

Sc、Zn、B 等元素对 Ag-4Cu-0.5Ni 合金抗硫化性能的影响

王洪凯^{1,3}, 王春新^{2,3}, 韩庆^{2,3}, 李斌川^{2,3}

(1. 辽宁新都黄金有限责任公司, 辽宁 朝阳 122000; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

3. 沈阳市有色金属资源循环利用重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 本文以高真空感应炉制备添加了 Sc、Zn、B 等元素的 Ag-4Cu-0.5Ni 合金,采用静态浸渍试验、动电位扫描等表征手段对其抗硫化性能进行了分析。研究表明,Sc、Zn、B 等元素的加入可显著提高 Ag-4Cu-0.5Ni 合金在 H₂S 气氛和 Na₂S 溶液中的抗硫化能力;合金元素的添加不仅大幅降低合金材料自腐蚀电流和腐蚀速率,而且显著提高抗硫化性能。材料性能的改善与合金显微缩孔的减少、Zn 与 S 的优先反应和生成的钝化膜(Sc)等因素有关。

[关键词] AgCuNi; 银合金; 硫化腐蚀; 抗硫化

[中图分类号] TG166.7

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)02-0013-04

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.02.003

0 引言

电触点是连接器、断路器、继电器等各种电气和电子设备的关键部件^[1-2],广泛应用于汽车、家用电器、航空航天、工业仪器^[3],而设备性能的优劣很大程度上取决于电触点材料的可靠性和稳定性;其中,接触材料应具有优良的导电性、机械性能和抗电弧侵蚀性能^[4]。银(Ag)具有优良的导热性、较低的接触电阻、优异的化学稳定性、较高的塑性变形能力、良好的抗电弧侵蚀和抗熔焊性等优点,广泛用于电触点材料的制备^[5-6]。

虽然 Ag 在纯净的大气中较为稳定,但是在含工业污染物(如 H₂S、SO₂、Cl₂和 HCl 等)的大气中易腐蚀变色。Ag 与含还原硫的无机硫化物、有机硫化物相互作用,表面易形成黑色的 Ag₂S 薄膜^[7];其中,H₂S 对 Ag 的腐蚀能力最强^[8],而 Ag₂S 的形成将

导致触点面积的减小和接触电阻的增大,加速触点损坏。

合金化法是常见的改善 Ag 合金抗硫化性的方法^[9-10],尤其加入稀土元素 RE(Rare Earth)时,可使 Ag-RE 固溶体晶内与晶界的电极电位差下降,可减缓腐蚀反应速率,相应使 Ag 合金抗硫化能力增强^[11-13]。除此之外,Zn 元素可以改善 Ag 合金制备过程中熔体的流动性,B 可减少 Ag 熔体的表面张力,使熔体混合均匀^[6];与此同时,两种元素的加入均对 Ag 合金的抗硫化性有一定的提高作用。本文通过在 Ag-4Cu-0.5Ni 合金中添加 Sc、Zn、B 等元素,采用静态浸渍试验、动电位扫描等手段,探讨合金成分对电接触银在 0.1 mol/L 的 Na₂S 溶液中的腐蚀行为的影响规律。采用静态气氛暴露试验探讨合金成分对电接触银在室温 H₂S 气氛中的腐蚀行为的影响规律,并用扫面电镜分析合金的硫化机理。

1 实验

1.1 实验原料及合金成分

实验用原材料 Ag 和 Cu 的质量分数均高于 99.99% (辽宁新都黄金有限责任公司)。Ni、Sc、B 元素均以含铜中间合金形式加入;其中,Ni、B 中间合金分别为 CuNi50 和 CuB4,采购于锦州市金属材料研究所,CuSc 中间合金为自制的 CuSc8.5。Zn 采

[收稿日期] 2022-12-19

[第一作者] 王洪凯(1968—),男,辽宁铁岭人,选矿高级工程师,大学学历,主要从事含金矿物选冶工作,现任辽宁新都黄金有限责任公司副总经理。

[引用格式] 王洪凯,王春新,韩庆,等. Sc、Zn、B 等元素对 Ag-4Cu-0.5Ni 合金抗硫化性能的影响[J]. 有色设备,2023,37(2):13-16.

用化学纯锌粒,由天津市申泰化学试剂有限公司提供。实验合金设计成分为 Ag-4Cu-0.5Ni、Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc、Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn 和 Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B,分别命名为 S1、S2、S3 和 S4。

1.2 合金制备过程

合金按设计成分进行配料,在 30 kW 高真空中频感应炉(锦州远腾电炉厂)中进行熔炼。先将感应炉抽真空至真空度达 10^{-2} Pa 以下,其次通入高纯氩气并往复 2 次,在高纯氩气氛下熔炼,且熔炼温度为 1 200 °C;合金熔化后在炉内保温 0.5 h,浇铸得到厚度为 9 mm 的合金锭;铣去上下两个表面各 1 mm 的表面层,720 °C 均匀化退火 4 h,热轧至 3 mm;600 °C 中间退火 0.5 h,终冷轧至 1 mm。最后对样本进行热处理,热处理工艺为 700 °C 固溶 0.5 h,250 °C 时效处理 4 h,将经过热处理后得到的银合金用冲片器进行冲片,得到直径 10 mm 样品若干。

1.3 性能测试及表征

将样品磨抛后进行静态浸渍实验和动电位扫描测试。静态浸渍实验分别将样品浸泡在 0.1 mol/L 的 Na_2S 溶液中和 H_2S 气氛的密闭容器中。 H_2S 气氛的制备:先将 60 g 试剂纯 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入 200 mL 水中,并充分溶解;其次,称取 7 g 试剂纯 KH_2PO_4 加入 200 mL 水中,并充分溶解,随后将预配置的两种溶液混合后获得 H_2S 气氛。采用扫描电镜(SEM, Ultra Plus, ZEISS Group)和能谱分析(EDS, Ultim Extreme, Oxford Instruments),观测 H_2S 静态浸渍后的试样形貌和元素组成。动电位扫描测试采用经典三电极体系,合金片经封装后作为工作电极,铂片为辅助电极,采用饱和甘汞电极为参比电极,在科斯特 CS 350 电化学工作站上进行测试,电位扫描速度为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 H_2S 静态浸渍实验

图 1 为样品 S1 ~ S4 在 H_2S 中静态浸渍的照片。可以看出,Ag-4Cu-0.5Ni 合金在 10 h 时开始出现硫化斑,24 h 出现彩色硫化层,48 h 硫化层开始黑化。添加 Sc、Zn、B 后 10 h 均未见硫化斑,24 h 同样出现硫化层,48 h 有向黑色硫化层转化的迹象。加入 Sc、Zn 后样品 24 h 和 48 h 硫化程度减弱,加入 B 后效果不明显。

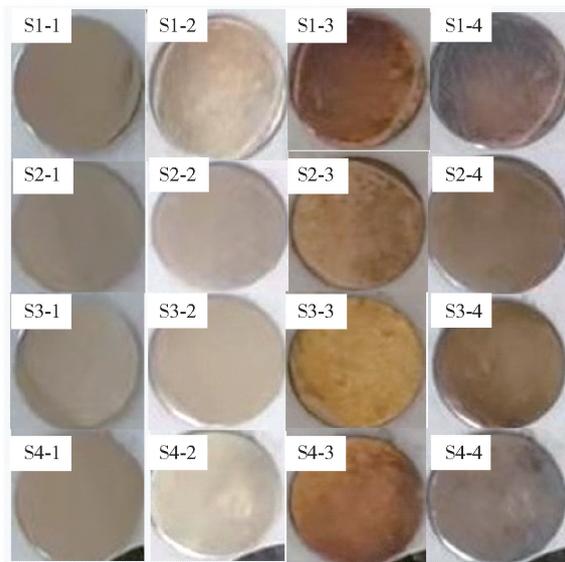


图 1 S1 ~ S4 在 H_2S 中静态浸渍的照片(其中 1、2、3、4 分别为未浸渍、浸渍 10 h、24 h、48 h)

2.2 0.1 mol/L Na_2S 溶液静态浸渍实验

0.1 mol/L Na_2S 浸泡 5 天的 S1 ~ S4 合金表面硫化状态如图 2 所示。可以看出,Ag-4Cu-0.5Ni 在 0.1 mol/L Na_2S 浸泡 5 天合金表面出现较为严重的硫化腐蚀,而加入 Sc、Zn、B 后 Ag-4Cu-0.5Ni 合金的表面状态并未变化,表明加入 Sc、Zn、B 后可以显著提高 Ag-4Cu-0.5Ni 合金的抗硫化性能。

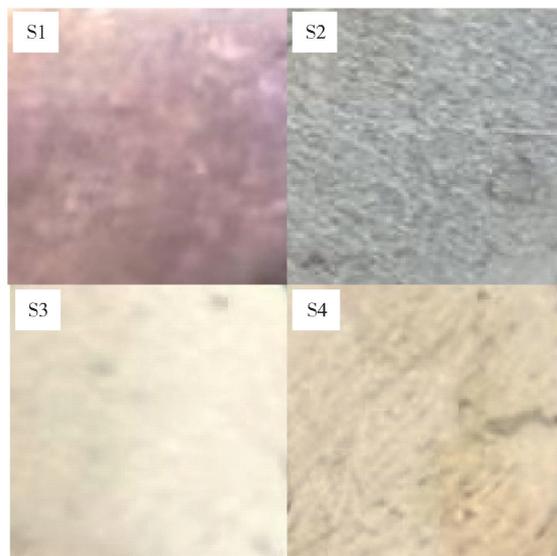


图 2 S1 ~ S4 在 0.1 mol/L Na_2S 溶液中静态浸渍照片

2.3 0.1 mol/L Na_2S 溶液的动电位扫描实验

S1 ~ S4 合金试样在 0.1 mol/L Na_2S 溶液中腐蚀自腐蚀电位、腐蚀电流和年腐蚀速率如表 2 所示。

可以看出,试样 S1 ~ S4 的自腐蚀电位相近,腐蚀电流和腐蚀速率呈现降低趋势。Sc 加入后自腐蚀电流降低 55% 左右,加入 Zn 后自腐蚀电流显著降低, B 的加入使合金的自腐蚀电流略有上升,腐蚀速率也呈现对应的变化规律。

表 1 S1 ~ S4 合金试样在 0.1 mol/L Na₂S 溶液中腐蚀自腐蚀电位、腐蚀电流和年腐蚀速率

编号	自腐蚀电位/ mV	自腐蚀电流/ μA	年腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)
S1	-1 007	7.359	0.064 1
S2	-848	4.03	0.035 2
S3	-1 006	0.618	0.005 39
S4	-997	1.69	0.014 7

2.4 H₂S 静态浸渍的扫描电镜和能谱分析

图 3 为 S1 ~ S4 合金试样的扫描电镜照片,对应图中各点的能谱分析结果如表 2 所示。

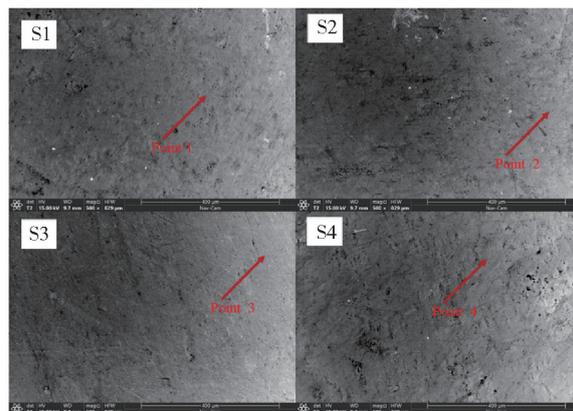


图 3 S1 ~ S4 合金试样的扫描电镜照片

表 2 S1 ~ S4 合金试样的元素定量分析结果

Point	Ag/at%	Cu/at%	Ni/at%	Sc/at%	Zn/at%	B/at%	S/at%	O/at%
1	89.14	5.18	0.61	-	-	-	4.75	0.32
2	93.25	4.09	0.62	-	0.51	-	2.10	1.43
3	91.61	4.08	0.56	-	0.31	-	1.92	1.52
4	90.88	4.67	0.53	-	0.48	-	1.96	1.48

Sc 与 B 元素在元素能谱分析过程中并未检出,可能由于添加量较少,并未达到对应元素的检测限。加入 Sc、Zn、B 可以看出 H₂S 静态浸渍的合金表面 S 元素含量显著降低,而氧含量有所提高。由于 Ag 合金两相间的成分不同和显微缩松的存在,容易发生电化学腐蚀。添加 Sc 可使 Ag 合金组织更加致密,缩孔减少,抗腐蚀性能增强;Sc 的电极电位较 Ag、Cu 的电极电位低,在 Ag 合金表面自发形成钝化膜,阻止了基体金属与腐蚀介质的接触,从而减缓电化学腐蚀。Zn 与 S 的反应优先与 Ag、Cu 先发生,可以阻碍 Ag 和 Cu 的硫化腐蚀。同时 Zn 可以改善熔体的流动性,B 可减少 Ag 熔体的表面张力,使熔体混合均匀,使合金的显微缩孔减少,增强合金的抗硫化性。

3 结论

本文利用高真空感应炉制备了 Ag-4Cu-0.5Ni 合金,探究了 Sc、Zn、B 等元素的加入对合金抗硫化性能的影响,主要结论如下:

(1) Ag-4Cu-0.5Ni 合金中添加 Sc、Zn、B 等元

素可提高合金在 H₂S 气氛和 Na₂S 溶液中的抗硫化能力;

(2) Ag-4Cu-0.5Ni 合金中添加 Sc、Zn、B 等元素后合金的自腐蚀电位基本不变,自腐蚀电流和腐蚀速率降低;

(3) Ag-4Cu-0.5Ni 合金抗硫化性的提高与合金显微缩孔的减少、Zn 与 S 的优先反应和 Sc 生成的钝化膜有关。

[参考文献]

- [1] LI G, MA Y, ZHANG X, et al. Interface strengthening and fracture characteristics of the Ag-based contact materials reinforced with nanoporous SnO₂ (Cu, CuO) phases [J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148812.
- [2] WANG J, TIE S, KANG Y, et al. Contact resistance characteristics of Ag-SnO₂ contact materials with high SnO₂ content [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 438-43.
- [3] XU C, YI D, WU C, et al. Microstructures and properties of silver-based contact material fabricated by hot extrusion of internal oxidized Ag-Sn-Sb alloy powders [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 538: 202-9.

- [4] KESIM M T, YU H, SUN Y, et al. Corrosion, oxidation, erosion and performance of Ag/W-based circuit breaker contacts: A review [J]. Corrosion Science, 2018, 135: 12 – 34.
- [5] 赵燕燕. Ag-Cu-Ni-Ce 合金系二元稀土化合物的第一性原理计算研究[D]. 重庆:重庆理工大学,2014.
- [6] 黄光临,颜小芳,李国伟,等. 化学共沉积 AgNi(10)电触点材料的制备及性能分析[J]. 电工材料,2010(1):12 – 16.
- [7] 杨珍. 合金元素 Zn,Sn,In 对 925 银组织和性能的影响 [D]. 武汉:华中科技大学,2007.
- [8] SINGH I, SABITA P, ALTEKAR V A. Silver tarnishing and its prevention — A review [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1983, 30: 4 – 8.
- [9] GAY P-A, BERCOT P, PAGETTI J J P, et al. The protection of silver against atmospheric attack [J]. 2004, 91(5): 71 – 73.
- [10] KONO W, NIELSEN J P. Method of sulfide tarnish inhibiting of silver-copper, silver- gold and silver-copper-gold alloys [Z]. US. 1988
- [11] 吴春莺. 微量元素 Y、Si 对 925 银合金耐蚀性的影响及腐蚀机理的研究 [D]. 长沙:中南大学,2009.
- [12] 吴春莺,易丹青,周宏明,等. 稀土钇对银合金组织和性能的影响 [J]. 贵金属,2009,30(2):18 – 21.
- [13] 宁远涛. 贵金属-稀土合金的结构、性能和新材料研究 [J]. 贵金属,1994(2):60 – 71.

The Effect of Sc, Zn, B and Other Elements on the Sulfurization Resistance of Ag-4Cu-0.5Ni Alloy

WANG Hong-kai, WANG Chun-xin, HAN Qing, LI Bin-chuan

Abstract: This article uses a high vacuum induction furnace to prepare Ag-4Cu-0.5Ni alloy with elements such as Sc, Zn, B, etc. The anti vulcanization performance of the alloy was analyzed using static immersion testing, dynamic potential scanning, and other characterization methods. The research results indicate that the addition of Sc, Zn, B and other elements can significantly improve the sulfurization resistance of Ag-4Cu-0.5Ni alloy in H₂S atmosphere and Na₂S solution; The addition of alloying elements not only significantly reduces the self corrosion current and corrosion rate of alloy materials, but also significantly improves their sulfurization resistance. The improvement of material properties is related to factors such as the reduction of alloy micro shrinkage, the preferential reaction between Zn and S, and the formation of passivation film (Sc).

Key words: AgCuNi; Silver alloy; Sulfide corrosion; Anti vulcanization

▲