

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2013 В. Н. Целуйкин, А. А. Корешкова, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина, Н. Д. Соловьева

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета  
им. Гагарина Ю. А., пл. Свободы, 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия  
e-mail: tseluikin@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.07.2013 г.

**Аннотация.** Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) цинк–углеродные нанотрубки из щелочного (цинкатного) электролита. Исследован процесс осаждения КЭП в потенциодинамическом режиме. Изучены трибологические и коррозионные свойства композиционных покрытий.

**Ключевые слова:** композиционные электрохимические покрытия, цинк, углеродные нанотрубки, коэффициент трения скольжения, коррозионная стойкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий [1—3]. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные наночастицами различной природы [4]. Эта тенденция связана как с появлением новых материалов (наноалмазы [5], фуллерены [6], углеродные нанотрубки [7, 8] и др.), так и с возможностью существенного улучшения функциональных свойств покрытий при включении в металлическую матрицу различных наночастиц.

Одним из наиболее перспективных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой свернутые в цилиндры графитовые плоскости диаметром от одного до нескольких десятков нанометров [9, 10]. Даже при малом содержании УНТ в электролите (0.05—0.08 г/л) достигается улучшение эксплуатационных свойств композиционных покрытий на основе никеля [7, 11, 12] и хрома [8]. Вместе с тем, влияние УНТ на свойства цинковых покрытий пока мало изучено. КЭП на основе цинка имеют большое практическое значение и используются для защиты стальных изделий от коррозии с улучшением их физико-механических свойств [3].

Цель настоящей работы — получить КЭП цинк–УНТ, исследовать их структуру, а также трибологические и коррозионные свойства.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения КЭП на основе цинка использовали щелочной электролит следующего состава, г/л: ZnO 10; NaOH 100; полиэтиленполиамин 5; УНТ 0.05. Электроосаждение покрытий проводили на стальную основу (сталь 45) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием раствора. Чистый цинк осаждали из электролита приведенного состава без дисперсной фазы. Адгезию полученных покрытий оценивали, нанося сетку царапин (ГОСТ 9.302-79).

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Определение коррозионной стойкости цинковых покрытий проводилось путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала  $V_p = 10$  мВ/сек и скорости движения ленты  $V_n = 1800$  мм/ч. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

Коэффициент трения скольжения исследуемых покрытий определяли по формуле:

$$f = \frac{F_{mp}}{P} = tg\alpha,$$

где  $F_{тр}$  — сила трения скольжения;  $P$  — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цинковые покрытия осаждают из различных электролитов, которые условно можно разделить на следующие группы: кислые, нейтральные и слабощелочные, щелочные [13]. К последнему типу относятся цинкаты электролиты, которые просты по составу, устойчивы и позволяют достичь высокого выхода по току [14]. При введении частиц УНТ в состав щелочного цинкатного электролита наблюдается смещение потенциалов на поляризационных кривых в область более отрицательных значений (рис. 1). Токи при электроосаждении КЭП цинк–УНТ уменьшаются по сравнению с цинковыми покрытиями без дисперсной фазы. Можно предположить, что частицы УНТ продвигаются к поверхности катода и встраиваются в кристаллическую решетку осадка не только за счет конвек-

ции, но и вследствие адсорбции на их поверхности катионов цинка. Адсорбированные на поверхности УНТ ионы участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что усиливает адгезию [2, 15].

При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы (рис. 2а) к КЭП цинк–УНТ (рис. 2б) микрофотография поверхности электролитических осадков меняется. Композиционное покрытие имеет крупнозернистую поверхность с кристаллами вытянутой формы, которые, очевидно, образуются при заравнивании дисперсной фазы металлом. Следовательно, углеродные нанотрубки, встраиваясь в осадок, определяют его дальнейший рост. С ростом толщины КЭП цинк–УНТ его разрыхления не происходит. Не ухудшается и адгезия изученных осадков: при нанесении сетки царапин КЭП не отслаиваются от основы, также как и цинковые покрытия без дисперсной фазы.

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения  $f$ .

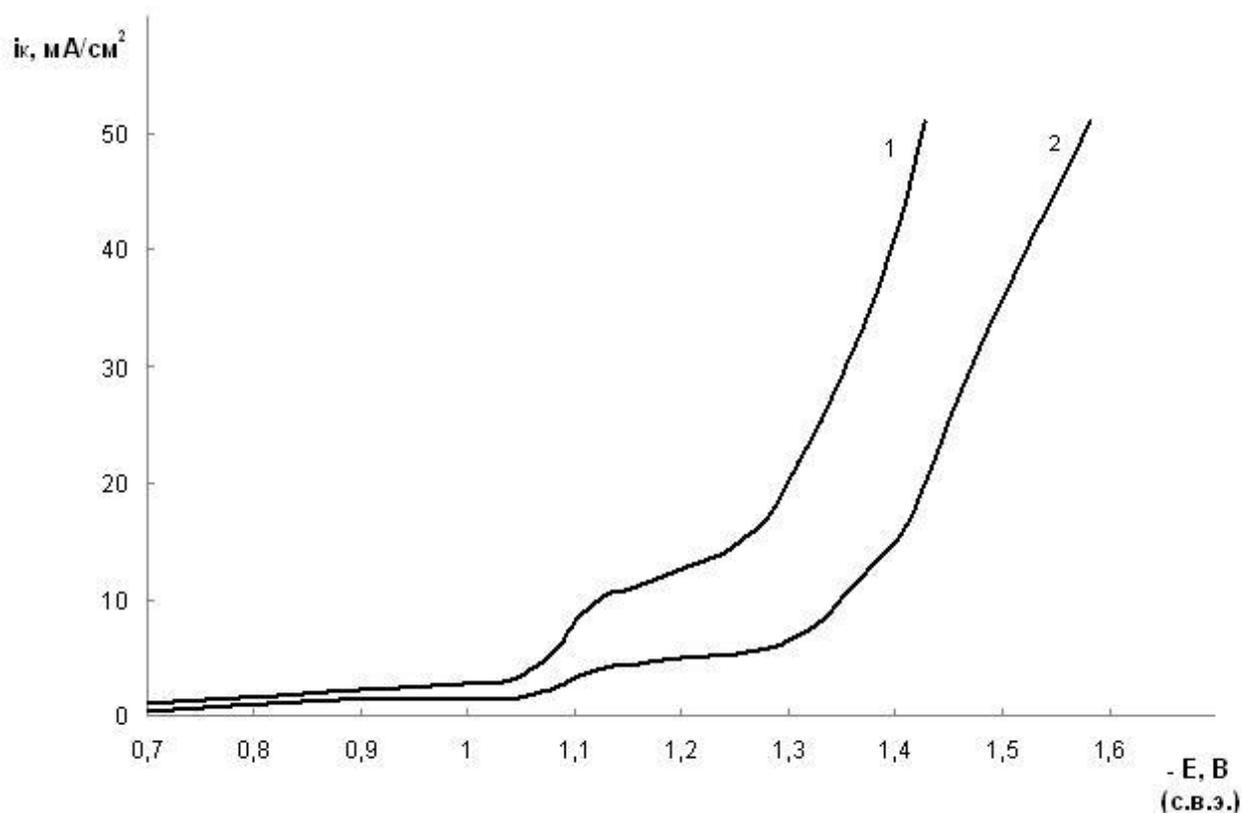
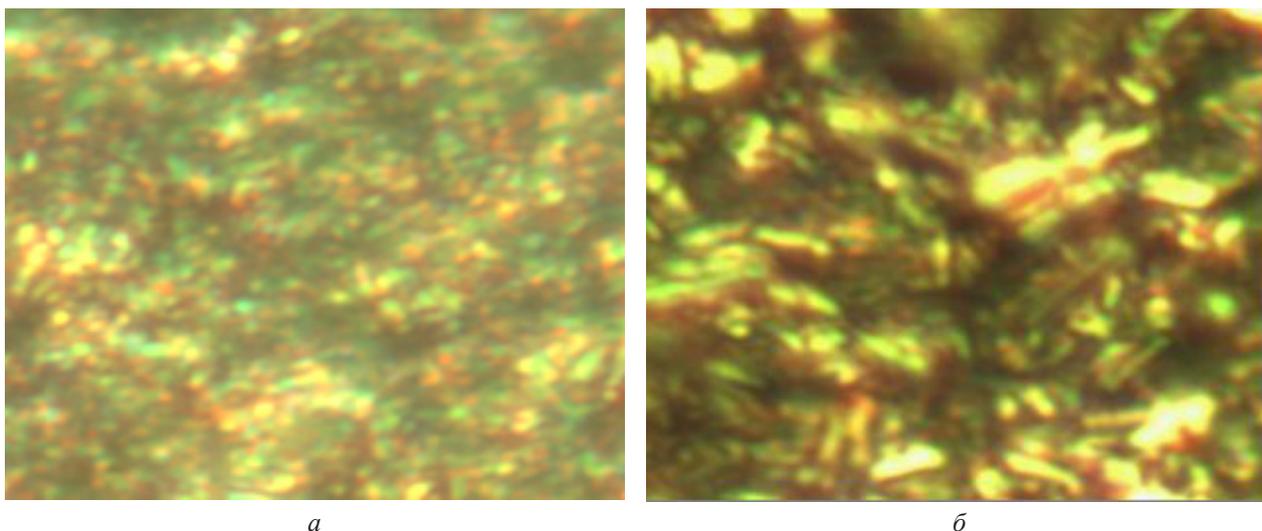


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения цинка: 1 — без добавки; 2 — совместно с УНТ



**Рис. 2.** Микроструктура поверхности электролитического цинка (а) и КЭП цинк–УНТ (б). Плотность тока  $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$ . Увеличение  $\times 1200$

Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В случае КЭП цинк–УНТ значения  $f$  уменьшается в полтора раза по сравнению с цинковыми осадками без дисперсной фазы (табл. 1). Это связано с тем, что УНТ, которые при электроосаждении включаются в цинковые покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

**Таблица 1.** Коэффициенты трения скольжения  $f$  цинковых покрытий, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$	1	2	3	4
Цинк	0.32	0.30	0.27	0.25
КЭП цинк–УНТ	0.23	0.21	0.18	0.15

Другой важной эксплуатационной характеристикой гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния  $E_{\text{п}}$  для КЭП в 1.6—1.7 раза превышает значения данной величины для чистых цинковых покрытий (табл. 2). Этот эффект может быть обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, т. к. при этом обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока с центрами, препятствующими его распространению.

Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами в процессе термодинамических реакций на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионно-стойких, чем металлическая матрица [3]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Поэтому можно достаточно уверенно предположить, что в случае КЭП цинк–УНТ происходит образование подобных соединений.

**Таблица 2.** Ширина пассивной области  $E_{\text{п}}$  в цинковых покрытиях, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$	1	2	3	4
Цинк	0.42	0.42	0.43	0.44
КЭП цинк–УНТ	0.68	0.70	0.71	0.75

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение углеродных нанотрубок в щелочной (цинкатный) электролит цинкования способствует формированию композиционных покрытий. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на структуру, а также на трибологические и коррозионные свойства изученных КЭП.

*Авторы благодарят д. т. н., профессора А. Г. Ткачева (Тамбовский государственный технический университет) за предоставленные углеродные нанотрубки.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
3. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
4. Целуйкин В. Н. Электроосаждение композиционных покрытий, модифицированных наночастицами. Saarbrücken: LAP Lambert academic publishing, 2011. 232 с.
5. Долматов В. Ю. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 382—397.
6. Целуйкин В. Н., Соловьева Н. Д., Гунькин И. Ф. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7—8. С. 80—83.
7. Ткачев А. Г., Литовка Ю. В., Дьяков И. А. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 1. С. 17—21.
8. Литовка Ю. В., Дьяков И. А., Кузнецова О. А. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 4. С. 29—33.
9. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга. Логос, 2006. 376 с.
10. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006. 293 с.
11. Arai Susumu, Fujimori Akihiro, Murai Masami et al. // Materials Letters. 2008. V. 62. № 20. P. 3545—3548.
12. Guo Chao, Zuo Yu, Zhao Xuhui et al. // Surf. Coat. Technol. 2008. V 202. № 14. P. 3246—3250.
13. Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
14. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х тт. / Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1. 240 с.
15. Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Российский химический журнал. — 1999. Т. 63. № 3—4. С. 63—67.

*Целуйкин Виталий Николаевич* — д. т. н., профессор кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.; e-mail: tseluikin@mail.ru

*Корешкова Анастасия Александровна* — магистрант Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Неверная Ольга Геннадьевна* — кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая и органическая химия» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Целуйкина Галина Васильевна* — к. т. н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Соловьева Нина Дмитриевна* — д. т. н., профессор, заведующая кафедрой «Технология электрохимических производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Tseluikin Vitalii N.* — Dr. Sci. (Eng.), Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

*Koreshkova Anastasia A.* — undergraduate of Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University.

*Nevernay Olga G.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

*Tseluikina Galina V.* — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

*Solov'eva Nina D.* — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Technology of Electrochemical Production Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University