



На правах рукописи

Папилов Роман Валерьевич

**Разработка процессов низкотемпературного
кристаллического фосфатирования**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва-2018

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович
заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Липкин Михаил Семенович
заведующий кафедрой «Химические технологии» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

кандидат химических наук
Семилетов Алексей Михайлович
научный сотрудник лаборатории «Физико-химических основ ингибирования и коррозии металлов» Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в ____ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 212.204.06

Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Кристаллические фосфатные покрытия широко используются в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, а также как самостоятельные антикоррозионные покрытия в сочетании с маслами или другими ингибирующими пропитками.

Известно, что использование соединений никеля в растворах кристаллического фосфатирования не позволяет осаждать удовлетворяющие техническим требованиям фосфатные слои при температурах близким к комнатным (20 – 30 °С). Это приводит к большим технологическим и экономическим проблемам при их использовании в промышленном производстве:

-большие расходы на энергоносители, необходимые для поддержания высоких рабочих температур процессов (50 – 95 °С),

-высокая аварийность технологического оборудования, связанная с частыми поломками нагревательных элементов и засорением каналов для перемешивания растворов в ваннах вследствие большого солеосаждения при повышенных температурах на металлических поверхностях.

Разработанные в последние годы растворы фосфатирования, в которых ионы никеля заменены на ионы меди, не нашли широкого практического применения из-за сложности их контроля и корректировки по ионам меди. В связи с ужесточением в последние годы экономических требований к технологиям нанесения гальванических покрытий, включая и технологии фосфатирования, снижение рабочих температур и токсичности растворов кристаллического фосфатирования является актуальной научно-прикладной задачей.

Цель работы

Разработка растворов низкотемпературного кристаллического фосфатирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка состава электролитов, позволяющих проводить процесс низкотемпературного кристаллического фосфатирования, и получение покрытий для последующего окрашивания, пропитки маслами или ингибирующими композициями.
2. Выявление взаимосвязи между наличием в растворе ионов церия и изменением структуры и фазового состава фосфатного покрытия.

3. Установление условий для получения фосфатных покрытий с заданными защитными характеристиками.
4. Определение химического и фазового состава полученных фосфатных покрытий.
5. Изучение адгезионной прочности и коррозионной стойкости полученных фосфатных покрытий и их сравнение с фосфатными покрытиями, полученными из растворов, содержащих ионы никеля.

Научная новизна:

Установлено, что введение ионов церия позволяет существенно снизить рабочие температуры растворов.

Выявлено, что ионы церия в состав фосфатного покрытия не включаются, но оказывают влияние на структуру и фазовый состав покрытий.

Введение в раствор ионов церия приводит к измельчению зерен кристаллов и снижению массы формирующихся фосфатных покрытий, а также возрастанию содержания фазы фосфофиллита в них по сравнению с покрытиями, сформированными в присутствии ионов никеля в растворе.

Предложен возможный механизм влияния ионов церия на процесс формирования фосфатных покрытий.

Практическая значимость:

Разработан низкотемпературный процесс осаждения адгезионных кристаллических фосфатных покрытий под порошковые и жидкие лакокрасочные материалы (ЛКМ).

Разработан низкотемпературный процесс осаждения противокоррозионных кристаллических фосфатных покрытий для последующего промасливания или пропитки полимерными ингибирующими композициями.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные о влиянии состава фосфатирующего раствора и режима процесса на структуру и свойства фосфатных покрытий;
- результаты рентгенофазовых и структурных исследований фосфатных покрытий;
- экспериментальные и расчётные данные о расходовании компонентов фосфатирующих растворов в процессе эксплуатации и рекомендуемые режимы корректировки;

– результаты ускоренных коррозионных испытаний фосфатированных стальных образцов с катафорезным лакокрасочным покрытием и фосфатированных стальных промасленных образцов.

Личный вклад соискателя

Автором лично проведены все эксперименты по разработке состава раствора фосфатирования, самостоятельно подготовлены образцы для коррозионных испытаний, физических и физико-химических исследований, проведена интерпретация полученных результатов. Принимал непосредственное участие в подготовке публикаций.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 10, 11-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2013, 2014); Международной конференции «Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности» (Москва, 2013); Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2014).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Опубликовано 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получен патент на изобретение RU 2 633 427 C1 (опубликовано 12.10.2017 бюллетень № 29).

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 136 страницах, содержит 43 рисунка, 11 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, выводов и библиографического списка из 143 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Освещается актуальность проблемы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируется цель работы.

Глава 1. Обзор литературы. Рассмотрены теоретические и практические аспекты процессов фосфатирования, в том числе влияние природы компонентов раствора и параметров процесса на фазовый состав, структуру и свойства покрытий. Описаны разработки за последние 10 лет в области фосфатирования, в частности,

подробно проанализированы достоинства и недостатки растворов кристаллического фосфатирования, в которых токсичные ионы никеля заменены на ионы меди, магния, и др.

Глава 2. Методика эксперимента. Описаны экспериментальные установки и реактивы, способы приготовления растворов и получения фосфатных покрытий, методики исследования состава и поверхностных слоев покрытий, методики поляризационных и коррозионных измерений, а также иные физические и физико-химические методы, использованные в работе.

Глава 3.1 Разработка низкотемпературных противокоррозионных и адгезионных фосфатных покрытий

В качестве прототипов были выбраны широко применяющиеся в отечественной промышленности растворы на основе концентратов КФ-7 и КФ-14 для нанесения кристаллических самостоятельных противокоррозионных фосфатных покрытий под промасливание и формирования адгезионных фосфатных слоёв под лакокрасочное покрытие, содержащие (в г/л):

Прототип 1 (ПР1) – (КФ-7): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; Ni(NO₃)₂·6H₂O - 0,30; FeCl₃·6H₂O - 0,28; pH = 2 ± 0,5; ЗСА1 = 35 - 45 сек; m_ф1 = 5 - 10 г/м²; температура процесса 70 °С; длительность процесса 10 мин.

Прототип 2 (ПР2) – (КФ-14): ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45; Ni(NO₃)₂·6H₂O - 3,5; Na₂CO₃ - 5,92; NaNO₂ - 0,15; pH = 3,2 ± 0,2; ЗСА2 = 10 - 15 сек; m_ф2 = 2 - 4 г/м²; температура процесса 55 °С; длительность процесса 3 мин.

Для замены ионов Ni²⁺, участвующих в образовании кристаллических фосфатных слоев, в растворы фосфатирования вводились ионы четырехвалентного Ce⁴⁺. Исследовалась зависимость массы фосфатного слоя (m_ф), массы стравившегося металла (m_{стр}) и защитной способности (ЗСА) покрытия (по методу Акимова) от концентраций ионов Ce (IV) в фосфатирующем растворе. Предварительными опытами было показано, что ионы Ce (III) в присутствии содержащегося в фосфатирующих растворах нитрат-иона окисляются до Ce (IV), поэтому церий вводили в раствор в виде соли Ce(SO₄)₂·4H₂O.

Как видно из рисунка 1, в диапазоне концентраций сульфата церия (IV) 0,1 - 0,26 г/л формируются кристаллические фосфатные слои массой 6 г/м². Установлено, что ионы четырехвалентного церия в растворе при температуре 70 °С способствуют существенному увеличению защитной способности полученных фосфатных покрытий по сравнению с покрытиями из растворов существующих аналогов.

ЗСА покрытий (рисунок 1) более чем в 3 раза превышает ЗСА покрытий, полученных в никельсодержащем растворе (прототип 1). При снижении температуры раствора до 40 °С осаждающиеся фосфатные слои обладают защитной способностью, не уступающей слоям из никельсодержащего раствора прототипа 1, нанесенным при 70 °С (ЗСА 40 сек).

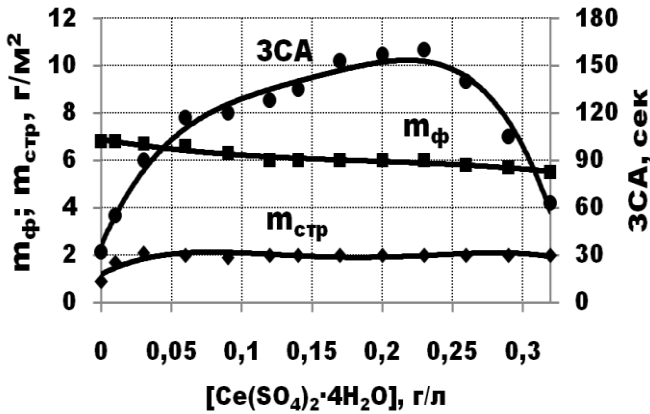


Рис. 1. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА от концентрации сульфата церия (IV) в растворе. Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0 - 0,32. pH = 2 ± 0,5. Температура процесса – 70 °С. Длительность процесса – 10 мин.

Установлено, что адгезионные фосфатные слои с наибольшей защитной способностью (90 сек) формируются при содержании в растворе 0,05 - 0,17 г/л сульфата церия (IV) (рисунок 2). Масса покрытий в этом интервале концентраций равна 3,0 - 3,5 г/м², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к адгезионным фосфатным слоям. Отношение $m_{\text{стр}}/m_{\text{ф}}$ также находится в допустимом интервале 0,4 - 0,6.

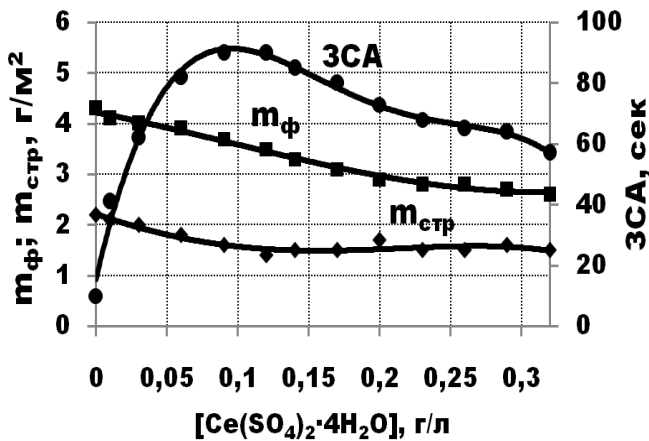


Рис. 2. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА от концентрации сульфата церия (IV) в растворе. Раствор (г/л): ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45; Na₂CO₃ - 5,92; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0 - 0,32. pH = 3,2 ± 0,2. Температура процесса – 55 °С. Длительность процесса – 3 мин.

Исследования зависимости масс фосфатных покрытий от времени осаждения и температур растворов показали, что за технологически заданное время (для растворов прототипов 1 (КФ-7) - 10 мин, 2 (КФ-14) - 3 мин) завершение формирования покрытия происходит только при температурах, равных или выше 40 °С, о чем свидетельствует стабилизация массы слоя в течение процесса (рисунок 3).

При более низких температурах формирование слоя за указанное время не завершается, а это, вероятно, связано с тем, что в покрытиях еще имеется большое количество сквозных пор, отсюда низкая защитная способность покрытий, осажденных при температуре 30 °С.

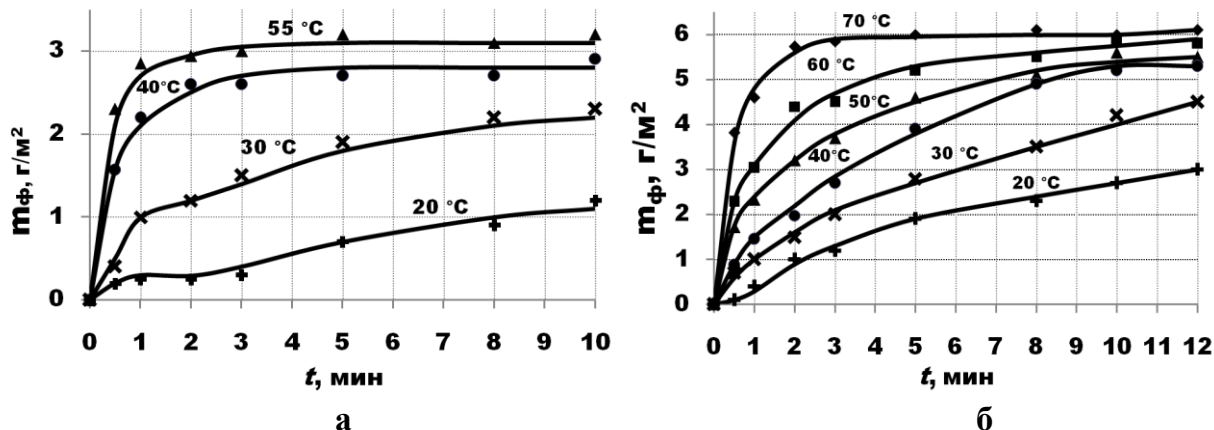


Рис.3. Изменение массы фосфатного слоя (m_{ϕ}) в процессе фосфатирования. **а** – раствор (г/л): ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - 0,15; $pH = 3,2 \pm 0,2$. **б** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - 0,23; $pH = 2 \pm 0,5$.

Влияние температуры на основные характеристики покрытий при различных концентрациях сульфата церия (IV) в растворе проиллюстрировано на рисунке 4.

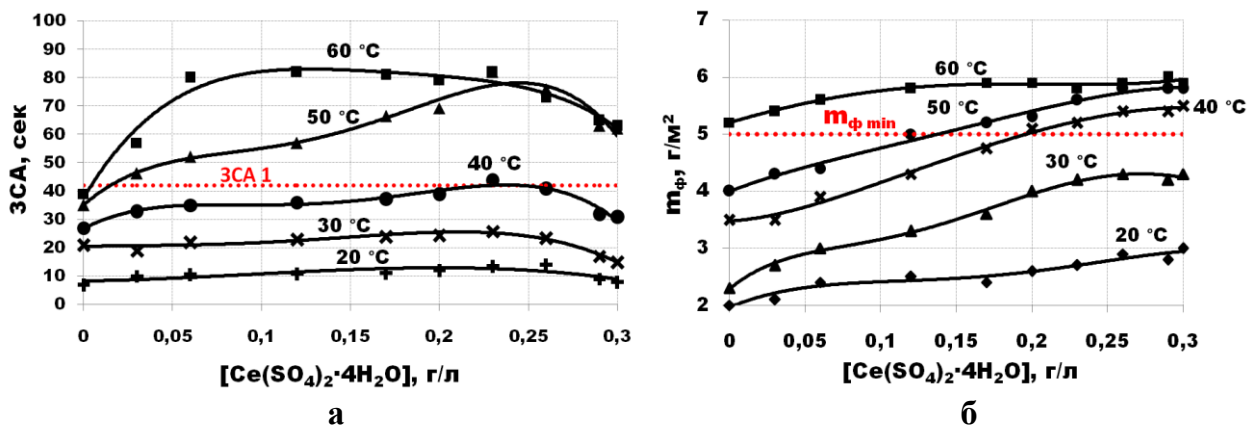


Рис.4. Зависимость ЗСА (**а**) и m_{ϕ} (**б**) от концентрации сульфата церия (IV) в растворе при различных температурах (20 – 60 °С). Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28. $pH = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса – 10 мин. ЗСА1 – ЗСА покрытий из раствора прототипа 1 при 70 °С; $m_{\phi \min}$ – минимальное значение масс фосфатных слоев для противокоррозионного фосфатирования.

Осаждающиеся при температуре 40 °С покрытия в интервале концентраций сульфата церия (IV) 0,2 - 0,26 г/л имеют меньшие толщины фосфатных слоев по сравнению с аналогами. Заметное ухудшение защитной способности покрытия в присутствии ионов четырехвалентного церия в растворе происходит при снижении температуры до 30 °С, при этом масса фосфатного слоя несколько меньше допустимого предела для противокоррозионных покрытий ($m_{\phi \text{ min}} = 5 \text{ г/м}^2$) и составляет порядка 4 – 4,5 г/м². Уменьшение температуры до 20 °С приводит к формированию покрытий низкого качества с невысокой защитной способностью 10 сек.

Была исследована возможность снижения рабочих температур раствора противокоррозионного фосфатирования, содержащего ионы Се (IV), за счет введения в него гидросиламина, хорошо зарекомендовавшего себя в качестве ускорителя процесса аморфного фосфатирования. Установлено, что введение в раствор противокоррозионного фосфатирования гидросиламина в интервале концентраций 1,5 – 2,5 г/л позволяет осаждать при температуре 20 °С и 30 °С покрытия массой свыше 6 г/м² и защитной способностью 80 сек и 190 сек соответственно (рисунок 5). Полученные значения защитной способности фосфатных слоев при 30 °С в ~ 7,5 раза выше, чем слоев, нанесенных в отсутствие гидросиламина и в 4,5 раза выше, чем слоев, нанесенных из высокотемпературного никельсодержащего раствора прототипа 1.

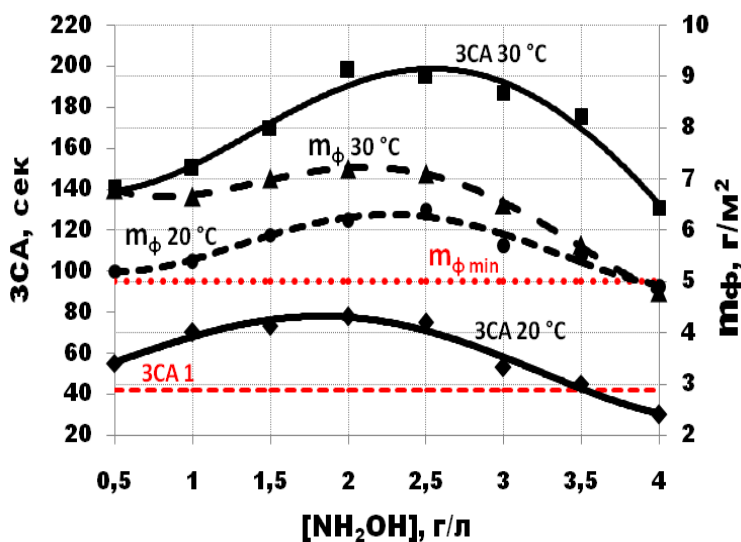


Рис.5. Зависимость ЗСА и m_{ϕ} от концентрации гидросиламина в растворе при температурах 20 °С и 30 °С. Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23. pH = 2 ± 0,5. Длительность процесса – 10 мин. ЗСА1 – ЗСА покрытий из раствора прототипа 1 при 70 °С; $m_{\phi \text{ min}}$ – минимальное значение масс фосфатных слоев для противокоррозионного фосфатирования.

Установлено, что введение в раствор адгезионного фосфатирования гидросиламина в количестве 2 - 3 г/л наряду с ионами церия (IV) позволяет

существенно снизить температуру раствора с 55 °С до 30 °С без потери качества осаждающихся покрытий (рисунок 6).

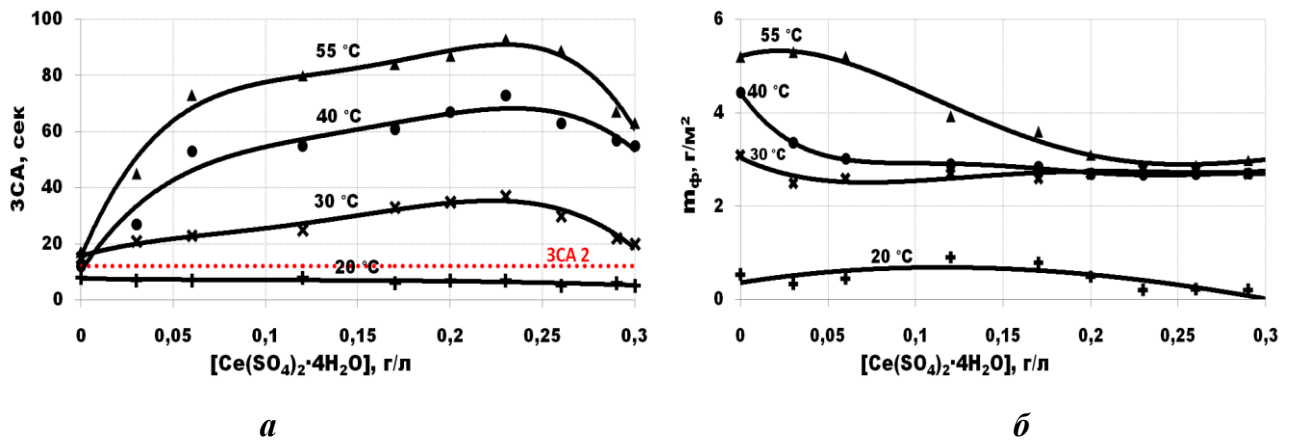


Рис.6. Зависимость ЗСА (*a*) и $m_{\text{ф}}$ (*б*) от концентрации сульфата церия (IV) в растворе при различных температурах (20 – 55 °С). Раствор (г/л): ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; NH_2OH - 2,5. pH = 3,2 ± 0,2. Длительность процесса – 3 мин. ЗСА2 – ЗСА покрытий из раствора прототипа 2 при 55 °С.

Адгезионные фосфатные слои, осажденные при 30 °С, не уступают по защитной способности слоям из никельсодержащего раствора прототипа 2 (КФ-14 ЗСА = 10 - 15 сек), а наибольшие значения этой характеристики (более 30 сек) были получены при содержании в растворе сульфата церия (IV) 0,17 - 0,26 г/л (рисунок 6). Этот интервал концентраций был выбран в качестве оптимального. Масса покрытий в этом интервале концентраций равна 2,5 - 3,0 г/м². Отношение $m_{\text{стр}}/m_{\text{ф}}$ находится в допустимом интервале 0,4-0,6.

На основании данных о значениях массы фосфатного слоя, массы стравливаемого металла, величины защитной способности фосфатных слоев от концентрации ионов церия, температуры, концентрации гидроксилamina были предложены составы растворов.

Раствор (г/л):

ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,17 – 0,29; NH_2OH - 2,5,

позволяющий осаждать при температуре 30 °С адгезионные фосфатные покрытия массой 2,5 – 3,5 г/м², для защиты от коррозии в сочетании с лакокрасочным покрытием.

Раствор (г/л):

ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,2 – 0,26; NH₂OH - 2,

позволяющий осаждать при температуре 20 – 30 °С, противокоррозионные фосфатные покрытия массой около 6 г/м², которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы.

Глава 3.2 Выявление причины влияния ионов церия (IV) на процесс фосфатирования

Для выяснения причины влияния ионов церия (IV) на химический состав и свойства покрытий были проведены исследования фазового состава осажденных фосфатных покрытий.

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа было установлено, что свойства кристаллических фаз при замене в растворах фосфатирования ионов никеля на ионы церия, практически не изменяются. В таблице 1 представлены характеристики кристаллических фаз фосфатных покрытий, полученных при температуре 70 °С.

Таблица 1

Характеристики кристаллических фаз фосфатного покрытий, полученных при температуре 70 °С

| Характеристики фаз | | Растворы фосфатирования | | |
|--------------------|--|-------------------------|----------|----------|
| | | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> |
| 1 | Фосфофиллит, % | 7 | 71 | 74 |
| 2 | Объем ячейки, 10 ⁻¹⁰ м ³ | 473.83 | 482.96 | 482.37 |
| 3 | Голеит, % | 93 | 29 | 26 |
| 4 | Объем ячейки, 10 ⁻¹⁰ м ³ | 976.78 | 982.83 | 977.26 |

1 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28,

2 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ni(NO₃)₂·6H₂O - 0,3,

3 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23.

В строках 1 и 3 отражено процентное содержание кристаллических фаз фосфофиллита и голеита при температуре 70 °С, а в строках 2 и 4 объемы элементарных ячеек соответствующих фаз.

В фазовом составе покрытий, нанесенных из растворов, содержащих ионы церия, процентное содержание кристаллической фазы фосфофиллита несколько выше, чем у покрытий из раствора прототипа 1, содержащего ионы никеля. Преобладание фазы фосфофиллита в составе фосфатных покрытий придает им более высокую устойчивость к щелочам и позволяет использовать их для катафорезного грунтования поверхности.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии присутствие церия в составе фосфатного покрытия не обнаружено, что было подтверждено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа покрытий, нанесенных на разных стадиях процесса фосфатирования.

Кроме того, сканирование микро-зондом поверхности образцов с фосфатными покрытиями при построении карты распределения элементов, входящих в химический состав покрытий, методом рентгенофлуоресцентного картирования, также показало отсутствие элемента церия в химическом составе покрытий. Таким образом, было установлено, что церий в качестве слоеобразующего компонента в фосфатное покрытие не включается.

Исследовалась кинетика образования фосфатной пленки в присутствии ионов никеля и церия с помощью конфокального лазерного микроскопа. После фосфатирования образцов с их поверхности удаляли изолирующий слой, в результате на образцах фиксировали два различных участка: исходную поверхность – нефосфатированную и подвергшуюся фосфатированию. На границе раздела этих участков образовывалась ступень, высота которой характеризовала рост и толщину фосфатной пленки за определенный промежуток времени (рисунок 7).

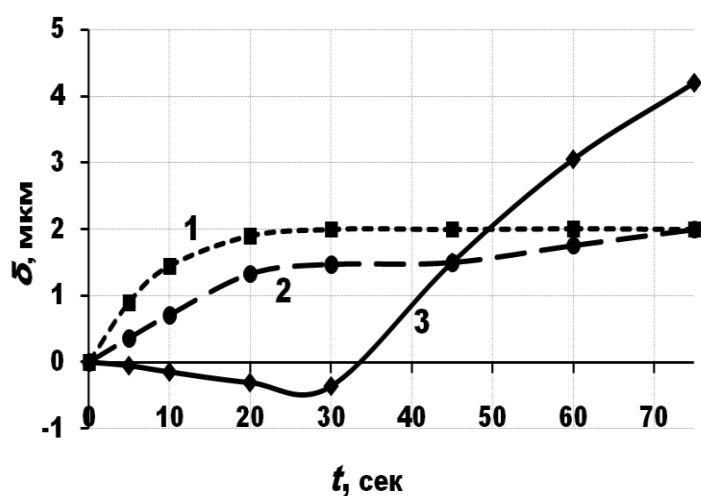


Рис.7. Зависимость высоты ступени (δ) от времени нанесения фосфатных покрытий (t) в растворе (г/л):

1 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - 0,23.

2 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 0,3.

3 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28.

Температура процесса – 70 °С.

В отсутствие ионов никеля и церия высота ступеньки (δ) принимает отрицательное значение – происходит растворение металла, затем положительное – идет рост кристаллов фосфатов. Пленкообразование в присутствии ионов никеля и церия ускоряется, причем в случае церия – значительно, через 30 сек достигает значения 2 мкм. Таким образом, в присутствии ионов церия возникновение зародышевых кристаллов происходит гораздо раньше. Указанное действие может быть связано с восстановлением окислителя ($\text{Ce (IV)} \rightarrow \text{Ce (III)}$) на стальной поверхности, результатом чего является смещение электродного потенциала и ускорение процесса окисления железа.

Проведенные электрохимические исследования бестокового потенциала поверхности стальных образцов показали, что по мере увеличения в растворе концентрации ионов церия (IV) происходит смещение потенциала стали в сторону более положительных значений (рисунок 8).

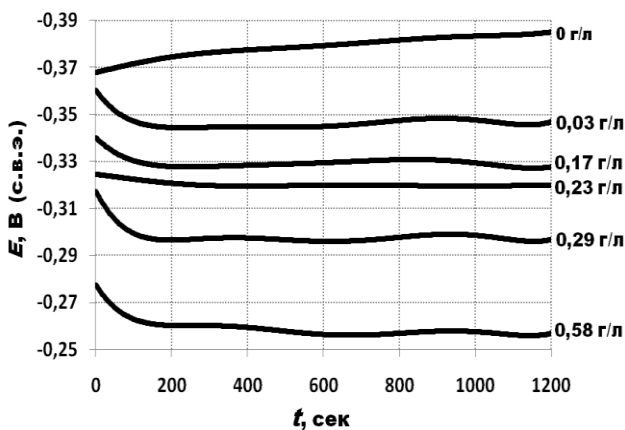


Рис.8. Зависимость изменения бестокового потенциала (E) стальной поверхности от времени выдержки (t) в растворе фосфатирования.

Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0 – 0,58. Температура процесса – 70 °С. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$.

Электронные фотографии поверхности кристаллических покрытий после завершения осаждения фосфатных слоев свидетельствуют о формировании в растворах, содержащих ионы церия, слоев с меньшими размерами кристаллов, чем в растворах, содержащих ионы никеля, а также без добавок (рисунок 9).

По-видимому, этим объясняется меньшая пористость покрытий (более высокие результаты ферроксильных тестов фосфатных покрытий), нанесенных из растворов с ионами четырехвалентного церия (~ 2 пор/ см^2), по сравнению с растворами с ионами никеля (~ 5 пор/ см^2) или без ионных добавок (более 5 пор/ см^2).

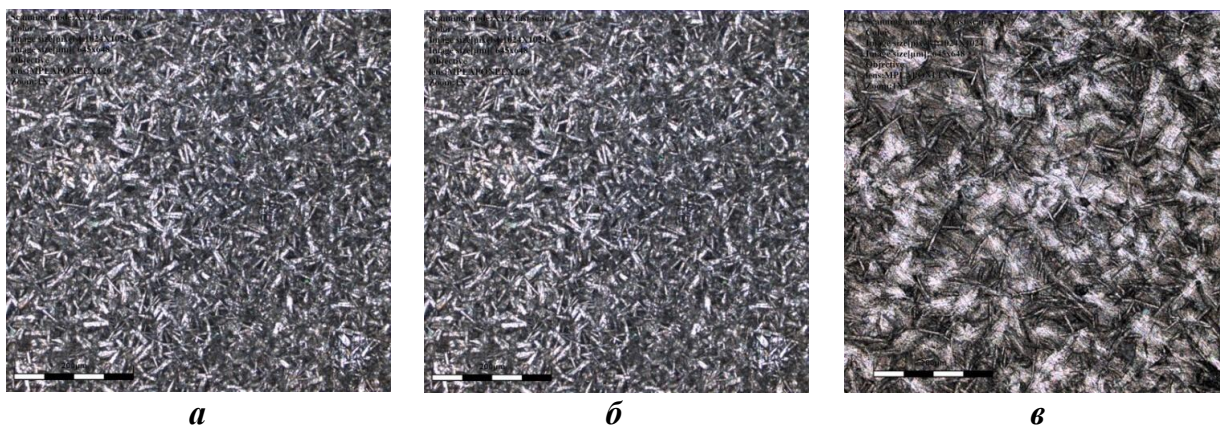


Рис.9. Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 430$ поверхности фосфатных покрытий из растворов (г/л):

а – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23 г/л,

б – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,30 г/л,

в – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28.

Температура процесса – 70°C .

На основании проведенных в работе экспериментов можно предполагать следующий механизм влияния ионов церия на получение и свойства фосфатных покрытий. Ионы церия, добавленные в раствор фосфатирования, приводят к смещению потенциала стали в положительную область и ускорению процесса окисления атомов железа на поверхности, соответственно, ускоряется процесс формирования фосфатных слоев при пониженных температурах. При ускорении формирования фосфатных слоев измельчается структура покрытий. В результате образуется коррозионностойкое покрытие с высокой адгезионной прочностью, толщина которого, ввиду существенно меньшего количества пор, несколько меньше чем у покрытий, образующихся из никельсодержащих растворов фосфатирования.

Были проведены сравнительные **коррозионные испытания** в камере соляного тумана (ASTM B117) по стандарту ИСО 9227 пропитанных маслом фосфатированных образцов, сформированных в растворах противокоррозионного фосфатирования, содержащего ионы церия (рисунок 10). Установлено, что первые очаги коррозии на фосфатных покрытиях, сформированных при 70°C (1) и 60°C (2), наблюдались после 8 часов, при 50°C (3) и 40°C (4) – после 6 и 3 часов соответственно, а при 30°C (5) и 20°C (6) – после 1 часа и 30 минут соответственно. Допустимое время до появления первых очагов коррозии по ИСО 9227 – 2 часа. Первые очаги коррозии на покрытиях, полученных в присутствии гидросиламина при температурах 30°C (7) и 20°C (8), наблюдались после 7 и 6 часов соответственно.



Рис. 10. Результаты коррозионных испытаний по стандарту ИСО 9227.

Растворы (г/л):

1-6 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; 20 -70 °С.
7, 8 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; NH₂OH - 2; 30 °С, 20°С.

9 – раствор прототипа 1; 70 °С.

Длительность процессов фосфатирования – 10 мин.

Проведены *циклические коррозионные испытания* (ИСО 9223) в течение 240 часов в камере соляного тумана (ASTMB117) окрашенных стальных образцов с адгезионными фосфатными покрытиями, полученными при различных температурах из растворов, содержащих ионы церия (рисунок 11).



Рис.11. Результаты коррозионных испытаний по стандарту ИСО 9223.

Растворы (г/л):

1 - 4 – ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45; Na₂CO₃ - 5,92; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; 20 – 55 °С.
5, 6 – ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45; Na₂CO₃ - 5,92; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; NH₂OH - 2,5; 30 °С, 20°С.

7 – раствор прототипа 2; 55 °С.

8– окрашенные стальные образцы без фосфатных покрытий.

Длительность процессов фосфатирования – 3 мин.

h – ширина распространения коррозии от линии надреза.

Испытания показали, что фосфатные покрытия, нанесенные из церийсодержащих растворов при температурах 40 °С (2) и 55 °С (1), по защитным характеристикам удовлетворяли предъявляемым требованиям (ИСО 9223), поскольку ширина проникновения коррозии от линии надреза не превышала 2,0 мм. Фосфатные

слои, полученные при 20 °С (6) и 30 °С (5), при введении в растворы гидроксиламина также соответствуют требованиям указанного стандарта.

Установлено, что по стандарту ASTM D 3359-09 окрашенные фосфатные покрытия, сформированные в присутствии ионов церия (IV) при температурах 40–55 °С, обладали максимальной адгезионной прочностью (класс 0), а при температурах 20–30 °С – минимальной (класс 3). В присутствии в растворах гидроксиламина и ионов церия при температурах 20–30 °С, адгезия полученных окрашенных фосфатных покрытий соответствовала классу 0 и не ухудшалась и после коррозионных испытаний в течение 240 часов.

По данным результатов исследований зависимостей значений масс стравившегося металла и фосфатных слоев, качественного и количественного состава покрытий и шлама от условий нанесения фосфатных покрытий и уноса рабочего раствора с обрабатываемыми металлическими поверхностями были разработаны корректирующие концентраты и отработаны режимы корректировки, позволяющие проводить длительную эксплуатацию разработанных растворов.

После обработки 0,6 м²/л металлической поверхности необходимо корректировать растворы фосфатирования концентратами следующего состава (г/л): для противокоррозионного фосфатирования – ZnO 11,83; H₃PO₄ (74 %) 20,52; HNO₃ (67 %) 16,42; FeCl₃·6H₂O 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O 0,28; (NH₂OH)₂·H₂SO₄ 2,43; H₂O до объема 1 л; для адгезионного фосфатирования – ZnO 11,85; H₃PO₄ (74 %) 40,57; HNO₃ (67 %) 5,67; Ce(SO₄)₂·4H₂O 0,23; (NH₂OH)₂·H₂SO₄ 12,12; H₂O до объема 1 л. Характеристики покрытий после корректировки остаются постоянными.

Таким образом, в результате проделанной работы была решена поставленная задача, а именно разработаны составы электролитов фосфатирования, позволяющего проводить процесс низкотемпературного кристаллического фосфатирования.

Выводы

1. Показана возможность низкотемпературного осаждения самостоятельных противокоррозионных и адгезионных фосфатных покрытий в присутствии ионов церия. Определена их оптимальная концентрация.

2. Установлено, что введение ионов церия (IV) позволяет существенно снизить рабочие температуры растворов (до 40 °С).

3. Показано, что ионы церия в состав фосфатного покрытия не включаются, но оказывают существенное влияние на структуру и фазовый состав покрытий.

Обнаружено, что присутствие в растворе ионов церия приводит к измельчению зерен кристаллов и снижению массы формирующихся фосфатных покрытий, а также возрастанию содержания фазы фосфофиллита в них по сравнению с покрытиями, сформированными в присутствии ионов никеля в растворе.

4. Разработан раствор для низкотемпературного процесса осаждения самостоятельных противокоррозионных фосфатных покрытий для последующего промасливания или пропитки полимерными ингибирующими композициями, содержащий (г/л):

ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,2 – 0,26; NH_2OH - 2.

5. Разработан раствор для низкотемпературного процесса осаждения адгезионных фосфатных покрытий под порошковые и жидкие лакокрасочные материалы, содержащий (г/л):

ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,17 – 0,29; NH_2OH - 2,5.

6. Коррозионные испытания показали, что фосфатные покрытия, сформированные в присутствии церия и гидроксиламина, удовлетворяют предъявляемым требованиям ИСО 9227 (первые очаги коррозии на покрытиях, полученных при температуре 20 °С и 30 °С наблюдались после 7 и 6 часов соответственно).

7. Установлено, что адгезионная прочность окрашенных фосфатных покрытий, сформированных в присутствии ионов церия в растворе, измеренная по стандарту ASTM D 3359-09, соответствует классу 0 и не уступает адгезионной прочности окрашенных покрытий, сформированных в присутствии ионов никеля.

8. Разработан корректирующий состав. Корректировка раствора фосфатирования позволила обработать до 3 м²/л стальной поверхности без ухудшения характеристик образующихся фосфатных покрытий, что позволяет предположить длительную эксплуатацию раствора для фосфатирования стали. Отработаны режимы корректировки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах перечня ВАК:

1. Абрашов А.А., Папилов Р.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Разработка низкотемпературного процесса нанесения фосфатных покрытий // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 12. С. 7-12.

2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Папилов Р.В., Стяжкина М.И. Низкотемпературные растворы кристаллического фосфатирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. №4. С.40-45.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Папилов Р.В. Модификация растворов кристаллического фосфатирования введением диоксида титана // Научная дискуссия: вопросы технических наук: сборник трудов XVI международной заочной научно-практической конференции. М.: Изд-во «Международный центр науки и образования», 2013. Сер. 11 (13). С. 76-80.

2. Папилов Р.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Мамателашвили М.Т., Ваграмян Т.А. Церий-содержащие фосфатные покрытия // Международная конференция «Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности». М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. С. 105.

3. Абрашов А.А., Папилов Р.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Снижение экологической опасности цинкфосфатирующих растворов, а также уменьшение энергозатрат процесса // 10-ая Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности». М.: СК «Олимпийский», 2013. С. 16-17.

4. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Мардашова Я.А., Папилов Р.В. О совмещении стадий активации и осаждения покрытия в технологиях фосфатирования // Materiály X mezinárodnívědecko - praktickákonference «Aplikovanévědecké novinky – 2014» - Díl 18. Výstavba a architektura.Chemie a chemickátechnologie. Praha: Education and Science, 2014. С. 81-83.

5. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Папилов Р.В. Модификация низкотемпературных растворов кристаллического фосфатирования // 11-ая Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании». М.: СК «Олимпийский», 2014. С. 20-21.

6. Мардашова Я.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Папилов Р.В., Стяжкина М.И. Влияние природы дисперсной фазы в растворе фосфатирования на свойства фосфатных покрытий // VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, 2014. С. 133.