

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА НИКЕЛЕ ПРИ НАУГЛЕРОЖИВАНИИ И СИЛИЦИРОВАНИИ

Никель благодаря высокой электропроводности и коррозионной стойкости в щелочной среде широко используется в электрохимических устройствах в качестве анодного материала при электролизе щелочных водных растворов электролитов [1]. В нейтральных же и кислых растворах никель анодно разрушается и не может быть использован как инертный электродный материал. Вместе с тем существенное повышение коррозионной стойкости во всех растворах может быть достигнуто при насыщении поверхности никеля углеродом, и особенно кремнием [2, 3]. В этой связи представляет интерес исследование влияния химико-термической поверхностной обработки никеля углеродом и кремнием на его поведение при анодной поляризации в водных растворах электролитов с различными значениями рН.

Исследуемые образцы представляли собой диски диаметром 12 и толщиной 1–2 мм. Науглероживание и силицирование никеля проводили термодиффузионным методом соответственно в порошке графита и кремния при температуре 1200 К по методике [4, 5]. Толщину науглероженного и силицированного слоя определяли с помощью оптического металлографического микроскопа "Neophot" по срезу образца, отшлифованному алмазной пастой. Структуру и фазовый состав сформированных поверхностных слоев исследовали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-100 и рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0. Потенциодинамические исследования электрохимических свойств поверхностных слоев проводили при температуре 298 К с использованием потенциостата П-5848 в 1 М растворах  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $NaOH$ , приготовленных из реактивов марки х.ч. на дистиллированной воде.

Скорость развертки потенциала составляла  $8 \cdot 10^{-4}$  В/с. Электродом сравнения служил хлорсеребряный полуэлемент. Приведенные в настоящей работе данные потенциодинамических исследований являются усредненными результатами трех измерений.

При анализе фазового состава сформированных поверхностных слоев установлено, что науглероживание никеля (Ni/C) приводит к образованию слоя карбида никеля, а силицирование (Ni/Si) — моно- и бисилицида никеля. При последовательной обработке никеля в порошках кремния, а затем графита (Ni/Si/C) или графита, кремния и снова графита (Ni/C/Si/C) преобладающими фазами являются  $NiSi_2$ , SiC и C. В случае науглероживания с последующим силицированием (Ni/C/Si) образуются фазы SiC, NiSi и C.

Силицирование никеля приводит к существенному изменению рельефа поверхности, структуры и плотности составляющих ее частиц (рис.1). На поверхности никеля формируется пористый слой, состоящий из дендритов с рыхлой структурой. Аналогичными рельефом и структурой характеризуются сформированные при термодиффузионной обработке слои также в случае систем Ni/C/Si, Ni/Si/C и Ni/C/Si/C.

Изменение состава и структуры поверхности никеля вследствие химико-термической обработки сказывается на характере поведения никелевых электродов в анодных процессах.

На рис. 2 приведены потенциодинамические кривые электродов с различной толщиной силицированного слоя. Видно, что при протекании через электрод анодного тока происходит растворение электрода Ni/Si при толщине силицированного слоя 100, 150 и 200 мкм со скоростью, близкой к скорости растворения чистого Ni. Можно предположить, что при толщине силицидного слоя менее 200 мкм из-за его пористости не происходит достаточно полной защиты Ni от контакта с электролитом. С ростом толщины силицидного слоя имеет место

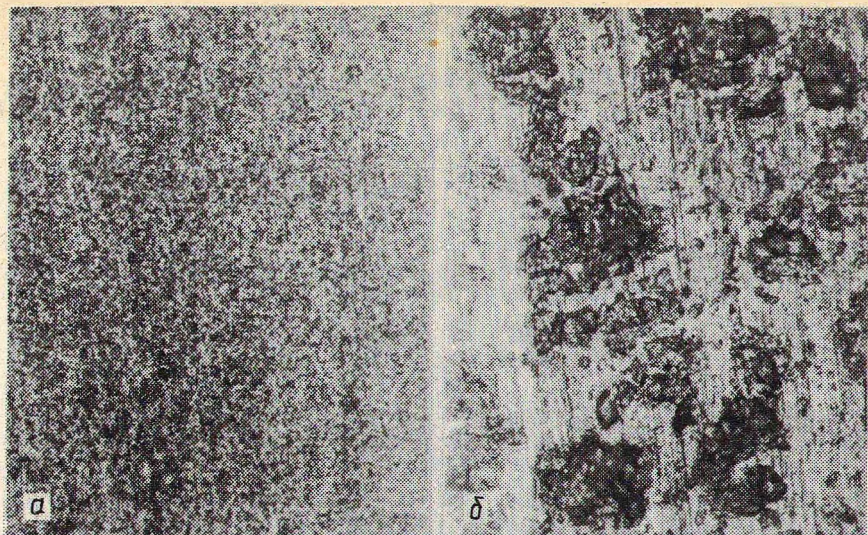


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности систем: а — Ni; б — Ni/Si (толщина силицированного слоя 350 мкм);  $\times 200$

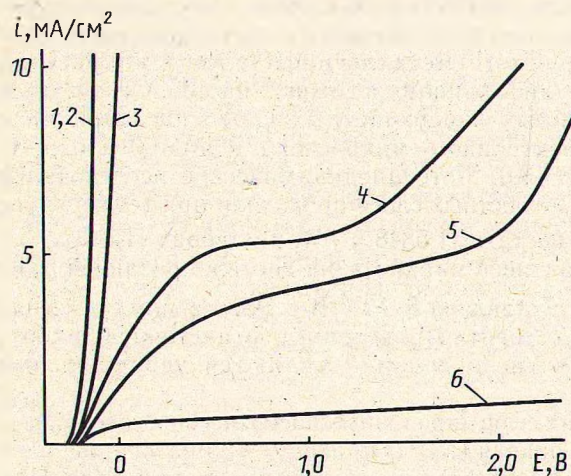


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые никелевых электродов в 1 М  $H_2SO_4$  при толщине слоя силицирования (мкм): 1 — 100; 2 — 150; 3 — 200; 4 — 250; 5 — 300; 6 — 350

заращение пор, защитные свойства слоя усиливаются, что проявляется на потенциодинамических кривых в виде задержки тока в области потенциалов от 0 до 1,5 или 2 В (кривые 4, 5). Рост тока при потенциалах, превышающих 1,5 или 2 В, связан с одновременным растворением никеля и выделением кислорода. При толщине силицированного слоя 350 мкм и более растворения никеля не происходит (кривая 6). При этом анодная поляризация в 1 М  $H_2SO_4$  способствует образованию неэлектропроводного защитного слоя (на кривой 6 отсутствует ток, связанный с протеканием анодных процессов). Аналогичные исследования, проведенные в 1 М HCl, показали, что полученные потенциодинамические кривые имеют тот же вид и ту же зависимость от толщины силицидного слоя, что и в растворе  $H_2SO_4$ .

На рис. 3 приведены кривые, отражающие влияние характера и последовательности обработки поверхности никеля на его поведение при анодной поляризации в 1 М растворах  $H_2SO_4$ , HCl и NaOH (рис. 3, а, б, в, соответственно).

В растворе  $H_2SO_4$  никель и Ni/C анодно растворяются, имеет место резкое увеличение силы тока при небольшой поляризации. Силицированный никель пассивируется, до потенциала 3 В никаких процессов не происходит. Электроды Ni/Si/C, Ni/C/Si и Ni/C/Si/C устойчивы при анодной поляризации. При

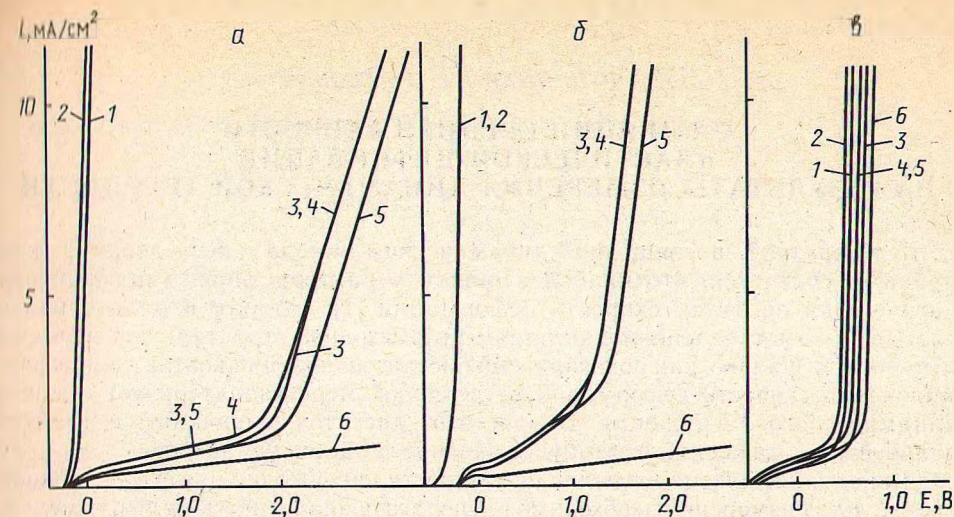


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые в 1 М растворах  $H_2SO_4$  (а), HCl (б), NaOH (в) никелевых электродов: 1 — Ni; 2 — Ni/C; 3 — Ni/Si/C; 4 — Ni/C/Si/C; 5 — Ni/C/Si; 6 — Ni/Si. Толщина науглероженого слоя 100 мкм, толщина силицированного слоя 350 мкм

этом в области потенциалов, превышающих 1,7 В, происходит выделение кислорода, о чем свидетельствуют возрастание плотности тока и появление на электродах пузырьков газа.

В растворе HCl Ni и Ni/C также легко растворяются. Электроды из Ni/Si устойчивы и пассивируются при анодной поляризации. В случае электродов Ni/Si/C, Ni/C/Si и Ni/C/Si/C при потенциалах, превышающих 1,3 В, наблюдается выделение хлора.

В растворе NaOH независимо от характера обработки поверхности никеля на всех электродах при потенциалах выше 0,7 В наблюдается выделение кислорода. По-видимому, при поляризации в щелочном растворе на обработанной поверхности образуется смешанный оксид никеля и кремния, обладающий электронной проводимостью, что способствует в этих условиях выделению кислорода и чего не происходит в растворах  $H_2SO_4$  и HCl.

Таким образом, на основе полученных результатов можно заключить, что силицирование поверхности никеля способствует повышению его устойчивости к коррозии в процессе анодной поляризации, а науглероживание придает силицидному слою достаточную электропроводность.

## Summary

Effect of the surface thermomodification treatment with the graphite and silicon on the anode behavior of nickel in water solutions has been investigated.

## Литература

1. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., 1977.
2. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М., 1979.
3. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М., 1976.
4. Силицирование металлов и сплавов / Под ред. Л. С. Ляховича, Минск, 1972.
5. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Под ред. Л. С. Ляховича. Минск, 1974.

Белорусский государственный  
технологический университет,  
Белорусская государственная  
политехническая академия

Поступила в редакцию  
06.03.95