

УДК 620.198+620.193.21

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СУДОВОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ В МОРСКОМ КЛИМАТЕ. X. СЕРЕБРЯНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПО ЛАТУНИ

© 2000 г. Ю. М. Панченко, П. В. Стрекалов

Институт физической химии РАН, Москва

Поступила в редакцию 23.02.99 г.

Исследованы особенности коррозии и защитные и декоративные характеристики серебряных покрытий толщиной 9–18 мкм на латуни Л62 в контейнерах, имитирующих корпуса судовых приборов водо- и брызгозащищенного исполнения. 14–20-летние испытания покрытий осуществлены на побережьях Баренцева, Японского и Черного морей с холодным (Мурманск), умеренным влажным (Владивосток) и влажным субтропическим (Батуми) климатом. Уточнены сроки технической годности покрытий в случае их применения в качестве защитных в судовом приборостроении.

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия благородными металлами используют в электротехнической промышленности и в судовом приборостроении для повышения электропроводности, снижения переходного электрического сопротивления, сохранения постоянства электрических параметров, а также стойкости против коррозии и износа.

Поведение серебра в различных средах определяется его термодинамической устойчивостью и способностью формировать на поверхности защитные пленки, а в растворах – комплексные ионы. Стандартный электродный потенциал серебра $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.79$ В. В ряду напряжений оно идет вслед за золотом и платиновыми металлами [1].

В лабораторных условиях коррозионно-электрохимическое поведение серебра изучено многократно [2–9]. Исследована адсорбция на нем воды из воздуха разной влажности [2, 3] и газовых компонентов [2, 4, 5]; влияние на сорбцию влаги присутствующего на серебре хлорида натрия [6]; коррозионное воздействие на него малых концентраций H_2S , SO_2 , NO_2 , O_3 и Cl_2 как по отдельности, так и в разных комбинациях [7–9] и т.д. Однако сведения о коррозионном поведении покрытий благородными металлами в естественных атмосферных условиях ограничены [10–14].

Натурные испытания на береговых коррозионных станциях в контейнерах, имитирующих корпус брызгозащищенного или водозащищенного прибора, вполне воспроизводят температурно-влажностные условия работы приборов на морских судах [15].

Цель работы – изучить особенности коррозионного поведения серебряных покрытий по латуни, оценить их защитную способность и стойкость декоративных характеристик, уточнить

возможный срок их технической годности в судовом приборостроении.

МЕТОДИКА

Серебряные покрытия толщиной 9, 12 и 18 мкм (табл. 1) были нанесены на латунные образцы размером $50 \times 70 \times 2$ мм из ферроцианидородантного электролита. Состав ванны, режим электроосаждения и методика испытаний образцов в контейнерах приведены в [15].

В Батуми испытания покрытий в алюминиевых контейнерах водо- и брызгозащищенного типа (далее по тексту ВЗК и БЗК соответственно) длились 14 лет, во Владивостоке и Дальних Зеленцах Мурманской обл. (далее станция Мурманск) – 20 лет.

Защитные S_z и декоративные S_d характеристики покрытий оценивали визуально в соответствии с ГОСТ 9.012-73 [16] и ГОСТ 9.311-87 [17], следуя описанной ранее методике [18, 19]. При этом вздутия на покрытиях (закрытые очаги) относили к коррозии латунной основы [17]. Срок технической пригодности покрытия оценивали с учетом частотного показателя [19], используя 5-балльную шкалу коррозионной стойкости по ОСТ 5-9246-75 [20] (0 – отсутствие, 5 – максимальная коррозия).

Таблица 1. Испытуемые серебряные покрытия

Пок- рытие	Толщина, мкм		
	номинальная (В, М, Б)	фактическая	
		В	М
Ср9	9	9.0–11.3	9.6–11.3
Ср12	12	11.7–15.3	13.4–16.3
Ср18	18	18.0–22.8	17.4–20.3

Примечание. В, М, Б – Владивосток, Мурманск, Батуми соответственно.

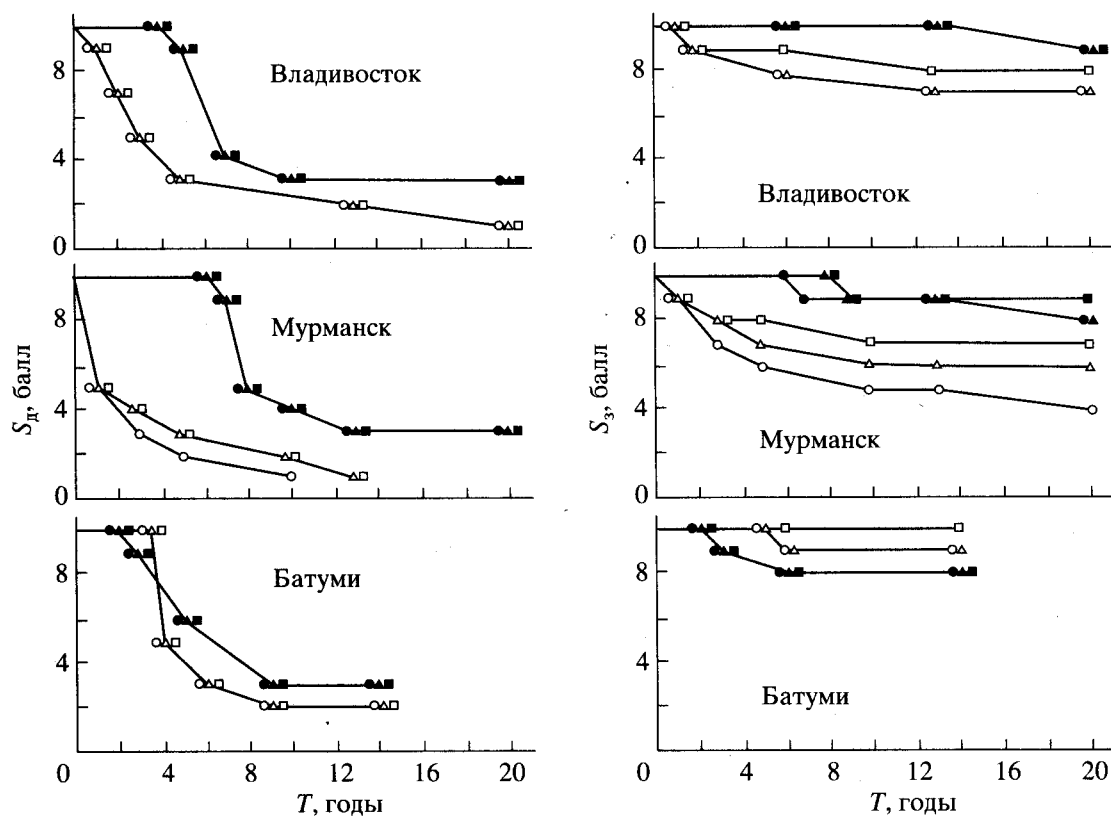


Рис. 1. Снижение защитных характеристик S_3 и декоративности S_d серебряных покрытий Cr9 (●, ○), Cr12 (▲, △) и Cr18 (■, □) в контейнерах: водозащищенном (темные точки) и брызгозащищенном (светлые). Верхняя сторона образцов.

Коррозионные потери массы определяли взвешиванием образцов после удаления продуктов травлением в растворе 10% H_2SO_4 при комнатной температуре [21]. Среднюю глубину коррозии рассчитывали по плотности 8.50 и 10.50 г/см³ для латуни и серебра соответственно [22]. Количество растворимых хлоридов, аккумулированных поверхностью образцов за время испытания в контейнерах, определяли колориметрически, анализируя раствор, полученный после 30 мин кипячения в дистилляте отобранной партии образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Испытуемые покрытия вначале желтели, преимущественно по краям. Увеличиваясь, пятна становились темно-коричневыми и черными. На покрытиях возникали также точки оксидных продуктов пепельного цвета и светлые (в первые годы – голубого или зеленого оттенка) солевые бугорки. Вокруг последних появлялся ореол бесцветных и белых солей. Постепенно распространяясь и смыкаясь, соли образовывали неоднородный по толщине налет. В результате затрудненного выхода наружу продуктов коррозии латуни, под серебряным покрытием возникали также мелкие вздутия, обычно маскируемые солевыми бугорками.

Желтизна покрытий на верхней стороне образцов в БЗК отмечалась уже через 1 и 3 года и 4–5 лет, а в ВЗК – спустя 2, 6 и 3 года в Мурманске, Владивостоке и Батуми соответственно (табл. 2).

Оксидные точки на покрытиях появились после года испытания в БЗК во Владивостоке и Мурманске и 4–5 лет – в Батуми. Но в ВЗК в Мурманске оксидные продукты были выявлены лишь спустя 13 лет, а на некоторых образцах – почти в конце 20-летних испытаний, во Владивостоке – после 4–5 лет, в Батуми же их не было все 14 лет.

В БЗК в Мурманске и Владивостоке точки выступающих солей появились соответственно через 1 и 2 года выдержки, в ВЗК намного позже – через 7–9 и 13–20 лет. В Батуми в ВЗК они обнаружены спустя 3 года, в БЗК – после 6 лет.

Солевые ореолы вокруг точек выступающих солей на покрытиях были зрительно обнаружены во Владивостоке, Мурманске и Батуми через 7, 10 и 9 лет соответственно, но появиться они могли и раньше, поскольку тонкий слой бесцветных солей легко не заметить.

Коррозия покрытий на нижней стороне образцов начиналась почти одновременно с верхней или с небольшим отставанием. Однако дальнейшее развитие коррозионных поражений шло менее интенсивно (табл. 2, рис. 1 и 2).

Таблица 2. Развитие коррозионных поражений на серебряных покрытиях

Станция	Контейнер	Покры- тие	а		г		к			S_3	S_d
			T_n , год	S_a , %	T_n , год	S_g , %	T_n , год	S_k , %			
								налет	соли	балл	
Верхняя поверхность образца											
В	БЗК	Ср9	3	20	1	80	2	70	2	7	1
		Ср12	3	20	1	80	2	70	2	7	1
		Ср18	3	20	1	80	2	70	1	8	1
	ВЗК	Ср9	6	99	5	1	13-20	0	0.2	9	3
		Ср12	6	99	5	1	13-20	0	0.2	9	3
		Ср18	6	100	5	0.5	13-20	0	0.1	9	3
М	БЗК	Ср9	1	0	1	100	1	100	6	4	1
		Ср12	1	0	1	100	1	100	4	6	1
		Ср18	1	0	1	100	1	100	2	7	1
	ВЗК	Ср9	2	99	13-20	1	7	0	0.4	8	3
		Ср12	2	99	13-20	1	9	0	0.3	8	3
		Ср18	2	99	13-20	1	9	0	ет	9	3
Б	БЗК	Ср9	4	80	5	20	6	0	ет	9	2
		Ср12	4	80	5	20	6	0	ет	9	2
		Ср18	5	80	4	20	-	0	0	10	2
	ВЗК	Ср9	3	100	-	0	3	80	0.5	8	3
		Ср12	3	100	-	0	3	80	0.5	8	3
		Ср18	3	100	-	0	3	80	0.5	8	3
Нижняя поверхность образца											
В	БЗК	Ср9	3	80	2	20	2	0	0.2	9	2
		Ср12	3	80	2	20	2	0	0.2	9	2
		Ср18	3	80	2	20	2	0	0.1	9	2
	ВЗК	Ср9	7	100	13-20	0.1	13-20	0	ет	9	3
		Ср12	7	100	13-20	0.1	13-20	0	ет	9	3
		Ср18	7	100	13-20	0.1	13-20	0	ет	9	3
М	БЗК	Ср9	1	60	1	40	1	0	1	7	2
		Ср12	1	70	1	30	1	0	0.5	8	2
		Ср18	1	60	1	40	1	0	0.2	9	2
	ВЗК	Ср9	8	100	-	0	10-13	0	ет	9	3
		Ср12	8	100	-	0	13-20	0	ет	9	3
		Ср18	8	100	-	0	13-20	0	ет	9	3
Б	БЗК	Нет сведений									
	ВЗК	Нет сведений									

Примечание. а, г, к – Виды коррозионных поражений в соответствии с ГОСТ 9.311-87 [17]: а – легкое пожелтение, потемнение, различим начальный цвет; г – окисление, значительное изменение цвета; к – коррозия защищаемой основы (налет и точки солей); T_n – время появления коррозионных поражений данного вида; S_a , S_g , S_k – соответственно площади коррозионного поражения вида а, г, к; s_3 и s_d – защитные и декоративные характеристики покрытия (во Владивостоке и Мурманске после 20 лет экспозиции, в Батуми – 14 лет); ет – единичные точки. В, М, Б – Владивосток, Мурманск и Батуми. БЗК и ВЗК – брызгозащищенный и водозащищенный контейнеры.

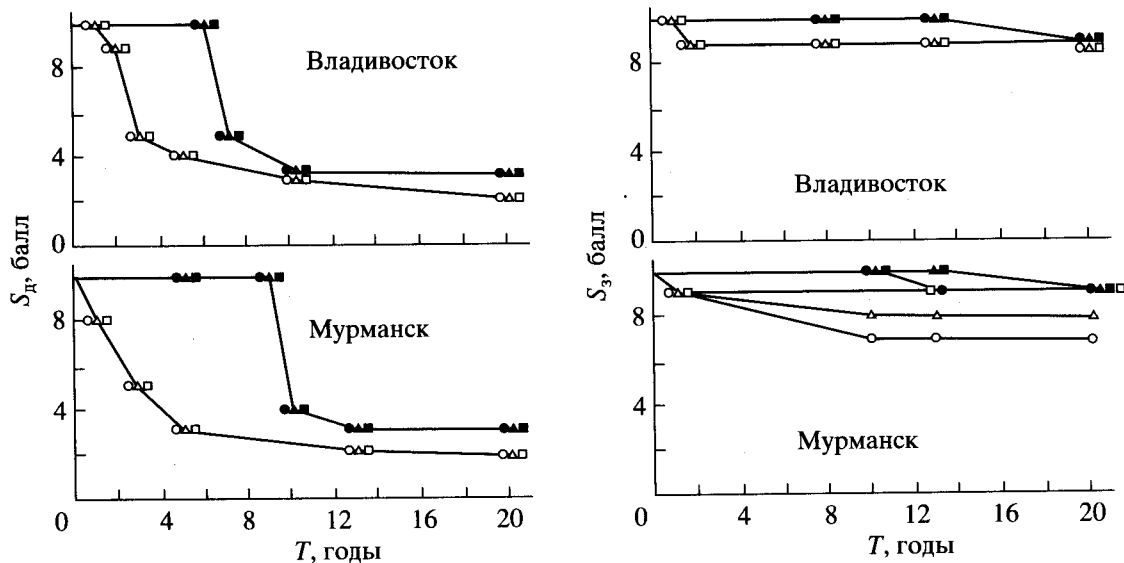


Рис. 2. То же, что на рис. 1. Нижняя сторона образцов.

В конце испытаний в БЗК в Мурманске покрытия на верхней поверхности образцов были коричневыми, темно-коричневыми или черными. На нижней – светло-коричневыми и коричневыми. Ту же цветовую гамму на площади 80% имели и образцы во Владивостоке. В Батуми к 14 годам они стали желто-коричневыми, причем 20% поверхности занимали пепельные оксидные точки.

В ВЗК покрытия на всех станциях только пожелтели, либо стали светло-коричневыми. На покрытиях разной толщины площадь под солевыми бугорками составила от долей до 6% (максимальная в Мурманске, минимальная – в Батуми).

За 14–20 лет экспозиции декоративность покрытий S_d снизилась до 1–3 баллов, а защитные характеристики S_z – до 7–9 баллов (исключая Ср9 и Ср12 в БЗК в Мурманске – 4 и 6 баллов соответственно, и Ср18 в Батуми – 10 баллов).

После удаления продуктов коррозии на покрытиях обнажились мелкие вздутия, совокупная площадь которых была меньше находившихся ранее над ними солевых бугорков (табл. 2 и 3). В БЗК вздутия на образцах более многочисленны, чем в ВЗК, а диаметр их оснований почти вдвое больше: 0.1–0.5 и 0.05–0.2 мм в БЗК и ВЗК. На нижней стороне образца, в сравнении с верхней, вздутий меньше. Крупные вздутия обычно имели отверстие или трещину.

Под микроскопом в относительно больших, механически вскрытых вздутиях можно было видеть следы белой соли и два–четыре питтинга на дне; оголившаяся же основа имела цвет меди. Во Владивостоке питтинги имели малую глубину, но в Мурманске среди них, как правило, был один более глубокий (до 50, 100 и 250 мкм в покрытиях

Ср9, Ср12 и Ср18 соответственно). Зависимость фактической максимальной глубины h_{\max} питтинга на латуни от толщины покрытия показана на рис. 3.

Общий привес ΔM образцов с серебряным покрытием после 20 лет выдержки в контейнере колеблется от 0.166 до 3.454 г/м² (табл. 4). В БЗК в Мурманске он начал заметно расти после 4–5 лет испытания (рис. 4), когда S_d и S_z снизились до 3 и 8 баллов соответственно (рис. 1), т.е. при существенном изменении цвета покрытия на всем образце и прогрессирующем образовании солей.

Коррозионные потери массы образцов с серебряными покрытиями разной толщины укладываются в интервал 0.145–3.721 г/м². В БЗК, сообщавшемся с внешней атмосферой, они больше,

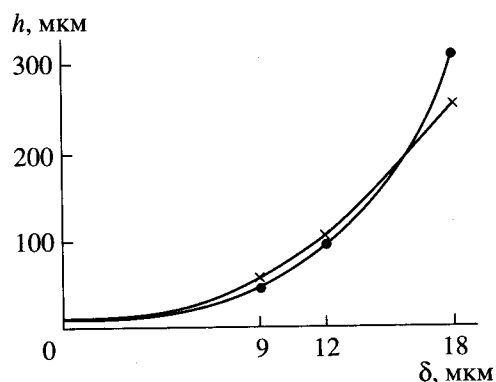


Рис. 3. Связь измеренной максимальной h_{\max} (x) и расчетной средней h_{cp} (o) глубины коррозии с толщиной серебряного покрытия δ на латуни.

Таблица 3. Коррозионное состояние образцов с серебряными покрытиями после удаления продуктов коррозии. Экспозиция 20 лет

Станция	Пок- рытие	Сторона образца	Вздутия на поверхности				Расчетная площадь под вздутиями, см ²
			всего на образце		диаметр, мм		
			шт.		средний	максимальный	
Брызгозащищенный контейнер							
В	Ср9	в	50-140	95	0.3	0.8	0.064
		н	10-30	20	0.2	0.3	0.006
	Ср12	в	25-65	45	0.4	1 × 3	0.057
		н	5-20	12	0.1	0.5	0.001
	Ср18	в	10-40	25	0.3	1.0	0.019
		н	3-10	7	0.1	0.3	0.001
М	Ср9	в	280-400	340	0.5	1.0	0.687
		н	10-50	30	0.2	0.3	0.006
	Ср12	в	100-320	160	0.3	0.8	0.127
		н	15-70	40	0.2	0.3	0.009
	Ср18	в	20-100	60	0.5	1.2	0.098
		н	3-40	20	0.2	1.0	0.003
Водозащищенный контейнер							
В	Ср9	в	4-9	7	0.1	0.2	0.001
		н	1-9	5	0.05	0.1	0
	Ср12	в	2-10	6	0.1	0.2	0.001
		н	0-2	1	0.05	0.1	0
	Ср18	в	0-4	2	0.1	0.1	0
		н	2-4	3	0.05	0.1	0
М	Ср9	в	10-35	22	0.2	0.5	0.006
		н	2-10	6	0.05	0.1	0
	Ср12	в	3-20	12	0.1	0.2	0.001
		н	3-6	5	0.05	0.1	0
	Ср18	в	2-5	3	0.1	0.1	0
		н	2-10	6	0.05	0.1	0

Примечание. В, М – Владивосток и Мурманск; в, н – сторона образца, обращенная в контейнере к небу (в) и к земле (н).

Таблица 4. Коррозия серебряных покрытий после 20 лет испытаний. Количество водорастворимых хлоридов на поверхности

Станция	Контейнер	Покрытие	ΔM	m	K		[Cl ⁻], мг/м ²
			г/м ²		г/м ²	мкм	
В	БЗК	Ср9	0.762	1.524	0.762	0.07	29.4
		Ср12	0.636	1.425	0.789	0.08	44.6
		Ср18	0.457	1.139	0.682	0.06	41.4
	ВЗК	Ср9	0.249	0.406	0.157	0.01	12.9
		Ср12	0.269	0.480	0.211	0.02	25.8
		Ср18	0.303	0.448	0.145	0.01	17.3
М	БЗК	Ср9	3.454	6.993	3.539	0.34	167.5
		Ср12	1.525	3.032	1.507	0.14	61.7
		Ср18	3.050	6.771	3.721	0.35	176.8
	ВЗК	Ср9	0.166	0.423	0.257	0.02	10.2
		Ср12	0.174	0.394	0.220	0.02	14.1
		Ср18	0.120	0.343	0.223	0.02	17.9

Примечание. ΔM , m и K – соответственно общий привес, масса удержанных продуктов и коррозионные потери; В, М – Владивосток и Мурманск; БЗК и ВЗК – брызгозащищенный и водозащищенный контейнеры.

чем в ВЗК. В контейнерах, даже на фоне больших колебаний длительности увлажнения металлической поверхности в Мурманске и Владивостоке [15], резко выражено влияние хлорид-ионов. Например, к 20 годам в Мурманске поверхностная концентрация хлоридов на покрытиях Ср9 и Ср18 составила 167.5 и 176.8 мг/м², а на Ср12 лишь 61.7 мг/м². В результате коррозии двух первых покрытий оказалась в 2.5 раза больше, чем Ср12. Во Владивостоке (при заметно меньшем отложении хлоридов на образцах) коррозия слабее (табл. 4).

В первом приближении, зависимость коррозии K (г/м²) от количества хлоридов $[Cl^-]$ в мг/м², аккумулярованных поверхностью серебряного покрытия (рис. 5), линейна:

$$K = a[Cl^-], \quad (1)$$

где $a = 0.021$.

Линейна также связь K с общим привесом образца ΔM :

$$K = b_1 \Delta M \quad (2)$$

или с массой удержанных продуктов коррозии m (рис. 6):

$$K = b_2 m, \quad (3)$$

где $b_1 = 1.14$ и $b_2 = 0.536$. Прямые 2 и 3 на рис. 6 проходят через начало координат, что можно интерпретировать как очевидное отсутствие потерь продуктов коррозии (путем осыпания с образцов). Косвенно это подтверждают и практически совпадающие между собой средние величины ΔM и K (от 0.165 до 3.454 и от 0.145 до 3.721 г/м² соответственно) в конце 20-летней экспозиции в контейнерах.

ДИСКУССИЯ

Серебро термодинамически более устойчиво, чем медь или латунь. Его стандартный электродный потенциал равен 0.799 В против 0.337 В у меди [1, 23]. В сухой или чистой влажной атмосфере оно пассивируется, сохраняя блеск, что и определяет использование серебрения для усиления коррозионной стойкости, увеличения электропроводности деталей электро- и радиоаппаратуры (реле, волноводы, разъемы, штекеры, контактные детали и пр.).

Однако в воздухе, содержащем даже следы некоторых загрязнений (0.1–50 мкг/м³), серебро тускнеет и чернеет, а поверхностные пленки соответствующих неорганических соединений увеличивают переходное сопротивление посеребренных электрических контактов [24–26].

Показано [7, 11, 14, 27], что потускнение и почернение серебра в открытой атмосфере и закрытых помещениях вызывают главным образом со-

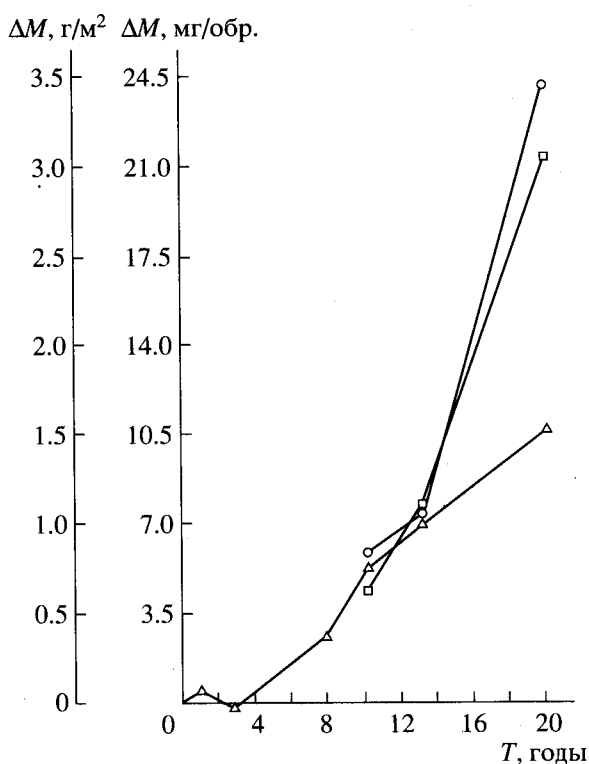


Рис. 4. Кинетика увеличения общей массы латунного образца с покрытием Ср9 (○), Ср12 (△) и Ср18 (□). Станция Мурманск, брызгозащищенный контейнер.

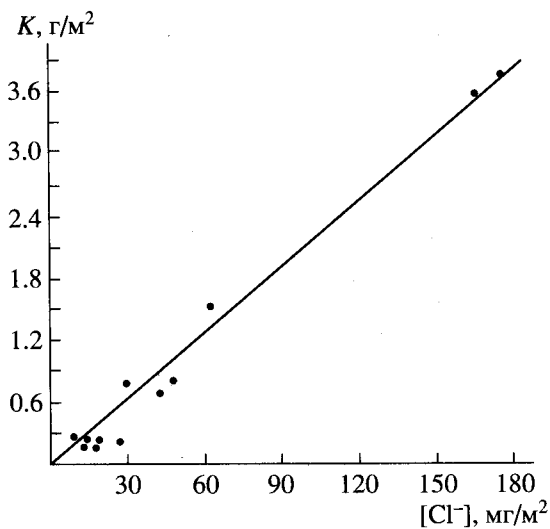
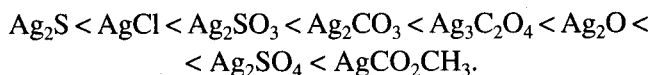


Рис. 5. Влияние хлоридов на коррозию образцов латуни с серебряными покрытиями.

единения, которые по растворимости в водных растворах можно выстроить в ряд:



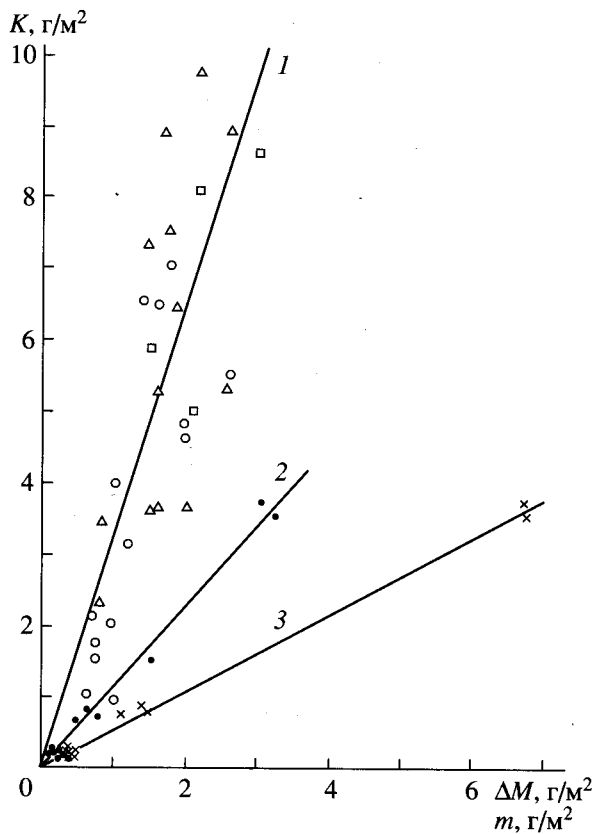


Рис. 6. Связь коррозии K с ростом общей массы ΔM (кривые 1 и 2) и массой удержанных на образце продуктов коррозии m (кривая 3) за 20 лет в контейнерах: ● и × — серебряные покрытия на латуни в морской атмосфере; ○, △, □ — чистое серебро в сельской, городской и промышленной атмосфере соответственно (K и ΔM для серебра рассчитаны по данным [31]).

Качественная оценка присутствия таких соединений в продуктах коррозии на серебре в закрытых помещениях (табл. 5) заимствована из [28].

Длительные контейнерные испытания свидетельствуют, что кроме цветовых изменений сере-

Таблица 5. Характеристика возможных продуктов коррозии серебра [28]

Продукт	Наличие в атмосфере начальных коррозионных компонентов для создания водного электролита	Растворимость в воде	Содержание в продуктах коррозии
Ag_2O	Н	М	Л
Ag_2S	Л	Л	Н
Ag_2SO_4	М	Н	Л
$AgCl$	Л	Л	М
$AgNO_3$	Л	Н	Л
Ag_2CO_3	Н	М	Л

Примечание. Н, М, Л — соответственно высокое, среднее, низкое.

бряные покрытия, теряя сплошность, могут, будучи катодными, стимулировать локальную коррозию латуни.

Пьезокварцевым микровзвешиванием определено, что в воздухе с относительной влажностью 90% слой адсорбированной влаги на чистом серебре может достигать 13–18 молекулярных слоев вблизи $0^\circ C$ и снижается до 2–3 слоев при $60\text{--}80^\circ C$ [2, 3]. Эту сорбцию сильно стимулируют осевшие из воздуха хлориды [6] и возникшие продукты коррозии.

В закрытой атмосфере образовавшийся слой электролита вызывает коррозию не только покрытия, но и латунной основы в его дефектах, проявлениями чего являются солевые бугорки и вздутия на покрытии. Диффундируя по поверхности, соли постепенно образуют заслоняющий ее налет.

Совсем иначе ведут себя серебряные покрытия в открытой атмосфере, где осевшие при сухой погоде морские аэрозоли периодически вымываются с поверхности дождем. Во влажных тропиках Китая (г. Кантон, г. Шанхай, о. Хайнань) серебряные покрытия $Sr12$ и $Sr24$ по меди (с химической и электрохимической пассивацией и без нее) тускнели (чернели) в течение 1–5 мес., но даже после 4.5 лет выдержки коррозию медной основы визуально не наблюдали [29].

Судя по образующемуся медному налету, в локальных анодных зонах под покрытием преимущественно растворяется цинковая составляющая латуни. В атмосферных условиях ионы цинка способны в присутствии хлорида натрия образовывать плохо растворимый основной хлорид $Zn_5(OH)_8Cl_2$ [30], который, накапливаясь, может способствовать как блокированию анодных зон в покрытии, так и его отрыву от основы.

Описанные выше окрашенные пленки и солевой налет, несомненно, представляют смесь продуктов коррозии серебра и латуни, но вклад каждого выделить трудно, поскольку отдельно серебро в контейнерах не испытывали.

О возможной коррозии чистого серебра (>99.9%) в сельской, городской и промышленной атмосфере можно судить по четырехлетней экспозиции на 39 коррозионных станциях Европы, Канады и США [31]. Серебряные образцы размером $50 \times 10 \times 0.5$ мм испытывали под навесом в алюминиевом ящике с вентиляционными отверстиями. Продукты коррозии удаляли катодным восстановлением в $0.1 M Na_2SO_4$ при $D_k = 1.25 A/m^2$. В зависимости от типа атмосферы средняя толщина слоя серебра за 4 года уменьшилась на $0.018\text{--}0.594$ мкм. При сохранении той же скорости весовая потеря серебра за 20 лет соответствовала бы слою $0.36\text{--}11.88$ мкм. Расчетные ΔM и K для этого срока графически сопоставлены с на-

шими данными на рис. 6. Все точки прямой, относящиеся к сельской, городской и, особенно, промышленной атмосфере [31], располагаются заметно выше, чем наши экспериментальные точки на прямой для серебряного покрытия – в морской. Это, видимо, свидетельствует о большей чувствительности серебра к сульфидным и аммиачным городским и промышленным загрязнениям, чем к хлоридным, хотя последние, очевидно, ускоряют его локальную коррозию. Нужно заметить, что подобное сопоставление результатов не совсем корректно, поскольку в наших контейнерах и в алюминиевых ящиках условия воздухообмена с внешней средой, влияющие на ход коррозии образцов, не идентичны.

Если грубо отнести потери металла к равномерной коррозии самого покрытия, средняя глубина коррозии покрытий Cr9 и Cr18 за 20 лет (максимум потерь 3.539 и 3.721 г/м² в Мурманске в БЗК) составила бы 0.35 мкм (табл. 4).

В расчете же на фактическую площадь поражений латуни, равную 0.69, 0.14 и 0.10 см² для Cr9, Cr12 и Cr18 соответственно (определенную по числу и среднему диаметру вздутий на обеих сторонах образца в БЗК, Мурманск, табл. 3), средняя глубина локальной коррозии h_{cp} латуни под теми же покрытиями составила бы 42.91 и 303 мкм. Это довольно близко к измеренным максимальным глубинам коррозии латуни h_{max} (рис. 3). При одинаковых весовых потерях площадь разрушения латуни под тонкими серебряными покрытиями больше (рис. 7), а глубина коррозии соответственно меньше.

Экстраполируя кривые рис. 3 на ось ординат, можно оценить среднюю глубину коррозии чистой латуни. Полученная величина (5–10 мкм) почти соответствует фронту равномерной коррозии латуни за 14–20 лет выдержки в Мурманске в открытой атмосфере (6.6–8.7 мкм).

Фактическая средняя глубина коррозии латуни должна быть, очевидно, меньше расчетной, поскольку часть коррозионных потерь приходится на коррозию покрытия. Но характер полученной на рис. 3 зависимости, по-видимому, верен: при прочих равных условиях глубина коррозии латуни в локальном дефекте на покрытии должна увеличиваться с толщиной покрытия. Последнее закономерно для катодных покрытий: с увеличением их толщины число открытых пор сокращается, но плотность анодного тока растворения латуни в них резко возрастает. Возникнув, питтинг развивается и вширь, и вглубь. Это очень четко видно при анализе поражений образцов с покрытиями Cr9 и Cr18, находившимися 20 лет в БЗК в Мурманске.

Для металлов, покрытых серебром, морская атмосфера достаточно коррозивна [10–12]. Кор-

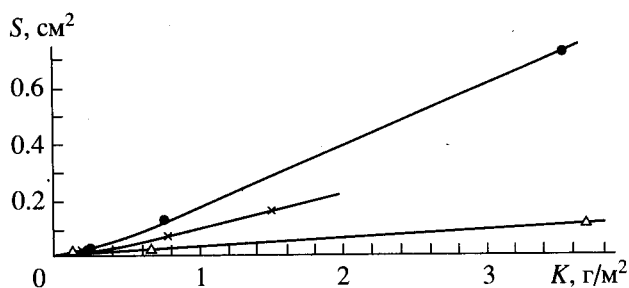


Рис. 7. Связь между суммарной площадью разрушения латуни S под покрытиями Cr9 (●), Cr12 (×) и Cr18 (Δ) и интегральными коррозионными потерями на образце.

розия посеребренной меди (8 мкм серебра) за 800 сут испытаний в сильно и средне загрязненных промышленных и морской атмосфере, а также в помещениях оценена в 6 ± 3 ; 2 ± 2 ; 9 ± 8 и 0.3 ± 0.3 мкг/(см² сут) соответственно [11]. Если пренебречь коррозией серебра, то средняя глубина поражения меди составила бы в этом случае 7.4 ± 3.7 ; 2.5 ± 2.5 ; 11.1 ± 9.8 и 0.37 ± 0.37 мкм (в том же порядке перечисления типов атмосферы). Средняя глубина коррозии посеребренной латуни в контейнерах в Мурманске в Владивостоке даже за десятикратно большую экспозицию оказывается меньше на 1–3 порядка величины.

Итак, в морской атмосфере решающим в защите латуни от коррозии может стать число активно работающих пор в серебряном покрытии (зависящее от его толщины) и концентрация присутствующего на нем раствора. Основанием для такого суждения является наблюдавшееся уменьшение числа активных очагов (вздутий) с ростом толщины пленки серебра на латуни (табл. 3) и линейная зависимость коррозии от поверхностной концентрации хлорид-ионов (рис. 5).

Испытания образцов на корабле (в двух экспедициях по 4 мес.) показали неудовлетворительное поведение серебряных покрытий в открытой атмосфере. Наблюдались питтинг и язвы на защищаемой основе. В трюмном помещении покрытия в основном тускнели, чернели, но коррозия основы под 6-мкм покрытием начиналась уже в первый месяц экспозиции (табл. 6).

Сопоставляя табл. 6 и 7, можно заключить, что трюмные испытания образцов относительно хорошо воспроизводят коррозионное поведение серебряных покрытий на латунных и бронзовых деталях в действующих приборах водозащищенного и брызгозащитного исполнения на плавающих судах (табл. 7).

По изменению внешнего вида серебряных покрытий вряд ли возможно определить срок их технической годности, если их главная функция –

Таблица 6. Коррозионное поведение серебряных покрытий, испытанных на корабле в условиях плавания

Пок- крытие	Основа	T_n , мес.							
		трюм				палуба			
		цв	пк	ос	балл	цв	пк	ос	балл
Ср9	Медь М1	1	4	—	2	0.3	0.3	1	5
Ср6	Латунь Л62	0.3	0.3	1	5	Не испытывали			
Ср9	То же	0.3	1	—	2	0.3	0.3	0.3	5
Ср9, окс.	»	1	4	—	1	0.3	0.3	0.3	5
Ср12	»	1	4	—	1	0.3	0.3	4	5
Ср6	Бронза БрОФ 6.5–0.15	1	1	2	5	Не испытывали			
Ср12	То же	1	—	—	1	То же			
Ср6	Бронза БрБ2	3	4	—	1	0.3	0.3	0.3	5

Примечание. T_n – начало появления поражений: изменение цвета (цв), коррозия покрытия (пк) и защищаемой основы (ос). Балльная оценка по ОСТ 5-9246-75 [20] (0 – отсутствие коррозии, 1 – потемнение покрытия, 2 – плотный солевой налет, ..., 5 – коррозия основы).

Таблица 7. Коррозионное состояние серебряных покрытий на латунных и бронзовых деталях приборов, эксплуатировавшихся на кораблях в открытой атмосфере (ОА), палубных надстройках (ПН), корабельных помещениях (КП)

История	Место эксплуатации	Условия	Вид исполнения	Покры- тие	Балл*
Хранение 0.5 года, эксплуатация 7 лет (Северный флот). Детали снаружи прибора	ОА	ОЖ	ВЗИ	Ср6	5
	ОА	ОЖ	ВЗИ	Ср12	5
То же. Детали внутри прибора	ОА	ОЖ	ВЗИ	Ср9**	1
	ПН	Ж	БЗИ	Ср6	1
Хранение 1 год, эксплуатация 4.5 года (Балтийский флот). Детали внутри прибора	ПН	Ж	БЗИ	Ср9**	1
	ПН	Ж	БЗИ	Ср12	0
Хранение 11 мес., эксплуатация 5 лет (Северный флот). Детали внутри прибора	КП	С	БЗИ	Ср18	0
	КП	С	БЗИ	Ср12	1
Хранение 2–3 года, эксплуатация 7 лет (Северный флот). Детали внутри прибора	КП	С	БЗИ	Ср12	1
	КП	С	БЗИ	Ср9**	1

Примечание. Группы условий эксплуатации по ГОСТ 15150-69 [33]: ОЖ – очень жесткие, Ж – жесткие, С – слабые, ВЗИ и БЗИ – водозащищенное и брызгозащищенное исполнение прибора.

* Балльная оценка по ОСТ 5-9246-75 [20] (0 – отсутствие коррозии, 1 – потемнение покрытия, ..., 5 – коррозия основы).

** Покрытия по бронзе БрОФ 6.5-0.15.

Таблица 8. Паяемость* и переходное контактное сопротивление серебряных покрытий на латуни Л62

Покры- тие	Нагрузка на контакты, г	Исходное состояние	После 12 мес. в сухом воздухе	Ускоренные коррозионные испытания в камере	Натурные испытания на судне	
					трюм	открытая палуба
Паяемость (площадь растекания припоя, мм ²)						
Ср3	—	46	46	21–26	—	—
Ср9	—	50	50	—	33	—
Ср9	—	30	30	22–23	27	12
Переходное сопротивление, Ом × 10 ⁻³						
Ср9	50	0.55	0.90	—	1.2	1.0
Ср9	100	0.50	0.45	—	—	—
Ср9	180	0.30	0.30	—	0.36	0.30

* Навески припоя ПОС-61 и спирто-канифольного флюса по 0.1 г.

сохранять низкое переходное сопротивление электрических контактов. Потускнение и светло-коричневый цвет покрытия на деталях при сборке прибора не считается браковочным признаком, если покрытие сохраняет свои функциональные свойства [32].

Серые, темно-коричневые и черные пленки оксидных и сульфидных соединений серебра на деталях во время эксплуатации прибора тоже допустимы, в частности для контактных пар, если переходное сопротивление не выходит за установленный предел и не нарушает работоспособность контактов [20]. После натурных испытаний образцов на плавающем судне паяемость серебра ухудшается, а переходное сопротивление увеличивается, но с повышением механической нагрузки на пару вновь стремится к исходной величине (табл. 8, измерения выполнены в НПО "Имппульс").

В случаях, когда серебряные покрытия выполняют лишь защитную или декоративную функцию, визуальный метод пригоден для их оценки. Но слишком жесткие требования ОСТ 5-9246-75 [20] к покрытиям (браковка уже по трем точечным очагам коррозии основы на площади 35 см²) несовместимы с длительным сроком службы покрытий в приборе брызгозащищенного исполнения. Судя по визуальным оценкам, он не превысит одного-двух лет. Однако в водозащищенном варианте прибора он существенно больше – от 6 до 20 лет (табл. 9).

Сравнительный анализ коррозионного состояния образцов позволяет заключить, что в БЗК защитные свойства S_3 и декоративность S_d покрытий меняются от станции к станции в ряду: М < В < Б и связаны в первую очередь с накоплением на образцах хлоридов (максимальным в Мурманске, фоновым в Батуми и промежуточным – во Владивостоке) и длительностью состояния увлажнения металлической поверхности.

В ВЗК ряды коррозивности атмосферы на станциях выглядят иначе: Б < В < М и Б < М < В соответственно для S_d и S_3 . Видимо, при малой концентрации хлоридов (до 26 мг/м² или 0.18 мг/обр., аккумулируемой за 20 лет во Владивостоке, табл. 4) решающим становится повышенное содержание сульфидных соединений в атмосфере Владивостока и Батуми и более высокая температура влажного воздуха.

Несколько худшие S_3 в Мурманске, в сравнении с Владивостоком, при почти равном количестве хлоридов естественны, если вспомнить, что в первом образцы увлажнены почти круглый год, а во втором зимний воздух относительно сух, ветер в основном континентален, и в контейнерах идет

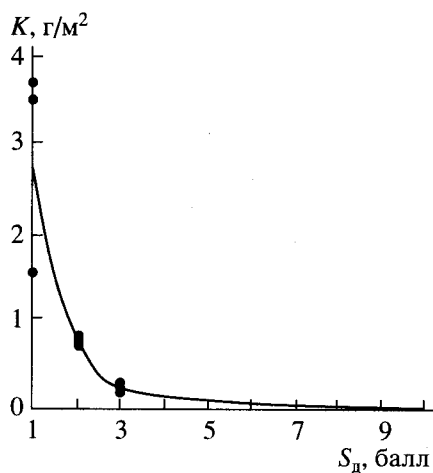


Рис. 8. Соответствие между коррозией K и декоративностью S_d серебряных покрытий на латуни.

частичная дегидратация и уплотнение продуктов коррозии.

В среднем коррозионные потери массы образцов в БЗК во Владивостоке и Мурманске соответственно в 4.4 и 12.4 раза больше, чем в ВЗК. Между коррозией и декоративностью покрытий наблюдается характерная связь (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

20-летние натурные испытания серебряных покрытий толщиной 9–18 мкм на латуни Л62, проведенные на морских побережьях Владивостока, Мурманска и Батуми в имитаторах корпусов судовых приборов, показали, что снижение защитных и декоративных функций покрытий зависит от накапливающихся на поверхности хлоридов, длительно сохраняющейся в контейнерах высокой влажности, присутствия в воздухе сульфидных загрязнений и его температуры.

Оксидные, хлоридные и сульфидные продукты коррозии серебра окрашивают исходно светлое блестящее покрытие в желтый, коричневый и в конечном итоге в черный цвет. Хлоридный

Таблица 9. Срок технической годности (годы) серебряных покрытий на основе визуальных оценок

Пок- рытие	БЗК			ВЗК		
	М	В	Б	М	В	Б
Ср9	До 1	1–2	5–6	6–7	13–20	2–3
Ср12	До 1	1–2	5–6	8–9	13–20	2–3
Ср18	До 1	1–2	>14	8–9	13–20	2–3

Примечание. БЗК и ВЗК – брызгозащищенный и водозащищенный контейнеры. М, В, Б – Мурманск, Владивосток, Батуми.

поверхностный электролит и пористость серебряного покрытия ведут к началу под ним коррозии латуни, а ее солевые продукты, которые, гидратируясь и распространяясь по поверхности, формируют на ней солевой налет переменной толщины. Затрудненный выход продуктов наружу ведет к отрыву и локальному вспучиванию покрытия.

Коррозия латуни под покрытием сильно зависит от его толщины. Чем она больше, тем меньше общая площадь поражения, но больше глубина коррозионных очагов, в которых из латуни селективно растворяется цинк.

В результате контейнерных испытаний коррозионные потери посеребренных латунных образцов за 20 лет оказались на 1–3 порядка величины меньше, чем у посеребренной меди после 2 лет выдержки в открытой морской и промышленной атмосфере.

Техническая годность защитных покрытий (определяемая в соответствии с ОСТ 5-9246-75 и ГОСТ 9.012-73) целиком зависит от того, насколько быстро смогут проникать в приборный корпус осаждающиеся хлоридные аэрозоли и примеси коррозионных газов. В засоленной атмосфере срок службы обсуждаемых покрытий по стандартным нормам не превысит 1–2 лет, но при фоновом содержании хлоридов может достичь 13–20 лет.

Декоративные и защитные характеристики серебряных покрытий в имитаторе брызгозащищенного корпуса деградируют быстрее всего в Мурманске, затем Владивостоке и медленнее всего в Батуми. При меньшей засоленности воздуха, достигаемой в водозащищенном корпусе, решающим может стать проникновение сульфидных загрязнений. В этом случае по коррозионности станции выстраиваются в обратном порядке и сохранность покрытий нарастает в ряду $B < B < M$.

Весовые потери образцов, отражающие суммарную коррозию покрытия и основы, линейно связаны с приростом общей массы образца и удержанных на нем продуктов коррозии. Связь коррозии с количеством накопленных хлоридов на образце, в первом приближении, тоже линейна. Декоративность покрытия падает в обратной пропорции к его коррозионным потерям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коррозия: Справ. изд. / Под ред. Шрайера Л.Л. / Пер. с англ. под ред. Сиявского В.С. М.: Металлургия, 1981. С. 218.
2. Стрекалов П.В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565.
3. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Баландина Т.С. // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 5. С. 513.
4. Стрекалов П.В., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1972. Т. 8. № 5. С. 573.
5. Стрекалов П.В., Михайлов А.А., Засульская М.Н. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 2. С. 179.
6. Стрекалов П.В., Михайловский Ю.Н., Баландина Т.С. // Защита металлов. 1974. Т. 10. № 3. С. 284.
7. Rice D.W., Cappell R.J., Shipp P.B.P. et al. // Atmospheric Corrosion / Ed. Aillor W.H. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1982. P. 651.
8. Muller C.O. // Corrosion (USA). 1991. V. 47. № 2. P. 146.
9. Volpe L. // 11-th Int. Corros. Congr. Florence. 2–6 Apr. 1990. Milano, 1990. V. 2. P. 2; 25.
10. Jostan J.L., Mussinger W., Bogenschutz A.F. // Metalloberflache. 1985. B. 39. № 2. S. 45.
11. Jostan J.L., Mussinger W., Bogenschutz A.F. // Metalloberflache. 1985. B. 39. № 3. S. 93.
12. Jostan J.L., Mussinger W., Bogenschutz A.F. // Metalloberflache. 1985. B. 39. № 4. S. 135.
13. Mayer U. // Metalloberflache. 1978. B. 32. № 1. S. 3.
14. Hachimoto M., Ichimara S., Ide M. // J. Soc. Neat. aircond. and Sanit. Eng. Jap. 1989. V. 63. № 3. P. 185.
15. Стрекалов П.В., Панченко Ю.М., Иванова В.П. и др. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 66.
16. ГОСТ 9.012-73. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных испытаний.
17. ГОСТ 9.311-87. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений: Перизд. 1989 г. с изм. № 1.
18. Панченко Ю.М., Пустовских Т.Б., Стрекалов П.В. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 2. С. 190.
19. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В., Пустовских Т.Б. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 76.
20. ОСТ 5-9246-75. Покрытия металлические и неметаллические неорганические для деталей судового приборостроения. Требования к выбору видов и толщин. Требования к покрытиям.
21. ГОСТ 17332-71. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на атмосферную коррозию на климатических испытательных станциях.
22. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
23. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 132.
24. Yocum J.E. // J. AIR Pollut. Contr. Assoc. 1958. V. 8. № 3. P. 203.
25. Corrosion Troubles of Electric Contacts and Their Analysis // J. Soc. Mater. Sci. Jap. 1991. V. 10. № 455. P. 978.

26. *Proc. 36-th IEEE Holm Conf. Elec. Contacts and 15-th Int. Conf. Elec. Contacts. Montreal. Aug. 20-24, 1990. N.Y.*
27. *Rice D.W., Cappell R.J., Kinsolving W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 4. P. 891.*
28. *Graedel T.E. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 7. P. 1963.*
29. *Biestek T. // Atmospheric Corrosion / Ed. Aillor W.H. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1982. P. 775.*
30. *Falk T., Svensson J.-E., Johansson L.-G. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 115. № 9. P. 2993.*
31. UN/ECE International co-operative programme on effects on materials, including historic and cultural monuments. Report № 26: Corrosion attack on electric contact materials. Evaluation after 8 years of exposure. Stockholm, Sweden: Swedish Corrosion Institute, 1998.
32. ГОСТ 9.301-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования.
33. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия, эксплуатации, хранения и транспортирования изделий в части воздействия климатических факторов внешней среды / Переизд. 1991. с изм. № 1, 2, 3.