法。

关键词: 银镀层; 抗腐蚀变色; 测定方法

中图分类号: TQ153; TG178 **文献标识码:** A

Abstract: This article introduces the test methods for resisting discoloration of silver-faced layer. It is significant for providing criteria for the processing technique, quality control and related standard revision.

Key words: silver-faced layer; resisting discoloration; test method

1 前言

银及其合金镀层的附着力强、电阻率低。在所有的金属中,银有着较好的导电性和导热性^[1],因此得到广泛应用,尤其是电工产品的电接触表面^[2]。但银镀层的致命缺点是易腐蚀变色。银镀层广泛用于电子、通讯、电工和金属饰品等行业,作为导电以及装饰性防护镀层,由于环境的影响,使得银镀层在生产、存放、周转、装机以及运行过程中,会发生不同程度的腐蚀变色。如银镀层对大气中的微量有害介质 H₂S 极其敏感并发生腐蚀变色,生成物为 β-Ag₂S,呈暗黑色不导电且蔓延很快;又如银镀层受大气中所存在的其它有害气体作用,如与 SO₂ 生成白色 Ag₂SO₄ 也不导电,温度和湿度增加,反应加快,使腐蚀膜层加厚;银镀层还具有很高的化学活性,尤其是光照情况下,易与外界腐蚀性介质反应,而引起腐蚀变色,光是一种加速源,它能促进金属银离子化,从而加速腐蚀介质与银反应产生腐蚀变色,丧失了镀银作为导电及装饰性防护镀层的效果。

银镀层抗腐蚀变色测定试验方法问题已引起广泛关注。为此制订了许多标准,如 IEC120,GB2423-1981《电子电工产品环境试验方法》等,但试验方法的可操作性却难以令人满意。

目前,国内对银镀层抗腐蚀变色测定试验方法非常多,大体可分为4类:

(1)用含 S²⁻离子有机或无机盐,如 Na₂S₉H₂O, (NH₄)₂S 等,在 0.1%~5%浓度下的腐蚀介质溶液中对银镀层浸渍或点滴来进行抗腐蚀变色测定。

(2)在浓度为 (3~10) × 10⁻⁶ 的 H₂S 中对银镀层进行抗腐蚀变色测定。

(3)在恶劣环境中,如在电镀车间或锅炉排烟烟囱附近的日光照射下进行抗腐蚀变色测定。

(4)在紫外线照射下暴露于大气中进行抗腐蚀变色测定。

2 银镀层抗腐蚀变色测定试验方法和试验结果与讨论

2.1 试验样品

用基体材料为 H₆₂ 黄铜板,尺寸为 40 mm × 30 mm × 2 mm,经脱脂,酸洗后氰化镀银 1 h 烘干。

2.2 后处理方法

试验样品后处理方法:①未后处理(A);②化学钝化处理(B);③电化学钝化(即电解钝化)处理(C);④电泳沉积处理(D);⑤无机盐防变色剂处理(E);⑥水溶性防变色剂处理(F);⑦水溶性润滑保护剂处理(G₁用 LP-98S 处理,G₂用 LP-99S 处理);溶剂型润滑保护剂处理(H₁用 SP-89S 处理,H₂用 SP-2002S 处理)。

2.3 腐蚀变色确定标准

腐蚀变色确定标准:按 5 级评价:a:不变色;

b:微黄色、微灰暗色或出现第1个变色黑点(直径<1 mm);c:轻度变黄色、灰暗色并有褐色和其它彩色膜或出现几个变色黑点;d:黄色加深、灰暗色加深,且褐色也加深,其它彩色膜加重,或出现变色黑点扩散严重且面积较大;e:黄色、灰暗黑色很深,而且褐色变为黑褐色,其它彩色膜很重、出现变色扩散很严重,并且面积很大或全部变成黑色。

2.4 测定试验方法

2.4.1 在0.1%~5%浓度的Na₂S溶液中浸渍试验

(1)在0.1%浓度的Na₂S溶液中浸渍试验

在10 L玻璃水槽中盛放浓度0.1%的Na₂S溶液

5 L,试验温度为10~15℃,试样用紫铜丝系起,浸入溶液未悬挂,而与水槽有大面积接触,试验结果见表1。

(2)在1%浓度的Na₂S溶液中浸渍试验

在10 L玻璃水槽中盛放浓度1%的Na₂S溶液5 L,试验温度为25~30℃,试样用棉线系起悬挂并浸入溶液,在水槽中试样高度不等,试验结果见表1。

(3)在5%浓度的Na₂S溶液中浸渍试验

在500 mL的烧杯中盛放浓度5%的Na₂S溶液400 mL,试验温度为25~30℃,试样用吸湿率很低的绝缘线系起,并且每片分别悬挂浸入溶液,试样保持同等高度,Na₂S溶液一次性配制够,试验结果见表1。

表1 浸渍试验的结果

t/s	0.1%的Na ₂ S溶液										1%的Na ₂ S溶液										5%的Na ₂ S溶液									
	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂
10 s	e	c	a	a	a	a	a	a	a	a	e	c	a	a	a	a	a	a	a	a	e	d	a	a	a	a	a	a	a	a
20 s	-	e	b	a	a	a	a	a	a	-	e	c	b	a	a	a	a	a	a	-	e	c	c	a	a	a	a	a	a	a
60 s	-	-	d	c	a	a	a	a	a	-	-	c	c	a	a	a	a	a	a	-	-	d	d	a	a	a	a	a	a	a
5 min	-	-	e	d	a	a	a	a	a	-	-	e	e	a	a	a	a	a	a	-	-	e	e	a	a	a	a	a	a	a
0.5 h	-	-	-	d	a	a	a	a	a	-	-	-	-	-	a	a	a	a	a	-	-	-	-	-	b	a	a	a	a	a
1 h	-	-	-	d	a	a	a	a	a	-	-	-	-	-	b	a	a	a	a	-	-	-	-	-	c	b	a	a	a	a
2 h	-	-	-	d	b	a	a	a	a	-	-	-	-	-	b	a	a	a	a	-	-	-	-	-	c	c	a	a	a	a
4 h	-	-	-	e	c	b	a	a	a	-	-	-	-	-	c	a	a	a	a	-	-	-	-	-	d	d	a	a	a	a
6 h	-	-	-	-	d	d	a	a	a	-	-	-	-	-	e	d	a	a	a	-	-	-	-	-	e	d	a	a	a	a
12 h	-	-	-	-	e	e	a	a	a	-	-	-	-	-	-	e	a	a	a	-	-	-	-	-	-	e	a	a	a	a
24 h	-	-	-	-	-	-	a	a	a	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	a
48 h	-	-	-	-	-	-	a	a	a	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	a
120 h	-	-	-	-	-	-	-	b	a	-	-	-	-	-	-	-	b	a	b	-	-	-	-	-	-	-	c	b	b	b
240 h	-	-	-	-	-	-	-	e	d	b	-	-	-	-	-	-	d	c	c	b	-	-	-	-	-	-	d	d	c	c

注:表中a,b,c,d,e分别对应于2.3节中的变色确定标准,下同。

(4)试验结果与讨论

在试验温度一定时,银镀层浸渍<1%的Na₂S溶液浓度太小,使用SP-89S,SP-2002S后处理的银镀层腐蚀变色缓慢,均大于120 h;大于1%尤其是大于2.5%的Na₂S溶液浓度太大,致使化学钝化、电解钝化、电泳沉积处理银镀层腐蚀变色偏快(均小于300 s)难辨优劣。试验温度对银镀层腐蚀变色影响也较大,随温度升高,腐蚀变色加剧。考虑夏季环境温度因素,试验温度应为25~30℃。

银镀层在Na₂S溶液浸渍试验时,必须考虑以下问题:①试样不悬挂导致与水槽有大面积接触,接触部分腐蚀变色较少,试验产生误差。②把试样用紫铜丝系起悬挂,紫铜丝腐蚀太快且腐蚀物疏松易脱落到溶液中,或落到试样上,干扰试验观察并加速试样腐蚀变色。③试样悬挂时不等高,易受浓差极化影响,使得高低不等的试样腐蚀差异较大。④若试样用棉线系起悬挂,棉线吸湿率很高,同时悬挂棉线的支架也吸湿变成导体,使得先腐蚀的与后腐蚀的试样产生电位差,并产生微电池现象(如抗腐蚀能力较强的试样,当某个试样出现1个或几个腐蚀点时,腐蚀停止并长时

间保持腐蚀点数不增加,促使另一个试样出现腐蚀点,并继续腐蚀到一定时间时,腐蚀也停止,而先腐蚀的试样又从新开始加速腐蚀到一定时间又腐蚀停止,后腐蚀的试样再次开始加速腐蚀的周期性腐蚀转换的反常现象),因此干扰试验。⑤不同试样悬挂在同一水槽中,即使不用金属作支架,也有微电池现象产生,原因在于塑料支架吸湿后会变成导体。

综上所述,在含S²⁻的有机或无机盐溶液中,银镀层抗腐蚀变色测定试验表明:宜选用浓度1%的溶液浸渍或点滴做试验,试验温度应为25~30℃,还应考虑各种其它影响因素,以避免操作性误差,如试样用吸湿率很低的绝缘线系起,每个试样分别悬挂浸入盛腐蚀介质溶液的单独容器中,且保持等高度,溶液应一次性配制。

2.4.2 在H₂S中的试验

试验装置:①恒温箱;②温度计;③口径为240 mm的干燥器;④H₂S浓度测定器;⑤电气性能测试仪器(如毫伏法也称低电平法接触电阻测试仪^[3],耐压测试仪等);见图1。试验时H₂S浓度为(3±1)×10⁻⁶;常温或40±2℃;高湿。

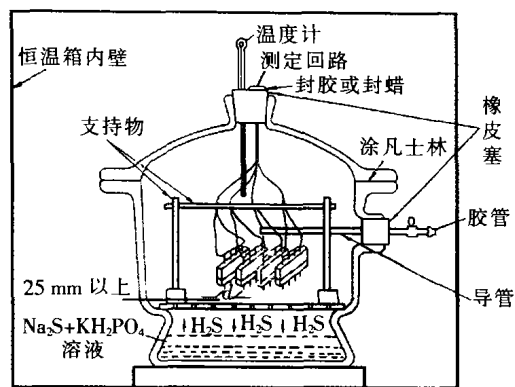


图1 H₂S 试验装置图

制备 H₂S: ①用 300 mL 去离子水在 40 °C 温度下使 120 g Na₂S₉H₂O (分析纯) 完全溶解。②用 200 mL 去离子水在 40 °C 温度下使 14 g KH₂PO₄ (分析纯) 完全溶解。③在密封玻璃干燥器之前混合①, ②, 并迅速倒入干燥器, 注意不得使混合液与试样有任何接触。

试验操作: ①用耐高温和吸湿率低的绝缘电线按测试要求接线。②用耐高温和吸湿率低的绝缘材料(如丙烯酸类树脂)作试样支撑架。③试样固定在支撑架上, 相互间距应大于 25 mm, 并保持等高, 固定试样捆绑线也应该用耐高温和吸湿率低的绝缘线。④支撑架及其上的试样放入口径为 240 mm 的干燥器中。⑤加入制备的 H₂S。⑥密封干燥器。

测定时间: 在 H₂S 中对电气性能的测定时间见表 2; 抗腐蚀变色测定试验观察时间见表 3。

表 2 在 H₂S 中电气性能测定时间 h

测定时间	误差	测定时间	误差	测定时间	误差
0		96	±4	1 000	+48/-0
8	±2	240	±8	2 000	+72/-0
24	±4	500	+24/-0		
48	±4	700	+24/-0		

表 3 H₂S 中抗变色能力测定观察时间 h

测定时间	误差	测定时间	误差	测定时间	误差
0.0		16	±1.0	84	±2
0.5	±0.1	24	±1.0	96	+4/-0
1.0	±0.1	32	±1.0	120	+4/-0
2.0	±0.5	48	±2.0	168	+8/-0
4.0	±0.5	60	±2.0	216	+8/-0
8.0	±0.5	72	±2.0	240	+16/-0

(1)在 H₂S 中, 浓度 (3±1)×10⁻⁶, 10~15 °C, 高湿条件下, 试验结果见表 4。

(2)在 H₂S 中, 浓度 (3±1)×10⁻⁶, 温度为 40±2 °C, 高湿条件下, 试验结果见表 4。

在 H₂S 中做试验, 浓度 (3±1)×10⁻⁶, 温度为 10~15 °C 偏低, 试验时间较长; 当试验温度为 40±2 °C 时, 试验时间缩短, 上述试验均能使腐蚀膜层致密、坚实、不易剥落, 与自然界暴露搁置或存放接近, 可反映真实的腐蚀变色情况, 优于在 Na₂S 溶液中浸渍试验。

表 4 在浓度 (3±1)×10⁻⁶ 的 H₂S 中常温和 40±2 °C 的下试验结果

t/h	10~15 °C												40±2 °C											
	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂				
0.5	e	d	c	b	a	a	a	a	a	a	e	e	d	c	a	a	a	a	a	a				
1	-	e	d	b	a	a	a	a	a	a	-	-	e	d	a	a	a	a	a	a				
2	-	-	e	d	a	a	a	a	a	a	-	-	-	e	b	a	a	a	a	a				
4	-	-	-	e	a	a	a	a	a	a	-	-	-	-	c	a	a	a	a	a				
8	-	-	-	-	a	a	a	a	a	a	-	-	-	-	d	b	a	a	a	a				
16	-	-	-	-	a	b	a	a	a	a	-	-	-	-	e	c	a	a	a	a				
24	-	-	-	-	d	c	a	a	a	a	-	-	-	-	-	e	a	a	a	a				
48	-	-	-	-	e	e	a	a	a	a	-	-	-	-	-	-	a	a	a	a				
96	-	-	-	-	-	a	a	a	a	a	-	-	-	-	-	-	b	b	b	b				
120	-	-	-	-	-	a	a	a	a	a	-	-	-	-	-	-	c	c	b	b				
240	-	-	-	-	-	c	c	a	a	a	-	-	-	-	-	-	e	d	c	c				

如果温度过高, 在干燥器中雾气及凝露现象较重, 会使试验观察比较困难。值得注意的是, 用 SP-89S 和 SP-2002S 处理过的银镀层试验结束后, 若未出现腐蚀点, 银镀层表面长满了无色透明针须状且紧密有序的生成物 (须长约 1~3 mm), 擦拭时易掉落且消失, 经过分析是由于 H₂S 腐蚀介质在银表面产生微弱的腐蚀电流, 当银镀层抗腐蚀能力较强时, 阻隔了微弱的腐蚀电流通过并到达银镀层, 这时微弱的腐蚀电流必然产生电场, 在电场力的作用下会有须状物生成, 随着时间增长, 针须状物不断长长, 而针须状物其实是 H₂S 的升华结晶体。反复试验表明: 只要银镀层有一个腐蚀变色黑点, 针须状物就不会产生。

用 GB2423-1981 《电子电工产品环境试验方法》进行试验: H₂S 浓度 (10±1)×10⁻⁶, 试验温度为 25±1 °C, 既无专用设备, 又无 H₂S 浓度测定仪器, 使试验难以操作, 即使做试验也无法保证良好的再现性或重现性。此外 H₂S 浓度过大, 腐蚀膜层非常疏松而容易剥落, 例如, 在观察时, 转动干燥器后银镀层的腐蚀膜脱落而露出基体或新的镀银层, 则不能反映真实的腐蚀变色情况。

2.5 在电镀车间日光照射下的试验

在电镀车间的恶劣环境中, 试验温度为 15~25 °C, 日光能曝晒到所有试样, 试验结果见表 5。

银镀层在恶劣环境中, 如在电镀车间或锅炉排烟烟囱附近的日光照射下进行抗腐蚀变色测定试

表 5 在电镀车间日光照射下的试验结果

t/d	BAT	MBT	PMAT	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂
1	a	b	a	b	b	a	a	a	a	a	a	a	a
3	b	c	a	c	c	a	b	a	a	a	a	a	a
5	c	c	b	c	c	c	d	b	b	a	a	a	a
7	d	c	d	d	d	c	d	b	b	a	a	a	a
15	e	d	d	e	e	d	e	d	c	a	a	a	a
21	-	e	e	-	-	e	-	d	d	a	a	a	a
30	-	-	-	-	-	-	-	e	e	b	b	a	a
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	b	c	b	b
90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	e	d	c	b

注: BAT 为苯并三氮唑, MBT 为 2-巯基苯并噻唑, PMAT 为巯基苯基噻唑。下同。

验,受环境污染程度及其它变化因素影响较大,因此试验差异也较大。可见该类试验仅适用于做对比试验,若没有对比试验组,不应使用该方法试验。

2.6 在紫外线照射和日光下的试验

试验方法:分别将未后处理试样暴露于日光和功率为 20 W,波长为 245,295,365 nm 的紫外光源下照射,15~25℃,试验结果见表 6。紫外线照射波长愈短,腐蚀变色愈严重,因此选用 245 nm 波长的紫外光源下照射,试验结果见表 7。

表 6 在紫外线和日光照射下试验结果

t/h	日光	紫外线		
		245 nm	295 nm	365 nm
4	a	a	a	a
8	a	b	a	a
12	a	b	b	a
18	a	d	c	b
24	b	d	d	b
48	c	e	d	c

表 7 在 245 nm 波长紫外线照射下试验结果

t/h	BAT	MBT	PMAT	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂
12	a	b	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	a	c	a	a	b	a	b	a	a	a	a	a	a
36	b	d	b	b	d	c	d	a	a	a	a	a	a
48	c	e	d	c	d	c	d	b	b	a	a	a	a
72	e	-	e	e	e	d	e	c	c	a	a	a	a
120	-	-	-	-	-	e	-	d	c	a	a	a	a
240	-	-	-	-	-	-	-	e	e	c	b	a	a
360	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	c	b	a

考虑到银镀层暴露于日光下既受紫外线照射,又受氧化剂和腐蚀性介质及气候等环境因素影响,因而更接近自然腐蚀的真实情况^[4],表 8 给出了银镀层在日光下的试验结果。

表 8 在日光照射下的试验结果(15~25℃)

t/h	BAT	MBT	PMAT	A	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H ₁	H ₂
1	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
3	a	b	a	a	a	a	b	a	a	a	a	a	a
5	b	c	b	c	c	c	d	b	b	a	a	a	a
7	d	c	d	d	d	c	d	b	b	a	a	a	a
15	e	d	d	e	e	d	e	d	c	a	a	a	a
20	-	e	e	-	-	e	-	d	d	a	a	a	a
30	-	-	-	-	-	-	-	e	e	b	a	a	a
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c	b	a	a
90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	e	d	c	b

大气中臭氧层的存在使得波长小于 290 nm 的紫外线不能达到地面,到达地面的多是 290~400 nm 的紫外线。考虑到照射波长愈短,腐蚀变色愈严重,试验宜选用波长约 245 nm 的紫外光源照射。银镀层后处理采用单一或几种简单材料组成,如 MBT,BTA, PAMT 等水性防变色剂在日光或紫外线照射下约 7~10 天,腐蚀变色就比较严重。在紫外线照射下,这些水性防变色剂使银的白色表面上产生一层玫瑰红色膜,然后变成黄色或棕色,而日光照射后产生一层淡红色膜,用柔软纸能擦拭掉,擦拭掉后露出银镀层。经

试验发现,银镀层擦拭掉玫瑰红色或淡红色膜后,处于无保护状态更容易腐蚀变色。可见,紫外线是塑料、涂料、保护材料和镀层产生老化、腐蚀变色、生锈及性能下降等现象的促生源。试验表明,银镀层在紫外光照射下的大气中与在电镀车间或锅炉排烟烟道附近的抗腐蚀变色测定试验类似,也较大程度地受环境及其污染程度、腐蚀性和氧化性介质含量、地域、湿度、气候变化等因素的影响,可见这类试验与自然界腐蚀变色的接近程度、真实程度和再现性程度均受到上述各类因素的影响而差异较大,因此不宜采用。

由于氧化剂、腐蚀性介质和大气环境中有害的 H₂S,SO₂ 等腐蚀性物质及紫外线和环境气候变化的存在,因此,有银镀层的电工产品在存放或周转时,应该用黑色塑料袋或颜色较深的包装纸包装。

3 结语

银镀层与环境中的微量 S²⁻ 离子反应,首先生成针尖状 Ag₂S 黑点,黑点蔓延速度极快,35,100,170 h 蔓延距离分别为 0.85,1.5,1.8 mm,随着黑点的不断蔓延扩散,银镀层上会产生大面积黑色腐蚀物^[4]。未后处理的银镀层在含有大量 S²⁻ 的 Na₂S 溶液中 10 s 内和在 H₂S 中 1 h 内几乎全部变黑。在电镀车间的恶劣环境或日光和紫外线照射下,由于不仅受微量腐蚀性介质 H₂S,SO₂,还受 NO₂,CO₂,O₂,CH₃SH(甲基硫醇)等氧化腐蚀性介质的影响,随着日光照射时间的增加,镀银层颜色由银白→微黄或黄棕色→淡黄蓝或深蓝加棕黑色→灰黑或黑色,可见这类腐蚀变色不仅仅像含 S²⁻ 离子的腐蚀介质溶液和 H₂S 中只变黑色,还有彩色,所有腐蚀变色都破坏了银镀层的导电性和装饰性。

银镀层抗腐蚀变色测定方法的试验表明:银镀层抗腐蚀变色测定试验方法应选择在试验温度为 40±2℃和浓度为 3×10⁻⁶ 的 H₂S 中比较理想,与其它试验方法相比,其优点是与自然界的腐蚀变色最接近、易操作,且稳定性和再现性强。

参考文献:

- [1] 毛秀英,田开尚. 镀银件腐蚀变色机理及防变色工艺[J]. 电镀与环保, 1995, 15(1): 8-10.
- [2] 张宝根. 正确地选择电接触材料[J]. 机电元件, 1992, 12(4): 6-12.
- [3] 张宝根. 钢铁基体镀镍保护材料的研究[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(5): 22-25.
- [4] 张宝根,周泰华,汝永平等. 镀银件腐蚀变色及保护[J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(4): 30-33.

作者简介:张宝根(1963-),男,河南荥阳市人,高级工程师,主要从事电接触理论研究和电接触表面、金属镀层、机械加工模具等润滑保护材料、绝缘防污闪保护材料及电子和电器产品用高级润滑剂的研制开发工作。