

- Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
47. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -139, № 1. -P. 98.
48. Христов С.Г. // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. -М.: Мир, 1965.
49. Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C. // Chem. Rev. -1990. -90, № 5. -P. 837.
50. Городыский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
51. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
52. Введенский А.В., Морозова Н.Б. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. -2005. -№ 2. -С. 13—27.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.06.2008

УДК 669.35:620.19

А.М. Верховлюк, А.А. Безпалый, М.І. Науменко, М.П. Стародуб, О.П. Нога

ПОВЕРХНЕВІ ДЕФЕКТИ ВИРОБІВ ІЗ СРІБЛА

Проведено аналіз характерних пошкоджень на виробів із срібла та сплавів на його основі. Сучасними методами дослідження поверхні встановлено хімічний склад сполук, які утворилися в процесі їх одержання та зберігання. Представлено деякі методи захисту поверхні виробів із срібла від корозії.

Використання срібла та сплавів на його основі для виробництва пов'язано з корозійною стійкістю. Корозійна стійкість срібла суттєво залежить від його положення в ряду потенціалів і меншою мірою — від здатності до утворення захисної плівки на поверхні металу. При цьому необхідно враховувати не тільки стандартний потенціал срібла, але і його чистоту, особливо однорідність — як хімічну, так фізичну, відсутність якої викликає утворення на поверхні місцевих гальванічних пар, що приводить до корозії та її прискорення. Часто на виробів із срібла в звичайних атмосферних умовах на поверхні утворюється плівка темного кольору, яка в основному складається із сульфиду срібла [1—3].

Метою роботи було визначення причин утворення дефектів на поверхні срібних зразків (999.9) та заготовок 925-ї проби, а також розробка методів захисту поверхні виробів від корозії.

Для досліджень використовували локальний рентгеноспектральний аналіз (мікрозонд MS-46 фірми САМЕСА, Франція), ОЖЕ-спектрокопію (ОЖЕ-спектрометр JAMPLOS фірми JEOL, Японія), металографічний аналіз (оптичний мікроскоп Епіквант).

Досліджені зразки із срібла високої чистоти мали потемніння у вигляді нерівномірно розташованих безформних та еліпсоподібних плям різного кольору і відтінків. За характером пошко-

джень поверхні металу дефекти можна умовно розділити на три групи.

1. Еліпсоподібні плями білого кольору з темними крапками в центрі, їх можна побачити неозброєним оком. Розмір плям знаходиться в межах від 2500 до 4000 мкм. Металографічні дослідження показали, що при п'ятидесятикратному збільшенні плями мають прозорий жовто-коричневий колір, а при більшому збільшенні в центральній частині спостерігається рихле утворення чорно-синьо-зеленого кольору шириною від 125 до 150 мкм і глибиною 15—20 мкм.

2. Жовто-коричневі плями розміром від 770 до 850 мкм. Оторочка таких утворень має райдужний синьо-зелено-червоно-коричневий колір. У центральній частині також має місце рихле утворення неправильної форми, чорно-синьо-зеленого кольору розміром до 125 мкм.

3. Дрібні круглі, еліпсоподібні та неправильної форми плями у вигляді смуг. Забарвлення таких утворень змінюється від жовто-коричневого до коричневого і до синьо-чорного. В центрі плям спостерігаються темні крапки. При значному збільшенні ($\times 1000$) помітно, що крапки схожі на відкриті пори, розмір яких близький до 2 мкм.

Підтвердженням того факту, що в плямах знаходяться пори, слугують результати досліджень мікротвердості в різних місцях зразку. Встановлено, що мікротвердість в центральних частинах

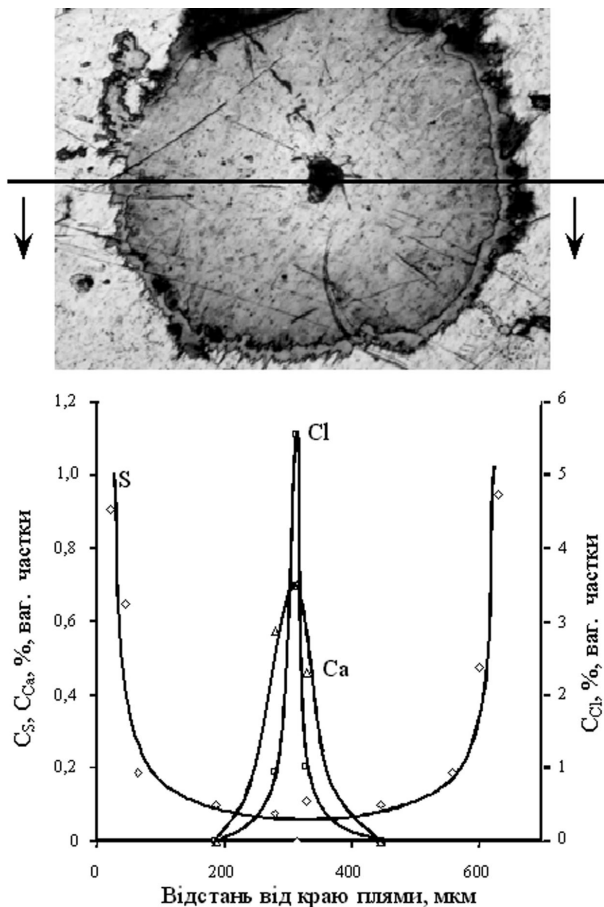


Рис. 1. Характерна форма плями та розподіл хімічних елементів по лінії сканування.

плям, де розташовані темні рихлі утворення, в 1.5—2 рази менша, ніж ця характеристика для чистої поверхні.

Проведені апаратні дослідження методом локального хімічного аналізу показали, що пошкоджені місця металевих зразків в основному складаються з сірки, кисню, фосфору, кальцію, натрію і в деяких місцях — з бору.

Мікрозондовим рентгеноспектральним аналізом та ОЖЕ-спектроскопією встановлено, що білі плями (тип 1) містять невелику кількість сполук сірки та органічних речовин. Пористість основного металу була причиною концентрації вказаних сполук, які в результаті взаємодії з повітрям і утворили в подальшому ці плями.

Жовто-коричневі плями (тип 2) містять такі хімічні елементи: сірку, кисень, фосфор, бор, натрій, кальцій, причому вміст сірки сильно змінюється від границі до центру плями (рис. 1), а інші

шкідливі елементи в основному знаходяться в центральній частині плями. Причиною виникнення цього пошкодження могли бути неметалеві включення в металі, які після обробки виявились на поверхні металу та в подальшому гідролізували внаслідок взаємодії з повітрям.

Дефекти типу 3 не містять ніяких сторонніх елементів і скоріше всього виникли в результаті шліфування заготовки за рахунок концентрації в порах продуктів шліфування та недостатньої підготовки поверхні.

Що стосується сплаву срібло—мідь (925 проба), то він при контакті з атмосферою також взаємодіє з її компонентами. ОЖЕ-спектроскопічне та мікрорентгеноспектральне сканування пошкоджених поверхонь зразків показало, що вони також складаються зі сполук сірки (рис. 2). При контакті з атмосферою сплав срібло—мідь взаємодіє з його компонентами. Хімічна активність суттєво зменшується в ряду мідь—срібло—золото. При нормальних умовах з киснем взаємодіє тільки мідь, а з сіркою наряду з міддю — і срібло. Сульфід

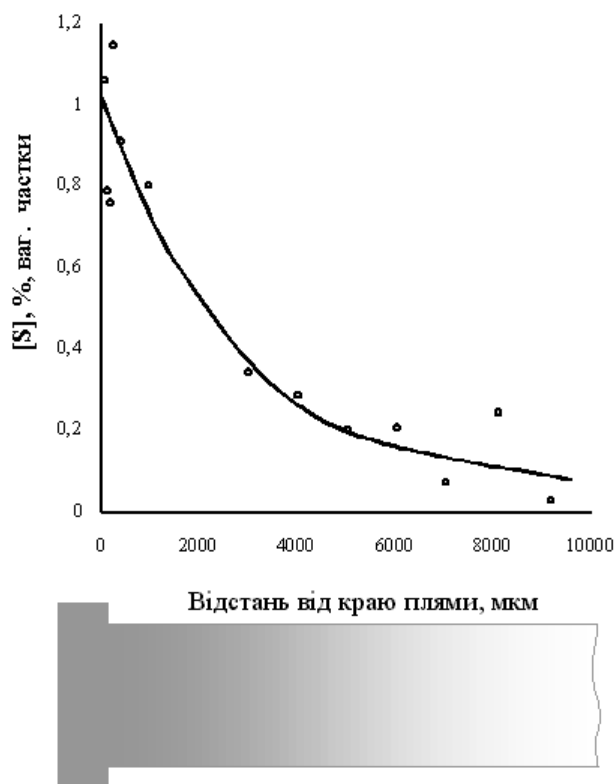


Рис. 2. Розподіл сірки по поверхні срібного зразку 925-ї проби (від краю, де розпочинається темна пляма, до чистої поверхні).

срібла стійкий і дуже легко утворюється при контакті металічного срібла з сірководнем у присутності вологи та кисню повітря. Наряду з цим інші сполуки сірки також взаємодіють зі сріблом. Сірчаний ангідрид прискорює процес потемніння поверхні зразків. Незважаючи на те, що сульфід срібла являється основною складовою частиною плівки, в ній також може знаходитись незначна кількість сульфату срібла. Плівка на зразках із срібла 925-ї проби, крім сполук срібла, містить сполуки міді і їх кількість у пошкоджених місцях різна.

Для підтвердження представлених вище результатів були проведені наступні дослідження: приготований розчин, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона, поміщали в декілька екзикаторів по 100 мл у кожний. Над поверхнею рідини розміщали заготовки, які контактували тільки з газовим середовищем. Екзикатори були герметично закриті. Досліди показали, що вже через 15 хв поверхня срібних зразків 925-ї проби почала темніти, а через годину повністю покрилась плівкою коричнево-чорного кольору (рис. 3). Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що хімічний склад даних плівок відповідає складу пошкодження на дослідному зразку.



Рис. 3. Фото срібних зразків 925-ї проби після різної витримки над розчином, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона: 1 — не було контакту; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 60 хв. Біла смуга посередині заготовки — площа, яка була захищена від газового середовища.

Подібні досліди були проведені із заготовками, які безпосередньо знаходились у пластмасових капсулах. Одна із капсул по периметру була герметизована за допомогою клею. Витримка таких зразків над розчином, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона, привела до того, що вже через 2 год у негерметичній капсулі срібна заготовка почала темніти. Дуже явно це виражалось в місцях



Рис. 4. Фото срібних зразків 925-ї проби в капсулах після витримки їх протягом 24 год над розчином, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона: 1 — звичайне пакування; 2 — герметизована капсула за допомогою клею.

біля вирізів на капсулі. Наряду з цим у герметичній капсулі експериментальний зразок не змінював колір протягом 24 год (рис. 4).

Таким чином, потемніння поверхні та утворення плям на поверхні зразків із срібла і заготовок 925-ї проби пов'язані з газовою корозією, тобто з умовами зберігання, а також з порушенням технології виплавки металу та одержання заготовок. Якщо в приміщенні, де зберігаються срібні заготовки, в повітрі присутні сполуки сірки та на явні матеріали, які можуть їх містити (наприклад, пожежні рукави, електричний кабель, гумовотехнічні та інші вироби), то це в кінцевому підсумку приведе до потемніння їхньої поверхні.

У промисловості для очищення виробів із срібла часто використовують розбавлені розчини ціанистого натрію або калію, тому що вони легко розчиняють більшість сполук срібла. Потемніння на поверхні чистого срібла можна також видалити за допомогою прожарювання у вакуумі при температурі 400 °С, оскільки при цій температурі сульфідна плівка розкладається.

Захистити поверхню виробів із срібла та сплавів на його основі від потемніння можна за допомогою наступних методів: нанесення захисних невидимих лаків, гальванічних покриттів золотом, родієм, паладієм; електрохімічна обробка у розчинах, що містять хромат калію з лугами [4—8]. Недоліком цих процесів є те, що вони малоефективні для виробів, які мають складний профіль. При цьому ці процеси значно ускладнюють технологію виготовлення виробу та потребують застосування додаткового обладнання.

Враховуючи вищезазначене, при виборі способу захисту виробів із срібла було використано розчин для хімічної пасивації, що не змінював зовнішнього вигляду виробу, утворював на поверхні суцільну пасивну плівку та не ускладнював технологічний процес. Тому був використаний роз-

чин, який вміщував хромовоокислий калій (100 г/л), хлорид калію (50 г/л) та аміак (15 г/л).

Механізм процесу пасивації у цьому розчині такий. У розчині хромовоокислого калію поверхня срібного виробу пасивується, але вона не є суцільною і має товщину не більше кількох десятих нанометру. Введення у розчин хлориду калію сприяє активації поверхні срібла, але потенціал срібла при цьому залишається позитивним. При додаванні у розчин аміаку потенціал срібла значно змінюється у від'ємну сторону до значень, при яких є можливим проходження реакції відновлення шестивалентного хрому до трьохвалентного. Сполуки трьохвалентного хрому легко гідролізуються та заповнюють пори захисної плівки. Таким чином, поєднання вищезазначених компонентів створює умови для утворення безпористої пасивної плівки. Для прискорення процесу розчин підігрівали до температури 60 °С. Вироби із срібла обробляли, занурюючи їх у розчин на 1—2 хв.

Захисні властивості плівки перевіряли зануренням срібного виробу у 10 %-й розчин сульфід натрію. Для порівняння на інших срібних виробках були отримані захисні плівки шляхом електрохімічної обробки протягом 20—30 хв. Вироби із срібла після хімічної обробки потемніли через 3—4 год, тоді як срібні вироби після електрохімічної обробки — впродовж 2—2.5 год. Це показує, що хімічна пасивація виробів забезпечує більш високий захист срібних виробів.

Слід зазначити, що перед проведенням процесу пасивації поверхня виробів із срібла повинна бути очищена від забруднень і знежирена.

За результатами проведених досліджень можна зробити такі висновки. При використанні срібла та його сплавів для виготовлення виробів необхідно перш за все враховувати умови застосування та зберігання. Виробник повинен ретельно контролювати весь технологічний процес для недопущення забруднень поверхні виробу залишками технологічних розчинів та речовин, що застосовувалися при виготовленні виробів, які в пода-

льшому можуть привести до корозії і пошкодження виробу. При використанні заготовок інших виробів необхідно впроваджувати більш глибокий контроль для того, щоб не допустити в подальшому виникнення корозії та дефектів на поверхні виробів.

РЕЗЮМЕ. Проведен аналіз характерних повреждених на изделиях из серебра и сплавов на его основе. Современными методами исследования поверхности определен химический состав соединений, которые образовались в процессе их изготовления и хранения. Представлены некоторые методы защиты изделий из серебра от коррозии.

SUMMARY. The analysis of damages on products from argentum and alloys on its base is carried out. The modern research techniques of a surface spotted an elemental composition of chemical combination, which were formed during their manufacture and storing. Some methods of protection of products from argentum from corrosion are submitted.

1. *Мальшев В.М., Румянцев Д.В.* Серебро. -М.: Металлургия, 1976.
2. *Батраков В.В.* Коррозия конструкционных материалов. Справочник. -М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 2000. -Т. 1.
3. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов. -М.: Металлургия, 1963.
4. *Орехова В.В.* Защитно-декоративные покрытия в изделиях народного потребления. -Киев: Техника, 1989.
5. *Розенфельд И.Л., Жигалова К.А.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика). -М.: Металлургия, 1966.
6. *ГОСТ 9.305-84.* Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.
7. *Витязь П.А., Ивашко В.С., Ильющенко А.Ф.* Теория и практика нанесения защитных покрытий. -Минск: Беларуская Навука, 1998.
8. *Сидоренко С.И., Пащенко В.Н., Кузнецов В.Д.* Материаловедческие основы инженерии поверхности. -Киев: Наук. думка, 2001.