

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**

МАЛИШЕВСЬКА ГАННА ІГОРІВНА

УДК 620.193.2 : 541.138.2

**ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ
ОКИСНЕННЯ СРІБЛА ТА СПЛАВІВ ЗОЛОТА З МІДЮ**

Спеціальність: 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Лавренко Володимир Олексійович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України, провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Іщенко Олена Вікторівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри фізичної хімії;

доктор хімічних наук, професор
Калугін Володимир Дмитрович,
Національний університет цивільного захисту
МНС України, м. Харків,
професор кафедри спеціальної хімії
та хімічної технології.

Захист відбудеться " ____ " _____ 2011 р. о ____ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3).

Автореферат розісланий " ____ " _____ 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Л.М. Куліков

Підписано до друку 21.12.2010 р. Формат 60×90/16
Друк офсетний. Ум.-друк. арк. 1,5. Обл.-вид. арк. 1,5
Тираж 100 прим. Замовлення №710

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича НАН України
03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Золото, срібло та їх сплави з міддю широко використовувались у техніці (головним чином, у ювелірній промисловості) вже кілька століть. У 20-му столітті активізувались наукові дослідження щодо хімічних властивостей цих металів та їх сплавів. Перш за все, були визначені продукти взаємодії золота, срібла та їх сплавів з міддю із киснем повітря, іншими газами, з мінеральними кислотами та лугами, а також з різноманітними хімічними сполуками.

Проте методи фізико-хімічного дослідження не завжди дозволяли чітко встановити як хімічні властивості названих металів і сплавів взагалі, так і їх корозійні характеристики, зокрема, особливо при високих температурах. Останні виявились досить важливими у зв'язку з використанням цих благородних металів у ювелірній справі (йдеться про доцільність чи недоцільність застосування певних режимів термообробки сплавів на основі благородних металів).

Слід зазначити, що інтерес до сполук золота і, особливо, срібла залишається актуальним і сьогодні завдяки широкому використанню їх сплавів в якості електроконтактних вимикачів електричних мереж – слабо-, середньо- і сильно-струмних. Незважаючи на успіхи стоматології, зокрема впровадження нових зубопротезних матеріалів, застосування золота як ефективного і біологічно-толерантного матеріалу в стоматологічній практиці зростає. Однак механізми взаємодії золота і срібла та їх сплавів із міддю з середовищем повітря (при високих температурах), бризками морської води в умовах використання електроконтактів у різноманітних електроприладах та пристроях, а також золота як стоматологічного протезу із середовищем ротової порожнини до початку цієї роботи були детально не з'ясовані. Отже, тема дисертаційної роботи, без сумніву, актуальна.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась у відповідності з темою відомчого замовлення «Дослідження механізмів високотемпературної корозії на повітрі та електролітичної корозії композиційних матеріалів та покриттів» (0101U002914, 2001–2003 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було дослідження кінетики та механізмів взаємодії срібла, електроконтактних матеріалів на основі срібла та сплавів золото–мідь з киснем повітря при високих температурах (до 1273 К) і в середовище 3% розчину NaCl; продуктів взаємодії золотого та срібного покриттів на міді з продуктами термічної деструкції полімерних ізоляційних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі основні завдання:

- 1) з'ясування механізму високотемпературного окиснення на повітрі срібла та адсорбції кисню на сріблі;
- 2) вивчення особливостей електрохімічного окиснення срібла та електроконтактних матеріалів на його основі у 3% розчині NaCl;
- 3) встановлення механізму високотемпературного окиснення на повітрі сплаву золото–мідь;
- 4) визначення механізмів корозії стоматологічного (900° проби) та ювелірного (585° проби) золота у середовищі ротової порожнини;
- 5) дослідження механізмів утворення нанокристалічного порошку та монокристалічних вусів золота при взаємодії золотого покриття на міді з

продуктами термічної деструкції і старіння полімерної ізоляції електронних приладів.

Об'єкт дослідження – процеси взаємодії золота, срібла та їх сплавів з міддю із киснем повітря при температурах до 1273 К, з 3% розчином NaCl (морська вода, середовище ротової порожнини) та продуктами деструкції полімерної ізоляції електронних приладів.

Предмет дослідження – встановлення кінетичних закономірностей та аналіз продуктів високотемпературної взаємодії з киснем повітря сплавів золота та срібла з міддю, а також встановлення механізмів електрохімічного (анодного) окиснення сплавів золото–мідь у 3% розчині NaCl, що імітує середовище ротової порожнини.

Методи дослідження – для всебічного дослідження кінетики та механізму взаємодії золота, срібла та сплавів золота з міддю із киснем повітря при високих температурах (до 1273 К) і в умовах, що імітують морську воду (3% розчин NaCl) та середовище ротової порожнини, в роботі використані такі методи фізико-хімічного дослідження:

- термогравіметрія з побудовою ізотерм високотемпературного окиснення (криві залежності приросту маси зразка від часу його витримки у печі при заданій температурі);

- диференціальний термічний аналіз за умов неізотермічного нагрівання зразків до 1273 К з реєстрацією зміни ваги та тепловиділення на різних стадіях процесу окиснення чи адсорбції;

- петрографічний аналіз продуктів взаємодії, які утворюються на відповідних зразках внаслідок високотемпературного та електрохімічного окиснення (через співставлення коефіцієнтів заломлення фаз окалини із стандартними рідинами);

- рентгенофазовий аналіз вихідних зразків та продуктів взаємодії;

- електронно-мікроскопічний аналіз поверхні зразків до та після взаємодії із середовищем;

- метод потенціодинамічних поляризаційних кривих – для визначення механізму електрохімічних процесів на різних стадіях анодного окиснення досліджуваних зразків;

- метод кількісної Оже-електронної спектроскопії з послідовним травленням прошарків окалини на зразках при її бомбардуванні іонами аргону та визначення складу продуктів взаємодії по глибині зразка.

Наукова новизна одержаних результатів

В роботі вперше:

- 1) детально досліджено механізми процесів, що відбуваються в реальних умовах високотемпературного окиснення золота, срібла та їх сплавів з міддю на повітрі, що є важливим для термообробки та ремонту відповідних ювелірних виробів;

- 2) визначено особливості взаємодії золотих покриттів на найбільш відповідальних вузлах деяких електронних приладів (головним чином, космічного призначення) з продуктами термічної деструкції ($\approx 373\text{--}423\text{ K}$), а також особливості

корозії за рахунок старіння та термічної деструкції полімерної ізоляції прокладок з диметилсилоксанового і хлоропренового каучуку.

Для порівняльного дослідження поведінки стоматологічного (900° проби) та ювелірного (585° проби) золота в умовах, коли на матеріал зубного протезу чи коронки діє фізіологічний розчин (3% NaCl), який імітує електроліт ротової порожнини, застосовано метод кількісної Оже-електронної спектроскопії.

Практичне значення одержаних результатів. Проведені дослідження анодних процесів для срібла та його сплавів, що використовуються в якості електроконтактних матеріалів, зокрема в умовах вологого тропічного клімату, а також у судових установках, які зазнають дії бризків морської води, дозволяють зробити обґрунтовані рекомендації щодо застосування цих матеріалів у ефективних вимикачах струму з високим енергетичним навантаженням.

Однозначно визначено причини неможливості використання у стоматологічній практиці золота з пробєю нижче 900° при тривалому контакті з електролітом, головним чином, внаслідок утворення на таких зубних протезах та коронках досить товстого шару осаду аргентум хлориду (при вмісті 6% срібла як домішки до золота 585° проби).

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем було проведено аналіз літературних даних, основний обсяг експериментальних робіт, що стосується кінетичних досліджень (ДТА, поляризаційні криві анодного окиснення), а також обробки та систематизації одержаних результатів. Визначення завдань та обговорення результатів дослідження зроблено спільно з науковим керівником, д.х.н., професором В.О. Лавренком. Спільно із співробітниками Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України проведено: з к.х.н., ст.н.сп. В.А. Швець та з к.х.н., ст.н.сп. В.Н. Талашем – деякі дослідження на електрохімічній установці; з ст.н.сп., к.х.н. Л.І. Кузнецовою – обговорення результатів дослідження високотемпературного окиснення на повітрі сплавів золото–мідь; із ст.н.сп., к.х.н. В.Н. Павліковим – термогравіметричні дослідження; в проведенні петрографічних досліджень складу та морфології оксидних плівок на зразках брала участь к.г.-м.н. Є.С. Луговська; зразки електроконтактних матеріалів були виготовлені к.т.н., ст.н.сп. Л.О. Крячко.

Рентгенофазовий аналіз вихідних зразків та продуктів взаємодії проведено у відділі 30 ІПМ НАН України ім. І.М. Францевича, за участю ст.н.сп., к.т.н. Т.В. Мосіної.

Автор висловлює також подяку к.ф.-м.н Л.М. Капітанчуку (Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України) за участь в проведенні Оже-спектроскопічного аналізу оксидних шарів на поверхні сплаву Au–Cu; к.х.н. В.Ф. Литвиненко – за участь у термодинамічних розрахунках взаємодії срібла з киснем за програмою АСТРА; к.т.н. Є.С. Лесніковій – за участь в експериментах з корозії покриттів золота на міді методом вторинної іон-іонної емісії з використанням модифікованого мас-спектрометра (лабораторія корозії Московського інституту хімічного машинобудування); к.м.н., доценту В.В. Лося (Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця) – за допомогу у виготовленні зразків стоматологічних сплавів на основі золота.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались на таких конференціях: IV Міжнародній конференції „Матеріали та покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва та утилізації виробів” (Велика Ялта, Жуковка, Автономна республіка Крим, Україна, 2006); VII Міжнародній конференції-виставці „Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”. Корозія-2006 (Львів, 2006 р.); Українсько-німецька конференція «Фізика і хімія наноструктурних матеріалів та нанобіотехнологій» (Берегове, Автономна республіка Крим, Україна, 6–10 вересня 2010 р.); VI Міжнародній конференції «Матеріали та покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва та утилізації виробів» (Автономна республіка Крим, Україна, 20–24 вересня 2010 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 5 статей (з них 4 – у фахових журналах і 1 – у фаховому збірнику наукових праць) та тезах 3 доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, змісту, висновків та списку використаних джерел. Робота викладена на 136 сторінках машинописного тексту, вона вміщує 24 рисунків, 6 таблиць та список використаних джерел із 101 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, показано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі наведено огляд літератури за темою, в якому описані хімічні та фізико-хімічні властивості срібла, золота та сплавів на їх основі. Розглянуто особливості процесу корозії металів, детально описано літературні дані щодо корозії срібла та його сплавів, у тому числі атмосферної корозії; особливу увагу приділено малолегованим срібним сплавам та електричним контактам. Також розглянуто корозію золота та його сплавів у різних середовищах.

Проведений літературний огляд свідчить про досить велику кількість публікацій з хімічної стійкості срібла, золота та їхніх сплавів у різних агресивних розчинах. Однак у літературі вкрай мало відомостей щодо кінетики та механізму електрохімічного окиснення цих металів та сплавів в агресивних електролітах та високотемпературного окиснення на повітрі.

У другому розділі описано методики фізико-хімічного та фізичного експериментів, проведених в роботі. Розглянуто особливості методів термічного аналізу (термогравіметрії, диференціального термічного аналізу), а також методів аналізу твердофазних продуктів взаємодії і структурних змін в оксидних плівках, що утворюються при окисненні металів та сплавів (петрографічний, рентгенофазовий, металографічний та електронно-мікроскопічний аналізи, Оже-електронна спектроскопія та електрохімічний метод потенціодинамічних кривих).

У третьому розділі подано результати дослідження особливостей високотемпературного окиснення на повітрі срібла і сплавів Ag–Cu, адсорбції кисню на сріблі, а також отримані дані щодо кінетики та механізму електрохімічного окиснення срібла та електроконтактних матеріалів на його основі у 3% розчині NaCl.

У четвертому розділі наведено результати дослідження кінетики високотемпературного окиснення ювелірного сплаву 58,3% (мас.) Au–41,7% (мас.) Cu, який відповідає складу 37% (ат.) Au і 63% (ат.) Cu, а також визначено максимально можливі температури термічної обробки золотих ювелірних виробів і встановлено механізм окиснення, який не призводить до незворотного утворення оксидних шарів.

Високотемпературне окиснення на повітрі пластин чистого срібла (99,99% (мас.) Ag) та ювелірного сплаву 84% (ат.) Ag–16% (ат.) Cu досліджували методами термогравіметрії (ТГ) та диференціального термічного аналізу (ДТА). Утворені на пластинах оксидні шари знімали у вигляді частинок порошку за допомогою скальпеля та аналізували на мінералогічному мікроскопі, використовуючи еталонні рідини з відомим коефіцієнтом заломлення (петрографічний аналіз). Срібна пластина, як і порошок у вихідному стані, містила на поверхні дуже тонкий шар

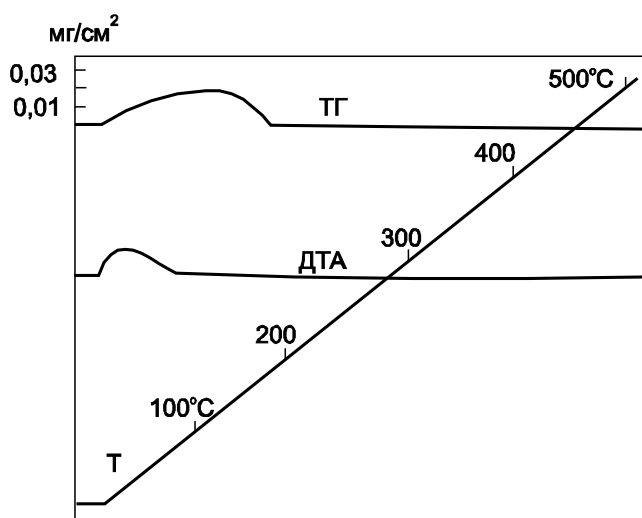


Рис. 1. ТГ- та ДТА-криві окиснення пластини чистого срібла.

плівки чорного кольору (Ag_2S), тому перед початком експерименту зразки промивали в концентрованому розчині аргентум нітрату AgNO_3 . Розчинення плівки обумовлено утворенням складної комплексної сполуки $\text{Ag}_2\text{S} \cdot n\text{AgNO}_3$, в якій атом сульфуру відіграє роль комплексоутворюючого агента.

У наших дослідах при неізотермічному нагріванні пластини 99,99% (мас.) Ag на повітрі приріст маси зразка спостерігався лише до температури 423 K ($\Delta m/S \sim 0,02$ мг/см²), після чого дорівнював нулю за будь-яких температур до 1173 K. Отримані дані наведені на рис. 1. Максимум єдиного піку ДТА-кривої тепловиділення відповідав 313 K.

Таким чином, при атмосферному тиску за температур, вищих від 423 K, утворений за більш низьких температур оксид Ag_2O повністю розкладається:



Згідно рівняння константи рівноваги, яке можна представити як

$$K_p = (P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Ag}}^4) / P_{\text{Ag}_2\text{O}}^2, \quad (2)$$

де P_{O_2} – парціальний тиск кисню в системі; P_{Ag} і $P_{\text{Ag}_2\text{O}}$ – парціальний тиск насиченої пари над кристалами срібла і оксиду срібла, твердий оксид срібла Ag_2O при атмосферному тиску термодинамічно стійкий при температурі до 422 K, а вище 426 K срібло та його оксид знаходяться в рівноважному стані (рис. 2). При утворенні твердих розчинів зазвичай температурний інтервал дещо більший. Таким чином, срібло може окиснюватись на повітрі тільки при температурах нижче 422 K, утворюючи оксид Ag_2O , який при нагріванні вище 426 K розкладається.

Підвищенням парціального тиску кисню обумовлене збільшення температури зі швидкістю $1,8 \cdot 10^{-4}$ К/Па.

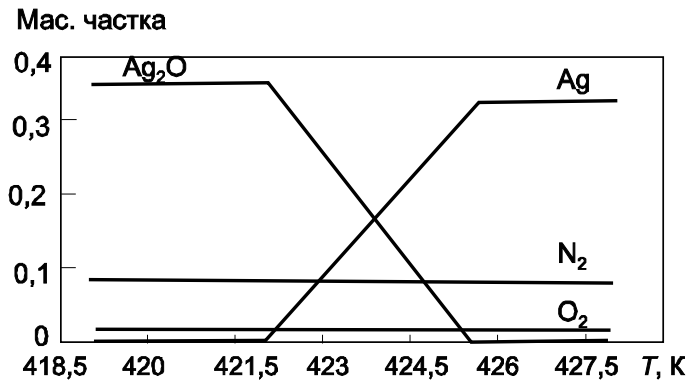


Рис. 2. Рівноважний стан системи срібло-повітря (1 : 2 за масою) при тиску $P = 0,1$ МПа.

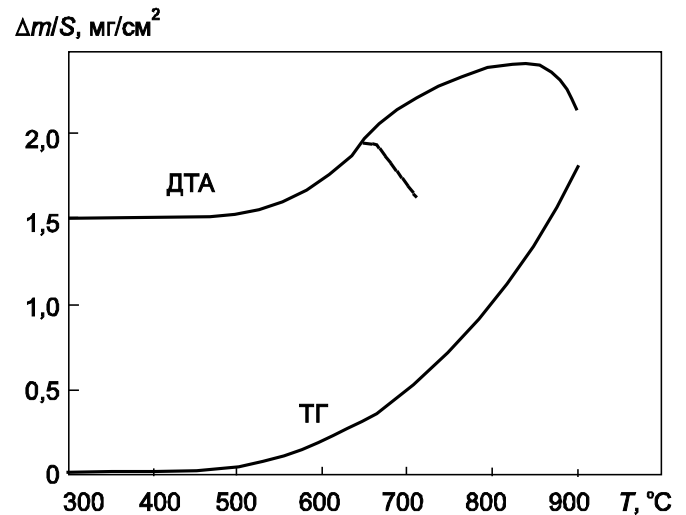


Рис. 3. ТГ- і ДТА-криві високо-температурного окиснення пластини сплаву 84% (ат.) Ag -16% (ат.) Cu .

Експериментальні дані, одержані при дослідженні високотемпературного окиснення ювелірного сплаву 84% (ат.) Ag -16% (ат.) Cu (твердий розчин міді у сріблі) методами неізотермічної термогравіметрії та диференціального термічного аналізу, наведені на рис. 3.

Цей сплав має досить високу корозійну стійкість на повітрі: при температурі 1173 К максимальний питомий приріст маси зразка $\Delta m/S = 1,78$ г/см². Процес окиснення сплаву відбувається в два етапи. Для першої стадії окиснення, яка характеризується зворотною параболічною залежністю питомого приросту маси від температури, максимум ДТА-піку відповідає 923 К; для другої стадії, яка характеризується вузькою лінійною залежністю, він відповідає ~ 1123 К. При цьому в досить вузькому інтервалі температур (973–1023 К) спостерігається перехід від одного механізму процесу до іншого – від повільної до більш швидкої фази окиснення сплаву.

За даними петрографічного аналізу, утворена в процесі окиснення при 673–973 К надмірно тонка гетерогенна плівка на зразку містить купрум (I) оксид Cu_2O червоно-бурого кольору (коефіцієнт заломлення $n = 2,67$) із включеннями металічного золота у вигляді тонких стовпчиків. При 1023–1173 К формується більш товстий однорідний шар вищого купрум (II) оксиду CuO чорного кольору з коефіцієнтом заломлення $n = 2,91$ – у повній відповідності з відомим положенням теорії Вагнера, яка пояснює механізми окиснення бінарних сплавів, що містять благородні метали.

Десорбційно-адсорбційні процеси для кисню на порошкоподібному сріблі залежно від температури вивчали ТГ- і ДТА-методами в середовищі повітря. Одержані результати (рис. 4) свідчать, перш за все, про те, що порошок Ag з питомою поверхнею $S = 0,4$ м²/г при кімнатній температурі *a priori* насичений адсорбованим киснем ($\sim 5,4\%$ від маси наважки порошку) внаслідок фізичної

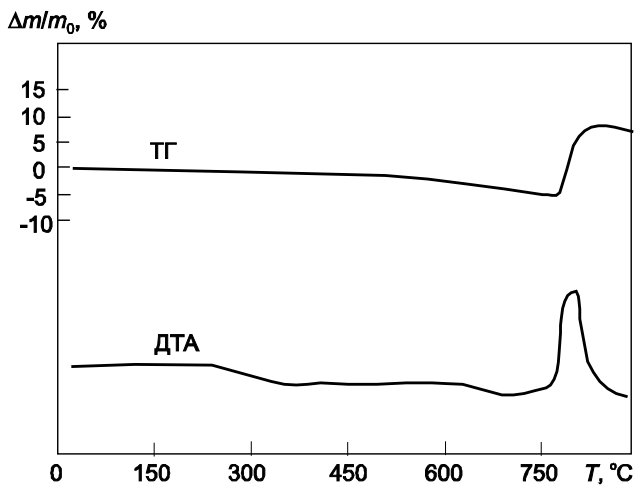


Рис. 4. ТГ- і ДТА-криві десорбції–адсорбції кисню на порошку

молекула газу віддає або отримує від поверхні електрони, розщеплюється на атоми, що зв'язуються з поверхнею по черзі, та ділять електрони з однією або декількома частинками, котрі складають поверхню, тощо.

У даному розділі за допомогою методу потенціодинамічних поляризаційних кривих зі швидкістю зміни потенціалу 0,5 мВ/с вивчено анодне окиснення срібла, а також електроконтактних матеріалів на його основі при 293 К у 3% розчині NaCl. Результати дослідження представлені на рис. 5.

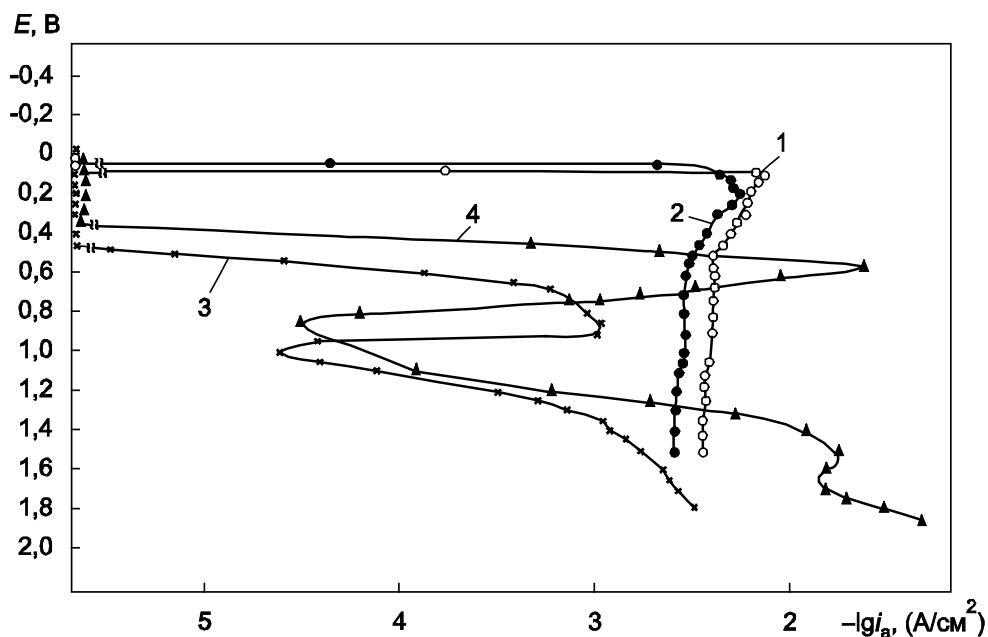
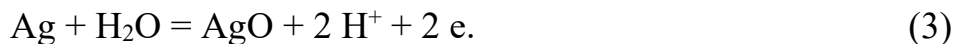


Рис. 5. Поляризаційні криві анодного окиснення в 3% NaCl: 1 – спресований зразок Ag; 2 – Ag + 2% CaF₂; 3 – Ag-дріт; 4 – сплав 45% Ag– 50% Pd –5% Ni.

В експерименті досліджували: срібло, спресоване з високочистого (99,99% (мас.) Ag) порошку, одержаного методом розпилення у вакуумі; попередньо не зачищений високочистий срібний дріт; електроконтактний матеріал Ag + 2% CaF₂; сплави слаботочних електричних контактів 45% Ag–50% Pd–5% Ni та 70% Ag–25% Pd–5% Ni.

Одержані дані свідчать про те, що спресоване з порошку срібло та матеріал $\text{Ag} + 2\% \text{CaF}_2$ (симбатні криві 1 і 2 на рис. 5, стаціонарні електродні потенціали $+0,03$ і $+0,05$ В, відповідно) вже через 2–2,5 хв від початку електролізу пасивуються внаслідок утворення на їх поверхні оксидної плівки AgO (визначається електронографічним методом):



За наявності в зразку домішок кальцій фториду оксидна плівка чорного кольору містить також аргентум фторид Ag_2F у вигляді бронзових з зеленкуватим відтінком гексагональних кристалів, що в умовах експериментів утворюється в невеликій кількості при взаємодії Ag з CaF_2 за рівнянням:



Встановлено надзвичайно високу корозійну стійкість контактних матеріалів на основі срібла з добавкою 2% CaF_2 . Кальцій фторид (флюорит) підвищує опір зношенню контактних матеріалів при підвищених температурах та механічних навантаженнях. Ця сполука стійка до нагрівання, але погано змочується сріблом аж до температури його плавлення, що визначає невисоку міцність зчеплення компонентів у композиції $\text{Ag}-\text{CaF}_2$. При деформуванні пресованих заготовок $\text{Ag}-\text{CaF}_2$ прокаткою і волочінням його частинки подрібнюються та переміщуються у тілі матриці вздовж напрямку навантаження, утворюючи довгі треки з досить великим об'ємом пустот. Так чи інакше, мікроструктура шліфа (рис. 6, а) і поверхні зламу (рис. 6, б) зразків діаметром 2 мм, одержаних прокаткою і волочінням заготовок, показують, що флюорит не викарбовується із срібної матриці при вказаних видах механічного впливу на композиційний матеріал.

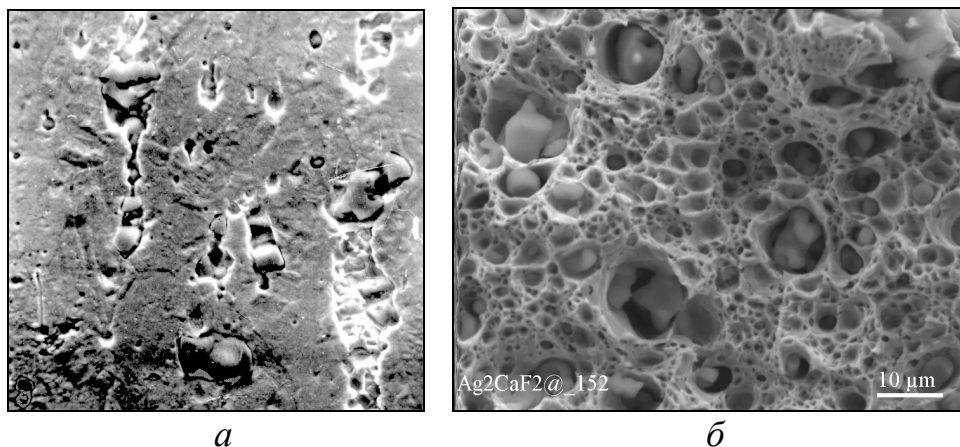
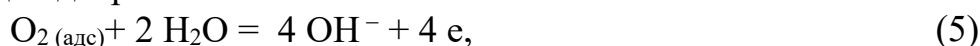


Рис. 6. Мікроструктура шліфа (а) та поверхня зламу (б) композиту $\text{Ag}-\text{CaF}_2$.

Щодо не зачищених перед початком дослідів зразків Ag -дроту та сплаву 45% $\text{Ag}-50\% \text{Pd}-5\% \text{Ni}$ (криві 3 і 4 на рис. 5, стаціонарні електродні потенціали $+0,082$ та $+0,0143$ В), то вони вже на початку поляризації знаходяться в пасивному стані впродовж порівняно тривалої витримки (16 і 11 хв) через наявність на їх поверхні плівки адсорбованого кисню, яка відповідає формулі Ag_2O . Внаслідок електрохімічної десорбції адсорбованого кисню:



та досить короткочасної стадії активного розчинення (крива 3 на рис. 5 – до потенціалу +0,80 В, крива 4 – до +0,56 В) для цих зразків спостерігається глибока пасивація як результат утворення на їх поверхні темно-коричневої плівки Ag_2O , після чого в області високих анодних потенціалів плівка на поверхні зразків стає нестабільною.

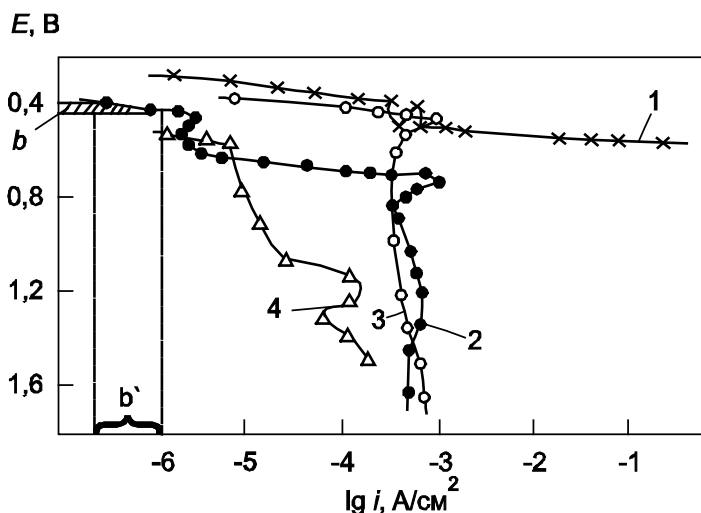


Рис. 7. Поляризаційні криві окиснення у 3%-ному NaCl: 1 – Ni; 2 – Ag; 3 – сплав 70% Ag–25% Pd–5% Ni; 4 – Pd.

Зразок електроконтактного сплаву 70% Ag–25% Pd–5% Ni (див. поляризаційну криву 3 рис. 7), як з'ясувалось, менше піддається корозії, ніж зразок сплаву 45% Ag–50% Pd–5% Ni. На це, можливо, впливає відсутність на поверхні сплаву адсорбованого кисню (перед початком експерименту цей зразок був ретельно зачищений), тому вторинна пасивація на його поверхні відбувалась одразу після розчинення при значно менших позитивних потенціалах, ніж у випадку зразка 45% Ag–50% Pd–5% Ni.

Щодо результатів поляризаційних вимірювань, які проводили в тих самих умовах для індивідуальних компонентів зазначених потрійних сплавів (Ni, Ag, Pd), то тут механізми корозії в цілому підтверджують – у відповідності з принципом незалежності електрохімічних реакцій – особливості поведінки досліджуваних електроконтактних сплавів на окремих ділянках поляризаційної кривої 3 (рис. 7).

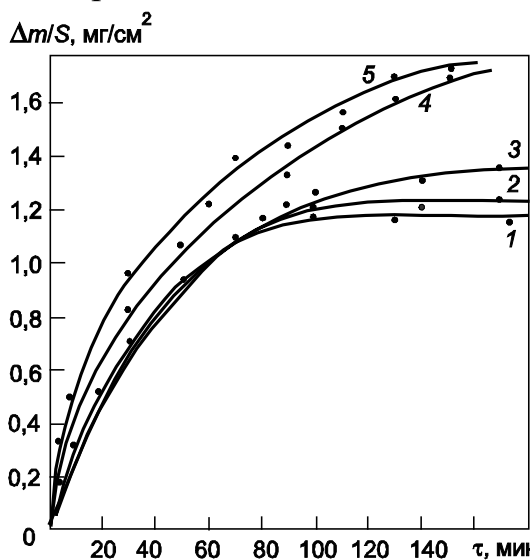


Рис. 8. Криві окиснення сплаву Au—Cu при температурах: 1 – 573, 2 – 673, 3 – 873, 4 – 1073 і 5 – 773 К.

Проведене дослідження свідчить про високу корозійну стійкість срібла та електроконтактних матеріалів на його основі у 3% розчині NaCl при 293 К в реальних умовах експлуатації контактних пристроїв на морських суднах, коли матеріал контактів зазнає впливу бризок морської води.

Досліджено кінетику високотемпературного окиснення ювелірного сплаву 58,3% (мас.) Au–41,7% (мас.) Cu, який відповідає складу 37% (ат.) Au і 63% (ат.) Cu, а також визначено максимально можливі температури термічної обробки золотих ювелірних виробів і встановлений механізм окиснення, який не призводить до незворотного утворення оксидних шарів. На рис. 8. наведені одержані за різних температур ізотерми окиснення зразків сплаву 58,3% (мас.) Au–41,7% (мас.) Cu, які приблизно відповідають параболічному закону приросту

маси на одиницю поверхні ($\Delta m/S$). При температурах вище 773 К величина $\Delta m/S = 1,77 \text{ мг/см}^2$, тоді як при 873 К вона дорівнює лише $1,3 \text{ мг/см}^2$.

При цьому підтверджується дифузійний (параболічний) характер процесу окиснення сплаву – прямолінійний хід залежності $(\Delta m/S)^2 = f(\tau)$ чітко виконується, особливо до $\tau = 100 \text{ хв}$ (рис. 9).

В інтервалі температур від 473 до 773 К на зразках формується двошарова оксидна плівка. За допомогою петрографічного методу в ній виявлена чорна непрозора фаза вищого оксиду міді CuO у верхньому шарі, більш тонкому; у косому відбитому світлі ця фаза має сіро-стальний колір. Нижній шар цієї окалини являє собою Cu_2O (у косому відбитому світлі – буровато-червоного кольору). Що стосується верхнього шару окалини, то при 473 К він виглядає як чорний наліт з фіолетовим відтінком, а при 573 К на поверхні вже спостерігається суцільний чорний наліт (CuO).

Починаючи з температури окиснення 873 К, оксидна плівка доволі тонка, вона складається з Cu_2O і не містить CuO . На зовнішній границі окалини спостерігаються нерівні, виступаючі агрегати Cu_2O із вкрапленнями металічної фази (Au).

При 973 і 1023 К на зразках утворюється порівняно щільна кірочка чорного кольору (CuO), під якою знаходиться двофазний шар, що складається з частинок червоно-бурого кольору (Cu_2O) та жовтого кольору (стовпчиків металічного золота, виступаючих вглиб Cu_2O). При цьому границя сплав–окалина характеризується досить нерівною поверхнею.

Нами визначено уявну енергію активації процесу окиснення сплаву для різних температурних інтервалів: при 673–773 К величина $E_1 = 20,4 \text{ кДж/моль}$ відповідає енергії активації дифузії іонів Cu^+ у плівці Cu_2O ; при 873–1023 К величина $E_2 = 9,5 \text{ кДж/моль}$ відповідає енергії активації дифузії атомів міді з об'єму сплаву до поверхні розподілу сплав–оксид Cu_2O .

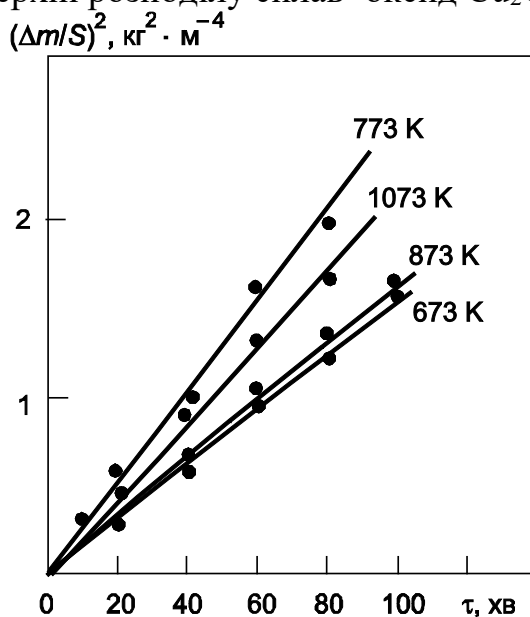


Рис. 9. Параболічний характер залежностей добутку маси від часу окиснення сплаву Au–Cu за різних температур.

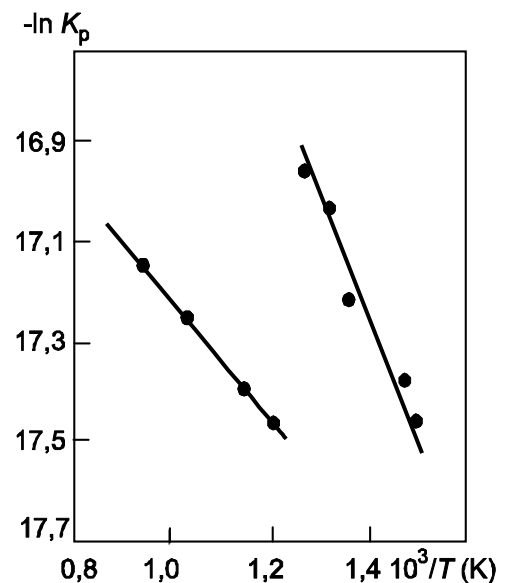


Рис. 10. Температурна залежність констант параболічного закону високотемпературного окиснення на повітрі сплаву Au–Cu.

На основі цих залежностей розраховано відповідні значення уявної енергії активації окиснення на повітрі дослідженого сплаву Au–Cu (рис. 10). Вперше з'ясовані причини порівняно високої швидкості корозії ювелірного золота 585° проби в середовищі ротової порожнини, а також підтверджується ефективність використання у стоматологічній практиці золотих коронок 900° проби.

Незважаючи на успіхи сучасної ортопедичної стоматології у створенні нових металополімерних і металокерамічних протезних матеріалів, сплав золота 900° ще й зараз ефективно використовується у лікувальній практиці.

Оскільки золото – м'який метал, досягається міцне прилягання коронки.

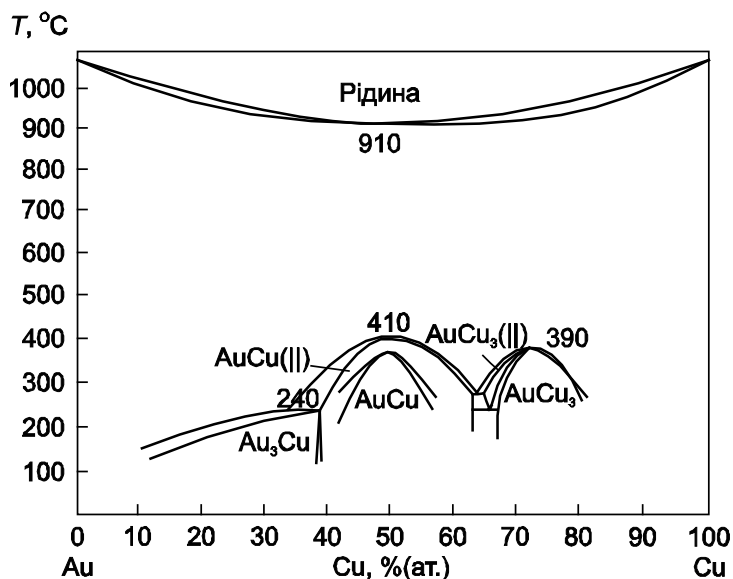


Рис. 11. Діаграма стану системи Au–Cu

Золоті коронки – повністю металічні, саме тому вони витримують навантаження, яке утворюється під час жування та прикусу. Золоті коронки дуже рідко ламаються, вони довговічні.

Встановлено, що стоматологічне золото 900° являє собою інтерметалідну фазу Au_3Cu , що відповідає складу 74,4% (ат.) Au і 25,6% (ат.) Cu, тоді як ювелірне золото 585° є еквімолярною механічною сумішшю інтерметалідних фаз $AuCu_3$, $AuCu$ (по 47% (мол.)) із вмістом 6,0% (ат.) домішки срібла.

Діаграма стану системи Au–Cu представлена на рис. 11, а результати дослідження кінетики електрохімічного (анодного) окиснення сплавів Au–Cu, що відповідають Au 585° та Au 900°, – на рис. 12.

На одержаних при 298 К поляризаційних кривих (рис. 12) корозії стоматологічного золота 900° і ювелірного золота 585° у 3% розчині NaCl спостерігається досить уповільнена корозія стоматологічного золота (від потенціалу +0,01 В); стаціонарний потенціал стоматологічного золота у даному розчині дорівнює –0,17 В. Отже, при достатньо високому потенціалі $E = +0,9$ В швидкість корозії золота 900° практично дорівнює нулю ($i_a = 0$), тоді як швидкість корозії золота 585° відповідає густині струму $i_a > 10^{-2}$ А/см². Фактично для стоматологічного золота *a priori* має місце досить широка область пасивованого стану (від –0,17 до +0,90 В), пов'язаного з наявністю хемосорбованого кисню на поверхні зразку, тоді як для ювелірного золота така область взагалі відсутня, тобто хемосорбція кисню на ювелірному золоті не спостерігається.

При порівнянні кривих 3, 4 на рис. 12 видно, що зразок золота 585° характеризується значно більшою швидкістю виділення з поверхні адсорбованого O_2 , ніж зразок стоматологічного золота (крива 4), – внаслідок суттєво меншої величини енергії зв'язку з поверхнею адсорбенту у випадку фізичної адсорбції (порівняно з хімічною).

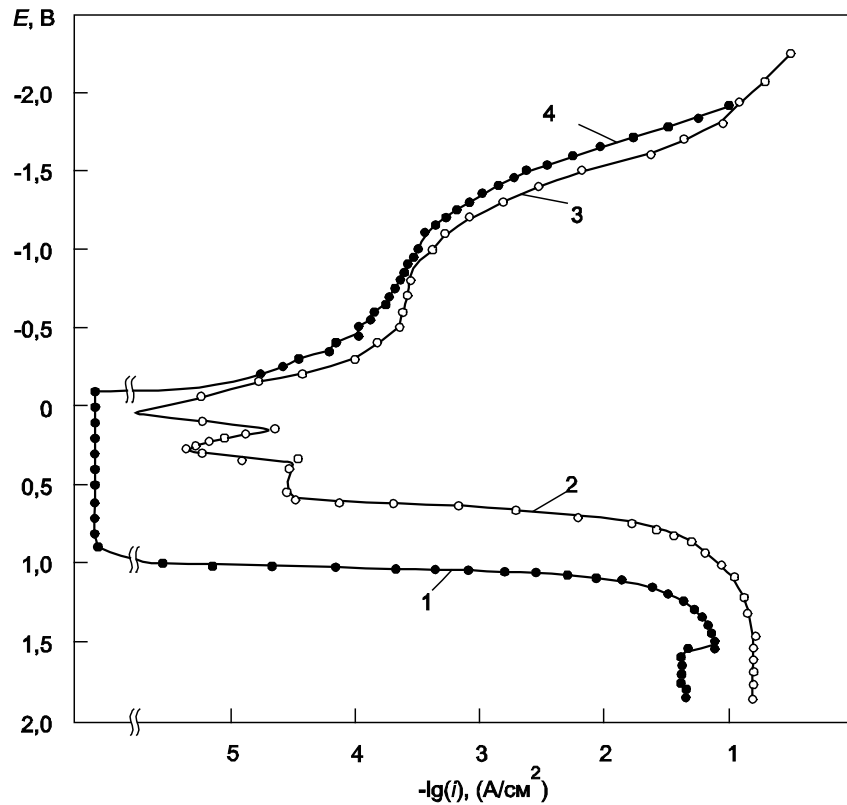


Рис. 12. Анодні поляризаційні криві корозії сплавів золота (1 та 2 – золото 900° та 585°) та їх катодні поляризаційні криві десорбції адсорбованого кисню і наступного виділення водню (3 та 4 – золото 585° та 900°) в електроліті ротової порожнини.

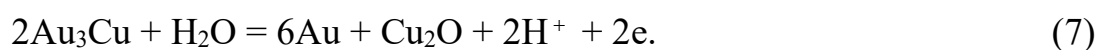
Верхня частина одержаних катодних поляризаційних кривих для сплавів золота у 3% NaCl – у вигляді тафелевських прямолінійних ділянок – свідчить про те, що у випадку золота 900° (крива 4) водень електрохімічно виділяється на одному інтерметаліді (AuCu_3), а у випадку золота 585° – на двох, що підтверджується зломом на кривій 3 під час переходу однієї прямолінійної ділянки виділення водню на поверхні AuCu до другої, де вже відбувається виділення водню на поверхні інтерметаліду AuCu_3 .

Для зразка стоматологічного золота (Au_3Cu) поступова депасивація поверхні, пов'язана з видаленням хемосорбованого O_2 (крива 1), має місце у досить широких межах анодних потенціалів: від $-0,17$ до $+0,90$ В, після чого, в області потенціалів від $+0,90$ до $1,20$ В, у наших дослідах впродовж близько 10–12 хв спостерігається часткове розкладання інтерметаліду з переходом іона Cu^{2+} у розчин:



Однак всередині ротової порожнини, зокрема, під час контакту золотої та сталльної коронки, подібна поляризація неможлива.

При подальшому підвищенні потенціалу аноду, починаючи з $+1,40$ В, спостерігається часткова пасивація зразка золота 900° за рахунок утворення на його поверхні тонкої плівки Cu_2O червоного кольору.



Таким чином, навіть в умовах екстремально високої анодної поляризації в електроліті ротової порожнини золото 900° корозії не підлягає.

За результатами Оже-спектроскопічного аналізу зразка, корозія ювелірного золота (механічна суміш 47% AuCu₃ + 47% AuCu + 6% Ag) у 3% розчині NaCl є досить складним багатостадійним процесом. На першій стадії процесу, починаючи від стаціонарного потенціалу +0,01 до +0,2 В, відбувається часткове розкладання інтерметаліду AuCu з переходом у розчин невеликої кількості іонів одновалентної міді:



Останні поєднуються з іонами хлору, утворюючи безколірні комплексні іони [CuCl₂]⁻:



При величинах потенціалу +0,2 В та вище (до +0,3 В) на границі анод–електроліт відбувається електрохімічна реакція, яка супроводжується утворенням осаду купрум (I) хлориду білого кольору:



Однак в області потенціалів +0,5 ...+0,65 В за рахунок взаємодії з іонами хлору домішок срібла, які містяться в ювелірному золоті, на поверхні аноду утворюється напівпрозорий перламутрово-сірий осад аргентум хлориду (у вигляді досить дрібних кубічних кристаликів):



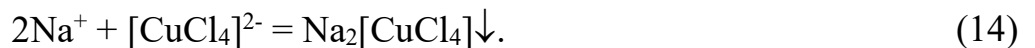
Анодний розклад іншого інтерметаліду, що входить до складу ювелірного золота, AuCu₃, розпочинається при значенні потенціалу +0,65 В і продовжується до значення потенціалу +0,9 В:



але, на відміну від катіону Cu⁺, катіон Cu²⁺ здатен до утворення більш складного комплексного іона [CuCl₄]²⁻, який забарвлює розчин у зеленкуватий колір:

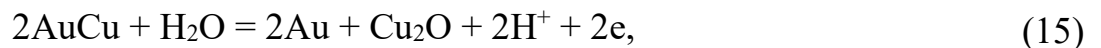


У нашому випадку [CuCl₄]²⁻ іони взаємодіють з іонами Na⁺, утворюючи осад світло-жовто-зеленкуватого кольору відповідно до реакції:

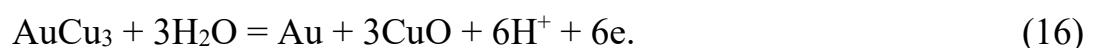


При цьому осад Na₂[CuCl₄] випадає на дно електролітичної комірки.

Встановлено також, що на зразку ювелірного золота при потенціалах 1,3–1,4 В паралельно з реакцією (11) протікає реакція



а при потенціалах 1,4–1,6 В – реакція



При цьому загальний баланс елементного складу поверхневих шарів плівок різко зміщується у бік реакції (11) утворення осаду аргентум хлориду.

У четвертому розділі наведено результати дослідження корозії золотого покриття в продуктах термічної деструкції полімерної ізоляції електронних приладів. Відомо, що золоті покриття використовуються у найбільш відповідальних вузлах електронних приладів та в інших герметичних пристроях обладнання космічних кораблів, штучних супутників Землі при їх роботі в середовищі вакууму.

Ми досліджували механізми утворення нанокристалічного порошку і монокристалічних вусів золота при взаємодії золотого покриття на міді з продуктами термічної деструкції (при 393 К) і старіння полімерної ізоляції на основі диметилсилоксанового і хлоропренового каучуків. Після проведення модельних досліджень ($T = 393$ К) петрографічним методом ідентифікували продукти первинної взаємодії золота з газовим середовищем.

Методом вторинної іонно-іонної емісії з використанням модифікованого мас-спектрометра (в лабораторії корозії Московського інституту хімічного машинобудування) було з'ясовано, що до складу газового середовища, що утворюється при 393 К, входять O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_2CO , різноманітні насичені та ненасичені вуглеводні, а також $HCOH$, $HCOOH$ і CH_3OH – у випадку термічної деструкції полімеру на основі диметилсилоксанового каучуку і Cl_2 , HCl , C_2H_3Cl – на основі хлоропренового каучуку. Найбільш агресивними компонентами вказаних газових середовищ, які виникають у герметичних системах, є газоподібний хлор і пари мурашиної кислоти:



а також – за результатами експерименту:



При цьому карбоніл-хлорид та форміат золота визначаються в продуктах корозії у значно більших кількостях, ніж Au_2O_3 (у прохідному поляризованому світлі під мікроскопом виявляються лише сліди чорних непрозорих утворень оксиду трьохвалентного золота).

У деяких випадках, зокрема для покриття $Au + 5\%$ (мас.) Cu , вдалось електронно-мікроскопічним методом зафіксувати кінетику перетворення вказаного полікристалічного сплаву у монокристалічні вуси.

На рис. 13. зображені пачки потовщень, які виростають з утворених під час розпаду металоорганічних сполук, у даному випадку форміату золота $HCOOAu$, доволі крупних зерен полікристалічного металу (золота); вони виявились менш стійкими, ніж монокристалічні утворення.

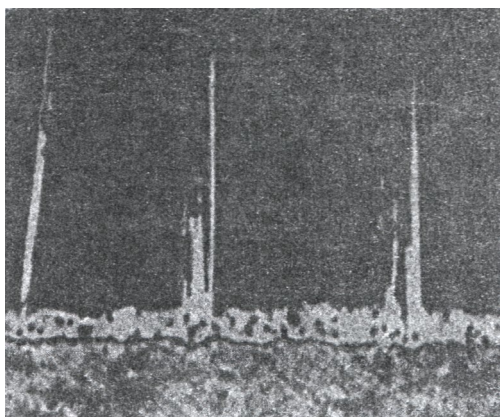


Рис. 13. Пачки стовщених мікрористалічних голок золота, які утворюються на поверхні форміату золота за рахунок взаємодії золотого покриття з продуктами старіння полімерної ізоляції на основі диметилсилоксанового каучуку, $\times 900$.

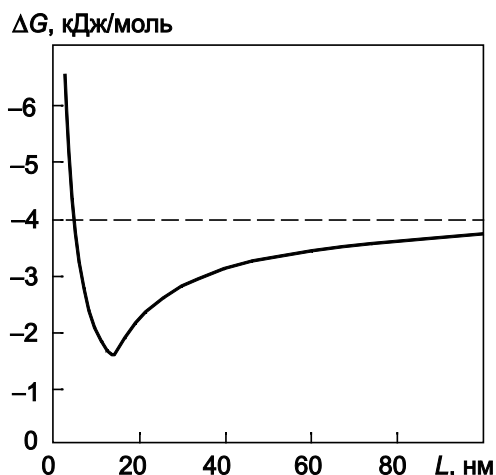


Рис. 14. Зміна молярної вільної енергії Гіббса залежно від росту зерен нанокристаличного порошку сплаву золота з 5% міді. Пунктирна лінія зображує величину енергії Гіббса для монокристалу того ж складу (за Вайсмюллером).

Швидкий розпад хлоридів AuCl , AuCl_3 і карбоніл-хлориду $\text{AuCl}(\text{CO})$ у вакуумі, як правило, призводить до утворення нанокристаличного порошку золота з вмістом міді 5%, який має розмір зерен $\approx 10\text{--}40$ нм. Результати розрахунків зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса) системи, проведених Д. Вайсмюллером для сплаву основного металу з добавкою 5% міді, дозволяє зробити висновок, що в системі $\text{Au} + 5\% \text{Cu}$ *a priori* термодинамічно найбільш вірогідним є утворення нанопорошку з розміром зерен від 5 до 100 нм. Максимально вірогідний розмір частинок золота ≤ 15 нм. Підтвердження цього спостерігається на рис. 14.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою термодинамічних розрахунків, а також ТГ- та ДТА-дослідження показано, що окиснення пластини хімічно чистого срібла на повітрі відбувається (з невеликою швидкістю) лише до температури ≤ 426 К через подальший розклад Ag_2O , що підтверджується відповідними термодинамічними розрахунками енергії Гіббса.

2. Встановлено, що високотемпературна взаємодія порошку ювелірного сплаву 84 % (ат.) Ag –16% (ат.) Cu з киснем повітря відбувається у дві стадії: адсорбція (фізична Ван-дер-Ваальсова адсорбція кисню до 1023 К) і хемосорбція (до 1173 К) кисню.

3. За допомогою методів термогравиметрії та петрографічного аналізу продуктів взаємодії при дослідженні високотемпературного окиснення ювелірного сплаву 58,3 мас.% Au –41,7 мас.% Cu при температурах від 473 до 1023 К виявлено дві температурні області, що характеризуються різним фазовим складом продуктів окиснення та різними механізмами процесу, головним чином, за рахунок переходу з упорядкованого стану сплаву (інтерметалід AuCu_3) до неупорядкованого твердого

розчину золота у міді. Показано, що різні температурні області характеризуються різними значеннями уявної енергії активації процесу окиснення.

4. Методом потенціодинамічних поляризаційних кривих встановлено надзвичайно високу стійкість у морській воді срібла та електроконтактних матеріалів на його основі: срібла, пресованого з порошку 99,99% Ag, отриманого розпиленням у вакуумі, матеріалу Ag + 2% CaF₂ та промислового сплаву 45% Ag–50,5% Pd–5% Ni. Показано, що причиною їх високої корозійної стійкості є утворення на цих зразках захисних плівок оксидів Ag₂O та AgO.

5. За допомогою методів поляризаційних кривих та кількісної Оже-електронної спектроскопії з'ясовано причини надзвичайно високої стійкості в електроліті ротової порожнини стоматологічного золота 900° проби (інтерметаліди Au₃Cu) – утворення надтонкого шару захисної оксидної плівки Cu₂O. Навіть при найбільших, лише теоретично можливих значеннях анодного потенціалу в даному випадку на золотому зубному протезі може утворитися дуже щільна найтонша плівка Cu₂O червоного кольору, тоді як при електрохімічній корозії ювелірного золота (суміш інтерметалідів AuCu, AuCu₃ та 6 мас.% Ag) продукти корозії являють собою осад AgCl, оксиди Cu₂O, CuO та осад комплексної солі Na₂[CuCl₄].

6. Встановлено, що причиною незвичайної корозії золотого покриття у герметичних системах електронних приладів є взаємодія золота з Cl₂, CO та мурашиним альдегідом HCOH – активними компонентами продуктів термічної деструкції та старіння матеріалу полімерної ізоляції приладів: диметилсилоксанового та хлоропренового каучуку.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Лавренко В.А. Механизм образования нанокристаллического порошка и монокристаллических усев золота при взаимодействии золотого покрытия с продуктами термической деструкции и старения полимерной изоляции приборов / В.А. Лавренко, В.В. Скороход, А.В. Рагуля, А.И. Малышевская // Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Серия: Физико-химические основы технологии порошковых материалов. «Нанокристаллические материалы». – Киев, 2003. – С. 12–17. (*Особистий внесок*: експериментальні дослідження продуктів взаємодії золотого покриття на зразках міді з продуктами термічної деструкції диметилсилоксанового та хлоропренового каучуку на установці вторинної іон-іонної емісії та описано відповідні реакції взаємодії).

2. Лавренко В.А. Электрохимическое окисление серебра и электроконтактных материалов на его основе в 3% растворе NaCl / В.А. Лавренко, В.А. Швец, А.И. Малышевская [и др.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів, спецвипуск № 5 («Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів»). – 2006 – № 2. – С. 481–486. (Поляризаційні вимірювання швидкості корозії срібла та електроконтактних матеріалів на його основі і встановлені механізми корозії).

3. Лавренко В.А. Особенности высокотемпературного окисления на воздухе серебра и сплава Ag–Cu, адсорбции кислорода на серебре / В.А. Лавренко, А.И. Малышевская, Л.И. Кузнецова [и др.] // Порошковая металлургия. – 2006. – № 9/10. – С. 85–91. (Дослідження взаємодії срібної пластини та пластини Ag–Cu з киснем повітря методами ТГ та ДТА).

4. Лавренко В.А. Сравнительное исследование коррозии стоматологического (900°) и ювелирного (585°) золота в среде полости рта / В.А. Лавренко, В.В. Лось, А.И. Малышевская [и др.] // Доклады НАН Украины. – 2007. – № 3. – С. 105–111. (Поляризаційні вимірювання корозії стоматологічного і ювелірного золота та проведений аналіз складу продуктів, що утворюються в ротовій порожнині).

5. Лавренко В.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления на воздухе сплава Au—Cu / В.А. Лавренко, Л.И. Кузнецова, А.И. Малышевская // Порошковая металлургия. – 2005. – № 7/8. – С. 85–91. (Дослідження кінетичних особливостей высокотемпературного окиснення до 1073 К на повітрі ювелірних сплавів золота).

6. Малышевская А.И. Формирование оксидных покрытий на сплаве золото–медь в среде воздуха при различных температурах / А.И. Малышевская, В.А. Лавренко, Л.И. Кузнецова // Четвертая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (18–22 сентября 2006 г., Большая Ялта, Автономная республика Крым, Украина): тезисы докл. – Киев, 2006. – С. 120.

7. Малышевская А.И. Высокотемпературное взаимодействие пластины и порошка серебра с кислородом воздуха (окисление, адсорбция) / А.И. Малышевская, Л.И. Кузнецова // Шестая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (20–24 сентября 2010 г., Большая Ялта, Автономная республика Крым, Украина): тезисы доп. – Киев, 2010. – С. 326.

8. Malyshevskaya A. Behavior of golden covering on copper in electronic devices in the process of aging of polymer isolations in vacuum medium // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (6–10 September, 2010, Beregove, Crimea, Ukraine): Abstracts. – Kiev, 2010. – P. 150.

АНОТАЦІЯ

Малишевська Г.І. Високотемпературне та електрохімічне окиснення срібла та сплавів золота з міддю. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2011.

Дисертація присвячена дослідженню кінетики та механізму высокотемпературного (до 1273 К) окиснення на повітрі срібла, а також адсорбції кисню на сріблі, кінетики та механізму електрохімічного окиснення у 3% розчину NaCl, що імітує морську воду, промислових електроконтактних сплавів на основі срібла, що вже знайшли застосування в електричних контактах потужних вимикачів.

Визначено особливості высокотемпературного окиснення на повітрі сплавів золота з міддю (до 1273 К) і встановлено, що воно відповідає електрохімічній теорії окиснення сплавів, які містять благородні метали (теорії Вагнера).

З'ясовано механізми електрохімічного (анодного) окиснення сплавів золота з міддю – стоматологічного (інтерметалід Au_3Cu) та ювелірного (еквімолярна суміш

інтерметалідів AuCu та AuCu₃ з домішкою 6 % (ат.) Ag) – у 3% розчині NaCl, що імітує електроліт ротової порожнини. Показано фактично відсутність корозії стоматологічного та досить велику корозію ювелірного золота при утворенні на поверхні зразку в останньому випадку щільного осаду AgCl.

Встановлено механізм корозії покриттів із благородних металів у космічних електронних приладах з продуктами термічної деструкції і старіння полімерної ізоляції. Показано, що причиною незвичайної корозії золота в герметичних системах при $T = 373\text{--}473\text{ K}$ є взаємодія покриття з активними компонентами (Cl₂, CO, HCOOH) продуктів деструкції диметилсилоксанового і хлоропренового каучуку.

Ключові слова: високотемпературне окиснення, електрохімічне окиснення, контактні сплави, інтерметаліди, термічна деструкція, продукти деструкції.

АННОТАЦІЯ

Малышевская А.И. Высокотемпературное и электрохимическое окисление серебра и сплавов золота с медью. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия. Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев, 2011.

В диссертации изучено высокотемпературное (до 1273 K) окисление на воздухе и электрохимическое (анодное) окисление в 3% растворе NaCl серебра и сплавов на его основе, изготовленных по технологии Института проблем материаловедения НАН Украины и уже нашедших применение в качестве электрических контактов в условиях тропического климата, а также на сельскохозяйственных фермах с высокой влажностью воздуха.

Впервые детально исследованы механизмы процессов высокотемпературного окисления золота, серебра и их сплавов с медью на воздухе, что особенно важно для установления температурных пределов при термообработке и ремонте соответствующих ювелирных изделий. Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлено, что окисление пластины химически чистого серебра на воздухе осуществляется (с небольшой скоростью) лишь до температуры $\leq 426\text{ K}$ из-за дальнейшего разложения Ag₂O, что подтверждается соответствующими термодинамическими расчетами энергии Гиббса.

Установлено, что высокотемпературное взаимодействие порошка ювелирного сплава 84 % (ат.) Ag–16% (ат.) Cu с кислородом воздуха осуществляется в две стадии: физическая (Ван-дер-Ваальсова) адсорбция кислорода до 1023 K и хемосорбция кислорода – до 1173 K.

При исследовании методами термогравиметрии и петрографического анализа высокотемпературного (от 473 до 1273 K) окисления ювелирного сплава 58,3% (мас.) Au–41,7% (мас.) Cu выявлены две температурные области, которые характеризуются различными механизмами процесса, главным образом, вследствие перехода из упорядоченного состояния сплава (интерметаллид AuCu₃) в неупорядоченный твердый раствор золота в меди. Показано, что при температуре до 473 K указанный сплав практически не окисляется. По уравнению Аррениуса рассчитана кажущаяся энергия активации окисления: $E_1 = 20,4\text{ кДж/моль}$ для одного

температурного интервала (673–573 К) и $E_2 = 9,5$ кДж/моль для другого температурного интервала (873–1073 К).

Методом анодных потенциодинамических поляризационных кривых установлена чрезвычайно высокая стойкость в морской воде серебра и электроконтактных материалов на его основе: серебра, спрессованного из порошка 99,99% Ag, полученного в вакууме, материала Ag + 2% CaF₂ и промышленного сплава 45% Ag–50,5% Pd–5% Ni. Материалы получены по технологии, разработанной в Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Показано, что причиной их высокой коррозионной стойкости является образование на поверхности тонких защитных пленок оксидов Ag₂O и AgO.

Полученные результаты дают возможность сделать обоснованные рекомендации для использования указанных материалов в эффективных выключателях тока с высокой энергетической нагрузкой, работающих в условиях влажного тропического климата.

С помощью методов потенциодинамических поляризационных кривых и количественной Оже-электронной спектроскопии определены механизмы коррозии стоматологического (интерметаллид Au₃Cu) и ювелирного (эквимольярная смесь интерметаллидов AuCu и AuCu₃ с примесью 6% (ат.) Ag) золота в среде 3% раствор NaCl, который имитирует электролит ротовой полости.

Установлено, что причиной чрезвычайно высокой стойкости стоматологического золота 900° пробы (интерметаллид Au₃Cu) является образование на его поверхности тончайшего слоя защитной оксидной пленки Cu₂O (единственного продукта взаимодействия). В то же время при электрохимической коррозии ювелирного золота в тех же условиях продуктами коррозии являются осадки AgCl, оксидов Cu₂O и CuO, а также комплексной соли Na₂[CuCl₄].

Определены особенности взаимодействия золотых и серебряных покрытий на наиболее ответственных узлах электронных приборов (главным образом, космического назначения) с продуктами термической деструкции (≈373–423 К, в условиях вакуума) и старения полимерной изоляции (прокладок). Установлены механизмы коррозии соответствующих покрытий, в частности, образование нанокристаллического порошка и монокристаллических усов золота как вторичных продуктов взаимодействия.

Показано, что причиной необычной коррозии золота в герметических системах при $T = 373–473$ К является взаимодействие золота и серебра с наиболее активными компонентами (Cl₂, CO, HCHO) продуктов деструкции полимерных материалов – диметилсилоксанового и хлоропренового каучука. Это приводит сначала к образованию соответствующих нестойких солей золота – карбонил-хлорида и формиата – и, в конечном итоге (вследствие их разложения), к термодинамически наиболее вероятному образованию частиц нанокристаллического порошка и монокристаллических усов. При формировании новых структурных состояний металла предполагается соблюдение механизма самодиффузии с миграцией атомов.

Ключевые слова: высокотемпературное окисление, электрохимическое окисление, коррозия контактные сплавы, интерметаллиды, термическая деструкция, продукты деструкции.

SUMMARY

Malyshevskaya A.I. High-temperature and electrochemical oxidation of silver and gold-copper alloys. Manuscript.

Thesis for a candidate degree in chemical sciences by speciality 02.00.04 – Physical Chemistry. I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev, 2011.

This thesis is devoted to the study of kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of silver in air (up to 1273 K) as well as adsorption of oxygen on silver and electrochemical oxidation in 3% NaCl solution (the marine water) of some industrial silver-based electric-contact alloys, which have already found the application under conditions of marine tropic climate.

It has been established that the high-temperature oxidation of Au–Cu alloys corresponds to the electrochemical theory of oxidation of alloys containing noble metals (Wagner theory).

The mechanisms of electrochemical oxidation of stomatological (Au_3Cu intermetallic) and jewellery (equimolar mixture of AuCu and AuCu_3 intermetallics with 6% Ag additive) in the environment of mouth cavity (3% NaCl solution) have been ascertained. It has been shown that corrosion of stomatological alloy is practically absent while the corrosion of jewellery gold is rather high. In the last case the reason for that is the formation of dense AgCl deposit on the surface of sample.

The mechanism of corrosion of noble metal coatings on the electronic space equipment, in particular, with the formation of gold nanocrystal powder and monocrystal whiskers, has been established at the interaction of surfaces of corresponding apparatus with the products of thermal destruction and aging of polymer isolation of these electronic devices. It was shown that the reason for such unusual corrosion of gold in the airproof systems at 373–473 K is the interaction between the most active components of destruction products of dimethylsiloxane and chlorpropene rubbers (Cl_2 , CO, HCOOH).

Key words: high-temperature oxidation, electrochemical oxidation, electrocontact alloys, intermetallic, thermodestruction, degradation fragment.