

УДК 621.357

## КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ БЛИСКУЧИХ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИВІВ У ПАРАХ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Д. Ю. УЩАПОВСЬКИЙ, М. В. БИК, О. В. ЛІНЮЧЕВА, С. В. ФРОЛЕНКОВА,  
Р. М. РЕДЬКО, В. В. ЯКУБЕНКО

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського"

Досліджено корозійну поведінку блискучих нікелевих покривів у парах концентрованої оцтової кислоти. Осади із вмістом сірки 0,25 wt.% одержано з електроліту блискучого нікелювання з додаванням 5 g/dm<sup>3</sup> сахарину. Виявлено, що їх потенціали змінюються в межах  $-0,02 \dots -0,01$  V. Встановлено, що під час експонування нікелевих осадів у парах оцтової кислоти кількість сірки на поверхні металу поступово зростає та досягає 3,32 wt.%. Її концентрація у плівкових продуктах корозії чорного кольору, які утворюються після доби експонування в цих парах, становить ~22 at.% і за складом відповідає сульфиду нікелю.

**Ключові слова:** блискучі нікелеві осади, сахарин, пари оцтової кислоти, вологий тропічний клімат, продукти корозії, стільникова структура.

**Вступ.** Блискучі нікелеві покриття часто використовують у промисловості для надання декоративного зовнішнього вигляду та захисту від корозії деталей та виробів з вуглецевої сталі, сплавів на основі цинку, магнію та міді. Вони, на відміну від матових, мають від'ємніший рівноважний потенціал та корозійно нестабільніші [1] через підвищений вміст сірки, яка осідає під час електроосадження внаслідок адсорбції на поверхні сірковмісних блискоутворювальних органічних домішок, зокрема, сахарину. За деякими даними, на катоді може відбуватись знесульфуровування сахарину з формуванням бензаміду та сульфиду нікелю [2, 3].

Характерною особливістю тропічного вологого клімату є наявність у парах органічних кислот, зокрема, оцтової. Саме тому цю кислоту використовують у стандартизованих пришвидшених випробуваннях у камерах оцтово-сольового та мідно-оцтово-кислотного-сольового туману для імітації умов цього клімату. Зокрема, встановлено, що швидкість корозії блискучих нікелевих покривів з підвищеним вмістом сірки (0,25 wt.%) у нейтральному розчині хлориду натрію майже така ж, як і напівблискучих, вміст сірки ( $Q$ ) в яких мінімальний (до 0,049 wt.%). За наявності у корозивному середовищі оцтової кислоти швидкість корозії блискучих покривів з підвищеним вмістом сірки збільшувалась на 1–2 порядки. Також запропоновано експресну методику випробувань у парах концентрованої оцтової кислоти, яка дає можливість прогнозувати корозійну поведінку нікелевих покривів в умовах, що імітують вологий тропічний клімат [4, 5]. Згідно з результатами досліджень корозія нікелю та його сплавів у розчинах сульфатної кислоти перебігає переважно з водневою деполаризацією [3, 6, 7]. У розчинах оцтової кислоти чистий нікель кородує із кисневою деполаризацією [5, 8]. Крім того, за результатами вимірювань рівноважних потенціалів [5] встановлено, що блискучий нікель з підвищеним вмістом сірки може так само кородувати лише з кисневою деполаризацією в розбавлених розчинах оцтової кислоти. Однак механізм корозійного руйнування

нікелевих покривів у її парах може відрізнятись від зафіксованого у водних розчинах. Отже, важливо визначити основний деполаризатор корозії та вплив сірки у структурі осаду на корозійну поведінку блискучих нікелевих покривів у парах оцтової кислоти.

**Матеріали та методи досліджень.** Для поляризаційних вимірювань та корозійних випробувань використовували зразки нікелевої фольги та нікелеві покриви, одержані електроосадженням із електроліту типу Уотса, який містив:  $5 \text{ g/dm}^3$  сахарину;  $3 \text{ ml/dm}^3$  змочувача – диспергатора Nitech Netzmittel;  $4 \text{ ml/dm}^3$  та  $0,1 \dots 0,6$  блискоутворювачів TS-C 4 та TRSL [5, 9].

Масову частку хімічних елементів у зразках вимірювали методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (ЕДРФА) без використання еталонів. Застосовували мультиелементний прецизійний експрес-аналізатор “EXPERT 3L”. SEM-дослідження поверхні зразків виконували з допомогою растрового електронного мікроскопа РЭМ-106И зі вбудованим аналізатором, що давав можливість визначити кількісний склад поверхневих шарів зразків (EDX методом). Заздалегідь продукти “зеленої” корозії нікелю обережно змивали дистильованою водою, а тонкі плівкоподібні нерозчинні відфільтровували на фільтрі Шота з п’ятикратним промиванням дистильованою водою та висушуванням. Після цього їх обережно переносили на спеціальний вуглецевий скотч марки TED PELLA®.

Для корозійних випробувань та поляризаційних вимірювань використовували концентровану оцтову кислоту;  $50 \text{ g/dm}^3$  розчину хлориду натрію;  $6 \text{ ml/dm}^3$  ( $0,1 \text{ mM}$ ) розчину оцтової кислоти з рН 3; стандартний ацетатний буфер з рН 3. Усі розчини готували з реактивів марок “х.ч.” або “ч.д.а” на дистильованій воді.

Поляризаційні вимірювання виконували у стандартній триелектродній комірці за допомогою потенціостата ПИ-50-1-1. Швидкість сканування під час отримання анодних поляризаційних кривих становила  $2 \text{ mV/s}$ . Потенціали вільної корозії у парах оцтової кислоти визначали, використовуючи двоелектродну схему, що складалась з робочого нікелевого та насиченого хлоридсрібного електродів порівняння. Нікелевий електрод (робоча поверхня  $S = 0,5 \text{ cm}^2$ ), запресований у тефлоновий корпус з ізольованим струмовідводом, розміщували в ексикаторі ємністю  $5 \text{ dm}^3$  на відстані  $9 \text{ cm}$  від дзеркала концентрованої оцтової кислоти, об’єм якої в ексикаторі становив  $0,1 \text{ dm}^3$ . Робочу поверхню електрода розташовували у вертикальній площині, до якої підводили капіляр Лугіна, який через отвір у кришці ексикатора з’єднували з електродом порівняння. Зразки з електроосадженої нікелевої фольги експонували у парах кислоти [4] у тому ж ексикаторі і з такими ж параметрами розміщення, що і під час вимірювання потенціалів. Площа однієї сторони зразка нікелевої фольги  $4 \times 15 \text{ mm}^2$ . Температура досліджень  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Струм та потенціал реєстрували USB-осцилографом Hantek DSO 6022be. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння та перераховували у водневу шкалу. Капіляр Лугіна заповнювали розчином хлориду натрію ( $50 \text{ g/dm}^3$ ) або стандартним ацетатним буфером з рН 3.

**Результати та їх обговорення.** Поляризаційні характеристики нікелевих покривів із різним вмістом сірки наведено на рис. 1.

Результати катодних поляризаційних вимірювань у розчинах хлориду натрію та оцтової кислоти свідчать про таке. На нікелевих зразках з вмістом сірки  $0,049 \text{ wt.}\%$  (рис. 1а, криві 1, 2) граничний струм відновлення кисню у розчині хлориду натрію майже утричі вищий, ніж у розчині оцтової кислоти. Це вказує на те, що хлориди розпушують пасивну плівку, роблячи її проникливішою для кисню, а отже, пришвидшують його відновлення. Такі твердження узгоджуються і з літературними даними.

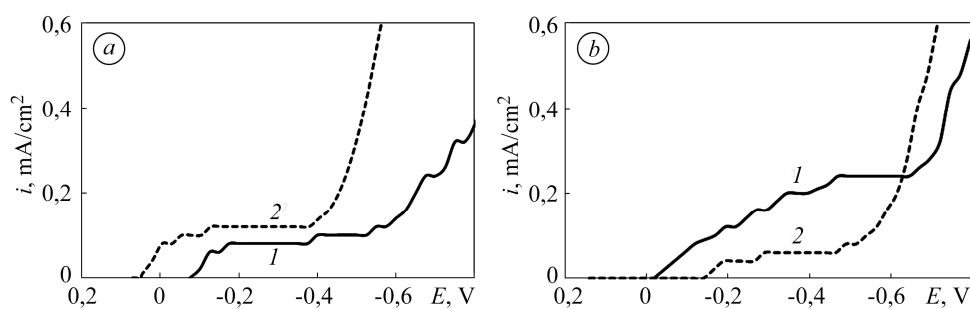


Рис. 1. Катодні поляризаційні криві зразків з вмістом сірки 0,049 (а) та 0,25 wt.% (b): 1 – 50 g/dm<sup>3</sup> NaCl; 2 – 0,1 mM оцтової кислоти.

Fig. 1. Cathode polarization curves of specimens containing sulfur content of 0.049 (a) and 0.25 wt.% (b): 1 – 50 g/dm<sup>3</sup> NaCl; 2 – 0.1 mM acetic acid.

Менші значення граничного струму відновлення кисню у розчині оцтової кислоти (рис. 1а, крива 2) зумовлює щільніша пасивна плівка, яка формується внаслідок адсорбції ацетат-аніона та утворення на поверхні адсорбованих комплексних йонів [5, 8].

Для осадів нікелю із підвищеним вмістом сірки (рис. 1b, криві 1, 2) картина кардинально інша: у розчині оцтової кислоти граничний струм відновлення кисню на третину більший, ніж у розчині хлориду натрію. Крім цього, у розчині оцтової кислоти (рис. 1, криві 2) значення граничних струмів відновлення кисню у нікелевому покритті з підвищеним вмістом сірки (0,25 wt.%) майже удвічі більші, ніж в осадах з незначною її концентрацією (0,049 wt.%). Отже [5], сірка у складі блискучих нікелевих покриттів може перешкоджати адсорбції на поверхні металу оцтової кислоти, зменшуючи щільність поверхневої пасивної плівки та збільшуючи її проникність для молекулярного кисню. Внаслідок цього може пришвидшуватися корозійне руйнування блискучого нікелю з підвищеним вмістом сірки із кисневою деполіаризацією [7]. Сірка [3], зокрема, сульфідні сполуки, що можуть утворюватись через знесульфуровування сахарину, є також каталізаторами відновлення кисню [10]. Хоча у складі електроосаджених осадів сульфідів нікелю не виявили [5], це означає, що вони не утворюватимуться під час корозійних процесів.

Отже, можна припустити, що, по-перше, у місцях включення сірки (сульфіду) пасивна плівка може мати прогалини або меншу товщину, через що саме сюди полегшується доставляння кисню, по-друге, на поверхні металу з'являються зони з підвищеним вмістом сірки (можливо, сульфідні сполуки), які проявляють підвищену каталітичну активність до відновлення кисню. А це, в свою чергу, може сприяти гетерогенності системи і спричинити виникнення локальних короткозамкнених гальванічних елементів.

Щоб підтвердити висунуті припущення, досліджували поверхню та вимірювали потенціали зразків нікелевих покриттів, які експонували впродовж різного часу у парах концентрованої оцтової кислоти (рис. 2–5). Виявили, що впродовж 6 h потенціал нікелю циклічно стрибкоподібно змінюється (осцилює), що пов'язано зі стіканням періодично нагромаджуваних рідких продуктів корозії з поверхні нікелю та її оновленням. При цьому потенціал нікелю із незначним вмістом сірки (0,049 wt.%) варіює у межах +0,04...+0,06 V (NHE), а для з підвищеним (0,25 wt.%) – становить –0,02...–0,01 V. Значення pH рідких продуктів корозії, насичених оцтовою кислотою, коливається в межах 2,5...3, а потенціал водневого електрода становить –0,148...–0,177 V (NHE). Отже, у парах оцтової кислоти, як і у водних розчинах [5, 8], обидва типи покриттів нікелю можуть кородувати лише з кисневою деполіаризацією.

Поверхня нікелю із незначним (0,049 wt.%) вмістом сірки у парах оцтової кислоти [5] вкривається кристалічними продуктами корозії зеленого кольору лише після 18...24 h експонування, а під ними залишається світлою та напівблискучою. Результати мікроскопічних досліджень свідчать, що основна частина поверхні зразка (~85...90%) гладка (рис. 2).

Детальніше досліджували зразки нікелевих покривів із підвищеним вмістом сірки (0,25 wt.%), які отримували із електроліту нікелювання з  $5 \text{ g/dm}^3$  сахарину. Поверхня блискучих покривів вже через 2 h експонування вкривалась в'язкою вологою плівкою продуктів корозії зеленого кольору [4, 5]. При цьому зникав блиск основи. Через 8 h їх кількість збільшується, а поверхня покриття-основи стає сірою. Через 24 h поверхня нікелевого осаду вкривається суцільною чорною плівкою з бронзовим відливом та кристалічними зеленими продуктами корозії. Щоб встановити структурні зміни стану поверхні покривів, виконали мікроскопічні дослідження (рис. 3 і 4). Для цього зелені продукти корозії обережно змивали дистильованою водою та просушували.

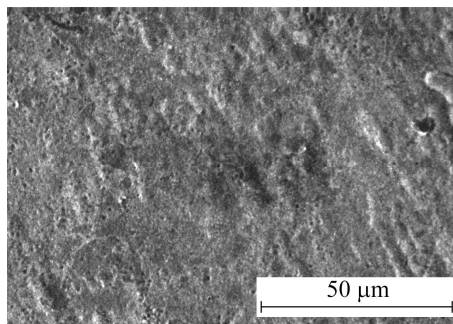


Рис. 2. SEM-зображення фрагмента поверхні нікелевого осаду із 0,049 wt.% сірки, експонованого у парах оцтової кислоти 18 h.

Fig. 2. SEM-image of nickel sediment surface fragment with a sulfur content of 0.049% wt.% exposed to acetic acid vapor for 18 h.

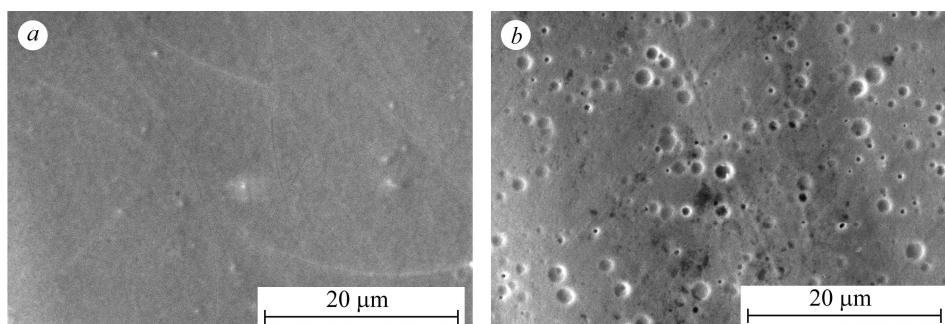


Рис. 3. SEM-зображення фрагментів поверхні зразків нікелевих осадів з вмістом сірки 0,25 wt.%. Тривалість експонування у парах оцтової кислоти 2 (a) та 5 h (b).

Fig. 3. SEM-images of nickel sediments fragments surface with a sulfur content of 0.25 wt.% after exposure. Time of exposure to acetic acid vapor 2 (a) and 5 h (b).

Через 2 h експонування поверхня нікелевого осаду з 0,25 wt.% сірки гладка, однорідна і майже не відрізняється від вихідної (рис. 3a). Через 5 h на ній з'являються поодинокі виразки напівсферичної форми (рис. 3b), вміст сірки (Q) в яких становить ~0,24 wt.%, а на поверхні, що виступає – 0,6 wt.%. Через 16 h експонування (рис. 4a, b) виразки розростаються, вкривають усю поверхню зразка, утворюючи структуру “стільникового” типу. У виразках (центри темних округлих ділянок) вміст сірки становить 0,15 wt.%, а на їх краях (світлі вузькі ділянки), що виступають, дорівнює 0,3 wt.%. На окремих ділянках поверхні поверх стільникової структури починає формуватись суцільна плівка з тріщинами (рис. 4b). Після 24 h експонування на поверхні нікелю з'являється суцільна чорна плівка з тріщинуватою мікроструктурою (рис. 4c). Вміст сірки на фрагментах уламків плівки 6,62 wt.%.

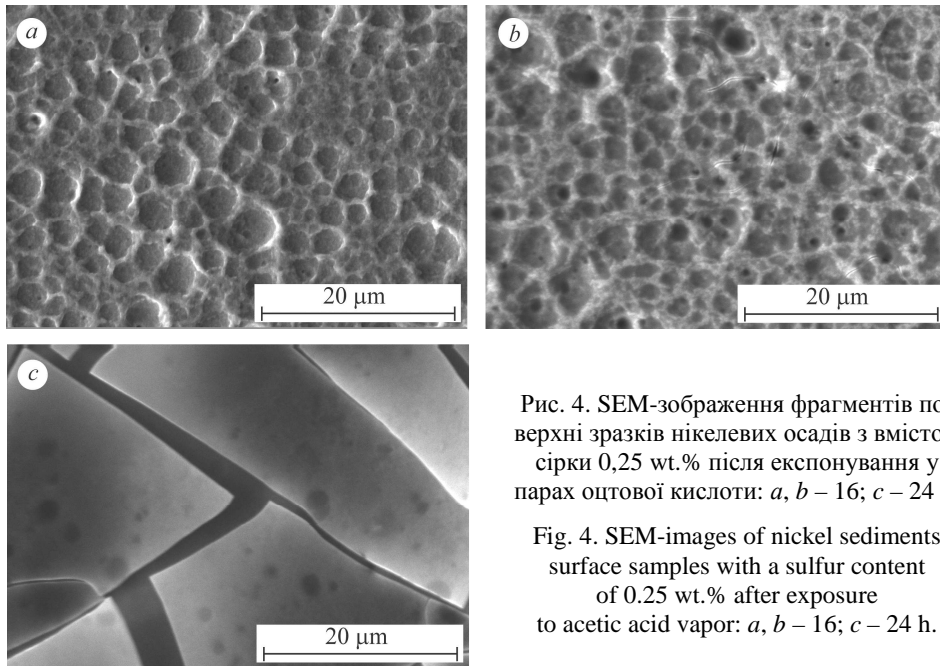


Рис. 4. SEM-зображення фрагментів поверхні зразків нікелевих осадів з вмістом сірки 0,25 wt.% після експонування у парах оцтової кислоти: *a, b* – 16; *c* – 24 h.

Fig. 4. SEM-images of nickel sediments surface samples with a sulfur content of 0.25 wt.% after exposure to acetic acid vapor: *a, b* – 16; *c* – 24 h.

Як свідчить EDX-аналіз (рис. 5), вміст сірки у фрагментах чорної плівки становить 13 wt.% або 22 at.%, що є близьким до її вмісту у (26,6 at.%) стехометричній сполуці.

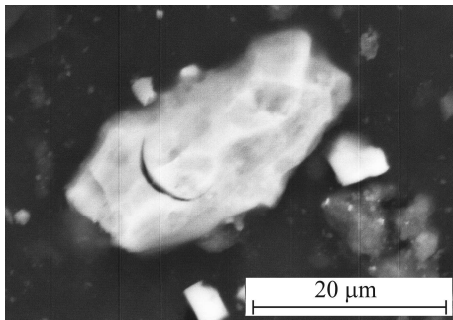


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. SEM-зображення відділених фрагментів чорної плівки (див. рис. 4с).

Fig. 5. SEM-images of separated fragments of a black film (see Fig. 4c).

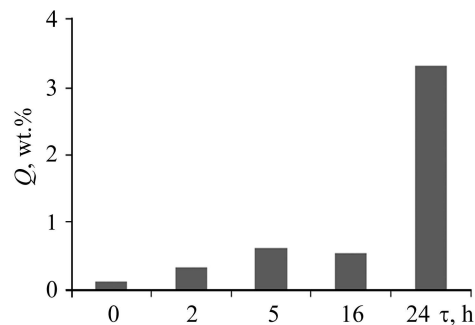


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Залежність поверхневого вмісту сірки ( $Q$ ) від тривалості експонування нікелевої фольги в парах оцтової кислоти.

Fig. 6. Dependence of surface sulfur content ( $Q$ ) on time of exposure of nickel foil to acetic acid vapor.

Це може опосередковано підтверджувати утворення на поверхні нікелю з підвищеним вмістом сірки сульфідних сполук. При цьому EDX-аналізом кількісного складу поверхні нікелевої фольги виявили зростання її вмісту під час експонування зразків у парах оцтової кислоти (рис. 6).

За отриманими результатами можна запропонувати механізм корозійного руйнування блискучої нікелевої фольги із підвищеним вмістом сірки у парах оцтової кислоти (рис. 7).

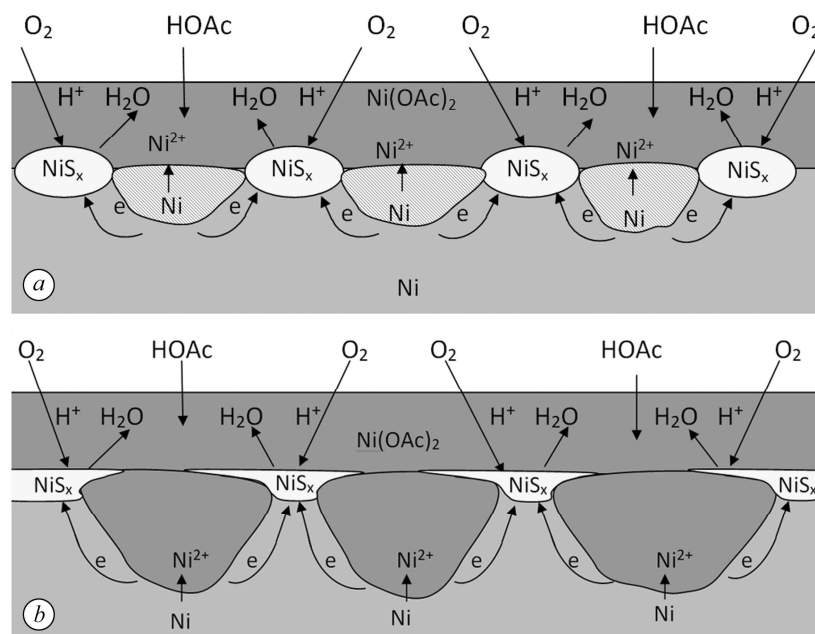


Рис. 7. Схема утворення та функціонування короткозамкнених гальванічних елементів під час корозійного руйнування блискучих нікелевих осадів із вмістом сірки 0,25 wt.% у парах оцтової кислоти: *a* – початковий етап; *b* – основний.

Fig. 7. Scheme of the formation and action of short-circuited galvanic elements in the process of corrosive fracture of bright nickel sediments with a sulfur content of 0.25 wt.% in acetic acid vapor: *a* – the initial stage; *b* – the main stage.

Спочатку щільна оксидна плівка на нікелі перетворюється на менш щільну ацетатну, полегшується доступ кисню до поверхні металу, при цьому на поверхні нікелю з'являються сульфіди. Місця їх включень є катодними ділянками, де кисень відновлюється. Оскільки такі включення нерегулярні, у прогалинах між найближче розташованими формуються анодні ділянки, де нікель розчиняється (рис. 7*a*). З часом сульфіди на катодних ділянках сегрегують, паралельно розростаються виразки (анодні ділянки), що призводить до утворення стільникової структури (рис. 7*b*, див. рис. 4*a*). При цьому поступово зверху стільникової структури формується напівпрозора тріщинувата плівка (див. рис. 4*b*), яка згодом стає непрозорою та потовщується (рис. 4*c*).

### ВИСНОВКИ

Виявлено, що з підвищенням вмісту сірки від 0,049 до 0,25 wt.% у блискучих нікелевих покриттях швидкість катодного процесу відновлення кисню в 0,1 mM розчині оцтової кислоти збільшується вдвічі. Встановлено, що блискучі нікелеві осадки з таким же вмістом сірки у парах оцтової кислоти можуть кородувати лише з кисневою деполяризацією. SEM-дослідженнями видозміни їх поверхні під час експонування у парах концентрованої оцтової кислоти виявили “стільникову” структуру продуктів корозії. Запропоновано схему корозійних руйнувань блискучих нікелевих покриттів у її парах.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано коррозионное поведение блестящих никелевых покрытий в парах концентрированной уксусной кислоты. Осадки с 0,25 wt.% серы получали из электролита блестящего никелирования с добавлением 5 g/dm<sup>3</sup> сахара. Выведено, что в этих условиях их потенциалы изменяются в пределах -0,02...-0,01 V. Установлено, что в процессе экспонирования никелевых осадков в парах уксусной кислоты количество серы на поверхности металла постепенно возрастает и достигает 3,32 wt.%. Ее концентрация в

пленочных продуктах коррозии черного цвета, которые образуются после суток экспонирования в парах уксусной кислоты, составляет около 22 ат.% и по составу соответствует сульфиду никеля.

**Ключевые слова:** блестящие никелевые осадки, сахарин, пары уксусной кислоты, влажный тропический климат, продукты коррозии, сотовая структура.

**SUMMARY.** The corrosion behavior of bright nickel coatings in concentrated acetic acid vapor is studied. Deposits with sulfur content of 0.25 wt.% are obtained from a bright nickel electrolyte with addition of 5 g/dm<sup>3</sup> of saccharin, while their potentials in acetic acid vapor vary within the range –0.02...–0.01 V. It is shown that in the process of exposure of the investigated nickel deposits in acetic acid vapors, the amount of sulfur on the metal surface gradually increases and reaches 3.32 wt.%. It is established that the sulfur content in black corrosion products film, which is formed after one-day exposure to acetic acid vapor, is about 22 at.% and corresponds to the nickel sulfide.

**Keywords:** bright nickel deposits, saccharin, acetic acid vapor, humid tropical climate, corrosion products, cellular structure.

1. *Copper* undercoats on the corrosion resistance of bright nickel-chromium and of nickel-iron-chromium electrodeposits on steel substrates / S. Jayakrishnan, M. P. Vanam, S. R. Natawan, and R. Subramanian // *Bulletin of Electrochem.* – 1986. – 2, № 3. – P. 251–255.
2. *Characterization of defect structure in electrodeposited nanocrystalline Ni films* / T. Kolonits, P. Jenei, B. G. Toth, Z. Czigany, J. Gubicza, L. Peter, and I. Bakonyi // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – 163, № 3. – P. 107–114.
3. *Kouncheva M., Raichevski G., and Vitkova St.* The effect of sulphur and carbon inclusions on the corrosion resistance of electrodeposited NiFe alloy coatings // *Surf. and Coat. Techn.* – 1987. – 31. – P. 137–142.
4. *Захист сталевих деталей від корозії гальванічними покриттями зі сплава Ni–W* / О. В. Ліночєва, М. І. Донченко, Д. Ю. Ушаповський, Р. М. Рєдько, М. В. Бик // *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво.* – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 247–248.
5. *Effect of saccharin on corrosion resistance of bright Ni coatings under conditions simulating a wet tropical climate* / D. Y. Ushchapovskiy, S. V. Frolenkova, M. V. Byk, O. V. Linyucheva, T. I. Motronyuk, and V. V. Klus // *Materialstoday Proc.* – 2019. – 6(2). – P. 171–177.
6. *Marcus P. and Talah H.* The sulphur-induced breakdown of the passive film and pitting studied on nickel and nickel alloys // *Corr. Sci.* – 1989. – P. 455–463.
7. *Marcus P., Teissier A., and Oudar J.* The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy. I. Electrochemical and radiotracer measurements // *Corr. Sci.* – 1984. – P. 259–268.
8. *Badea G. E. and Badea T.* Electrochemical behavior of nickel in aqueous acetic acid solutions // *Revue Roumaine de Chimie.* – 2008. – 53, № 4. – P. 291–295.
9. <https://www.ahc-surface.com/chemicals/manuals/nitec-trsl-e.pdf>.
10. *Iwaya W., Takase S., and Shimizu Y.* Wet-chemical preparation and oxygen reduction properties of nickel-based sulfide electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell // *Electrochemistry.* – 2011. – 79, № 5. – P. 364–366.

Одержано 27.03.2019