

УДК 621.7.029:621.794.62

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОРЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩЕГО КОМБИНИРОВАННОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

© 2020 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2}, Т. А. Ваграмян¹, Д. В. Мазурова^{1,*}, Н. С. Григорян¹, А. А. Абрашов¹, С. М. Ходченко¹

Поступило 26.11.2019 г.
После доработки 26.11.2019 г.
Принято к публикации 26.11.2019 г.

Разработан новый энергоресурсосберегающий комбинированный низкотемпературный химико-технологический процесс фосфатирования стальных поверхностей, отличающийся использованием специального низкотемпературного раствора, обеспечивающего совмещение процесса кристаллизации нерастворимых фосфатов и процесса адсорбции на обрабатываемой стальной поверхности мелкодисперсных частиц оксидов SiO₂, что позволяет формировать в одном технологическом аппарате кристаллические противокоррозионные фосфатные покрытия с высокими защитными свойствами при малых значениях показателей энерго- и металлоемкости.

Ключевые слова: низкотемпературное фосфатирование, активатор фосфатирования, защитная способность покрытия

DOI: 10.31857/S2686953520010112

В настоящее время широкое распространение традиционных химико-технологических процессов (ХТП) кристаллического фосфатирования для осаждения фосфатных покрытий на различных металлических поверхностях обусловлено их уникальными свойствами [1–3]. Традиционные ХТП фосфатирования – это сложные процессы, состоящие из стадий обезжиривания, травления, активации, фосфатирования, ингибирующей пропитки, сушки, которые имеют высокую энергоемкость за счет высокой температуры рабочих растворов, до 85°C [4, 5].

Системный анализ энергоресурсоэффективности и инженерно-аппаратурного оформления [6, 7] традиционных ХТП фосфатирования позволил научно обоснованно предположить возможность снижения энергоемкости и упрощения инженерно-аппаратурного оформления ХТП

фосфатирования за счет снижения температуры исходного раствора фосфатирования специального состава и совмещения в одном аппарате стадий активации и фосфатирования.

МЕТОДИКА РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОГО АНАЛИЗА НОВОГО КОМБИНИРОВАННОГО ХТП

Авторами на основе методологии системного анализа в химической технологии [7] предложена методика разработки и экспериментально-расчетного физико-химического анализа комбинированного низкотемпературного энергоресурсосберегающего ХТП кристаллического фосфатирования и исследования свойств образующихся фосфатных покрытий, состоящая из пяти этапов.

Этап 1. Обоснование выбора основных компонентов исходного специального низкотемпературного раствора для образования кристаллических фосфатных покрытий на основе системного анализа результатов предшествующих многочисленных научных разработок.

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: diana-mazurova@yandex.ru

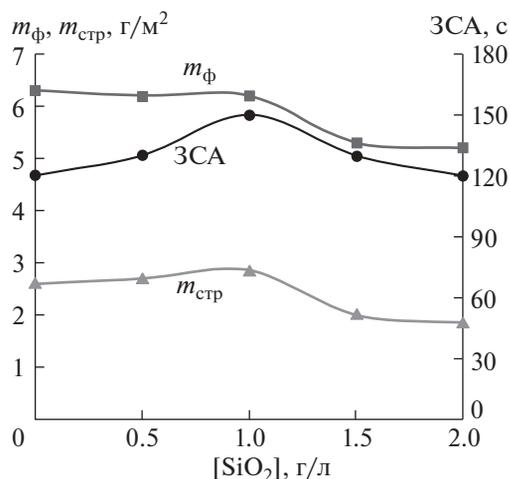


Рис. 1. Результаты анализа зависимости значений показателей энергоресурсоэффективности нового комбинированного ХТП: защитной способности (ЗСА), массы образующихся фосфатных покрытий $m_{\text{ф}}$ и массы стравившегося металла $m_{\text{стр}}$ — от концентрации дисперсной фазы SiO_2 в растворе состава, г/л: ZnO 10.3; H_3PO_4 6.1; HNO_3 15.4; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0.3; NH_2OH 1.5; SiO_2 1.5; $T = 50^\circ\text{C}$.

Этап 2. Исследование морфологии поверхности образующихся фосфатных покрытий на электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV.

Этап 3. Ускоренная экспериментальная оценка защитной способности (ЗСА) образующихся фосфатных покрытий капельным методом с применением реактива Акимова (раствора на основе сульфата меди) — определение времени изменения окраски участка поверхности под каплей от серого до красно-коричневого цвета [8].

Этап 4. Расчет удельной массы фосфатных покрытий — $m_{\text{ф}}$:

$$m_{\text{ф}} = (m_1 - m_2)/S,$$

где m_1 — масса образца после фосфатирования, г; m_2 — масса образца после удаления фосфатной пленки, г; S — площадь поверхности образца, м².

Этап 5. Исследование антикоррозионных свойств фосфатных покрытий на стальных образцах с применением камеры соляного тумана Ascott S120iP в соответствии с требованиями международного стандарта ASTM B117 для автомобильной промышленности и ГОСТа [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОГО АНАЛИЗА НОВОГО ХТП И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с этапом 1 предложенной методики для анализа возможности совмещения

стадий активации и фосфатирования выбран ранее разработанный авторами [10] специальный низкотемпературный раствор кристаллического фосфатирования, содержащий (г/л): ZnO 10.3; H_3PO_4 6.1; HNO_3 15.4; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0.3; NH_2OH 1.5; SiO_2 1.5. Этот раствор позволяет осаждать на стали при $\text{pH } 2 \pm 0.5$ и $T = 50^\circ\text{C}$ за 10 мин фосфатные покрытия массой 6.3 г/м^2 с защитной способностью 120 с при наличии предварительной стадии активации.

При физико-химическом инжиниринге нового комбинированного ХТП фосфатирования целесообразно исследовать в качестве дисперсной фазы, вводимой непосредственно в исходный раствор фосфатирования, такое соединение, как оксид SiO_2 марки Aerosil A300 с размером частиц $1.5\text{--}2 \text{ мкм}$.

На этапе 2 экспериментальное исследование морфологии поверхности фосфатного покрытия показало, что текстура образующегося фосфатного слоя при введении дисперсной фазы SiO_2 непосредственно в исходный раствор фосфатирования аналогична структуре покрытия, сформированного в промышленном растворе КФ-7 с применением активатора АФ-4.

На этапе 3 экспериментально установлено, что значения ЗСА для кристаллических фосфатных покрытий, образующихся в присутствии дисперсной фазы SiO_2 в исходном низкотемпературном растворе фосфатирования, значительно превышают значения ЗСА фосфатных покрытий, полученных в промышленном растворе фосфатирования КФ-7 (45 с) при температуре 70°C с использованием стадии предварительной активации (рис. 1). Осаждающиеся сплошные равномерные мелкокристаллические фосфатные покрытия в присутствии 1 г/л SiO_2 в растворе при 50°C имеют значение $\text{ЗСА} = 150 \text{ с}$.

На этапе 4 установлено, что введение SiO_2 в раствор фосфатирования без ионов церия положительно сказывается на основных характеристиках покрытия: увеличивается величина ЗСА до 120 с и масса фосфатного слоя до 7.3 г/м^2 при массе стравившегося металла 2.5 г/м^2 (рис. 2). Введение 1 г/л SiO_2 в раствор фосфатирования, содержащего 0.3 г/л сульфата церия (IV), позволяет увеличить значение ЗСА до 150 с (рис. 1), при этом масса фосфатного слоя равна 6.2 г/м^2 .

На этапе 5 получены результаты циклических коррозионных испытаний пропитанных маслом фосфатированных в исследуемых растворах образцов (рис. 3). Коррозионное поражение образцов оценивалось по балльной шкале: 10 баллов — полное отсутствие коррозии, 0 баллов — коррозия всей поверхности образца.

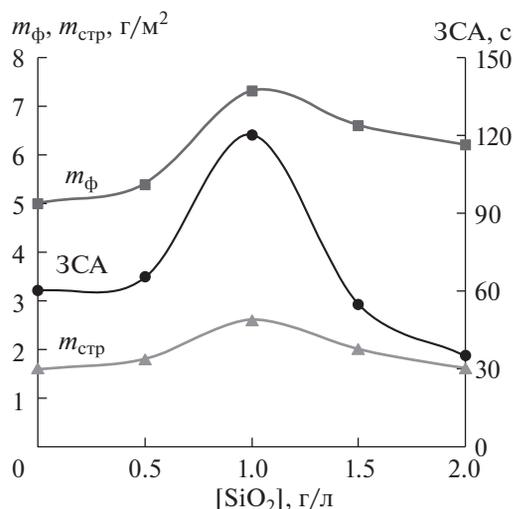


Рис. 2. Результаты исследования зависимости значений защитной способности (ЗСА), массы образующихся фосфатных покрытий $m_{\text{ф}}$ и массы стравившегося металла $m_{\text{стр}}$ от концентрации дисперсной фазы SiO_2 в растворе состава, (г/л): ZnO 10.3; H_3PO_4 6.1; HNO_3 15.4; NH_2OH 1.5; SiO_2 1.5; $T = 50^\circ\text{C}$.

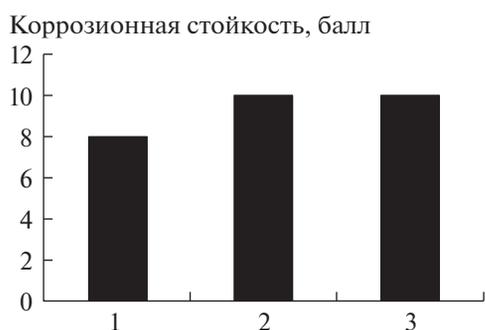


Рис. 3. Результаты коррозионных испытаний в 3%-м растворе NaCl в течение 6 ч при температуре 25°C пропитанных маслом фосфатированных стальных образцов в растворах: 1 – ZnO 10.3; H_3PO_4 6.1; HNO_3 15.4; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0.3; NH_2OH 1.5; SiO_2 1.5; 2 – ZnO 10.3; H_3PO_4 6.1; HNO_3 15.4; NH_2OH 1.5; SiO_2 1.5; 3 – КФ-7.

Установлено, что фосфатные покрытия, образованные из исследуемых растворов противокоррозионного фосфатирования, соответствуют 10 баллам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением предложенной экспериментально-расчетной методики разработан новый энергоресурсосберегающий комбинированный низкотемпературный ХТП кристаллического фосфатирования стальных поверхностей для последующего промасливания, позволяющий формировать в одном технологическом аппарате кристаллические фосфатные слои с высокими защит-

ными свойствами при уменьшенных показателях энерго- и металлоемкости за счет низкой температуры специального исходного раствора фосфатирования, содержащего мелкодисперсные частицы SiO_2 , и исключения ванны активации.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (номер проекта 015–2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Donofrio J.* Zinc Phosphating // *Metal Finishing*. 2010. № 108 (11/12). P. 40–56.
2. *Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. и др.* Разработка состава и изучение свойств нового высокоэффективного защитного конверсионного кремнийсодержащего покрытия на оцинкованных поверхностях // *ДАН*. 2017. Т. 475. № 5. С. 538–541.
3. *Zarras P., Stenger-Smith J.D.* Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals // *Alloys. Intelligent Coatings for Corrosion Control*. 2015.
4. *Elshami A.A., Bonnet S., Khelidj A., et al.* Novel Anticorrosive Zinc Phosphate Coating for Corrosion Prevention of Reinforced Concrete // *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. 2017. 21 (5). P. 572.
5. *Ogle K., Buchheit R.G.* Conversion Coatings, Corrosion Protection. *Encyclopedia of electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2007.
6. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991. 432 с.
7. *Мешалкин В.П., Ходченко С.М.* Сущность и виды инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017. № 6. С. 2–10.
8. 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.
9. ГОСТ 9.401-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. М.: Стандартинформ. 2007. 105 с.
10. *Григорян Н.С., Абрашов А.А., Папиров Р.В. и др.* Композиция для формирования противокоррозионных фосфатных покрытий на стальной поверхности. Патент РФ на изобретение № 2633427. 12.10.2017. Бюл. № 29. <https://patents.google.com/patent/RU2633427C1/ru>. Ссылка активна на 25 ноября 2019.

DEVELOPMENT OF ENERGY-RESOURCE-SAVING COMBINED LOW-TEMPERATURE CHEMICAL PROCESS OF CRYSTALLINE PHOSPHATIZING

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{a,b}, T. A. Vagramyan^a, D. V. Mazurova^{a,#}, N. S. Grigoryan^a,
A. A. Abrashov^a, and S. M. Khodchenko^a

^a Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: diana-mazurova@yandex.ru

A new energy-resource-saving combined low-temperature Chemical Process (CP) for phosphatizing steel surfaces has developed. This process is characterizing by the use of a special low-temperature phosphatizing solution, which enables to combine the crystallization process of insoluble phosphates and the adsorption process of fine particles of SiO₂ oxides on the treated steel surface. It allows to forming the crystalline corrosion-resistant phosphate coatings with high protective properties in one technological unit of equipment at low indicators of energy and metal intensity.

Keywords: low-temperature phosphatizing, phosphatizing activator, protective coating ability