

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Папиров Роман Валерьевич

**Разработка процессов низкотемпературного
кристаллического фосфатирования**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Т.А. Ваграмян

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Теоретические основы процесса фосфатирования.....	9
1.2 Современные тенденции совершенствования растворов для нанесения кристаллических фосфатных покрытий.....	26
1.3 Последующая обработка фосфатного покрытия.....	31
1.4 Выводы из литературного обзора.....	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	38
2.1 Приготовление растворов фосфатирования.....	38
2.2 Аналитический контроль состава растворов фосфатирования.....	38
2.2.1 Определение содержания фосфатов.....	38
2.2.2 Определение содержания нитратов.....	39
2.2.3 Определение содержания гидроксиламина.....	40
2.2.4 Определение содержания ионов цинка.....	40
2.2.5 Определение содержания ионов церия.....	41
2.2.6 Определение содержания ионов никеля.....	42
2.2.7 Количественный анализ содержания металлов в растворах фосфатирования и фосфатных покрытиях на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).....	43
2.2.8 Анализ шлама, определение содержания железа.....	44
2.3 Подготовка поверхности образцов и нанесение фосфатных покрытий.....	45
2.4 Гравиметрическое определение удельных масс фосфатных покрытий и сравливающегося с поверхности металла.....	45
2.5 Определение защитной способности фосфатных покрытий.....	46
2.6 Методы испытания адгезионных свойств покрытий.....	46
2.7 Определение пористости фосфатного покрытия.....	47
2.8 Определение маслостойкости фосфатных покрытий.....	47
2.9 Поляризационные измерения.....	48
2.10 Измерения бестокового потенциала.....	48
2.11 Измерения pH растворов.....	48
2.12 Коррозионные испытания.....	48

2.13 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	49
2.14 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	49
2.15 Растровая электронная микроскопия.....	51
2.16 Конфокальная микроскопия.....	51
2.17 Рентгеновская дифракция.....	51
2.18 Дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле..	52
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	53
3.1 Разработка низкотемпературных противокоррозионных и адгезионных фосфатных покрытий.....	53
3.2 Выявление причины влияния ионов церия (IV) на процесс фосфатирования.....	75
3.3 Изучение возможности совмещение стадии активации и нанесения покрытия в процессе фосфатирования.....	92
3.4 Результаты коррозионных испытаний фосфатных покрытий.....	100
3.5 Разработка режима корректировки растворов.....	107
ВЫВОДЫ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	133

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЗСА – защитная способность покрытий измеренная по методу Акимова
- $m_{\text{ф}}$ – масса фосфатного слоя
- $m_{\text{стр}}$ – стравившегося металла
- $K_{\text{св рав}}$ – равновесная свободная кислотность раствора фосфатирования
- $K_{\text{об рав}}$ – равновесная общая кислотность раствора фосфатирования
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- δ – высота ступени (характеризует толщину фосфатного покрытия)
- АФ-4 – активатор фосфатирования
- 08пс – марка стали

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Процессы фосфатирования находят широкое применение в различных отраслях промышленности, что обусловлено эксплуатационными свойствами фосфатных слоев, такими как высокая адсорбционная способность, адгезионные, антифрикционные и экструзионные свойства, низкая электропроводность, препятствующая распространению подплёночной коррозии, а также сравнительно низкая стоимость и простота их получения. Фосфатные покрытия применяются для защиты от коррозии в сочетании с лакокрасочными и полимерными плёнками, маслами и восками, облегчения холодной деформации металла, уменьшения коэффициента трения, создания электроизоляционного слоя в электротехнике и др.

В последние годы значительно повысились требования к качеству фосфатных покрытий и технологиям их нанесения, включая экономический и экологический аспекты. Приоритетными направлениями совершенствования процессов фосфатирования являются улучшение защитных и других функциональных свойств покрытий, снижение концентрации растворов, температуры и времени обработки, упрощение корректировки, унификация фосфатирующих составов, снижение экологической опасности процессов.

Известно, что использование соединений никеля в растворах кристаллического фосфатирования не позволяет осаждать удовлетворяющие техническим требованиям фосфатные слои при температурах близких 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 относительно 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 низкотемпературные 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.

Цель диссертационной работы

Разработка растворов низкотемпературного кристаллического фосфатирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка состава электролитов, позволяющих проводить процесс низкотемпературного кристаллического фосфатирования и получение покрытий для последующего окрашивания, пропитки маслами или ингибирующими композициями;
- выявление взаимосвязи между наличием в растворе ионов церия и изменением структуры и фазового состава фосфатного покрытия;
- установление условий для получения фосфатных покрытий с заданными защитными характеристиками;
- определение химического и фазового состава полученных фосфатных покрытий;
- изучение адгезионной прочности и коррозионной стойкости полученных фосфатных покрытий и их сравнение с фосфатными покрытиями, полученными из растворов, содержащих ионы никеля.

Научная новизна диссертационной работы

Установлено, что введение ионов церия в растворы фосфатирования 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 фосфобиллита 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 диссертационной работы

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.

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).

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 диссертационной работы

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

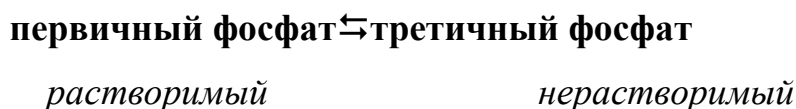
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Теоретические основы процесса фосфатирования

Технологии нанесения фосфатных покрытий сравнительно просты в реализации. Однако механизм процессов, происходящих при формировании фосфатных слоёв, достаточно сложен. Поэтому очень важно понимать механизм образования фосфатного покрытия для создания оптимальной технологии фосфатирования и контроля полученных покрытий.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , является трёхосновной кислотой, т. е. она содержит три замещаемых атома водорода, что обуславливает образование трёх рядов солей. Первичные фосфаты металлов растворимы в воде, вторичные и третичные, кроме солей щелочных металлов и аммония, практически нерастворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах. Это положение лежит в основе реакций, протекающих при фосфатировании.

Образование фосфатного покрытия представляет собой совокупность физико-химических процессов, протекающих на границе раздела металл - раствор, которые в общем виде могут быть представлены равновесием [1 - 3]:



Растворы фосфатирования представляют собой разбавленные растворы на основе первичных фосфатов металлов, концентрация которых составляет несколько десятков граммов в литре. Разбавление необходимо для облегчения диссоциации солей на ионы, что является важным для оптимальной работы фосфатирующего раствора. В растворах фосфатов тяжёлых металлов формируются кристаллические, а в растворах фосфатов щелочных металлов или аммония - аморфные (рентгеноаморфные) фосфатные покрытия.

Важным и характерным свойством растворимых в воде первичных фосфатов является их способность к гидролизу. В частности, при повышении температуры или pH в растворах первичных фосфатов тяжёлых металлов происходит их разложение с образованием вторичных и третичных солей и

выделением свободной фосфорной кислоты [1, 3]:



обобщая эти уравнения, получим:



При этом степень гидролиза первичных фосфатов увеличивается с ростом температуры и уменьшением их концентрации.

Если металл М, который может быть тем же, что и металл фосфата, а может и отличаться от него, привести в контакт с раствором первичного фосфата, он будет реагировать со свободной фосфорной кислотой:



При уменьшении концентрации фосфорной кислоты в растворе фосфатирования по реакции (1.4) происходит смещение равновесий (1.1 - 1.3) и на поверхности раздела фаз металл-раствор образуются нерастворимые вторичные и третичные фосфаты металла М.

В водных растворах фосфорной кислоты присутствуют как ионы H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , так и недиссоциированные молекулы H_3PO_4 . Соотношение между продуктами диссоциации фосфорной кислоты определяется величиной рН раствора [4, 5]. С увеличением температуры раствора в области рН 0,5 - 4,5 степень диссоциации фосфорной кислоты уменьшается [6].

Стабильность раствора фосфатирования сильно зависит от содержания свободной фосфорной кислоты, которая необходима для сохранения в растворе химических равновесий (уравнения 1.1 - 1.3). Поэтому рН раствора фосфатирования должно совпадать или быть близко с рН осаждения вторичных и третичных фосфатов металла М, а раствор фосфатирования при этом будет называться равновесным [1 - 3, 7, 8].

Наличие избыточного содержания свободной фосфорной кислоты в растворе при проведении процесса фосфатирования приводит к ряду взаимозависимых технологических трудностей и недостатков: увеличение времени всего процесса нанесения фосфатных слоев, в следствие увеличение

времени нейтрализации избытка кислоты в приповерхностном слое раствора, что приводит к избыточному травлению обрабатываемой металлической (М) поверхности (по уравнению 1.4), а это способствует увеличению количества шлама и ухудшению качества осаждаемых фосфатных слоев.

Использование равновесных растворов фосфатирования позволяет избежать указанные трудности и недостатки, и проводить процессы фосфатирования с максимальной скоростью осаждения фосфатных слоев при минимальном травлении обрабатываемой металлической поверхности [3, 8].

Поэтому современные растворы фосфатирования – это многокомпонентные солевые системы со смещенным равновесием гидролиза в сторону образования вторичных и третичных фосфатов. Процесс кристаллизации фосфатных слоев зависит не только от растворимости фосфатов металла М (Zn, Fe или Mn), но и от установившихся концентраций ионов в растворе фосфатирования и его кислотности.

Современный раствор фосфатирования обычно содержит следующие компоненты [1 - 3, 8 - 10]:

- первичный фосфат металла $M(H_2PO_4)_2$
- фосфорную кислоту
- ускоритель
- специальные добавки (при необходимости).

Процесс плёнообразования сильно зависит от концентраций первичных растворимых фосфатов и свободной фосфорной кислоты.

Суммарное содержание в растворе свободной фосфорной кислоты и первичных фосфатов характеризует его общую кислотность – $K_{общ}$, а содержание только фосфорной кислоты - свободную кислотность – $K_{св}$.

Равновесные растворы фосфатирования, использующиеся в определённых температурных интервалах, характеризуются равновесными значениями общей $K_{общ}$ и свободной $K_{св}$ кислотностей, при которых достигается начальное осаждение фосфата, а также рН начала осаждения фосфата [3].

В растворах фосфатирования на основе фосфатов цинка (цинкфосфатирующих) гидролизное равновесие (1.1 - 1.3) описывается следующими уравнениями:



Погружение в раствор фосфатирования стальных или чугуновых образцов приводит к травлению их поверхности по реакции:



В результате (1.8) в приповерхностном слое раствора фосфатирования происходит увеличение рН, за счет снижения концентрации ионов гидроксония.

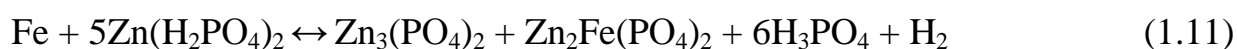
Третичные фосфаты цинка и железа обладают ограниченной растворимостью, которая понижается с увеличением рН раствора. Выпадение солей на поверхности металла происходит при достижении в приграничном слое рН начала осаждения, когда за счёт повышения концентрации ионов железа в растворе достигаются произведения растворимости для ионов:



где $[\text{M}^{2+}]$ - суммарная концентрация ионов Fe^{2+} и Zn^{2+} .

При этом на отдельных участках поверхности образуются центры кристаллизации, и происходит постепенное срастание отдельных кристаллов в сплошную плёнку, обладающую некоторой пористостью. В процессе фосфатирования происходит осаждение третичного фосфата цинка и в объёме раствора - шламообразование.

Результирующее уравнение образования на железе фосфатного покрытия из цинкфосфатирующего раствора [3]:



Образовавшиеся нерастворимые соли ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$) кристаллизуясь, захватывают по четыре молекулы воды, образуя гопеит ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и фосфофиллит ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), из которых, главным образом, и состоит в

данном случае фосфатное покрытие.

На практике процесс осаждения фосфатных слоев протекает на много сложнее, чем кажется из его теоретического описания с помощью приведенных уравнений. Сложность практического процесса заключается в одновременно происходящих на границе раздела фаз металл-раствор физических кристаллохимических и электрохимических явлениях. Теоретические представления, о которых, даже по настоящее время, по мере накопления научно-исследовательских данных, постоянно уточняются.

Так известно [12], что на металлической поверхности, погруженной в жидкую коррозионную среду возникают различные с точки зрения электрохимического поведения участки – анодные и катодные, а сама поверхность является эквипотенциальной.

В.И. Вульфсон [13] высказался в пользу электрохимической теории процесса фосфатирования, согласно которой формирование фосфатной плёнки на железе начинается с анодного окисления металла:



сопровождающегося катодным выделением водорода:



Это приводит к возрастанию концентрации ионов металла и повышению значения рН в приповерхностном слое раствора, что способствует достижению значений рН осаждения третичных фосфатов, вследствие чего наблюдается осаждение в виде плёнки осадка нерастворимых третичных фосфатов на металлической поверхности [1].

Теоретические представления о важности электрохимической стадии в протекании процесса фосфатирования получили развитие в работах Г.В. Акимова и Е.Н. Палеолог [14]. Ученые доказали, что фосфатные слои имеют участки с различным электрохимическим поведением: анодные – поры и трещины в плёнке, катодные – участки плёнки малой толщины, способные пропускать ток электронов, а также электрохимически инертные – участки плёнки с относительно большой толщиной, практически полностью пассивирующие

металлическую подложку. В основном фосфатированная поверхность металла состоит из катодных участков.

Согласно В. Маху [15 - 18], осаждение фосфатного слоя и выделение водорода при фосфатировании происходит на «локальных микроатодах», а растворение металла - на «локальных микроанодах», в качестве которых могут выступать границы зёрен, трещины, углубления, выступы и другие дефекты кристаллической решётки металла, являющиеся высокоэнергетическими зонами или т.н. «активными центрами».

Однако предположение автора, что с понижением концентрации на микрокатодных участках ионов гидроксония возникает благоприятная среда для осаждения вторичных и третичных фосфатов, не учитывает роли микроанодных участков в образовании фосфатного слоя. А по данным исследований [19] нейтрализация раствора фосфатирования протекает не только в приповерхностном слое раствора, но и в объеме, достаточно удалённом от поверхности раздела фаз металл-раствор, и с этой точки зрения плохо поддается объяснению природа связи фосфатного слоя с металлической подложкой.

Поскольку на активных участках поверхности происходит ионизация металла и переход ионов в раствор, данные участки, выполняя роль анодов, являются также и центрами кристаллизации, где должна формироваться фосфатная плёнка. А.Ф. Крутиков в своей работе [19] подтвердил возможность осаждения фосфатов как на микрокатодных, так и на микроанодных участках. Автор предположил, что на начальных стадиях процесса фосфатирования на микроанодных участках образуется очень тонкая, почти аморфная, фосфатная плёнка, после чего эти участки превращаются в микрокатодные. Таким образом, по мнению автора при деполяризации микрокатодных участков гидролизные равновесия (1.1 - 1.3) смещаются в сторону осаждения нерастворимых вторичных и третичных фосфатов. При этом с увеличением скорости деполяризации, растет скорость гидролиза первичных фосфатов, наступает локальное пересыщение раствора вторичными и третичными фосфатами в микрокатодных зонах, и образуются коллоидные частицы в приповерхностном слое. Далее коллоидные

частицы в результате взаимодействия с катионами раствора обретают положительный заряд, и затем кристаллизуются на микрокатодных участках поверхности подложки. При этом образующийся на поверхности тончайший слой коллоидных частиц, состоящий из оксида или гидроксида металла, переходит, за счет большого количества внутренних центров кристаллизации, в связанный кристаллохимическими связями с металлической основой слой вторичных и третичных фосфатов металла.

В работах В. Купра и сотрудников [29, 34] выдвигается предположение о существовании комплексных анионов типа MPO_4^- , образующихся в результате реакций:



и участвующих в образовании на анодных и катодных участках поверхности нерастворимых третичных фосфатов:



Наличие в прианодной зоне комплексных ионов типа $M_3(HPO_4)_4^{2-}$ в растворах без окислителей и MPO_4^- в растворах с окислителями предполагается также и другими авторами [35, 64]. По мнению [35], отрицательно заряженные комплексные фосфаты, взаимодействуя с поверхностными атомами металла, образуют кристаллические зародыши. К таким зародышам впоследствии могут присоединяться нерастворимые фосфаты, образующиеся в прианодных зонах в результате пересыщения раствора. Однако из-за относительно повышенной концентрации ионов гидроксония в прианодных зонах значительного пересыщения раствора не происходит, благодаря чему формируется тонкий фосфатный слой, прочно сцепленный с поверхностью металла. В то же время в прикатодных зонах в результате разряда ионов гидроксония и уменьшения кислотности раствора происходит усиленное выделение третичных фосфатов. Последние, согласно [35], создают дисперсные системы из заряженных кристаллофосфатов, которые «пристают» к слою зародышей. При этом

образуется сплошная толстослойная фосфатная плёнка.

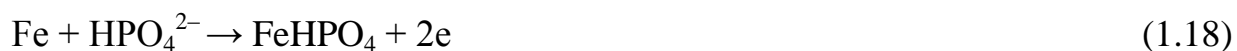
Наиболее полное представление о механизме формирования фосфатного слоя даётся в теории растворения и первичной пассивации металлов, обобщённой в работах Я.М. Колотыркина и сотрудников [20 - 28]. Растворение металла является результатом совместного протекания двух электрохимических реакций: анодной ионизации (окисления) металла и катодного восстановления окислительного компонента агрессивной среды. При этом предполагается, что поверхность металла эквипотенциальна, и места протекания сопряжённых катодного и анодного процессов непрерывно меняются во времени в соответствии с законами статистического распределения, однако наличие на поверхности металла химических или структурных неоднородностей может приводить к частичной локализации протекающих реакций [28].

Скорости растворения металлов, по теории электрохимической кинетики, зависят от значений потенциалов на границе раздела фаз металл - раствор, природы и концентрации компонентов растворов и их диффузии. В процессе растворения металла происходит образование переходных комплексов металла с анионами из раствора [20, 21]. Ускорению процесса ионизации металла может способствовать образование с некоторыми анионами переходных комплексов, которые достаточно слабо связаны с кристаллической решёткой самого металла. Однако другие анионы, склонные к адсорбции на металлических поверхностях могут препятствовать активному растворению металла.

В растворах фосфатирования при определенном рН анионы с различной степенью замещения протона начинают конкурировать между собой в реакциях на металлической поверхности. Так однозарядные анионы, соли которых с металлом основы при образовании быстро гидролизуются в растворе, способствуют активации процессов ионизации и травления металлической основы. Напротив, трех- и двухзарядные анионы склонные к образованию труднорастворимых солей тормозят процесс растворения металлической поверхности и образуют на ней пассивирующую плёнку.

Согласно [22], от длительности существования адсорбированных промежуточных нестабильных комплексов фосфат-анионов с атомами металла зависит степень их пассивирующего воздействия на металлическую поверхность. В работе [29] было установлено, что из анионов гидролиза фосфорной кислоты (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) наибольшей степенью адсорбции на стальной поверхности обладают двухзарядные анионы (HPO_4^{2-}). Однако эти исследования [29] проводились в области значений $\text{pH} = 1 - 5$, поэтому необходимо учитывать, что в данных условиях концентрация трехзарядных анионов (PO_4^{3-}) была предельно мала, так как константа диссоциации по третьей ступени ортофосфорной кислоты достаточно мала ($K_3 = 1,0 \cdot 10^{-13}$) [30]. В работе [22] было показано, что заполнению металлической поверхности двухзарядными анионами, способствует смещение потенциала металлической поверхности в область более положительных значений. Таким образом, при более положительных значениях потенциалов двухзарядные анионы фосфорной кислоты, конкурируют с однозарядными за места на металлической поверхности, в результате чего наступает первичное пассивирование металла. При этом на стальной поверхности образуется первичный слой окислов железа, на котором в дальнейшем осаждается пористый слой третичных фосфатов железа ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) [24]. Главную роль в процессе пассивации стали выполняет первичный слой, а пористый слой фосфатов железа оказывает лишь вспомогательное воздействие [23]. Это предположение было подтверждено экспериментально, с помощью удаления (шлифованием) с поверхности фосфатного покрытия внешнего кристаллического слоя фосфатов, которое практически не сказалось на защитных характеристиках покрытия [31].

В общем виде теория первичной пассивации металлов в растворах фосфатов основана на использовании обобщённой монослойной модели, которая предполагает, что пассивирование обусловлено возникновением на электроде покрытия одновременно по двум механизмам: электрохимическому:



и объёмному, т.е. в результате адсорбции молекул соли вторичного фосфата, образующейся в приэлектродном слое:



Относительный вклад каждого механизма в процесс пассивации зависит от потенциала металла, интенсивности перемешивания раствора и других условий.

В результате обработки металла в фосфатном растворе на его поверхности образуются два слоя: 1) первичный или барьерный, непосредственно прилегающий к металлу, гладкий, тонкий, эластичный; 2) наружный, кристаллического строения, состоящий из кристаллизованных вторичных и третичных фосфатов. Наружный слой образуется на первичном и растёт в различных направлениях по эпитаксиальным ориентациям, в частности, по поверхностной структуре металлической подложки [32, 33]. В результате создаётся многомерная сетка, переплетением которой между твёрдыми фазами объясняются силы сцепления, соединяющие фосфатное покрытие с металлом основы. В некоторых случаях адгезия фосфатного слоя настолько высока, что даже при усилиях деформации, соизмеримых со значениями предела текучести стали, покрытие не отслаивается [18].

Большинство авторов считает [18, 23, 31, 34, 35], что барьерный слой является носителем наиболее ценных свойств фосфатного покрытия, однако есть и противоположные мнения [1, 2]. Обе точки зрения дополняют друг друга, поскольку адгезия и защитная способность покрытий во многом определяются электрохимическими процессами, протекающими непосредственно на границе раздела металл - раствор, а такие ценные качества фосфатных плёнок, как маслоёмкость, электроизоляционные и экструзивные свойства, обусловлены наличием наружного кристаллического слоя.

Из выше описанного, следует, что первичной стадией процесса фосфатирования является электрохимическое растворение металла, которое сопровождается образованием водорода. В то время как процессы растворения и ионизации металлической поверхности протекают относительно быстро, процесс образования водорода протекает достаточно медленно [36]. При этом еще процесс

замедляется за счет блокировки металлической поверхности газообразным водородом. Продолжительность процесса фосфатирования в этих условиях может достигать порядка 40 минут и более. По этой причине с начала применения процесса фосфатирования для обработки стальных поверхностей на протяжении многих лет исследовались способы его ускорения.

Наиболее эффективными и простыми оказались методы интенсификации, основанные на использовании различных химических соединений (т.н. ускорителей), вводимых непосредственно в фосфатирующий раствор.

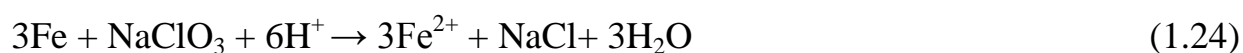
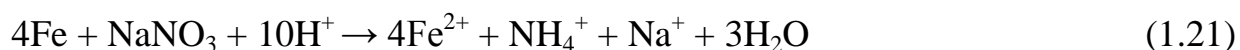
В настоящее время описаны [1 - 3, 8] и продолжают публиковаться предложения по использованию в качестве ускоряющих добавок неорганических окислителей (нитраты, нитриты, пероксид водорода, хлораты, гипохлориты, хроматы, перманганаты, персульфаты), соединений металлов, более положительных, чем железо (меди, серебра, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена, золота, платины), восстановителей (сульфидов, фосфористой кислоты и её солей, цинковой пыли), азотсодержащих и других органических соединений (анилина, хинолина, бензальдегида, пиридина, пикриновой кислоты и др.).

В производственных условиях в качестве ускорителей чаще всего используются окислители и соли тяжёлых металлов, например, таких, как медь и никель [1 - 3].

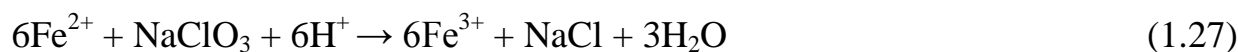
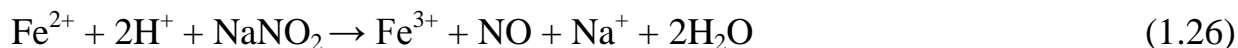
В присутствии окислительных ускорителей (Ох) реакция травления поверхности металла выглядит следующим образом:



В зависимости от природы присутствующих в растворе окислителей, их количества, условий применения, при растворении металла наряду с образованием водорода возможно протекание следующих реакций:



Во многих случаях эти реакции протекают дальше с образованием Fe^{3+} , например:



Таким образом, окислители непосредственно участвуют в электродных процессах на границе металл-раствор, восстанавливаясь по электрохимическому механизму. Так, например, в работе [37] показано, что катодными реакциями в нитрат-фосфатных растворах с добавками нитрита натрия являются реакции восстановления ионов H_3O^+ , молекул растворённого O_2 , ионов NO_3^- и NO_2^- , причём скорость указанных реакций определяется закономерностями диффузионной кинетики.

Окислители ускоряют реакции травления, так как заменяют реакцию образования водорода на другие процессы, которые протекают легче и предотвращают образование водорода и механическую блокировку им поверхности металла. Важным преимуществом окислительных ускорителей является то, что, они сводят к минимуму водородное охрупчивание металла [1, 2].

Механизм действия окислительных ускорителей можно проиллюстрировать с помощью диаграммы коррозии металла, поскольку реакции взаимодействия металла с фосфорной кислотой и ее кислыми солями есть не что иное, как коррозия металла с водородной деполяризацией (реакции 1.4 - 1.8). На рисунке 1.1 приведена диаграмма коррозии металла в среде с двумя окислителями, где в качестве первого окислителя выступают ионы водорода, а второго - например, нитрат ионы или растворенный в воде кислород, или другие окислители. Видно, что в отсутствие второго окислителя (кривые 1 и 2) потенциал коррозии ($E_{\text{ст}}^1$) значительно отрицательнее равновесного потенциала водорода. При этом скорость ионизации железа невелика (i_1), а процесс сопровождается выделением водорода, что неизбежно приведет к наводороживанию металла. В присутствии второго окислителя могут иметь место процессы восстановления обоих окислителей, поэтому кривые (2) и (3) складываются (кривая 4). Видно, что в этом

случае потенциал коррозии (E_{ct}^2) смещается в положительную сторону, скорость ионизации железа i_2 (следовательно, и скорость процесса фосфатирования) увеличивается, а потенциал выделения водорода не достигается.

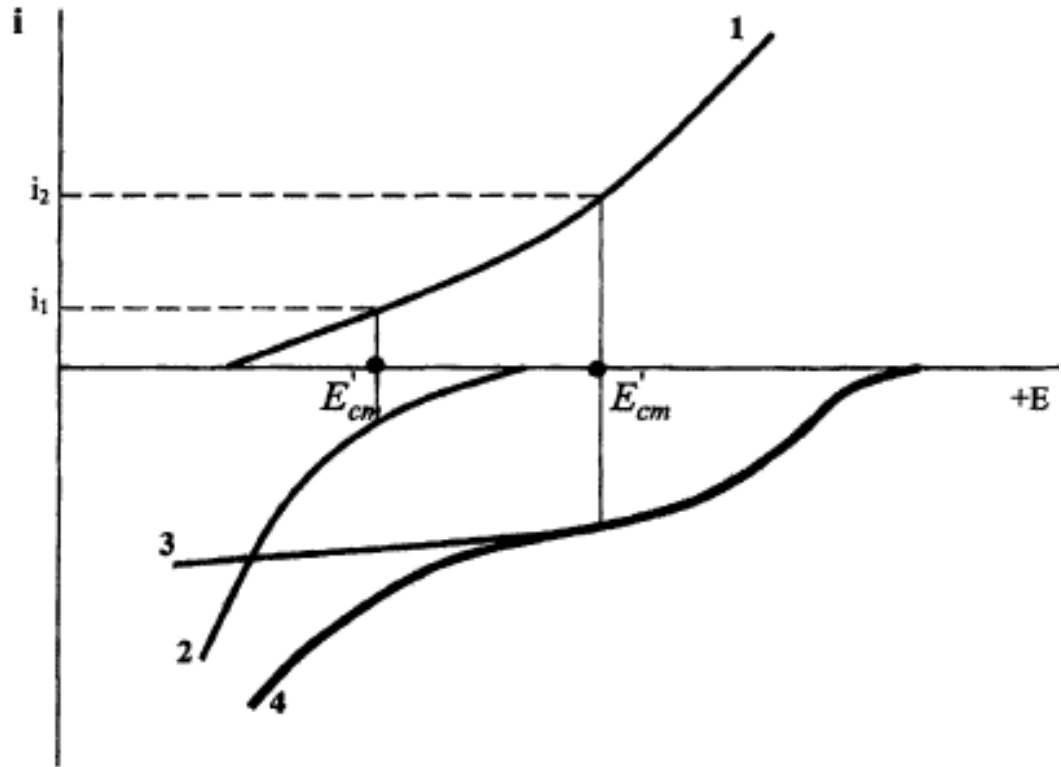


Рисунок 1.1 Диаграмма коррозии железа в среде с двумя окислителями

1 - анодная кривая окисления железа; 2 - катодная кривая восстановления H^+ ; 3 - катодная кривая восстановления ускорителя; 4 - суммарная кривая восстановления H^+ и ускорителя; 5 - i_1 - скорость окисления железа в отсутствие ускорителя; 6 - i_2 - скорость окисления железа в присутствии ускорителя

Известно [11], что переход в более пассивное состояние металла происходит за счет смещения потенциала в область более положительных значений. При этом при смещении потенциала металлическая поверхность переходит в «более пассивное состояние», а протекание процесса электрохимического окисления металла затормаживается.

Типичный вид хронопотенциограммы процесса пассивации металла в растворах фосфатов представлен на рисунке 1.2 [38].

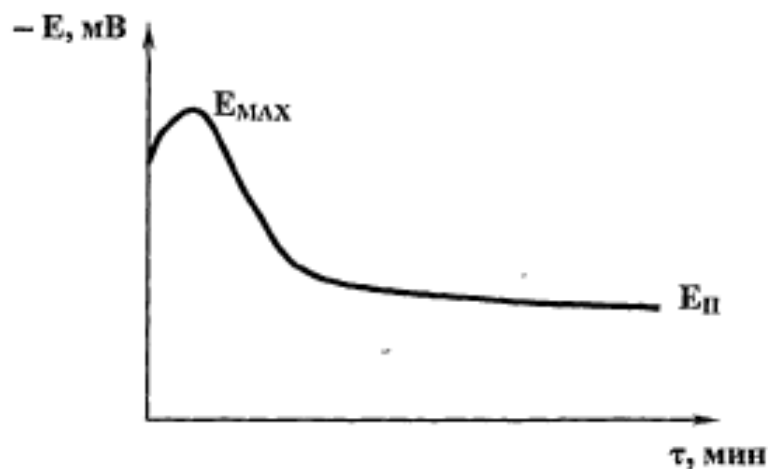


Рисунок 1.2 Типичный вид хронопотенциограммы процесса пассивации металла в растворах фосфатирования.

Как правило [38, 39], на хронопотенциограмме выделяют два характерных участка: потенциал максимума (E_{max}) и потенциал полной пассивации ($E_{\text{п}}$). Изменение условий пассивации оказывает различное влияние на указанные потенциалы.

Разность потенциалов металла в начальный период фосфатирования и при завершении процесса обычно составляет 0,15 - 0,25 В [3]. Пассивирующий фосфатный слой обладает электроизоляционными свойствами, и тот факт, что при завершении процесса электрический контакт с металлом не прерывается, свидетельствует о наличии в слое пор, свободная поверхность которых, по данным [3], составляет примерно 0,1 - 1%. Скорость слоеобразования в каждый момент времени пропорциональна свободной поверхности пор, что, по-видимому, объясняет наблюдавшуюся авторами работы [40] высокую скорость пассивации в начальный момент фосфатирования.

Согласно [27, 41], образование первичного пассивирующего слоя на железе по электрохимическому механизму имеет место в области потенциалов

первичной пассивации, которая находится в интервале - (100 - 300) мВ (с.в.э.). Образование этого слоя сопровождается скачком потенциала в более положительную сторону [39].

Введение в фосфатирующие растворы окислителей, например, нитратов и увеличение их концентрации способствует смещению потенциала металла в область более положительных значений примерно на 50 - 100 мВ и значительному (в 5 - 6 раз) ускорению процесса пассивации [38].

Нитраты, нитриты, хлораты и молибдаты, применяются отдельно или в различных сочетаниях друг с другом. Нитриты и хлораты, кроме того, регулируют содержание железа в растворах, окисляя двухвалентное железо до трёхвалентного, которое в силу очень малой растворимости фосфата трехвалентного железа выпадает в шлам в виде FePO_4 .

Фосфатирующие растворы с нитратным ускорителем работают при довольно высоких температурах — 65 - 95 °С. Нитраты вводят в состав фосфатирующих концентратов, которые обычно готовят растворением оксида цинка и/или карбоната марганца в смеси азотной и фосфорной кислот [42]. Концентрация нитрата в рабочих растворах достаточно высока и может достигать 50 г/л и более [2, 43 - 45].

Нитрит относится к сильным ускорителям и эффективен при низких концентрациях (0,1 - 0,3 г/л). Он неустойчив в кислых растворах и разлагается по реакции:



поэтому требуется постоянное его дозирование в процессе работы.

Нитрит обычно применяется в сочетании с нитратом и используется при более низкой температуре фосфатирующих растворов – 40 – 55 °С [1, 3, 8]. В случае совместного использования увеличение концентрации ионов нитрата снижает скорость самопроизвольного разложения нитрита, что позволяет стабилизировать его концентрацию в растворе [46]. Существенное значение в таких растворах имеет не абсолютная концентрация ионов нитрита, а соотношение концентрации ионов NO_3^- и NO_2^- [31].

Применение нитрита без нитрата в фосфатирующих растворах принципиально возможно [47], однако на практике не используется. Из фосфатирующих растворов, в которых присутствует в качестве ускорителя только нитрат, формируются фосфатные слои с большой массой, в присутствии пары нитрат + нитрит - малой. Оптимальные концентрации ускорителей – нитрата и нитрита, необходимые для нормального течения процесса, зависят от температуры, кислотности фосфатирующего раствора и способа (распыление, окунание) и времени фосфатирования [47 - 49].

В отсутствие ускорителей формируются крупнокристаллические фосфатные покрытия с невысокими коррозионными характеристиками [1, 3, 50]. Введение окислителей в фосфатирующие растворы способствует не только ускорению процесса формирования покрытия, что в свою очередь приводит к уменьшению толщины фосфатного покрытия, но и изменению свойств фосфатного слоя. В присутствии ускорителей формируются более плотные фосфатные слои с меньшими размерами кристаллов и более высокими коррозионными характеристиками. Большинство исследователей сходятся в мнении, что в отсутствие ускорителей невозможно получить качественные фосфатные покрытия.

Часто в составы растворов фосфатирования вводятся химические соединения фтора в виде кремнефтористой и плавиковой кислот [51, 52], или их солей щелочных металлов [53, 54]. Хотя плавиковая кислота в водных растворах обладает слабой степенью диссоциации, она гораздо более агрессивно растворяет железо и его оксиды по сравнению, с фосфорной, соляной и серной кислотами [1]. То есть анион F^- обладает сильным активирующим действием.

В. Маху [14 - 17] описывает действие фторидов как активаторов следующими реакциями:

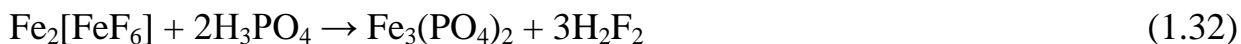
первичная реакция травления:



образование железистого криолита:



образование вивианита под действием свободной фосфорной кислоты:



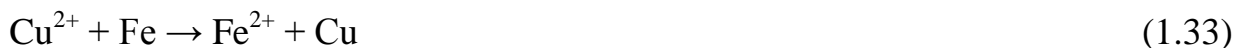
Освобождающаяся по реакции (1.32) плавиковая кислота расходуется в реакции травления (1.30), и, таким образом, H_2F_2 действует как катализатор, в состав плёнки фториды не включаются.

Существует, однако, мнение, что действие фторидов в фосфатирующих растворах связано с изменением кинетики электродных реакций [31, 55]. В присутствии фтористого натрия изменяется скорость растворения металла за счёт изменения перенапряжения катодного процесса. Ускорению катодного процесса способствуют образующиеся в кислой среде ионы HF_2^- , которые могут выступать в качестве доноров протонов.

Считается также, что фториды, используемые в виде фторборатов или фторсиликатов, являются в фосфатирующем растворе буферными добавками [56].

Применение фторидов необходимо при фосфатировании изделий из горячеоцинкованной стали и из лёгких металлов - алюминия, магния и их сплавов, поскольку их поверхность покрыта естественной оксидной плёнкой, препятствующей активному взаимодействию с фосфатирующим раствором [2]. Однако, при этом требуется использование оборудования в специальном, фторид защищённом исполнении.

При использовании в качестве ускорителей солей тяжёлых металлов, осаждающихся контактно на поверхности фосфатируемого металла, образуются дополнительные микрокатодные зоны, и увеличивается разность потенциалов между катодными и анодными участками, что вызывает ускорение процесса растворения железа. В частности, медь, используемая в качестве ускорителя, осаждаясь в процессе реакции цементации на стали, создаёт дополнительные катодные зоны:



Концентрация меди в фосфатирующем растворе должна составлять 0,001 - 0,005% [1, 3, 57, 58]. Превышение указанных концентраций может привести к

осаждению слоя металлической меди вместо желаемого фосфатного покрытия [1, 2]. Приблизительно в таких же количествах применяют соединения благородных металлов, например, серебра [59] или рутения [60]. Широко используемые соли никеля оказывают аналогичное влияние, однако механизм их действия, очевидно, несколько иной, т.к. сравнительно большие количества никеля не влияют отрицательно, на формирование фосфатного слоя [1, 44, 45]. В работах [65, 66] было установлено, что большая часть ионов никеля включается на стадии зарождения в кристаллическую структуру фосфатного покрытия, в виде фосфатов никеля, а малая часть осаждается на поверхности цинкового образца в виде интерметаллического сплава α - Ni - Zn.

В настоящее время большое внимание уделяется замене токсичных соединений никеля на менее токсичные соединения кобальта, которые при ведении в растворы фосфатирования обеспечивают нанесение покрытий, не уступающих по качеству никельсодержащим фосфатным покрытиям [61 - 63]. Но при этом соединения никеля значительно дешевле соединения кобальта. Однако, кобальтсодержащие растворы фосфатирования по себестоимости не превышают никельсодержащие, поскольку оптимальная концентрация катионов кобальта в растворах в десятки раз меньше, чем катионов никеля.

1.2 Современные тенденции совершенствования растворов для нанесения кристаллических фосфатных покрытий

В настоящее время большое внимание уделяется возможности снижения рабочих температур и уменьшения времени процессов фосфатирования при сохранении высокого качества фосфатных покрытий. Путем подбора компонентов раствора, в частности, ускорителей, возможно, добиться протекания процесса осаждения слоев при температурах близких к комнатной с минимальным временем осаждения [67 - 70].

Так, в работе [67] в раствор фосфатирования вводили 0,35 г/л метанитробензолсульфонат натрия (м-НБС), что позволило снизить температуру проведения процесса фосфатирования до 25 - 30 °С, а время осаждения

фосфатных слоев сократить до 13 - 17 мин, при этом качество покрытия было удовлетворительным, без осыпания частиц и ржавчины, и обладало хорошей коррозионной стойкостью.

Использование в качестве ускорителей гидроксиламина и сульфат гидроксиламина привело к заметному уменьшению размеров кристаллов фосфатов от 100 мкм до 50 мкм и сокращению времени процесса фосфатирования, а также снижению температуры процесса фосфатирования до 30 °С [68, 70]. Авторы [68] полагают, что сульфат гидроксиламина в будущем заменит традиционные нитриты в качестве ускорителя низкотемпературного фосфатирования, в связи с его меньшей токсичностью, возможностью проведения процесса фосфатирования с более высокой скоростью и получения более качественных фосфатных покрытий. Введение гидроксиламина в рабочий раствор фосфатирования в качестве ускорителя приводит к деполяризации сопряженной катодной реакции процесса фосфатирования, и увеличению скорости растворения металла (тока растворения i) основы до $i = 10 \text{ мА/см}^2$ (для сравнения, с нитритным ускорителем этот показатель составил $i = 3,9 \text{ мА/см}^2$). Совместное использование гидроксиламина, щавелевой кислоты и соединений меди позволяет существенно повысить защитную способность противокоррозионных фосфатных покрытий [69].

В работе [71] был исследован механизм фосфатирования стали при комнатной температуре из раствора следующего состава: 1,5 г/л ZnO , 15 мл/л H_3PO_4 , 1 г/л карбамидный комплекс меди и 1 мл/л сополимер малеиновой и акриловой кислоты. По данным рентгенофазового анализа, фосфатные покрытия осажденные из раствора состояли из двух кристаллических фаз гопейта ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и фосфофиллита ($\text{Fe}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) приблизительно в равных соотношениях. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) установлено наличие в спектрах пиков, которые соответствовали O, P, Fe, Zn, в то время как пики элементов Cu, S, C, N отсутствовали. Авторы предположили, что медь, входящая в карбамидный комплекс, и сополимер органических кислот в процессе формирования фосфатных покрытий участия не

принимали. На основании полученных данных был предложен механизм процесса фосфатирования в исследуемом растворе, согласно которому карбамидный комплекс меди оказывает влияние на перенапряжение водорода. Сополимер карбоксильных кислот играет роль изолирующей пленки, которая препятствует диффузии ионов Fe^{2+} , стравленных с поверхности металла вглубь раствора, что способствует постепенному накоплению ионов железа у металлической поверхности и дальнейшей совместной кристаллизации с Zn^{2+} и PO_4^{3-} .

Одним из направлений в области совершенствования технологии процессов фосфатирования является модификация никельсодержащих растворов различными солями металлов: Ca, Mg, Nb, Mn, Cr, Co [72 - 88]. В результате покрытия приобретают дополнительные свойства, а именно повышенную коррозионную стойкость, улучшенный внешний вид и т.д. Так добавление кальция, наряду с никелем, в раствор цинкового фосфатирования изменило фазовый состав и морфологию фосфатных покрытий, полученных при комнатной температуре. Значительно уменьшило размер зерен кристаллов и увеличило коррозионную стойкость покрытий, о чем свидетельствуют результаты, полученные в камере солевого тумана [72, 73].

Описаны [74, 75] и продолжают публиковаться результаты по использованию в качестве ускоряющих добавок соединений магния. Цареем А. и его коллегами [74] предложен раствор для низкотемпературного процесса фосфатирования (45 °С) следующего состава: 18,4 ммоль оксида цинка (ZnO), 235 ммоль нитрата натрия, 220 ммоль фосфорной кислоты и 0-117 ммоль нитрата магния. Полагают, что наличие ионов магния (Mg^{2+}) в растворе фосфатирования способствует уменьшению размера кристаллов и увеличению плотности их образования на единицу площади металлической подложки. Увеличение концентрации ионов магния в растворе повышает защитную способность покрытия за счет снижения его пористости [78].

В работе [79] авторы заменили ионы никеля ионами ниобия в цинк-фосфатных растворах. В результате произошло увеличение массы и уменьшение времени формирования осаждаемого фосфатного слоя. Исследования покрытий

методом рентгеновской дифракции показали, что фосфатный слой состоял из гопеита ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) и фосфофиллита ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). На микрофотографиях, полученных методом рентгеновской электронной спектроскопии, в случае фосфатных покрытий с использованием ионов никеля наблюдались игольчатые кристаллы, а с ионами ниобия – кристаллы большего размера и зернистого вида. Было установлено, что слои, нанесенные из растворов с ионами ниобия, обладают лучшей защитной способностью. Авторы утверждают, что использование соединений ниобия вместо соединений никеля в растворах фосфатирования более выгодно и с экономической точки зрения за счет снижения температуры процесса фосфатирования до 25 ± 2 °C [79, 80].

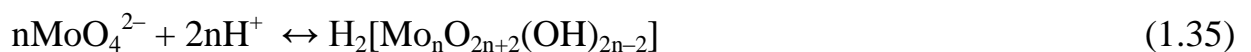
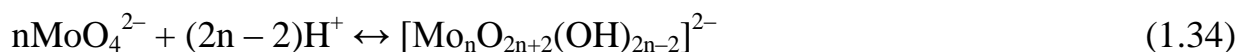
В работах [81 - 86] авторами исследовалось влияние ионов марганца (Mn^{2+}) на состав и свойства осаждающихся фосфатных покрытий. В [81] в качестве образцов подложки для нанесения покрытий использовались пластины из стали. Процесс фосфатирования проводился при 25 °C в интервале pH = 2,7 - 3,1 в растворе следующего состава: 11,3 мл/л 85 % мас. H_3PO_4 , 5 г/л ZnO, 1 г/л $NaNO_2$, концентрация $MnNO_3$ изменялась в интервале 3 - 8 г/л. Установлено, что добавление Mn^{2+} вызывает улучшение антикоррозионных свойств фосфатного покрытия. Повышение эффективности ингибирования коррозии фосфатного покрытия было наиболее значительным при введении в раствор 7 г/л ионов Mn^{2+} . Результаты рентгенофазового анализа свидетельствует о присутствии в составе покрытия фаз гопеита, фосфофиллита и фосфатов марганца ($Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Авторы выдвинули предположение, что добавление ионов Mn^{2+} в состав ванны фосфатирования приводит к возникновению конкуренции между катионами Mn^{2+} и Zn^{2+} при кристаллизации и способствует образованию смешанных фосфатных солей, покрытие становится менее пористым и более компактным, а его адгезионные свойства возрастают.

В патенте [87] представлен состав «холодного» фосфатирования металлических поверхностей для подготовки деталей к окрашиванию: фосфорная кислота ($\rho = 1,7$ г/см³; 210 - 240 г/л), оксид цинка (45 - 60 г/л), нитрат натрия (8 - 12 г/л) и добавка триоксида хрома (1,2 - 2,4 г/л). Заявленный состав, работающий

по принципу преобразователя ржавчины, эффективно обрабатывал слои окалины свыше 70 мкм. Фосфатный слой содержал в своем составе соединения шестивалентного хрома и обладал высокой защитной способностью [87].

Ускорение процесса формирования пленки при комнатной температуре может осуществляться с помощью соединений, которые, собственно, не являются окислителями. К ним относятся, прежде всего, молибдаты [89 - 98]. В растворы фосфатирования для снижения высоких рабочих температур, наряду с соединениями марганца, часто добавляют соли молибдена [91]. Авторами был предложен раствор содержащий: H_3PO_4 , ZnO , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – позволяющий осаждать фосфатные покрытия в интервале температур от 5 °С до 40 °С без обезжиривания поверхности. Наилучшие результаты защитной способности покрытий, полученные по методу Г.В.Акимова, составляли 50 секунд в диапазоне значений $\text{pH} = 2,6 - 3,3$ и времени проведения процесса 7 - 10 мин. При этом после нанесения на осажденные фосфатные слои лакокрасочных материалов результаты теста на адгезию покрытия соответствовали первому классу.

В растворы фосфатирования, как правило, соли молибдена вводятся в небольших количествах. Известно, что главными факторами, определяющими ионное состояние шестивалентного иона молибдена в водных растворах, являются концентрация его ионов и pH раствора [99 - 101]. В кислой среде происходит образование продуктов протонирования и диссоциации молибденовой кислоты H_2MoO_4 ($\text{MoO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) [102], при этом в водных растворах соединения молибдена (VI) существуют в виде различных оксоанионов полимолибденовых кислот, образование которых протекает по схемам [103]:



Таким образом при $\text{pH} 3,5-6,5$ происходит образование иона гептамолибдата:



а в более кислых растворах при $pH < 2$ может образовываться октамолибдат – ион $Mo_8O_{26}^{4-}$, который находится в равновесии с гепта – формой. В растворах фосфатирования введение солей молибдена приводит к ускорению протекания всего процесса, за счет воздействия на медленную стадию образования водорода молибдат-анионов и их сильного протонирования, которое препятствует выделению газообразного продукта (водорода). Это приводит к осаждению качественных фосфатных покрытий с большими удельными массами. Так, например, использование в качестве добавки молибдата натрия при получении фосфатного покрытия для сталей (толщина покрытия 18 мкм) позволило авторам [90] использовать его в качестве толстого смазочного покрытия, обладающего удовлетворительной коррозионной стойкостью. А в работе [89] с целью исключения из составов растворов солей никеля и нитритов, а также снижения температур процессов до комнатного интервала 20 - 30 °С, авторами был предложен раствор состава: 20 г/л окиси цинка, 34 мл/л фосфорной кислоты, 22 г/л первичного кислого фосфата цинка, 0,45 г/л лимонной кислоты, 0,19 г/л фтористого натрия, 0,21 г/л молибденовокислого натрия, 0,35 г/л 3-нитробензолсульфоната натрия (лудигол), 0,17 г/л хлорноватокислого натрия. По внешнему виду полученные из этого раствора покрытия были однородными, с мелкокристаллическими компактно упакованными зернами, без дефектов, таких как ржавчина и механическое осыпание частиц. Масса покрытий составляла в среднем порядка 1,2 г/м², а защитная способность по Акимову превышала 50 секунд. Установлено, что для получения технически функциональных фосфатных покрытий при температурах 23 - 30 °С процесс необходимо вести при значениях $pH = 2,5 - 3,5$ в течении 15 ± 2 мин.

1.3 Последующая обработка фосфатного покрытия

Как отмечалось выше, в фосфатных пленках имеется большое количество микроскопических пор, общая площадь которых составляет порядка 1% от всей площади покрытия. По этой причине большое внимание уделяется способам дополнительной последующей обработки фосфатных покрытий для повышения

их защитных характеристик. Известно, что окрашивание или лакирование фосфатных покрытий увеличивает их коррозионную стойкость в несколько десятков раз (20 - 50 раз) по сравнению с промасливанием. При этом пропитка фосфатных покрытий растительными маслами более эффективна, чем минеральными [2].

На практике пассивирование адгезионных фосфатных покрытий часто проводят при температурах 20 - 75 °С в растворе: 0,25 г/л CrO_3 ; 0,25 г/л H_3PO_4 , $\text{pH} = 3,5 - 6$ [2]. При этом считается, что влияние растворов хромовой кислоты на существенное изменение защитной способности фосфатного покрытия объясняется заполнением в нём сквозных пор хроматными соединениями, вследствие чего происходит существенное уменьшение его пористости с 1,5 % до 0,001 %, а в порах образуется железохромовая шпинель ($\text{Fe}[(\text{FeCr})_2\text{O}_4]$). Так, например в [104 - 106], было установлено, что пассивирующая хроматная промывка способствует увеличению защитной способности в 2,5 раза порошкового лакокрасочного покрытия, нанесенного на адгезионные аморфные фосфатные слои. Кроме того обработка хромовой кислотой позволяет избавиться от кристаллов фосфатов на микровыступах, а также предать фосфатным покрытиям слабокислую среду, благоприятную для нанесения большинства лакокрасочных покрытий. Как правило, растворы пассивации хромовой кислоты имеют малые концентрации 0,0125 - 0,05 %, а её избыточное содержание приводит к вздутию, плохой адгезии и ухудшению декоративных свойств лакокрасочных материалов.

Также на практике используется смесь хромовой и фосфорной кислот [107]. Кислые растворы хромовой кислоты имеют значение $\text{pH} = 2 - 2,5$, содержание свободной кислоты варьируется в пределах от 0,2 до 0,8 точек, общее содержание кислоты – не выше 5 точек. Величины кислотностей выражаются в точках, значениям которых соответствует объем 0,1 н раствора NaOH (мл), пошедший на титрование 10 мл пробы раствора фосфатирования.

Исследованиям влияния хроматов на увеличение защитной способности фосфатных покрытий и улучшение адгезионной прочности лакокрасочных

покрытий были посвящены многие работы [67, 106 - 112]. Так, например, в [108] Венз и Клаус установили, что промывка хромовой кислотой фосфатных покрытий на завершающей стадии перед окрашиванием позволяет полностью удалить соединения кальция, попавшие на покрытия при их промывке водопроводной водой. А в [109] Маэда и Ямамото с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии установили, что в процессе промывки водными растворами хромовой кислоты в фосфатном покрытии образуется соединение $\text{CrCOOH}\cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$, которое способствует увеличению адгезии лакокрасочных материалов, за счет образования с ними водородных связей.

Несмотря на положительный эффект от промывки фосфатных покрытий хромовой кислотой, использование хроматов для пассивации покрытий в промышленности несет ряд серьезных экологических проблем связанных с утилизацией и очисткой промывных и сточных вод от высокотоксичных соединений Cr(VI).

Кроме экологического аспекта при нанесении хроматных плёнок, имеется еще один существенный недостаток, не позволяющий применять хроматы для пассивации деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах – сильное падение защитных характеристик хроматных плёнок при их нагревании свыше $100\text{ }^\circ\text{C}$. При этом после «термошока» (свыше $100\text{ }^\circ\text{C}$) у хроматных плёнок пропадает способность к «самозалечиванию» [112]. В настоящее время существует несколько альтернатив пассивации фосфатных покрытий в растворах хромовой кислоты. Одним из таких способов является пассивация в кислых водных растворах хрома (III). В этих растворах вместо хроматных (Cr VI), образуются хромитные пленки, состоящие из труднорастворимых соединений хрома (III). Однако у этого способа пассивации по сравнению с хроматными плёнками имеется существенный недостаток – отсутствие явления «самозалечивания». Поэтому на цинковых покрытиях с пленками, полученными из раствора, содержащего трехвалентный хром, гораздо быстрее проявляется коррозия цинка («белая» коррозия). Следует отметить, что с экологической точки зрения эти составы являются также токсичными [112].

Для исключения нежелательных эффектов в виде «белой» коррозии цинка, а также учитывая экологический фактор (токсичность соединений трёхвалентного хрома) в работе [112] авторы рассмотрели возможность замены процесса хроматирования на пропитку фосфатных слоев специальными композициями на основе полистирольных соединений. Погружение фосфатированной поверхности в раствор полимерной композиции приводит к заполнению пор фосфатного покрытия и образованию поверхностной пленки. Последующая горячая сушка инициировала процесс полимеризации, и происходила сшивка линейных молекул полимера с образованием пространственных структур, химически связанных с основой. Было установлено, что защитная способность пропитанных полимерной композицией ЦКН-26 фосфатированных оцинкованных образцов зависит от продолжительности пропитки. Пропитку проводили не дольше 1 мин, поскольку в противном случае происходило снижение защитной способности покрытий, связанное, по-видимому, с некоторым подтравливанием фосфатной пленки в щелочном ($\text{pH} = 9 - 10$) растворе полимера. Пропитку в полимерной композиции ПВД 1 проводили в течение 1 мин для поглощения количества полимерной композиции, обеспечивающего высокую защитную способность. По мнению авторов [112], пропитанные исследуемым ингибитором ЦКН-26 фосфатные покрытия могут быть альтернативой хроматным и хромитным покрытиям на цинке в тех случаях, когда изделия могут в ходе эксплуатации подвергаться термошоку

Для уменьшения пористости пленок и уплотнению фосфатного слоя была предложена технология фосфатирования изделий в растворах, содержащих гидролизующиеся соли алюминия [113]. Выделяющийся при этом нерастворимый $\text{Al}(\text{OH})_3$ заполняет поры пленки и при последующей горячей сушке переходит в Al_2O_3 , чем и обеспечивает выполнение поставленных задач.

Известны пассивирующие растворы на основе танина, экстракта дубовой коры и бензоата натрия [114], либо на основе смеси морфолина и бензотиазолилтиосукциновой кислоты [115]. Их действие обусловлено способностью указанных веществ образовывать прочные комплексные связи с

железом в порах фосфатного покрытия, благодаря чему достигается значительный пассивирующий эффект.

В работе [116] авторы предложили для постобработки фосфатного покрытия поверхности металла разбавленный раствор поли-4-винилфенола или продукта реакции альдегидов или кетонов и поли-4-винилфенола. Результатом такой обработки стали повышенные характеристики коррозионной стойкости и показатели сцепления с краской.

Для повышения коррозионной стойкости фосфатных покрытий в их последующей обработке в работе [117] авторы использовали растворы силиката натрия (жидкого стекла). Исследуя защитную способность отдельно фосфатного и отдельно силикатного слоя, авторы отметили, что она значительно возрастает при пропитке фосфатного слоя силикатом натрия на этапе последующей обработки фосфатного слоя, т.е. при их совместном использовании наблюдается синергетический эффект. Защитные свойства сравнимы со свойствами, обеспечиваемыми хроматной пассивацией [117, 118].

По результатам исследований, проведенных в работе [119] был создан раствор мультифункционального кристаллического фосфатирования, который позволяет проводить одновременно несколько процессов обработки стальных поверхностей: обезжиривание, удаление ржавчины, фосфатирование и пассивирование осаждающихся фосфатных слоев. В составе раствора присутствовали: фосфорная кислота, окись цинка, пленкообразующая присадка на основе солей алюминия, анионные и неионогенные поверхностно активные вещества, окислительный ускоритель - молибденовокислый аммоний. В ходе исследований на образцах стали осаждались фосфатные слои толщиной порядка 5 мкм. В результате коррозионных испытаний методом погружения в 3 % раствор NaCl в течение 1 часа при температуре 20 ± 2 °C и последующей сушке, первые признаки коррозии на фосфатированных стальных образцах наблюдались только после 13 часов. При испытаниях в камере влажности в неагрессивной среде с влажностью порядка 70 % фосфатные слои выдержали 60 дней до появления

признаков коррозии, а измеренная капельным методом их защитная способность превышала 3 мин.

Как было отмечено выше, наряду с защитными характеристиками фосфатного покрытия, актуальным является его экологичность. В последнее время появился ряд работ [120, 121], в которых исследованы экологически чистые растворы пассивации взамен традиционных растворов хроматирования. В работе [120] предложен состав раствора пассивации, в который входит $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ как основная соль, KMnO_4 в качестве окислителя и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ как ускоритель, процесс вели при комнатной температуре, что также является немаловажным фактором. По данным авторов, коррозионная стойкость фосфатного покрытия в камере соляного тумана составила 168 часов.

Использование солей церия в составе раствора пассивации: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – 3 г/л; H_2O_2 – 0,3 г/л; H_3BO_3 – 0,02 г/л при $\text{pH} = 4,0$ и $25 - 30$ °C рассмотрено авторами работе [121]. Время процесса пассивации – 12 минут. Далее следовала промывка в дистиллированной воде и сушка. Исследования образцов после коррозионных испытаний, проведенные с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, а также поверхностных методов анализа (СЭМ), показали, что коррозионная стойкость фосфатных покрытий после пропитки данным составом заметно увеличивалась.

1.4 Выводы из литературного обзора

Таким образом, на основании анализа литературных данных можно заключить следующее:

- использование соединений никеля в растворах кристаллического фосфатирования не позволяет осаждать удовлетворяющие техническим требованиям фосфатные слои при температурах близким к комнатным ($30 - 35$ °C);

- 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;

- актуальна разработка растворов низкотемпературного кристаллического фосфатирования в связи с ужесточением в последние годы экономических требований к технологиям нанесения покрытий.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление растворов фосфатирования

Фосфатирующие растворы и концентраты готовили из реактивов квалификации не ниже "ч". Добавление к водным растворам ортофосфорной кислоты и азотной кислоты сухих компонентов (окись цинка, никель азотнокислый, дигидрокарбонат натрия и т.д.) и веществ в виде растворов определенной концентрации (церий сернокислый), проводилось при постоянном перемешивании. Кислотности растворов корректировались до необходимых значений раствором 5 н NaOH.

Равновесные значения общей и свободной кислотностей при рабочей температуре процесса (20 - 70 °С) определялись путем добавления раствора 1 н NaOH в раствор фосфатирования до появления опалесценции, и последующим титрованием раствора фосфатирования при комнатной температуре (20 - 22 °С) 0,1 н раствором NaOH до изменения окраски соответствующих индикаторов (фенолфталеина, метилоранжа).

2.2 Аналитический контроль состава растворов фосфатирования

2.2.1 Определение содержания фосфатов

Содержание фосфат-ионов (в пересчете на P_2O_5) определяли фотометрически путём измерения оптической плотности растворов с построением градуировочного графика на приборе СФ-2000 при длине волны 440 - 450 нм в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 10 мм.

При проведении анализа готовилась серия водных растворов сравнения однозамещённого фосфорнокислого калия (в пересчете на P_2O_5) с последующим добавлением в каждый раствор молибденово-ванадиевого реактива (смесь растворов солей аммония ванадиевокислого и аммония молибденовокислого), а измерения величин оптических плотностей для построения градуировочного графика проводились через 20 - 30 минут после смешения.

Содержание (С) фосфат-ионов в растворе в пересчёте на P_2O_5 (г/л) определялось по формуле:

$$C(P_2O_5) = M \cdot V_2 / (V_1 \cdot V_3) \quad (2.1)$$

где: М – масса P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг; V_1 – объём пробы фосфатирующего раствора, мл; V_2 – объём, в котором разведена отобранная проба, мл; V_3 – объём аликвотной части анализируемого раствора, мл [122, 123].

2.2.2 Определение содержания нитратов

Содержание нитратов в растворе фосфатирования определялось путём титрования отобранной пробы раствором марганцовокислого калия, в присутствии серной кислоты. Для этого отобранная проба (аликвота) охлаждённого и отфильтрованного раствора фосфатирования (10 мл) помещалась в мерную колбу (100 мл), после чего объём колбы доводился дистиллированной водой до 100 мл. Содержимое колбы тщательно перемешивалось. Для проведения анализа в коническую колбу (1000 мл) отбиралось 25 мл разбавленного раствора. Затем в пробу по каплям добавлялось 25 мл 0,5 н раствора железа сернокислого 7-водного и 20 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл). Полученный раствор кипятился до изменения своей окраски с тёмно-бурой на светло-жёлтую. После чего, горячий раствор разбавлялся 500 мл холодной дистиллированной воды и титровался 0,25 н. раствором марганцовокислого калия при постоянном перемешивании до появления устойчивой розовой окраски. Для сравнения параллельно проводился анализ холостой пробы, содержащий все указанные реактивы, кроме аликвоты из раствора фосфатирования.

Содержание (С) нитратов в растворе (г/л) определялось по формуле:

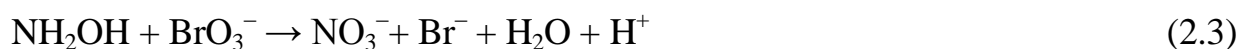
$$C(NO_3^-) = 0,005166 \cdot (V_5 - V_4) \cdot V_2 \cdot 1000 / (V_1 \cdot V_3) \quad (2.2)$$

где: 0,005166 – титр 0,25 н раствора марганцовокислого калия в пересчёте на ион NO_3^- , г; V_1 – объём пробы фосфатирующего раствора, мл; V_2 – объём, в котором разведена отобранная проба, мл; V_3 – объём аликвотной части

анализируемого раствора, мл; V_4 – объём 0,25 н раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование аликвотной части, мл; V_5 – объём 0,25 н раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование холостой пробы, мл [128].

2.2.3 Определение содержания гидроксиламина

Содержание гидроксиламина определялось методом окислительно-восстановительного титрования [124], в основе которого окисление гидроксиламина до азотной кислоты в присутствии HCl под действием бромата калия:



К исследуемому раствору добавлялся раствор 0,1 н KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$) и несколько капель крахмала. Избыток бромата определялся иодометрически - добавлением раствора калия иодистого с последующим титрованием стандартным раствором тиосульфата натрия ($T = 0,01634$) в присутствии крахмала. Концентрация гидроксиламина (г/л), определялась по формуле:

$$C(\text{NH}_2\text{OH}) = \left(\frac{C(\frac{1}{1} \text{KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) \cdot K}{1000} - \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\frac{1}{1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \right) \cdot \frac{M(\frac{1}{6} \text{NH}_2\text{OH})}{V_{p-pa} \cdot 10^{-3}} \quad (2.4)$$

где: $C(\text{KBrO}_3)$ - концентрация раствора бромата калия, [0,25 н]; $f_{\text{экв}} = 1$ (для реакции $\text{BrO}_3^- + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$); $V(\text{KBrO}_3)$ – объём бромата калия, добавленного к исследуемому раствору, мл; K – поправочный коэффициент, 0,9876; $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – титр раствора тиосульфата натрия, 0,01634; $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объём тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл; $M(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная масса тиосульфата натрия ($f_{\text{экв}} = 1$), 158 г/моль; $M(1/6\text{NH}_2\text{OH})$ – молярная масса гидроксиламина ($f_{\text{экв}} = 1/6$), 5,5 г/моль; V_{p-pa} - объём раствора, мл.

2.2.4 Определение содержания ионов цинка

Содержание ионов цинка в растворе фосфатирования определялось путём титрования отобранной пробы раствором трилона Б, в присутствии аммиачной буферной смеси и индикатора хрома тёмно-синего.

Для этого отобранная проба (аликвота) охлаждённого и отфильтрованного раствора фосфатирования (10 мл) помещалась в коническую колбу вместимостью 250 мл. Затем в коническую колбу добавлялось 50 мл дистиллированной воды, 1 - 2 капли 25 % водного раствора аммиака, 10 - 15 мл аммиачной буферной смеси (рН = 10,5) и 3 - 4 капли индикатора хрома тёмно-синего. Содержимое колбы тщательно перемешивалось, после чего проводилось титрование 0,1 М раствором трилона Б до изменения окраски раствора с вишнёвой на синюю.

Количество миллилитров 0,05 М раствора трилона Б, пошедшее на титрование 10 мл пробы фосфатирующего раствора, выражает содержание ионов цинка в условных единицах, точках.

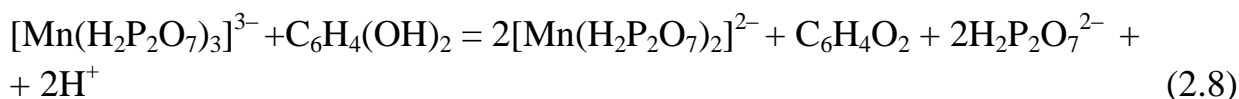
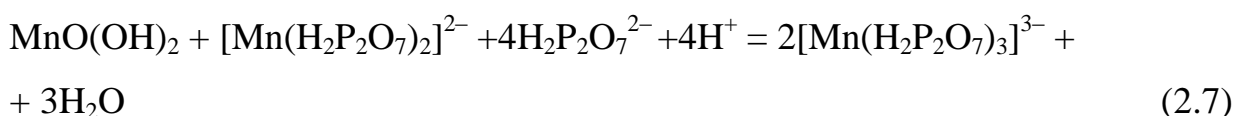
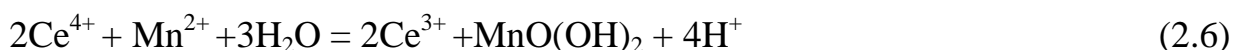
Содержание (С) ионов цинка в растворе (г/л) определяли по формуле:

$$C(\text{Zn}) = 0,00327 \cdot V_1 \cdot 1000 / V_2 \quad (2.5)$$

где: 0,00327 – количество ионов цинка, эквивалентное 1 мл 0,05 М раствора трилона Б, г; V_1 – объём 0,05 М раствора трилона Б, израсходованный на титрование пробы, мл; V_2 – объём пробы фосфатирующего раствора, мл [122, 123].

2.2.5 Определение содержания ионов церия

Метод основан на титровании пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца, образующегося в эквивалентном количестве по отношению к содержанию в пробе четырехвалентного церия, раствором гидрохинона в присутствии дифениламина [140]. Комплекс трехвалентного марганца образуется при взаимодействии солей четырехвалентного церия с сульфатом марганца, и дальнейшим восстановлением образующегося гидрата марганца ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) солями двухвалентного марганца в пирофосфатной среде:



Метод позволяет определить 30 - 200 мг церия в присутствии 730 мг $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с ошибкой 0,6 %.

К анализируемому раствору, содержащему 30 - 200 мг церия, прибавляют серную кислоту до концентрации 0,2 - 0,4 н, 20 мл раствора сульфата калия (общий объем раствора не должен превышать 40 мл), нагревают до кипения и вводят 20 мл 0,1 н раствора сульфата марганца. Раствор нагревают до просветления, отфильтровывают осадок на фильтре («синяя лента») и промывают водой. Фильтр с осадком помещают в колбу для титрования и растворяют осадок в смеси 60 мл насыщенного раствора пиррофосфата натрия, 10 мл 0,5 М раствора сульфата марганца и 40 мл 4 н серной кислоты. Красно-фиолетовый раствор титруют раствором гидрохинона до появления бледно-розовой окраски, вводят 2 капли раствора дифениламина и продолжают титровать до появления желтой окраски. При этом 1 мл 0,1 н раствора гидрохинона эквивалентен 14 мг церия.

2.2.6 Определение содержания ионов никеля

Содержание ионов никеля определялось фотометрическим путём измерения оптической плотности растворов с построением градуировочного графика на приборе СФ-2000 при длине волны 460 - 465 нм в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 10 мм.

При проведении анализа готовилась серия водных растворов сравнения стандартного раствора никеля сернокислого 7-водного с последующим добавлением в каждый раствор 10 мл 20 % раствора сегнетовой соли, 10 мл 10 % раствора аммония надсернокислого, 10 мл 1 % раствора диметилглиоксима в 5 % растворе NaOH. Полученные растворы тщательно перемешивались, а измерения величин оптических плотностей для построения градуировочного графика проводились через 15 - 20 минут после смешения. Для анализа отобранная проба (аликвота) охлаждённого и отфильтрованного раствора фосфатирования (5 мл) помещалась в мерную колбу (100 мл) и далее проводился анализ так, как при построении градуировочного графика. При этом в качестве раствора сравнения использовался раствор, содержащий все реактивы, но не содержащий ионы

никеля.

Содержание (C) ионов никеля в фосфатирующем растворе (г/л) определялось по формуле:

$$C(\text{Ni}) = M / V \quad (2.9)$$

где: M – масса никеля, найденная по градуировочному графику, мг; V – объём пробы фосфатирующего раствора, мл [122, 123].

2.2.7 Количественный анализ содержания металлов в растворах фосфатирования и фосфатных покрытиях на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой измеряет содержание большинства элементов периодической системы, однако этим методом не определяются такие элементы как H, He, C, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr, Xe [125].

Определение концентрации металлов в растворах проводилось на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSeries 2. Объектами анализа были водные растворы. Для определения химического состава фосфатных покрытий их растворяли со стальной основы в концентрированной азотной кислоте и анализировали на содержание катионов цинка, никеля, церия. Анализ проводили в разбавленной азотной кислоте (2 - 5 %). Анализируемый раствор подается в распылитель, где потоком аргона превращается в аэрозоль, который через центральный канал попадает в плазму, а в плазме под действием высоких температур (7000 - 8000 К) происходит диссоциация на атомы с последующей их ионизацией. Образовавшиеся катионы в анализаторе подвергаются фильтрации и детектированию по интенсивности потока [126].

Приборный предел обнаружения XSeries 2 (ПО) соответствует минимальной концентрации, интенсивность сигнала которой, в три раза превышает стандартное отклонение фонового сигнала (s_{ϕ}):

$$ПО = 3 \cdot s_{\phi} / S = 3s_{\phi} C / (I_c / I_{\phi}) \quad (2.10)$$

где: S - угол наклона калибровочного графика (чувствительность прибора);
 C - концентрация стандарта; I_c - интенсивность сигнала стандарта; I_{ϕ} - интенсивность сигнала фона.

2.2.8 Анализ шлама, определение содержания железа

Отфильтрованный шлам подвергался сушке в сушильном шкафу в при температуре 70 - 80 °С течении 5 часов. После чего навеска 2 г высушенного шлама, помещалась в мерную колбу (100 мл) и растворялась в 40 мл концентрированной азотной кислоты, затем объем колбы доводился дистиллированной водой до 100 мл. Содержимое колбы тщательно перемешивалось [123].

Содержание ионов железа в шламе определялось фотометрически путём измерения оптической плотности растворов с построением градуировочного графика на приборе СФ-2000 при длине волны 410 нм в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 10 мм.

Для проведения анализа в колбу на 1000 мл отбиралась и разводилась проба 5 мл раствора шлама. Отобранная из этого раствора аликвота 10 мл помещалась в колбу на 50 мл, куда затем добавлялось 5 мл 20 % сульфосалициловой кислоты, 10 мл 10 % раствора аммиака, после чего объем колбы доводился дистиллированной водой до 50 мл. Содержимое колбы тщательно перемешивалось. При проведении анализа измерялись величины оптических плотностей для построения градуировочного графика, а в качестве раствора сравнения использовался стандартный раствор железа «Армко». По полученным значениям оптических плотностей по градуировочному графику находилась масса железа в мг.

Массовую долю железа в процентах (C) вычислялась по формуле:

$$C (\text{Fe}) = (m_1 \cdot V \cdot V_1 \cdot 100) / (1000 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot m) \quad (2.11)$$

где: m – масса навески шлама, г; m_1 – масса железа, найденная по градуировочному графику, мг; V – объем, в котором разведена навеска шлама,

мл; V_1 – объем, в котором разведена аликвотная часть анализируемого раствора при первом разведении, мл; V_2 – объем аликвотной части анализируемого раствора при первом разведении, мл; V_3 – объем аликвотной части анализируемого раствора при втором разведении, мл.

2.3 Подготовка поверхности образцов и нанесение фосфатных покрытий

В качестве образцов использовались пластины холоднокатаной низкоуглеродистой стали марки 08пс [127]. Перед нанесением фосфатных покрытий пластины подвергались обезжириванию венской известью, а затем активировались в течение 1 мин в растворе промышленного активатора для фосфатирования АФ-4 (1 г/л) при постоянном перемешивании в температурном интервале 20 - 30 °С.

Процесс фосфатирования проводился в термостатируемых ваннах (1 л). Контроль температуры процесса осуществлялся постоянно при помощи контактных термометров, а необходимая температура поддерживалась за счет теплопередачи от теплоносителя (вода), при погружении ванн в водяную баню марки LOIP LB-212. Точность измерения температуры составляла ± 2 °С. Продолжительность процесса фосфатирования изменялась в зависимости от составов растворов, объектов исследований и исследуемой стадийности процесса (от 2 сек до 40 мин). После нанесения фосфатных покрытий поверхность образцов подвергалась промывке дистиллированной водой с последующей конвективной сушкой в сушильном шкафу при температуре 55 – 65 °С. Удаление фосфатных покрытий производилось в течение 1 - 2 мин в водном растворе CrO_3 (50 г/л) при температуре 70 – 80 °С [128, 129].

2.4 Гравиметрическое определение удельных масс фосфатных покрытий и стравливающегося с поверхности металла

Массы фосфатных покрытий ($m_{\text{ф}}$) и стравливающегося металла ($m_{\text{стр}}$) определялись гравиметрически [129] на аналитических весах марки CE224-C, при

этом их значения рассчитывались по формулам:

$$m_{\text{ф}} = (m_2 - m_3) / S \quad (2.12)$$

$$m_{\text{стр}} = (m_1 - m_3) / S \quad (2.13)$$

где: m_1 - масса образца перед фосфатированием, г; m_2 - масса образца после фосфатирования, г; m_3 - масса образца после удаления фосфатной плёнки, г; S - площадь поверхности образца, м^2 .

2.5 Определение защитной способности фосфатных покрытий

Ускоренная оценка защитной способности фосфатных покрытий определялась с помощью раствора Акимова ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л; NaCl 33 г/л; 0,1н HCl 13 мл/л) [130] путем нанесения его капли на исследуемую поверхность фосфатированного образца, при этом критерием оценки качества являлось время изменения окраски участка поверхности под каплей от серого до красно-коричневого цвета. Кроме того, защитная способность фосфатных покрытий, определялась по изменению потенциала поверхности образца (раздел 2.10) с покрытием при испытаниях в растворе Акимова [131].

2.6 Методы испытания адгезионных свойств покрытий

Механическая прочность сцепления покрытия с подложкой оценивалась с помощью качественных методов в соответствии с ГОСТ 9.302-88, при этом прочность считалась удовлетворительной, если при испытаниях не наблюдалось отслаивания покрытий от основы:

Метод изгиба.

Испытуемый образец с фосфатным покрытием изгибался под углом 90° в одну или обе стороны, при этом на месте излома не должно наблюдаться отслаивание покрытия от основы (образование трещин не учитывается).

Метод нанесения сетки царапин.

На поверхность покрытия наносилось глубиной до металлической основы от четырех до шести параллельных рисок а на расстоянии 1 - 3 мм друг от друга и, столько же параллельных царапин, перпендикулярных к первым. Прочность

считалась удовлетворительной, если не наблюдалось отслаивания, образующейся сетки квадратных областей на покрытии.

Также в работе прочность сцепления покрытия с подложкой (адгезия покрытия) оценивалась по стандарту ASTM D 3359-09 с применением клейкой ленты. ЛКП, нанесенные на фосфатные покрытия, с помощью поперечного резака Elcometer 107 прорезались до металлической основы, после чего на сетку из перпендикулярных друг другу прорезов приклеивалась лента шириной 25 мм. По истечению 90 секунд лента удалялась с поверхности ЛКП, а повреждения области сетки прорезов на ЛКП оценивалось в сравнении с таблицей трафаретов «Классификация результатов адгезионного теста» (таблица 3.3).

2.7 Определение пористости фосфатного покрытия

Пористость фосфатных покрытий определялась методом наложения смоченной в специальном растворе (5 г/л NaCl и 10 г/л гексацианоферрита (III)) фильтровальной бумаги (ГОСТ 9.302-88 (п.4)). По истечении 5 мин после удаления бумаги подсчитывалось количество синих точек на поверхности покрытия в каждом квадрате (1 см^2) и определялось среднее значение [130, 132].

2.8 Определение маслостойкости фосфатных покрытий

Маслостойкость фосфатных покрытий определялась по количеству поглощенного образцом масла на единицу поверхности [130], при этом взвешенный образец и погружался в веретенное масло марки И-20А на 5 мин. Повторное взвешивание образца проводилось после стекания масла через 30 мин. Маслостойкость покрытия определялась по формуле:

$$m_M = \frac{(m_{O.П} - m_O)}{S} \quad (2.14)$$

где: m_M - маслостойкость фосфатной пленки; m_O – масса образца до пропитки маслом, г; $m_{O.П}$ – масса образца после пропитки, г; S – площадь поверхности образца, м^2 .

2.9 Поляризационные измерения

Поляризационные измерения проводились при помощи потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме, при этом в качестве рабочего электрода использовался фосфатированный образец стали 08пс, а вспомогательного электродом – платина. Поляризационные измерения проводились со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с в 5 % растворе Na_2SO_4 относительно хлорсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на нормальную водородную шкалу.

2.10 Измерения бестокового потенциала

Измерения бестоковых потенциалов образцов проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на нормальную водородную шкалу при помощи потенциостата IPC-Res, при этом в качестве рабочего электрода использовался фосфатированный образец стали 08пс.

2.11 Измерения pH растворов

Измерения pH растворов проводилось при помощи комбинированного стеклянного электрода марки ЭСК-10603 на pH-метре «pH-410» с термокомпенсатором.

2.12 Коррозионные испытания

Коррозионные испытания стальных образцов проводились в соответствии с международным стандартом ИСО 9223, принятым в автомобильной промышленности, и в соответствии с ГОСТ 9.401 - 91, следующим образом: после нанесения на фосфатный слой катафорезного грунта марки PPJ белого цвета на поверхности ЛКП резцом делались крестообразные надрезы до металлической основы шириной 0,5 мм. Затем образцы помещались под углом 20° испытуемой поверхностью вверх в камеру соляного тумана марки Ascott S120Ip, где происходило непрерывное распыление раствора хлористого натрия (50 г/л) при температуре 35°C (ASTM B117). После испытаний покрытие вдоль надреза удалялось с помощью смывающей жидкости СП-7 и оценивалось

состояние металла под покрытием, а также ширина распространения коррозии от линии надреза [133].

Коррозионные испытания промасленных (веретенное масло марки И-20А) фосфатированных стальных образцов проводились в камере соляного тумана марки Ascott S120Ip, где происходило непрерывное распыление раствора хлористого натрия (50 г/л) при температуре 35 °С (ASTM B117). Критерием оценки качества покрытия являлось время до появления следов коррозии (ИСО 9227).

Кроме того, промасленные (веретенное масло марки И-20А) фосфатированные стальные образцы испытывались погружением в 5 % раствор хлористого натрия при температуре 20 - 25 °С, при этом коррозионное поражение образцов оценивалось по шкале балльности (раздел 3.4, рисунок 3.37 б), по которой балл 10 соответствовал полному отсутствию коррозии, а балл 0 - коррозии всей поверхности образца.

2.13 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры поверхностных слоёв регистрировались на спектрометре «OMICRONESCA+». Давление в камере анализатора поддерживалось не выше $8 \cdot 10^{-10}$ мбар, источником излучения служил Al-анод (энергия излучения 1486.6 эВ, и мощность 252 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ, и в некоторых случаях для увеличения разрешения 10 эВ. В случае необходимости разложения РФЭ - спектров на компоненты использовали подгонку с помощью Гауссовых кривых с некоторым вкладом Лоренца. Для исследования количественного и качественного состава фосфатных покрытий были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, S2p, Zn2p_{3/2}, Ce3d, Fe2p электронов. Толщины слоёв, формируемых на поверхности, были рассчитаны с помощью программного комплекса MultiQuant.

2.14 Рентгенофлуоресцентный анализ

Изучение химического элементного состава образцов осуществлялось методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФЛА) с помощью

энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания), установленном на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Количественная оптимизация проводилась по церию, при этом накопление спектров проводилось в диапазоне 0 - 20 кэВ, а предел обнаружения (предел детектирования) по компоненту (Ce^{58}_{140}) составлял 0,001 % ($\text{CeL}_\alpha = 4.84$ кэВ, $\text{CeL}_{\beta I} = 5.26$ кэВ).

Также в работе методом рентгенофлуоресцентного картирования проводилось сканирование микро-зондом поверхности образцов с фосфатными покрытиями для построения карты распределения элементов, входящих в химический состав покрытий. Кроме того химический состав фосфатного покрытия исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на спектрометре EDX-7000 («Shimadzu», Япония).

Метод РФЛА основан на зависимости интенсивности характеристического флуоресцентного рентгеновского излучения химического элемента от его концентрации в покрытии. При облучении пробы потоком рентгеновского излучения возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, интенсивность которого пропорциональна их концентрации в образце. Концентрация элемента (w) прямо пропорциональна интенсивности (I) и обратно пропорциональна массовому коэффициенту ослабления основы (μ_o) для данной линии [134]:

$$w = I/\mu_o \quad (2.15)$$

В работе измерялись значения интенсивности характеристического излучения элементов (Zn, Ni, Ce, Fe, P) и значение интенсивности фонового излучения стальной подложки, при этом в качестве аналитического сигнала использовалась разница этих значений. Область получения аналитического сигнала в соответствии с используемым для проведения исследований коллиматором представляла окружность диаметром 10 мм.

2.15 Растровая электронная микроскопия

Морфология фосфатированных образцов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Напряжение на ускоряющем электроде варьировали от 10 до 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий достигало $\times 2000$, при этом исследования морфологии проводились в двух режимах детектирования электронных потоков – вторичных электронов и отраженных электронов.

2.16 Конфокальная микроскопия

Морфология фосфатированных образцов изучалась с помощью конфокальной оптической микроскопии на микроскопе марки LEXT-OSL4100 (Olimpus) при кратностях увеличения $\times 430$, 1000 , 2000 .

С помощью конфокальной лазерной микроскопии изучалась кинетика образования фосфатной пленки. 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. За величину ступени (δ) принималась разница значений средних отклонений от профиля (R_z) фосфатной пленки и исходной поверхности.

2.17 Рентгеновская дифракция

Определение фазового состава и размера кристаллов проводилось с помощью дифракции рентгеновских лучей на приборе Bruker Advance на CuK_α - излучении ($\lambda = 0,154184$ нм) шагом $0,05^\circ$ (2θ), в режиме накопления импульсов 2,5 секунды на точку. Идентификация фаз проводилась с помощью картотеки JCPDS-ICDD, при этом расчет структурных параметров кристаллов, фазовый состав покрытий и построение моделей элементарных ячеек обнаруженных кристаллических фаз осуществлялся в программе «TOPAZ» (ver.2.4) [135].

2.18 Дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле

В основе данного метода анализа дисперсных систем лежит зависимость скорости осаждения частиц от их размеров в градиенте гравитационного поля. Так как в соответствии с законом Стокса скорость осаждения частиц (седиментации) пропорциональна квадрату их размера (радиусу), то для полидисперсной системы возможно установить распределение частиц по размерам, используя значения скорости седиментации и плотности частиц. Данный метод анализа используется для разбавленных гетерофазных систем (эмульсий, суспензий, порошков) с размером частиц 0,1 – 100 мкм, в которых предельно мало изменение скорости седиментации за счет столкновений частиц между собой. В работе с помощью торсионных весов исследовалась зависимость масс осажденных частиц из жидкой дисперсной системы от времени их седиментации. Перед началом измерений дисперсная система с концентрацией пробы дисперсной фазы 1 г/л тщательно перемешивалась в течение 5 минут до равномерного распределения частиц по всей высоте объема дисперсионной среды и переливалась в стеклянный цилиндр объемом 1 л. После чего в цилиндр коаксиально его оси, без касания стенок, помещалась измерительная чашечка весов. Измерения проводились в течение 60 мин. По данным зависимости массы частиц от времени седиментации для каждого измерения определялось процентное содержание частиц (m) в осадке:

$$m = (m_{\Sigma} / m_{\max}) \cdot 100 \% \quad (2.16)$$

где: m_{Σ} – масса осадка, мг; m_{\max} – максимальное значение массы осадка (отвечающее результату последнего измерения), мг.

По найденным значениям m были построены кривые седиментации (рисунок 3.32). Далее с помощью аналитического метода Н.Н. Цюрупы [143] были определены данные для построения интегральных кривых распределения частиц (рисунок 3.31).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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; K_{св} = 4,3 - 4,4; K_{общ} = 34 - 40; 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; K_{св} = 0,9 - 1,1; K_{общ} = 22 - 30; pH = 3,2 ± 0,2; ЗСА2 = 10 - 15 сек; m_{ф2} = 2 - 4 г/м²; температура процесса 55 °С; длительность процесса 3 мин.

С учетом литературных сведений [136] о благоприятном влиянии церия на свойства конверсионных покрытий, для замены иона никеля (Ni²⁺), участвующего в образовании кристаллических фосфатных слоев, в растворы фосфатирования вводился ион четырехвалентного церия (Ce⁴⁺), в виде сульфата церия.

Известно [141, 142], что в кислых водных растворах устойчивы ионы четырехвалентного церия (Ce⁴⁺), а также, что в присутствии сильных окислителей (S₂O₈²⁻; ViO₃⁻; NO₃⁻) ионы трехвалентного церия (Ce³⁺) окисляются до четырехвалентного состояния. При этом в случае растворов азотной кислоты возможно образование двойных нитратов, которые после выделения соответствуют составу – (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] [142]. Предварительными опытами было установлено, что ионы Ce³⁺ в присутствии содержащегося в фосфатирующих растворах нитрат-иона окислятся до Ce⁴⁺, поэтому церий вводили в раствор в виде соли Ce(SO₄)₂·4H₂O.

Исследовано влияние концентрации сульфата церия (IV) в растворе противокоррозионного фосфатирования на защитную способность по Акимову (ЗСА) осажденных покрытий, а также массы фосфатного слоя ($m_{\text{ф}}$) и стравившегося металла ($m_{\text{стр}}$) (рисунок 3.1). Как видно из рисунка 3.1, в диапазоне концентраций сульфата церия (IV) 0,1 - 0,26 г/л в этом растворе формируются покрытия массой 6 г/м². Установлено, что ионы четырехвалентного церия в растворе при температуре 70 °С противокоррозионного фосфатирования способствуют существенному увеличению защитной способности по Акимову (ЗСА) полученных фосфатных покрытий по сравнению с покрытиями из растворов уже существующих аналогов. ЗСА покрытий более чем в 3 раза превышает ЗСА покрытий, полученных в никельсодержащем растворе прототипа 1 (ЗСА 40 сек).

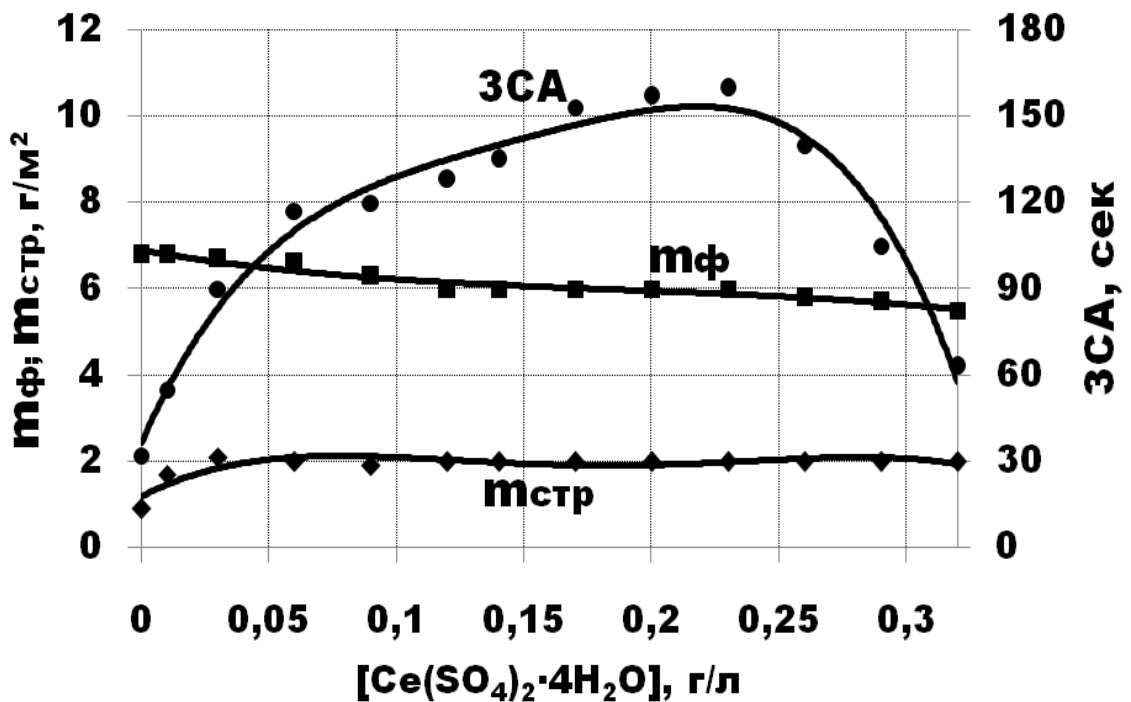


Рисунок 3.1 Зависимость масс фосфатных слоев ($m_{\text{ф}}$), стравившегося металла ($m_{\text{стр}}$) и защитной способности (ЗСА) покрытий от концентрации сульфата церия (IV) в растворе. Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0 – 0,32. pH = 2 ± 0,5. Температура процесса фосфатирования – 70 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

Как известно процессы кристаллического фосфатирования должны реализовываться в равновесных растворах, это делается с целью минимизации потерь стальной основы и сокращения времени проведения процесса [1 - 3, 7, 8, 104]. В работе все эксперименты осаждения фосфатных покрытий были проведены в равновесных растворах фосфатирования, а именно в растворах, значения рН которых близки к рН осаждения вторичных и третичных фосфатов. Для этого определялись равновесные значения свободной и общей кислотности (раздел 2.1). Величины кислотностей выражаются в точках (тч.), значениям которых соответствует объем (мл) 0,1 н раствора NaOH, пошедший на титрование 10 мл пробы раствора фосфатирования [104].

Влияние добавок ионов церия и никеля в раствор фосфатирования на зависимости равновесных свободной ($K_{св\ рав}$) и общей ($K_{об\ рав}$) кислотностей раствора от температуры представлено на рисунке 3.2. Ионы церия, как и никеля, практически не влияют на значения свободной и общей кислотности раствора.

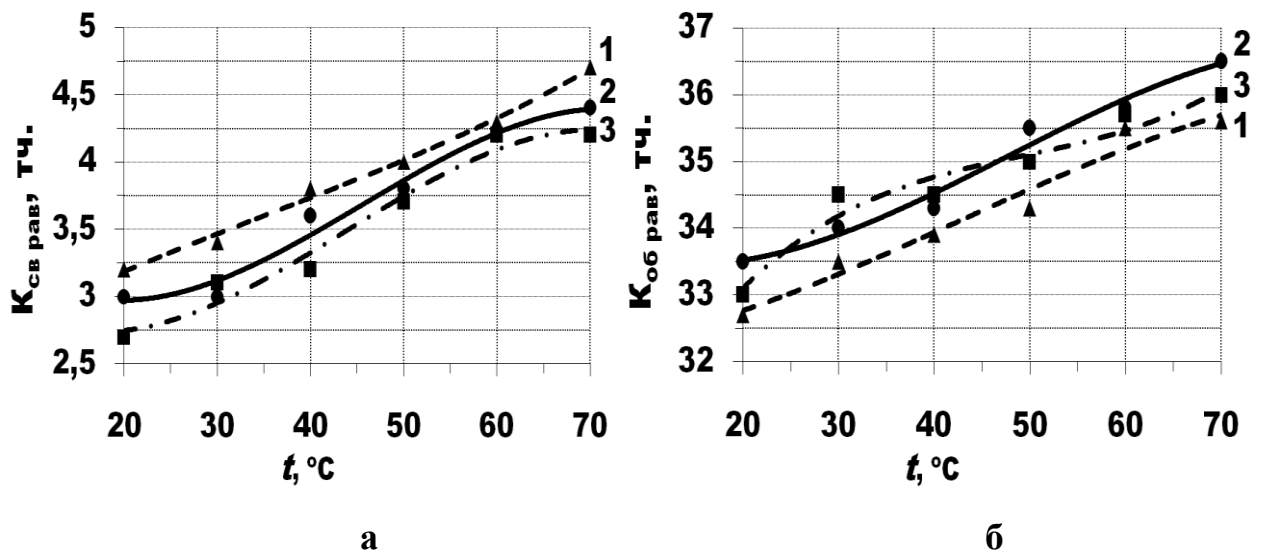


Рисунок 3.2 Зависимости равновесных свободной ($K_{св\ рав}$) (а) и общей ($K_{об\ рав}$) (б) кислотностей раствора от температуры (t). рН = $2 \pm 0,5$.

Растворы (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.

Типовая морфология покрытий, осаждающихся в присутствии сульфата церия (IV), представлена на электронных фотографиях рисунке 3.3.

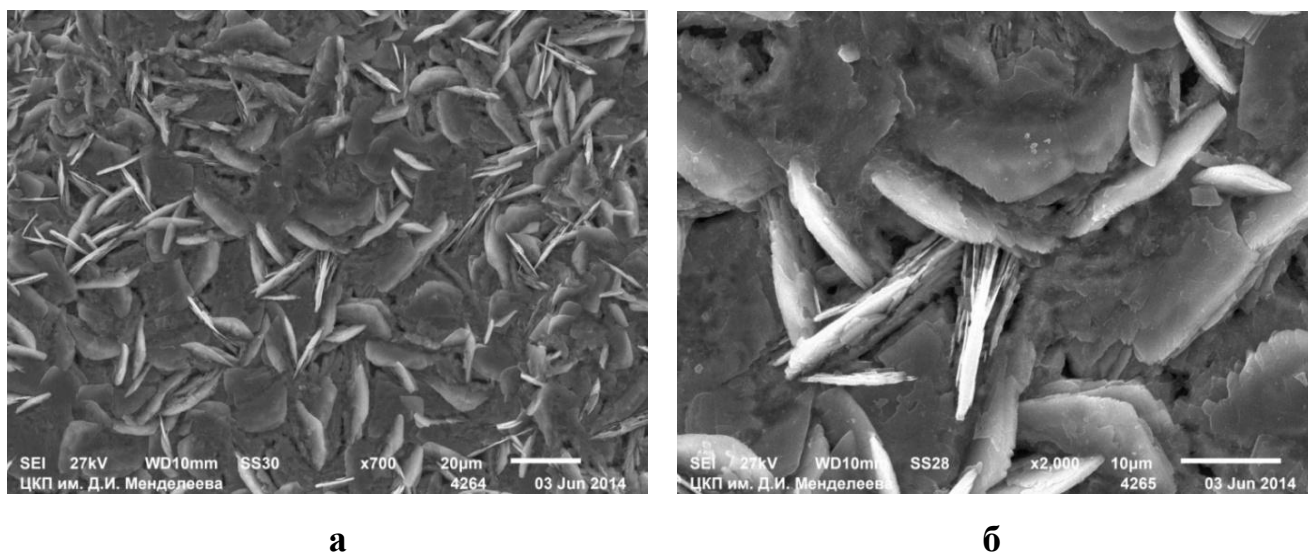


Рисунок 3.3 Электронные фотографии поверхности фосфатных покрытий из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - 0,23; при кратности увеличения: а – $\times 700$, б – $\times 2000$. Температура процесса фосфатирования – $70\text{ }^\circ\text{C}$. $pH = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

Известно [122], что в растворе адгезионного фосфатирования (на основе концентрата КФ-14), выбранного в работе в качестве прототипа 2, для нанесения удовлетворяющих технологическому регламенту фосфатных покрытий, применяется нитритный ускоритель – нитрит натрия ($NaNO_2$). Из-за токсичности и неустойчивости нитрит-ионов, их применение на производстве создает большие технологические трудности [2, 104]. Актуальным вопросом в настоящее время является замена нитритного ускорителя на более удобные в технологическом отношении, а также менее токсичные соединения [69].

Введение сульфата церия (IV) в раствор адгезионного фосфатирования повлияло на основные характеристики осаждаемых покрытий ($m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА) и позволило отказаться от использования нитрита натрия. Было 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 3.4). Масса покрытий в этом интервале концентраций равна 3,0 - 3,5 г/м², что удовлетворяет требованиям [122], предъявляемым к адгезионным фосфатным слоям. Отношение $m_{стр}/m_{ф}$ также находится в допустимом интервале 0,4 - 0,6.

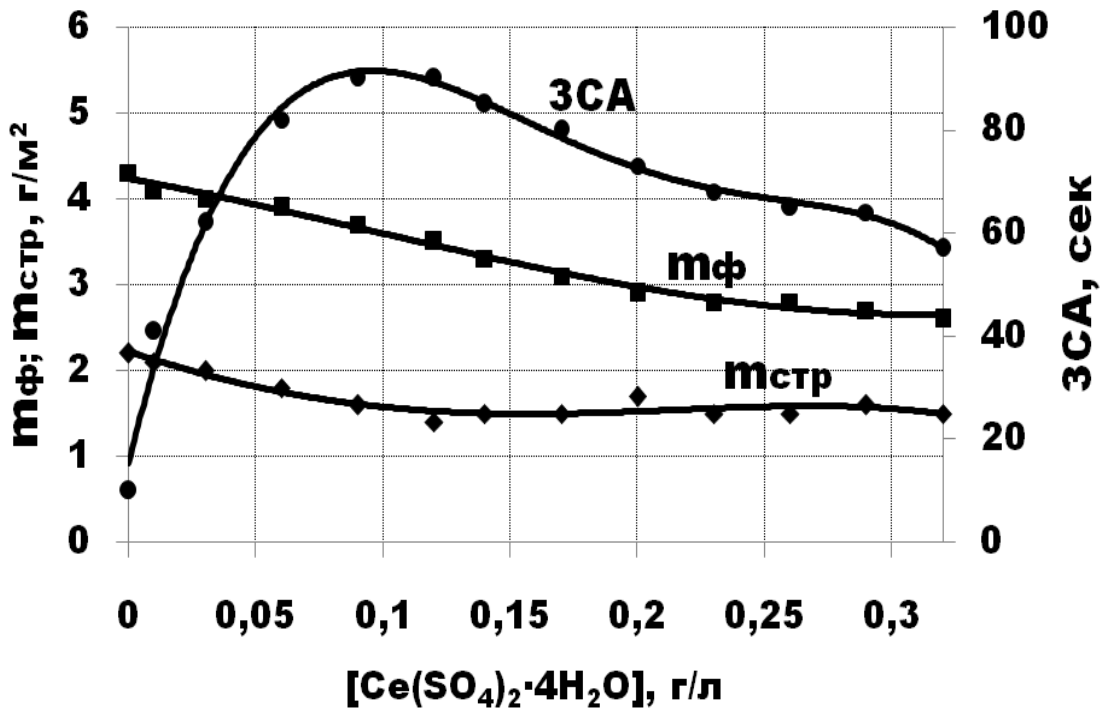
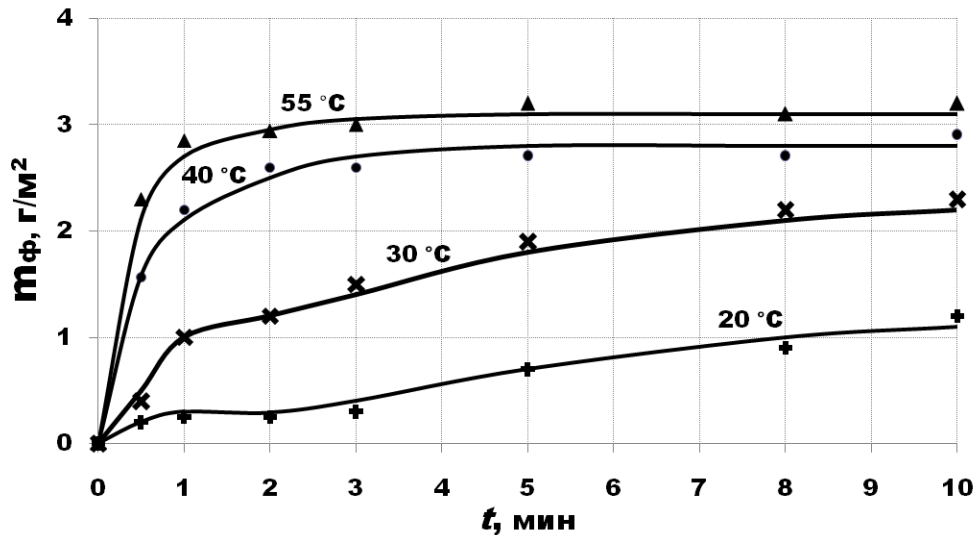
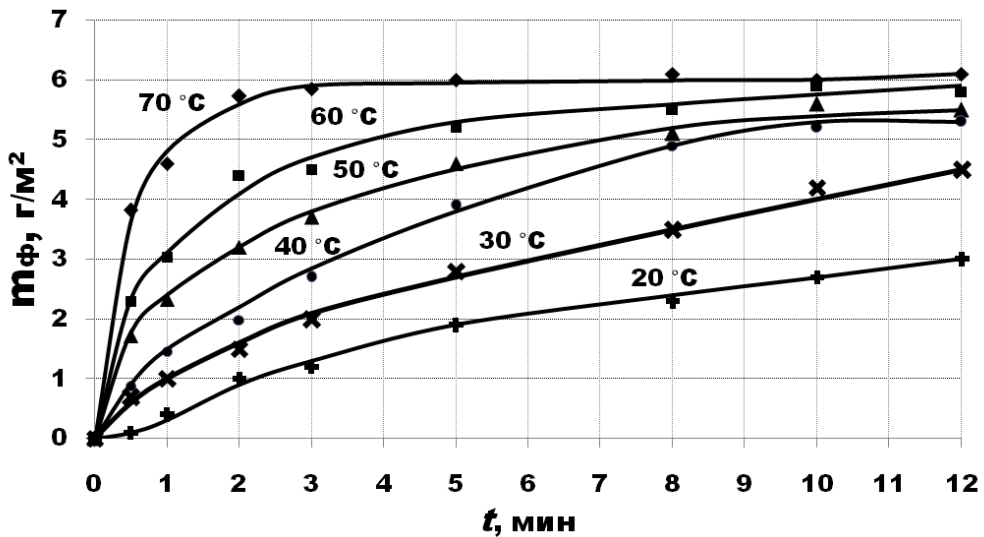


Рисунок 3.4 Зависимость масс фосфатных слоев ($m_{ф}$), стравившегося металла ($m_{стр}$) и защитной способности (ЗСА) покрытий от концентрации сульфата церия (IV) в растворе. Раствор (г/л): ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45; Na₂CO₃ - 5,92; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0 – 0,32. pH = 3,2 ± 0,2. Температура процесса фосфатирования – 55 °С. Длительность процесса фосфатирования – 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 [122,123]) завершение формирования покрытия в обоих растворах происходит только при температуре равной или выше 40 °С, о чем свидетельствует стабилизация массы слоя в течение процесса (рисунок 3.5).



а



б

Рисунок 3.5 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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,15; $\text{pH} = 3,2 \pm 0,2$. **б** – 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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; $\text{pH} = 2 \pm 0,5$.

С кинетическими кривыми коррелируют данные о зависимости бестокового потенциала образцов (E) в процессе протикоррозионного фосфатирования от температуры протекания процесса (рисунок 3.6). Известно [2], что, за счет образования в процессе фосфатирования плотной фосфатной пленки, пассивирующей поверхность стального образца, бестоковый потенциал этого

образца смещается в область более положительных значений. Наибольшее смещение потенциала в положительную область наблюдается при температурах 70 °С и 60 °С (рисунок 3.6), что косвенно может свидетельствовать о формировании более плотных фосфатных покрытий с более высокими значениями ЗСА.

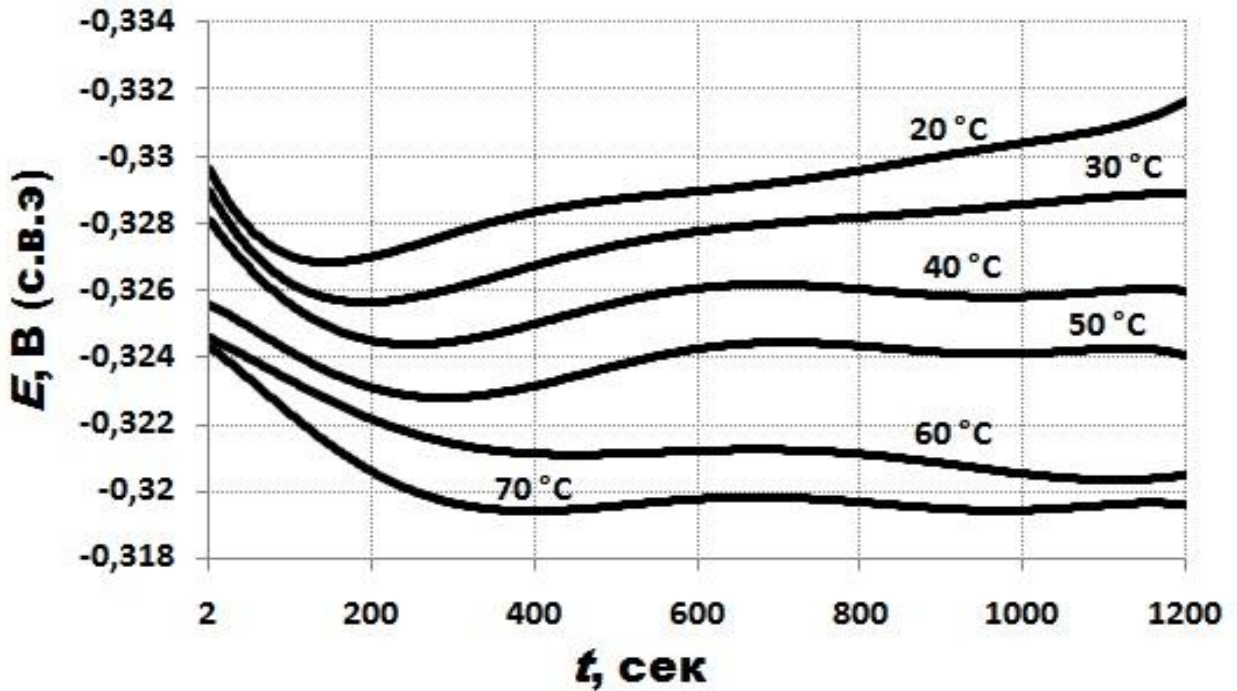


Рисунок 3.6 Зависимость изменения бестокового потенциала (E) образцов в процессе фосфатирования при различных температурах процесса (20 – 70 °С). Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; pH = 2 ± 0,5.

При температурах меньше 40 °С (рисунки 3.5 б и 3.6) 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 30 °С (рисунок 3.8 а).

Влияния ионов Ni²⁺ и Ce⁴⁺ на массу металла, стравливающегося с подложки при проведении процесса фосфатирования ($m_{стр}$), и на бестоковый потенциал (E) подложки при снижении температуры процесса изображено на рисунке 3.7.

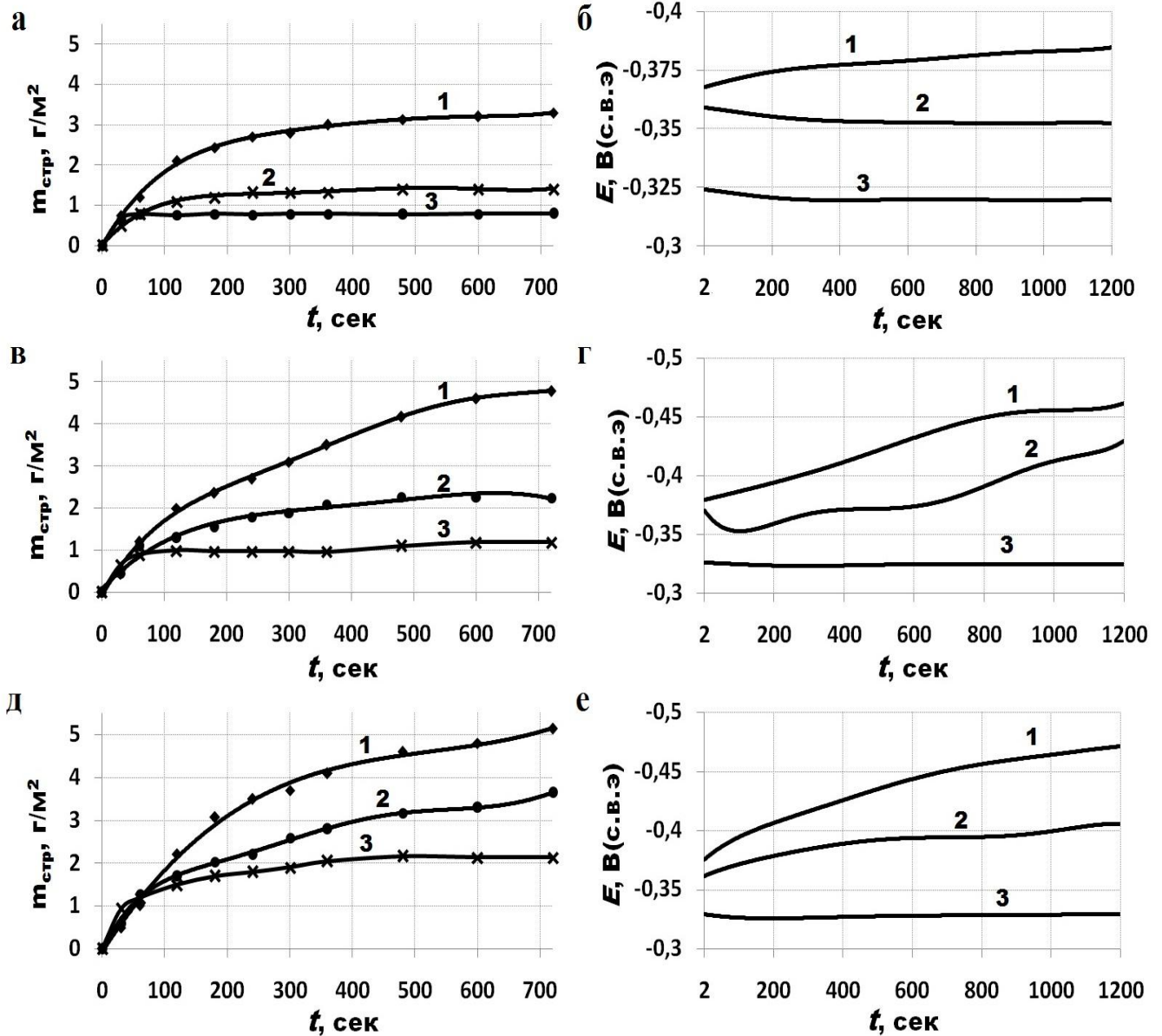


Рисунок 3.7 Зависимость массы стравившегося металла ($m_{\text{стр}}$) (а, в, д) и бестокового потенциала образцов (E) (б, г, е) от времени процесса фосфатирования. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$.

При температуре процесса фосфатирования:

а, б – 70 °С; в, г – 50 °С; д, е – 30 °С.

Кривые $m_{\text{стр}}(t)$ и $E(t)$ 1, 2, 3 соответствуют растворам (г/л):

1 – $\text{ZnO} - 9,94$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 18,98$; $\text{HNO}_3 - 7,93$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,28$;

2 – $\text{ZnO} - 9,94$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 18,98$; $\text{HNO}_3 - 7,93$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,28$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,3$;

3 – $\text{ZnO} - 9,94$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 18,98$; $\text{HNO}_3 - 7,93$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,28$; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,23$.

Как видно из рисунка 3.7, при снижении температуры с 70 °С до 30 °С раствора протикоррозионного фосфатирования, в случае введения в раствор ионов церия наблюдалась стабилизация бестокового потенциала стальной поверхности, а в случае введения ионов никеля подобное явление происходило только при 70 °С.

Влияние температуры на основные характеристики покрытий из раствора противокоррозионного фосфатирования при различных концентрациях сульфата церия (IV) проиллюстрировано на рисунке 3.8.

При снижении температур раствора до 40 °С осаждающиеся фосфатные слои обладают защитной способностью по значению не уступающей слоям, из раствора никелевого аналога нанесенным при 70 °С (ЗСА 40 сек). 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 ($m_{\text{ф min}} = 5 \text{ г/м}^2$) 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. С учётом этих результатов для дальнейших исследований за оптимальный был выбран диапазон концентраций сульфата церия (IV) 0,2 - 0,26 г/л.

Для сравнения защитной способности фосфатных слоев на стальных образцах были получены анодные поляризационные кривые в 5% растворе Na₂SO₄ (рисунок 3.9 а). Из кривых видно, что ток растворения стальной основы в области активного растворения, при потенциале $E = 0,2 \text{ В}$, зависит от температуры процесса нанесения покрытий. С понижением температуры нанесения фосфатных покрытий он возрастает.

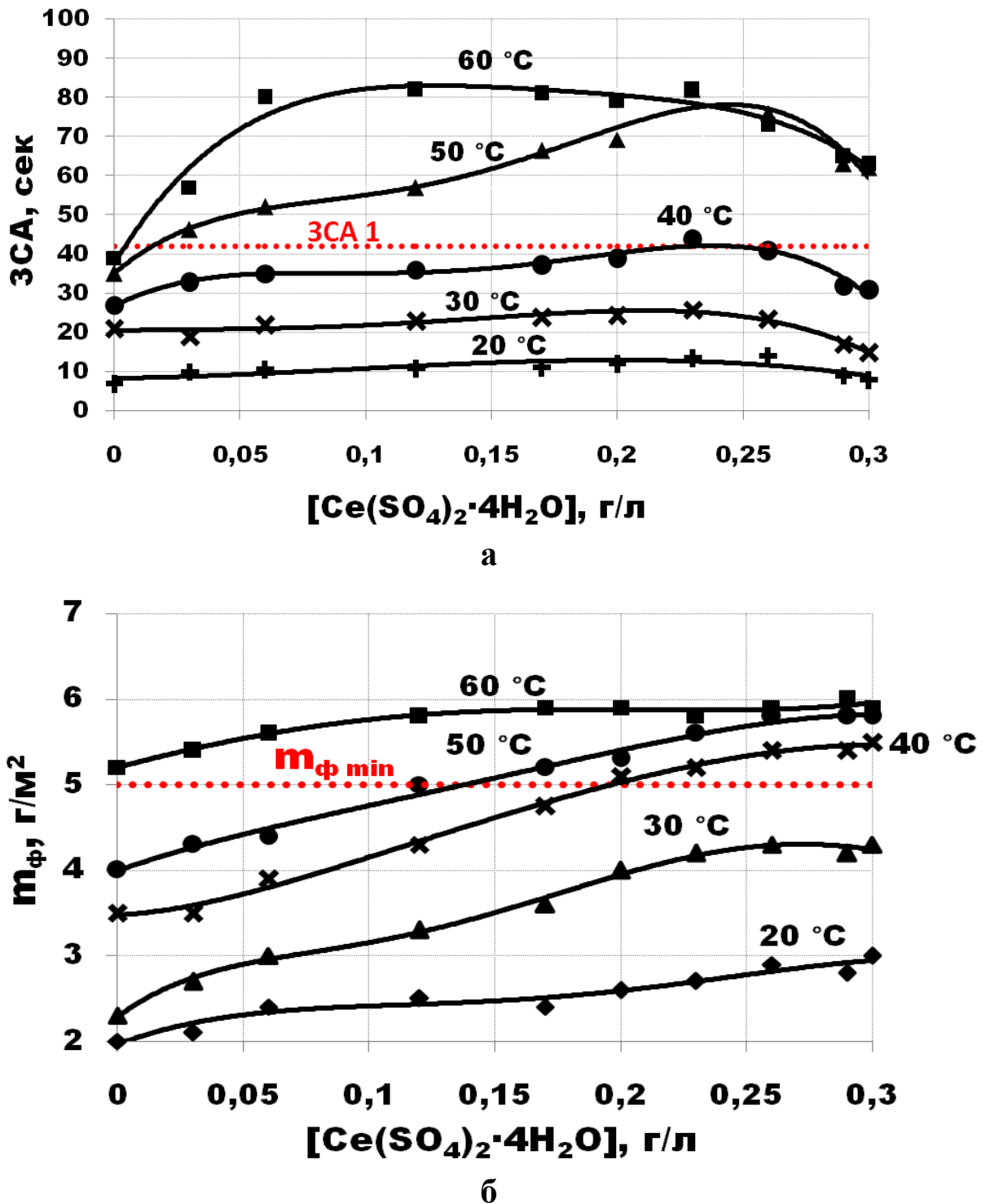


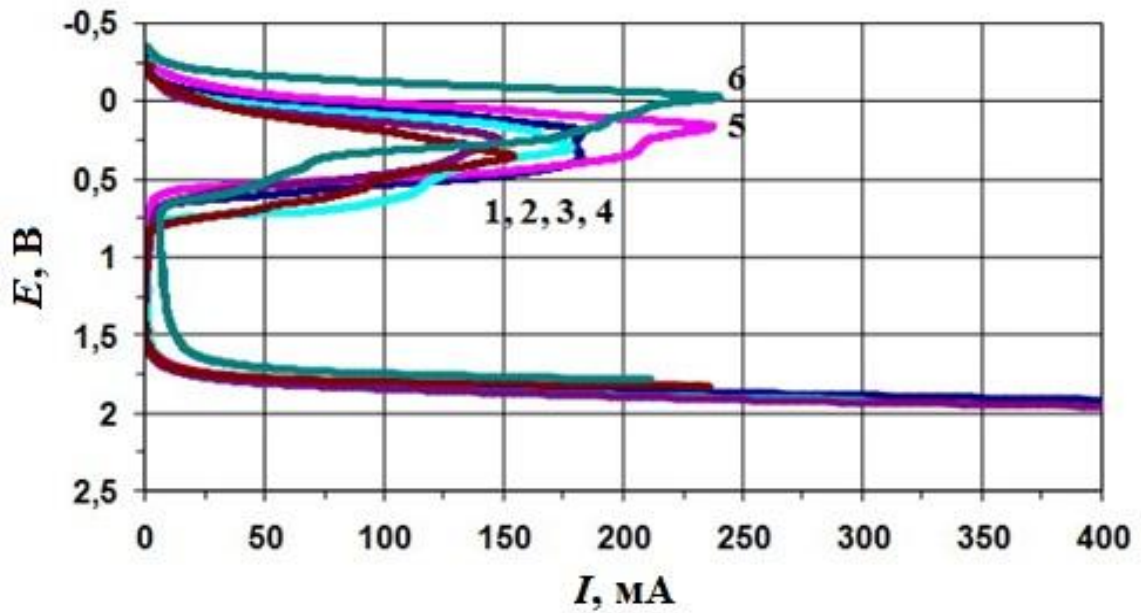
Рисунок 3.8 Зависимость защитной способности (ЗСА) покрытий (а) и масс фосфатных слоев ($m_{\text{ф}}$) (б) от концентрации сульфата церия (IV) в растворе при различных температурах (20 – 60 °C). Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28. pH = 2 ± 0,5. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин. ЗСА1 – защитная способность покрытия из раствора прототипа 1 при температуре 70 °C; $m_{\text{ф min}}$ – минимальное значение масс фосфатных слоев для противокоррозионного фосфатирования.

Данные хроноамперограммы фосфатированных образцов, снятой в 5 % растворе Na_2SO_4 при потенциале $E = 0,12 \text{ В}$, свидетельствуют о том, что ток растворения стальной основы образцов с покрытиями осажденными при 50 – 70 °С практически не зависит от температуры нанесения покрытий, о чем свидетельствуют малые наклоны кривых зависимости $I(t)$ (рисунок 3.9 б). Однако для всех исследуемых образцов ток растворения основы возрастает со временем, что, по-видимому, связано с отслаиванием фосфатных покрытий в процессе коррозии и их различной пористостью.

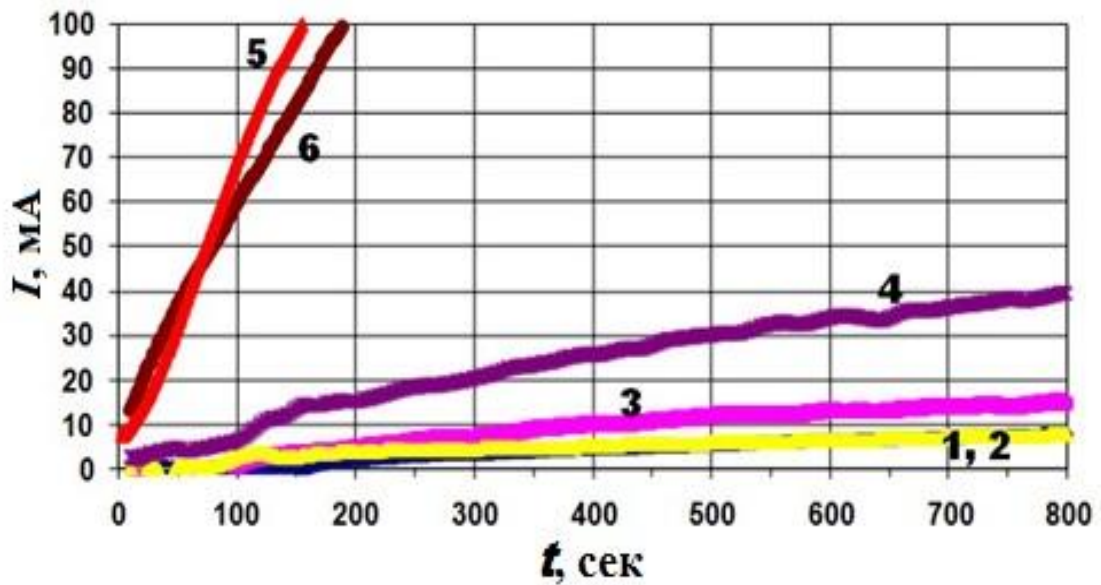
Морфология осажденных в присутствии ионов церия в растворе при температурах 60 – 20 °С фосфатных покрытий представлена на рисунке 3.10.

Известно, что при введении в раствор фосфатирования ионов никеля, происходит измельчение и уплотнение структуры осаждаемых покрытий, а более высокая ЗСА у покрытий, в этом случае обычно, наблюдается при сфероидальной или пластинчатой листообразной форме кристаллов [2, 69, 104]. При замене ионов никеля на ионы церия происходит измельчение кристаллов и уплотнение структуры, а форма кристаллов не меняется (рисунок 3.10 а - в). Как видно из микрофотографий (рисунок 3.10), снижение температуры раствора приводит к изменению формы и размеров кристаллов.

В практике фосфатирования известны случаи, когда применение комбинированных ускорителей способствовало расширению интервала рабочих температур процессов [68 - 70]. В некоторых работах [69] гидроксилламин успешно вводился в двукатионные растворы кристаллического фосфатирования, в качестве комбинированного ускорителя для дополнения нитратного. С целью улучшения характеристик образующихся фосфатных покрытий было предложено ввести дополнительный ускоритель гидроксилламин в растворы фосфатирования содержащие ионы церия (IV) при температурах ниже 40 °С.

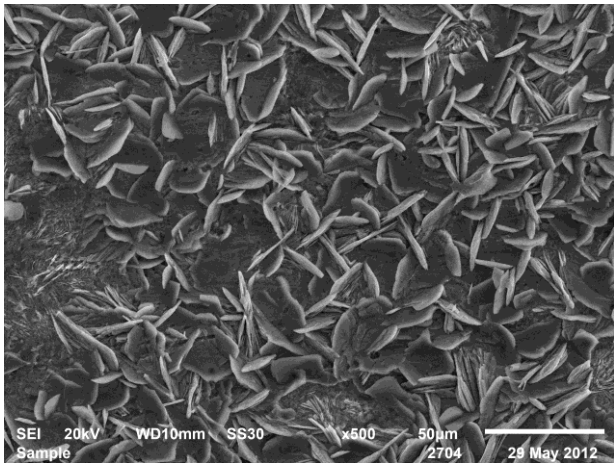


а

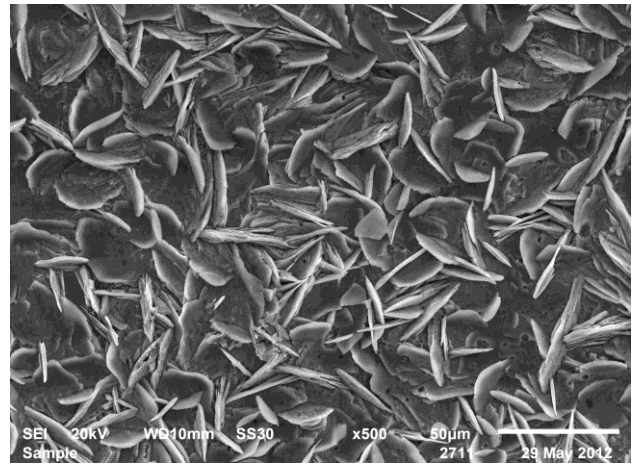


б

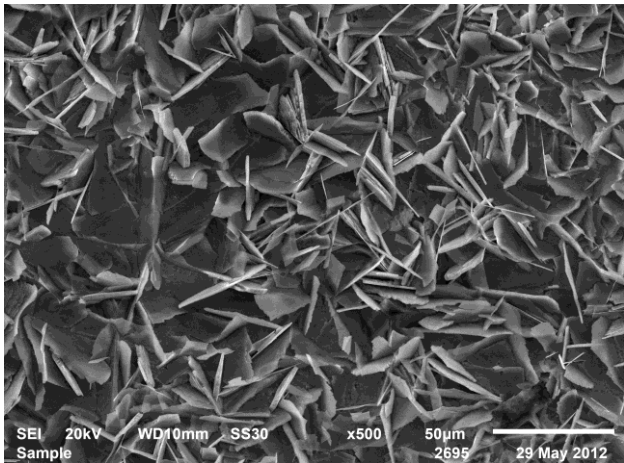
Рисунок 3.9 Анодные поляризационные кривые (скорость развертки потенциала 1 мВ/с) (а) и хроноамперограмма фосфатированных образцов (б) в 5 % растворе Na_2SO_4 при потенциале $E = 0,12$ В. Фосфатные покрытия, нанесены из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23. При температурах процесса фосфатирования: 1 – 70 °С; 2 – 60 °С; 3 – 50 °С; 4 – 40 °С; 5 – 30 °С; 6 – 20 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$.



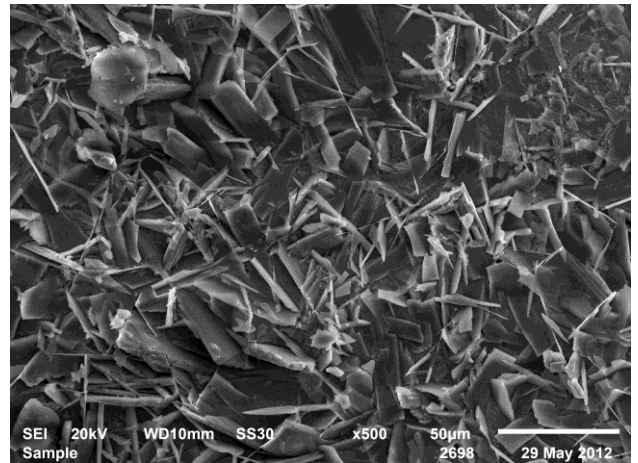
а



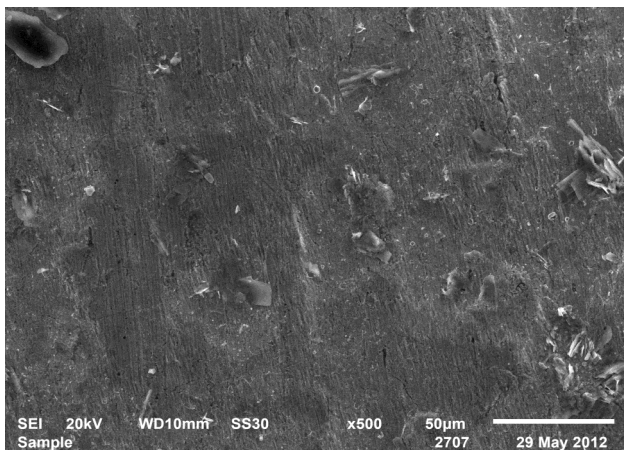
б



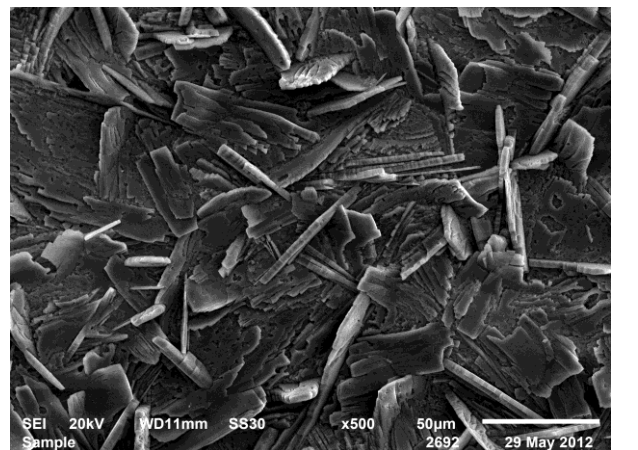
в



г



д



е

Рисунок 3.10 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 500$ поверхности фосфатных покрытий из растворов (г/л): а - д – 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; е – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,3. Температура процесса фосфатирования: а - 60°C , б - 50°C , в - 40°C , г - 30°C , д - 20°C , е - 70°C . Длительность процесса фосфатирования – 10 мин. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$.

Установлено, что введение в раствор противокоррозионного фосфатирования гидроксилamina в интервале концентраций 1,5 – 2,5 г/л позволяет осаждать при температуре 20 °С и 30 °С покрытия массой свыше 6 г/м² (m_{ϕ} 20 °С и m_{ϕ} 30 °С) и защитной способностью 80 сек (ЗСА 20 °С) и 190 сек (ЗСА 30 °С) соответственно (рисунок 3.11). Полученные значения защитной способности фосфатных слоев при 30 °С значительно выше, чем у слоев, нанесенных в отсутствие гидроксилamina и из высокотемпературного никельсодержащего раствора прототипа 1.

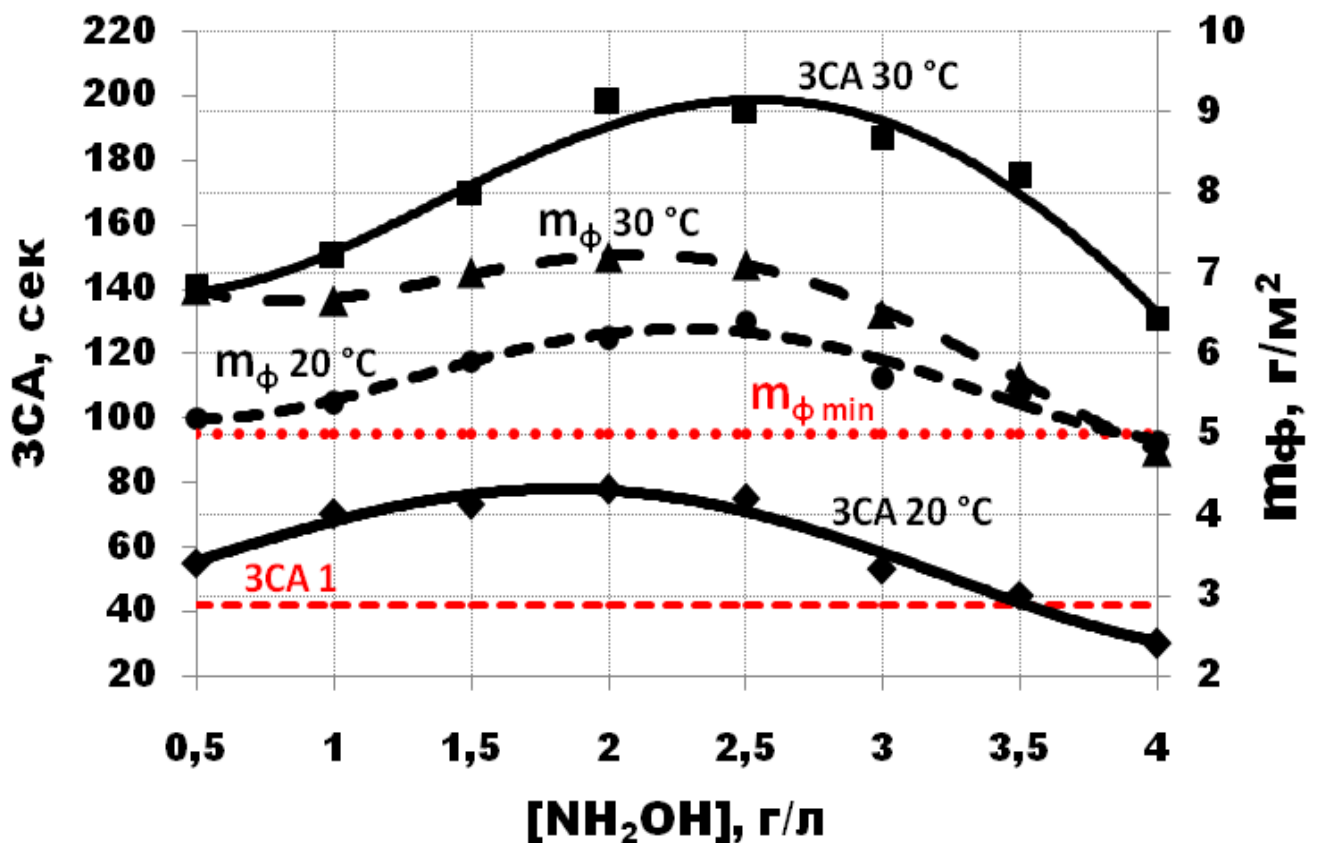


Рисунок 3.11 Зависимость защитной способности (ЗСА) покрытий и масс фосфатных слоев (m_{ϕ}) от концентрации гидроксилamina в растворе при температурах 20 °С (ЗСА 20 °С и m_{ϕ} 20 °С) и 30 °С (ЗСА 30 °С и m_{ϕ} 30 °С). Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23. pH = 2 ± 0,5. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин. ЗСА1 – защитная способность покрытия из раствора прототипа 1 при температуре 70 °С; $m_{\phi \text{ min}}$ – минимальное значение масс фосфатных слоев для противокоррозионного фосфатирования.

Кинетические кривые осаждения фосфатных покрытий при 20 °С и 30 °С свидетельствуют о том, что добавление в раствор гидроксиламина способствует ускорению протекания процесса - стабилизация масс фосфатных слоев при обеих температурах происходит за время ~ 300 - 400 сек (5 - 7 мин) (рисунок 3.12).

На рисунке 3.13 представлены анодные поляризационные кривые для фосфатного покрытия, полученного в отсутствии и в присутствии в растворе фосфатирования гидроксиламина. Как видно из рисунка, присутствие в растворе гидроксиламина оказывает существенное влияние на характер анодной поляризационной кривой. Введение в раствор фосфатирования гидроксиламина при температурах 20 °С и 30 °С приводит к снижению тока растворения стальной подложки (рисунок 3.14), что косвенно указывает на образование более плотного фосфатного слоя.

Электронные фотографии, представленные на рисунке 3.15, подтверждают влияние добавки гидроксиламина на морфологию поверхности покрытий, осаждаемых при температуре 20 °С. Из рисунка видно, что при температуре 20 °С в отсутствии гидроксиламина покрытия не формируются (рисунок 3.15 а). При введении в состав раствора фосфатирования гидроксиламина происходит образование мелкокристаллических покрытий с лепестковой структурой, что способствует увеличению защитной способности [2, 69].

Положительный эффект от введения гидроксиламина определил его дальнейшее использование в составе разрабатываемого раствора адгезионного фосфатирования в качестве базового компонента – ускорителя, наряду с ионами церия и нитратами.

Установлено, что введение в раствор адгезионного фосфатирования гидроксиламина 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, по сравнению с раствором прототипа 2 (рисунок 3.16).

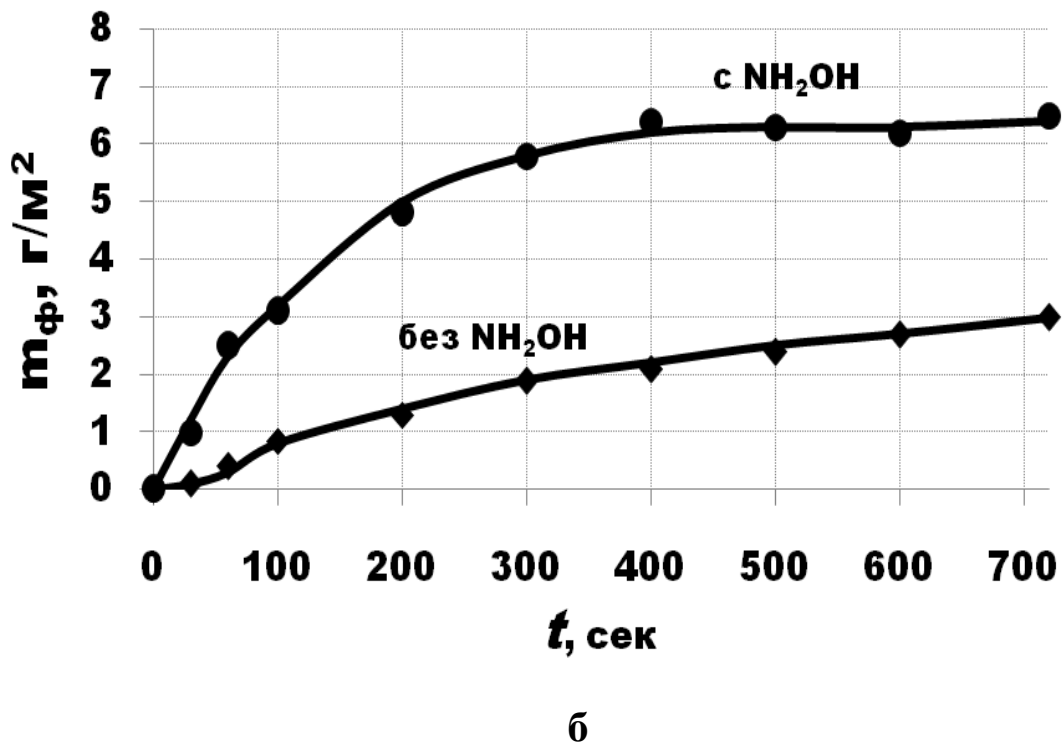
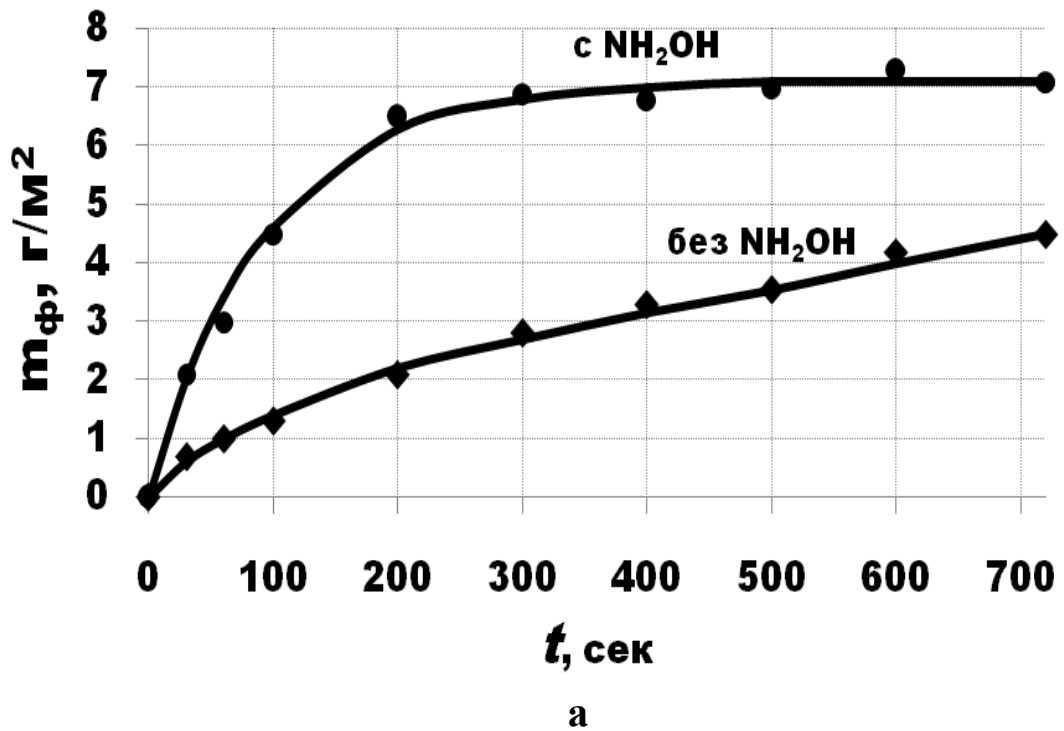
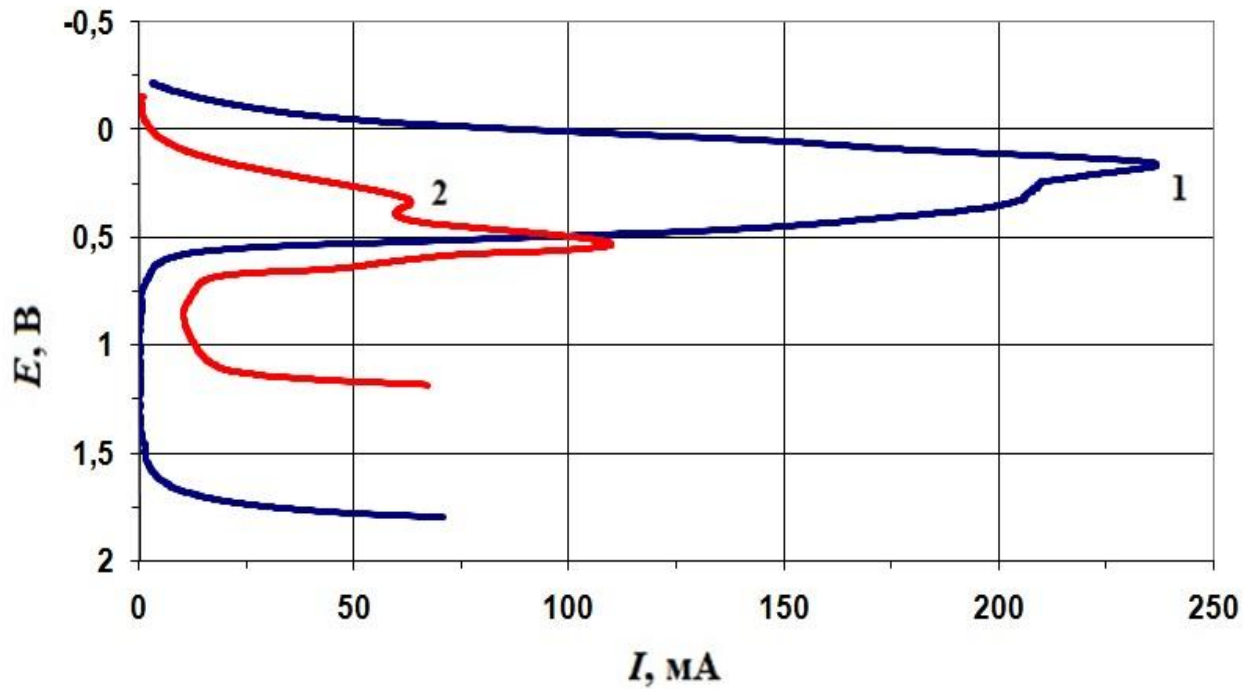
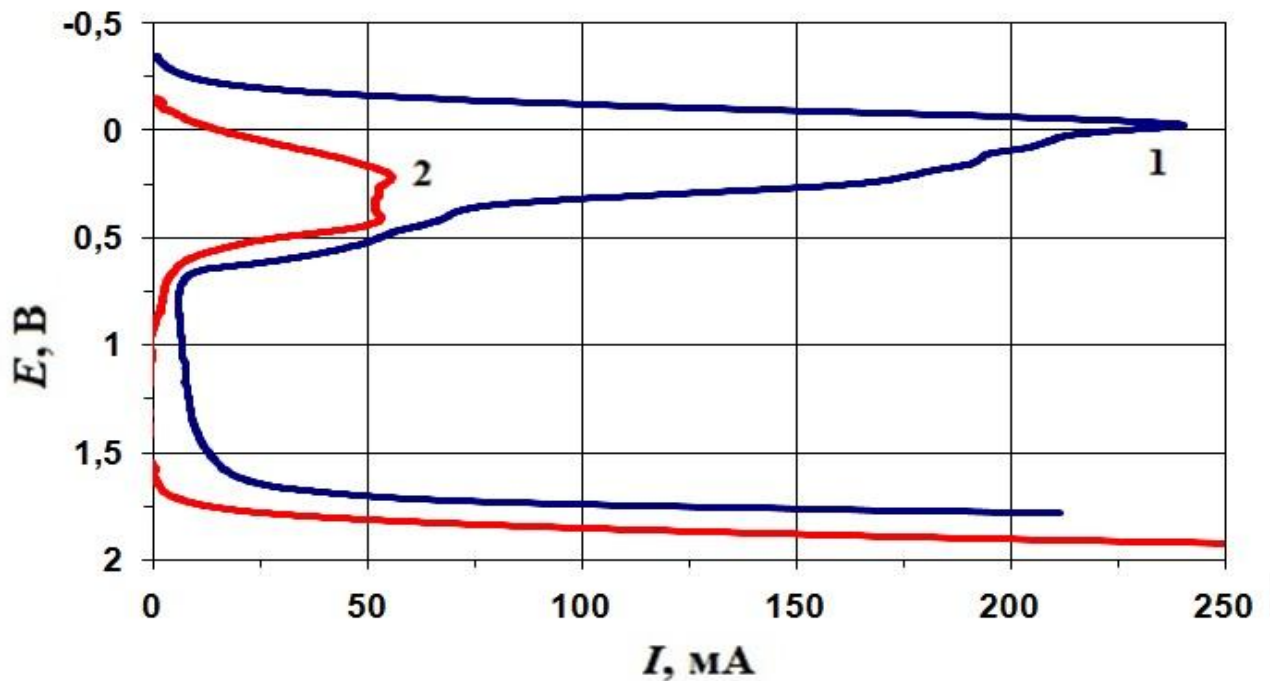


Рисунок 3.12 Изменение массы фосфатного слоя ($m_{\text{ф}}$) в процессе фосфатирования. Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2 или без NH_2OH . $\text{pH} = 2 \pm 0,5$. Температура процесса фосфатирования: **а** - 30 °С, **б** - 20 °С.



а



б

Рисунок 3.13 Анодные поляризационные кривые фосфатированных образцов в 5 % растворе Na_2SO_4 . Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Фосфатные покрытия, нанесены при температурах 30 °С (а) и 20 °С (б) из раствора (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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; 1- без NH_2OH ; 2 - NH_2OH 2 г/л. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

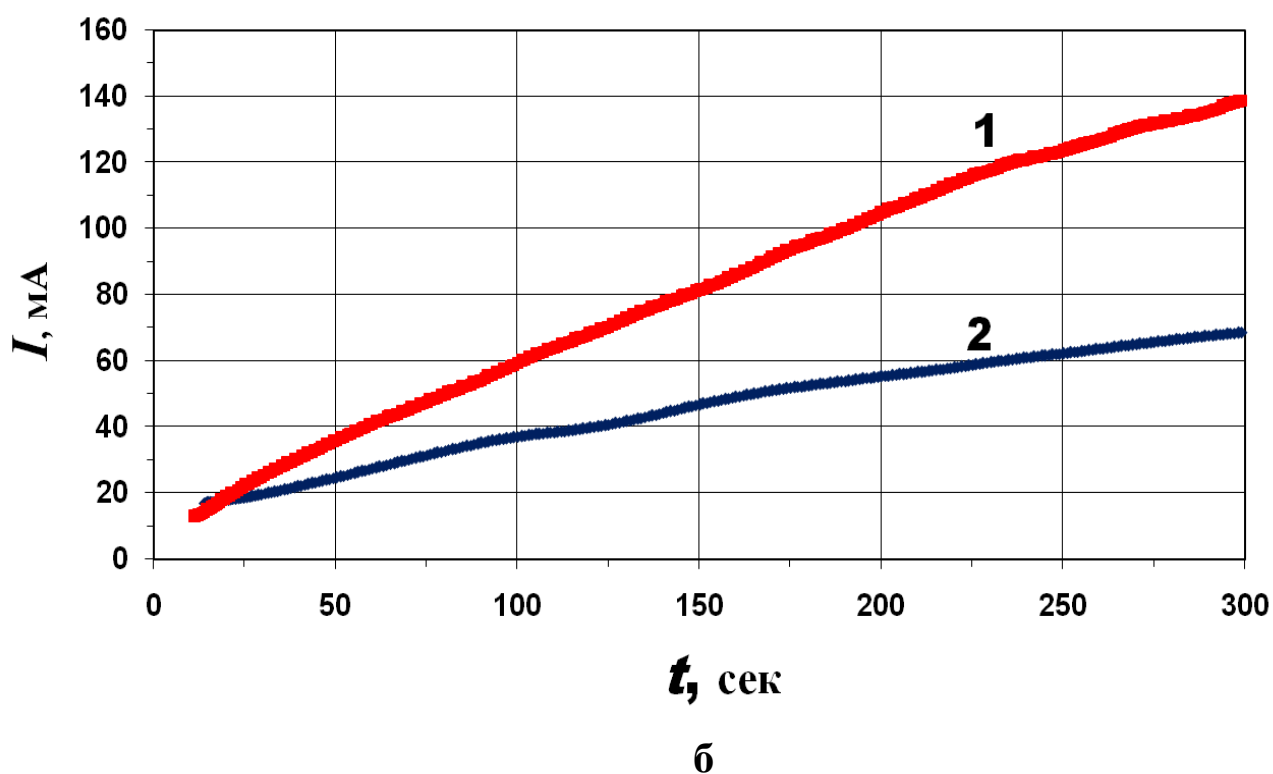
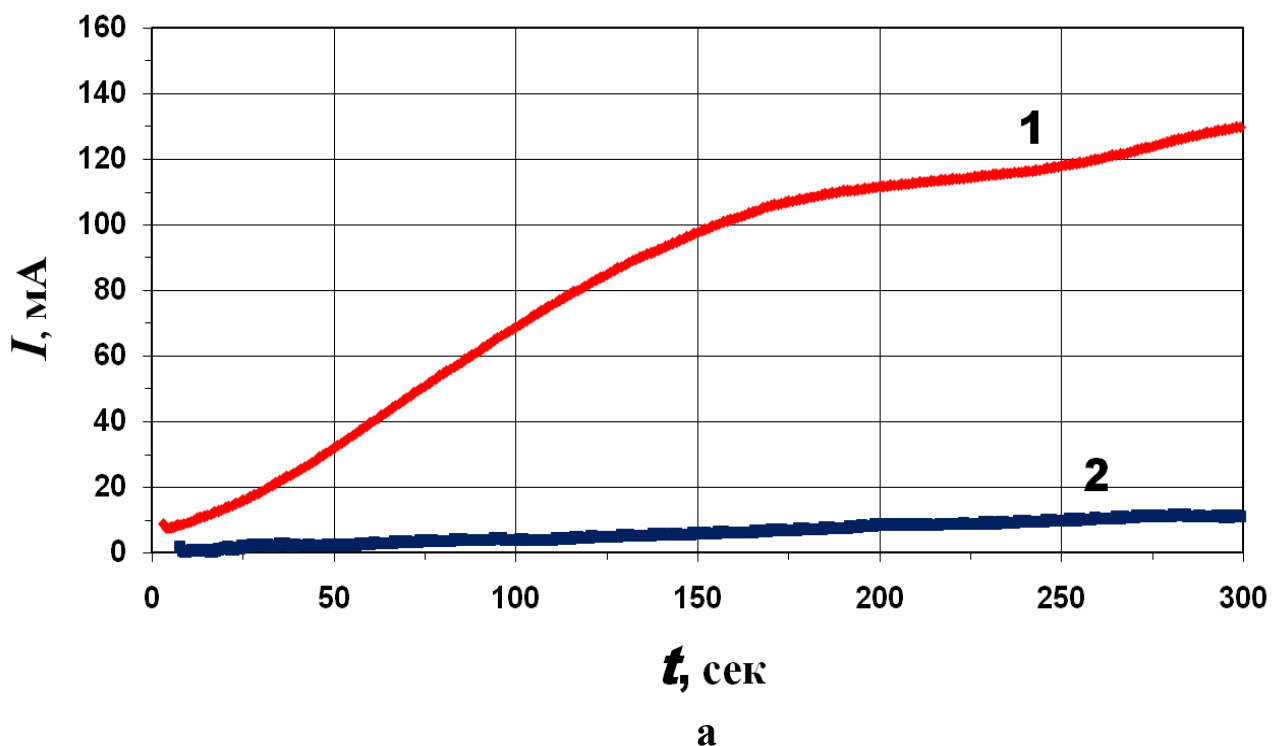


Рисунок 3.14 Хроноамперограммы фосфатированных образцов в 5 % растворе Na_2SO_4 при потенциале $E = 0,12 \text{ В}$. Фосфатные покрытия, нанесены при температурах $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (б) из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; 1- без NH_2OH ; 2 - NH_2OH 2 г/л. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

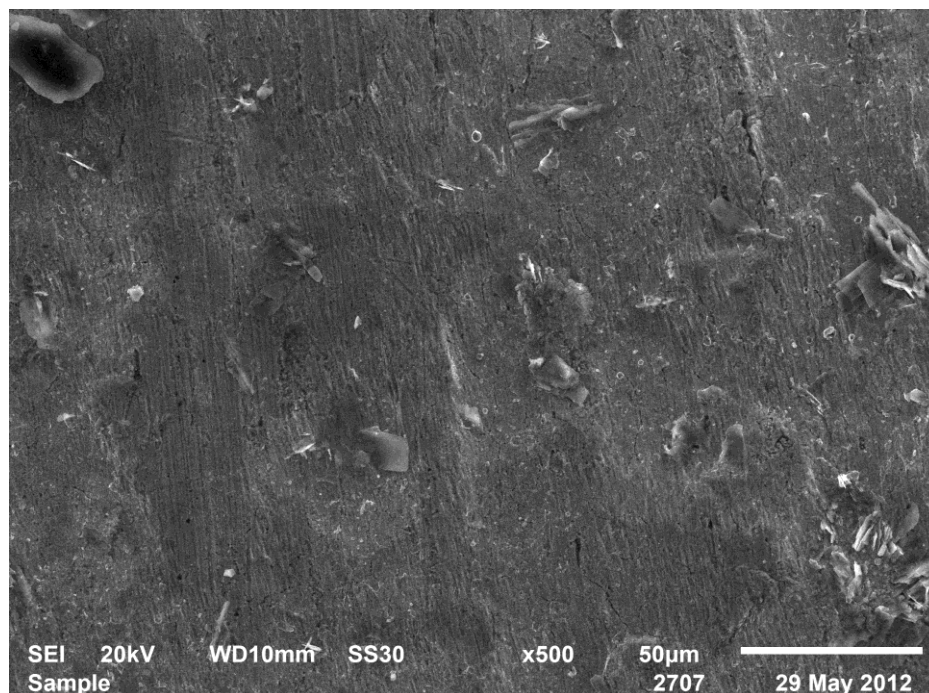
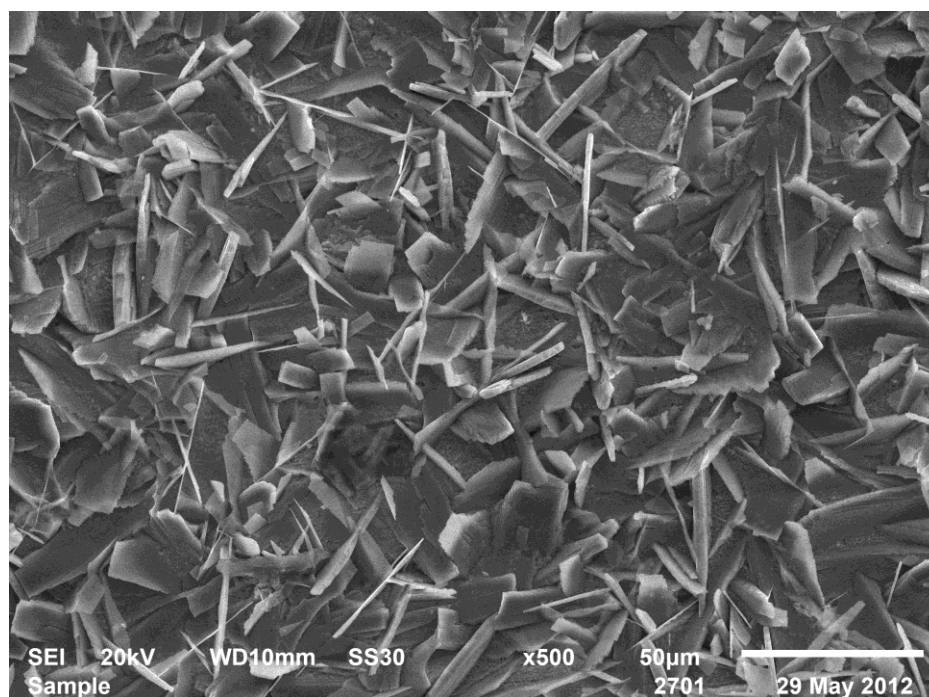
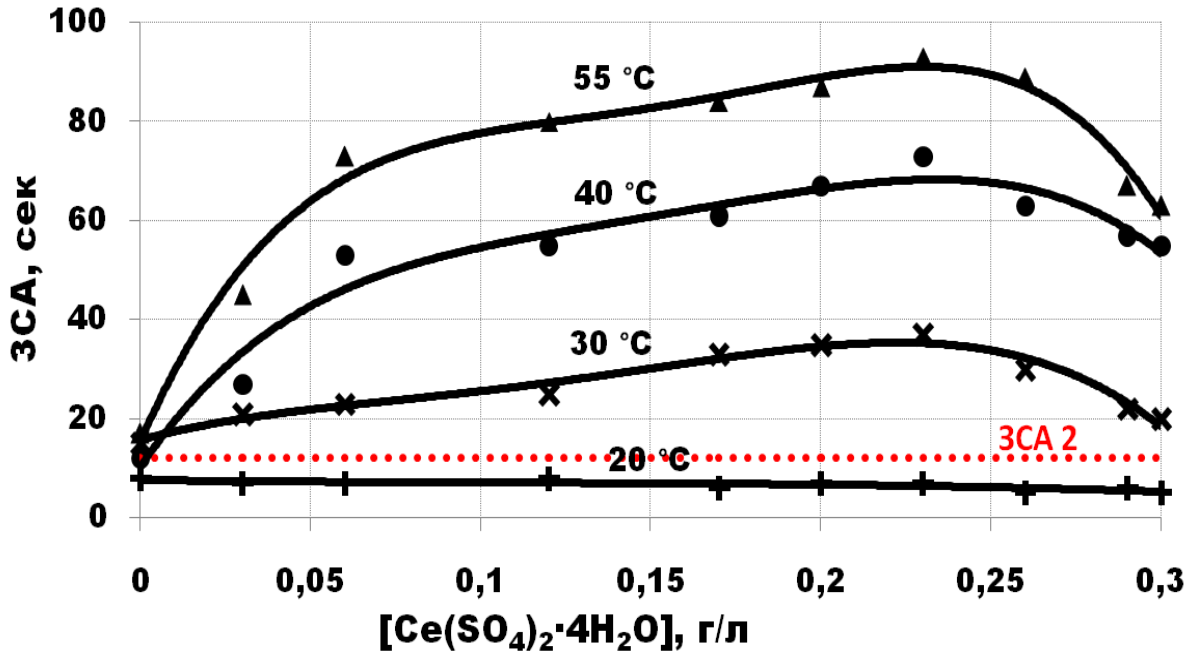
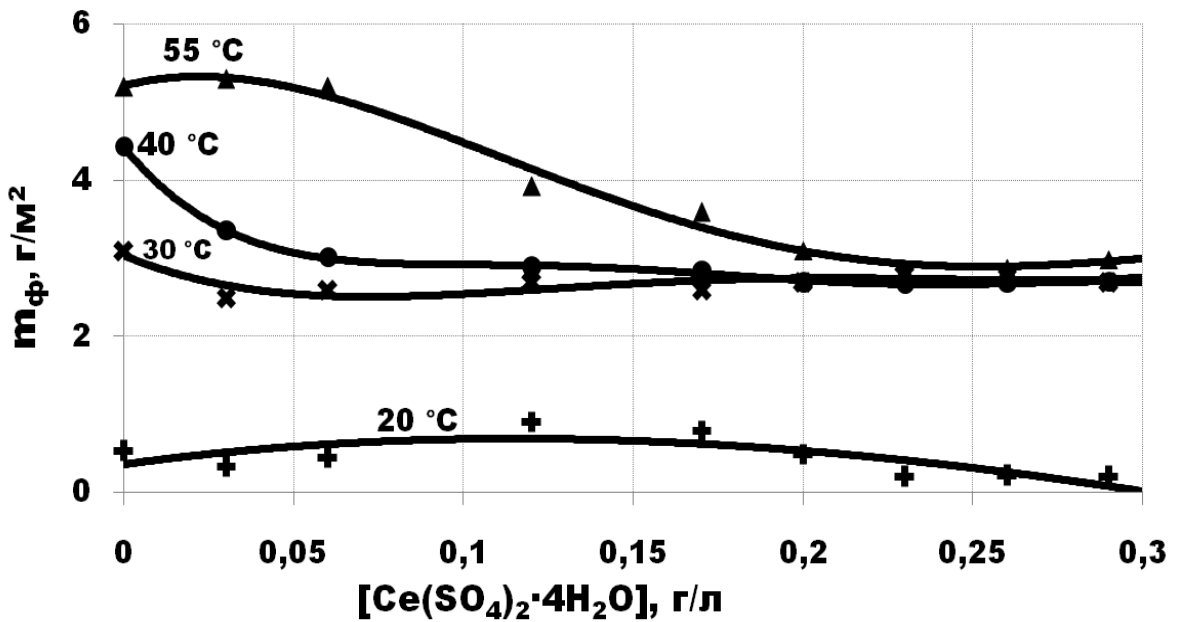
**а****б**

Рисунок 3.15 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 500$ поверхности фосфатных покрытий из раствора (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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; **а** – без NH_2OH ; **б** - NH_2OH 2 г/л. Температура процесса фосфатирования – 20 °С. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.



а



б

Рисунок 3.16 Зависимость защитной способности (ЗСА) покрытий (а) и масс фосфатных слоев ($m_{\text{ф}}$) (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 фосфатирования – 3 мин. ЗСА2 – защитная способность покрытия из раствора прототипа 2 при температуре 55 °С.

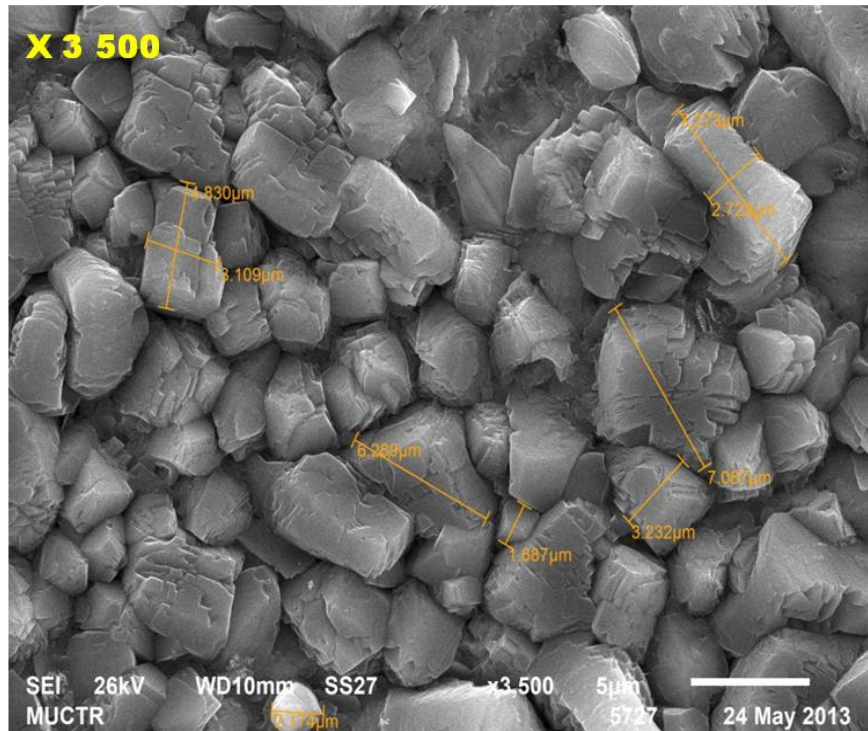
Адгезионные фосфатные слои, осажденные при 30 °С, не уступают по защитной способности слоям из никельсодержащего раствора прототипа 2 (КФ-14, ЗСА = 10 - 15 сек), а наибольшие значения этой характеристики (более 30 сек) были получены при содержании в растворе сульфата церия (IV) 0,17 - 0,26 г/л (рисунок 3.16). Этот интервал концентраций был выбран в качестве оптимального. Масса покрытий в этом интервале концентраций равна 2,5 - 3,0 г/м². Отношение $m_{стр}/m_{ф}$ находится в допустимом интервале 0,4 - 0,6.

Типовая морфология покрытий, осаждающихся в присутствии сульфата церия (IV) в растворе при температуре 30 °С адгезионного фосфатирования, представлена на электронных фотографиях на рисунке 3.17.

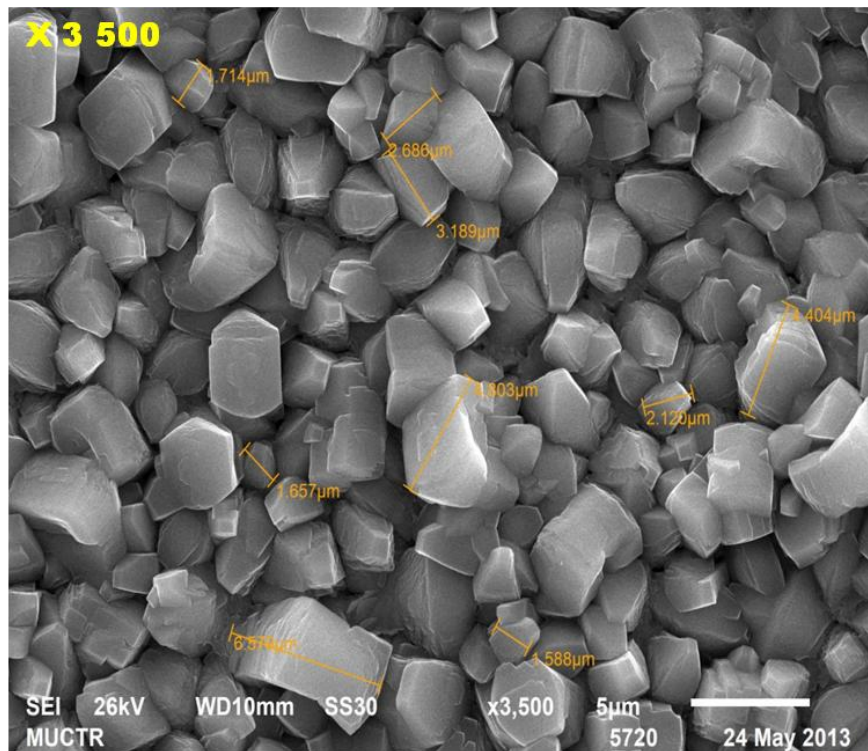
Морфология поверхности адгезионных фосфатных покрытий сильно отличается по формам и размерам кристаллов от противокоррозионных фосфатных покрытий.

На электронных фотографиях поверхности фосфатных покрытий, осажденных при температуре 30 °С из раствора при совместном использовании добавок гидроксиламина и сульфата церия (IV), наблюдались кристаллы меньшего размера с более правильными геометрическими формами (габитусами) без дефектов (плоскостей спайности), чем из раствора с добавкой гидроксиламина.

Таким образом, совместное использование добавок гидроксиламина и ионов церия приводит к измельчению размеров кристаллов и уплотнению структуры фосфатных покрытий, что, по-видимому, может способствовать уменьшению пористости покрытий и увеличению их защитной способности.



а



б

Рисунок 3.17 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 3500$ поверхности фосфатных покрытий из раствора (г/л): ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; NH_2OH - 2,5; **а** – без $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **б** – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23 г/л. Температура процесса фосфатирования – 30°C . Длительность процесса фосфатирования – 3 мин. $\text{pH} = 3,2 \pm 0,2$.

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

Раствор (г/л): ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45; Na₂CO₃ - 5,92; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,17 – 0,29; NH₂OH - 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.

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 проведен ряд исследований физико-химическими методами, осажденных фосфатных покрытий: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА, РСА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Были проведены исследования фазового состава осажденных фосфатных покрытий, которые были получены из трех типов растворов (г/л):

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

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

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

На рисунке 3.18 представлены штрихрентгенограммы рентгенофазового анализа снятые в режиме накопления импульсов 2,5 секунды на точку шагом $0,05^\circ$ при излучении CuK_α ($\lambda = 0,154184$ нм) фосфатных покрытий осажденных при температуре 70°C из растворов с добавками ионов церия и никеля.

Как видно из штрихрентгенограмм, пики характерные для кристаллических фаз (фосфофиллита и гопеита) на определенных углах съемки (детектирования) в основном совпадают у обоих образцов, а это указывает, что при замене в растворе фосфатирования ионов никеля на ионы церия существенного изменения фазового состава (появления новых кристаллических фаз) осаждаемых покрытий не наблюдается.

В таблице 3.1 приведены характеристики кристаллических фаз фосфатных покрытий полученных при температуре 70°C .

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

Из таблицы 3.1 следует, что при введении ионов церия в растворы фосфатирования процентное содержание в покрытии кристаллической фазы фосфофиллита несколько выше, чем у покрытий из раствора прототипа 1, содержащего ионы никеля, что само по себе является положительным фактором, поскольку преобладание фазы фосфофиллита в составе фосфатных покрытий придает им более высокую устойчивость к щелочам и позволяет использовать их для катафорезного грунтования [2, 104].

На рисунке 3.19 показаны размеры элементарных ячеек по данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.19 а, в – для гопеита; б, г – фосфофиллита). Известно, что ионы никеля, включаясь на стадии зарождения фосфатной структуры [2, 69], участвуют в последующих стадиях кристаллизации фаз и являются причиной возникновения дефектов кристаллической решетки.

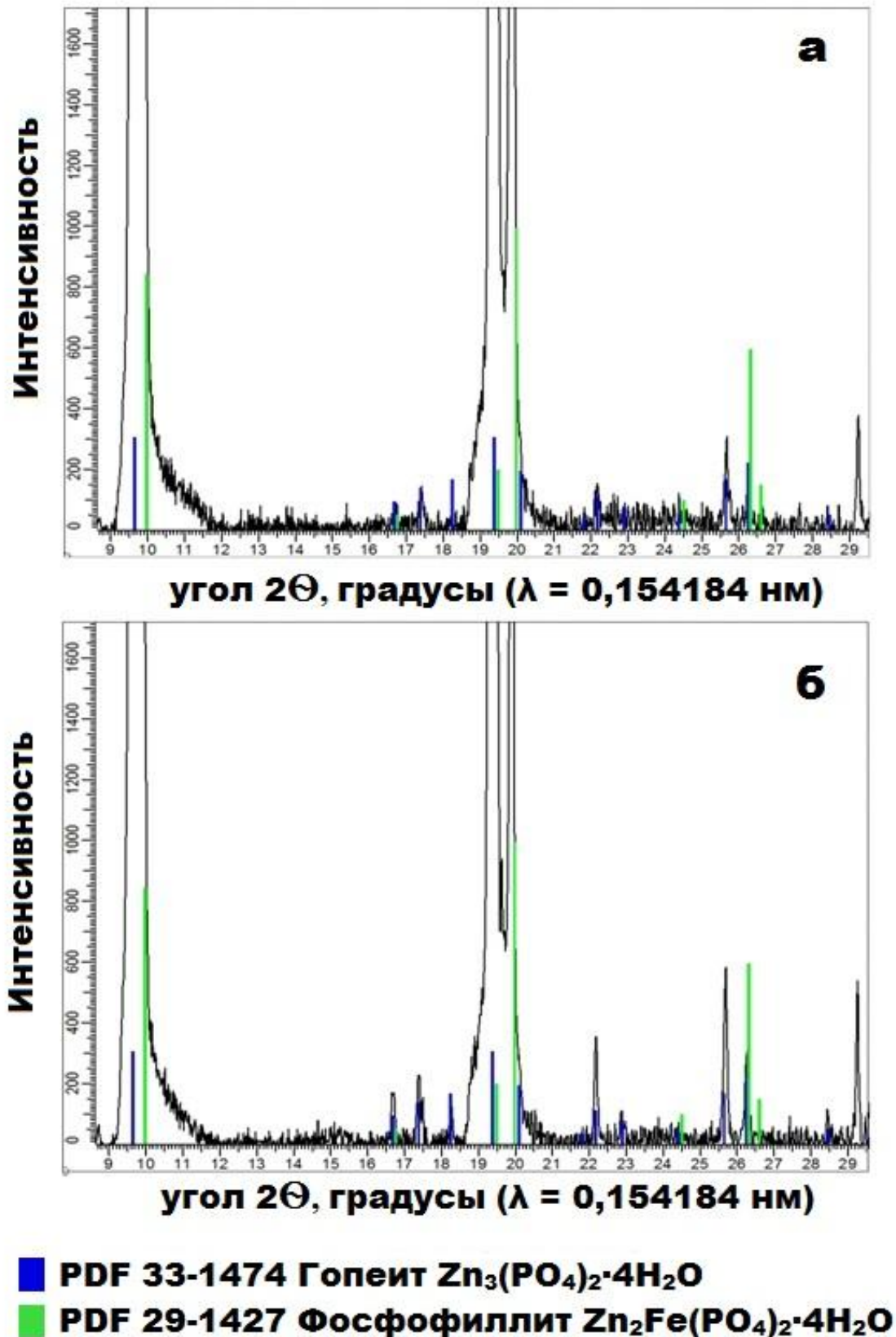


Рисунок 3.18 Штрихрентгенограммы фосфатных покрытий из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28
 а – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 0,3 г/л; б – $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - 0,23 г/л.

Таблица 3.1

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

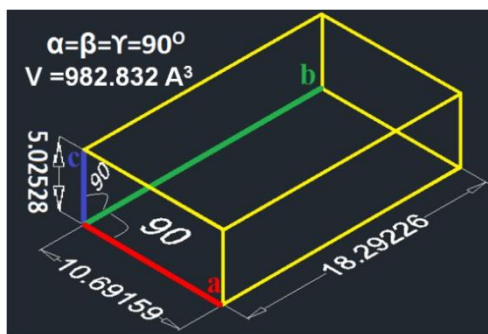
Характеристики фаз		Растворы фосфатирования		
		1	2	3
1	Фосфофиллит, %	7	71	74
2	Объем ячейки, 10^{-10} м^3	473.83	482.96	482.37
3	Гопеит, %	93	29	26
4	Объем ячейки, 10^{-10} м^3	976.78	982.83	977.26

Растворы фосфатирования:

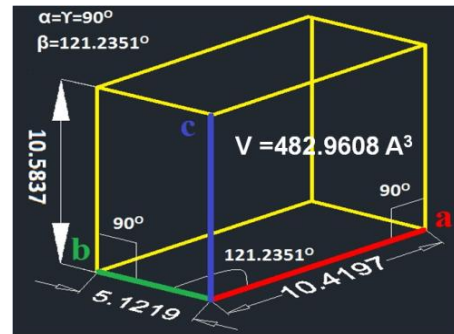
1 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28,

2 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,3,

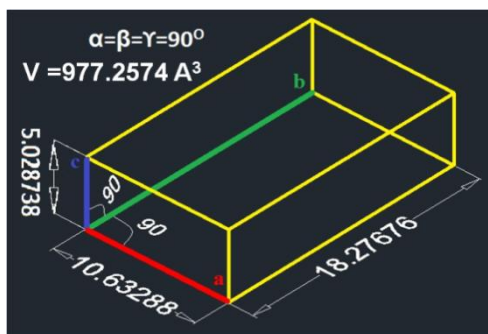
3 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23.



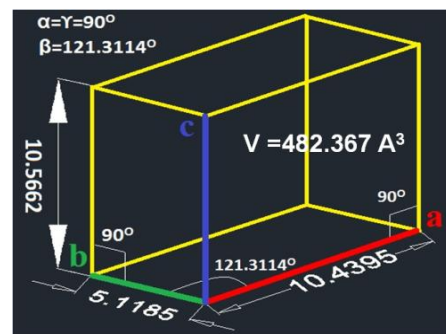
а



б



в



г

Рисунок 3.19 Размеры элементарных ячеек покрытий нанесенных при 70 °С из растворов (г/л): **а, 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; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,3; **в, г** – 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. **а** – ячейка гопеита; **б** – ячейка фосфофиллита; **в** – ячейка гопеита; **г** – ячейка фосфофиллита.

В присутствии ионов церия в растворе фосфатирования практически не изменяются параметры решёток кристаллических фаз, а лишь изменяется процентное соотношение фаз гопеита и фосфобиллита в покрытиях.

Рентгенофазовый анализ полученных покрытий позволил сделать вывод об аналогичности (при небольшом расхождении параметров кристаллических решеток) структур кристаллических фаз при замене в растворах фосфатирования ионов никеля на ионы церия.

Результаты исследований методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) фосфатных покрытий, нанесенных на разных стадиях процесса фосфатирования, измеренные с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора (INCAENERGY+), также как и данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, свидетельствовали об отсутствии элемента церия в полученных фосфатных покрытиях (рисунок 3.20) (раздел 2.13 и 2.14).

Детектирование элемента церия проводилось по характеристическим флуоресцентным спектральным линиям – $CeL_{\alpha} = 4.84$ кэВ, $CeL_{\beta 1} = 5.26$ кэВ. Как видно из рисунка 3.20, на рентгенофлуоресцентных спектрах не наблюдалось наличие пиков для спектральных линий церия, что свидетельствует об отсутствии элемента церия в составе полученных фосфатных покрытий.

Однако на спектрах, полученных на спектрометре (EDX-7000), наблюдалось наличие следовых (окклюзивных) количеств элемента церия, по-видимому, попавших на поверхность покрытия при захвате из раствора растущими кристаллами (рисунок 3.21).

Результаты рентгенофлуоресцентного картирования, полученные при сканировании микро-зондом поверхности образцов с фосфатными покрытиями представлены на рисунках 3.22 и 3.23. Изображения на рисунках 3.22 а и 3.23 а иллюстрируют морфологию покрытий, на которой проводились спектральные исследования элементного состава.

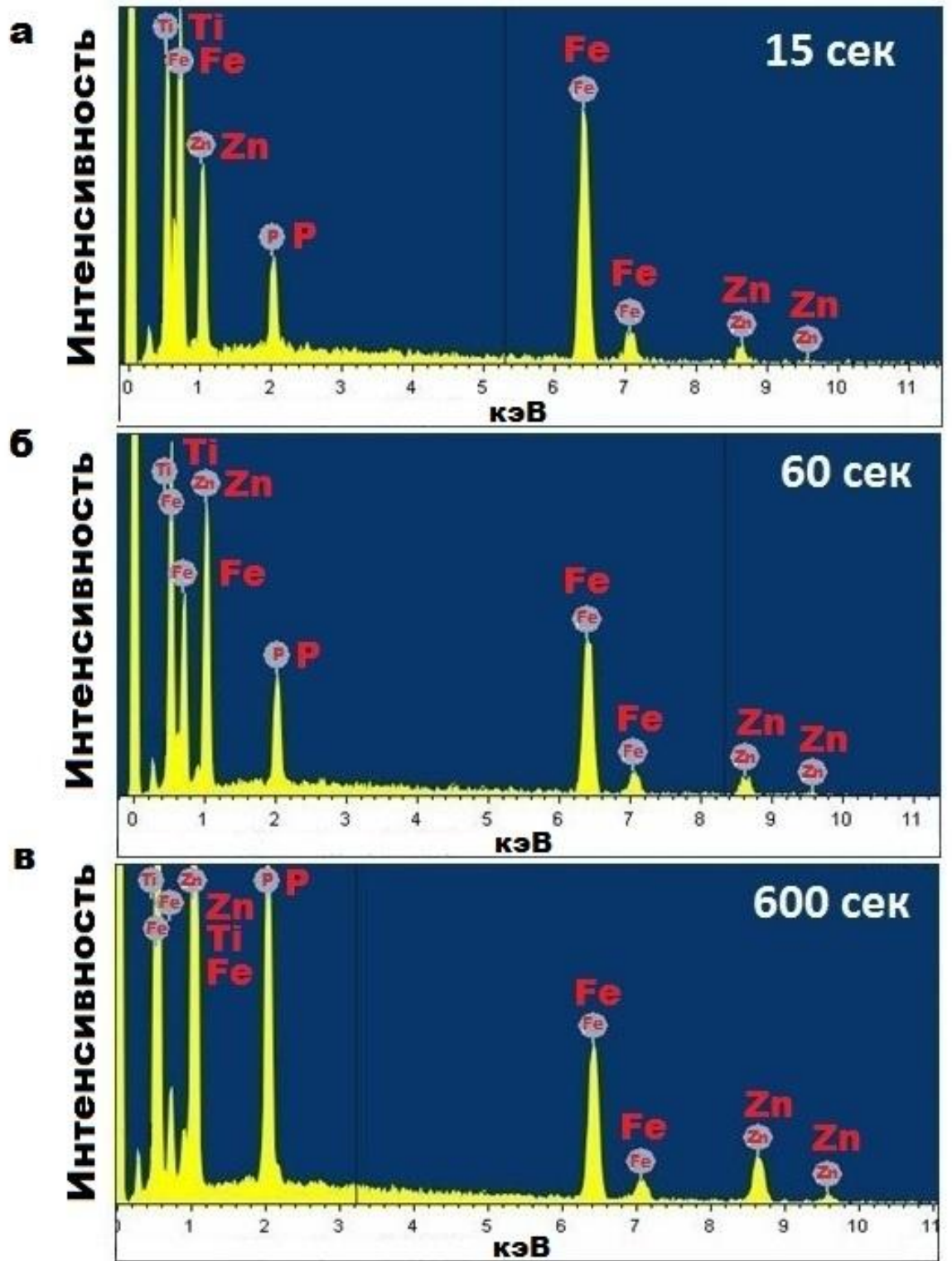


Рисунок 3.20 РФЛА спектры фосфатных покрытий, нанесенных при температуре 30 °С из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23. При различной длительности процесса фосфатирования: **а** – 15 секунд; **б** – 30 секунд; **в** – 600 секунд. Температура процесса фосфатирования – 30 °С.

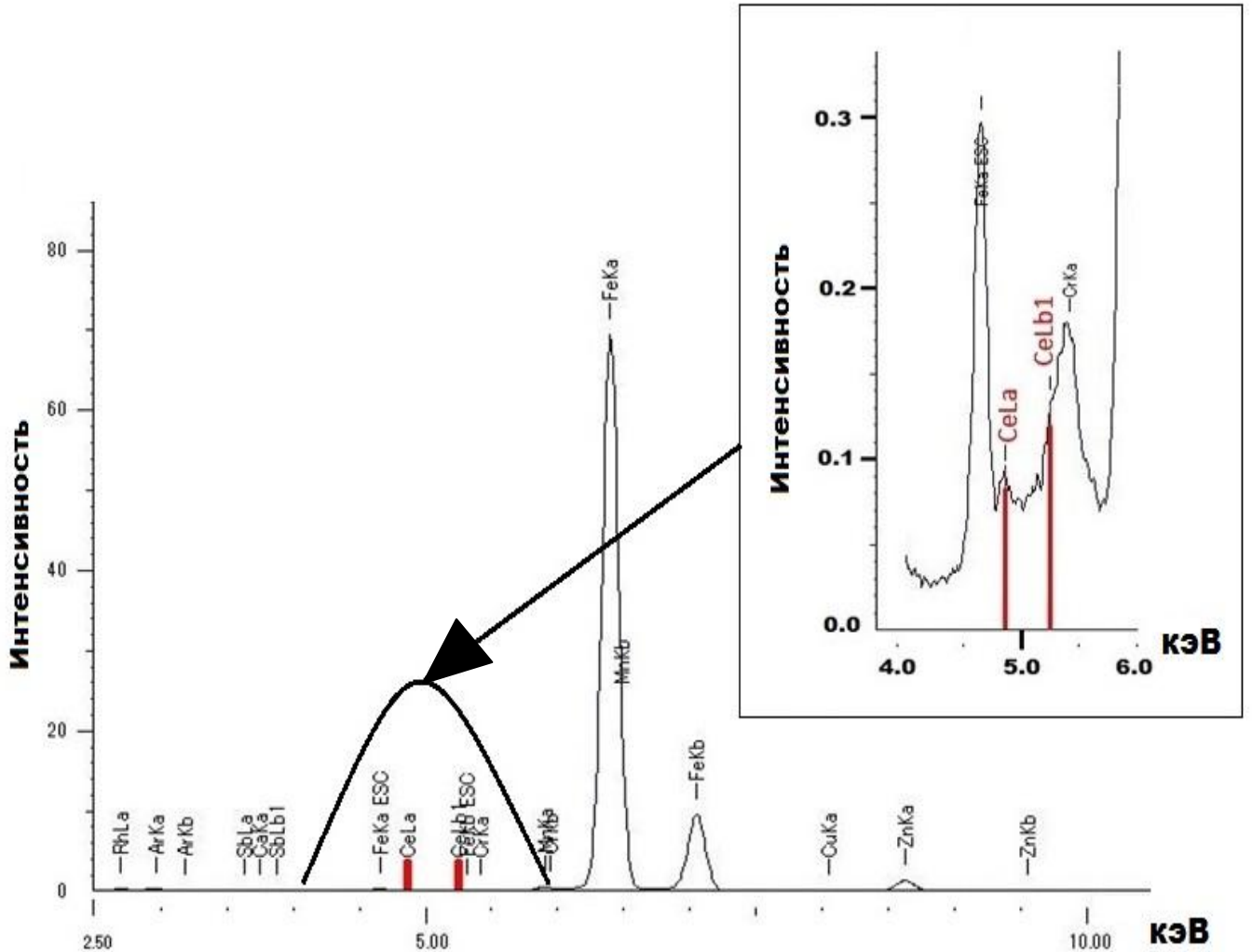


Рисунок 3.21 РФЛА спектр, полученный при детектировании аналитического сигнала в области диаметром \varnothing 10 мм на спектрометре EDX-7000, фосфатного покрытия осажденного при температуре 30 °C в течении 600 сек из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23.

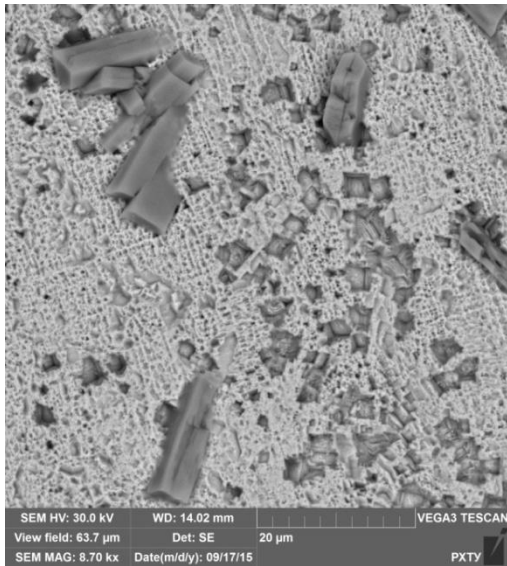
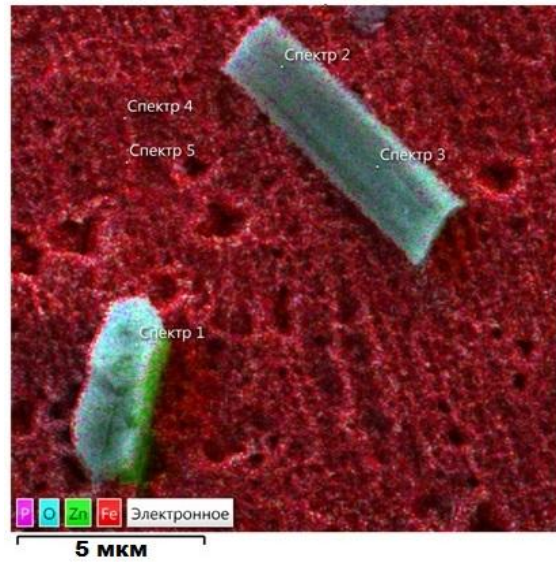
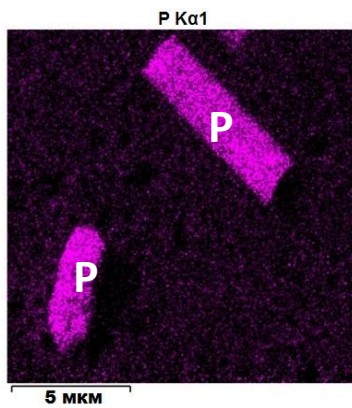
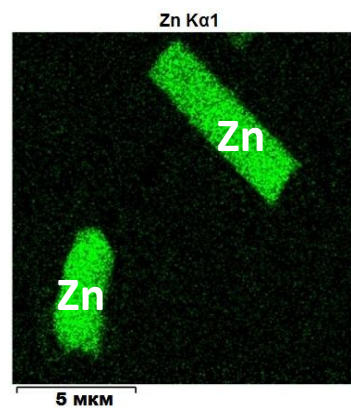
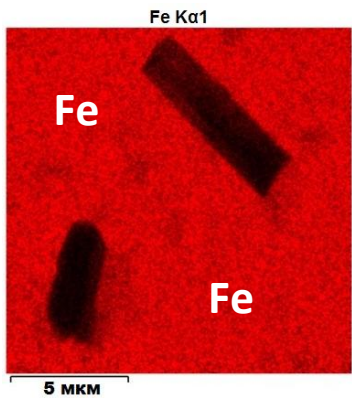
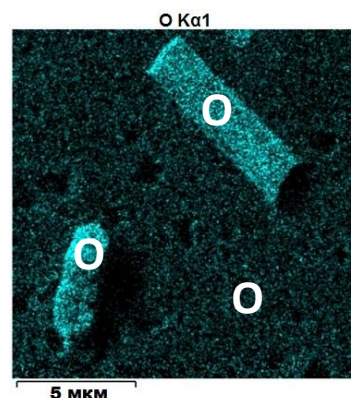
**а****б****в****г****д****е**

Рисунок 3.22 Результаты рентгенофлуоресцентного картирования фосфатного покрытия, полученного при 30 °С из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23. Время нанесения покрытия 5 секунд. **а** – СЭМ изображение поверхности покрытия; **б** – общее распределение элементов в покрытии; **в** – распределение элемента фосфора в покрытии; **г** – распределение элемента цинка в покрытии; **д** – распределение элемента железа в покрытии; **е** – распределение элемента кислорода в покрытии.

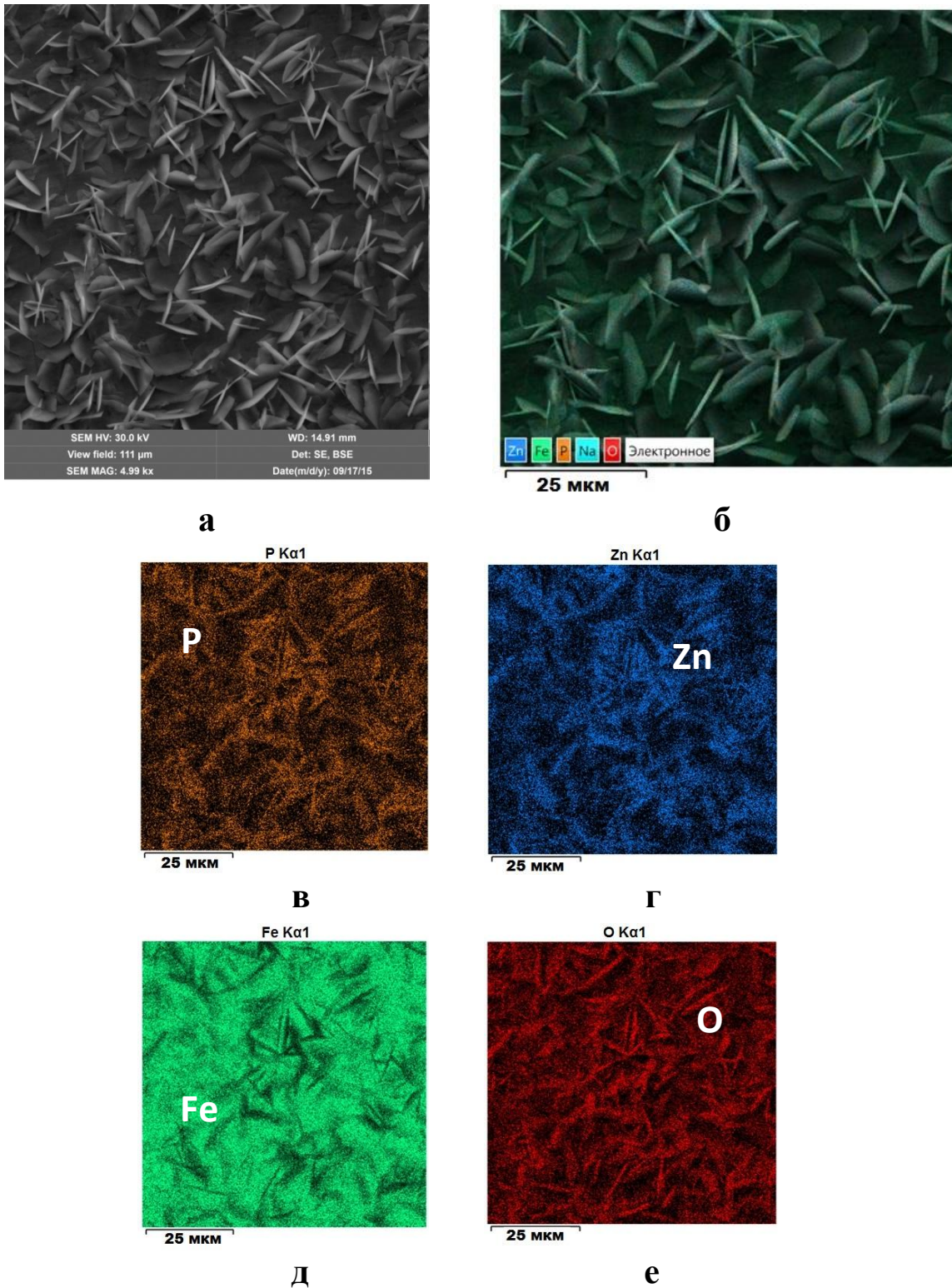


Рисунок 3.23 Результаты рентгенофлуоресцентного картирования фосфатного покрытия, полученного при 30 °С из раствора (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23. Время нанесения покрытия 10 минут. **а** – СЭМ изображение поверхности покрытия; **б** – общее распределение элементов в покрытии; **в** – распределение элемента фосфора в покрытии; **г** – распределение элемента цинка в покрытии; **д** – распределение элемента железа в покрытии; **е** – распределение элемента кислорода в покрытии.

Представленные общие карты распределения элементов (рисунки 3.22 б и 3.23 б), получены путем наложения отдельных спектральных карт для каждого элемента (рисунки 3.22 в – е и 3.23 в – е), и характеризуют средний элементный состав отснятой поверхности протикоррозионных фосфатных покрытий. На рисунках 3.22 б и 3.23 б внизу слева представлены цвета, соответствующие спектрам отдельных элементов, распределение которых показано на рисунках 3.22 в, г, д, е и 3.23 в, г, д, е. Так, например, на рисунке 3.22 б красным цветом обозначено распределение элемента железа, зеленым – цинка, синим – кислорода, розовым – фосфора.

Данным методом в работе исследовались покрытия на разных стадиях их формирования. Результаты исследований начальной стадии формирования фосфатных покрытий при времени осаждения покрытий 5 секунд показали, что на поверхности образцов, помимо формирующихся зародышей фосфатных кристаллов, наблюдалось наличие пористого подслоя (рисунок 3.22 а, б спектр 4 и 5). Как видно из отдельных спектральных карт для элементов железа и кислорода (рисунок 3.22 д, е), пористый подслоя практически полностью состоит из этих химических элементов.

На стадии завершения осаждения фосфатных слоев (после 10 минут процесса фосфатирования) результаты исследований показали, что у полностью сформированных фосфатных покрытий, в химическом составе все четыре слоеобразующих элемента (P, O, Fe, Zn) равномерно распределены по площади отснятой поверхности (рисунок 3.23 б – е). Полученные методом рентгенофлуоресцентного картирования данные о элементном составе фосфатных покрытий также подтвердили отсутствие элемента церия в химическом составе покрытий.

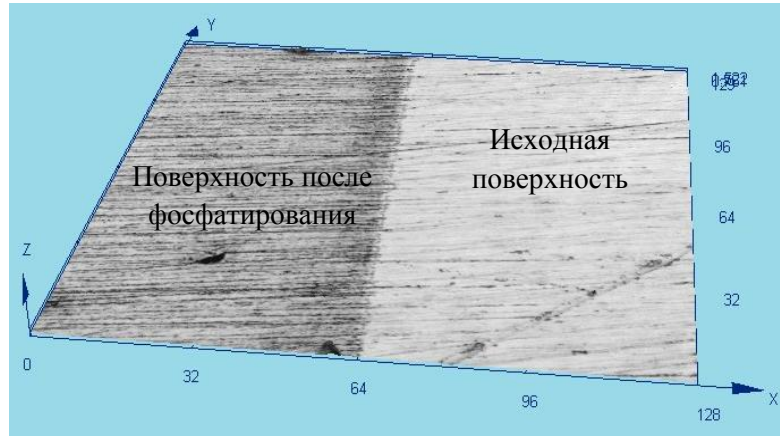
Таким образом, результаты, полученные совокупностью использованных физических методов анализа, свидетельствует об отсутствии церия в качестве слоеобразующего компонента в фосфатном покрытии.

С помощью конфокальной микроскопии изучалась кинетика образования фосфатной пленки в присутствии ионов никеля и церия в растворе

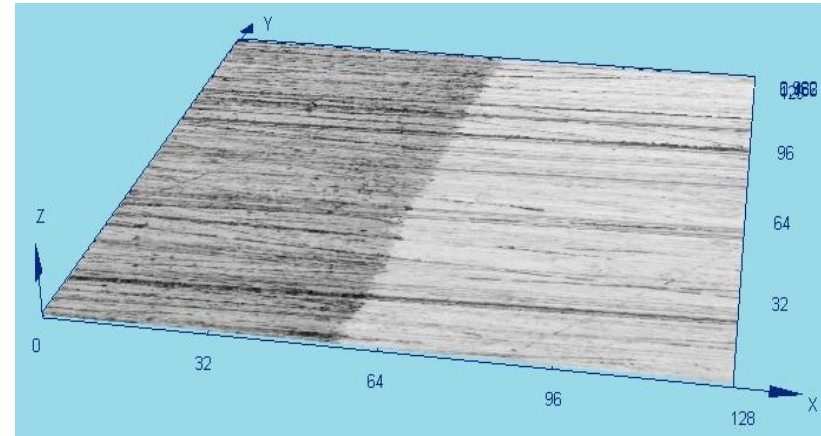
фосфатирования. В ходе экспериментов на часть исходной полированной поверхности образца, для предотвращения ее повреждения, наносился эластичный изолирующий слой. После фосфатирования образцов с их поверхности удалялся изолирующий слой, в результате на образцах фиксировались два различных участка: исходная поверхность (нефосфатированная) и подвергшаяся фосфатированию. На границе раздела этих участков образовывалась ступень, высота которой характеризовала рост и толщину фосфатной пленки за определенный промежуток времени.

Снимки морфологии исходной поверхности стальных образцов и поверхности образцов, образующейся после фосфатирования на разных стадиях протекания процесса (5 и 20 сек, 1 мин) при температуре 70 °С и представлены на рисунках 3.24, 3.25, 3.26. Как видно из рисунка 3.24, за время проведения процесса фосфатирования равное 5 секундам, образование кристаллов фосфатов наблюдается только в случаях введения в раствор добавок ионов церия (рисунок 3.24 в), а также совместного введения ионов церия и гидроксиламина (рисунок 3.24 г). Образование кристаллов фосфатов в присутствии ионов никеля наблюдается за время проведения процесса фосфатирования 20 секунд (рисунок 3.24 б). В отсутствие добавок в растворе фосфатирования процесс образования кристаллов фосфатов начинается только через 1 минуту от начала процесса (рисунок 3.26 а).

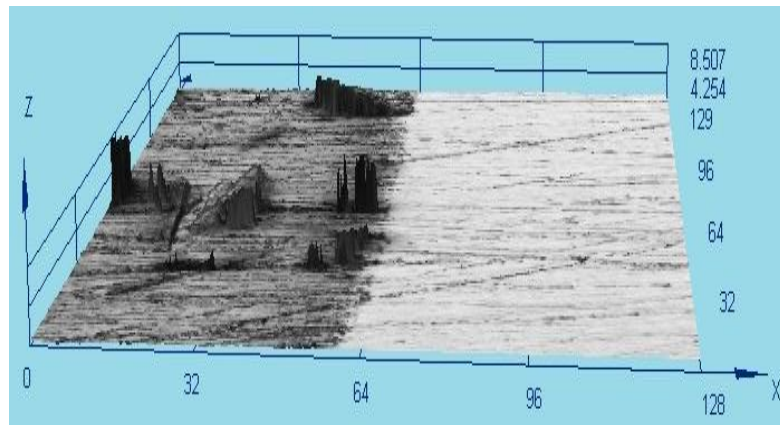
Таким образом, было установлено, что ионы церия оказывают существенное влияние на скорость образования фосфатного слоя – рост кристаллического покрытия начинается на малых временных интервалах процесса фосфатирования – 5 - 10 секунд. Кроме того, при одновременном использовании добавок ионов церия и гидроксиламина наблюдается синергетический эффект увеличения скорости процесса.



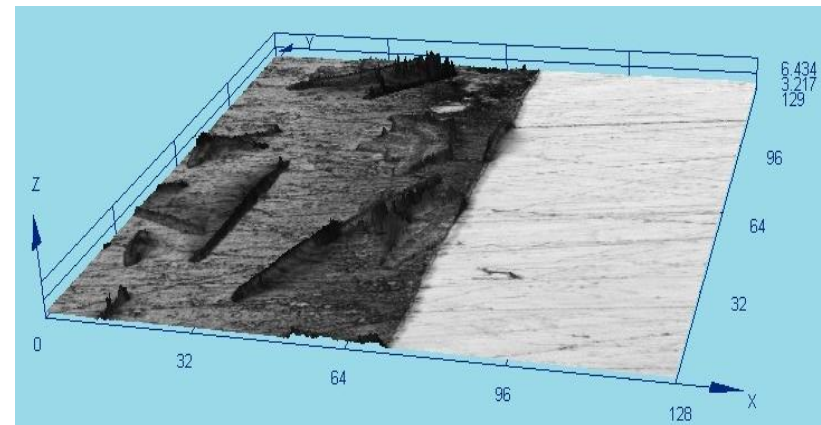
а



б

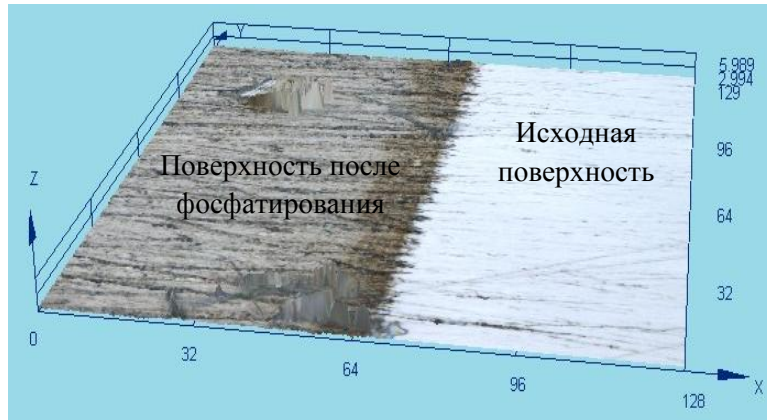


в

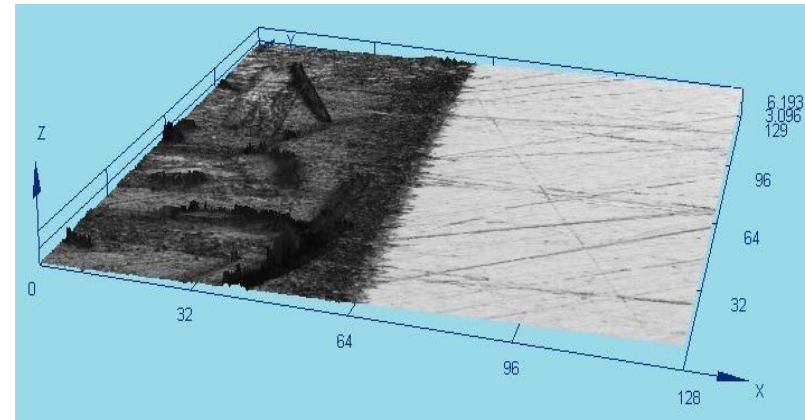


г

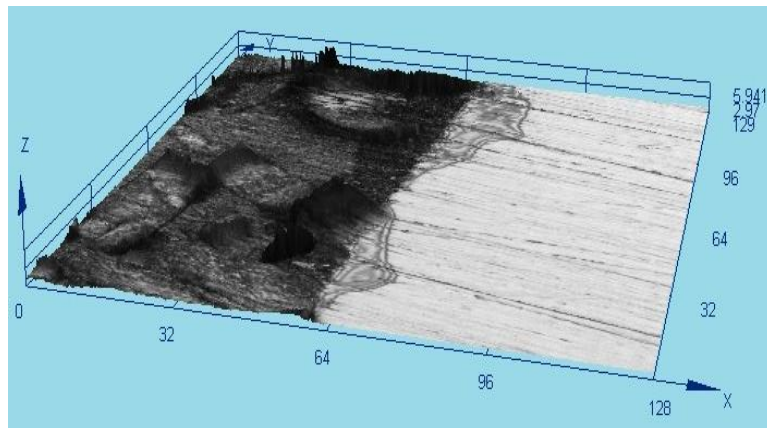
Рисунок 3.24 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 2000$ стальной поверхности, фосфатированной в течении 5 секунд. **а** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; **б** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,30; **в** – 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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; **г** – 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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2 г/л. Температура процесса фосфатирования – 70 °С.



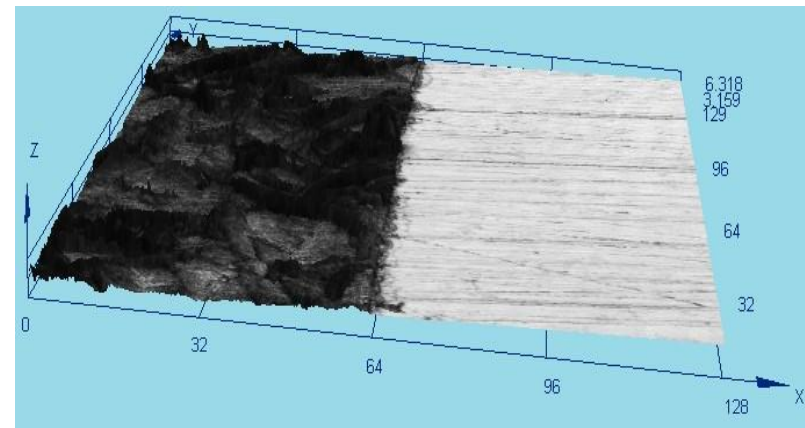
а



б

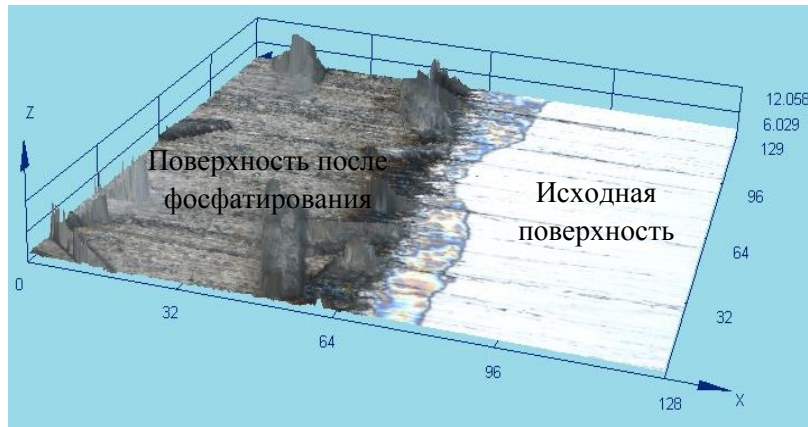


в

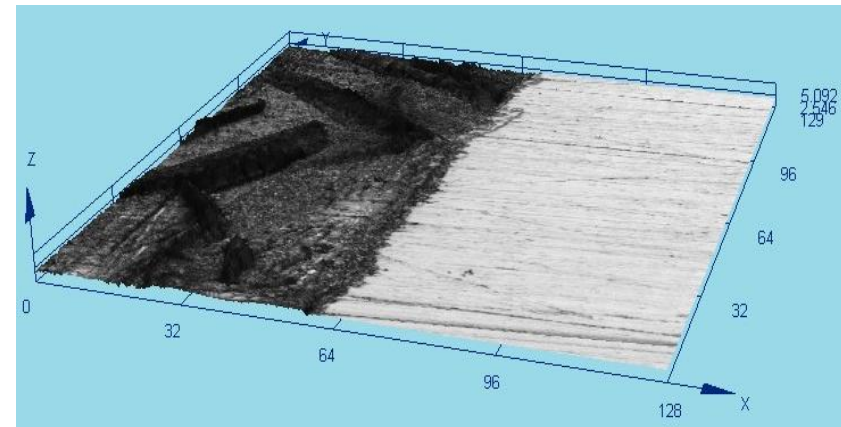


г

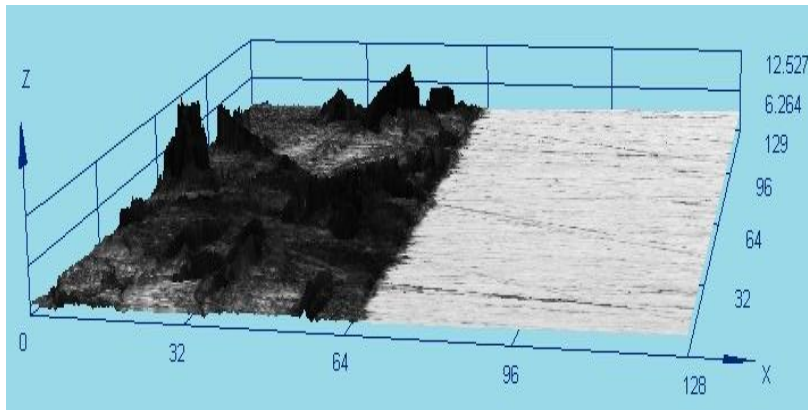
Рисунок 3.25 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 2000$ стальной поверхности, фосфатированной в течении 20 секунд. **а** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; **б** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 0,30; **в** – 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; **г** – 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; NH_2OH - 2 г/л. Температура процесса фосфатирования – 70 °С.



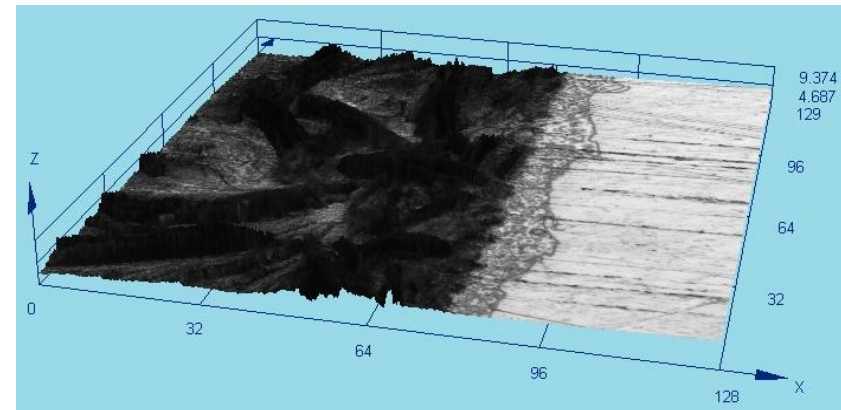
а



б



в



г

Рисунок 3.26 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 2000$ стальной поверхности, фосфатированной в течении 60 секунд. **а** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; **б** – раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - 0,28; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 0,30; **в** – 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; **г** – 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; NH_2OH - 2 г/л. Температура процесса фосфатирования – 70 °С.

Зависимость высоты ступени (δ , мкм) от времени нанесения фосфатных покрытий представлена на рисунке 3.27.

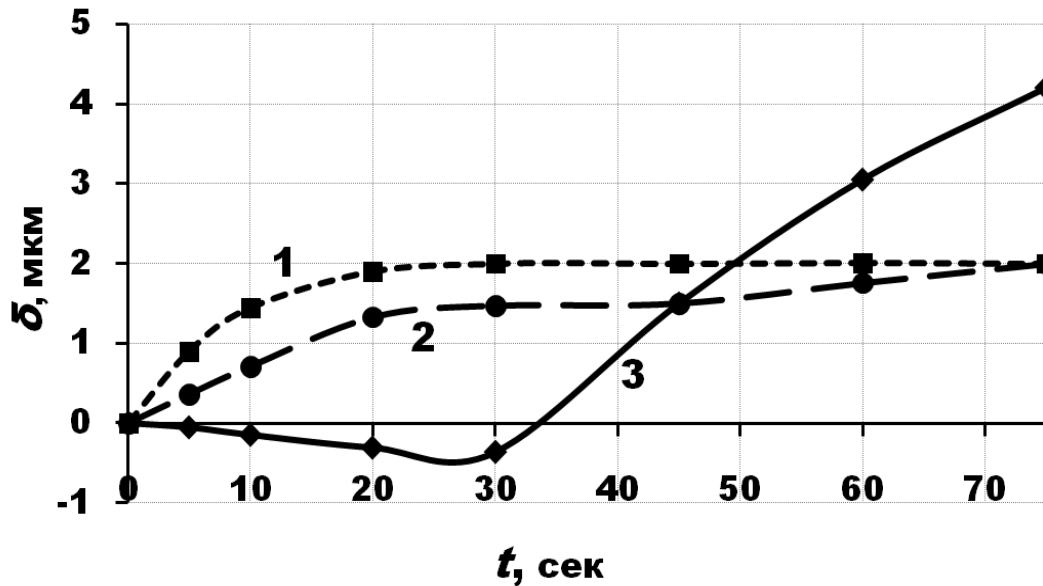


Рисунок 3.27 Зависимость высоты ступени (δ) от времени нанесения фосфатных покрытий в растворе (г/л):

1 – 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.

2 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,3.

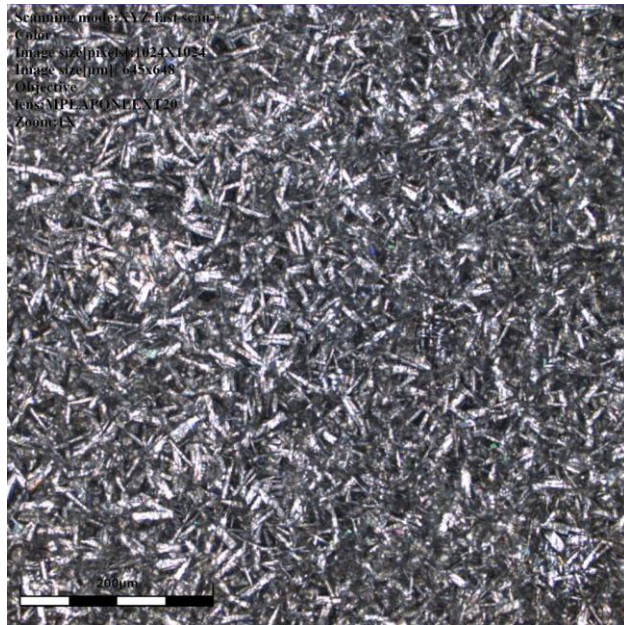
3 – ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28.

Температура процесса фосфатирования – 70 °С.

Из рисунка видно, что в начальный период роста фосфатного покрытия в отсутствие ионов никеля и церия высота ступеньки принимает отрицательное значение – происходит растворение металла, – затем положительное – идет рост кристаллов фосфатов. При этом наблюдался равномерный рост пленки в течение 10 мин, а толщина пленки к этому моменту достигает максимального значения 12 – 13 мкм. Пленкообразование в присутствии ионов никеля и церия ускоряется, причем в случае церия – значительно, через 30 секунд достигает значения 2 мкм.

Таким образом, в присутствии ионов церия возникновение зародышевых кристаллов обнаруживается гораздо раньше, что коррелирует с фотографиями поверхности образцов в интервале времени от 5 до 60 сек (рисунки 3.24 - 3.26).

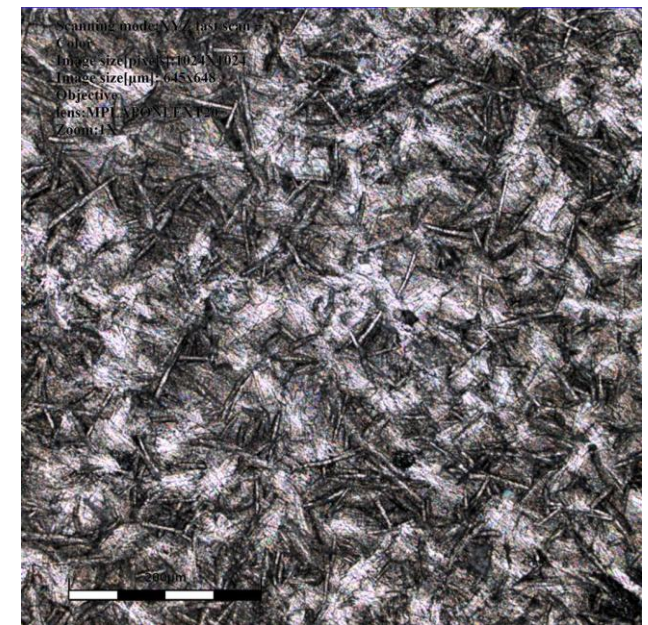
На рисунке 3.28 представлены электронные фотографии поверхности фосфатных покрытий при кратности увеличения $\times 430$.



а



б



в

Рисунок 3.28 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 фосфатирования – 70°C .

Из анализа микрофотографий поверхности образцов видно, что в присутствии ионов церия формируются кристаллы меньших размеров, чем в растворах, содержащих ионы никеля, а также без добавок. По-видимому, этим объясняется меньшая пористость покрытий (более высокие результаты ферроксильных тестов фосфатных покрытий) нанесенных из растворов с ионами четырехвалентного церия (~ 2 пор/см²), по сравнению с растворами с ионами никеля ($\sim 2 - 5$ пор/см²) или без ионных добавок (более 5 пор/см²).

С целью изучения механизма действия ионов церия в процессе фосфатирования стальной поверхности были проведены электрохимические исследования. На рисунке 3.29 представлены результаты по влиянию концентрации ионов церия (IV) в растворе фосфатирования на изменение бестокового потенциала (E) стали. Видно, что по мере увеличения в растворе концентрации ионов церия (IV) происходит смещение бестокового потенциала (E) стали в сторону более положительных значений.

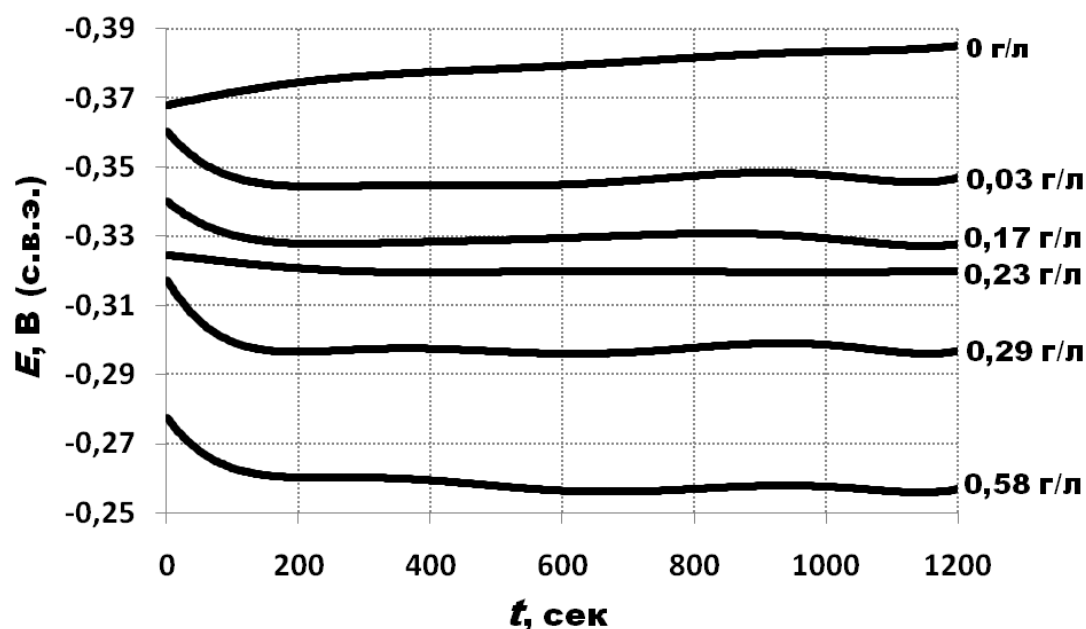
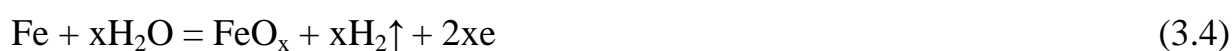


Рисунок 3.29 Зависимость изменения бестокового потенциала (E) стальной поверхности от времени выдержки в растворе фосфатирования. Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0 - 0,58. pH = 2 ± 0,5. Температура процесса фосфатирования – 70 °С.

Как отмечалось в главе 1.1. диссертации, введение в фосфатирующие растворы окислителей ускоряют реакции травления, так как заменяют замедленную реакцию образования водорода на другие процессы восстановления окислителей, которые протекают легче и предотвращают образование водорода и механическую блокировку им поверхности металла. Отмечают также [137], что при травлении железа в кислых средах, на его поверхности наряду с реакцией растворения одновременно протекает и реакция образования окисной пленки.

Было выдвинуто предположение, что в процессе фосфатирования также возможно протекание следующих окислительно-восстановительных реакций на поверхности стали:



Таким образом, совокупность полученных данных позволяет предположить следующий механизм влияния ионов церия на формирование и свойства фосфатного слоя: введение в фосфатирующий раствор окислителя (церия) смещает потенциал поверхности стального образца в более положительную область, что ускоряет процесс окисления железа и приводит к образованию тонкого прочно сцепленного с основой мелкокристаллического слоя.

3.3 Изучение возможности совмещение стадии активации и нанесения покрытия в процессе фосфатирования

Известно, что все промышленные процессы кристаллического фосфатирования двухстадийны, и при нанесении кристаллических фосфатных покрытий необходимо проводить предварительную стадию активации [2, 104]. Предварительная стадия активации в процессе фосфатирования является причиной ряда технологических неудобств: использования дополнительных ванн, необходимости постоянной корректировки с ежедневной заменой части (10%) раствора (ГОСТ 9.402-2004 Д.2.6) и дополнительными расходами на утилизацию

сточных вод. Активация металлической поверхности заключается в осаждении труднорастворимых соединений (солей и оксидов металлов), которые на ранних стадиях фосфатирования участвуют в процессе осаждения покрытий в качестве центров кристаллизации (затравка). Активатор марки «АФ-4» является одним из самых распространенных в отечественной промышленности препаратов для активации металлической поверхности в процессе кристаллического фосфатирования, и представляет собой смесь труднорастворимых фосфатов титана и натриевых солей титановой кислоты (ТУ 6 - 09 - 4562 – 78).

Известны работы [138], где для совершенствования процессов кристаллического фосфатирования и снижения рабочих температур использовались модифицирующие добавки на основе кремнийсодержащих соединений, влияющих на скорость электрохимических процессов и на процесс кристаллизации.

В работе исследовалась возможность совмещения стадий активации и осаждения фосфатного покрытия путем введения в раствор фосфатирования практически не растворимых мелкодисперсной фазы SiO_2 (в виде аэросила марки Aerosil T30 (A300) с удельной поверхностью (ВЕТ) $300 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$).

Вначале качественно исследовалась активация стальной поверхности в водных растворах SiO_2 и АФ-4. На рисунке 3.30 представлены при увеличении кратностью $\times 7000$ электронные фотографии стальной поверхности активированной в водных растворах АФ-4 и SiO_2 . Как видно из фотографий в обоих случаях на поверхности стальных образцов наблюдалось осаждение частиц плохо растворимых мелкодисперстных фаз, однако в случае SiO_2 частиц на единицу площади образца приходилось больше, чем с АФ-4.

Полученные в дальнейшем фосфатные покрытия после предварительной активации в водном растворе мелкодисперсной фазы SiO_2 не уступали по характеристикам фосфатным покрытиям, осажденным после активации классическим способом в водном растворе АФ-4.

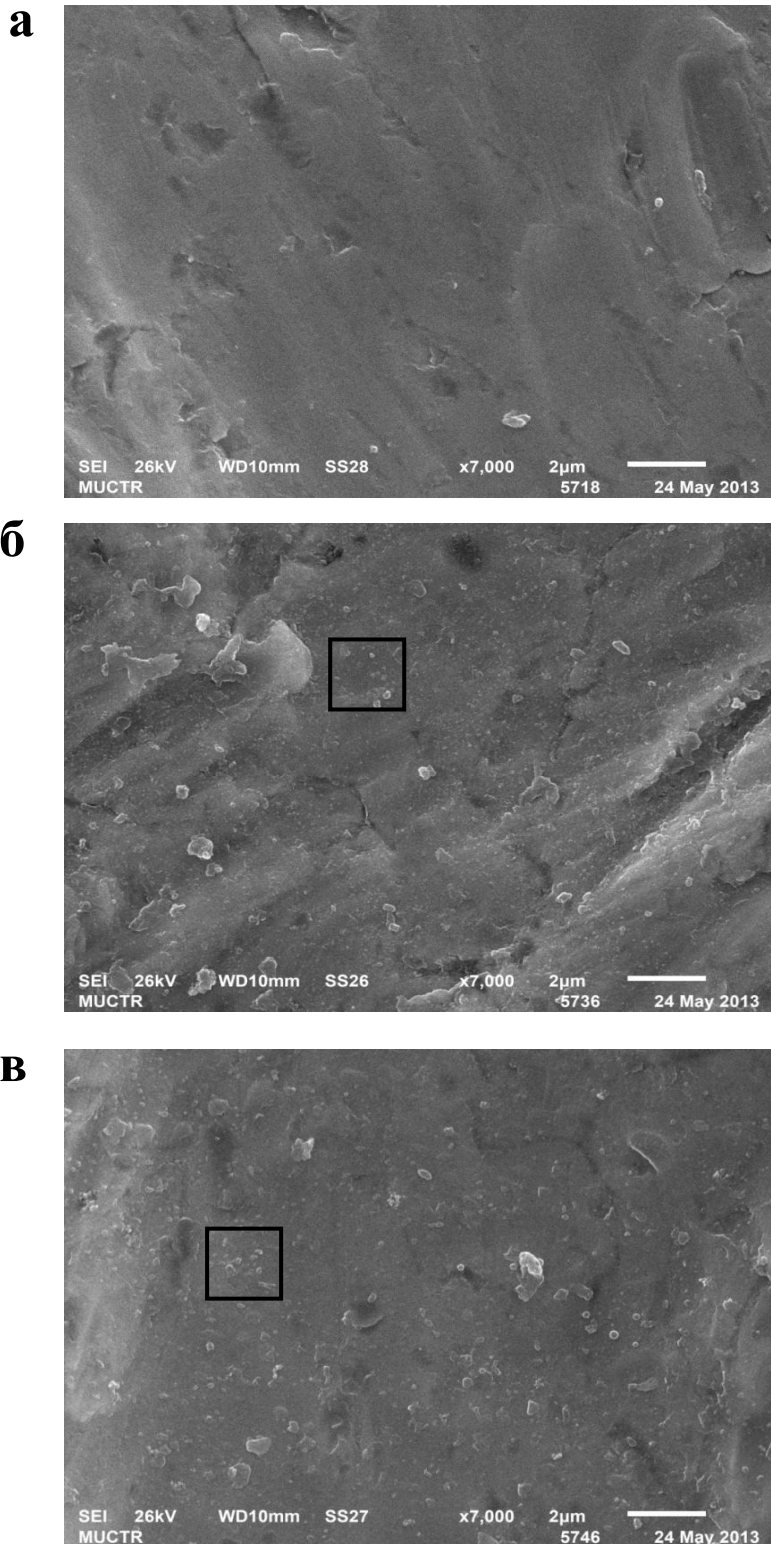
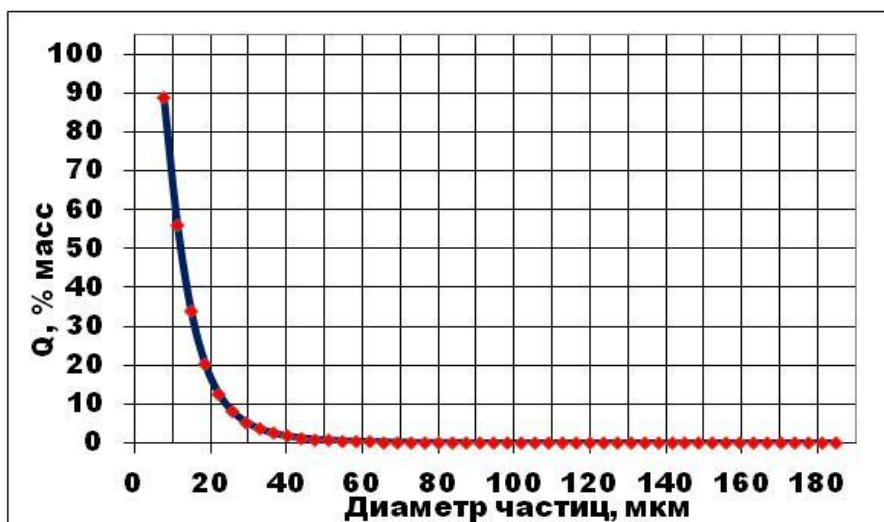
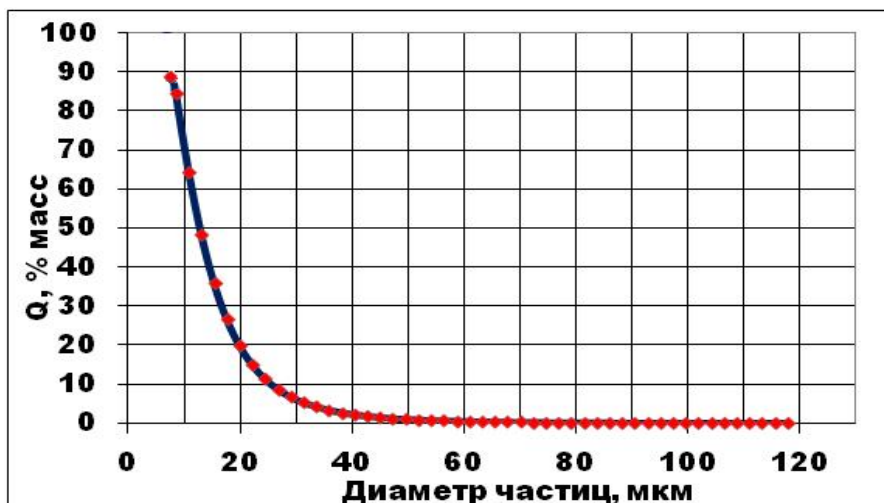


Рисунок 3.30 Электронные фотографии при увеличении $\times 7000$ стальной поверхности образцов: **а** – чистая обезжиренная сталь; **б** – сталь активированная в водном растворе 1 г/л АФ-4, среднее количество частиц 5 – 10 на $4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 (\text{мкм}^2)$; **в** – сталь активированная в водном растворе 1 г/л SiO_2 , среднее количество частиц 10 – 15 на $4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Квадратом со сторонами 2 x 2 мкм указана площадь с рассчитанным значением среднего распределения частиц по поверхности.

Для определения среднего размера частиц мелкодисперстных фаз, а также времени их оседания после окончания перемешивания, в водном растворе предварительной активации и в растворе фосфатирования были проведены исследования методом седиментации в гравитационном поле (раздел 2.18) (рисунки 3.31 и 3.32).

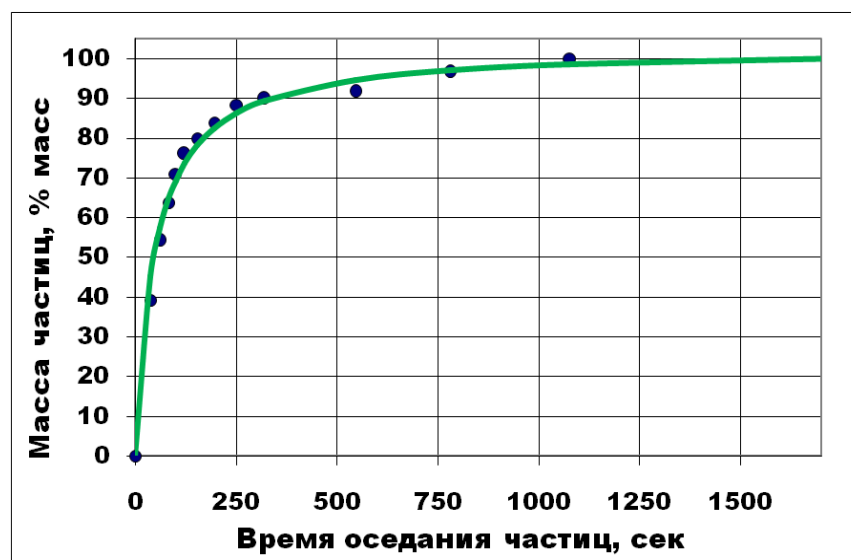


а

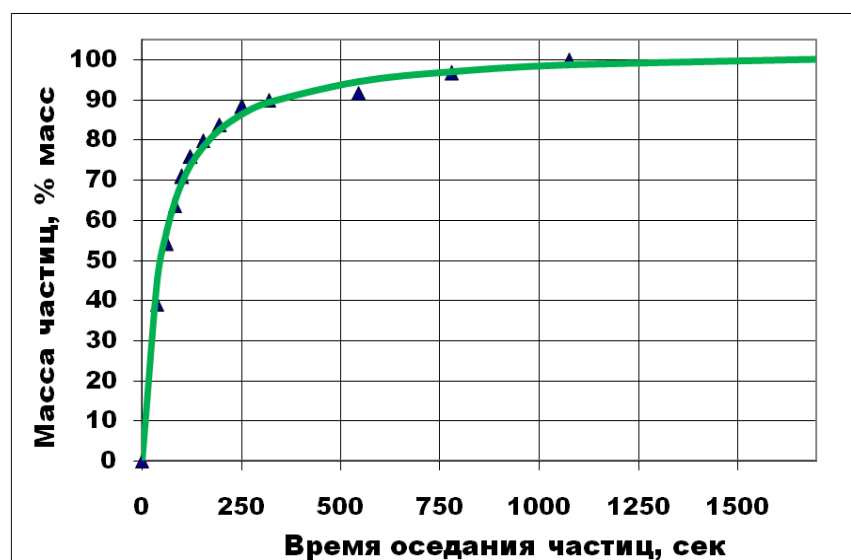


б

Рисунок 3.31 Зависимость процентной доли (Q) осаждающихся частиц от их среднего диаметра, при седиментации в гравитационном поле: **а** – в водном растворе SiO₂; **б** – SiO₂ в растворе фосфатирования (г/л): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃ · 6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂ · 4H₂O - 0,23. Концентрация частиц в пробе 1 л 1 г/л.



а



б

Рисунок 3.32 Зависимость массы частиц осажденных частиц от времени их оседания после окончания перемешивания, в процессе седиментации: **а** – в водном растворе SiO_2 ; **б** – SiO_2 в растворе фосфатирования (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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23. Концентрация частиц в пробе 1 л 1 г/л.

По результатам исследований было выявлено, что 80 % частиц, мелкодисперсной фазы SiO_2 , имеют размеры $9 \pm 0,5$ мкм. Полная седиментация частиц фазы SiO_2 наступала после 1200 сек (20 мин) (рисунок 3.32). Длительное время оседания частиц труднорастворимой мелкодисперсной фазы после окончания перемешивания жидких сред (водного раствора и раствора

фосфатирования), в которых проводились испытания, свидетельствовало об «относительно равномерном» распределении частиц в объемах жидкостей (в том числе и по высоте столба жидкости). Что позволило выдвинуть предположение о возможности проведения в процессе фосфатирования одновременно в одной ванне стадии активации стальной поверхности и осаждения фосфатного покрытия.

Известно, что раствор активатора АФ-4 в воде склонен к коагуляции с образованием осадков. При проведенных в течении 3 недель исследованиях стабильности растворов кристаллического фосфатирования с введенными в них частицами дисперсной фазы SiO_2 , в растворах не наблюдалось образование осадков, комков и конгломератов частиц.

На рисунке 3.33 представлены результаты исследований зависимости характеристик ($m_{\text{ф}}$ и ЗСА) противокоррозионных фосфатных покрытий от концентрации введенной в раствор фосфатирования дисперсной фазы SiO_2 при температуре 30 °С. Защитные характеристики кристаллических покрытий, образующихся в присутствии дисперсной фазы в растворах протикоррозионного и адгезионного фосфатирования несколько ниже, чем у фосфатных покрытий, полученных с использованием стадии предварительной активации. Так осаждающееся протикоррозионные фосфатные покрытия в присутствии 1 г/л SiO_2 в растворе при 30 °С имеют защитную способность порядка 85 секунд (ЗСА покрытий полученных из этого раствора без введения дисперсных фаз ~ 200 секунд), а адгезионные – 20 секунд (ЗСА покрытий полученных из этого раствора без введения дисперсных фаз ~ 35 секунд). При этом массы фосфатных покрытий несколько возрастают, по сравнению с покрытиями полученными со стадией предварительной активации (7,2 г/м²) и составляют: для адгезионных покрытий – 3,5 - 4,2 г/м², а для протикоррозионных – 7,8 - 8,2 г/м². По-видимому, увеличение масс фосфатных покрытий, объясняется включением в покрытие частиц дисперсной фазы. Следует отметить, что для адгезионных покрытий, нанесенных в присутствии дисперсной фазы, значения ЗСА и масс фосфатных слоев отвечают технологическим требованиям.

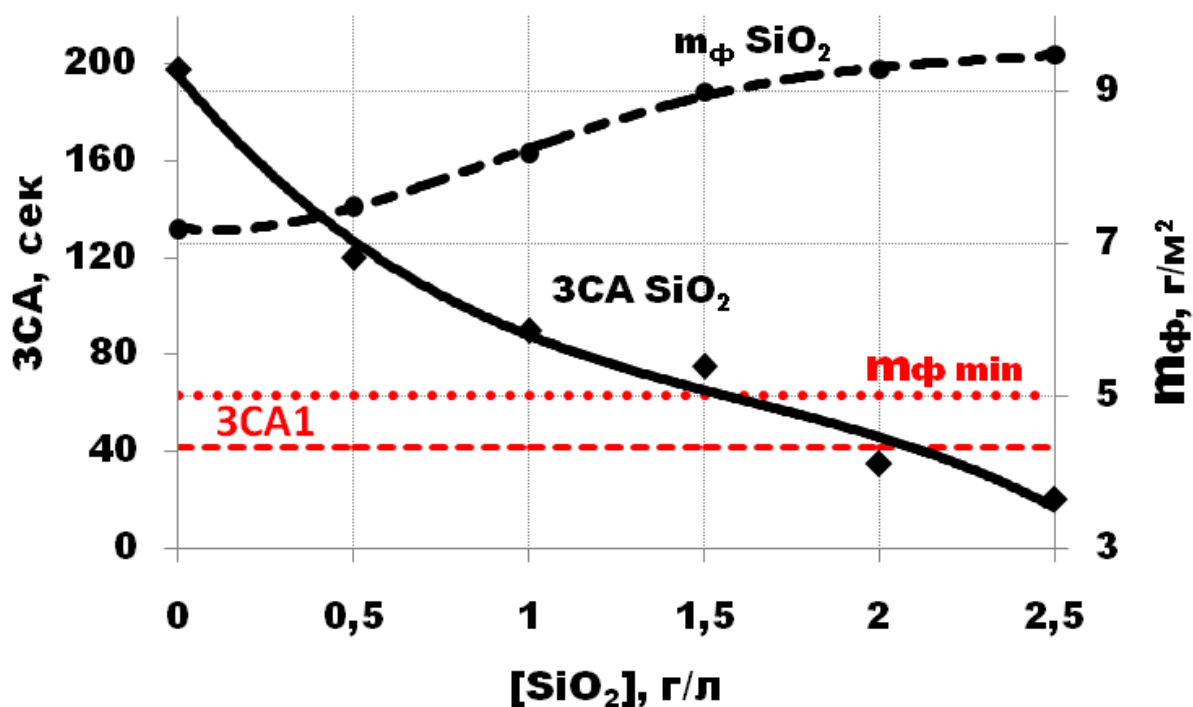


Рисунок 3.33 Зависимость защитной способности (ЗСА) покрытий и масс фосфатных слоев (m_{ϕ}) от концентрации дисперсной фазы SiO_2 в растворе фосфатирования при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Раствор (г/л): ZnO - 9,94; H_3PO_4 - 18,98; HNO_3 - 7,93; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,28; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин. ЗСА1 – защитная способность покрытия из раствора прототипа 1 при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m_{\phi \text{ min}}$ – минимальное значение масс фосфатных слоев для противокоррозионного фосфатирования.

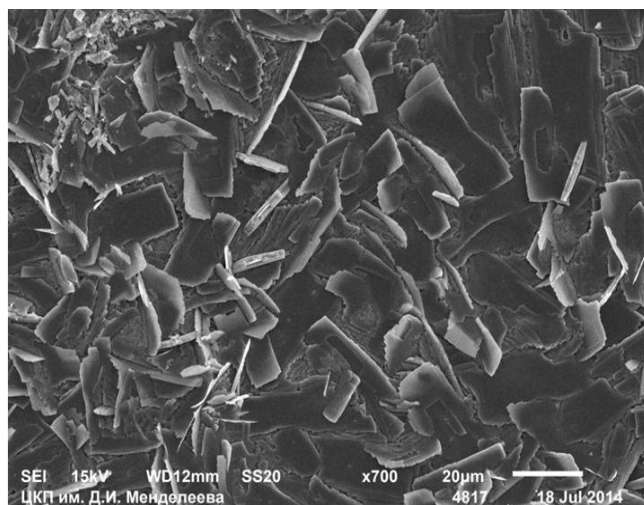
Исследовано влияние введения дисперсной фазы (SiO_2) на значения (тч.) равновесных свободной ($K_{\text{св рав}}$) и общей ($K_{\text{об рав}}$) кислотностей раствора фосфатирования. Полученные данные представлены в таблице 3.2. Как видно из таблицы введение труднорастворимой дисперсной фазы практически не влияет на общую и свободную кислотности раствора фосфатирования.

В работе исследовано влияние дисперсной фазы SiO_2 на морфологию фосфатных покрытий. Электронные фотографии поверхности фосфатных покрытий полученных из растворов фосфатирования с введенной мелкодисперсной фазой SiO_2 представлены на рисунках 3.34 и 3.35.

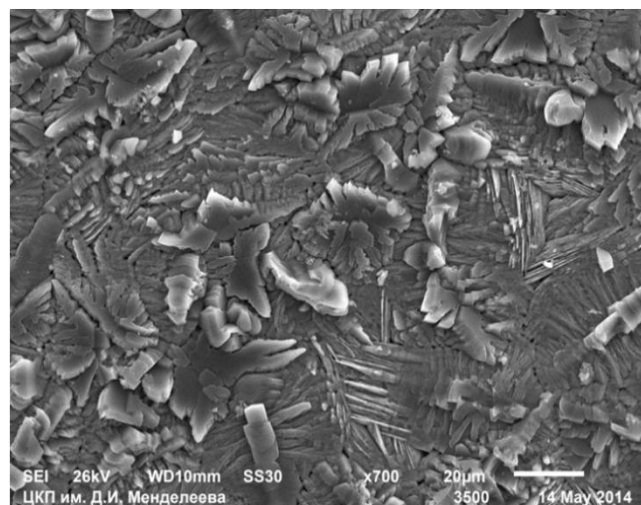
Таблица 3.2

Значения (тч.) равновесных свободной ($K_{\text{св рав}}$) и общей ($K_{\text{общ рав}}$) кислотностей раствора фосфатирования при введении дисперсной фазы (SiO_2) при температурах 30 °С и 70 °С. 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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2.

Дисперсная фаза, 1 г/л	Температура процесса, °С			
	70		30	
	$K_{\text{общ рав}}$, ТЧ.	$K_{\text{св рав}}$, ТЧ.	$K_{\text{общ ра}}$, ТЧ.	$K_{\text{св рав}}$, ТЧ.
Без дисперсной фазы	41,7	3,3	42,2	1,3
SiO_2	41,5	3,2	42,8	1,0

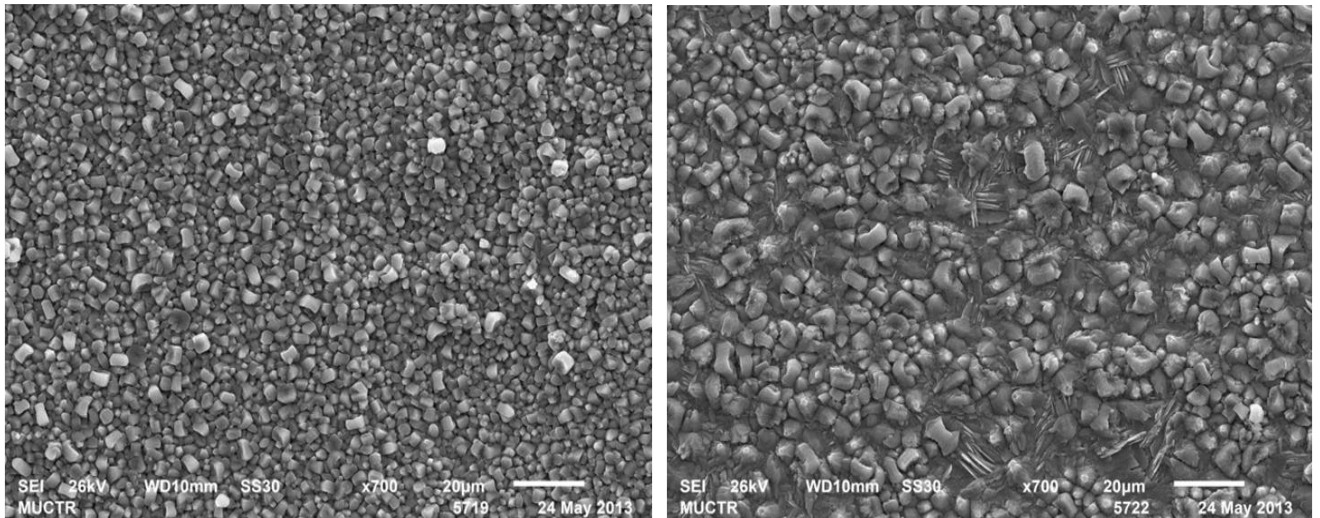


а



б

Рисунок 3.34 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 700$ 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; NH_2OH - 2, с предварительной активацией в растворе АФ-4, **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; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2; SiO_2 - 1,0. Температура процесса фосфатирования – 30 °С. $\text{pH} = 2 \pm 0,5$. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.



а

б

Рисунок 3.35 Электронные фотографии при кратности увеличения $\times 700$ поверхности фосфатных покрытий из растворов (г/л): **а** - ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2,5, с предварительной активацией в растворе АФ-4; **б** - ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,23; NH_2OH - 2,5; SiO_2 - 1,0. Температура процесса фосфатирования – $30\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{pH} = 3,2 \pm 0,2$. Длительность процесса фосфатирования – 3 мин.

Как видно из рисунков 3.34 и 3.35 введение по 1 г/л частиц дисперсной фазы SiO_2 в разработанные растворы противокоррозионного и адгезионного фосфатирования (раздел 3.1) при температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к изменению формы кристаллов и увеличению их размеров, по сравнению с покрытиями полученными с предварительной активацией в растворе АФ-4.

Таким образом, введение дисперсной фазы в растворы фосфатирования позволяет сократить стадийность процесса фосфатирования, путем исключения стадии предварительной активации, по сравнению с двухстадийным процессом.

3.4 Результаты коррозионных испытаний фосфатных покрытий

Были проведены сравнительные коррозионные испытания (рисунок 3.36) в камере соляного тумана (ASTM B117) по стандарту ИСО 9227 пропитанных маслом фосфатных образцов, сформированных в растворах противокоррозионного фосфатирования, содержащего ионы церия (раздел 2.12).

Установлено, что первые очаги коррозии на фосфатных покрытиях сформированных при 70 °С (1) и 60 °С (2) наблюдались после 8 часов, при 50 °С (3) и 40 °С (4) – после 6 и 3 часов соответственно, а при 30 °С (5) и 20 °С (6) – после 1 часа и 30 минут соответственно. Допустимое время до появления первых очагов коррозии по ИСО 9227 – 2 часа.



Рисунок 3.36 Результаты коррозионных испытаний по стандарту ИСО 9227 пропитанных маслом фосфатных образцов, полученных из растворов (г/л):

1 - 6 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; pH = 2 ± 0,5. Температуры процесса фосфатирования – 20 - 70 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин,

7, 8 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; NH₂OH - 2; pH = 2 ± 0,5. Температуры процесса фосфатирования – 20 °С и 30 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин,

9 – Прототип 1(PP1): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ni(NO₃)₂·6H₂O - 0,3; pH = 2 ± 0,5. Температура процесса фосфатирования – 70 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

Введение гидроксилamina в раствор фосфатирования (7, 8) приводит к улучшению защитных характеристик покрытий. Первые очаги коррозии на покрытиях, полученных в присутствии гидроксилamina при температурах 30 °С (7) и 20 °С (8) наблюдались после 7 и 6 часов соответственно.

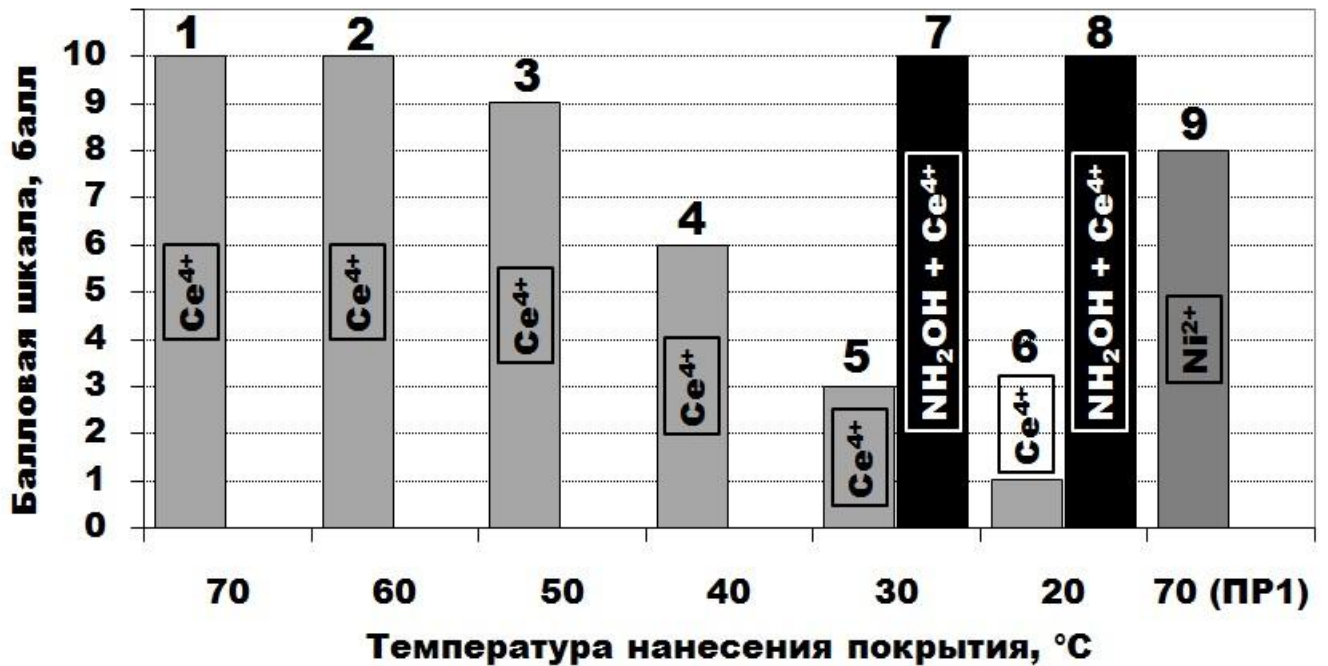
Испытания пропитанных маслом (веретенное масло марки И-20А) фосфатных образцов, сформированных в растворах противокоррозионного фосфатирования, содержащего ионы церия, погружением в течение 72 часов (при температуре 20 – 25 °С) в 5% раствор NaCl представлены на рисунке 3.37. Коррозионное поражение образцов оценивалось по шкале балльности, по которой балл 10 соответствовал полному отсутствию коррозии, а балл 0 - коррозии всей поверхности образца (рисунок 3.37 б).

Коррозионные испытания показали, что фосфатные покрытия, нанесенные из растворов с ионами церия, в отсутствие гидроксилamina при температуре 60 °С (2) и 70 °С (1) и с гидроксилaminом при 20 °С (8) и 30 °С (7), соответствуют максимальному баллу 10 по шкале.

На рисунке 3.38 приведена зависимость маслостойкости фосфатных покрытий, сформированных в растворах противокоррозионного фосфатирования, содержащего ионы церия, от температуры их нанесения.

Как видно из представленных данных (рисунок 3.38), при снижении температуры процесса маслостойкость покрытий из растворов, содержащих ионы церия, снижается, что коррелирует с наблюдаемым уменьшением массы фосфатного слоя и уменьшением пористости покрытий.

Введение в раствор противокоррозионного фосфатирования гидроксилamina при температурах 20 °С (8) и 30 °С (7) привело к увеличению масс осаждающихся фосфатных покрытий, а следовательно и к увеличению их толщин. По-видимому, этим объясняется увеличение маслостойкости покрытий из растворов с гидроксилaminом и ионами церия.



а

Балл	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Прокорродировавшая площадь, %	0	0 - 0,1	0,1 - 0,25	0,25 - 0,5	0,5 - 1	1 - 2,5	2,5 - 5	5 - 10	10 - 25	25 - 50	50 - 100

б

Рисунок 3.37 Результаты коррозионных испытаний пропитанных маслом фосфатных образцов погружением в 5 % раствор NaCl в течение 72 часов при температуре 20 – 25 °С. Оценка результатов представлена по балловой шкале.

а – результаты испытаний, **б** – шкала критериев оценки.

Растворы фосфатирования (г/л):

1 - 6 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; pH = 2 ± 0,5. Температуры процесса фосфатирования – 20 - 70 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин,

7, 8 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; NH₂OH - 2; pH = 2 ± 0,5. Температуры процесса фосфатирования – 20 °С и 30 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин,

9 – Прототип 1(ПР1): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ni(NO₃)₂·6H₂O - 0,3; pH = 2 ± 0,5. Температура процесса фосфатирования – 70 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

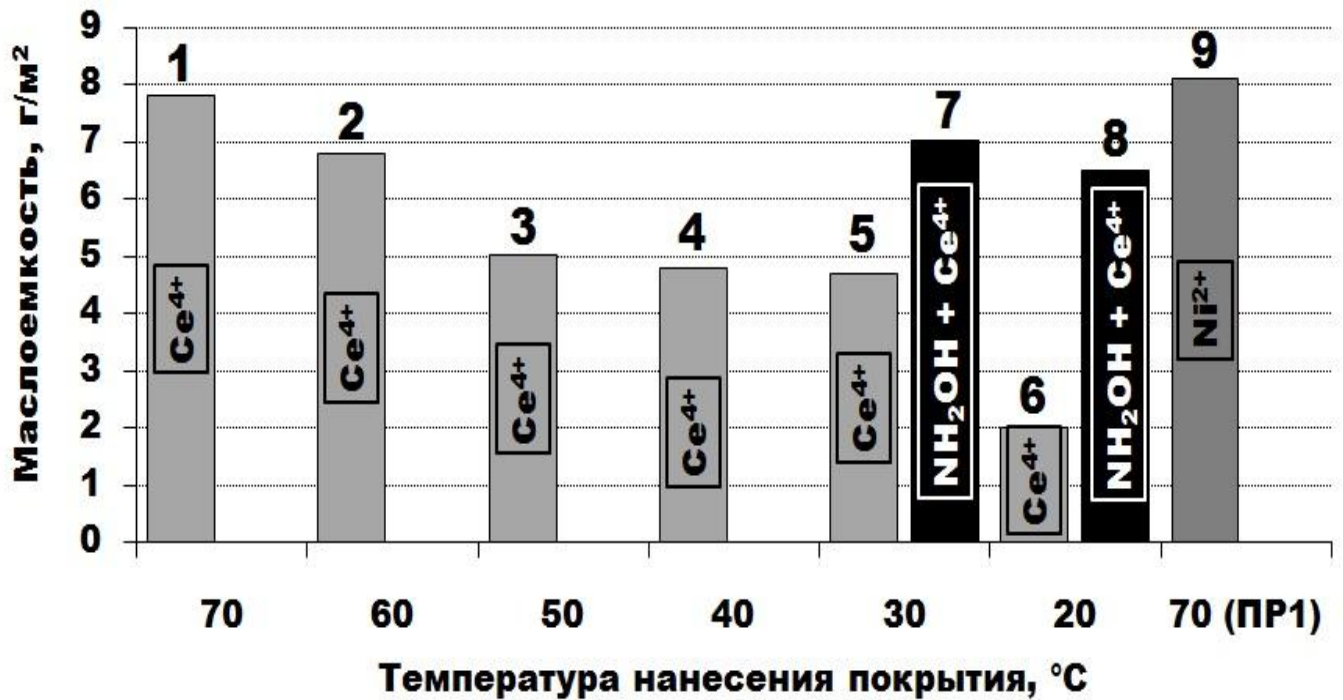


Рисунок 3.38 Зависимость маслоемкости противокоррозионных фосфатных покрытий от температуры их нанесения, сформированных в растворах (г/л):

1 - 6 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; pH = 2 ± 0,5. Температуры процесса фосфатирования – 20 - 70 °C. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин,

7, 8 – ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ce(SO₄)₂·4H₂O - 0,23; NH₂OH - 2; pH = 2 ± 0,5. Температуры процесса фосфатирования – 20 °C и 30 °C. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин,

9 – Прототип 1(ПР1): ZnO - 9,94; H₃PO₄ - 18,98; HNO₃ - 7,93; FeCl₃·6H₂O - 0,28; Ni(NO₃)₂·6H₂O - 0,3; pH = 2 ± 0,5. Температура процесса фосфатирования – 70 °C. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

Проведены циклические коррозионные испытания по стандарту ИСО 9223 (рисунок 3.39) в течение 240 часов в камере соляного тумана (ASTMB117) окрашенных стальных образцов с адгезионным фосфатным церий содержащим покрытием, сформированным при различных температурах, а также окрашенных стальных образцов без фосфатных покрытий и с адгезионным фосфатным никель содержащим покрытием, осажденным из раствора прототипа 2 при температуре 55 °C (7) (раздел 2.12). Испытания показали, что фосфатные церий содержащие покрытия, полученные при температурах 40 °C (2) и 55 °C (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 раствор гидроксилamina также соответствуют требованиям указанного стандарта.



Рисунок 3.39 Результаты коррозионных испытаний по стандарту ИСО 9223: зависимость ширины распространения коррозии от линии надреза на окрашенных фосфатированных стальных образцах, при температурах нанесения фосфатных покрытий 20 – 55 °С, и на окрашенных стальных образцах без покрытий (8).

h – ширина распространения коррозии от линии надреза.

Растворы фосфатирования (г/л):

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

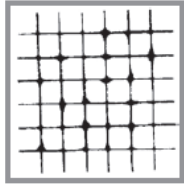
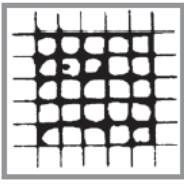
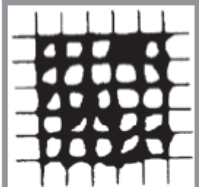
7 – Прототип 2 (PP2) – (КФ-14): ZnO - 1,61; H₃PO₄ - 18,7; HNO₃ - 2,45;
 Ni(NO₃)₂·6H₂O - 3,5; Na₂CO₃ - 5,92; NaNO₂ - 0,15.

Длительность процесса фосфатирования для **1-7** – 3 мин, pH = 3,2 ± 0,2.

Измерения адгезионной прочности по стандарту ASTM D 3359-09 окрашенных фосфатных покрытий показали (раздел 2.6), что адгезионная прочность покрытий, сформированных в присутствии ионов церия при температурах выше или равных 40 °С существенно выше, чем при более низких температурах. Окрашенные покрытия сформированные при температуре 40 °С и 55 °С обладают максимальной адгезионной прочностью (класс 0), а при температурах 20 °С и 30 °С минимальной (класс 3). Установлено, что окрашенные фосфатные покрытия, полученные при температурах 20 °С и 30 °С в присутствии гидроксиламина и ионов церия, обладают адгезией класса 0, которая не ухудшилась и после коррозионных испытаний, в течение 240 часов. Соответствие величин адгезионной прочности окрашенных фосфатных покрытий классам по стандарту ASTM D 3359-09 оценивалось в сравнении с трафаретами с помощью таблицы 3.3.

Таблица 3.3

Классификация результатов адгезионного теста

Описание	Внешний вид	Класс
Края насечек полностью гладкие и ни один из квадратов сетки не отклеен.		0
Отделение небольших чешуек покрытия на точках пересечения насечек. Отставание покрытия на участке с поперечными насечками не превышает 5 %.		1
Покрытие отслоилось по краям или на точках пересечения насечек. Отставание покрытия на участке с поперечными насечками значительно превышает 5 %, но не более 15 %.		2
Покрытие частично или полностью отслоилось большими кусками по краям насечек и/или полностью отслоилось на различных частях квадратов. Отставание покрытия на участке с поперечными насечками значительно превышает 15 %, но не более 35 %.		3

3.5 Разработка режима корректировки растворов

В технологической практике растворы фосфатирования обычно готовятся не из составных компонентов, а из жидких концентратов. Значительное преимущество жидких концентратов заключается в удобстве приготовления растворов фосфатирования (путем разбавления необходимого количества концентрата), а также их корректировки.

По этой причине был проведен расчет составов концентратов, на основе которых возможна корректировка разработанных растворов фосфатирования.

Разработка корректирующего концентрата для процесса противокоррозионного фосфатирования

В таблице 3.4 представлен состав фосфатирующего концентрата, разбавлением которого в соотношении 1:20, получается оптимальный по составу раствор для противокоррозионного фосфатирования.

Таблица 3.4

Состав фосфатирующего концентрата

Компонент, г/л	Содержание, г
Оксид цинка ZnO	13,82
Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄ (100%)	26,34
Азотная кислота HNO ₃ (100%)	11,0
Железо треххлористое шестиводное FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,281
Сульфат церия четырехводный Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	0,321
Гидроксиламин сернокислый (NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄	13,81
Вода	до 100

Для приготовления корректирующего концентрата по данным о средних значениях масс стравившегося металла и фосфатного слоя, составе фосфатных покрытий (таблица 3.5) и шлама (таблица 3.6) был рассчитан расход каждого компонента разработанного раствора фосфатирования.

Состав фосфатного покрытия

Слоеобразующие ионы	Содержание компонента в покрытии, %
Zn^{2+}	40,77
Ce^{4+}	0,001
Fe^{2+}	1,87
PO_4^{3-}	41,6

Расчет корректирующего состава:

При эксплуатации раствора фосфатирования расход компонентов происходит за счет: образования фосфатного покрытия и шлама, а также уноса части раствора с обрабатываемыми металлическими изделиями.

Расход компонента при образовании фосфатного покрытия рассчитывался по формуле:

$$M_{ПК} = m_{ф} \cdot n_{ПК},$$

где $M_{ПК}$ – масса компонента, расходующаяся при образовании покрытия, г/м²;

$m_{ф}$ – масса фосфатного покрытия, г/м²;

$n_{ПК}$ – содержание компонента в покрытии (в долях).

Для компонента $[Zn^{2+}]$:

$$M_{ПК} = 6,0 \cdot 0,4077 = 2,446 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[PO_4^{3-}]$:

$$M_{ПК} = 6,0 \cdot 0,416 = 2,496 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[Ce^{4+}]$:

$$M_{ПК} = 6,0 \cdot 0,00001 = 0,00006 \text{ г/м}^2$$

Унос раствора фосфатирования с обрабатываемой стальной поверхностью составляет $\sim 0,2$ л/м².

Расход компонента из-за уноса раствора фосфатирования рассчитывался по формуле:

$$M_y = 0,2 \cdot c_k,$$

где M_y – масса компонента, расходуемая при уносе раствора фосфатирования с обрабатываемыми металлическими изделиями, г/м²;

c_k – содержание компонента в растворе, г/л.

Для компонента $[Zn^{2+}]$:

$$M_y = 0,2 \cdot 7,98 = 1,596 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[PO_4^{3-}]$:

$$M_y = 0,2 \cdot 18,4 = 3,680 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[Ce^{4+}]$:

$$M_y = 0,2 \cdot 0,08 = 0,016 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[NH_2OH]$:

$$M_y = 0,2 \cdot 2,0 = 0,4 \text{ г/м}^2$$

В процессе эксплуатации раствора фосфатирования выпало 8,57 г/м² шлама. По литературным данным [43-45,139], шлам, осаждающийся из двухкатионных растворов фосфатирования, представляет собой нерастворимые фосфаты металлов: $FePO_4 \cdot 2H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

По данным химического анализа шлама было выявлено, что в нем содержится: 43,7 % ионов цинка, 0,73 % ионов церия, 42,30 % фосфат ионов, 13,27 % ионов железа. Таким образом, практически весь образовавшийся шлам состоял из гопеита.

Расход компонента в процессе шламообразования рассчитывался по формуле:

$$M_{шл} = 8,57 \cdot n_{шл},$$

где $M_{шл}$ – масса компонента, расходуемая в процессе шламообразования, г/м²;

$n_{шл}$ – содержание компонента в шламе (в долях).

Для компонента $[Zn^{2+}]$:

$$M_{\text{шл}} = 8,57 \cdot 0,437 = 3,745 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[PO_4^{3-}]$:

$$M_{\text{шл}} = 8,57 \cdot 0,423 = 3,625 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[Ce^{4+}]$:

$$M_{\text{шл}} = 8,57 \cdot 0,0073 = 0,0626 \text{ г/м}^2$$

Таблица 3.6

Расход компонентов раствора в процессе фосфатирования

Компоненты	Расход, г/м ²			Суммарный расход, г/м ²
	Покрытие	Унос	Шлам	
Zn^{2+}	2,446	1,596	3,745	7,787
Ce^{4+}	0,00006	0,016	0,0626	0,07866
PO_4^{3-}	2,496	3,68	3,625	9,801
NH_2OH	-	0,4	-	0,4

При расчете содержания компонентов в растворах для корректировки масса катионов принимается за 9,6 %:

$$\sum M = M_{Zn} + M_{Ce} = 7,787 + 0,07866 = 7,86566 \text{ г.}$$

M_{Zn} , M_{Ce} – расход компонентов $[Zn^{2+}]$ и $[Ce^{4+}]$ при эксплуатации раствора фосфатирования, г/м².

Масса компонента в 100 г концентрата рассчитывалась по формуле:

$$m_K = (M_K \cdot 9,6) / \sum M,$$

где M_K – расход компонента, г/м²;

$$m_{Zn} = (9,6 \cdot 7,787) / 7,86566 = 9,504 \text{ г}$$

$$m_{Ce} = (9,6 \cdot 0,07866) / 7,86566 = 0,096 \text{ г}$$

$$m_{PO_4} = (9,6 \cdot 9,801) / 7,86566 = 11,9621 \text{ г}$$

$$m_{NH_2OH} = (9,6 \cdot 0,4) / 7,86566 = 0,4882 \text{ г}$$

Концентрат готовится из оксида цинка, сульфата церия (IV), ортофосфорной и азотной кислот.

Состав концентрата, рассчитывался по формуле:

$$m_B = (m_K \cdot Mr_B) / Mr_K,$$

где m_B – масса соответствующего вещества в 100 г концентрата, г;

Mr_B – молярная масса вещества, г/моль;

m_K – масса компонента в 100 г концентрата, г;

Mr_K – молярная масса компонента, г/моль.

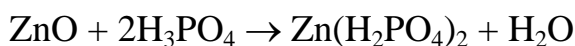
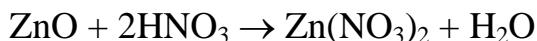
$$m(\text{ZnO}) = (9,504 \cdot 81,39) / 65,39 = 11,8295 \text{ г}$$

$$m(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = (0,096 \cdot 404) / 140,12 = 0,2768 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = (11,9621 \cdot 98) / 95 = 12,3399 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) = (0,4882 \cdot 164) / 33 = 2,4262 \text{ г}$$

В процессе приготовления концентрата происходит взаимодействие ZnO с ортофосфорной и азотной кислотами по реакциям:



Количество ZnO, прореагировавшее с азотной кислотой:

$$m_1(\text{ZnO}) = \frac{M_{\text{Zn}} \cdot m_{\text{HNO}_3}}{2M_{\text{HNO}_3}} = \frac{81,4 \cdot 11}{2 \cdot 63} = 7,1 \text{ г}$$

Количество ZnO, прореагировавшее с ортофосфорной кислотой:

$$m_2(\text{ZnO}) = 11,8295 - 7,1 = 4,7295 \text{ г}$$

По литературным данным [43 - 45] известно, что отношение свободной фосфорной кислоты к ее общему содержанию в концентрате должно составлять ~ 0,25.

Количество связанной фосфорной кислоты:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{связ.}} = (m_2(\text{ZnO}) \cdot 2M(\text{H}_3\text{PO}_4)) / M_{\text{ZnO}} = (4,7295 \cdot 2 \cdot 98) / 81,39 = 11,3894 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{своб.}} / m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} = (m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} - m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{связ.}}) / m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{своб.}} / m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} = (12,3399 - 11,3894) / 12,3399 = 0,07703$$

В концентрат добавлялось расчетное количество фосфорной кислоты:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} = m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{связ.}} / (1 - 0,25) = 11,3894 / 0,75 = 15,1859 \text{ г}$$

В пересчете на 74 % H_3PO_4 это составило 20,521 г.

Таблица 3.7

Состав корректирующего концентрата

Компонент	Содержание, г
Оксид цинка ZnO	11,8295
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (74 %)	20,521
Азотная кислота HNO_3 (67 %)	16,42
Железо треххлористое шестиводное $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,28
Сульфат церия четырехводный $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2768
Гидроксиламин сернокислый $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	2,4262
Вода H_2O	до 100

В ходе эксплуатации раствора для противокоррозионного фосфатирования при его корректировке этим концентратом через 0,6 м²/л обработанной стальной поверхности было выявлено, что концентрация компонентов, кислотности (общая и свободная) раствора фосфатирования, массы стравившегося металла ($m_{\text{стр}}$) и фосфатного слоя ($m_{\text{ф}}$) и поддерживаются постоянными (рисунок 3.40).

При длительном использовании в температурном интервале 20 – 30 °С разработанного раствора, корректировка рассчитанным концентратом позволяет получить стабильные условия для нанесения кристаллических фосфатных покрытий массой свыше 6 г/м², которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы. При этом характеристики покрытий после корректировки остаются постоянными.

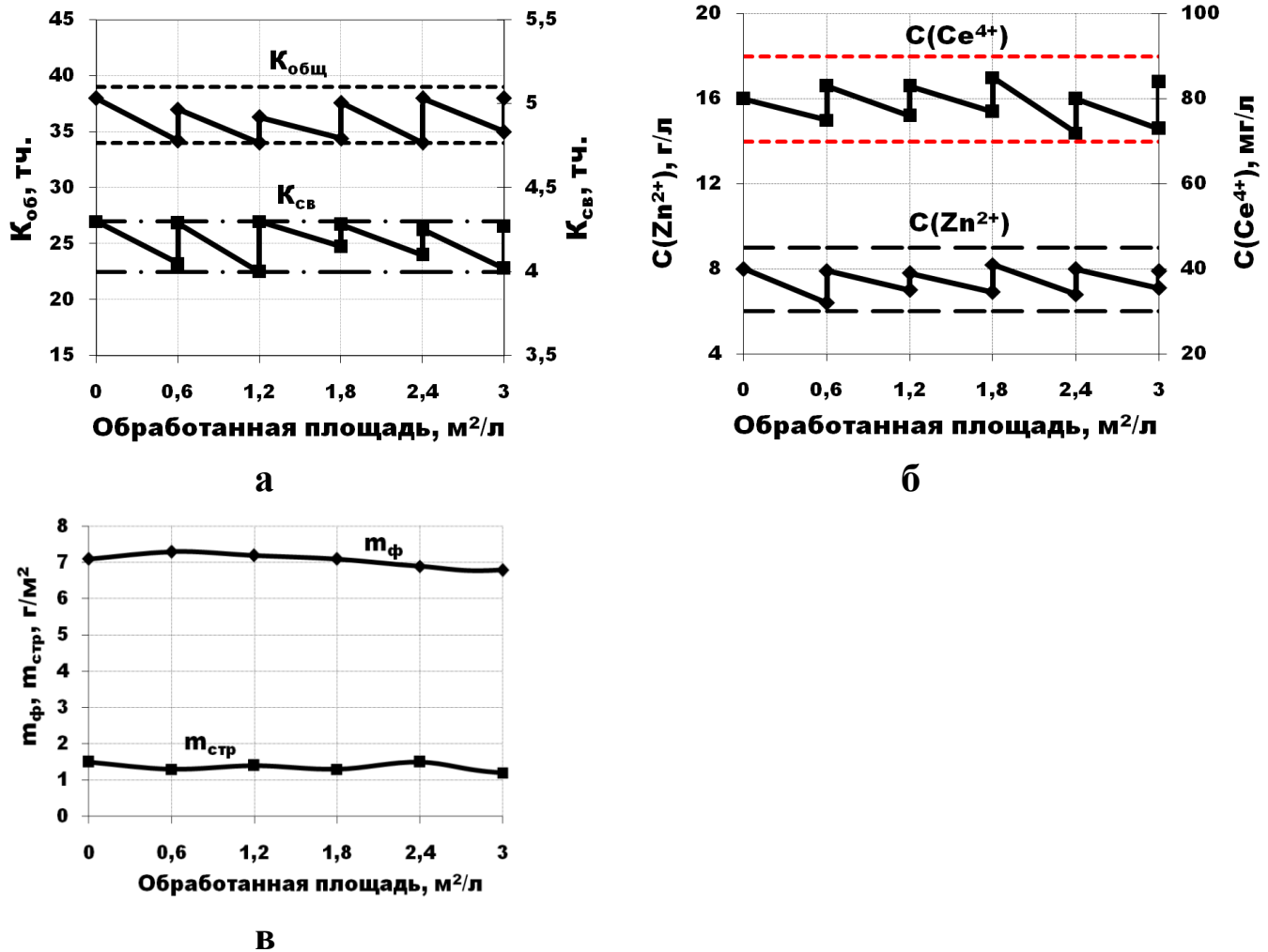


Рисунок 3.40 Изменение $K_{св}$ и $K_{общ}$ (а), $C(Ce^{4+})$ и $C(Zn^{2+})$ (б), $m_{ф}$ и $m_{стр}$ (в) при эксплуатации фосфатирующего раствора с применением корректирующего концентрата. Температура процесса фосфатирования 20 – 30 °С. Длительность процесса фосфатирования – 10 мин.

Разработка корректирующего концентрата для процесса адгезионного фосфатирования

В таблице 3.8 представлен состав фосфатирующего концентрата, разбавлением которого в соотношении 1:20, получается оптимальный по составу раствор для адгезионного фосфатирования.

Таблица 3.8

Состав фосфатирующего концентрата

Компонент, г/л	Содержание, г
Оксид цинка ZnO	2,5
Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄ (100%)	29,0
Азотная кислота HNO ₃ (100%)	3,8
Сода кальцинированная Na ₂ CO ₃	9,8
Сульфат церия четырехводный Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	0,36
Гидроксиламин сернокислый (NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄	19,25
- CO ₂	3,81
Вода	до 103,81

Для приготовления корректирующего концентрата были проведены расчеты расхода компонентов раствора фосфатирования, аналогичные приведенным для процесса противокоррозионного фосфатирования. Состав покрытия приведен в таблице 3.9:

Таблица 3.9

Состав фосфатного покрытия

Слоеобразующие ионы	Содержание компонентов в покрытии, %
Zn ²⁺	29,10
Ce ⁴⁺	0,001
Fe ²⁺	12,5
PO ₄ ³⁻	42,52

Расчет корректирующего состава:

Расход компонента при образовании фосфатного покрытия рассчитывался по формуле:

$$M_{\text{ПК}} = m_{\text{ф}} \cdot n_{\text{ПК}},$$

где $M_{\text{ПК}}$ – масса компонента, расходуемая при образовании покрытия, г/м^2 ;

$m_{\text{ф}}$ – масса фосфатного покрытия, г/м^2 ;

$n_{\text{ПК}}$ – содержание компонента в покрытии (в долях).

Для компонента $[\text{Zn}^{2+}]$:

$$M_{\text{ПК}} = 3,0 \cdot 0,291 = 0,873 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{PO}_4^{3-}]$:

$$M_{\text{ПК}} = 3,0 \cdot 0,4252 = 1,2756 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{Ce}^{4+}]$:

$$M_{\text{ПК}} = 3,0 \cdot 0,00001 = 0,00003 \text{ г/м}^2$$

Расход компонента из-за уноса раствора фосфатирования рассчитывался по формуле:

$$M_{\text{у}} = 0,2 \cdot c_{\text{к}},$$

где $M_{\text{у}}$ – масса компонента, расходуемая при уносе раствора фосфатирования с обрабатываемыми металлическими изделиями, г/м^2 ;

$c_{\text{к}}$ – содержание компонента в растворе, г/л .

Для компонента $[\text{Zn}^{2+}]$:

$$M_{\text{у}} = 0,2 \cdot 1,29 = 0,258 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{PO}_4^{3-}]$:

$$M_{\text{у}} = 0,2 \cdot 18,13 = 3,626 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{Ce}^{4+}]$:

$$M_{\text{у}} = 0,2 \cdot 0,08 = 0,016 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{NH}_2\text{OH}]$:

$$M_{\text{у}} = 0,2 \cdot 2,5 = 0,5 \text{ г/м}^2$$

В процессе эксплуатации раствора фосфатирования выпало $2,73 \text{ г/м}^2$ шлама. По литературным данным [43-45,139], шлам, осаждающийся из двухкатионных растворов фосфатирования, представляет собой нерастворимые фосфаты металлов: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

По данным химического анализа шлама было выявлено, что в нем содержится: 30,05 % ионов цинка, 0,008 % ионов церия, 42,90 % фосфат ионов, 13,00 % ионов железа.

Расход компонента в процессе шламообразования рассчитывался по формуле:

$$M_{\text{шл}} = 2,73 \cdot n_{\text{шл}},$$

где $M_{\text{шл}}$ – масса компонента, расходуемая в процессе шламообразования, г/м^2 ;

$n_{\text{шл}}$ – содержание компонента в шламе (в долях).

Для компонента $[\text{Zn}^{2+}]$:

$$M_{\text{шл}} = 2,73 \cdot 0,3005 = 0,8204 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{PO}_4^{3-}]$:

$$M_{\text{шл}} = 2,73 \cdot 0,4290 = 1,1712 \text{ г/м}^2$$

Для компонента $[\text{Ce}^{4+}]$:

$$M_{\text{шл}} = 2,73 \cdot 0,00008 = 0,00022 \text{ г/м}^2$$

Таблица 3.10

Расход компонентов раствора в процессе фосфатирования

Компонент	Расход, г/м^2			Суммарный расход, г/м^2
	Покрытие	Унос	Шлам	
Zn^{2+}	0,873	0,258	0,8204	1,9514
Ce^{4+}	0,00003	0,016	0,00022	0,01625
PO_4^{3-}	1,2756	3,626	1,1712	6,4132
NH_2OH	-	0,5	-	0,5

При расчете содержания компонентов в растворах для корректировки масса катионов принимается за 9,6 %:

$$\sum M = M_{\text{Zn}} + M_{\text{Ce}} = 1,9514 + 0,01625 = 1,96765 \text{ г.}$$

M_{Zn} , M_{Ce} – расход компонентов $[\text{Zn}^{2+}]$ и $[\text{Ce}^{4+}]$ при эксплуатации раствора фосфатирования, г/м^2 .

Масса компонента в 100 г концентрата рассчитывалась по формуле:

$$m_K = (M_K \cdot 9,6) / \sum M,$$

где M_K – расход компонента, г/м²;

$$m_{Zn} = (9,6 \cdot 1,9514) / 1,96765 = 9,5207 \text{ г}$$

$$m_{Ce} = (9,6 \cdot 0,01625) / 1,96765 = 0,0793 \text{ г}$$

$$m_{PO_4} = (9,6 \cdot 6,4132) / 1,96765 = 31,2895 \text{ г}$$

$$m_{NH_2OH} = (9,6 \cdot 0,5) / 1,96765 = 2,4395 \text{ г}$$

Концентрат готовится из оксида цинка, сульфата церия (IV), ортофосфорной и азотной кислот.

Состав концентрата, рассчитывался по формуле:

$$m_B = (m_K \cdot Mr_B) / Mr_K,$$

где m_B – масса соответствующего вещества в 100 г концентрата, г;

Mr_B – молярная масса вещества, г/моль;

m_K – масса компонента в 100 г концентрата, г;

Mr_K – молярная масса компонента, г/моль.

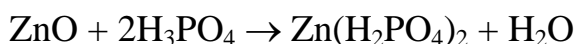
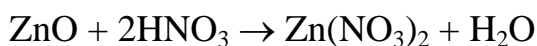
$$m(ZnO) = (9,5207 \cdot 81,39) / 65,39 = 11,8503 \text{ г}$$

$$m(Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O) = (0,0793 \cdot 404) / 140,12 = 0,2286 \text{ г}$$

$$m(H_3PO_4) = (31,2895 \cdot 98) / 95 = 32,2776 \text{ г}$$

$$m((NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4) = (2,4395 \cdot 164) / 33 = 12,1236 \text{ г}$$

В процессе приготовления концентрата происходит взаимодействие ZnO с ортофосфорной и азотной кислотами по реакциям:



Количество ZnO, прореагировавшее с азотной кислотой:

$$m_1(ZnO) = \frac{M_{Zn} \cdot m_{HNO_3}}{2M_{HNO_3}} = \frac{81,4 \cdot 3,8}{2 \cdot 63} = 2,5 \text{ г}$$

Количество ZnO, прореагировавшее с ортофосфорной кислотой:

$$m_2(\text{ZnO}) = 11,8503 - 2,5 = 9,3503 \text{ г}$$

По литературным данным [43 - 45] известно, что отношение свободной фосфорной кислоты к ее общему содержанию в концентрате должно составлять ~ 0,25.

Количество связанной фосфорной кислоты:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{связ.}} = (m_2(\text{ZnO}) \cdot 2M(\text{H}_3\text{PO}_4)) / M_{\text{ZnO}} = (9,3503 \cdot 2 \cdot 98) / 81,39 = 22,517 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{своб.}} / m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} = (m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} - m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{связ.}}) / m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{своб.}} / m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} = (32,2776 - 22,517) / 32,2776 = 0,3024$$

Следовательно, в концентрат необходимо добавить некоторое количество ортофосфорной кислоты:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{общ.}} = m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{связ.}} / (1 - 0,25) = 22,517 / 0,75 = 30,0227 \text{ г}$$

В пересчете на 74 % H_3PO_4 это составило 40,571 г.

Таблица 3.11

Состав корректирующего концентрата

Компонент	Содержание, г
Оксид цинка ZnO	11,8503
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (74%)	40,571
Азотная кислота HNO_3 (67 %)	5,67
Сульфат церия четырехводный $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2286
Гидроксиламин сернокислый $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	12,1236
Вода	до 100

В ходе эксплуатации раствора для адгезионного фосфатирования при его корректировке этим концентратом через 0,6 м²/л обработанной стальной поверхности было выявлено, что концентрация компонентов, кислотности (общая

и свободная) раствора фосфатирования, массы стравившегося металла ($m_{стр}$) и фосфатного слоя ($m_{ф}$) и поддерживаются постоянными (рисунок 3.41).

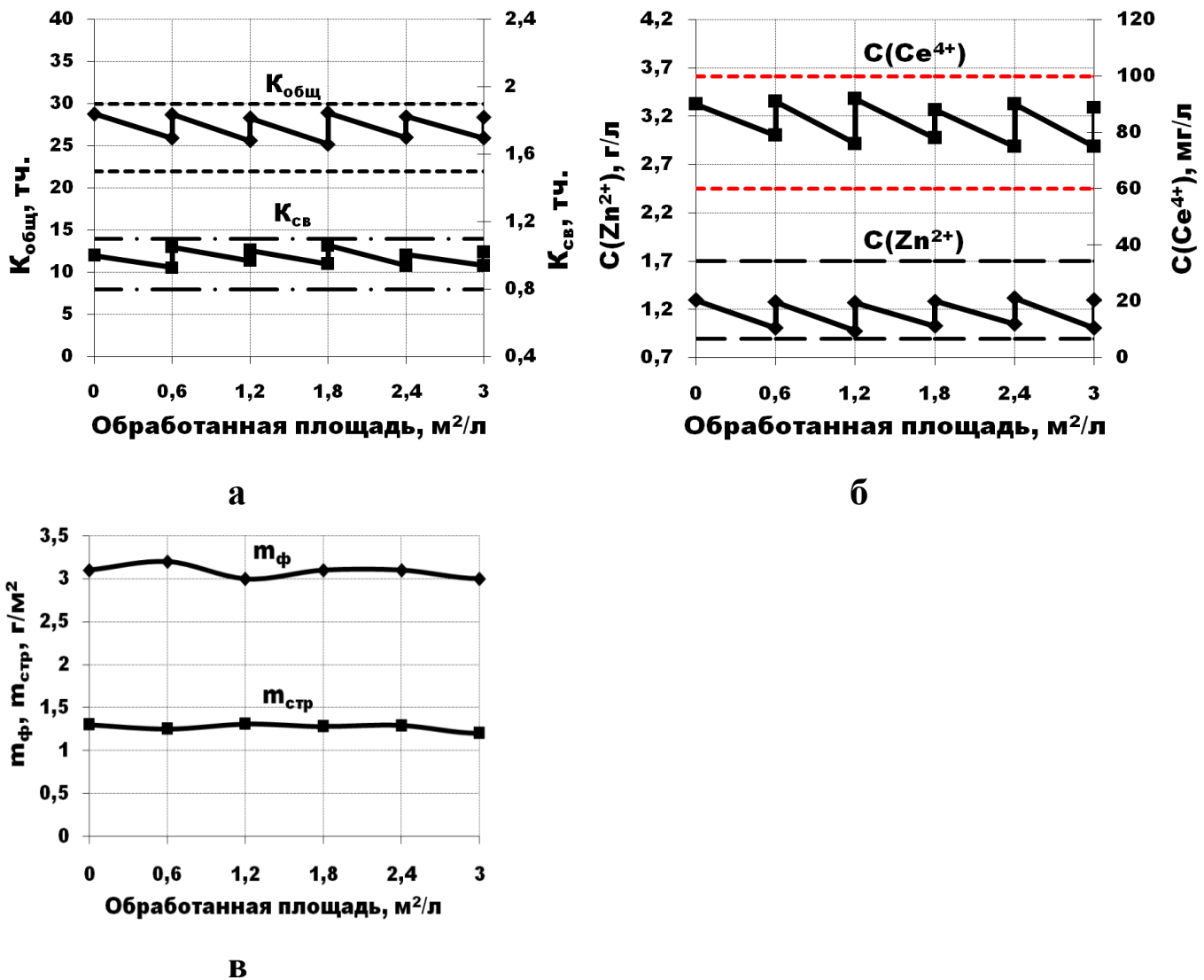


Рисунок 3.41 Изменение $K_{св}$ и $K_{общ}$ (**а**), $C(Ce^{4+})$ и $C(Zn^{2+})$ (**б**), $m_{ф}$ и $m_{стр}$ (**в**) при эксплуатации фосфатирующего раствора с применением корректирующего концентрата. Температура процесса фосфатирования 30 – 35 °С. Длительность процесса фосфатирования – 3 мин.

При длительном использовании в температурном интервале 30 – 35 °С разработанного раствора, корректировка рассчитанным концентратом позволяет получить стабильные условия для нанесения кристаллических фосфатных покрытий массой 2,7 – 3,5 г/м², которые могут быть использованы для защиты от

коррозии металлической основы в сочетании с лакокрасочным покрытием. При этом характеристики покрытий после корректировки остаются постоянными.

Как известно, фосфатирование является одним из наиболее энергоемких процессов (рабочие температуры традиционно используемых в промышленности растворов фосфатирования достигают 70 - 90 °С). В настоящее время в России не существует промышленных процессов низкотемпературного фосфатирования (раздел 1). Результаты коррозионных испытаний покрытий, полученные в данной работе, свидетельствуют о технологической возможности снижения рабочих температур процессов нанесения кристаллических фосфатных покрытий, и позволяют рекомендовать разработанные растворы для возможного использования с целью уменьшения энергозатрат производства.

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 низкотемпературного процесса осаждения самостоятельных противокоррозионных фосфатных покрытий для последующего промасливания или пропитку полимерными ингибирующими композициями, содержащий (г/л):
 $\text{ZnO} - 9,94$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 18,98$; $\text{HNO}_3 - 7,93$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,28$; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,2 - 0,26$; $\text{NH}_2\text{OH} - 2$.
5. Разработан раствор низкотемпературный процесс осаждения адгезионных фосфатных покрытий под порошковые и жидкие лакокрасочные материалы, содержащий (г/л):
 $\text{ZnO} - 1,61$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 18,7$; $\text{HNO}_3 - 2,45$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5,92$; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,17 - 0,29$; $\text{NH}_2\text{OH} - 2,5$.
6. Коррозионные испытания показали, фосфатные покрытия сформированные в присутствии церия и гидроксилamina 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freeman D.B. Phosphating and metal pretreatment. Cambridge Woodhead-Faulkner, 1986. 130 p.
2. Хайн И. И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л.: Химия, 1973. 312 с.
3. Rausch W. The Phosphating of Metal. ASM International: Metal Park, and Finishing Publications Ltd.: Teddington, Middlesex, England, 1990. 416 p.
4. Бек Р.Ю., Мельникова З.М., Бородихина Л.И. Исследование состава цинкофосфатных растворов фосфатирования // Известия сибирского отделения АН СССР: Серия хим. наук. 1980. Вып. 5. № 12. С. 142-146.
5. Киселёв И.А. Об образовании фосфатного покрытия на углеродистой стали // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 2. С. 277-280.
6. Пасечник М.С., Туманова Т.А., Володина И.А. О составе водных растворов фосфатов при различных температурах, рН и ионных силах раствора // Вестник Ленинградского университета: Серия физика и химия. 1966. Вып. 4. № 2. С. 159-162.
7. Van Waser J.R. Phosphorus and its Compounds 2 vols. New York: Interscience Publishers, 1958, 1961. 2046 p.
8. Lorin G. La phosphatation des metaux: la constitution, la physico-chimie, les applications techniques des solutions phosphatantes. Paris: Eyrolles, 1973. 232 p.
9. Wiederholt W. Chemical Surface Treatment of Metals. Teddington: Draper, 1965. 213 p.
10. Hellivel H., Gabe D.R., Richardson M.O. Potential Measurements During Phosphating // Transaction of the Institute of Metal Finishing. 1976. V. 54. No. 4. P. 185-190.
11. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
12. Вульфсон В.И. Защитные фосфатные покрытия на железе: труды второй конференции по коррозии металлов / М.: АН СССР, 1943. Т. 2. С. 159-174.

13. Акимов Г.В., Палеолог Е.Н. Электрохимия защитных плёнок на металлах. I. Исследование плёнок на алюминии и фосфатированном железе // Доклады Академии наук СССР. 1946. Т. 51. № 4. С. 291-294.
14. Machu W. Der derzeitige Stand der Phosphateirung Von Eisen und Nichteisenmetallen // Korrosion. 1955. B. 8. S. 68-76.
15. Machu W. Über die Wesentlichen Merkmale und Unterschiede von Schichtbildenden und Nichtschichtbildenden in letzteren // Werkstoffe und Korros. 1963. B. 14. S. 273-280.
16. Machu W. Über den Einflubeiner Vorbehandlung vor dem Phosphatieren auf die Eigenschaften von Phosphatschichten // Werkstoffe und Korros. 1963. B. 14. S. 566-574.
17. Machu W. Sonderdruck aus Fette. Seifen. Anstrichmittel // Die Ernährungsindustrie. 1968. V. B. 70. S. 549-556.
18. Филиппова И.А., Ганз С.Н. Электрохимическое поведение низкоуглеродистых сталей в фосфатно-нитратных растворах марганца и цинка: тр. II респ. конф. по электрохимии. Электродные процессы и методы их изучения / Киев: Наукова думка. 1978. С. 236-239.
19. Крутиков А.Ф. Механизм образования фосфатных покрытий // Журнал прикладной химии. 1964. Т. 37. № 7. С. 1462-1465.
20. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 3. С. 322-335.
21. Колотыркин Я.М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов: тр. 3-го Межд. конгресса по коррозии металлов / М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 74-78.
22. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А. Обобщенная монослойная модель процесса первичной пассивации металлического электрода в фосфатирующем растворе // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 3. С. 406-411.
23. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. К вопросу о механизме пассивации железного электрода в растворе фосфатов (Сообщение I) // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 12. С. 1725-1728.

24. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Васильев А.А. К вопросу о механизме пассивации железного электрода в растворе фосфатов (Сообщение II) // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 12. С. 1855-1858.
25. Катревич А.Н., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. Роль реакции образования солевого осадка в процессе активного растворения железа в растворах фосфата // Защита металлов. 1974. Т. 10. № 3. С. 239-244.
26. Катревич А.Н., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. Выяснение кинетических параметров реакции активного растворения железа в растворах фосфатов // Защита металлов. 1974. Т. 10. № 4. С. 369-373.
27. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Кинетика первичной пассивации железа в растворах фосфатов // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 3. С.3-6.
28. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1971. Т. 7. С. 5-64.
29. Cupr V., Vleva M. Die Phosphatierung // Metalloberflaeche. 1971. В. 3. S. 89-95.
30. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. 479 с.
31. Лапатухин В.С. Фосфатирование металлов. М.: Машгиз. 1958. 263 с.
32. Spenser L.F. Fundamental Considerations in Polishing and Buffing // Metal Finishing. 1960. V. 57. No. 9. P. 60-68.
33. Sathyanandham B., Balakrishnan K. A Critical Survey of Phosphating Processes // Metal Finish. 1967. V. 65. No. 8. P. 48-52.
34. Cupr V., Pelikan J.B. Die Bildung der Phosphatiüberzüge auf Eisen und Stahl // Metalloberflaeche. 1965. В. 6. S. 187-191.
35. Крутиков А.Ф., Крутиков С.А. Результаты электрохимических, минералогических и потенциокинетических исследований механизма плёнообразования в фосфатирующих растворах. М.: ВИНТИ, № 4077/76, 1978. 34 с.
36. Фрумкин А.М., Багоцкий В.С., Иоффа З.А., Кабанов Б.А. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
37. Селевин В.В., Карпов С.И. О роли нитрат- и нитрит-ионов и механизме их восстановления при фосфатировании стали. Черкассы: НИИТЭХИМ. 1997. № 10.

С. 97.

38. Ghali E.L., Potvin R.J.A. Mechanism of phosphating steel // Corros. Sci. 1972.V. 12. No. 7. P. 583-594.

39. Кирюшов В.Н., Соркин Г.Н., Хоцей В.С. Экспрессный потенциометрический контроль качества фосфатирующих растворов с помощью обновляемого электрода // Известия сибирского отделения Академии наук СССР: Сер. хим. наук. 1979. № 4. С. 105-108.

40. Лапатухин В.С., Овчинников Ю.М. Радиоактивные методы исследования кинетики процесса образования фосфатного покрытия // Журнал прикладной химии. 1961. Т. 34. № 6. С. 1231-1235.

41. Кононова М.Д., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. О роли окислителей в процессе пассивации железа в нейтральных растворах фосфата // Защита металлов. 1968. Т. 4. № 3. С. 315-319.

42. ТУ 6-23-73-97 Концентрат фосфатирующий КФ-3. Технические условия; ТУ 6-23-51-94. Концентраты фосфатирующие КПФ-2М, КПФ-2КМ. Технические условия.

43. Отчёт по НИТ № 44-74-75 НПО «Лакокраспокрытие». Хотьково, 1975. 110 с., № гос. регистрации 75060866.

44. Отчёт по НИТ № 1-64-81-831 НПО «Лакокраспокрытие». Хотьково, 1983. 63 с., № гос. регистрации 81088014.

45. Отчёт по НИТ № 96-81-82 НПО «Лакокраспокрытие». Хотьково, 1982. 64 с., № гос. регистрации 81094770.

46. Татарникова Л.Н., Сидоровский А.А., Щербаков А.Н. Фосфатирование поверхности металлов для производства крепёжных изделий методом двойного редуцирования // Сталь. 1976. № 10. С. 937-939.

47. Мачевская Р.А., Бабакина Н.А. Влияние состава раствора на свойства фосфатных слоёв при фосфатировании методами окунания и распыления: в сб.: Лакокрасочные покрытия / М.: Химия, 1972.

48. Мачевская Р.А., Паршин А.Г., Пахомов В.С. Влияние окислителей на фосфатирование стали: тр. Москов. ин-та хим. машиностроения. Коррозия

хим. аппаратуры / М.: Химия, 1975. С. 95-101.

49. Бабакина Н.А., Мачевская Р.А. О связи эффективных концентраций окислителей с рН фосфатирующих растворов. НПО «Лакокраспокрытие»: сб. науч. тр. / М.: НИИТЭХИМ, 1974. Вып. 3. С. 13-17.

50. Мельников Б.В., Шакиров Р.С. Влияние рН ванны на процесс образования фосфатного покрытия: межвуз. тематич сб. науч. тр. Прикладная электрохимия / Казань: КХТИ, 1981. С. 30-33.

51. Method for phosphatizing zinc or aluminium surfaces: пат. EP 1155163; заявл. 10.02.1999; опубл. 21.11.2001.

52. Method for Zinc phosphating molded metal articles: пат. EP 0801149; заявл. 10.04.1996; опубл. 15.10.1997.

53. Sludge reducing zinc phosphating process and composition: пат. WO 024946; заявл. 19.11.1997; опубл. 11.06.1998.

54. Phosphatierverfahren für schnellaufende Bandanlagen: пат. DE 19639597; заявл. 26.09.1996; опубл. 09.04.1998.

55. Дворкина Р.М., Колкер О.В. Роль отдельных составляющих раствора при холодном фосфатировании никеля: сб. науч. тр. Исследования в области химических источников тока / Саратов, 1974. Вып. 3.

56. Сциборовская Н.Б. Оксидные и фосфатные покрытия. М.: Оборонгиз, 1961. 171 с.

57. Lithiumhaltige Zinkphosphatierlösung: пат. DE 19500927; заявл. 16.01.1995; опубл. 18.07.1996.

58. Process of producing phosphate coatings on metals: пат. CA 2149721; заявл. 18.05.1995; опубл. 19.11.1996.

59. Phosphating solution: пат. DE 19500562; заявл. 11.01.1995; опубл. 18.07.1996.

60. Leidheiser H.J. Mechanisms of de-adhesion of organic coatings from metal surfaces // ACS Symposium Series. Polymeric Materials for Corrosion Control. V. 322. P. 124-135.

61. Zinkphosphatierung mit geringen Gehalten an Nickel- und/oder Cobalt: пат. DE 19606018; заявл. 19.02.1996; опубл. 21.08.1997.

62. Nickel-free metal phosphating composition and method for use: пат. US4717431; заявл. 25.02.1987; опубл. 05.08.1988.
63. Абрашов А.А., Мазурова Д. В., Гиринов О. С., Григорян Н. С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А., Харламов В.И. Замена никеля в растворах кристаллического фосфатирования. Тезисы докладов 4-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность». М.: ЦМТ, 2006. С. 3-4.
64. Кудина И.П., Филиппова И.А., Белая А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сталей в кислых фосфатно-нитратных растворах марганца, цинка и механизм кристаллизации, свойства, технология получения и применение фосфатных покрытий. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии. М., 1973. Т. 3. С. 84-86.
65. Zimmermann D., Munoz A.G., Schultze J.W. Microscopic local elements in the phosphating process // *Electrochimica Acta*. 2003. V. 48. No. 20. P. 3267-3277.
66. Sato N., Minami T., Kono H. // *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*. 1987. V. 38. No. 12. P. 571-575.
67. Sankara Narayanan T.S.N. Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings - a Review // *Reviews of Advanced Material Science*. 2005. V. 9. No. 2. P. 130-177.
68. Fang F., Jiang J., Tan S.Y., Ma A., Jiang J. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204. No. 15. P. 2381-2385.
69. Абрашов А.А. Разработка растворов для нанесения кристаллических фосфатных покрытий: дис. ...канд. техн. наук. М., 2010. 179 с.
70. Wang X-Ch., Li M-S., Pan X-Q., Li X-J. Processing of Protective Phosphating and Its Properties // *Key Engineering Materials*. V. 353-358. P. 1846-1849.
71. Chen Z-M., Lu P., Jia Y. Mechanism of Zinc Phosphating Solution at Low Temperature // *Advanced Materials Research*. 2012. V. 503-504. P. 437-440.
72. Zarei A., Afshar A. Formation of Zn-Ca-Ni Tri Cation's Phosphate Coating on Steel and Study that Properties // *TMS 2009: Materials Processing and Properties*. 2009. V. 1.

P. 615-623.

73. Microcrystalline phosphating solution for brake block hardware: пат. CN 101348906; заявл. 13.08.2008; опубл. 21.01.2009.

74. Tsai Ch-Y., Liu J-S., Chen P-L., Lin Ch-S. A two-step roll coating phosphate/molybdate passivation treatment for hot-dip galvanized steel sheet // Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 3385-3393.

75. Zinc phosphate-treated galvanized steel sheet excellent in corrosion resistance and color tone: пат. US 6649275; заявл. 27.03.2001; опубл. 18.11.2003.

76. Substantially nickel-free phosphate conversion coating composition and process: пат. EP 0675972; заявл. 22.12.1992; опубл. 11.10.1995.

77. Nickel-free phosphatization process: пат. AU-B-75373/94; заявл. 29.08.1994; опубл. 27.03.1995.

78. Hellivel H., Gabe D.R., Richardson M.O. Potential Measurements During Phosphating // Trans. Inst. Met. Finish. 1976. V. 54. No. 4. P. 185-190.

79. Banczek E.P., Rodrigues P.R.P., Costa I. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. No. 10. P. 2008-2014.

80. Girciene O., Gudaviciute L., Juskenas R., Ramanauskas R. Corrosion resistance of phosphated Zn–Ni alloy electrodeposits // Surface and Coatings Technology. 2009. V. 203. P. 3072-3077.

81. Rezaee N., Attar M.M., Ramezanzadeh B. Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn^{2+} on mild steel // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 236. P. 361-367.

82. Sandu A.V., Bejinariu C., Nemtoi G., Sandu I.G., Vizureanu P., Ionita I., Baciuc C. New anticorrosion layers obtained by chemical phosphatation // Rev. Chim-Bucharest. 2013. V. 64. No. 8. P. 825-827.

83. Ouyang J., Zhou L. Study on Hot Galvanized Surfaces Phosphating Technology without Washing at Room Temperature // Surface Technology. 2012. V. 41. No. 1. P. 89-91.

84. Ma L., Yang X.J., Peng C., Yang Q. Rapid Electrochemical Phosphating at Room Temperature // *Asian Journal of Chemistry*. 2014. V. 26. No. 17. P. 5509-5512.
85. Раствор для фосфатирования металлической поверхности: пат. RU 2111282; заявл. 12.03.1996; опубл. 20.05.1998.
86. Phosphate coating composition and method of applying a zinc-nickel phosphate coating: пат. KR 910003722; заявл. 26.09.1986; опубл. 08.06.1991.
87. Состав для фосфатирования металлических поверхностей: пат. RU 2241069; заявл. 09.01.2003; опубл. 27.11.2004.
88. Sugama T., Broyer R. Advanced poly(acrylic)acid-modified zinc phosphate conversion coatings: use of cobalt and nickel cations // *Surface and Coatings Technology*. 1992. V. 50. P. 89-95.
89. Yashiro H., Sai A., Kumagai N., Tanno K., Mabuchi K. Passivation of carbon steel in a high temperature concentrated LiBr solution containing hydroxide and molybdate ions // *Corrosion Engineering*. 2000. V. 49. No. 5. P. 288- 293.
90. Li G., Niu L., Lian J., Jiang Z. A black phosphate coating for C1008 steel // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 176. No. 2. P. 215-221.
91. Abedin E., Zein S. Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminium in chloride solutions // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001. V. 31. No 6. P. 711-718.
92. Walker D.E., Wilcox G.D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008. V. 86. No. 5. P. 251-259.
93. Wilcox G.D. Replacing chromates for the passivation of zinc surfaces // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2003. V. 81. No. 1. P. B13-B15.
94. Wharton J.A., Ross D.H., Treacy G.M., Wilcox G.D., Baldwin K.R. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. V. 33. No. 7. P. 553-561.
95. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al(III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion // *Corrosion Science*. 2002. V. 44 No. 8. P. 1889-1900.

96. Magalhaes A.A.O., Margarit I.C.P., Mattos O.R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 572. No. 2. P. 433-440.
97. Silva C.G., Margarit-Mattos I.C.P., Mattos O.R., Perrot H., Tribollet B., Vivier V. The molybdate–zinc conversion process // *Corrosion Science*. 2009. V. 51. No. 1. P. 151-158.
98. Song Y.K., Mansfeld F. Development of a Molybdate-Phosphate-Silane- Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // *Corrosion Science*. 2006. V. 48. No. 1. P. 154-164.
99. Tytko K.H. Was ist «Molybdansaure» oder «Polymolybdansaure» // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1987. V. 555. No. 12. P. 98-108.
100. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. 232 с.
101. Чичирова Н.Д., Сальников Ю.И. Состояние Мо (VI), (V), (III) в водных растворах кислот // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 1993. Т. 36. № 4. С. 14-25.
102. Храменкова А.В. Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2014. С. 32.
103. Baldwin W.G. Equilibrium studies of polyanions. XVIII. Polymolybdate in 1.0 M magnesium perchlorate solutions // *Arkivför Kemi*. 1970. V. 31. P. 419-427.
104. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. М.: Глобус, 2008. 144 с.
105. An M., Yang Zh., Liang Q., Zhang, J., TuZh. Zn-Mg medium temperature phosphating technology // *Diandu Yu Huanbao*. 1998. V. 18. No. 4. P. 18-20.
106. Machu W. Die Phosphatierung. Weinharin: Verlag-Chemie, 1950. 190 p.
107. Spring S. Preparation of Metals for Painting. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1965. 204p.
108. Wenz R.P., Claus J.J. Influence of Abrasive Cleaning on the Corrosion Behavior of Phosphate-Coated Steel // *Material Performance*. 1981. V. 20. No. 12. P.9-14.
109. Maeda S., Yamamoto M. The role of chromate treatment after phosphating in paint

- adhesion // *Progressive in Organic Coatings*. 1998. V. 33. No. 1. P. 83-89.
110. Cheever G.D. Formation and growth of zinc phosphate coatings // *Journal of Paint Technology*. 1967. V. 39. P. 1-13.
111. YuL. In-situ phosphatizing coatings: water-based paints // *Polymeric Materials Science and Engineering*. 1997. V. 76. P. 178 -178.
112. Абрашов А.А., Розанова Д.И., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф., Колесников В.А., Аснис Н.А. О возможности замены процессов хроматирования на процессы фосфатирования оцинкованной поверхности // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 11. С. 44-48.
113. Verfahren zur Herstellung von rostschtuetzenden Phosphatueberzuegen auf eisernen Gegenstaenden: пат. DE 606109; заявл. 12.10.1933; опубл. 24.11.1934.
114. Methods for passivating a metal substrate and related coated metal substrates: пат. US 12396051; заявл. 02.03.2009; опубл. 09.10.2012.
115. Method and composition for treatment of phosphate coated metal surfaces: пат. US 5433773; заявл. 02.06.1994; опубл. 18.07.1995.
116. Composition for and method of after-treatment of phosphatized metal surfaces: пат. US 4376000; заявл. 28.11.1980; опубл. 08.03.1983.
117. Lin B.L., Lu J.T., Kong G. Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing // *Surface and Coatings Technology*. 2008. V. 202. No. 9. P. 1831-1838.
118. Process for the passivating post-treatment of phosphatized metal surfaces: пат. US 5391240; заявл. 08.10.1990; опубл. 21.02.1995.
119. Chen H.P., Li L.Q., Li M. Film forming analysis and multifunctional phosphating solution for iron and steel at normal temperature // *Corrosion and Protection*. 2008. V. 29. No. 12. P. 772-773.
120. Lou S., Li H. Study on Chromium-Free Phosphate Rare Earth Conversion Coatings Technology // *Paint and Coating Industry*. 2011. No. 1. P. 25-31.
121. Takeuchi S.M.T., Azambuja D.S., Costa I. Cerium conversion layer for improving the corrosion resistance of phosphate NdFeB magnets // *Surface and Coatings Technology*. 2006. V. 201. N. 6. P. 3670-3675.

122. ТУ 6-23-81-97 Концентрат фосфатирующий КФ-14. Технические условия.
123. ТУ № 6-23-74-97 Концентрат фосфатирующий КФ-7. Технические условия.
124. Волынец В.Ф., Волынец М.П. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. 307 с.
125. Теория ИСП-МС [Электронный ресурс] // URL: <http://vlr.mephi.ru/labs/theory/lr-15.pdf> (дата обращения: 17.11.2015).
126. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [Электронный ресурс] // URL: <http://www.icp-ms.ru/basics.html> (дата обращения: 19.11.2015).
127. ГОСТ 9045-93. Прокат тонколистовой холоднокатаный из низкоуглеродистой качественной стали для холодной штамповки. Технические условия. М.: Изд.-стандартов, 1997. 24 с.
128. ГОСТ 9.402-2004. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием. М.: Изд. стандартов, 2006. 39 с.
129. Отчет по НИТ № 16-74-75. НПО «Лакокраспокрытие». Хотьково. 1982. 109 с., № Гос. Регистрации 74046872.
130. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М., Изд-во стандартов, 1990. 40 с.
131. Григорьева И.О. Динамика образования и коррозионно-электрохимическое поведение фосфатного слоя на стали в агрессивных средах: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1993. 245 с.
132. Парсаданов В.Г. Мачевская Р.А., Бабакина Н.А. Метод определения пористости фосфатных слоев, предназначенных под лакокрасочные покрытия. Материалы семинара: «Пути повышения качества и методы контроля эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий». М., 1986. С. 92-95.
133. ГОСТ 9.407-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. М., 1987. 18 с.
134. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1989. 384с.

135. Гинье А. Рентгенография кристаллов: Теория и практика: пер. с фр. Беловой Е. Н., Квитки С.С., Тарасовой В.П. / под ред. Белова Н.В. М.: Наука, 1961. 604 с.
136. Кулюшина Н.В. Разработка процесса нанесения защитных кремнийорганических адгезионных покрытий: дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. 147 с.
137. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. Стационарное анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным средах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2007. Т. 43. № 1. С. 71-74.
138. Махмуд А.Н. Научные основы технологии коррозионной защиты низкоуглеродистой стали в фосфорнокислых средах: дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2016. 139 с.
139. Отчёт по НИТ № 102-82-85 НПО Лакокраспокрытие. Хотьково.1985. 185 с. № Гос. Регистрации 01.83.0052378.
140. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
141. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия: учебник в 3 т. Химия переходных элементов, т. 2. М.: Академия, 2007. 400 с.
142. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. М.: Бином, 2008. Т. 2. 666 с.
143. Назаров В.В., Гродский А.С., Моргунов А.Ф., Шабанова Н.А., Кривощепов А.Ф., Колосов А.Ю. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 374 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

АКТ
об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Папилова Романа Валерьевича

Комиссия в составе:

председатель:

В.А. Рыбкин – генеральный директор НПО «Лакокраспокрытие»;

члены комиссии:

Меньшиков В.В. – заместитель генерального директора по науке
НПО «Лакокраспокрытие», д.т.н., профессор;

Губанов А.А. – главный технолог департамента ОП ЛКМ
НПО «Лакокраспокрытие», к.т.н;

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Разработка растворов для нанесения кристаллических фосфатных покрытий», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, будут использованы в виде рекомендаций для увеличения эффективности процесса нанесения лакокрасочного покрытия путем снижения энергозатрат на стадии осаждения фосфатного догрунтовочного слоя.

Использование представленных в диссертации рекомендованных составов растворов может позволить:

- во-первых, сократить энергозатраты на поддержание постоянной температуры ванны с электролитом с 70 С⁰ до 30 С⁰;
- во-вторых, избежать излишнего солеотложения на узлах циркуляционного перемешивания и очистки фосфатного раствора (роторы и патрубки насосов, трубы, фильтры), а также на устройствах для нагревания и поддержания постоянной температуры (тепло электрические нагреватели (ТЭН));
- в-третьих, отказаться от использования входящих в состав традиционных растворов фосфатирования соединений никеля, что приведет к улучшению экологической обстановки в рабочем помещении (цехе фосфатирования).

Председатель комиссии:



(В.А. Рыбкин)

Члены комиссии:

(В.В. Меньшиков)

(А.А. Губанов)

**Общество с ограниченной ответственностью
«ВЕРАХИМ»**

ОГРН 1137746205409
ИНН 7707798877 / КПП 770701001
125047, г. Москва, площадь Миусская, д. 9, стр. 3.

АКТ
об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Папилова Романа Валерьевича

Комиссия в составе:

Председатель:

Генеральный директор ООО «ВЕРАХИМ» - Солдатенок М.В.

члены комиссии:

Главный инженер – Дронов В.С.,

Зав. лабораторией – Субчева Е.Н.,

составили настоящий акт о ниже следующем, а именно, что результаты диссертационной работы «Разработка процессов низкотемпературного кристаллического фосфатирования», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, будут использованы в виде рекомендаций при разработке проектов окрасочных участков производств и проектировании линий окрашивания металлических изделий для увеличения эффективности процесса нанесения конверсионных фосфатных покрытий, заключающейся в:

- снижении энергозатрат в разработанных процессах фосфатирования достигается за счет уменьшения температур нанесения фосфатных покрытий (с 70 С° до 30 С°);
- предотвращении излишнего солеотложения на устройствах для перемешивания и поддержания температур растворов фосфатирования;
- сокращении стадийности процессов (совмещение ванн активации с ванными фосфатирования);
- длительной эксплуатации растворов с корректировкой, позволяющих осаждать покрытия со стабильными характеристиками, без замены ванны фосфатирования; исключения из составов растворов фосфатирования токсичных онкоопасных компонентов (соединений никеля).

Председатель комиссии:



_____ / М.В. Солдатенок

Члены комиссии:

_____ / В.С. Дронов

_____ / Е.Н. Субчева