

DOI: 10.20535/kpissn.2022.1-2.253045

УДК 621.357

Д.Ю. Ущাপовський\*, А.І. Кушмирук, Г.С. Васильєв, О.В. Лінючева,  
Р.М. Редько, О.Г. Лінючев, Г.Ю. Підвашецький, Т.О. Куроченко

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

\*corresponding author: soltdim@gmail.com

**КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ГАЛЬВАНІЧНИХ НІКЕЛЕВИХ ОСАДІВ  
Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНА АКТИВНІСТЬ ПРОДУКТІВ ЇХ КОРОЗІЇ**

**Проблематика.** Блискучі гальванічні нікелеві покриття з підвищеним умістом сульфору є менш корозійностійкими, ніж матові. Особливо сильного корозійного руйнування блискучі нікелеві покриття зазнають в умовах, що імітують вологий тропічний клімат і характеризуються наявністю випарів оцтової кислоти.

**Мета дослідження.** Дослідити корозійну стійкість гальванічних нікелевих осадів у концентрованій оцтовій кислоті та її випарах, а також електрохімічну активність сульфід вмісних продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів.

**Методика реалізації.** Потенціодинамічну та циклічну вольт-амперометрію застосовано, щоб дослідити електрохімічну активність гальванічних нікелевих покриттів і продуктів їх корозії. Швидкість корозії гальванічних нікелевих осадів визначено гравіметричним методом. Дослідження морфології поверхні та складу гальванічних осадів проведено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії і рентгенофлуоресцентного аналізу.

**Результати дослідження.** Про підвищену електрохімічну активність сульфідних продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів свідчать на порядок вищі значення катодних густин струму в циклічних вольт-амперних кривих (ЦВАК) у порівнянні з блискучими та матовими нікелевими гальванічними осадами, отриманими в ацетатних буферних розчинах. Показано, що сульфідні продукти корозії блискучих нікелевих покриттів, нанесені на основу з матової нікелевої фольги, збільшують швидкість її корозії за експонування в концентрованій оцтовій кислоті та її випарах.

**Висновки.** Виявлено значний вплив сульфору на інтенсифікацію корозії гальванічних нікелевих осадів у концентрованій оцтовій кислоті та її випарах. Зокрема, це можна пояснити розкладанням в оцтовій кислоті сульфиду нікелю, що входить до складу покриття. Сульфур у ступені окислення (-2) взаємодіє з пасивуючими оксидними покриттями з утворенням адсорбованого моношару, що й призводить до переходу нікелю в активний стан. Подальші дослідження будуть спрямовані на глибше вивчення електрохімічних властивостей продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів.

**Ключові слова:** нікелеві покриття; продукти корозії; сульфідні нікелю; корозійна активність; каталізатор.

**Вступ**

Блискучі нікелеві покриття, які містять у структурі сульфур, є менш корозійно стійкими, ніж матові, а надто вони зазнають корозійного руйнування в умовах, що імітують вологий тропічний клімат із випарами оцтової кислоти [1], [2].

Як показано у [2], протягом експонування у випарах концентрованої оцтової кислоти

на поверхні блискучих із підвищеним умістом сульфору нікелевих осадів і покриттів формується тонка чорна плівка із сульфідів нікелю ( $NiS_x$ ), зокрема з  $Ni_3S_2$ . Про утворення сульфідних продуктів корозії на поверхні нікелю, у структуру якого введено сульфур, свідчать також дані роботи [3].

Згідно з [4], підвищена корозійна активність сульфурвмісних нікелевих матеріалів обумовлена тим, що за корозійного руйнування зразка

**Пропозиція для цитування цієї статті:** Ущাপовський, А.І. Кушмирук, Г.С. Васильєв, О.В. Лінючева, Р.М. Редько, О.Г. Лінючев, Г.Ю. Підвашецький, Т.О. Куроченко, «Корозійна стійкість гальванічних нікелевих осадів й електрохімічна активність продуктів їх корозії», *Наукові вісті КПІ*, № 1–2, с. 110–117, 2022. doi: 10.20535/kpissn.2022.1-2.253045

**Offer a citation for this article:** Ushchapovskiy D.Yu., Kushmyruk A.I., Vasiliev G.S., Linyucheva O.V., Redko R.M., Linyuchev O.G., Pidvashetsky G.Yu., Kurochenko T.A., “Corrosion resistance of galvanic nickel deposits and electrochemical activity of their corrosion products”, *KPI Science News*, no. 1–2, pp. 110–117, 2022. doi: 10.20535/kpissn.2022.1-2.253045.

на його поверхні утворюється моношар адсорбованого сульфур, який перешкоджає утворенню суцільного пасивного оксидного шару. Сульфідні нікелю, зокрема  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , є ефективними каталізаторами електровідновлення кисню [5, 6], а на його поверхні та поверхні нікелевих осадів під час катодної поляризації можуть відбуватися псевдоємнісні процеси [7].

### Постановка задачі

Раніше, зокрема у [8], вважали, що основним деполаризатором під час корозії блискучих нікелевих покриттів у випарах оцтової кислоти є кисень. У [2] висунуто припущення, що сульфідні можуть активізувати корозію нікелю з кисневою деполаризацією у випарах і розчинах оцтової кислоти, стаючи катодними ділянками та прискорюючи електровідновлення кисню. Однак питання впливу сульфур на корозійний процес і його ролі як катодної присадки у вигляді сульфиду чи як депасиватора [3] досі дискусійне.

Метою роботи є дослідити корозійну стійкість гальванічних нікелевих осадів у концентрованій оцтовій кислоті та її випарах, а також електрохімічну активність сульфідних продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів.

### Методика експерименту

Для досліджень використовували зразки з електроосадженої матової нікелевої фольги завтовшки 50 мкм з електроліту, що містив (г/дм<sup>3</sup>):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 220...250;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 30...60;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30; добавку змочувач-диспергатор “Nitech Netzmittel M” 0,3 (см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) [1], [2]. Щоб отримати блискуче нікелеве покриття завтовшки 6 мкм на зразках із титанової та матової нікелевої фольги й електроосадити блискучу нікелеву фольгу завтовшки 50 мкм, в електроліт додатково вводили сахарин (3...6 г/дм<sup>3</sup>). Саме він був джерелом сульфур, включеним у структуру нікелевих осадів. За результатами рентгенофлюоресцентного аналізу, вміст сульфур в блискучих нікелевих осадів становив близько 0,25 мас.%, у матових – 0,049 мас.%. Перед електроосадженням нікелеву фольгу знежирювали пастою карбонату калію та витравлювали в розчині хлоридної кислоти з концентрацією 100 г/дм<sup>3</sup>. Титанову фольгу марки “BT1” перед електроосадженням нікелевого покриття витравлювали в розчині, що містив 40 г/дм<sup>3</sup> хлориду натрію

та 100 г/дм<sup>3</sup> сульфатної кислоти, за температури 80 °С до активного виділення водню.

Корозійні випробування в закритих ексикаторах з об'ємом 2 дм<sup>3</sup> проводили експонуванням зразків електроосадженої нікелевої фольги в безводній (17,5 М) оцтовій кислоті та її випарах (температура досліджень 18 °С). Зразки прямокутної форми з матової нікелевої та титанової фольги, на поверхню якої електроосадили блискуче нікелеве покриття завтовшки 6 мкм із підвищеним умістом сульфур, під час корозійних випробувань розміщували у випарах безводної оцтової кислоти або ж частково чи повністю занурювали в неї. При цьому висота стовпа кислоти над зразком становила 1 см. Після корозійних випробувань розчинні продукти корозії змивали дистильованою водою, а малорозчинні механічно видаляли за допомогою м'яких волосяних щіток. Площа зразків нікелевої фольги становила 9...11 см<sup>2</sup>. Швидкість корозії розраховували на основі зміни маси зразків фольги, визначеної за допомогою аналітичних ваг “ВЛР-200” до та після експозиції.

Електрохімічну активність гальванічних нікелевих осадів досліджували на основі поляризаційних вимірювань. Для цього використовували зразки блискучої та матової нікелевої фольги, титану, а також зразки зі сформованими сульфідними продуктами корозії блискучих нікелевих покриттів. Плівки сульфідів нікелю утворювали на зразках експонуванням відповідних зразків з електроосадженим блискучим нікелевим покриттям у безводній оцтовій кислоті протягом 3...6 діб. Сканувальна електронна мікроскопія показала, що впродовж цього періоду на поверхні титанових зразків залишалася лише фаза  $\text{NiS}_x$ . Поляризаційні вимірювання проводили в розчинах ацетату натрію з концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> без (рН 8,4) та з додаванням концентрованої оцтової кислоти (рН 3,7) у триелектродній комірці з використанням цифрового потенціостата “Versa-Stat 2000”. Температура досліджень становила 18 °С. Електродом порівняння був насичений хлорид-срібний електрод, а допоміжним – платиновий електрод. Значення потенціалів переводили у шкалу стандартного водневого електрода (СВЕ). Швидкість сканування під час отримання потенціодинамічних катодних поляризаційних кривих становила 1 мВ/с. За отримання циклічних вольт-амперних кривих (ЦВАК) швидкість сканування становила 10 мВ/с. Хроноамперограми знімали за потенціалу –0,2 В у шкалі СВЕ.

Хімічний склад нікелевих осадів визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу на експрес-аналізаторі “EXPERT 3L”. Сканувальну електронну мікроскопію поверхні зразків проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа “РЭМ-106И” із системою енергодисперсійного мікроаналізу “INCA Energy 350”.

### Результати та їх обговорення

**Дослідження електрохімічної активності продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів.** Як показано у [2], корозія блискучих нікелевих осадів у випарах оцтової кислоти відбувається з кисневою деполаризацією. У цій же роботі висловлено припущення, що кисень буде електровідновлюватись саме на сульфідних продуктах корозії блискучих нікелевих покриттів. Щоб дослідити електрохімічну активність сульфідних продуктів корозії, проведено поляризаційні вимірювання в ацетатних буферних розчинах із рН 3,7 і рН 8,4. Відповідні значення рН розчинів, згідно з [3], визначають інтервал термодинамічної стабільності  $Ni_3S_2$ . Зображення зразків і структуру сульфідних продуктів корозії показано на рис. 1.

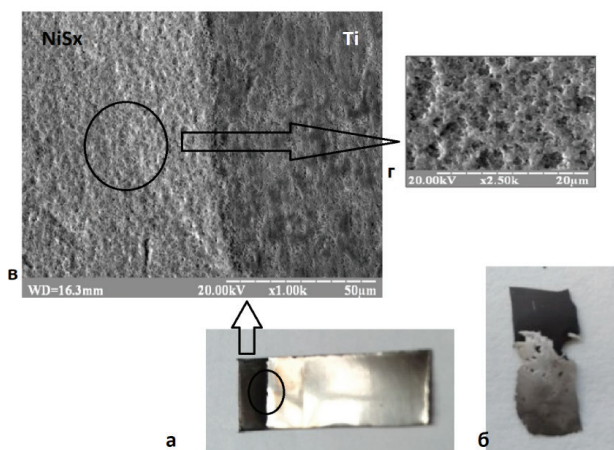
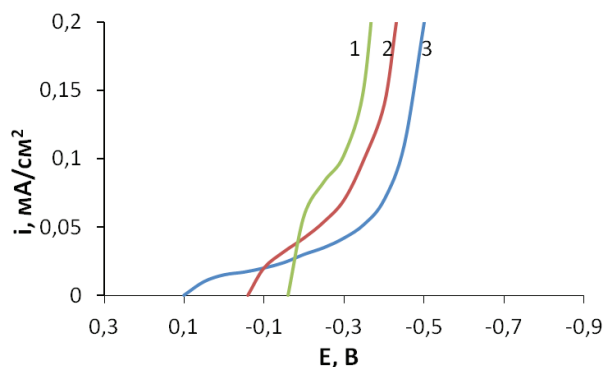


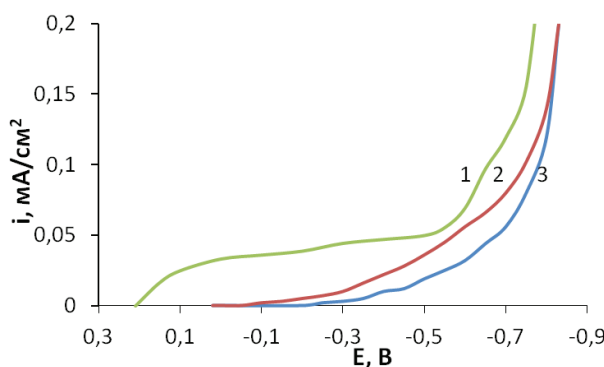
Рис. 1. Зразки титанової (а, в, г) і нікелевої (б) фольги з покриттям  $NiS_x$  (чорна плівка)

На потенціодинамічних катодних поляризаційних кривих в ацетатному буфері за рН 3,7 (рис. 2, а) у досліджуваних матеріалах є дві характерні ділянки. Перша – з окресленим граничним струмом, що, можливо, належить електровідновленню кисню. Друга – різкий підйом кривої із виділенням газу, що, очевидно, відповідає

виділенню водню ( $E_{H_2} = -0,059pH = -0,218$  В). (дефіси треба замінити на мінуси) У разі переходу від матового нікелю до сульфідних продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів стаціонарний потенціал зсувається в область більш негативних значень, а ширина першої ділянки поляризаційної кривої зменшується.



а



б

Рис. 2. Катодні поляризаційні криві в розчині ацетату натрію з концентрацією  $30$  г/дм<sup>3</sup> із додаванням оцтової кислоти (рН 3,7) (а) та без неї (рН 8,4) (б): 1 – блискучий нікель із покриттям  $NiS_x$ ; 2 – блискучий нікель; 3 – матовий нікель

Після збільшення рН ацетатного буфера до 8,4 поверхні матового та блискучого нікелю вкриваються пасивним шаром, тому не відбувається катодний процес. Хвиля із граничним струмом близько  $40$  мкА/см<sup>2</sup> є лише на нікелевих зразках зі сформованим покриттям  $NiS_x$ . Для них, якщо порівняти з іншими досліджуваними матеріалами, також властива найменша поляризація електровідновлення водню в обох досліджуваних розчинах. За наявності в покритті  $NiS_x$  збільшення рН ацетатного розчину призводить до зміщення стаціонарного потенціалу

майже на 0,3 В в анодний бік. Якщо сульфідів у покритті немає, вплив рН на стаціонарні потенціали незначний.

На рис. 3, 4 показано ЦВАК, зняті зі швидкістю розгортання 10 мВ/с в ацетатному буфері на зразках нікелевої та титанової фольги з і без покриття  $\text{NiS}_x$ . Густина струму вказано з розрахунку на геометричну поверхню електродів. Катодну поляризацію обмежували з огляду на різке зростання струму, зумовлене виділенням водню.

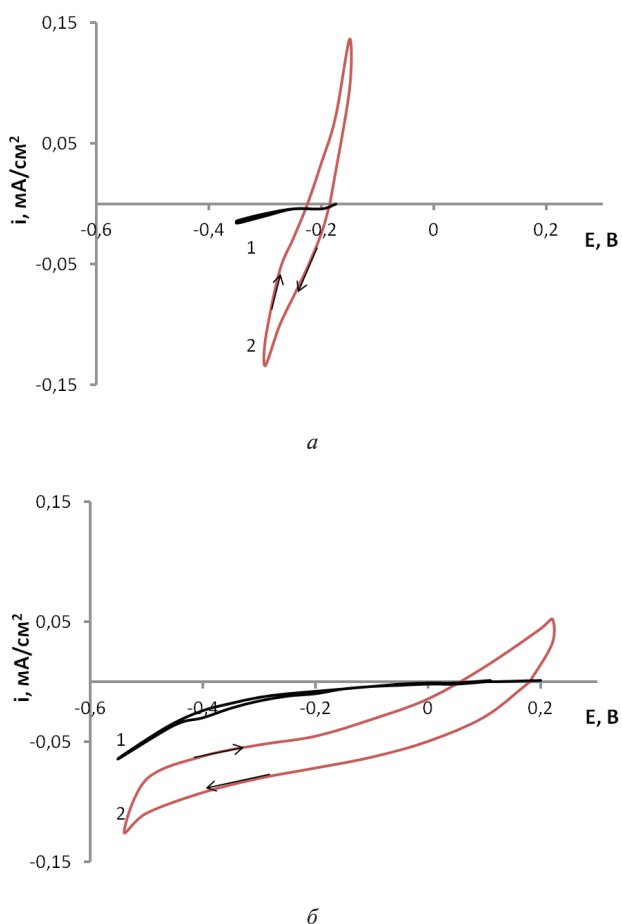


Рис. 3. Циклічні вольт-амперні криві, зняті зі швидкістю сканування 10 мВ/с в розчині ацетату натрію з концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> із додаванням оцтової кислоти (рН 3,7) (а) та без неї (рН 8,4) (б): 1 – блискучий нікель; 2 – блискучий нікель із покриттям  $\text{NiS}_x$

Для електродів із блискучого нікелю (рис. 3, криві 1) у досліджуваному інтервалі потенціалів характерні незначні катодні струми, пов'язані зі зміною заряду подвійного електричного шару (ПЕШ) і стехіометрії оксидних шарів, а також відновленням розчиненого кисню. За потенціалів, менших за рівноважний, струм зростає через реакцію електрохімічного виділення водню.

Незалежно від рН розчину цей процес відбувається зі значною перенапрягою.

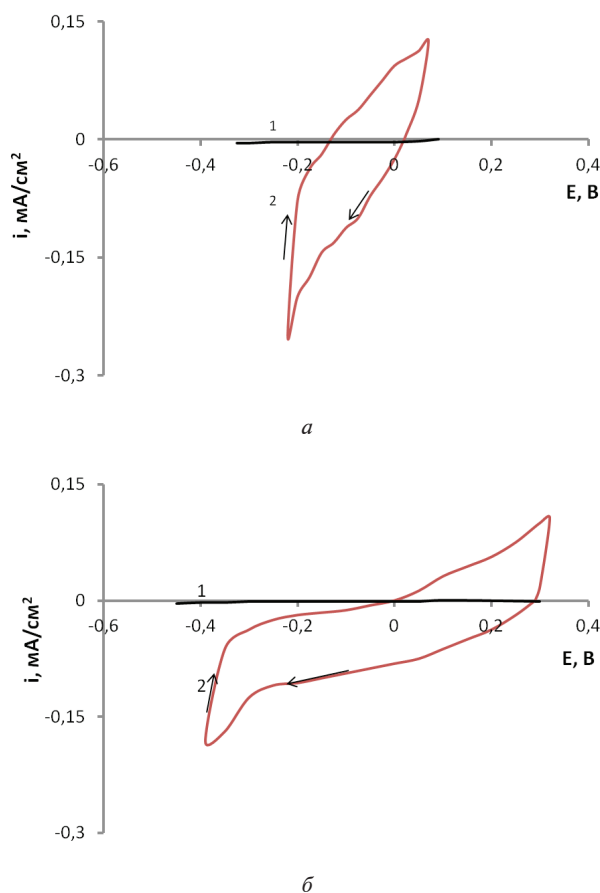


Рис. 4. Циклічні вольт-амперні криві, зняті зі швидкістю розгортання 10 мВ/с в розчині ацетату натрію з концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> із додаванням оцтової кислоти (рН 3,7) (а) та без неї (рН 8,4) (б): 1 – титан; 2 – титан із покриттям  $\text{NiS}_x$

Для титанових електродів (рис. 4, криві 1) за цих рН і потенціалів значення струмів не перевищує 10 мкА/см<sup>2</sup> й пов'язане зі зміною заряду ПЕШ і стехіометрії оксидних шарів. З огляду на високу перенапрягу водень не виділяється. Така поведінка титанового електрода в розчинах ацетатного буфера вказує на його високу інертність.

На електродах із покриттям  $\text{NiS}_x$  (рис. 3, 4, криві 2) величини поляризаційних струмів зростають у десятки разів, що пов'язано зі збільшенням фактичної електродної поверхні через поруватість  $\text{NiS}_x$ . Значний гістерезис між прямим і зворотним ходом кривої може бути викликаний перебігом псевдоємнісних процесів – нестехіометричної окисно-відновної реакції сполук нікелю (II) та (III) [7].



Із рис. 4 видно, що на електродах з покриттям  $\text{NiS}_x$  водень виділяється з низькою перенапругою. Для титанового електрода з покриттям  $\text{NiS}_x$  за pH 8,4 значне зростання катодного струму зміщене в анодний бік на 0,2 В від рівноважного потенціалу виділення водню (рис. 4, крива 2). Це, ймовірно, викликано утворенням гідридів титану за реакцією [9]:



Анодні струми ЦВАК викликані утворенням адсорбованого чи хемосорбованого оксигену, зміною стехіометрії  $\text{NiS}_x$  й окисненням гідридів металів або адсорбованого водню.

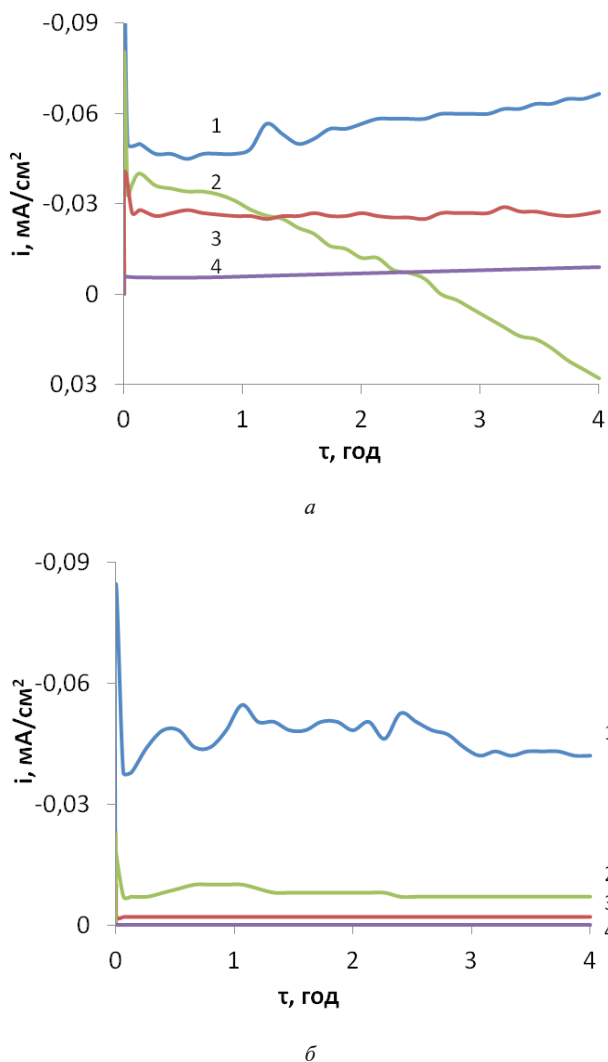


Рис. 5. Зміна сили струму в часі за потенціалу  $-0,2$  В у розчині ацетату натрію з концентрацією  $30$  г/дм<sup>3</sup> із додаванням оцтової кислоти (pH 3,7) (а) та без неї (pH 8,4) (б): 1 – титан із покриттям  $\text{NiS}_x$ ; 2 – блискучий нікель; 3 – матовий нікель; 4 – титан

Хроноамперометричні дослідження за стаціонарного потенціалу  $-0,2$  В, що входить до області потенціалів, за яких катодний процес відбувається на граничному струмі до виділення водню (див. рис. 2), показали найбільші катодні струми на титанових електродах із покриттям  $\text{NiS}_x$ , сформованим із сульфурних продуктів корозії блискучого нікелю (рис. 5, криві 1). Для цього електрода густина катодного струму фактично не залежить від pH розчину та становить  $40\text{...}50$  мкА/см<sup>2</sup>, що згідно з [10] є близьким до значення граничного дифузійного струму відновлення кисню в розчинах оцтової кислоти на нікелі.

У слабкокисломому середовищі на блискучому нікелі в початковий момент густина струму близька за значенням до характерної для титанового електрода з покриттям  $\text{NiS}_x$  (рис. 5, а, крива 2). Це може бути пов'язано з наявністю у структурі блискучих нікелевих покриттів сульфідів нікелю у формі  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [11], який депасивує поверхню нікелю. Як видно з рис. 5, а, крива 2, за накладеного потенціалу ( $-0,2$  В) у початковий момент відбувається переважно катодний процес, але згодом через депасивуючу дію сульфідів анодний процес пришвидшується. Нікель починає активно кородувати, що й веде до зміни полярності струму.

У слаболужному середовищі (рис. 5, б) струми катодного процесу на сульфідних покриттях корозії у п'ять-десять разів вищі, ніж на інших досліджуваних матеріалах, але вони не перевищують значення граничного струму відновлення кисню. Це вказує на те, що як матовий, так і блискучий нікель укріті щільним пасивним шаром.

Отже, ці дані показують підвищену електрохімічну активність сульфідних продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів щодо зовнішньої поляризації. Однак середнє установлене значення струму на них збігається з наведеним у [10] значенням граничного струму відновлення кисню, що вказує на дифузійний контроль відповідного процесу.

**Дослідження впливу сульфуру на корозію блискучих і матових нікелевих покриттів у концентрованій оцтовій кислоті та її випарах.** Для визначення впливу сульфуру, що міститься в осадах (плівках)  $\text{NiS}_x$ , на корозійну поведінку нікелю в безводній оцтовій кислоті проведено серію дослідів, в яких моделювали умови доствлення кисню до поверхні зразків.

Покриття  $NiS_x$  на матовому нікелі отримували, використовуючи корозійне руйнування попередньо осадженого шару блискучого нікелю з підвищеним вмістом сульфуру [2]. Значення швидкості корозії матового нікелю, наведені далі на діаграмах, скореговано на втрати металу в покриттях блискучого нікелю.

Результати масометричного визначення швидкості корозії матового нікелю (рис. 6) вказують на значно більший вплив наявності на поверхні осадів  $NiS_x$  за полегшення транспортування кисню до поверхні зразка. Швидкість корозії матового нікелю незначно зростає у випарах, якщо порівняти зі значеннями в концентрованої оцтової кислоти. Наявність на поверхні  $NiS_x$  призводить до зростання швидкості корозії майже вдвічі в обох випадках.

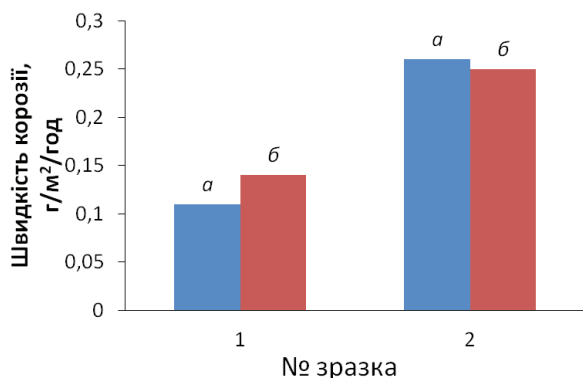


Рис. 6. Середня швидкість корозії нікелевих зразків протягом 14 діб експонування в концентрованій оцтовій кислоті (а) та її випарах (б): 1 – матовий нікель; 2 – матовий нікель, укритий блискучим нікелевим покриттям

Щоб сформувати оптимальні умови транспортування кисню, проведено серію випробувань із реалізацією “частково зануреного електрода”. Для цього дослідні зразки занурювали орієнтовно наполовину в безводну оцтову кислоту. Найактивніше зразок руйнувався під покриттям продуктів корозії блискучого нікелю в зоні “ватерлінії”. У цьому разі до такого результату призвели два фактори – зменшення товщини плівки розчину, що спричиняє полегшення доставлення кисню до поверхні матеріалу, та деполяризуючі властивості сполук  $NiS_x$  відносно реакції електрохімічного відновлення кисню (рис. 7).

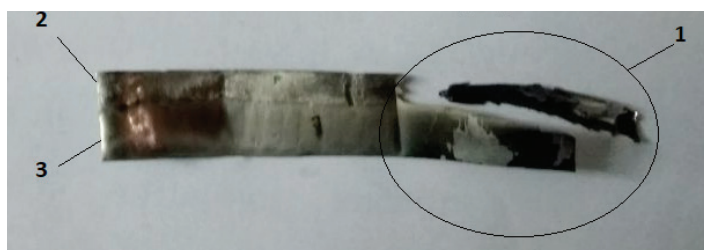


Рис. 7. Фото зразка фольги з матового нікелю, вкритого блискучим нікелем (36 % від загальної площі) після семи діб експонування за часткового занурення в концентровану оцтову кислоту: 1 – ділянка поверхні з продуктами корозії блискучого нікелевого покриття; 2 – ділянка поверхні зразка, що містилася над кислотою; 3 – ділянка поверхні зразка, що була в кислоті

Зміна умов доставлення кисню мало впливає на швидкість корозії матової фольги, що пов'язано з переважним впливом у цих умовах на швидкість корозії пасивних плівок на поверхні металу [3]. Однак на зразках матової фольги з осадами  $NiS_x$  за часткового занурення швидкість корозії зростає приблизно всемеро проти експонування в безводній оцтовій кислоті чи її випарах (рис. 6 (2); 8 (4)). Це вказує на полегшення процесу електровідновлення кисню, що є контролюваною стадією корозії в розчинах оцтової кислоти [2]. Визначальну роль кисню як основного деполяризатора корозійного процесу показує й характер корозійних руйнувань (рис. 7), подібний до тих, що відбуваються під час атмосферної корозії в зонах із диференціальною аерацією.

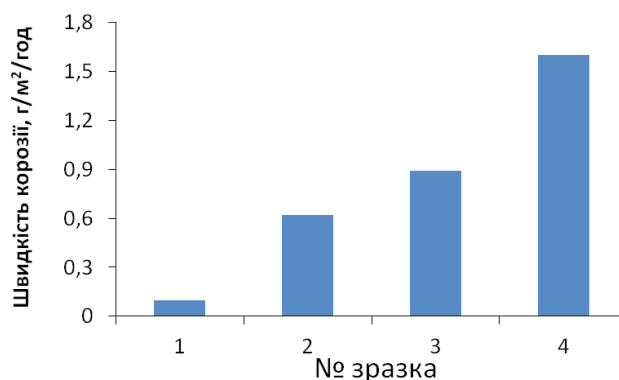


Рис. 8. Середня швидкість корозії протягом семи діб експонування за часткового занурення зразка в оцтову кислоту: 1 – матовий нікель; 2 – матовий нікель за сумісного експонування зі зразками блискучого нікелю; 3 – матовий нікель із частковим покриттям блискучим нікелем (36 % від загальної площі); 4 – матовий нікель, повністю вкритий блискучим нікелевим покриттям

Також виявлено, що експонування зразків блискучого та матового нікелю в одному розчині призводить до п'ятикратного збільшення швидкості корозії (рис. 9). За такої умови на поверхні матового нікелю утворювалася жовтувата плівка.

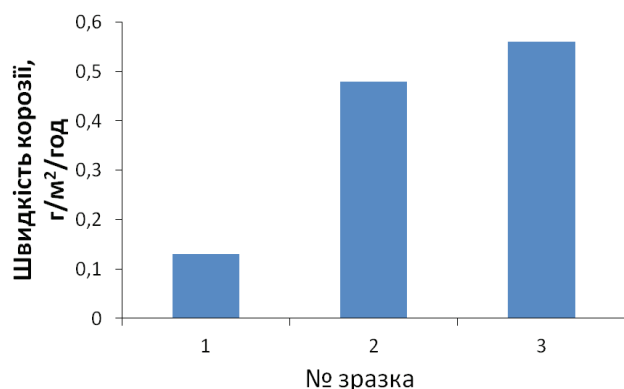
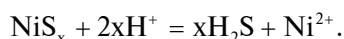
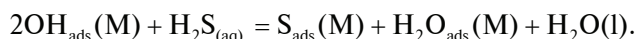
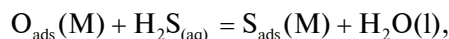


Рис. 9. Середня швидкість корозії нікелевих зразків протягом семи діб експонування в концентрованій оцтовій кислоті (1, 2) з додаванням  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,1 моль/л) (3): 1, 3 – матовий нікель; 2 – матовий нікель за сумісного експонування зі зразками блискучого нікелю

Така поведінка матового нікелю, ймовірно, викликана перенесенням сульфурів зі зразка блискучого нікелю, що кородує, на поверхню матового. Згідно з діаграмою Пурбе для системи  $\text{Ni} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$  [3] в безводній оцтовій кислоті за рН 1,76 сульфід нікелю термодинамічно нестійкий та мають вступати в реакцію з кислотою з утворенням винятково сірководню за реакцією



Утворений сірководень дифундує до поверхні сусідніх зразків матового нікелю, де взаємодіє з адсорбованим на поверхні киснем з утворенням атомів адсорбованого сульфурів за реакціями:



Це призводить до руйнування оксидного пасивного шару та зростання швидкості корозії матового нікелю.

Згідно з [3] повна депасивація нікелю відбувається, коли ступінь покриття адсорбованим сульфуром  $\text{Ni} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\theta_s$ ) становить 0,81, а поверхнева концентрація адсорбованого сульфурів за моношарового заповнення поверхні ( $\theta_s = 1$ ) становить  $40 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>.

Для підтвердження ймовірного впливу перенесення сульфурів (-2) між зразками пригото-

вано модельний розчин  $\text{Na}_2\text{S}$  в оцтовій кислоті, концентрація якого становила  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л та відповідала максимально можливій концентрації  $\text{H}_2\text{S}$ , якої можна досягнути за переходу половини сульфурів з нікелевого покриття в попередньому досліді.

Довідкових даних щодо розчинності  $\text{H}_2\text{S}$  в оцтовій кислоті немає, однак обґрунтованим є припущення, що, як і в разі розчинності кисню, величина розчинності  $\text{H}_2\text{S}$  в оцтовій кислоті близька до розчинності його у воді, для якої за нормальних умов становить 0,13 М [12]. Розрахунки показують, що для замкненої системи, в якій проводили корозійні випробування, за встановлення рівноваги  $\text{H}_2\text{S}$  між газовою фазою та розчином кількість сульфурів в розчині перевищує в понад 100 разів кількість, необхідну для утворення моношару адсорбованого сульфурів на поверхні матового нікелю. Результати корозійних випробувань (рис. 9) показали, що за введення в оцтову кислоту сульфідів натрію швидкість корозії зростає майже так само, як і за одночасного експонування зразків із матового та блискучого нікелю. Отже, депасивуючий вплив сульфурів у сульфідній формі на поведінку матового нікелю в оцтовій кислоті є очевидним.

## Висновки

Виявлено значний вплив сульфурів на інтенсифікацію корозії гальванічних нікелевих осадів у концентрованій оцтовій кислоті. Це відбувається як у разі включення сульфурів до складу осаду за електроосадження блискучого нікелю, так і в разі перенесення сульфурів, розподіленого в оцтовій кислоті на матові покриття. Залежно від форми наявності сірки швидкість корозії зростає удвоє – вп'ятеро. Зокрема, посилювальний вплив сульфурів, наявного у блискучому осаді, можна пояснити розкладанням сульфідів нікелю в оцтовій кислоті. Сульфур у ступені окислення (-2) взаємодіє з пасивуючими оксидними покриттями з утворенням адсорбованого моношару, що й призводить до активного стану нікелю.

На основі поляризаційних вимірювань показано підвищену електрохімічну активність сульфідних продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів щодо катодної поляризації у слабкокислому (рН 3,7) та слаболужному (рН 8,4) ацетатних буферних розчинах, оскільки сульфідів нікелю є перспективними електрокаталізаторами. Наступні дослідження слід спрямувати на глибше вивчення електрохімічних властивостей продуктів корозії блискучих нікелевих покриттів.

## References

- [1] D.Y. Ushchapovskiy, S.V. Frolenkova, M.V. Byk, O.V. Linyucheva, T.I. Motronyuk, and V.V. Klus, "Effect of saccharin on corrosion resistance of bright Ni coatings under conditions simulating a wet tropical climate", *Materials Today: Proc.*, vol. 6, pp. 171–177, 2019. doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.091.
- [2] D. Yu. Ushchapovskiy, M.V. Byk, O.V. Linyucheva, S.V. Frolenkova, R.M. Red'ko, and V. V. Yakubenko, "Corrosion Resistance of Bright Nickel Coatings in the Vapor of Acetic Acid", *Mater. Sci.*, vol. 55, pp. 656–663, 2020. doi: 10.1007/s11003-020-00356-7.
- [3] Ph. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3thed., Boca Raton: "CRC Press", 2012, pp. 395–416. doi: 10.1201/b11020.
- [4] Ph. Marcus, A. Teissier, and J. Oudar, "The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy. I. Electrochemical and radiotracer measurements", *Corrosion Science*, vol. 24, pp. 259–268, 1984.
- [5] B. Yan, D. Krishnamurthy, Ch. H. Hendon, S. Deshpande, Y. Surendranath, and V. Viswanathan, "Surface Restructuring of Nickel Sulfide Generates Optimally Coordinated Active Sites for Oxygen Reduction Catalysis", *Joule*, vol. 1, no. 3, pp. 600–612, 2017. doi: 10.1016/j.joule.2017.08.020.
- [6] J. M. Falkowski, N. M. Concannon, B. Yan, and Y. Surendranath, "Heazlewoodite, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: A Potent Catalyst for Oxygen Reduction to Water under Benign Conditions", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 7978–7981, 2015. doi: 10.1021/jacs.5b03426.
- [7] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, J.L. Yang, Y.B. Chen, and S.Y. Guo, "Nickel foam-supported porous Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 6, pp. 2627–2632, 2011. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.001.
- [8] T. Kurochenko, D. Ushchapovskiy, A. Kushmiruk, O. Linyucheva, and R. Redko, The investigation of corrosion activity of galvanic nickel deposits and their corrosion products, in *International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering MSSE2021: Proceedings "Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021)"*, pp. 201–204.
- [9] A. I. Kushmyruk, O. V. Kosohin, O. V. Linyucheva, V. A. Reveko, and Yu. S. Miroshnychenko, "Electrochemical Behavior of Porous Titanium Electrodes in Phosphoric Acid", *Mater. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 429–435, 2015. doi: 10.1007/s11003-015-9859-z.
- [10] G.E. Badea, and T. Badea, "Electrochemical behavior of nickel in aqueous acetic acid solutions", *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 53, no. 4, pp. 291–295, 2008.
- [11] I. Tabakovic, S. Riemer, K. Tabakovic, M. Sun, and M. Kief, "Mechanism of Saccharin Transformation to Metal Sulfides and Effect of Inclusions on Corrosion Susceptibility of Electroplated CoFe Magnetic Films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 8, pp. 586–593, 2006. doi: 10.1149/1.2207821.
- [12] J.J. Carroll, and A.E. Mather, "The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90 °C and pressures to 1 MPa", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 1163–1170, 1989. doi:10.1016/0016-7037(89)90053-7.

D.Yu. Ushchapovskiy, A.I. Kushmyruk, G.S. Vasiliev, O.V. Linyucheva, R.M. Redko, O.G. Linyuchev, G.Yu. Pidvashetsky, T.A. Kurochenko

#### CORROSION RESISTANCE OF GALVANIC NICKEL DEPOSITS AND ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF THEIR CORROSION PRODUCTS

**Background.** Bright galvanic nickel coatings, with high sulphur content, are less corrosion resistant than matte. Bright nickel coatings are particularly susceptible to corrosion damage in conditions that simulate tropical humid climates and are characterized by the presence of acetic acid vapours.

**Objective.** The purpose of the paper is to investigate: corrosion resistance of galvanic nickel deposits in concentrated acetic acid and its vapours, electrochemical activity of sulphide-containing corrosion products of bright nickel coatings.

**Methods.** Potentiodynamic and cyclic volt-amprometry have been used to study the electrochemical activity of galvanic nickel deposits and their corrosion products. The corrosion rate of galvanic nickel deposits has been determined by gravimetric method. Investigation of surface morphology and composition of galvanic deposits were performed using scanning electron microscopy and X-ray fluorescence analysis.

**Results.** The increased electrochemical activity of sulphide corrosion products of bright nickel coatings is evidenced by an order of magnitude higher cathodic current densities of CVA curves obtained in acetate buffer solutions, in comparison with bright and matte nickel galvanic deposits. It has been shown that at the deposition of sulphide corrosion products of bright nickel coatings on matte nickel foil the corrosion rate of last one increase at the exposition in concentrated acetic acid and its vapours.

**Conclusions.** Significant intensifying effect of sulphur on the corrosion of galvanic nickel deposits in concentrated acetic acid and its vapours has been established. In particular, this can be explained by the decomposition of nickel sulphide (which incorporates in the coating) in acetic acid. Sulphur in the oxidation state (-2) interacts with passive oxide coatings to form an adsorbed monolayer, which leads to the transition of nickel to the active state. Further research will focus on a deeper study of the electrochemical properties of corrosion products of bright nickel coatings.

**Key words:** nickel coatings, corrosion products, nickel sulphides, corrosion activity, catalyst.

Рекомендована Радою  
Хіміко-технологічного факультету  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції  
20 грудня 2021 року

Прийнята до публікації  
27 червня 2022 року