

不同环境下微动开关腐蚀形貌及接触电阻变化对比分析研究

朱蒙, 李明, 李刚, 傅耘

(中国航空综合技术研究所, 北京 100028)

摘要: **目的** 对比分析不同试验环境下微动开关的腐蚀行为, 研究其腐蚀机理。**方法** 针对干湿交替酸性盐雾试验环境、盐雾/SO₂ 复合试验环境及热带海洋大气环境下微动开关接触电阻的变化趋势, 以及对不同试验环境后微动开关内部被腐蚀的细小结构件进行微观形貌观察和能谱分析。通过对比分析不同试验环境下微动开关的腐蚀机理及其对电性能参数的影响。**结果** 含硫环境对微动开关内部银质触点的影响最严重。**结论** 腐蚀产物硫化银的导电性极差, 这会导致微动开关接触电阻升高。

关键词: 微动开关; 酸性盐雾; 腐蚀; 接触电阻

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.016

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0087-06

Corrosion Morphology and Contact Resistance of Microswitch in Different Environments

ZHU Meng, LI Ming, LI Gang, FU Yun

(AVIC China Aero-Polytechnology Establishment, Beijing 100028, China)

ABSTRACT: Objective To compare and analyze corrosion behaviors of microswitch under different test conditions and study on its corrosion mechanism. **Methods** In this paper, contact resistance as well as external and internal structure corrosion situations of microswitch under alternate environment with wetting and drying acidic salt spray, composite test environment of salt spray/SO₂ and atmosphere environment of tropical ocean were observed and analyzed with energy spectrum. Moreover, corrosion mechanisms and their effect on electrical property parameters under different environment were analyzed and discussed. **Results** The environment with sulphur affected silver contactors in microswitch the most. **Conclusion** The product of this process is silver sulfide which has extremely poor electrical conductivity. As a result, contact resistance of the microswitch becomes stronger.

KEY WORDS: microswitch; acidic salt spray; corrosion; contact resistance

由舰载环境的严酷性造成的腐蚀问题, 被认为是影响舰载航空装备战备完好性的重要原因。舰载机长期在中大型舰艇、航母等舰载平台上服役, 将经受严酷的舰载腐蚀环境的影响。舰载机航空装备体系中, 微动开关使用量大, 且范围广泛, 是构成电气互联系统必不可少的元器件。因此研究微动开关的腐蚀行为

是提升航空装备体系可靠性的重要步骤。

航空用微动开关结构复杂, 包括壳体、按钮、弹簧、动静触点及弹簧片等弹性元件。由于需要良好的电接触性能和耐腐蚀性能, 因此微动开关内部动静触点多用昂贵稀有金属制成, 例如金、银及银的合金等。文中研究对象微动开关触点的材料即为银合金。目前

国内外对于金属银的腐蚀进行了深入研究,如 Kleber 等人^[1]发现银在含 SO₂ 环境中的腐蚀速率随湿度的增大而加快。Franey 等人^[2]在研究含 H₂S 环境中银会腐蚀变色,在保持相对湿度不变,环境温度升高的情况下,银的硫化率会不断下降。对银变色机理的研究认为,在大气中有氧的参与下,硫化物对银的腐蚀更为显著^[3]。Wiesinger 等人^[4]发现,金属银在含 250 mg/L 的 CO₂ 环境中,加入臭氧后,银表面腐蚀产物的生成速率明显加快。国瑞峰等人^[5]利用三电极电化学电池研究了大气环境中 SO₂ 对金属银的腐蚀反应,结果显示,金属表面液膜越薄,腐蚀电流密度越大。刘德林等人^[6]认为,微动开关内部铍青铜弹簧片的裂纹为应力腐蚀开裂。针对微动开关产品级的腐蚀行为及接触电阻变化的研究鲜有报道。

文中在三种不同环境下对微动开关产品进行试验分析,首先对微动开关壳体及内部细微结构进行了观察,并记录接触电阻测试结果。然后利用 Quanta400 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察动静触点及弹簧片腐蚀后的表面微观形貌,利用 Link2SISI 能谱分析仪 (EDS) 对表面的腐蚀产物元素组成进行测试分析。最后结合 SEM 和 EDS 结果对微动开关内部结构腐蚀机制进行对比分析,得出金属银腐蚀的机理主要是 SO₂ 参与了阴极的去极化作用,接触电阻的上升主要是由于银被腐蚀生成绝缘性良好的 Ag₂S。

1 试验

1.1 试验对象

选取航空中使用较广泛的 DK1-2 型号微动开关,结构密闭但不密封。壳体及按钮材料为同种热固性塑料,四个焊接端材料为黄铜带表面镀银,内部触点材料为 Ag₂,弹簧片材料为铍青铜。DK1-2 型微动开关如图 1 所示。



图 1 DK1-2 微动开关试验件照片

1.2 试验环境及测试方法

1) 干湿交替酸性盐雾试验环境。所用试验箱温度为 (35±2) °C,盐溶液中 NaCl 的质量分数为 5%±1%,添加稀硫酸调节 pH 值为 3.0~4.0,盐雾沉降率为 1.0~3.0 mL/(80 cm²·h)。试验循环周期为 48 h,喷雾

24 h、干燥 24 h 为一个循环,整个试验周期为 288 h。

2) 盐雾/SO₂ 复合试验环境。按照 ASTM G85 A4 中的 X5 试验条件开展试验^[7],以下简称盐雾/SO₂ 复合试验。试验箱温度为 (35±2) °C,盐溶液中 NaCl 的质量分数为 5%±1%,盐雾沉降率为 1.0~3.0 mL/(80 cm²·h),SO₂ 流速为 35 cm³/(min·m³) (盐雾箱体积为 2.3 m³,对应 SO₂ 流速约为 80 cm³/min),收集液 pH 值为 2.5~3.2。试验循环为 0.5 h 喷雾、0.5 h 通入 SO₂,暴露 2 h (不开箱,不喷雾,也不通入 SO₂),3 h 为一个循环,试验周期为 192 h。

3) 热带海洋大气环境。选取海南万宁试验站为投样地点进行投样。万宁试验站年平均温度为 25 °C,相对湿度为 85%,全年相对湿度超过 80% 的时长为 6800 h,占比达 78%,氯离子浓度约为 0.018 mg/(100 cm²·d),环境十分严酷,全年处于高温、高湿、高盐雾的状态。试验周期为 3 个月。

共投样微动开关 9 只,每种试验环境下投样 3 只。每间隔 48 h 对微动开关进行外观检查,测试常开端与常闭端的接触电阻值,并记录。试验后静置至少 12 h,待产品完全干燥后开始测试。首先用砂纸将开关 4 个焊线端表面打磨干净,保证良好的导电性。测试前按压开关按钮 3 次,测试动作次数 3 次,每次动作的测试次数 1 次。测试电流为 100 mA。取同一试验过程中同一阶段平行试样的接触电阻平均值为该阶段微动开关的接触电阻值。

2 结果

针对微动开关在不同试验环境下的腐蚀行为研究,主要考虑两个方面的差异情况:一方面是开关内部触点表面腐蚀情况的差异;另一方面是开关电性能参数的差异,微动开关电性能参数主要为接触电阻。选取的 DK1-2 型微动开关为封闭但不气密结构,盐雾试验中水汽、腐蚀性介质均较容易通过开关壳体间的空隙进入内部,因此三种不同试验环境下,产品内部腐蚀程度的差异能够体现试验应力对封闭结构的扩散能力差异。首先针对微动开关产品的外观、电性能参数变化情况以及内部触点表面腐蚀形貌进行观察。

2.1 外观检查

对干湿交替酸性盐雾试验、盐雾/SO₂ 复合试验及海南万宁试验站放置 3 个月后的微动开关进行外观观察和按压测试,发现在干湿交替酸性盐雾试验进行至 192 h 后,部分开关按钮按下后出现动作卡滞,而盐雾/SO₂ 复合试验进行 96 h 后部分微动开关便出现动作卡滞。海南万宁试验站放置 3 个月后,3 只开关的按钮全部出现动作卡滞。三种不同试验环境下,微动开关的外观形貌对比如图 2 所示。三种不同试验环境下,微动开关的塑料壳体表面均有白色盐类物质沉

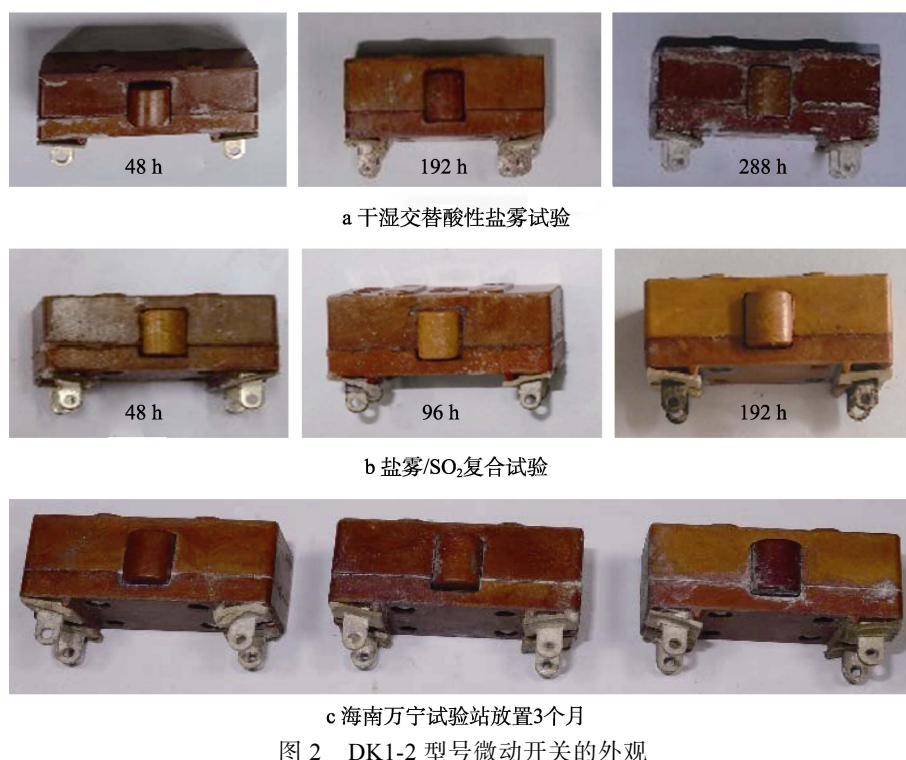


图 2 DK1-2 型号微动开关的外观

积,其中干湿交替酸性盐雾试验和万宁试验站这两种环境下开关的盐类沉积量最多。盐雾/SO₂复合试验和万宁试验站放置的微动开关 4 个镀银焊接端出现变色现象,而干湿交替酸性盐雾试验中无此现象出现。

2.2 电性能测试

对海南万宁试验站放置 3 个月的微动开关进行接触电阻的测试,开关出现卡滞现象,按压按钮数次后,按钮端松动。测试接触电阻,开关常闭端与常开端的接触电阻全部升高。

干湿交替酸性盐雾试验中,DK1-2 型微动开关常开端与常闭端接触电阻增幅均较小,开关常开端接触电阻随试验时间的变化趋势如图 3 所示。盐雾/SO₂

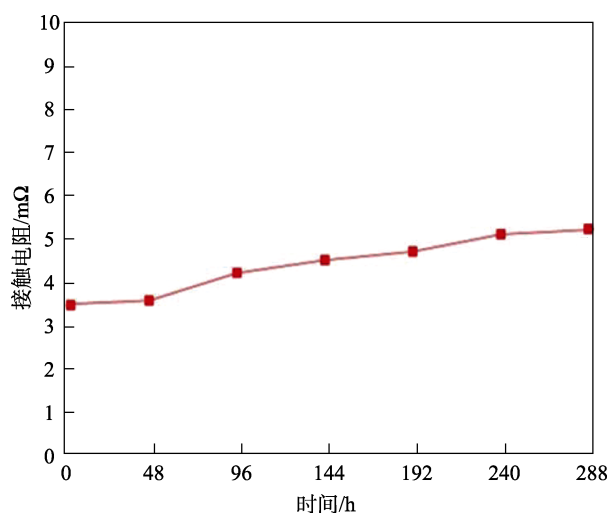


图 3 干湿交替酸性盐雾试验条件下微动开关常开端接触电阻变化趋势

复合试验中,当试验进行至 96 h 时,微动开关内部动、静触点之间接触电阻值较初值上升了 25 倍左右,说明银触点表面生成了导电性极差的腐蚀产物。在干湿交替酸性盐雾试验中,微动开关内部触点的接触电阻值较平稳地上升,接触电阻值上升的趋势较缓慢,仅上升了 2 mΩ 左右。

2.3 内部结构检查

对三种不同试验环境下的微动开关内部结构尤其是触点表面腐蚀情况进行观察,发现在三种试验环境下,镀青铜材料的弹簧片腐蚀现象较严重,特别是在铰链连接处和触点连接处,出现了腐蚀产物堆积。随着试验的进行,簧片腐蚀进一步加重,腐蚀产物堆积现象更加明显,如图 4 所示。通过对试验不同阶段微动开关内外各部分腐蚀现象、动作响应以及接触电阻变化情况进行对比,可知弹簧片铰链连接处的腐蚀程度是影响开关动作响应、按钮动作卡滞的关键。

在干湿交替酸性盐雾试验过程中,触点表面的腐蚀情况较轻微。在试验 288 h 后,开关内部静触点表面出现变色现象。这种现象是由于触点材料为 Ag₂,其中含铁元素,铁在潮湿的酸性环境下被腐蚀,生成红色铁锈覆盖在触点表面,使得触点变色,镀银触点及镀银焊接端均无腐蚀。盐雾/SO₂复合试验过程中,弹簧片、镀银触点及镀银焊接端均出现了严重的腐蚀变色现象,腐蚀产物堆积。海南万宁试验站由于高温、高湿及高盐雾的特点,放置 3 个月后的微动开关内部结构沉积的盐类较多,弹簧片腐蚀严重。

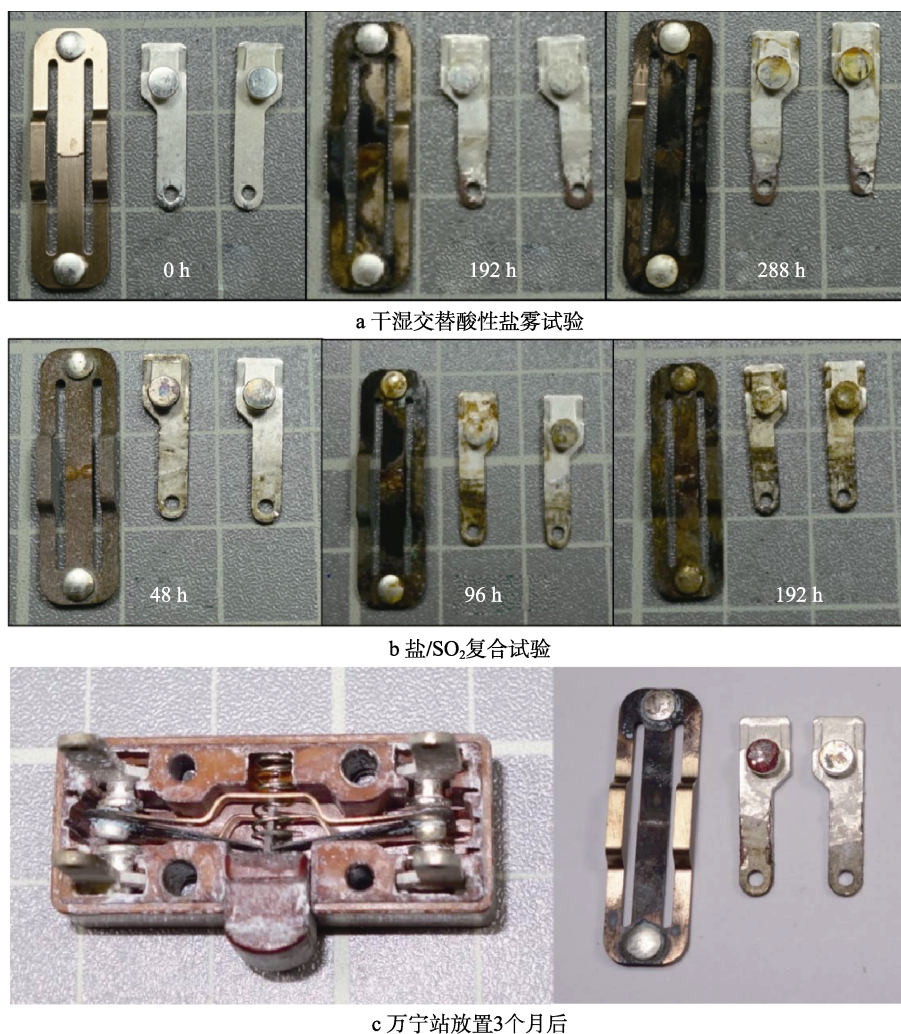


图4 DK1-2 型号微动开关内部触点形貌

3 分析讨论

分别对干湿交替酸性盐雾试验 288 h、盐雾/SO₂ 复合试验 192 h 和海南万宁试验站放置 3 个月后微动开关的静、动触点及弹簧片进行表面微观形貌观察和能谱分析,微观形貌如图 5 所示。由于该型号开关内部动静触点材料完全一致,以静触点为例,针对不同试验环境下微动开关静触点表面的腐蚀产物进行能谱分析,腐蚀产物成分含量分布见表 1。从微观腐蚀形貌的对比中可以更加清晰地看到不同试验环境下微动开关内部结构的腐蚀情况。

金属 Ag 在常规大气环境下性质稳定,不易发生腐蚀,但在含硫环境中容易被硫化。盐雾/SO₂ 复合试验中,SO₂ 能促进金属的腐蚀速率,认为在吸附水膜下主要是由于增加了阳极的去钝化作用。在高湿度条件下是由于水膜凝结增厚,SO₂ 参与了阴极的去极化作用,尤其是当 SO₂ 的质量分数大于 0.5% 时,此作用明显增大,加速腐蚀进行。SO₂ 在水溶液中的溶解度比氧约高 1300 倍,使得腐蚀加速进行。实际上 H₂SO₃ 和 HSO₃⁻ 均能在阴极上参加去极化作用,被还

原为 S₂O₄²⁻、S₂O₃²⁻ 及 S²⁻ 等^[8]。金属 Ag 表面容易反应生成 Ag₂S, Ag₂S 呈黑色,且导电性极差。这也是盐雾/SO₂ 复合试验后银质触点表面发黑,接触电阻迅速、显著上升的主要原因。由表 1 可知,干湿交替酸性盐雾试验后,触点表面 S 元素含量基本为 0。大量 EDS 结果表明,即使存在 S 元素,含量也极低。这是因为干湿交替酸性盐雾试验中,酸性介质为稀硫酸,硫酸根离子不能直接参与电化学反应,自身不能被还原,因此不具备与 Ag 发生反应生成 Ag₂S 的条件。这也是干湿交替酸性盐雾试验后,触点表面腐蚀产物中 S 含量极低的主要原因。

Ag 质触点中 Fe 元素的含量极少,触点材料为 Ag₂。根据 HB 5191—1996《航空用贵金属及其合金丝材》中规定,Ag₂ 合金中 Ag 为余量,质量分数 ≥ 99.95%,其中 Fe ≤ 0.04%。对于银质 (Ag₂) 静触点,在干湿交替酸性盐雾试验 288 h 后,表面大部分区域仍保持光洁,局部位置出现腐蚀点,并呈现腐蚀产物溢出现象。EDS 分析表明,局部腐蚀点腐蚀产物中含有大量的 Fe 元素,应为 Ag₂ 中 Fe 杂质所致。在腐蚀性液膜环境中,银质触点表面的含 Fe 杂质相对于

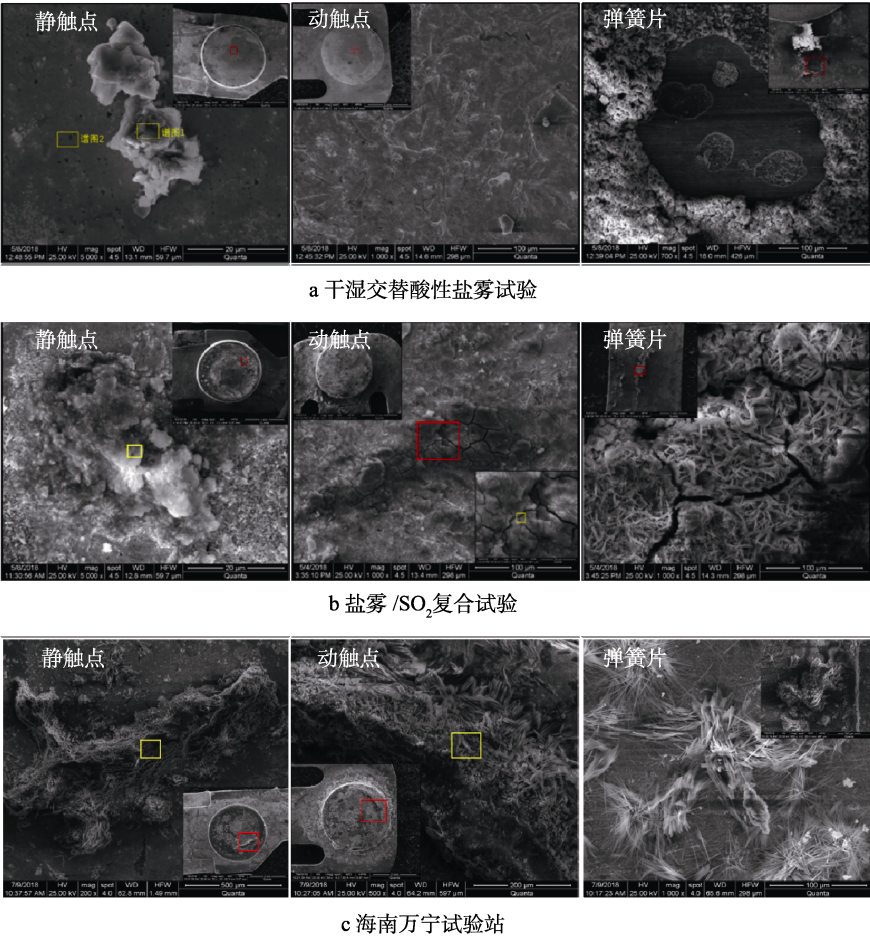


图 5 开关内部结构表面腐蚀形貌

表 1 不同试验环境下微动开关内部静触点表面腐蚀产物成分

试验件		质量分数/%					
		O	S	Cl	Ag	Fe	Cu
干湿交替酸性盐雾试验 288 h	谱图 1	52.27	/	1.71	7.46	38.56	/
	谱图 2	14.93	/	/	85.07	/	/
盐雾/SO ₂ 复合试验 192 h		52.64	10.09	1.34	13.27	22.65	/
海南万宁试验站 3 个月		88.38	/	1.05	4.26	2.20	4.11

Ag 的电极电位更负，容易发生阳极溶解，产生腐蚀点，腐蚀产物在局部堆积。这也是触点表面出现褐色的主要原因。在相对光洁的触点表面，元素成分以 Ag 和 O 为主，仍为银质触点的原始表面，未出现明显的腐蚀现象。盐雾/SO₂复合试验后，开关内部静触点表面腐蚀产物形貌与海南万宁试验站放置 3 个月后的形貌高度相似。盐雾/SO₂复合试验 192 h 后，静触点表面覆盖了一层厚厚的腐蚀产物膜，不仅包含干湿交替酸性盐雾试验中出现的颗粒粗大、疏松的腐蚀产物，还包含了颗粒细小且在表面较致密分布的腐蚀产物。EDS 分析表明，腐蚀产物中 S 的质量分数达到 10%以上，Ag 的含量也更高。这一现象表明，在盐

雾/SO₂复合试验及海南万宁试验站外场试验中，银质静触点表面除了发生含 Fe 杂质相的腐蚀外，基体 Ag 还出现了更为普遍的腐蚀，腐蚀产物广泛覆盖在触点表面。海南万宁试验站 3 个月后，开关静触点表面的 EDS 分析发现含 Cu 的腐蚀产物，尤其是触点边缘，Cu 元素的含量最高，由此可说明银与弹簧片的构成材料铜之间形成了原电池结构。在万宁试验站这种高温、高湿和高盐的环境下，腐蚀性气氛进入开关内部，附着在触点表面形成腐蚀性液膜。由于银的电位高于铜，在有腐蚀性介质存在的情况下，铜被腐蚀，并生成导电性极差且体积较大的腐蚀产物，逐渐蔓延并覆盖触点表面，导致开关触点之间接触电阻大幅度提升，影响开关的电接触性能。

微动开关内部动触点与静触点材质相同，在相同的试验环境中，表面发生的腐蚀类型也相同。相比于相同试验周期下的静触点，盐雾/SO₂复合试验后，动触点表面腐蚀产物更多，且更加致密。大量 EDS 分析表明，腐蚀产物中除了包含 Fe 杂质和 Ag 基体的腐蚀产物，还包含 Cu 的腐蚀产物。考虑到此试验周期下簧片已经严重腐蚀，触点表面 Cu 的腐蚀产物应为簧片腐蚀污染所致^[9-10]。以上现象与海南万宁试验站放置 3 个月后开关内部动触点表面的腐蚀情况一致。干湿交替酸性盐雾试验 288 h 后，动触点表面仍

主要为触点的原始表面,仅在局部出现了少量的腐蚀产物,腐蚀类型和现象与静触点相近。

簧片结构在三种不同试验环境中均出现了严重腐蚀,表观腐蚀现象差异主要体现在腐蚀的程度上,盐雾/SO₂复合试验中簧片腐蚀速率更大。这与三种试验中腐蚀介质向微动开关内部的扩散程度差异、液膜pH值差异和去极化剂类型、含量差异有关。三种试验中,簧片表面腐蚀产物均以Cu的腐蚀产物为主,区别主要表现在腐蚀产物的形态和成分上。盐雾/SO₂复合试验中,由于开关为非密闭结构,试验过程中的盐雾液滴和SO₂气体极易进入开关内部,使得簧片表面吸附酸性液膜,加速了铜的腐蚀。EDS结果表明,腐蚀产物含有大量的S元素(10%~16%),微观形貌中可以观察到块状腐蚀产物中夹杂有大量针状或片状颗粒,这些应为CuSO₄的水合物,会使得腐蚀产物膜更加疏松,对腐蚀的抑制作用有限。在干湿交替酸性盐雾中,生成的腐蚀产物以块状和颗粒状为主,相对致密,其中的S元素含量极小,甚至无法检测到。这一现象差别与两种试验中液膜S含量差别以及SO₂直接参加电化学阴极反应有直接关系。海南万宁试验站放置3个月后,微动开关簧片的腐蚀产物形态主要以块状为主,其中包含大量针状颗粒,腐蚀类型与形貌与盐雾/SO₂复合试验类似,这说明盐雾/SO₂盐雾试验更能够反应微动开关等典型机电产品的实际使用环境。万宁试验站具有高温、高湿、高盐雾的环境特点,并且伴随着昼夜交替,使得簧片表面的吸湿作用明显,铜被腐蚀。另一方面虽然自然环境下大气中的SO₂含量极少,但是当SO₂溶于簧片表面的液膜时,使得液膜的pH值降低呈酸性,进一步加快了铜的腐蚀。

以上对微动开关内部静动触点以及簧片腐蚀机制对比分析表明,SO₂是造成腐蚀现象差异的主要原因。SO₂气体更容易进入微动开关内部,能够在银质触点表面导致Ag₂S的生成,强烈影响开关的电接触性能,并通过参与阴极反应和改变腐蚀产物的成分、形态,提高簧片的腐蚀速率,使微动开关的动作特性更快受到影响。

4 结论

通过对干湿交替酸性盐雾试验环境、盐雾/SO₂

复合试验环境及热带海洋环境下微动开关内部腐蚀形貌及电性能分析可以得出以下结论。

1) 干湿交替酸性盐雾试验中,由于酸性液膜的存在,使得微动开关内部Ag₂触点中铁元素被腐蚀,生成铁锈,覆盖在触点表面,影响开关的电接触性能。

2) 盐雾/SO₂复合试验中,由于液膜及SO₂气体的存在,微动开关内部银质触点易硫化生成绝缘的Ag₂S物质,影响开关的电接触性能。

3) 由于热带海洋大气环境具备高温、高湿、高盐的特点,使得微动开关内部银质触点表面的腐蚀程度较轻微,但是簧片的腐蚀程度很严重,腐蚀产物蔓延覆盖在触点表面,严重影响开关的电接触性能。

参考文献:

- [1] KLEBER C, WIESINGER R, SCHNOLLER J, et al. Initial Oxidation of Silver Surfaces by S²⁻ and S⁴⁺ Species[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 1112-1121.
- [2] FRANEY J P, KAMMLOTT G W, GRAEDEL T E. The Corrosion of Silver by Atmospheric Sulfurous Gases[J]. Corrosion Science, 1985, 25(2): 133-143.
- [3] 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): 14-19.
- [4] WIESINGER R, SCHREINER M, KLEBER C H. Investigations of the Interactions of CO₂, O₃ and UV Light with Silver Surfaces by in Situ IRRAS/QCM and Ex Situ TOF-SIMS[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(9): 2735-2741.
- [5] 国瑞峰, 葛红花, 尹然, 等. 大气中SO₂对金属银的电化学腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(11): 761-764.
- [6] 刘德林, 李春光, 陶春虎, 等. 铍青铜簧片应力腐蚀开裂分析[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 452-455.
- [7] ASTM G85, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing[S].
- [8] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.
- [9] 胡章枝. 金属及涂装体系在化工大气环境下腐蚀行为研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2011.
- [10] 周和荣, 李晓刚, 董超芳, 等. 铝合金在模拟SO₂污染大气环境中的腐蚀行为[J]. 航空材料学报, 2008, 28(2): 39-45.