

**Фелікс ДАНИЛОВ, Тетяна БУТИРІНА, Вікторія САМОХІНА,
Володимир ВАКУЛЕНКО, Світлана РОМАНЕНКО, Вячеслав ПРОЦЕНКО**

**ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ НІКЕЛЮ І СПЛАВУ НІКЕЛЬ–МІДЬ
ШЛЯХОМ ЇХ ЕЛЕКТРОПОЛІРУВАННЯ У НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ
ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ**

*Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний
університет"
проспект Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна. E-mail: vprotsenko7@gmail.com*

**Felix DANYLOV, Tetiana BUTYRINA, Viktoriya SAMOKHINA,
Volodymyr VAKULENKO, Svitlana ROMANENKO, Vyacheslav PROTSSENKO**

**IMPROVEMENT OF CORROSION RESISTANCE OF NICKEL AND NICKEL–
COPPER ALLOY VIA THEIR ELECTROPOLISHING IN A DEEP EUTECTIC
SOLVENT**

*Ukrainian State University of Chemical Technology
Gagarin Ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine. E-mail: vprotsenko7@gmail.com*

ABSTRACT

This work was devoted to the investigation of electropolishing of nickel and nickel-copper alloy (52% Cu + 44% Ni) in a deep eutectic solvent, ethaline, which is a eutectic mixture of ethylene glycol and choline chloride (66.67 mol.% and 33.33 mol.%, respectively). It was established that the quality of electropolishing treatment that is characterized by the roughness coefficient mainly depends on the electrochemical polishing duration, applied potential and electrolyte temperature. The electrochemical polishing duration should be about 20–30 min. At shorter anodic treatment, the extent of surface leveling is weakly pronounced; at longer treatment, the metal surface would be excessively etched. The applied potential affects the roughness coefficient after the treatment in a complicated manner. The main trend implies that better results (i.e. lower roughness coefficient) are observed when the potential lies in the range of a passive state of the metal. Electrolyte temperature proved to be the most important factor determining the finished value of roughness coefficient. Electropolishing at relatively low temperatures (about 293 K) ensures satisfactory surface leveling and provides decreasing the roughness coefficient and smoothing the surface. An increase in temperature leads to the worsening of the surface quality after anodic treatment in ethaline. When the temperature approaches about 313–323 K, the surface leveling cannot be achieved at any values of electrode potential and processing time for both nickel and nickel-copper alloy.

Electropolishing of Ni and Ni–Cu alloy in ethaline appreciably affects the corrosion performance of the treated metal surface. The corrosion resistance was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy in 3% NaCl aqueous solution at 298 K. It was determined that there is a good correlation between the achieved roughness coefficient and polarization resistance of the corrosion reaction calculated from the recorded Nyquist plots. The less the roughness coefficient of the electropolished surface, the higher is the value of polarization resistance. This may be explained by the fact that electrochemical polishing ensures preferential removal (dissolution) of the surface areas corresponding to the microdefects that facilitate corrosion damage of a metal.

KEY WORDS: *electropolishing, nickel, nickel–copper alloy, deep eutectic solvents, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy.*

ВСТУП

Нікель і його сплави широко використовуються у сучасній промисловості як корозійностійкі, жароміцні, магнітні та механічно стійкі матеріали. Дуже поширеними є сплави нікелю з міддю, які застосовують як термостабільні сплави з достатньо високим питомим

електричним опором і невеликим термічним коефіцієнтом, а також як матеріали для виготовлення медичних приладів, художніх виробів, столових приборів, для карбування монет, тощо. В будь-якому випадку, важливими науковими і технологічними проблемами, що постають при виготовленні та експлуатації виробів з нікелю та його сплавів є, з одного боку, підвищення їх корозійної стійкості, а, з іншого боку, покращення зовнішнього вигляду поверхні. На наш погляд, оптимальним шляхом вирішення цих проблем може стати електрохімічне полірування нікелю та його сплавів. Електрополірування, що є різновидом анодної гальванохімічної обробки, забезпечує видалення з поверхні дефектів, виступів, нерівностей, що надає блиску та знижує швидкість корозії полірованої металевої поверхні [1, 2].

Для електрополірування нікелю традиційно застосовуються висококонцентровані розчини мінеральних кислот (сірчана, фосфорна, тощо) [3]. Це знижує тривалість надійної експлуатації обладнання унаслідок його корозійного руйнування кислотами, а також створює потенційні небезпеки для навколишнього середовища та обслуговуючого персоналу. Нещодавно було показано, що альтернативою шкідливим і висококорозійним розчинам кислот можуть стати електроліти для електрохімічного полірування, засновані на так званих низькотемпературних евтектичних розчинниках (deep eutectic solvents, DES) [4, 5]. DES є різновидом іонних рідин, що являють собою евтектичні суміші певних органічних і (або) неорганічних речовин [6]. До переваг DES відносять значне "електрохімічне вікно", відносно високі плинність і електропровідність (у порівнянні з органічними розчинниками); також вони є нелеткими, непальними, дешевими і доступними.

Такий комплекс властивостей визначає гарні перспективи використання DES для електрополірування різноманітних металів і сплавів [4–8]. Втім, наявні на даний момент дані про електрохімічне полірування нікелю і його сплавів є нечисленними та несистемними. Залишається практично не з'ясованим велике коло питань стосовно впливу умов проведення анодної обробки на характеристики поверхні (зокрема, корозійну стійкість). Окрім того, електрополірування сплаву нікель–мідь в електролітах на основі DES взагалі ще не описано. Тому метою даної роботи було дослідження впливу умов електрополірування (температури, потенціалу, тривалості процесу) з використанням низькотемпературного евтектичного розчинника на коефіцієнт шорсткості та корозійні характеристики нікелю і сплаву Ni–Cu.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електрохімічне полірування проводили в низькотемпературному евтектичному розчиннику ethaline, що є евтектичною сумішшю етиленгліколю та холін хлориду (66,67 mol.% і 33,33 mol.%, відповідно), рідкою за кімнатної температури [6]. Для електрополірування використовували зразки з нікелевої фольги (99,0 %) та пластинки сплаву нікель–мідь (відповідно до сертифікату виробника містить 44,1% Ni, 51,7 % Cu, інше – Mn, Fe, Al, Si, W). Зразки для електрохімічного полірування ($S=1 \text{ cm}^2$) знежирювались, протравлювались у розчині HCl (1:1) протягом 30 s та ретельно промивалися дистильованою водою і висушувалися.

Електрополірування проводили у термостатованій скляній комірці в потенціостатичному режимі за триелектродною схемою. Допоміжним електродом слугувала платинова сітка. Електродні потенціали вимірювали відносно срібного електрода (Ag-дріт), який зазвичай використовується в DES такого типу як псевдоелектрод порівняння. Електрохімічні вимірювання проводили за допомогою потенціостата Potentiostat Reference 3000 (Gamry, США).

Вимірювання коефіцієнта шорсткості поверхні (R_a) здійснювали з використанням приладу Surface Roughness Tester SRT 6210 (Китай).

Корозійну поведінку нікелю та сплаву нікель–мідь оцінювали методом електродного імпедансу. Як корозійне середовище використовували водний розчин 3% NaCl при температурі 298 K за умов природної аерації. Електродний імпеданс визначали при стаціонарному (корозійному) потенціалі через 30 min експозиції досліджуваного електрода у зазначеному розчині. Попередні вимірювання показали, що такої тривалості експозиції достатньо для встановлення практично стаціонарного значення корозійного потенціалу. Електродний імпеданс визначали у діапазоні частот змінного струму 10^5 – 10^{-2} Hz з амплітудою 5 mV.

Оцінювання кількісних параметрів окремих елементів обраної еквівалентної схеми проводили з використанням вбудованого в потенціостат програмного пакету (Gamry Elchem Analyst software).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередні експерименти з анодної потенціостатичної обробки нікелю в ethaline показали, що помітний ефект полірування (утворення блискучої та однорідної поверхні) вдається досягти лише при потенціалах приблизно 1,5 V і більше (тобто, при проведенні процесу на ділянці пасивного стану нікелю [9]). Цей інтервал потенціалів анодної обробки був використаний у подальших експериментах.

Було встановлено, що тривалість проведення електрохімічної обробки в ethaline суттєво впливає на ефективність полірування. Якщо тривалість становить менше 20 min, то суттєвого покращення зовнішнього вигляду поверхні і помітного зниження коефіцієнту шорсткості не спостерігається за жодних умов проведення електролізу. Напевне, така короткотривала обробка недостатня для видалення дефектного поверхневого шару. Разом з тим, якщо тривалість обробки перевищує 30 min, подальше збільшення часу не приводить до покращення результатів, а має наслідком лише надлишкове анодне розчинення поверхні. Отже, оптимальною слід вважати тривалість електрохімічного полірування нікелю в ethaline приблизно 20–30 min. При цьому за певних умов електролізу вдається отримати блискучі поліровані поверхні без їх надлишкового електрохімічного розчинення.

Одним з ключових факторів, що визначають результативність електрополірування в запропонованій системі, виявилася температура. З'ясувалося, що підвищення температури призводить до погіршення зовнішнього вигляду анодно обробленої поверхні і зростання коефіцієнту шорсткості (табл. 1), який при температурах, що перевищують 313–323 K, наближається до значень, характерних для неполірованої поверхні. Тому електрополірування доцільно проводити при температурі, що близька до кімнатної.

Таблиця 1. Вплив температури і електродного потенціалу на коефіцієнт шорсткості поверхні нікелю, електрополірованої в ethaline (30 min)

Table 1. Effect of temperature and electrode potential on roughness coefficient of nickel surface electropolished in ethaline (30 min)

Електродний потенціал, V	Температура, K	Коефіцієнт шорсткості, R_a , μm
– (до обробки)	–	0.72
1.5	293	0.47
	303	0.45
	313	0.52
	323	0.63
1.8	293	0.43
2.0	293	0.53

Як видно з табл. 1, на величину коефіцієнта шорсткості також впливає електродний потенціал, за якого проводиться анодна обробка. Найкращі результати досягаються при потенціалі, близькому до 1,8 V. Напевне, подальше зростання потенціалу (2,0 V і вище) призводить до розтравлювання поверхні і тому є недоцільним.

Діаграми Найквіста, що характеризують корозію нікелю у 3% розчині NaCl (рис. 1), мають вигляд стиснутих півкіл, звідки випливає, що швидкість електрохімічної реакції контролюється стадією перенесення заряду та відбувається на неоднорідній поверхні. Тому для інтерпретації даних вимірювання електродного імпедансу була обрана еквівалентна схема, що включає поляризаційний опір (R_{ct}), елемент сталої фази (з двома параметрами – Y та n) та омичний опір розчину (R_s). Обчислені параметри елементів еквівалентної схеми за різних потенціалів полірування наведені у табл. 2.

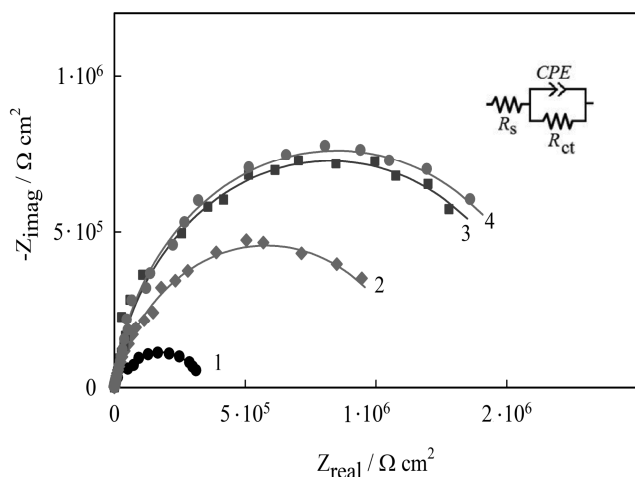


Рис. 1. Діаграми Найквіста для корозії нікелю в розчині 3% NaCl до електрополірування (1) та після електрополірування в ethaline при електродних потенціалах (В): 1,5 (2), 1,8 (2), 2,0 (3).
 Fig. 1. Nyquist plots for corrosion of nickel in 3% NaCl solution before electropolishing (1) and after electropolishing in ethaline at different electrode potentials (V): 1.5 (2), 1.8 (2), 2.0 (3).

Поляризаційний опір процесу корозійного розчинення нікелю зростає після анодної обробки зразків. Це свідчить про підвищення корозійної стійкості поверхні нікелю після її електрополірування в ethaline. Зменшення емнісного параметру Q означає зниження істинної площі поверхні, що є прямими результатом електрохімічного полірування. Також полірування приводить до зростання параметру n , що характеризує ступінь геометричної та енергетичної неоднорідності поверхні. Таким чином, отримані дані однозначно свідчать про зростання корозійної стійкості нікелевої поверхні, анодно полірованої в ethaline як за рахунок зменшення істинної площі поверхні, так і в результаті зниження кількості поверхневих дефектів, на яких зазвичай і локалізуються процеси анодного розчинення та корозійного руйнування металеві поверхні.

Таблиця 2. Вплив електродного потенціалу на параметри еквівалентної схеми для корозії нікелю в 3% NaCl
 Table 2. Effect of electrode potential on parameters of equivalent circuit for corrosion of nickel in 3% NaCl

Електродний потенціал, V	Параметри елементів еквівалентної схеми			
	R_s, Ω	$R_{ct}, (k\Omega \cdot cm^2)$	$Q \cdot 10^6, (\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2})$	n
– (до обробки)	5.2	350	4.0	0.73
1.5	5.5	1163	3.4	0.85
1.8	5.2	1650	3.3	0.92
2.0	5.3	1700	3.2	0.93

Дослідження електрополірування сплаву нікель–мідь показали, що цей процес підкорюється тим же загальним закономірностям, що притаманні поліруванню "чистого" нікелю і описані вище. Так, виявилось, що електрохімічне полірування сплаву Ni–Cu доцільно проводити в електроліті ethaline протягом 20–30 min при температурах, близьких до кімнатної. При цьому, як і у випадку "чистого" нікелю, зростання температури призводить до погіршення стану поверхні (спостерігаються більші величини коефіцієнту шорсткості та поверхня візуально стає менш блискучою) (табл. 3). Однак, інтервал електродних потенціалах, за яких відбувається електрополірування, в даному випадку зсувається до 0,75–1,5 V, що, напевне, пов'язано зі змінами у електрохімічній анодній поведінці сплаву (порівняно з індивідуальним нікелем). Це питання ми плануємо більш детально висвітлити у наших подальших дослідженнях.

Було проведено визначення корозійних характеристик електрополірованої поверхні сплаву нікель–мідь (рис. 2). З'ясувалося, що отримані годографи імпедансу найкращим чином можна інтерпретувати, якщо скористатися еквівалентними схемами, що включають два паралельно з'єднані елементи сталої фази та два поляризаційних опори (рис. 3). Така модель передбачає механізм корозійного руйнування сплаву, відповідно до якого два компоненти (мідь

та нікель) анодно розчиняються незалежно один від одного (тобто, з "власними" індивідуальними електрохімічними характеристиками).

Таблиця 3. Вплив температури та електродного потенціалу на коефіцієнт шорсткості поверхні сплаву нікель–мідь, електрополірованої в ethaline (30 min)
 Table 3. Effect of temperature and electrode potential on roughness coefficient of nickel–copper alloy surface electropolished in ethaline (30 min)

Електродний потенціал, V	Температура, К	Коефіцієнт шорсткості, R_a , μm
– (до обробки)	–	0.43
0.75	293	0.23
	303	0.27
	313	0.28
	323	0.41
1.2	293	0.23
1.5	293	0.27

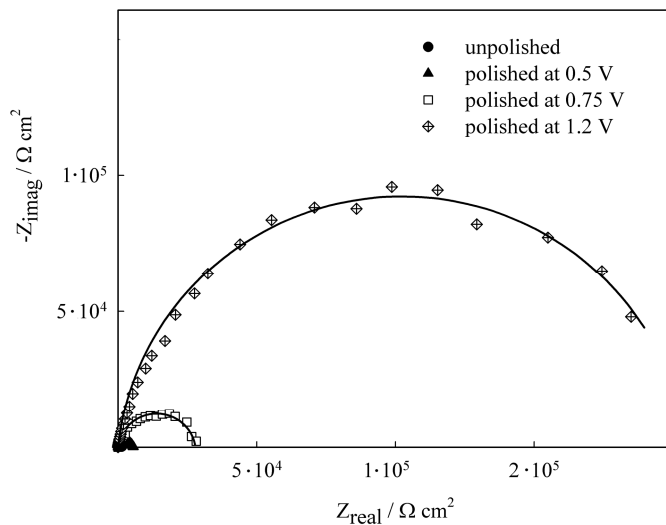


Рис. 2. Діаграми Найквіста для корозії сплаву нікель–мідь в розчині 3% NaCl до і після електрополірування в ethaline при електродних потенціалах, вказаних на рисунку.
 Fig. 2. Nyquist plots for corrosion of nickel–copper alloy in 3% NaCl solution before and after electropolishing in ethaline at different electrode potentials that are shown in Figure.

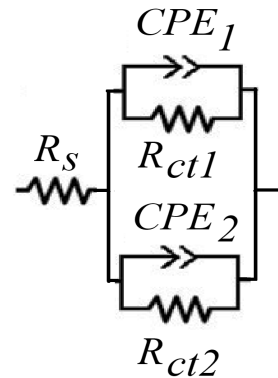


Рис. 3. Еквівалентна схема, використана для моделювання корозійної поведінки сплаву нікель–мідь в розчині 3% NaCl.
 Fig. 3. Equivalent circuit used for simulation of corrosion behavior of nickel–copper alloy in 3% NaCl.

Обчислені параметри еквівалентної схеми для корозії сплаву нікель–мідь за різних потенціалів полірування наведені у табл. 4. З аналізу отриманих даних випливає, що електрополірування сплаву приводить до значного підвищення (на кілька порядків) поляризаційного опору розчинення обох компонентів. При цьому ємнісні характеристики елементу сталої фази (Q) дещо знижуються, а безрозмірні параметри (n) зростають. Все це вказує на те, що електрополірування сплаву Ni–Cu має наслідком зменшення істинної площі поверхні та зниження ступеню геометричної та енергетичної неоднорідності поверхні. У кінцевому результаті це приводить до підвищення корозійної стійкості.

Таблиця 4. Вплив електродного потенціалу на параметри еквівалентної схеми для корозії сплаву нікель–мідь в 3% NaCl

Table 4. Effect of electrode potential on parameters of equivalent circuit for corrosion of nickel–copper alloy in 3% NaCl

Електродний потенціал, V	Параметри елементів еквівалентної схеми						
	R_s, Ω	$R_{ct1}, (k\Omega \cdot cm^2)$	$Q_1 \cdot 10^6, (\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2})$	n_1	$R_{ct2}, (k\Omega \cdot cm^2)$	$Q_2 \cdot 10^6, (\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2})$	n_2
– (до обробки)	5.9	1.15	18.00	0.559	1.30	2.00	0.651
0.50	5.0	5.50	16.00	0.855	950.00	1.80	0.880
0.75	5.0	27.90	15.00	0.925	$9.00 \cdot 10^4$	1.70	0.890
1.20	5.5	205.00	14.00	0.931	$1.99 \cdot 10^5$	1.50	0.969

ВИСНОВКИ

Показана можливість електрохімічного полірування нікелю та сплаву нікель–мідь в електроліті на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline. Встановлені умови проведення електролізу (тривалість, значення електродних потенціалів та температура), за яких відбувається електрополірування поверхні. За допомогою методу електродного імпедансу доведено, що електрохімічне полірування нікелю та сплаву нікель–мідь приводить до суттєвого підвищення корозійної стійкості унаслідок зниження істинної площі поверхні та видалення дефектних ділянок металевої поверхні, де, зазвичай, і локалізовані процеси корозійного руйнування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Landolt D. Fundamental aspects of electropolishing // *Electrochim. Acta.* – 1987. – Vol. 32. – P. 1-11.
2. Landolt D., Chauvy P.-F., Zinger O. Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: fundamental aspects and new developments // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – P. 3185-3201.
3. Alanis I.L., Schiffrin D.J. The influence of mass transfer on the mechanism of electropolishing of nickel in aqueous sulphuric acid // *Electrochim. Acta.* – 1982. – Vol. 27. – P. 837-845.
4. Electropolishing and electrolytic etching of Ni-based HIP consolidated aerospace forms: a comparison between deep eutectic solvents and aqueous electrolytes / A.J. Goddard, R.C. Harris, S. Saleem, M. Azam, C. Hood, D. Clark, J. Satchwell, K.S. Ryder // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2017. – Vol. 95. – P. 137-146.
5. Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents / W.O. Karim, A.P. Abbott, S. Cihangir, K.S. Ryder // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2018. – Vol. 96. – P. 200-205.
6. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 11060-11082.
7. Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2008. – Vol. 86. – P. 196-204.
8. Electropolishing of aluminium in a deep eutectic solvent / A.A. Kityk, V.S. Protsenko, F.I. Danilov, O.V. Kun, S.A. Korniy // *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – Vol. 375. – P. 143-149.
9. Anodic dissolution of metals in ionic liquids / A.P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W.O. Karim, K.S. Ryder // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2015. – Vol. 25. – P. 595-602.