

Федор Козлов, Илья Азаматов, Диана Мазурова

Fedor Kozlov, Ilya Azamatov, Diana Mazurova

**КАЧЕСТВО И КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТЬ СОСТАВОВ
ПОСТОБРАБОТКИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ФОСФАТНЫХ
ПОКРЫТИЙ**

**QUALITY AND COMPETITIVENESS OF POST-TREATMENT
FORMULATIONS OF ANTICORROSIVE PHOSPHATE COATINGS**

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

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

В настоящей статье рассматривается качество и конкурентоспособность составов пассивации противокоррозионных кристаллических фосфатных покрытий, а также сравнение их характеристик с используемыми ранее аналогами. Авторами были выявлены преимущества разработанных составов и масел для последующей обработки цинк-фосфатных слоев, а также проведены испытания на коррозионную стойкость и определена маслосмолемкость полученных покрытий.

This article examines the quality and competitiveness of passivation compositions of anticorrosive crystalline phosphate coatings, as well as a comparison of their characteristics with previously used analogues. The authors identified the advantages of the developed formulations and oils for the subsequent treatment of zinc-phosphate layers, as well as conducted corrosion resistance tests and determined the oil capacity of the coatings obtained.

Ключевые слова: фосфатные покрытия, постобработка фосфатных покрытий, консервационные масла.

Key words: phosphate coatings, post-treatment of phosphate coatings, preservative oils.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОСФАТИРОВАНИЯ

В настоящий момент фосфатирование широко используется в технологических процессах обработки поверхности. Фосфатные покрытия применяются на практике в автомобилестроении, судостроении, авиастроении и во многих других сферах промышленности.

Аморфные фосфатные покрытия под последующее окрашивание обладают хорошей адгезией, однако, небольшой защитной способностью. Защитная способность, определяемая

по методу Акимова (ЗСА) таких покрытий, как правило, не превышает 10-15 секунд ввиду их небольшой толщины. Такими покрытиями покрывают перед окрашиванием металлические поверхности для использования внутри помещений [1-3].

Еще одним примером фосфатных покрытий могут служить кристаллические фосфатные покрытия. Такие покрытия дороже, однако, превосходят аморфные фосфатные покрытия по износостойкости и коррозионной стойкости. Например, покрытия, осаждаемые из растворов на основе фосфатов марганца, обладают лучшей износостойкостью, что объясняет их применение в поршнях в двигателях внутреннего сгорания, а также на резьбовых соединениях концевых муфт трубопроводов. ЗСА таких покрытий может составлять более 100-120 секунд [4].

В данной работе рассматриваются покрытия, осаждаемые из растворов на основе фосфатов цинка, применяющиеся для фосфатирования металлических поверхностей перед промасливанием с целью защиты от коррозии. Такие растворы обладают преимуществом перед марганецсодержащими составами - более низкими температурами процесса (75°C против 95°C), что позволяет снизить затраты на энергоресурсы, а также минимизировать парообразование во время фосфатирования.

Для улучшения защитных свойств после фосфатирования изделия подвергают постобработке. Основным видами постобработки являются пассивация и пропитка в веретенном или авиационном масле при температуре 90-110°C. В настоящее время на предприятиях пассивацию проводят в основном в растворах шестивалентного хрома, например в разбавленном растворе хромового ангидрида и фосфорной кислоты [5-6].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах с фосфатным покрытием, полученным в промышленном растворе КФ-7, защитная способность таких образцов составляла порядка 60-90 секунд. Для последующей обработки таких покрытий применяли раствор хроматной пассивации (0,25 г/л CrO_3 , 0,25 г/л H_3PO_4 , 2-3 мин, 25-50°C) [1].

Несмотря на небольшое содержание оксида хрома (VI), данный раствор все равно является канцерогенным и требует особых условий труда. Анализ литературных данных позволил выявить, что в качестве растворов пассивации могут быть использованы комплексные фторидные соединения титана, циркония или гафния, было принято решение исследовать влияние данных компонентов на характеристики защитной способности фосфатных покрытий [7].

При использовании разработанных в ходе научной работы составов пассивации, защитная способность полученных фосфатных покрытий возрастает в несколько раз, как показано на рисунке 1. При этом исключаются использование веществ 4 класса опасности.

Однако, такие растворы нуждаются в корректировке ввиду уноса из него ионов Zr^{4+} и Ti^{4+} , а также образованию HFв процессе работы, приводящему к закислению раствора. Ресурс таких растворов, как показывает практика, составляет 1-1,5 м²/л.

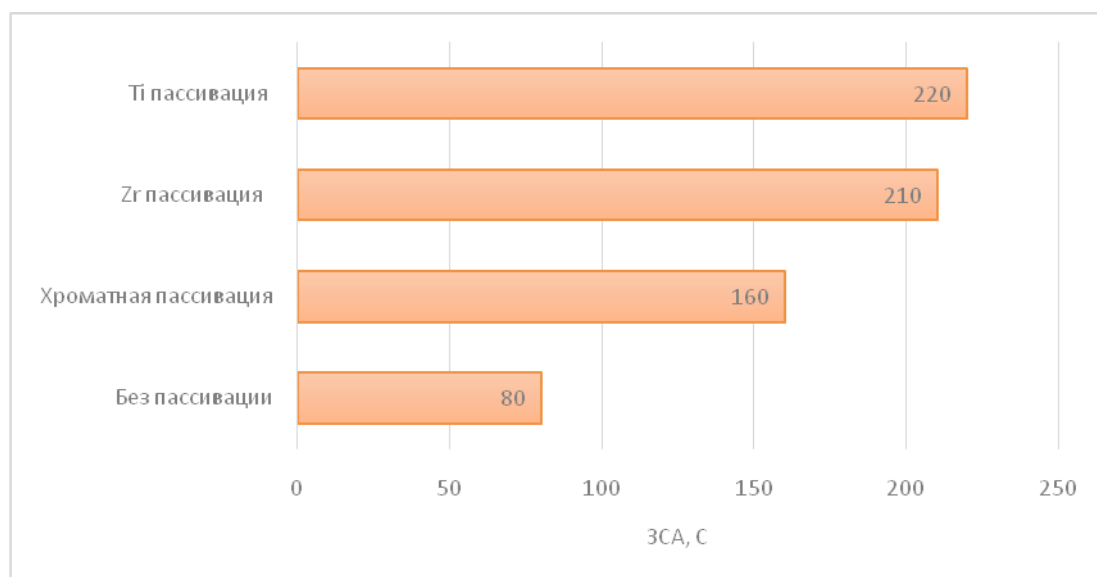


Рисунок 1 – Защитная способность по Акимову образцов с фосфатным покрытием, обработанных различными составами пассивации

Большие значения защитной способности разработанных составов пассивации обусловлены образованием пленки диоксида титана или циркония, повышающих антикоррозионные свойства полученных покрытий [8].

Выявлено, что защитная способность фосфатного покрытия зависит от наличия стадии сушки (рис. 2 - 3) после процесса фосфатирования. При наличии этой стадии поверхность становится более гидрофобной, что показано на рисунке 4, а также увеличивается ЗСА пропитанных пассивирующими составами покрытий, что видно на рисунке 5. При этом, в случае хроматной пассивации, сушка напротив негативно сказывается на защитных свойствах покрытий.

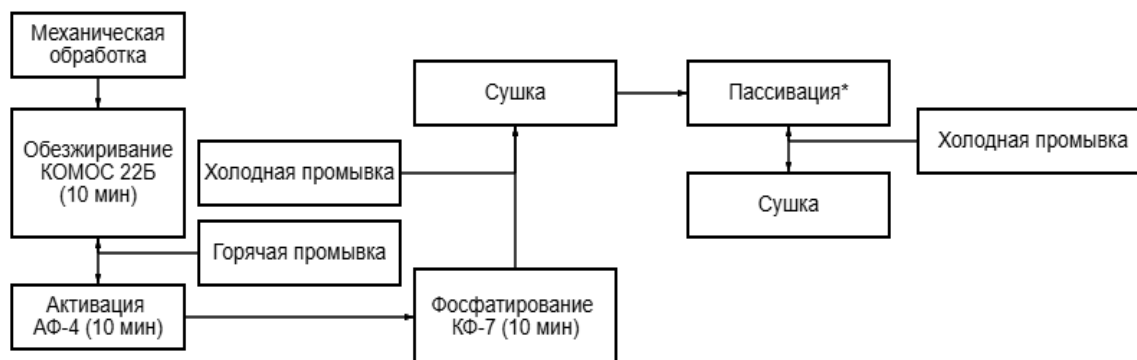


Рисунок 2 – Технологическая схема ХТС, включающая сушку образцов после процесса фосфатирования (схема 1)

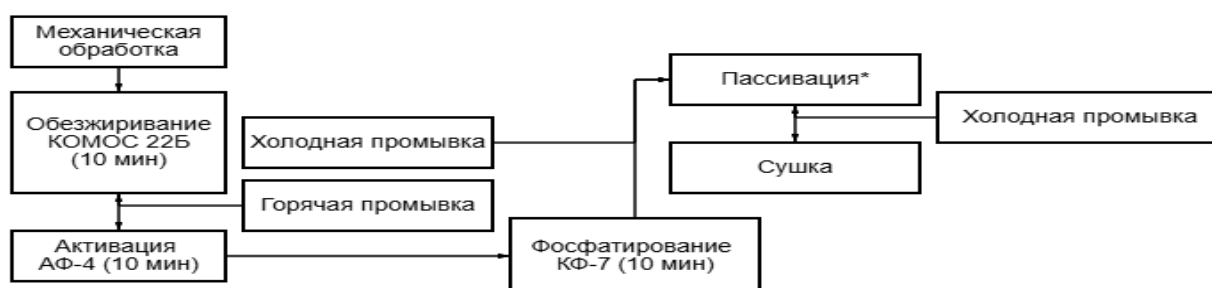


Рисунок 3 – Технологическая схема ХТС, не включающая сушку образцов после процесса фосфатирования (схема 2)

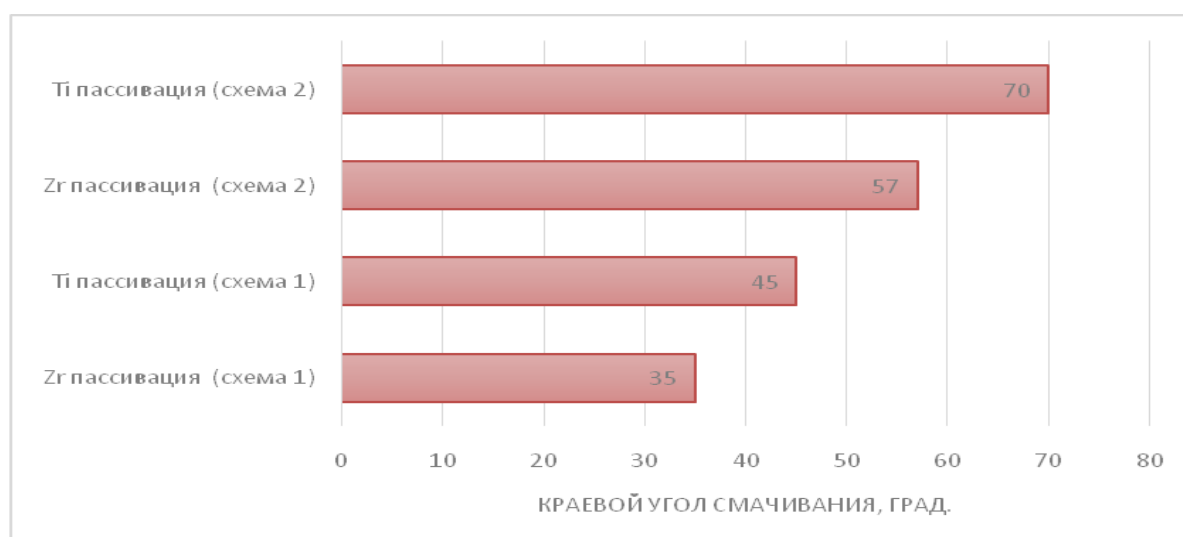


Рисунок 4 – Зависимость краевого угла смачивания от составов и режимов постобработки фосфатных покрытий

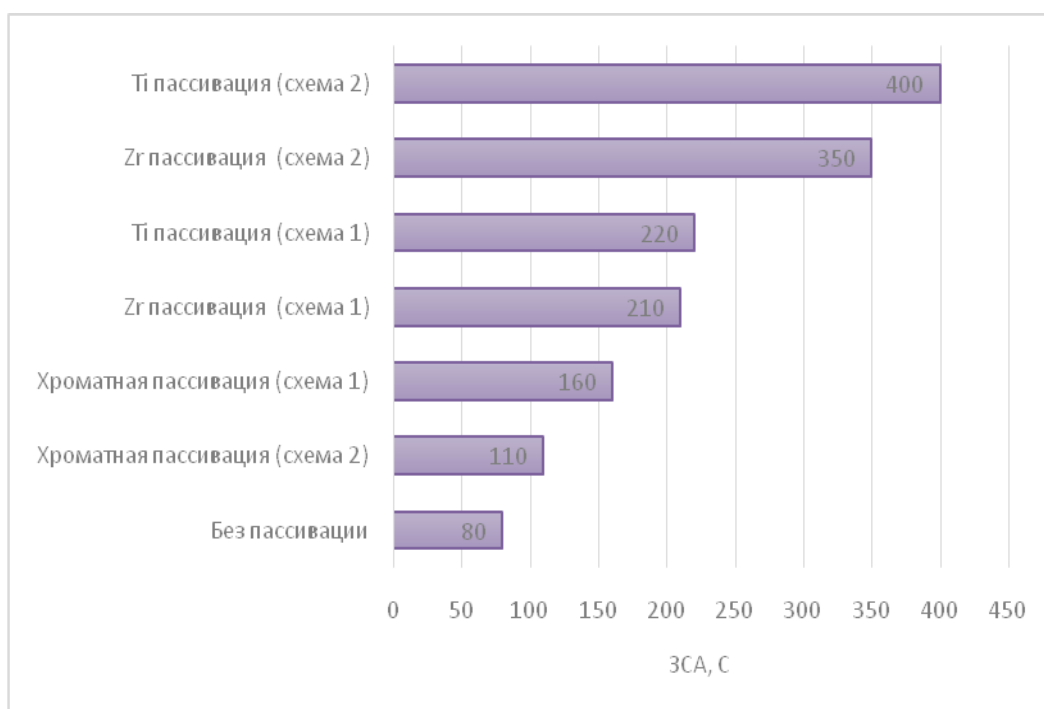


Рисунок 5 – Зависимость защитной способности по Акимову образцов от составов и режимов постобработки фосфатных покрытий

Как известно, увеличение шероховатости может повышать значение краевого угла смачивания, были проведены исследования с помощью оптического профилометра, которые показали, что с сушкой перед операцией пассивации значение шероховатости фосфатных покрытий увеличилось в 1,5 раза, что показано на рисунках 6-7.

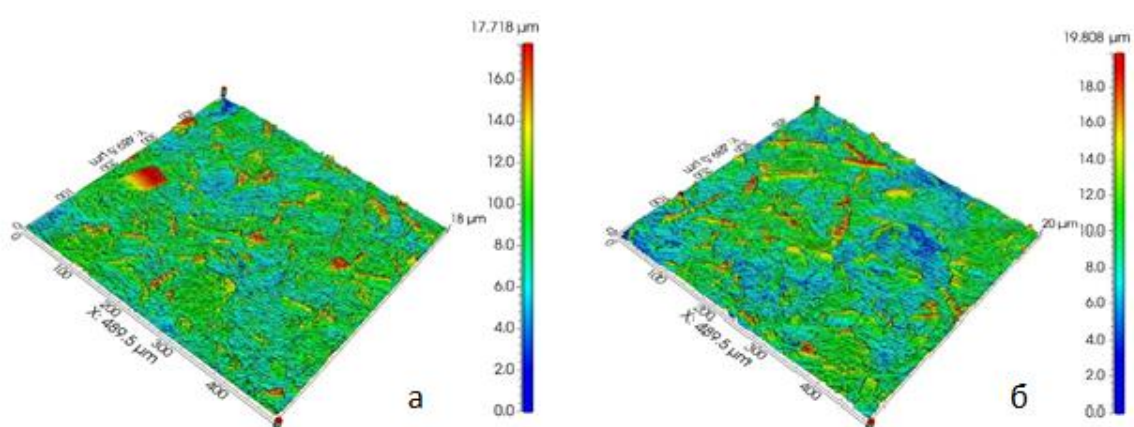


Рисунок 6 – Морфология поверхности фосфатного покрытия и значение Ra до и после пассивации без сушки после фосфатирования
а – до обработки, б – после обработки

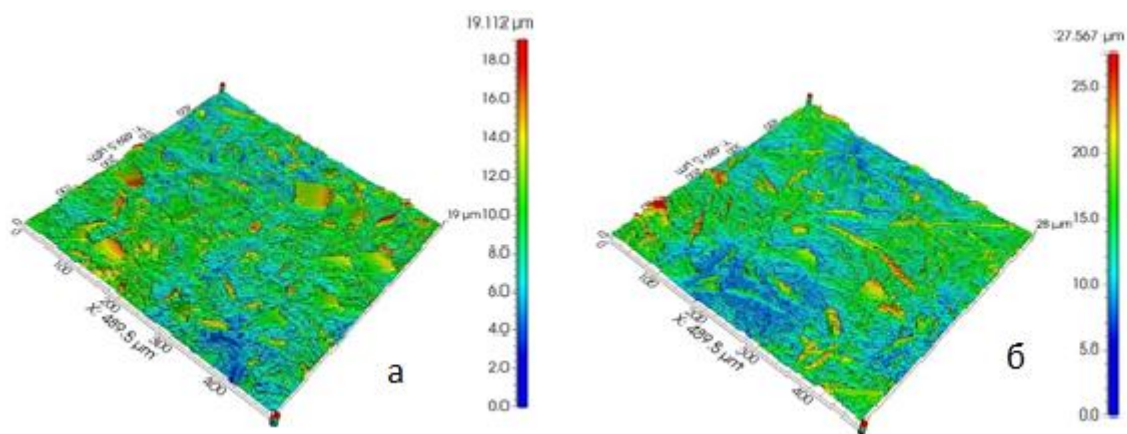


Рисунок 7 – Морфология поверхности фосфатного покрытия и значение Ra до и после пассивации с сушкой после фосфатирования
а – до обработки, б – после обработки

После пассивации, либо сразу после фосфатирования фосфатные покрытия подвергают пропитке маслом при температуре 90-110°C. Чаще всего применяют веретеное масло при температуре 100-110°C, которое само по себе является гидрофобизирующим агентом, наполняя поры фосфатного покрытия так же, как и смазочно-охлаждающие жидкости ввиду наличия в них минерального масла. Однако, само веретеное масло, активно применяющееся на предприятиях, в качестве состава для ванны промасливания, не содержит никаких противокоррозионных добавок [9-10].

Было разработано масло, содержащее ингибитор коррозии RC4203 [11], испытания пропитанных им фосфатированных пассивированных в цирконий содержащем растворе по схеме 1 образцов в камере соляного тумана дали положительные результаты, что показано на рисунках 8-9.

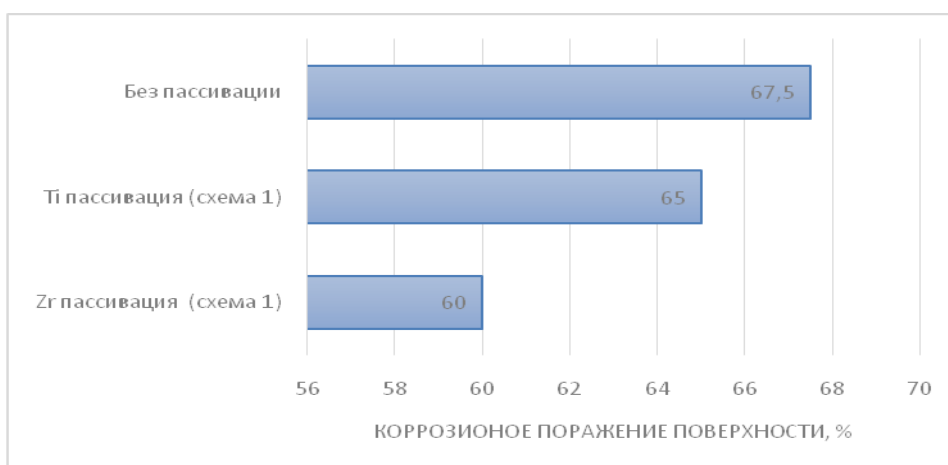


Рисунок 8 – Процент коррозионного поражения поверхности фосфатных покрытий, пропитанных веретенным маслом после 4 часов выдержки в камере соляного тумана

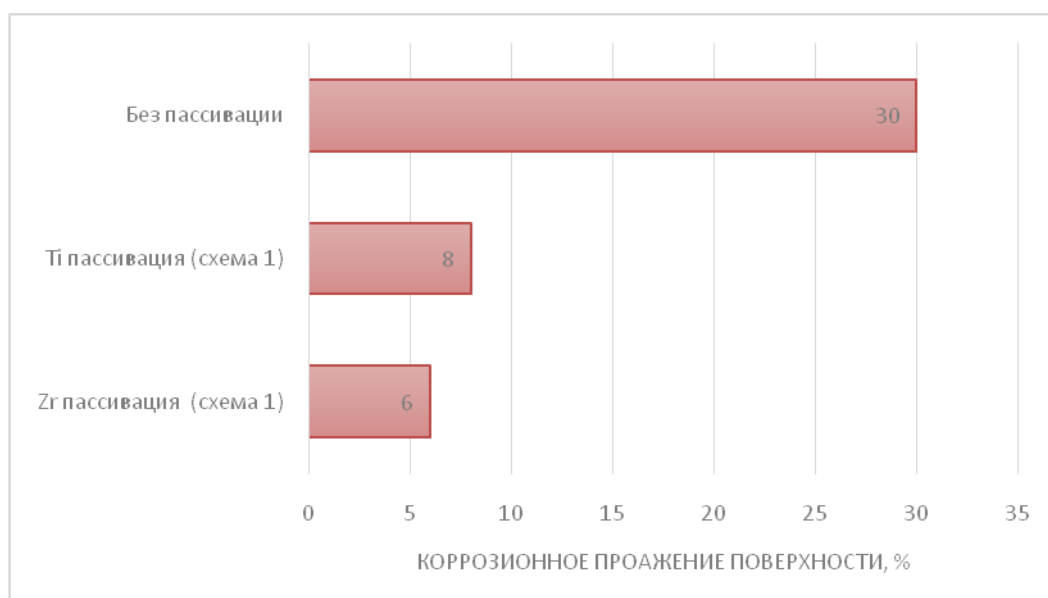


Рисунок 9 – Процент коррозионного поражения поверхности фосфатных покрытий, пропитанных разработанным маслом, после 4 часов выдержки в камере соляного тумана

Выведение ПАВов из состава масла привело к увеличению ЗСА в 1,5 раза и к незначительному снижению маслосемкости, что можно увидеть на рисунке 10.

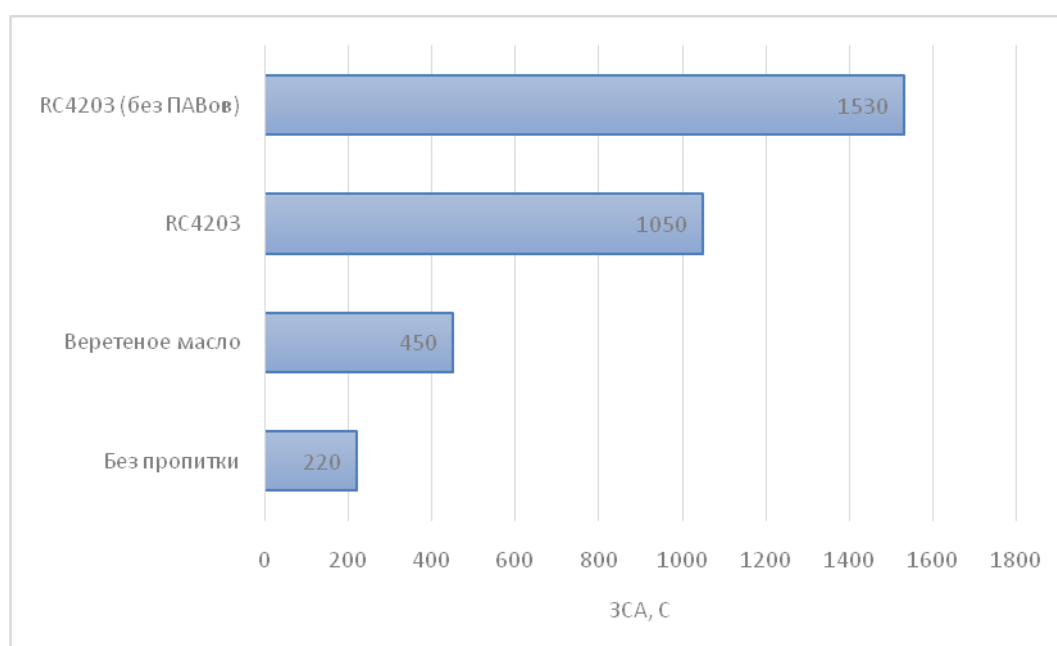


Рисунок 10 – Защитная способность пассивированных фосфатных покрытий, пропитанных в различных маслах

ВЫВОДЫ

В данной работе сравниваются различные составы постобработки фосфатных покрытий. Традиционно применялась хроматная пассивация (0,25 г/л оксида Cr(VI) и 0,25 г/л фосфорной кислоты (85%)), обеспечивающая увеличение защитной способности по Акимову (ЗСА) в 1,5-2 раза (до ~3 минут) и не требующая сушки после операции

фосфатирования. Однако, высокая токсичность шестивалентного хрома, являющегося канцерогеном, диктует необходимость поиска альтернативных решений.

В качестве альтернативы исследовалась пассивация во фторидных комплексах циркония или титана. Хотя она обеспечивает высокое значение защитной способности, может потребоваться дополнительная стадия сушки после операции фосфатирования, что приводит к удорожанию процесса и снижает общую эффективность по сравнению с хроматной пассивацией. Однако, отсутствие канцерогенных веществ, таких как Cr(VI), делает пассивацию во фторидных комплексах предпочтительнее с точки зрения безопасности. Необходимо отметить, что себестоимость процесса при использовании хроматной пассивации снижается, однако остается проблема токсичности данной стадии, что приводит к затратам на дополнительные стоки и утилизацию отработанных растворов. В итоге, пассивация во фторидных комплексах циркония или титана, несмотря на некоторые недостатки, представляет собой более безопасную и перспективную альтернативу устаревшим методам увеличения защитной способности фосфатных покрытий.

В качестве пропитки в производстве традиционно применяется пропитка в дешевом веретенном масле, которая требует нагрева до 90-110°C, увеличивая энергозатраты. В данной работе рассмотрен новый состав пропитки с целью защиты от коррозии с использованием минерального масла, содержащего ингибитор коррозии RC-4203, не требующий значительного нагрева (рабочая температура 20-50°C). Результаты коррозионных испытаний показывают уменьшение площади коррозионного поражения и увеличение защитной способности фосфатных покрытий, обработанных в новой композиции по сравнению с веретенным маслом, что связано с введением активных ингибирующих добавок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. – М.: Глобус – 2008 – 144 с
2. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум: учеб. Пособие / Н. С. Григорян, А. А. Абрашов, Д. В. Мазурова, Т. А. Ваграмян. – 2-е изд. Перераб. и доп. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, – 2017 – 176 с.
3. Хайн И. И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л.: Химия, 1973. 312 с.
4. Ende D., Kessler W., Oelkrug D., Fuchs R.. Characterization of chromate-phosphate conversion layers on Al-alloys by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical measurements // *Electrochimica Acta*, 1993 – V. 38 (17) – P. 2577-2580.
5. Oh J., Kim Y.H.. The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn, and Zn phosphates in automotive body panel coatings // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012 – V. 18 (3) – P. 1082-1087.
6. Statsyuk V., Fogel L., Bold A., Sultanbek U., Sauik Ait S., Sassykova L. Protective properties of phosphate coatings based on rust converters // *Chemical Technology and metallurgy*, 2020 – V.55 (6) – P. 2151-2157.

7. ГОСТ 9.402-2004. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию.
8. Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. Пассивация оцинкованной стали в растворах гексафтортитановой и гексафторциркониевой кислот // Успехи в химии и химической технологии // 2023. №2, С. 94-95. УДК 620.197.2: 621.794.61.
9. Андрoнова А.В. и др. Пропитка фосфатных покpытий в эмульсиях // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: материалы Всероссийской научно-технической конференции. Пенза, 1992. С. 28.
10. Букреев В.П., Травина Г.Я., Гришина Н.Ф., Муравин Н.Е. Состав для пропитки фосфатных покpытий. Патент SU 1754795 A1, 1992.
11. Алешина В.Х., Белевич А.А., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Изучение временной защиты углеродистой стали методом нанесения консервационных смазочных композиций // Черные металлы. 2023. С. 4-88. УДК 621.892.86.

Сведения об авторах

Козлов Федор Сергеевич	Студент магистратуры	
Азаматов Илья Геннадьевич	Студент магистратуры	
Мазурина Диана Викторовна	Доцент кафедры	Кандидат технических наук, доцент

Татьяна Владимировна, Евгения Шилова

Tatiana Vladimirova, Evgenia Shilova

АНАЛИЗ КЛАССИФИКАЦИИ КОНКУРЕНТНЫХ СТРАТЕГИЙ

COMPETITIVE STRATEGIES CLASSIFICATION ANALYSIS

Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, г. Архангельск

Northern (Arctic) Federal University M.V. Lomonosov, Arkhangelsk

Данная статья представляет результаты проведенного сравнительного анализа различных видов конкурентных стратегий, а также оценка преимуществ их практического применения. Рассмотренные методологии позволяют организациям адаптироваться к изменениям и пересматривать свои стратегии в зависимости от ситуаций на рынке. Результаты анализа создают базу для глубокого понимания конкурентных стратегий и подготовки к принятию эффективных бизнес-решений.

This article presents the results of a comparative analysis of various types of competitive strategies, as well as an assessment of the advantages of their systematic application. The considered methodologies allow organizations to adapt to changes and revise their strategies depending on market situations. The results of the analysis create a basis for a deep understanding of competitive strategies and preparation for making effective business decisions.