

Д.В. Мазурова, к-т техн. наук,
mazurova@muctr.ru
А. А. Абрашов, доц., к-т техн. наук,
aabrashov@muctr.ru
Н. С. Григорян, доц., к-т хим. наук,
ngrid108@mail.ru
Т. А. Ваграмян, проф., д-т тех. наук,
vagramyan@muctr.ru
Д.Д. Сарлыбаева,
mazurova@muctr.ru
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАСТВОР КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Значительное распространение процессов фосфатирования обусловлено возможностью получения широкого спектра необходимых функциональных свойств фосфатных слоев (адгезионных, антифрикционных, изоляционных, противокоррозионных), стабильностью характеристик получаемых покрытий и простотой реализации процесса их нанесения [1-5]. Фосфатирование является энергоемким процессом, рабочие температуры традиционно используемых в промышленности растворов фосфатирования достигают 85 °С [4].

Для обработки стальных изделий с целью межоперационного хранения был разработан низкотемпературный процесс фосфатирования. Эффективность разрабатываемого процесса оценивалась в сравнении с широко применяющимся в России раствором на основе концентрата КФ-7 с предварительной активацией стальной поверхности в суспензии активатора АФ-4 на основе мелкодисперсного фосфата титана.

Выбор основных компонентов низкотемпературного раствора для образования кристаллических фосфатных покрытий сделан на основе результатов анализа многочисленных научных разработок [5]. Установлено, что процесс фосфатирования без ухудшения характеристик покрытий можно проводить при температурах, близких к комнатной. Введение в состав раствора сульфата церия (IV) позволяет существенно снизить рабочие температуры процесса, а при совместном введении добавок сульфата церия и гидроксиламина наблюдается синергетический эффект увеличения скорости процесса фосфатирования. Разработан состав раствора фосфатирования, содержащий: ZnO – 10 г/л, H_3PO_4 - 19 г/л, HNO_3 – 8 г/л, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –

0,3 г/л, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 г/л, NH_2OH – 2,0 г/л, позволяющий при наличии предварительной стадии активации в промышленном активаторе АФ-4 осаждать при 22-30 °С кристаллические фосфатные покрытия удельной массой свыше 5 г/м² с защитной способностью по Акимову (ЗСА) 80-150 сек.

Установлено, что в течение 10 минут при температуре 22-30 °С в растворе осаждаются кристаллические фосфатные покрытия, которые по коррозионной стойкости и защитным свойствам превышают характеристики покрытий, полученных в традиционном промышленном растворе КФ-7, работающем при 70 °С.

Электронные фотографии поверхности покрытий, осажденных в присутствии сульфата церия (IV) и гидроксилamina в растворе фосфатирования и в растворе КФ-7, представлены на рисунке 1.

На фотографиях видно, что в присутствии сульфата церия (IV) и гидроксилamina в растворе при температуре 22 °С формируются кристаллы фосфатов меньшего размера, чем в растворе КФ-7, при температуре 70 °С.

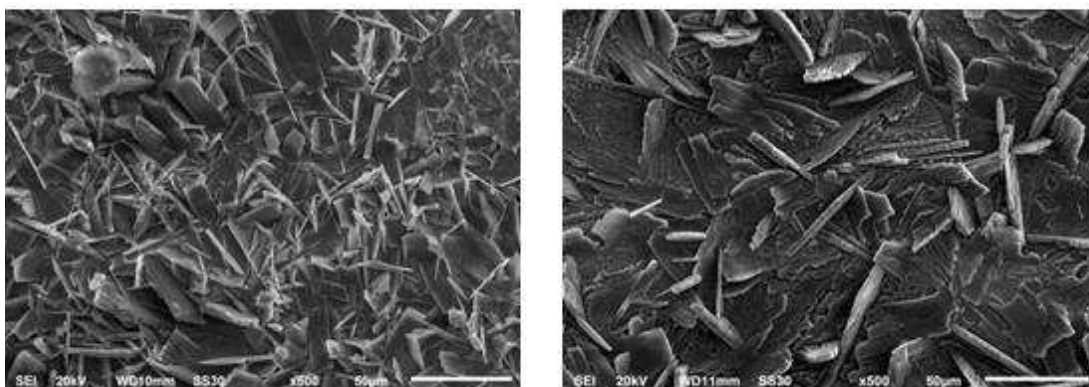


Рисунок 1 – Электронные фотографии при увеличении x500 поверхности фосфатных покрытий, сформированных в растворах:

- а – ZnO – 10 г/л, H_3PO_4 – 19 г/л, HNO_3 – 8 г/л, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,3 г/л, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 г/л, NH_2OH – 2,0 г/л, температура 22 °С;**
б – КФ-7, температура 70 °С

Показано, что введение в раствор фосфатирования сульфата четырехвалентного церия в количестве 0,2 г/л и при температуре 70 °С способствует существенному увеличению защитной способности по Акимову полученных фосфатных покрытий по сравнению с покрытиями, осажденными из раствора КФ-7. ЗСА исследуемых покрытий более чем в 3 раза превышает ЗСА покрытий, полученных в растворе КФ-7 (ЗСА 45 с), что также связано с осаждением более

мелкокристаллических и менее пористых осадков. Предполагается, что в процессе фосфатирования микрочастицы дисперсной фазы нерастворимых соединений церия, адсорбируясь на обрабатываемой поверхности, формируют новые центры кристаллизации, способствующие измельчению растущих зерен фосфатов и уплотнению образующихся покрытий, что снижает их пористость и повышает защитные характеристики.

Установлено, что размер кристаллов фосфатных покрытий, осажденных из исследуемого раствора при различных температурах практически постоянен, увеличение температуры от 22 до 70 °С не приводит к росту размера зерна. При этом наблюдается некоторое увеличение удельной массы фосфатных слоев от 4,5 до 6,0 г/м².

Результаты коррозионных испытаний пропитанных маслом фосфатированных в исследуемых растворах образцов представлены на рисунке 2. Коррозионное поражение образцов оценивалось по шкале, по которой балл 10 соответствовал полному отсутствию коррозии, а балл 0 - коррозии всей поверхности образца. Установлено, что фосфатные покрытия, нанесенные из разработанного раствора в отсутствие гидроксиламина при температуре 70-60°С и с гидроксиламином при 30-20°С, соответствуют максимальному баллу (10) по данной шкале.

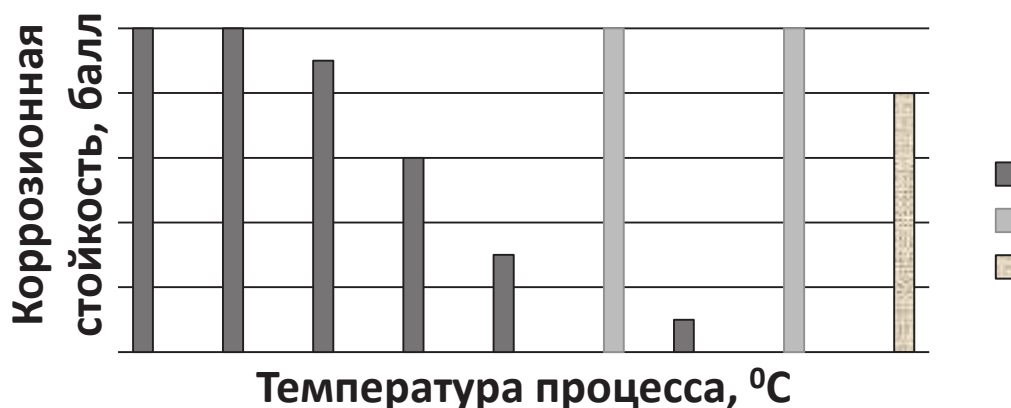


Рисунок 2 – Результаты коррозионных испытаний в 3% растворе NaCl в течение 6 часов при температуре 25°С пропитанных маслом фосфатированных стальных образцов в растворах:

- 1 – ZnO – 10 г/л, H₃PO₄– 19 г/л, HNO₃ – 8 г/л, FeCl₃·6H₂O – 0,3 г/л, Ce(SO₄)₂·4H₂O – 0,2 г/л
- 2 – ZnO – 10 г/л, H₃PO₄– 19 г/л, HNO₃ – 8 г/л, FeCl₃·6H₂O – 0,3 г/л, Ce(SO₄)₂·4H₂O – 0,2 г/л, NH₂OH– 2,0 г/л
- 3 – КФ-7

Корректировку фосфатирующего раствора проводили при помощи корректирующего концентрата, состав которого был рассчитан на основании данных расходования компонентов раствора на образование фосфатного слоя, осаждение шлама в объеме ванны и унос рабочего раствора с обрабатываемыми деталями.

При корректировке раствора расчетным количеством корректирующего концентрата (после обработки каждой 0,2 м² поверхности на литр раствора) в ходе длительной эксплуатации было показано, что концентрация слоеобразующих ионов, свободная и общая кислотности фосфатирующего раствора, а также масса фосфатного слоя и масса стравившегося металла остаются постоянными, формируются качественные мелкокристаллические покрытия с хорошими защитными характеристиками.

Таким образом, разработан энергоресурсосберегающий процесс кристаллического фосфатирования стали, позволяющий формировать кристаллические фосфатные слои с высокими защитными свойствами. Значительное уменьшение энергопотребления достигается за счет снижения до 20-30 °С рабочей температуры раствора фосфатирования.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 015-2018»

ЛИТЕРАТУРА

1. Peng-Tao. Establishment of Environmentally Acceptable Room-Temperature Phosphating Process and Evaluation of Corrosion Resistance of Phosphating Coating// Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No.9.p. 134-137.
2. Zarras P, Stenger-Smith J D. Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/ Alloys. Intelligent Coatings for Corrosion Control. 2015. 59.
3. Elshami A A, Bonnet S, Khelidj A, Sail L. Novel anticorrosive zinc phosphate coating for corrosion prevention of reinforced concrete. European Journal of Environmental and Civil Engineering. 2017. 21(5). 572.
4. Kai An , Chengqiang An, Chuanning Yang , Yongquan Qing , Yan Shang1 , Changsheng Liu. Effect of Phosphating and Post-sealing on the Corrosion Resistance of Electro - galvanized steel. International Journal of Electrochemical Science. 2017. 12 p. 2102 – 2111.
5. Абрашов А.А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т.ХІХ, № 4, с. 41-46.