

В. А. ЛАВРЕНКО, А. Г. КОВАЛЬ, Ю. А. КЛИМОВСКИЙ, А. А. ЛЕБЕДЕВ,
Р. Н. ЛЯСНИКОВА, академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРОДУКТАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Согласно (^{1, 2}), исключительно важной является проблема изучения стабильности полимеров и механизма воздействия продуктов их термического разложения на различные металлы и покрытия. В настоящей работе изучено коррозионное воздействие на серебро двух полимерных материалов — композиции на основе диметилсилоксанового и на основе хлоропренового каучука.

Серебряные покрытия на меди толщиной 4–6 мкм получали электрохимическим осаждением при использовании цианистого электролита. Коррозионное взаимодействие моделировали при выдержке образцов 25×7×1 мм с покрытием в герметических стеклянных ампулах, содержащих навески указанных полимеров, при 100° С в течение 240 час. Для исследования коррозии использовали метод масс-спектрометрического анализа образующейся при деструкции газовой среды, вторичной ионно-ионной эмиссии продуктов взаимодействия, а также петрографического анализа выделенных коррозионных пленок. Применяемые методики аналогичны (^{2, 3}).

Газовые среды анализировали в масс-спектрометре МХ-1302 с высокотемпературной приставкой. Для двух исследованных полимеров общим является содержание в продуктах деструкции значительных количеств N₂, O₂, CO₂, CO, H₂O, H₂, CH₂CO, а также различных предельных и непредельных углеводородов. Отличие состоит в обнаружении небольших количеств HCHO, HCOOH и CH₃OH при разложении полимера на основе диметилсилоксанового и Cl₂, HCl, C₂H₃Cl и C₂N₂ — на основе хлоропренового каучука. Газообразный хлор и пары муравьиной кислоты представляют наиболее агрессивные компоненты газовых сред, возникающих в герметических системах при $t \geq 100^\circ \text{C}$.

Вторичную ионно-ионную эмиссию исследовали на экспериментальной установке, изготовленной на базе масс-спектрометра МИ-1305. После коррозионных испытаний образцы с Ag покрытиями извлекали из ампул и помещали в камеру мишени. Время от вскрытия образца до достижения в рабочей камере прибора давления $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ тор составляло не более 40 мин. Затем образец выдерживали в вакууме 3 часа. При этом проводили высокотемпературную тренировку детектора вторичных ионов. Далее на мишень подавали пучок ионов Ag⁺ с энергией 2 кэВ и плотностью тока 0,6 мкА/см². Через 30 мин. после начала бомбардировки начинали запись масс-спектра вторичных ионов, выбитых с поверхности образца. Интервал записи 1–350 а.е.м., время — 3 часа.

На основании полученных масс-спектров интерпретированы вторичные ионы соответствующих химических соединений как для образцов, прошедших коррозионные испытания в присутствии полимерных материалов, так и для исходного образца. В масс-спектре последнего присутствуют ионы атомов и кластеров серебра Ag⁺, Ag₂⁺, Ag₃⁺, объемных загрязнений Ca⁺, Cu⁺, K⁺, Mg⁺, Si⁺, окисла серебра AgO⁺, гидроокисла AgOH⁺ и интерметаллида AgCa⁺. Образование AgO связано с хемосорбцией кислорода на поверхности покрытия. Согласно (^{4, 5}) адсорбированный на Ag O₂ существу-

ет в двух формах: двумерного окисла состава Ag_2^sO и Ag^sO . Связь кислорода с серебром в поверхностном окисле Ag_2^sO полярна, с отрицательным концом диполя на кислороде, причем переход адсорбированного кислорода из формы Ag_2^sO в форму Ag^sO происходит с небольшим тепловым эффектом ⁽⁶⁾. В результате завершения адсорбции поверхность полностью покрыта монослоем Ag^sO ⁽⁶⁾.

Для покрытия, подвергнутого коррозии в среде композиции на основе диметилсилоксанового каучука, характерно резкое возрастание эмиссии атомов и кластеров серебра, что связано с увеличением числа химических соединений серебра на поверхности провзаимодействовавшего образца. Кроме того, это подтверждается увеличением тока вторичных ионов AgO^+ , AgOH^+ , Ag_2O^+ , Ag_2OH^+ , а также появлением вторичных ионов карбонатов AgCO^+ , AgCO_2^+ и карбида AgC^+ . Выросли токи вторичных ионов углеводородов, воды, CO , формальдегида и его осколка CHO^+ , CO_2 муравьиной кислоты и ее осколка COOH^+ .

Для покрытия, испытанного в среде композиции на основе хлоропренового каучука, также увеличился ток вторичных ионов атомов и кластеров серебра. Наряду с этим резко увеличилось число вторичных ионов атомов и кластеров меди. В результате коррозии образовались различные химические соединения меди: карбиды, гидриды, гидроокислы, цианиды, карбонаты и хлориды. В масс-спектре можно увидеть такие ионы химических соединений, как Cl^+ , CN^+ , CNO^+ , CO^+ , HCO^+ , HCOO^+ и т. д. Все это свидетельствует о том, что произошел процесс глубокой коррозии, затронувший не только гальваническое покрытие, но и медную подложку.

Фазовый состав коррозионных пленок на серебре изучали иммерсионным методом в проходящем поляризованном свете на микроскопе МИН-8. Данные петрографического анализа продуктов взаимодействия коррелируют с результатами интерпретации спектров вторичной ионно-ионной эмиссии.

В результате взаимодействия серебра с парами деструкции полимера на основе диметилсилоксанового каучука под микроскопом в соскобе обнаруживаются черные непрозрачные частицы вторичного металла (Ag), окруженные красно-бурыми мелкозернистыми агрегатами полуразложившейся соли серебра, по-видимому, формиата HCOOAg .

Поверхность пластин, подвергнутых коррозии в парах композиции на основе хлоропренового каучука, сильно изменена, покрыта черной трехфазной пленкой с побежалостью. На ней видны белые, быстро гидратирующие на воздухе кристаллы, под микроскопом прозрачные, бесцветные, изотропные, с коэффициентом преломления $n=1,485$. Основная черная непрозрачная фаза Ag (в косом свете — стальная, серая) окружена мелкозернистыми светло-коричневыми агрегатами Ag_2O . Таким образом, в составе продуктов коррозии здесь предположительно идентифицированы вторичное металлическое серебро, окисел Ag_2O и полуразложившийся хлорид серебра AgCl . В случаях более глубокой коррозии с поражением медной основы под микроскопом также наблюдается ярко-зеленая изотропная масса сильно гидратирующих соединений меди, главным образом, хлорида CuCl_2 , и мелкие бледно-зеленые округлые зерна с низким двуупределением — основной карбонат меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Данные всех трех методов исследования — масс-спектрометрии, вторичной ионно-ионной эмиссии, петрографии, а также модельные опыты, проведенные с отдельными составляющими сред, однозначно свидетельствуют о наиболее агрессивном воздействии на серебро паров муравьиной кислоты и газообразного хлора. Именно эти компоненты коррозионных сред приводят к образованию нестабильных солей серебра — хлоридов и формиатов, выделяющих при разложении мелкодисперсные кристаллы вторичного металлического серебра, являющегося одним из основных продуктов коррозии. Легучие продукты деструкции обоих органических материалов оказывают заметное коррозионное воздействие на защитное покрытие серебра.

однако композиция на основе хлоропренового каучука более агрессивна и, наряду с коррозией защитного слоя, вызывает частичное его удаление с одновременной коррозией медной подложки.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
5 VIII 1975

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, М., «Мир», 1967. ² В. А. Лавренко, И. Д. Груев и др., ДАН, т. 221, 376 (1975). ³ В. А. Лавренко, И. Д. Груев и др., Докл. АН УССР, сер. А, № 6, 567 (1975). ⁴ W. W. Smeltzer, E. L. Tollefson, A. Cambrop, Canad. J. Chem., v. 34, 1046 (1956). ⁵ В. Е. Островский, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, т. 10, 118 (1969). ⁶ В. Е. Островский, Усп. хим., т. 43, 1931 (1974).