

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННОЙ РАВНОМЕРНОСТЬЮ

Д. Н. Симагин, Ю. В. Литовка

*Кафедра «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; polychem@list.ru*

Ключевые слова и фразы: коррозия; равномерность покрытия; углеродные нанотрубки; цинковые покрытия.

Аннотация: Разработан процесс получения наномодифицированного цинкового покрытия с повышенной равномерностью. Проведены эксперименты по измерению равномерности толщины цинковых покрытий для стальных пластин. Найдена зависимость критерия неравномерности от концентрации углеродного наноматериала «Таунит».

Обозначения

$C_{\text{УНТ Zn}}$ – концентрация УНТ «Таунит» в электролите цинкования, мг/л; I_a – плотность анодного тока, А/дм ² ; E – оптическая плотность, Б; m – число столбцов;	n – число строк; R – критерий неравномерности; δ_{ij} – усредненная скользящим средним толщина покрытия в узле i -й строки j -го столбца; δ_{\min} – минимальная толщина покрытия.
--	---

Гальванические цинковые покрытия являются одними из эффективных методов защиты от коррозии. Качество гальванического покрытия характеризуется толщиной осадка и равномерностью его распределения на поверхности детали или изделия [1].

Целью данной работы является разработка технологии нанесения наномодифицированного цинкового покрытия с повышенной равномерностью.

Получение гальванического цинкового покрытия осуществляли с помощью 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 [2]. Состав электролита щелочного цинкатного цинкования: окись цинка – 12 г/л; гидроксид натрия – 115 г/л; блескообразующая добавка Likonda ZnS-GE – 12 мл/л.

Подготовленные водные растворы для химического и электрохимического обезжиривания, травления, электрохимического удаления шлама имели следующие составы, г/л:

- 1) обезжиривание: едкий натр – 10; тринатрийфосфат – 25; углекислый натрий – 20; жидкое стекло – 20;
- 2) электрохимическое обезжиривание: едкий натр – 35; тринатрийфосфат – 55; углекислый натрий – 25; жидкое стекло – 9; синтанол ДС-10 – 1,5;
- 3) травление: соляная кислота – 75;
- 4) электрохимическое удаление шлама: гидроксид натрия – 125.

Перед нанесением цинковых гальванических покрытий в электролит добавлялись фуллереноподобные углеродные нанотрубки (УНТ) – наноуглеродный материал, зарегистрированный под торговой маркой «Таунит», который производится в ООО «НаноТехЦентр». Углеродные нанотрубки «Таунит» представляет собой длинные полые волокна, состоящие их графеновых слоев фуллереноподобной конструкции. Количество графеновых слоев – не более 30, диаметр – 10...60 нм. При этом количество структурированного углерода не более 95 % [3].

Измельчение исходных нанотрубок «Таунит» осуществлялось с использованием механических вальцов и просеиванием через сито. Диспергирование и равномерное распределение нанотрубок в электролите осуществлялось с помощью ультразвукового диспергатора с частотой 22 кГц, амплитудой 80 мкм и интенсивностью звука 786 Вт/см².

В отличие от цианистых электролитов цинкования, имеющих достаточные обезжиривающие и комплексообразующие свойства, компенсирующие плохое обезжиривание перед покрытием, все щелочные цинккатионные электролиты требуют более тщательной подготовки деталей.

Процесс нанесения покрытия состоит из следующих стадий:

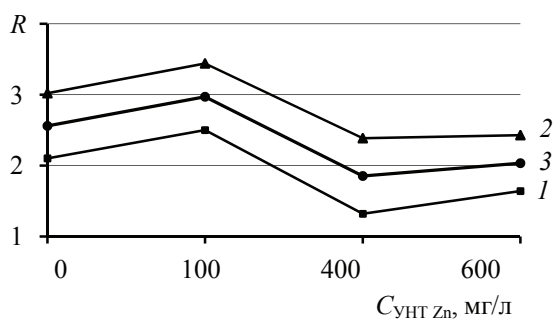
- 1) промывка в холодной воде;
- 2) химическое обезжиривание. Процесс проводили при 75 °С в течение 10 мин;
- 3) промывка в горячей воде (40...60 °С) в течение 2 мин;
- 4) промывка в холодной воде (20...25 °С) в течение 2 мин;
- 5) электрохимическое обезжиривание (процесс проводили при 55 °С в течение 10 мин);
- 6) промывка в горячей воде (40...60 °С) в течение 2 мин;
- 7) промывка в холодной воде (20...25 °С) в течение 2 мин;
- 8) травление (процесс проводили при 20 °С в течение 5 мин);
- 9) промывка в холодной воде в течение 2 мин;
- 10) электрохимическое удаление шлама (процесс проводили при 25 °С, плотности тока $I_a = 5 \text{ А/дм}^2$ в течение 5 мин);
- 11) промывка в холодной воде в течение 2 мин;
- 12) цинкование (процесс проводили при 20...23 °С в течение 20 мин при плотности тока $I_a = 0,5 \text{ А/дм}^2$; после блестящего цинкования образец выдерживали в электролите 30...60 с);
- 13) промывка в холодной воде в течение 2 мин;
- 14) сушка при температуре 60...65 °С.

Одним из важных аспектов при проведении процесса нанесения наномодифицированного гальванического покрытия является поддержание в заданном диапазоне концентрации УНТ «Таунит».

В работе [4] 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 был проведен эксперимент и получен следующий результат в виде зависимости концентрации УНТ «Таунит» в электролите от его оптической плотности

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



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

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 [5].

Толщина покрытия измерялась по ГОСТ 9.302–88 прибором неразрушающего контроля «Константа К5». На каждом образце толщина покрытия измерялась в узлах сетки с шагом 2 мм. После этого полученные данные обрабатывались построчно методом скользящего среднего по трем точкам. Неравномерность 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.

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

Результаты расчета зависимости критерия неравномерности R от концентрации УНТ «Таунит» для стальных пластин размером 50×50, 30×30 мм представлены на рисунке.

Вывод. Критерий неравномерности достигает своего минимума при нанесении на стальные образцы гальванического цинкового покрытия с концентрацией УНТ «Таунит» в электролите 400 мг/л.

Список литературы

1. Шлугер, М. А. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник. В 2 т. Т. 1. Гальванические покрытия в машиностроении / М. А. Шлугер. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.

2. ООО «Гальванические Технологии» [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Режим доступа : <http://www.galvanotech.nnov.ru/service/1/Zn/LikondaZnSGE>. – Загл. с экрана.

3. Мищенко, С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 320 с.

4. 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.

5. Каданер, Л. И. Равномерность гальванических покрытий / Л. И. Каданер. – Харьков : Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1961. – 414 с.

The Process of Producing Nanomodified Zincs with High Uniformity

D. N. Simagin, Yu. V. Litovka

*Department “Automated Systems for Decision-Making Support”, TSTU;
polychem@list.ru*

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

Abstract: The paper deals with the process of producing nanomodified zinc coating with high uniformity. Experiments were conducted to measure the uniformity of the thickness of zinc coatings for steel plates. The dependence of the criterion of non-uniformity on the CNT concentration “Taunit” was revealed.

Prozess des Erhaltens der nanomodifizierten Zinkdeckungen mit der erhöhten Gleichmäßigkeit

Zusammenfassung: Es ist der Prozess des Erhaltens der nanomodifizierten Zinkdeckung mit der erhöhten Gleichmäßigkeit entwickelt. Es sind die Experimente nach der Messung der Gleichmäßigkeit der Dicke der Zinkdeckungen für die Stahlplatten durchgeführt. Es ist die Abhängigkeit des Kriteriums der Ungleichmäßigkeit von der Konzentration des Kohlenstoffnanostoffes "Taunit" gefunden.

Processus de l’obtention des revêtements de zinc nanomodifiés avec une uniformité augmentée

Résumé: Est élaboré le processus de l’obtention du revêtement de zinc nanomodifié avec une uniformité augmentée. Sont effectués des expériences sur la mesure de l’uniformité de l’épaisseur des revêtements de zinc pour les plaques en acier. Est trouvée la dépendance du critère de la non uniformité à partir de la concentration du nanomatériau carbonique «Taounit».

Авторы: *Симагин Дмитрий Николаевич* – аспирант кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»; *Литовка Юрий Владимирович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
