

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ КАЧЕСТВЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКАМИ НАНОУГЛЕРОДА

Д. Н. Симагин, Ю. В. Литовка

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р техн. наук, профессор А. А. Арзамасцев

Ключевые слова и фразы: защита от коррозии; равномерность; углеродные нанотрубки; цинковые покрытия.

Аннотация: Разработан процесс нанесения цинковых покрытий из электролита с добавками наноуглеродного материала «Таунит» с дополнительными операциями: добавлением наноуглерода, распределением наноуглерода в электролите, поддержанием концентрации наноуглерода в электролите. Коррозионная стойкость нанесенных покрытий исследовалась с использованием потенциодинамического метода, основанного на снятии поляризационных кривых для металла, контактирующего с агрессивными средами, а также последующем анализе этих кривых. Проведены прямые коррозионные испытания в камере соляного тумана, которые показали увеличение коррозионной стойкости покрытий с концентрацией в электролите УНТ «Таунит» 100 мг/л, что совпадает с косвенным потенциодинамическим методом. Предполагается, что повышение коррозионной стойкости обусловлено изменением структуры осадка. Покрытие с УНТ «Таунит» имеет более мелкокристаллическую структуру, чем без него. Построена зависимость концентрации добавок наноуглерода от коррозионной стойкости и равномерности.

Гальванические цинковые покрытия являются одними из эффективных методов защиты от коррозии. Кроме того, качество гальванического покрытия характеризуется равномерностью его распределения на поверхности детали – изделия. Одним из методов улучшения этих показателей является получение цинковых покрытий из электролитов с добавками на-

Симагин Дмитрий Николаевич – аспирант кафедры «Системы автоматизированного проектирования», e-mail:dima@simagin.ru; Литовка Юрий Владимирович – доктор технических наук, профессор кафедры «Системы автоматизированного проектирования», ТамбГТУ, г. Тамбов.

ноуглерода. В последнее время все более активно исследуются композиционные покрытия с наноразмерными частицами, в частности, детонационными наноалмазами. Однако для технического и широкого применения они слишком дороги. Альтернативой является использование углеродных нанотрубок, которые улучшают антикоррозионные свойства цинковых, никелевых и никель-фосфорных покрытий, алюминиевых и магниевых сплавов [1 – 3]. Один из перспективных материалов – углеродные нанотрубки, зарегистрированные под торговой маркой «Таунит», которые производятся в ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) в промышленных масштабах [4, 5].

При нанесении цинковых гальванических покрытий в электролит добавляются фуллереноподобные углеродные нанотрубки (УНТ) – наноуглеродный материал «Таунит», который представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы углеродного наноматериала микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок [6].

Агломерированные УНТ «Таунит» вводятся в виде порошка в раствор электролита цинкования. Уменьшение размеров агломератов и равномерное распределение их в объеме электролита осуществляется обработкой всего объема электролита ультразвуком с помощью ультразвукового диспергатора ИЛ 100-6/4 при частоте 22 кГц и интенсивности звука 786 Вт/см². Диспергирование производится в течение 3 мин.

Нанесение гальванического цинкового покрытия осуществляется с использованием процесса блестящего щелочного цинкатного цинкования Likonda ZnS-GE, разработанного в ООО «Гальванические технологии», г. Нижний Новгород. Процесс Likonda ZnS-GE предназначен для получения блестящих защитно-декоративных цинковых покрытий на стальных поверхностях.

При цинковании использованы образцы из стали марки Ст3. Проведена подготовка растворов для химического и электрохимического обезжиривания, травления, электрохимического удаления шлама, блестящего цинкования и выполнен процесс в следующем порядке:

1) химическое обезжиривание (состав водного раствора, г/л: едкий натр – 10, тринатрийфосфат – 25, углекислый натрий – 20, жидкое стекло – 20); процесс проводили при 75 °С в течение 10 мин, затем образец промывали в теплой воде (40...60 °С) в течение 2 мин;

2) электрохимическое обезжиривание (состав водного раствора, г/л: едкий натр – 35, тринатрийфосфат – 55, углекислый натрий – 25, жидкое стекло – 9, синтанол ДС-10 – 1,5); процесс проводили при 55 °С в течение 10 мин, затем образец промывали в теплой воде в течение 2 мин и в холодной (20...25 °С) в течение 2 мин;

3) травление (состав водного раствора: соляная кислота – 75 г/л); процесс проводили при 20 °С в течение 5 мин, затем образец промывали в холодной воде в течение 2 мин;

4) электрохимическое удаление шлама (состав водного раствора: гидроксид натрия – 125 г/л); процесс проводили при 25 °С, плотности тока $D_a = 5 \text{ А/дм}^2$ в течение 5 мин, затем образец промывали в холодной воде в течение 2 мин;

5) блестящее цинкование (состав водного раствора: едкий натр – 115 г/л, окись цинка – 12 г/л, блескообразователь GE – 12 мл/л, порошок УНТ «Таунит» – 100...700 мг/л); перед началом процесса осуществляли распределение агломератов УНТ «Таунит» в растворе путем обработки всего объема электролита в ультразвуковом диспергаторе с частотой 22 кГц, амплитудой 80 мкм и интенсивностью звука 786 Вт/см²; процесс проводили при 20...23 °С в течение 20 мин при плотности тока $D_a = 0,5$ А/дм²; затем образец выдерживали в электролите 30...60 с, промывали в холодной воде в течение 2 мин и сушили при температуре 60...65 °С.

Одним из важных аспектов при проведении процесса нанесения цинкового покрытия из электролита с добавкой нанокремнезема является поддержание в заданном диапазоне концентрации УНТ «Таунит».

В работе [7] разработан оптический метод измерения концентрации углеродного наноматериала «Таунит» в растворах электролитов. Он основан на непрозрачности поликристаллического графита, а его реализация базируется на измерении оптической плотности и коэффициента пропускания жидкостных растворов и определении концентрации вещества по предварительно построенному градуировочному графику.

Для использования данного метода при работе с электролитом цинкования проведен эксперимент и получен следующий результат в виде зависимости концентрации $C_{\text{УНТ Zn}}$ УНТ «Таунит» в электролите цинкования от его оптической плотности E :

$$C_{\text{УНТ Zn}} = 562,92E^2 - 549,12E + 68,81. \quad (1)$$

Данные по изменению оптической плотности электролита используются для определения текущей концентрации и потребности добавить в раствор дополнительно УНТ «Таунит» для поддержания требуемой концентрации. В первую очередь измеряется значение оптической плотности раствора; далее, с помощью аппроксимирующего выражения (1), рассчитывается значение текущей концентрации УНТ «Таунит» в электролите; после чего добавляется в раствор требуемое количество порошка УНТ «Таунит».

Проведена серия экспериментов по установлению зависимости значения критерия неравномерности R от концентрации УНТ «Таунит» в электролите цинкования [8].

Толщина покрытия измерялась по ГОСТ 9.302–88 [9] прибором неразрушающего контроля «Константа К5». На каждом образце толщина покрытия измерялась в узлах сетки с шагом 2 мм. Затем полученные данные обрабатывались построчно скользящим средним по трем точкам. Неравномерность R покрытия рассчитывалась по формуле

$$R = \frac{1}{n+m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{\delta_{ij} - \delta_{\min}}{\delta_{\min}}. \quad (2)$$

Далее вычислялось среднее значение неравномерности по эксперименту.

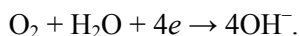
Проведены эксперименты по измерению неравномерности покрытия на стальных пластинах Ст3 размером 50×50 и 30×30 мм при концентрации УНТ «Таунит» от 100 до 600 мг/л.

Результаты зависимости критерия неравномерности R от концентрации УНТ «Таунит» для стальных пластин размером 50×50, 30×30 мм и их среднего значения представлены на рис. 1. Критерий неравномерности достигает своего минимума при нанесении на стальные образцы гальванического цинкового покрытия с концентрацией УНТ «Таунит» в электролите 400 мг/л.

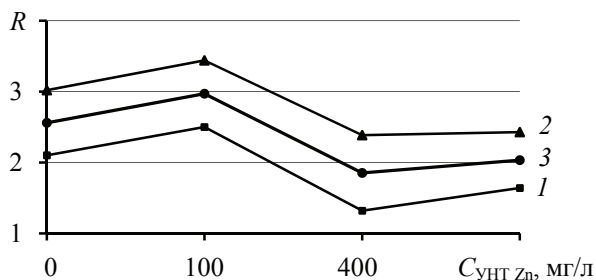
Коррозионная стойкость нанесенных покрытий исследовалась с использованием потенциодинамического метода, который основан на снятии поляризационных кривых для металла, контактирующего с агрессивными средами, а также на последующем анализе этих кривых. Метод заключается в измерении зависимости плотности тока от навязываемого электродного потенциала, который изменяется с заданной скоростью (автоматическая развертка потенциала) [10].

Снятие поляризационных кривых осуществлялось при помощи потенциостата IPC-PRO в потенциодинамическом режиме (скорость наложения потенциала 0,66 мВ/с) в трехэлектродной ячейке через стекла «Пирекс» в растворе Na_2SO_4 . Электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный, вспомогательный – платиновый. Потенциалы приведены по нормальной водородной шкале. В качестве рабочего электрода использовался электрод из стали Ст3. Полученные поляризационные кривые представлены на рис. 2.

Введение в электролит цинкования 100...400 мг/л УНТ не изменяло потенциал коррозии цинкового покрытия, который был близок к обычному (–0,8 В), что характерно для компактного цинка в нейтральных средах. Наличие в электролите 100 мг/л УНТ несколько тормозит анодную реакцию ионизации цинка и катодный процесс восстановления растворенного кислорода



Влияние 100 мг/л УНТ в электролите на анодную реакцию было недостаточно стабильно, торможение катодного процесса было более стабильным.



Зависимость критерия неравномерности R от концентрации УНТ «Таунит» в электролите для стальных пластин различных размеров, мм:
 1 – 50×50; 2 – 30×30; 3 – среднее значение R

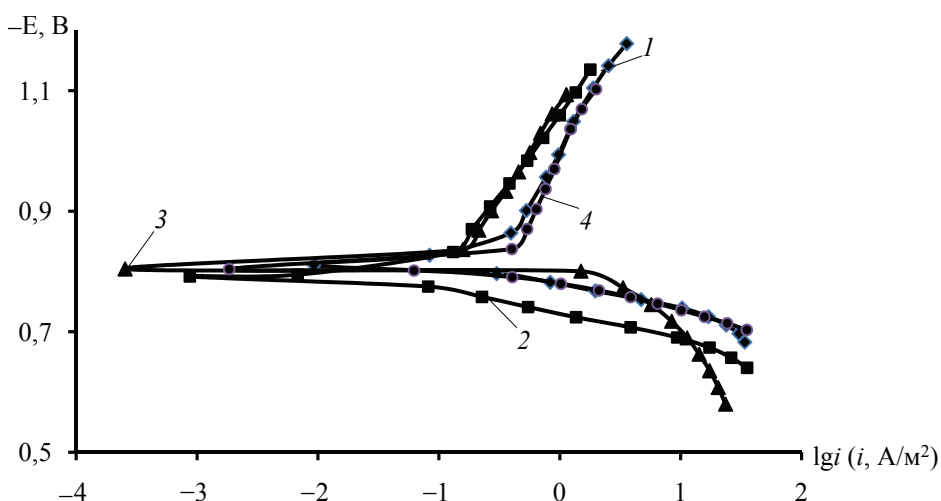


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов из стали Ст3 с чистым цинковым покрытием Zn (1) и цинковым покрытием при добавлении в электролит УНТ «Таунит» 100 мг/л ZnT100 (2), 200 мг/л ZnT200 (3) и 400 мг/л ZnT400 (4)

Анализ поляризационных кривых показал, что ток коррозии цинкового покрытия, полученного в присутствии 100 мг/л УНТ при плотности тока 3 A/дм^2 , по сравнению с таким же покрытием, полученным без добавления УНТ, снижается в 4 раза. Скорость коррозии оценивалась по точке пересечения катодной и анодной поляризационных кривых, а не исходя из изменения только скорости катодной реакции. Поэтому сделаны соответствующие выводы, так как точка пересечения соответствует меньшему току коррозии. Природу торможения катодной реакции объяснить трудно, но в первом приближении она обусловлена изменением структуры покрытия. Поляризационные измерения в хлоридном растворе привели к тем же результатам.

Прямые коррозионные испытания проводились в камере соляного тумана по методу NSS согласно ISO 9227–2006 (таблица). Образцы завешивались вертикально за одно из отверстий с помощью изолированной медной проволоки. Оценка коррозионной стойкости цинкового покрытия проводилась по 3-м параметрам:

- 1) до появления белых продуктов коррозии цинка;
- 2) до появления красной коррозии на кромочных участках (по толщине образца);
- 3) до появления красных продуктов коррозии стали на поверхности.

Исследовалось две партии образцов: Zn-1 – Zn-5, полученные из электролита без добавления УНТ «Таунит», и ZnT100-1 – ZnT100-5, полученные из электролита с добавлением 100 мг/л УНТ «Таунит». Коррозионная стойкость цинкового покрытия до белой коррозии на образцах обеих партий – 48 ч; до красной коррозии на образцах партии Zn-1 – Zn-5 составляет 240...500 ч; до красной коррозии на образцах партии ZnT100-1 – ZnT100-5 – 408...504 ч.

Результаты испытаний в камере соляного тумана

Вид покрытия	Образец	Толщина покрытия, мкм			Результаты коррозионной стойкости, ч	
		min	max	средняя	до красной коррозии по кромкам	до красной коррозии на поверхности
Слабокислое цинкование	Zn-1	7,6	13,5	9,6	192	240
	Zn-2	9,0	18,8	14,2	264	336
	Zn-3	13,7	25,4	19,7	384	504
	Zn-4	8,8	17,9	14,2	336	384
	Zn-5	9,2	18,1	14,7	168	240
Слабокислое цинкование с таунитом 100 мг/л	ZnT100-1	13,7	18,1	15,9	384	408
	ZnT100-2	9,4	19,5	14,1	336	
	ZnT100-3	11,3	20,5	15,6	408	504
	ZnT100-4	13,4	23,1	17,7	504	
	ZnT100-5	12,1	19,3	16,1	336	408

Выводы. Разработан процесс нанесения цинковых покрытий из электролита с добавками нанокремнезема «Таунит» с дополнительными операциями: добавлением нанокремнезема, распределением нанокремнезема в электролите, поддержанием концентрации нанокремнезема в электролите. Критерий неравномерности достигает своего минимума при нанесении на стальные образцы гальванического цинкового покрытия с концентрацией УНТ «Таунит» в электролите 400 мг/л.

Потенциодинамический метод определения скорости коррозии показал, что скорость коррозии снижается в 4 раза в присутствии УНТ «Таунит» при концентрации 100 мг/л и плотности тока 3 А/дм². Предполагается, что повышение коррозионной стойкости обусловлено изменением структуры осадка. Покрытие с УНТ «Таунит» имеет более мелкокристаллическую структуру, чем без него. В частности размер зерна уменьшается с 270 до 190 нм [11].

Прямые коррозионные испытания в камере соляного тумана показывают увеличение коррозионной стойкости покрытий с концентрацией в электролите УНТ «Таунит» 100 мг/л, что совпадает с косвенным потенциодинамическим методом. В зависимости от цели повышения равномерности или повышения коррозионной стойкости выбираем необходимую концентрацию УНТ «Таунит» в электролите. Если же необходимо улучшить оба параметра, то следует искать компромиссные варианты, в частности с использованием области Паретто.

Список литературы

1. Corrosion Studies of Carbon Nanotubes–Zn Composite Coating / V. M. Praveen [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, No. 12. – P. 5836 – 5842.

2. The Effect of Carbon Nanotubes on the Corrosion and Tribological Behavior of Electroless Ni–P–CNT Composite Coating / Mostafa Alishahi [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258, No. 7. – P. 2439 – 2446.
3. Lee, K. M. Incorporation of Multi-Walled Carbon Nanotubes into the Oxide Layer on a 7075 Al Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation : Coating Structure and Corrosion Properties / K. M. Lee, Y. G Ko, D. H. Shin // *Current Applied Physics*. – 2011. – Vol. 11, No. 4. – P. 55 – 59.
4. ООО «НаноТехЦентр» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://nanotc.ru> (дата обращения: 03.04.2014 г.).
5. Симагин, Д. Н. Процесс получения наномодифицированных цинковых покрытий с повышенной равномерностью / Д. Н. Симагин, Ю. В. Литовка // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2013. – Т. 19, № 4. – С. 886 – 889.
6. Интенсификация теплоотдачи на алюминиевых поверхностях путем оксидирования их наномодифицированными электролитами / А. А. Гравин [и др.] // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 928 – 935.
7. Оптические методы измерения концентрации углеродного наноматериала «Таунит» в растворах электролитов / И. А. Дьяков [и др.] // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 35 – 38.
8. Каданер, Л. И. Равномерность гальванических покрытий / Л. И. Каданер. – Харьков : Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1961. – 414 с.
9. ГОСТ 9.302–88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Взамен ГОСТ 9.302–79, введ. 1990–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 38 с.
10. Цыганкова, Л. Е. Лабораторный практикум по химическому сопротивлению материалов и защите от коррозии / Л. Е. Цыганкова, В. И. Вигдорович. – Тамбов : Изд-во Р. В. Першина, 2010. – 198 с.
11. Никелевое гальванохимическое покрытие, модифицированное углеродными нанотрубками / Ю. И. Головин [и др.] // *Деформация и разрушение материалов*. – 2011. – № 1. – С. 31 – 34.

References

1. Praveen B.M., Venkatesha T.V., Arthoba Naik Y., Prashantha K. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, no. 12, pp. 5836-5842.
2. Alishahi Mostafa, Monirvaghefi Seyed Mahmoud, Saatchi Ahmad, Hosseini Seyed Mehdi. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 7, pp. 2439-2446.
3. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. *Current Applied Physics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 55-59.
4. <http://nanotc.ru> (accessed 3 April 2014).
5. Simagin D.N., Litovka Yu.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 4, pp. 886-889.
6. Gravin A.A., Litovka Yu.V., Tugolukov E.N., Tkachev A.G., D'yakov I.A., Pakhomov A.N. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 4, pp. 928-935.
7. D'yakov I.A., Kuznetsova O.A., Tkachev A.G., Litovka Yu.V. *Zavodskaya labopatopiya. Diagnostika materialov*, 2013, vol. 79, no. 2, pp. 35-38.
8. Kadaner L.I. *Ravnomernost' gal'vanicheskikh pokrytii* (Uniformity of plating), Khar'kov: Izdatel'stvo Khar'kovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1961, 414 p.
9. USSR State Committee on Standards. *GOST 9.302-88. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Metody kontrolya* (Russian Interstate Standards. GOST 9.302-88. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods), Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2001, 38 p.

10. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I. *Laboratornyi praktikum po khimicheskomu soprotivleniyu materialov i zashchite ot korrozii* (Laboratory workshop on the chemical resistance of materials and corrosion protection), Tambov: Izdatel'stvo R.V. Pershina, 2010, 198 p.

11. Golovin Yu.I., Litovka Yu.V., Shuklinov A.V., Vasyukov V.M., Stolyarov R.A., Polyakov L.E., D'yakov I.A., Tkachev A.G. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2011, no. 1, pp. 31-34.

The Process of Producing Zinc Coating with the Improved Quality Indicators from Electrolyte with Nanocarbon Additives

D. N. Simagin, Yu. V. Litovka

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: carbon nanotubes; corrosion protection; uniformity; zinc coatings.

Abstract: The process of applying zinc coatings of electrolyte with additives of nanocarbon material “Taunit” using additional operations: addition of nanocarbon, the distribution of nanocarbon in the electrolyte, maintenance of nanocarbon concentration in the electrolyte. Corrosion resistance of the applied coatings was investigated using potentiodynamic method, based on the removal of the polarization curves for the metal that is in contact with aggressive media, as well as the subsequent analysis of these curves. Direct corrosion tests in salt fog chamber were conducted; they showed an increase in the corrosion resistance of coatings with a concentration of CNT “Taunit” 100 mg/l in the electrolyte, which coincides with the indirect potentiodynamic method. The improved corrosion resistance is caused by a change of sediment structure. Coating with CNT “Taunit” has a more fine-grained structure than without it. The dependence of the concentration of additives of nanocarbon from corrosion resistance and uniformity has been calculated.

© Д. Н. Симагин, Ю. В. Литовка, 2014

Статья поступила в редакцию 28.04.2014 г.

ДЛЯ ЗАМЕТОК
