

УДК 621.357: 620.197: 66.092.89

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ НЕДОРОГОГО СЫРЬЯ

А. С. Шепеленко, Н. Д. Сахненко, Е. В. Якуба

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина. E-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua

О. И. Зеленский, В. М. Шмалько

Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт
ул. Веснина, 9, г. Харьков, 61023, Украина. E-mail: zelensky_ukhin@mail.ru

Методом ультразвукового диспергирования водных суспензий побочных продуктов коксования каменного угля (коксовой пыли) выделены углеродные наноразмерные структуры. Предложено использование полученных углеродных наночастиц для армирования цинковых матриц. Исследована кинетика катодных процессов формирования наноструктурированных композиционных электролитических покрытий цинк–углеродные наноструктуры. Показано, что применение предварительно несепарированного и неочищенного углеродного сырья для синтеза композиционных электролитических покрытий не приводит к ухудшению их декоративных свойств. Установлено повышение коррозионной стойкости цинковых покрытий при модифицировании углеродными наноструктурами. Предложено использование композиционных покрытий цинк – углеродные наноструктуры как альтернативу хромированному цинковому, что позволит исключить использование токсичных соединений хрома (VI) в технологическом цикле получения покрытий без существенного переоборудования производства.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, коррозионная стойкость, электроосаждение, композитные покрытия, ультразвуковое диспергирование.

МОДИФІКУВАННЯ ЦИНКОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ, ОТРИМАНИМИ З НЕДОРОГОЇ СИРОВИНИ

О. С. Шепеленко, М. Д. Сахненко, К. В. Якуба

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua

О. І. Зеленський, В. М. Шмалько

Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)
вул. Весніна, 9, м. Харків, 61023, Україна. E-mail: zelensky_ukhin@mail.ru

Методом ультразвукового диспергування водних суспензій побічних продуктів коксування кам'яного вугілля (коксового пилу) виділено вуглецеві нанорозмірні структури. Запропоновано використання отриманих вуглецевих наночастинок для армування цинкових матриць. Досліджено кінетику катодних процесів формування наноструктурованих композиційних електролітичних покриттів цинк–вуглецеві наноструктури. Показано, що застосування попередньо несепарованої і неочищеної вуглецевої сировини для синтезу композиційних електролітичних покриттів не призводить до погіршення їх декоративних властивостей. Встановлено підвищення корозійної стійкості цинкових покриттів при модифікуванні вуглецевими наноструктурами. Запропоновано використання композиційних покриттів цинк–вуглецеві наноструктури як альтернативу хромированому цинковому, що дозволить виключити використання токсичних сполук хрому (VI) у технологічному циклі отримання покриттів без істотного переобладнання виробництва.

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, корозійна стійкість, електроосадження, композитні покриття, ультразвукове диспергування.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Электролитическое цинкование является важным промышленным процессом и широко используется для создания защитных и декоративных покрытий. Для повышения стойкости цинковых покрытий их, как правило, пассивируют обработкой в растворах солей хромовой кислоты, в результате чего на поверхности оцинкованных изделий образуется устойчивая защитная пленка, в составе которой обнаруживаются значительные количества соединений хрома (VI). В процессе эксплуатации покрытия токсичный компонент, которым является Cr (VI), попадает в окружающую среду, нанося урон объектам флоры и фауны.

В последние годы большое внимание уделяется разработке композиционных материалов на основе углеродных наноструктур (УНС) и изучению их свойств [1–3]. Армирование металлических матриц

углеродными наноразмерными материалами повышает уровень функциональных свойств таких покрытий, в сравнении с металлическими, в том числе и химическое сопротивление в различных агрессивных средах [2, 3]. Такие композиционные покрытия, по-видимому, могут служить альтернативой хромированному цинковому.

Несмотря на наметившийся прогресс в области электролитического формирования покрытий на основе УНС с повышенной химстойкостью, их широкому промышленному внедрению препятствует дороговизна УНС вследствие сложности оборудования для их получения и сепарирования, а также затратности методов. Решением данной проблемы может стать использование в качестве армирующего материала для композиционных электрохимических покрытий (КЭП) УНС, полученных из продуктов переработки каменных углей. Оценка возможности

создания КЭП на основе УНС, экстрагированных из продуктов коксования угля, а также определение уровня противокоррозионных свойств полученных покрытий составили цель настоящего исследования.

Цель работы – модифицирование цинковых электролитических покрытий углеродными наноструктурами, полученными из недорого сырья.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. УНС выделяли диспергированием суспензий коксовой ультразвуковым диспергатором УЗДН-2Т (22 кГц) с последующим отделением пыли на фильтре «синяя лента». Для определения выхода наноструктур из продуктов коксования угля применяли гравиметрический метод, в соответствии с которым суспензии УНС, полученные с варьированным временем экспозиции в ультразвуковом поле, упаривали, а сухой остаток взвешивали.

Для нанесения индивидуальных металлических покрытий использовали электролит цинкования состава (г/дм³): цинк сульфат – 225, натрий сульфат – 75, алюминий сульфат – 25. Осаждение КЭП осуществляли из электролита цинкования, для приготовления которого использовали суспензии УНС в дистиллированной воде, упаренные в десять раз. При составлении электролитов не использовали ПАВ во избежание их сорбции УНС.

Исследование кинетики катодных процессов осуществляли из вольтамперограмм, полученных с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 по трехэлектродной схеме. Вспомогательным электродом был насыщенный хлоридсеребряный ЭВЛ-1М1, относительно которого и приведены результаты измерений. Выводы о коррозионно-электрохимических свойствах покрытий делали на основании сопоставления данных импедансной спектроскопии и хронопотенциометрии. Модельной средой для коррозионных испытаний был водный раствор, содержащий 1М NaCl и 1М Na₂SO₄.

Электроды из стали Ст3 и цинка Ц0 имели фиксированную поверхность, а их нерабочую часть изолировали пластмассой АСТ-Т. Противозлектродом во всех случаях служила платиновая сетка. Перед каждым измерением рабочая поверхность электрода обновлялась в соответствии с общепринятой методикой: очистка наждачной бумагой зернистостью 180 см⁻¹, обезжиривание, промывка.

Для определения оптимального времени экспонирования суспензии коксовой пыли в поле ультразвука, при котором экстрагировалась бы основная часть УНС, проводили гравиметрические исследования, результаты которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние времени диспергирования суспензий на выход УНС (масс. %)

Время диспергирования, τ, мин	Выход УНС, масс. %
20	1,23
30	2,46
50	3,18
60	3,51
80	3,79
90	3,85

Установлено, что достаточная степень извлечения УНС из коксовой пыли достигается за 60 мин, и последующая обработка суспензий ультразвуком экономически не оправдана.

Введение в электролит цинкования УНС смещает стационарный потенциал стального электрода в область положительных значений на 80 мВ. При анализе вольтамперных зависимостей наблюдали рост соответствующих катодных токов в УНС-содержащем электролите. Причиной такого поведения системы, по-видимому, является парциальная реакция восстановления серы, которая попадает в электролит из продуктов коксования угля одновременно с УНС, а ее наличие в сырье иллюстрируется схемой реакций (рис. 1), протекающих при пиролизе угля. Из приведенной схемы следует, что в электролит одновременно с УНС может также экстрагироваться сера со степенью окисления S⁰, восстанавливаемая на катоде одновременно с металлом, и S⁻¹ преимущественно в виде сульфидов металлов.

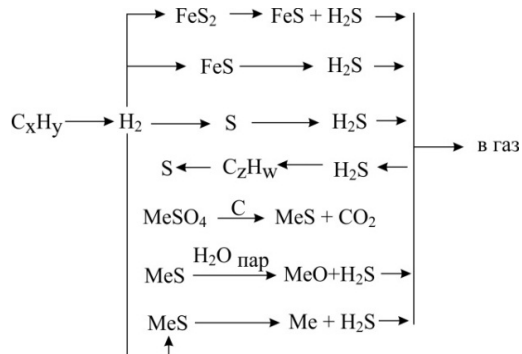


Рисунок 1 – Основные реакции с участием серы при пиролизе угля

Выход по току (ВТ) при одинаковых плотностях тока (j) был выше в электролите без УНС (рис. 2), что, учитывая наличие побочного катодного процесса при осаждении КЭП, является закономерным. Снижение ВТ при высоких плотностях тока обусловлено развитием поверхности и сопряженным выделением водорода.

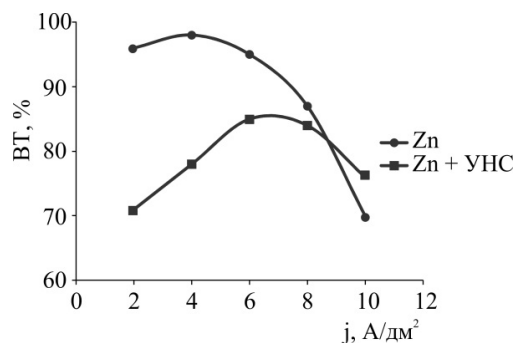


Рисунок 2 – Влияние плотности тока на выход по току в электролите цинкования

По результатам импедансометрии в течение не-

дели коррозионная стойкость образцов с КЭП была выше, чем электродов с цинковым покрытием (табл. 2), а поведение как металлических, так и армированных УНС образцов на протяжении всего времени эксперимента можно довольно корректно описать эквивалентной электрической схемой замещения Эршлера-Рендлса (рис. 3), что позволяет предположить идентичность механизма коррозии цинковых покрытий и КЭП R_e – сопротивление электролита; R_f – поляризационное сопротивление; C_d – ёмкость двойного электрического слоя.

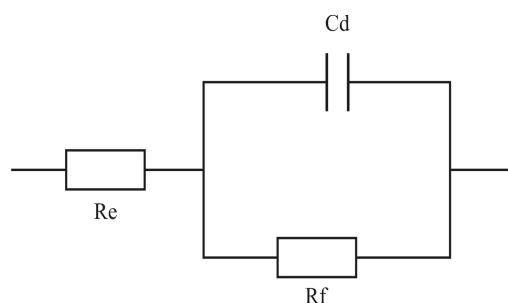


Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема замещения Эршлера-Рендлса

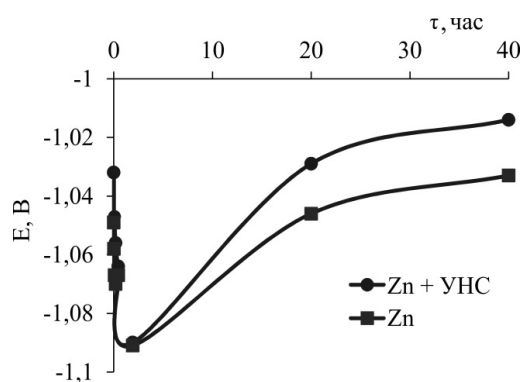


Рисунок 4 – Зависимость потенциала электродов с покрытиями на основе цинка от времени их экспозиции в модельной среде

В течение всего времени экспонирования стального электрода с композиционным наноструктурированным покрытием в модельном растворе потен-

циалы свободной коррозии имели более положительные значения в сравнении с электродом, покрытым цинком (рис. 4), что свидетельствует о меньшей активности КЭП в условиях воздействия агрессивной среды.

Сопоставление данных о скорости коррозии, измеренной импедансным методом (табл. 2), с результатами анализа хронограмм потенциалов электродов с покрытиями (рис. 4) указывают на более высокие противокоррозионные свойства КЭП на основе УНС в сравнении с индивидуальным цинковым покрытием. Причиной повышения химической стойкости покрытий, армированных УНС, может быть повышение степени упорядоченности атомов при формировании композиционного покрытия. Известно, что в вакууме на открытых концах и дефектах углеродных нанотрубок (УНТ) под действием электрического поля могут создаваться довольно высокие его напряженности (10^3 – 10^4 В/мкм), что приводит к эмиссии электронов [4]. В конденсированных средах, в том числе в водных растворах электролитов, работа выхода электрона из электродов на основе УНТ уменьшается, а сдвиг потенциала электрода в катодную область приводит лишь к дальнейшему ее линейному уменьшению [5].

Следовательно, при армировании гальванических покрытий углеродными наноразмерными структурами наиболее вероятными участками зародышеобразования являются дефекты структуры УНС, вдоль которых впоследствии и будет происходить электрокристаллизация, что подтверждено в работе [6] на примере осаждения КЭП никель – УНТ. В пользу такого механизма формирования покрытий, модифицированных УНС, косвенно свидетельствует эффект существенного снижения перенапряжения выделения серебра на дефектных участках поверхности УНТ [7]. Результаты исследования морфологии поверхности КЭП цинк – УНТ методом сканирующей электронной микроскопии [3] свидетельствуют о равномерном распределении наноструктур в металлической матрице. Таким образом, полученные наноструктурированные покрытия являются энергетически более равномерными в сравнении с их металлическими аналогами, чем и объясняется рост химической стойкости материалов, армированных УНС.

Таблица 2 – Основные коррозионные показатели для электродов с покрытиями на основе цинка

Время, сутки	Материал покрытия	R_f , Ом·см ²	k_j , А/м ²	k_m , г/(м ² ·час)	k_h , мм/год
1	Zn	6	0,21	0,18	0,22
	Zn + ВНС	7,5	0,17	0,14	0,17
3	Zn	9	0,14	0,12	0,14
	Zn + ВНС	19	0,07	0,06	0,07
7	Zn	11	0,12	0,10	0,12
	Zn + ВНС	24	0,05	0,04	0,05

ВЫВОДЫ. Результаты исследований демонстрируют возможность использования несепарированных наночастиц углерода, полученных из продуктов коксования каменных углей, для осаждения КЭП цинк – УНЧ.

Химическая стойкость композиционных покрытий существенно превосходит данный показатель металлических покрытий, что позволяет рекомендовать модифицированные УНС покрытия для замены цинковых.

В условиях производства переход на предлагаемые композиционные покрытия не потребует внесения существенных изменений в технологический процесс, а также переоборудования, что делает его экономически привлекательным.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на разработку методов управления транспортной стадией электрохимического процесса для регулирования соотношения армирующего компонента и металла матрицы в гальванических осадках. Перспективным решением данной проблемы может стать введение в электролит компонентов с высокополяризованными функциональными группами, способных образовывать устойчивые комплексы с УНС. В качестве таких веществ могут найти применение модифицированные краун-эфиры или их родственные соединения, поскольку известна высокая способность указанных полиэфиров к связыванию УНС, в частности фуллеренов [8]. Другим способом влияния на скорость транспорта УНС к катоду и, соответственно, количеством данного компонента в КЭП, по нашему мнению, является химическое модифицирование собственно углеродных наноразмерных структур фрагментами с высоким положительным зарядом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu H., Ding G., Wang Y. et al. Composite Electrodeposition of Zinc and Carbon Nanotubes // 1-st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 18–21 jan. 2006 y.: proc. – Zhuhai, China, 2006.

2. Chen X.H. Chen C.S., Xiao H.N. et al. Corrosion behavior of carbon nanotubes – Ni composite coating // Surf. Coat. Tech. – 2005. – Vol. 191, Iss. 2–3. – PP. 351–356.

3. Praveen B.M., Venkatesha T.V., Arthoba Naik Y., Prashanthal K. Corrosion studies of carbon nanotubes–Zn composite coating // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – PP. 5836–5842.

4. Saito Ya., Uemura S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – PP. 169–182.

5. Krivenko A. G., Kurmaz V. A., Kotkin A. S. et al. Photoelectrochemical Behavior of Electrodes Containing One-Walled Carbon Nanotubes // Russ. J. Electrochem. – 2003. – Vol. 39, Iss. 10. – PP. 1078–1082.

6. Arai S., Endo M., Kaneko N. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – PP. 641–644.

7. Fan Y., Goldsmith B.R., Collins P.G. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes // Nature Materials. – 2005. – Vol.4, No 12. – PP. 906–911.

8. Ghanbari B., Aratboni M. Alishah R Thermodynamic Study on the Effect of O₂N₂-azacrown Macrocyclic Ring-size in Complexation with [60]Fullerene // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2013. – Vol. 21. – PP. 394–402.

ZINC ELECTROLYTIC DEPOSIT MODIFICATION BY CARBON NANOSTRUCTURES OBTAINED FROM INEXPENSIVE SOURCE

O. Shepelenko, N. Sakhnenko, E. Yakuba

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
vul. Frunze, 21, Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua

O. Zelensky, V. Shmalko

Ukrainian State Research Institute of Carbochemistry (UKHIN)
vul. Vesnina, 9, Kharkiv, 61023, Ukraine. E-mail: zelensky_ukhin@mail.ru

Carbon nanosize structures are separated by ultrasonic dispersion of coal coke by-product (coke dust) aqueous suspension. Obtained carbon nanostructures are applied to reinforce zinc matrices. The cathode process kinetics during the electrolytic zinc–carbon nanostructure composite formation is investigated. The utilization of preliminary unseparated and unpurified carbon material to synthesize electrolytic composite is shown not to worsen the deposit decorative properties. The nanostructured composite corrosion resistance is demonstrated to increase in comparison with zinc deposit. The application of zinc–carbon nanostructure deposit as an alternative to chromated zinc deposits is suggested. This would allow for excluding the toxic chrome (VI) compounds utilization in a technological cycle without significant manufacture redesign.

Key words: carbon nanostructures, corrosion resistance, electrodeposition, composite deposits, ultrasonic dispersion.

REFERENCES

1. Wu, H., Ding, G., Wang, Y. et al. (2006), “Composite Electrodeposition of Zinc and Carbon Nanotubes”, *1-st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, Zhuhai, China, 18–21Jan. 2006, pp. 455–458.

2. Chen X.H. Chen C.S., Xiao H.N. et al. (2005), “Corrosion behavior of carbon nanotubes – Ni composite coating”, *Surf. Coat. Tech.*, vol. 191, pp. 351–356.

3. Praveen, B.M., Venkatesha, T.V., Arthoba Naik, Y. and Prashanthal, K. (2007), “Corrosion studies of carbon nanotubes–Zn composite coating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 5836–5842.

4. Saito, Ya. and Uemura, S. (2000), “Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources”, *Carbon*, vol. 38, pp. 169–182.

5. Krivenko, A. G., Kurmaz, V. A., Kotkin, A. S. et

al. (2003), “Photoelectrochemical Behavior of Electrodes Containing One-Walled Carbon Nanotubes” *Russ. J. Electrochem*, vol. 39, pp. 1078–1082.

6. Arai, S., Endo, M. and Kaneko, N. (2004), “Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition”, *Carbon*, vol. 42, pp. 641–644.

7. Fan, Y., Goldsmith, B.R. and Collins, P.G. (2005), “Identifying and counting point defects in carbon nanotubes”, *Nature Materials*, vol.4, pp. 906–911.

8. Ghanbari, B., Aratboni, M. and Alishah, R (2013), “Thermodynamic Study on the Effect of O₂N₂-azacrown Macrocyclic Ring-size in Complexation with [60]Fullerene”, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 21, pp. 394–402.

Стаття надійшла 23.08.2013.