

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-46-50

УДК 621.793.3

ЗАЩИТНЫЕ ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ

PROTECTIVE PHOSPHATE COATINGS OF METALS

Старикова Елена Юрьевна,

канд. техн. наук, доцент, e-mail: cej.pmiahp@juzstu.ru

Elena Y. Starikova, C. Sc. in Engineering, associate professor

Фейлер Любовь Андреевна,

студент, e-mail: lyubafeiler@yandex.ru

Lyubov A. Feiler, student

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo,
650000, Russian Federation

Аннотация:

Результат и качество фосфатирования зависят от большого числа влияющих факторов — первичного материала, предварительной очистки поверхности, процесса ополаскивания, температуры и состава раствора, длительности процесса. Приведен обзор видов фосфатирования. Авторами проведены экспериментальные исследования различных процессов фосфатирования. Приведены результаты коррозионных испытаний фосфатных покрытий, полученных нами в различных по составу растворах при разных условиях. В ходе исследования было выявлено, что холодное фосфатирование более экономично, так как раствор сохраняется длительное время, не требуется дополнительных затрат на поддержание температуры раствора.

Ключевые слова: фосфатирование, экспериментальные исследования, результаты коррозионных испытаний

Abstract:

The result and quality of phosphating depend on a large number of influencing factors — the primary material, pre-cleaning of the surface, the rinsing process, the temperature and composition of the solution, and the duration of the process. An overview of the types of phosphating is given. The authors conducted experimental studies of various phosphating processes. The results of corrosion tests of phosphate coatings obtained by us in solutions of different composition under different conditions are presented. During the study, it was found that cold phosphating is more economical, since the solution is stored for a long time, no additional costs are required to maintain the temperature of the solution.

Key words: phosphating, experimental studies, results of corrosion tests.

Фосфатированию подвергаются: чугун, низколегированные и углеродистые стали, кадмий, цинк, медь и ее сплавы, алюминий. Фосфатированию плохо поддаются высоколегированные стали. Пленка фосфатов не только предотвращает коррозию металла, но и является отличным грунтом под лакокрасочные покрытия. Она не только повышает адгезию краски к металлу, но и существенно замедляет подпленочную коррозию при повреждении краски, поэтому часто используется в автомобильной

промышленности [1].

Сама фосфатная пленка не обладает высокими антикоррозионными свойствами и используется в качестве защитной в сочетании с лакокрасочными покрытиями [2].

При подготовке к окрашиванию на металлической поверхности могут быть сформированы фосфатные покрытия двух типов: кристаллические (цинкфосфатные) или аморфные (железофосфатные) [3]. Цинкфосфатные покрытия формируются в растворах на основе

однозамещенного фосфата цинка, которые также могут содержать катионы никеля, марганца, кальция и т.д. Железофосфатные покрытия формируются в растворах на основе однозамещенных фосфатов щелочных металлов или аммония [4].

Фосфатирование является одним из самых простых, экономичных и надежных способов массовой защиты от коррозии для деталей из черных металлов, главным образом для углеродистых и низколегированных марок стали и чугуна [5].

Техническое и экономическое значение имеют такие методы фосфатирования с использованием водных растворов, которые могут быть осуществлены путем орошения изделий или их погружения в соответствующие растворы [1].

В зависимости от механизма формирования фосфатных покрытий различают так называемые «некроющее фосфатирование» и «фосфатирование с образованием пленки». Строго говоря, такая классификация не является однозначно корректной, поскольку пленочные покрытия образуются в обоих случаях. Однако по сравнению с покрытиями, полученными по второму механизму, пленки «некроющего фосфатирования», как правило, значительно тоньше. Результат и качество фосфатирования зависят от большого числа влияющих факторов — например, первичного материала, очистки, процесса ополаскивания, а также используемого контрольного оборудования [6].

Формирующаяся на поверхности металла солевая пленка состоит из двух слоев: внутреннего тонкого барьерного, пластичного, весьма пористого, непосредственно прилегающего к металлу, сросшего с ним, и внешнего, имеющего кристаллическую структуру, хрупкого, состоящего из вторичных или третичных фосфатов, определяющего основные положительные качества покрытия. По мере роста внешнего слоя поверхность металла все больше изолируется от рабочего раствора, скорость формирования пленки уменьшается и, когда она станет равной скорости ее растворения, рост покрытия прекратится [7, 8].

Перед фосфатированием поверхность очищают от окислов, ржавчины, жиров, масел, отпечатков пальцев и других посторонних веществ методами, совместимыми с предусматриваемым способом фосфатирования, и тщательно промывают [4].

Толщина фосфатной пленки колеблется от 7-8 до 40-50 мкм и зависит от вида химической обработки, способа подготовки поверхности к покрытию, а также от состава раствора и режима фосфатирования [9, 10].

Прочность сцепления фосфатной пленки со сталью весьма высока. Однако при перегибании фосфатированного листа железа на 180° фосфатная пленка дает трещины и осыпается в точках изгиба,

но не отслаивается и не допускает дальнейшего проникновения коррозии под пленку [11].

Пластинчатые кристаллы фосфатов создают высокоразвитую микропористую структуру фосфатной пленки. Поэтому фосфатная пленка хорошо впитывает в себя и прочно удерживает различные лаки, краски и смазки. Пленка обладает высокими электроизоляционными свойствами. Ее пробивное напряжение достигает 1000 В и может быть еще более повышено путем ее пропитывания специальными изоляционными лаками. Жаростойкость и электроизоляционные свойства ее сохраняются до 825-875 К [11].

Фосфатные пленки имеют высокоразвитую шероховатую поверхность. Главным недостатком фосфатной пленки является низкая прочность и малая гибкость [12].

Цвет фосфатного покрытия колеблется от светло-серого до темно-серого (почти черного). Светло-серые фосфатные пленки образуются на цветных металлах и малоуглеродистых сталях, предварительно подвергшихся пескоструйной обработке, в растворах повышенной кислотности [13].

Виды фосфатирования.

Химическое фосфатирование. Данная процедура применяется по отношению к тем металлам, которые обладают непрочной структурой. Среди них выделяются: алюминий, низколегированная сталь и магний, цинк. К одному из подтипов химического фосфатирования относится аморфное фосфатирование. Для проведения данного процесса используются фосфаты железа [5].

Ускоренное фосфатирование ведут в растворах, содержащих нитраты. Введение в раствор с Мажефом 50...70 г/л нитрата цинка и повышение кислотности позволяет сократить время процесса до 10...20 мин. В таком растворе допускается наносить покрытия на ответственные детали, например, на пружины из проволоки диаметром 0,5 мм [6].

Черное фосфатирование. Данный процесс обработки металлических изделий относится к разряду декоративных. Он предполагает образование на их поверхности пленки черного цвета. Она является достаточно плотной и придает любому изделию дополнительную прочность.

Цинковое фосфатирование применяют для фосфатирования цинка, сплавов на его основе. Разработаны и оптимизированы два раствора — цинкосодержащий и бесцинковый [14].

Холодное фосфатирование более экономично, так как раствор сохраняется длительное время, не требует дополнительных затрат на обеспечение техники безопасности (усиление местной вентиляции, укрытие ванн и т.д.). Метод используется при нанесении покрытий струйным напылением, а также при устранении дефектов и восстановлении покрытий в условиях ремонта и

Таблица 1. Рекомендации по фосфатированию

Table 1. Phosphating recommendations

Обрабатываемый металл	Тип фосфатирующего состава	Масса фосфатного покрытия, г/м ²	Область применения
Черные металлы 1-й и 2-й групп, цинк, алюминий, кадмий	Классический, с низким цинком, трикатионный	1,5-5,0	Перед окрашиванием жидкими лакокрасочными материалами
	Аморфный	0,1-1,0	
	С низким цинком, трикатионный	1,5-4,0	Перед окрашиванием методами анодного и катодного электроосаждения
	Классический, с низким цинком, трикатионный	1,5-3,0	Перед окрашиванием порошковыми красками и перед окрашиванием с последующей деформацией
	Аморфный	0,1-1,0	

Таблица 2. Растворы для холодного фосфатирования

Table 2. Solutions for cold phosphating

Ингредиенты	Составы растворов, г/л.				
	1	2	3	4	5
Мажеф	150-200	-	-	150-200	-
Цинка нитрат	300-400	-	-	300-400	-
Цинка оксид	-	15-20	5-10	-	5-10
Натрия нитрит	-	1-2	-	-	-
Фосфорная кислота	-	75-85	35-50	-	35-50
Натрия нитрат	-	-	15-20	-	15-20
Дихромат калия	-	-	-	-	7-14
Хлорид бария	-	-	-	7-10	-

эксплуатации [6, 15].

Фосфатирование в нагретых растворах.

Наиболее часто используется в промышленности. Например, в раствор с содержанием 20...40 г/л препарата Мажеф, без перемешивания при 92...98 °С в течение 1ч получают покрытия, содержащие соли железа и марганца [6].

Нормальное фосфатирование. Длительность процесса нормального фосфатирования: время выделения водорода + выдержка около 5 – 10 минут [9].

Электрохимическое фосфатирование с применением переменного или реже постоянного тока. При фосфатировании с переменным током в качестве электролита используются растворы Мажефа, а также растворы, применяемые при ускоренном фосфатировании. Напряжение, подаваемое на шины ванны, составляет 15-20 В. Electroдами служат обрабатываемые детали. Электрохимическое фосфатирование с использованием постоянного или переменного тока применяют для получения грунта под окраску. Электрохимическое фосфатирование может производиться с применением переменного или

постоянного тока. Пленки, полученные под действием тока, используются как грунт под окраску [13].

Изделия с нанесенным фосфатным покрытием промывают питьевой водой и подвергают горячей сушке. При некоторых видах окрашивания с применением водных лакокрасочных материалов, например, перед окрашиванием методом электроосаждения, допускается изделия не сушить [4].

ГОСТ 9.402-2004 предлагает рекомендации по фосфатированию для обеспечения хороших физико-механических свойств и повышения коррозионной стойкости лакокрасочных покрытий. Данные представлены в таблице 1.

Известно большое количество разных методов оценки защитной способности фосфатных пленок, но наибольшее признание получил экспресс-метод, разработанный Г. В. Акимовым совместно с А. А. Ульяновым, не потерявший актуальность и по сей день. Сущность метода заключается в нанесении капли реагента, составленного смешением трех растворов, на

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний
 Table 3. Results of corrosion tests

Состав раствора	Температура фосфатирования, °С	Время нанесения покрытия, мин	Среднее время капельной пробы, мин
мажеф Zn(NO ₃) ₂ (1)	21-23	20	0,22
		40	2,82
	55-65	20	Более 5 минут
		40	Более 5 минут
	80-90	20	1,26
		40	2,15
H ₃ PO ₄ ZnO NaNO ₂ (2)	21-23	20	0,30
		40	0,35
	55-65	20	1,46
		40	0,64
	80-90	20	2,88
		40	2,83
H ₃ PO ₄ ZnO NaNO ₃ (3)	21-23	20	0,17
		40	0,18
	55-65	20	0,28
		40	0,43
	80-90	20	2,34
		40	0,80
Мажеф ZnO BaCl ₂ (4)	21-23	20	1,61
		40	1,75
	55-65	20	2,57
		40	Более 5 минут
	80-90	20	0,93
		40	0,95
H ₃ PO ₄ ZnO NaNO ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇ (5)	21-23	20	0,59
		40	1,43
	55-65	20	2,03
		40	Более 5 минут
	80-90	20	3,14
		40	Более 5 минут

поверхность фосфатного покрытия, ограниченного восковым карандашом; о коррозионной стойкости судят по времени изменения цвета капли [6].

Нами были проведены экспериментальные исследования различных процессов фосфатирования. В ходе исследования было выявлено, что холодное фосфатирование более экономично, так как раствор сохраняется длительное время, не требуется дополнительных затрат на поддержание температуры раствора. Наиболее простым раствором холодного фосфатирования является однокомпонентный, содержащий 200 г/л мажефа [6]. Сведения о наиболее доступных растворах приведены в таблице 2. Для улучшения структуры осадка в раствор 1 рекомендуется вводить до 5 г/л ПАВ типа

ОС-20 [6].

В таблице 3 приведены результаты коррозионных испытаний фосфатных покрытий, полученных нами в различных по составу растворах при разных условиях.

Во время экспериментальных работ выявился ряд закономерностей, основной особенностью которых является то, что при температуре раствора 50-60°С покрытие получается наиболее прочным. При комнатной температуре раствора покрытие получается малостойким. При температуре выше 85°С не во всех растворах получается прочное покрытие. Помимо этого, цвет покрытия во всех растворах отличается, он изменяется от темно-серого до черного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каданер, Л. И. Справочник по гальваностегии. М.: Техника, 1976. – 202 с.
2. Шлугер, М. А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 215 с.

3. Q. Jane Wang, Yip-Wah Chung. Phosphating of Steel for Cold Forming Processes // Encyclopedia of Tribology, p. 70-109 – Springer Science+Business Media New York, 2013.
4. ГОСТ 9.402-2004. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию. Введ. 01.01.2006. – Москва: Стандартинформ, 2006. – 40 с.
5. Вершок, Д. Б. История развития коррозионных исследований в ИФХЭ РАН. Ч. XVI. Химические конверсионные покрытия на низкоуглеродистых сталях / Д. Б. Вершок, Л. А. Самородова // Коррозия: материалы, защита. – 2019, № 11, с. 41-47.
6. Герасимов, А. А. Фосфатирование и оксидирование сталей, цинковых покрытий и сплавов. Коррозия: материалы, защита №11/2008, 42-44 с.
7. Гриликес, С. Я. Электролитические и химические покрытия / С. Я. Гриликес, К. И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
8. Попова, А. А. Методы защиты от коррозии. – М.: – Л.: Лань, 2014. – 271 с.
9. Неверов, А. С. Коррозия и защита материалов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – М.: Форум, 2013. – 221 с.
10. Ангал, Р. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Издательский дом Интеллект, 2013. – 344 с.
11. Ибрагим, Г. И. Формирование фосфатных покрытий на цинке с оптимизацией составов и режимов для повышения защитных свойств: Автореф. дис. канд. хим. наук. – М.: МИСиС, 1984. – 22 с.
12. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехника / А.М. Ямпольский, В.А. Ильин. – М.: Машиностроение, 1981. – 240 с.
13. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 225 с.
14. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. В 2т./ Под ред. М. А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. – 247 с.
15. Емелин, М. И. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации / М. И. Емелин, А. А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1980. – 224 с.

REFERENCES

1. Kadaner, L. I. Handbook of electroplating. M.: Technika, 1976. – 202 p.
2. Shluger, M. A. Corrosion and protection of metals / M. A. Shluger, F. F. Azhugin, E. A. Efimov. - M.: metallurgy, 1981. – 215 p.
3. Q. Jane Wang, Yip-Wah Chung. Phosphating of Steel for Cold Forming Processes // Encyclopedia of Tribology, p. 70-109-Springer Science+Business Media New York, 2013.
4. GOST 9.402-2004. Unified system of protection against corrosion and aging. Paint and varnish coatings. Preparation of metal surfaces for painting. Enter. 01.01.2006. - Moscow: STANDARTINFORM, 2006. – 40 p.
5. Vershok, D. B. History of the development of corrosion research in the IFHE RAS. CH. XVI. Chemical conversion coatings on low-carbon steels / D. B. Vershok, L. A. Samorodova // Corrosion: materials, protection. – 2019, No. 11, pp. 41-47.
6. Gerasimov, A. A. Phosphating and oxidation of steels, zinc coatings and alloys. Corrosion: materials, protection no. 11/2008, 42-44 p.
7. Grilikhes, S. Ya. Electrolytic and chemical coatings / S. Ya. Grilikhes, K. I. Tikhonov. - L.: Chemistry, 1990. – 288 p.
8. Popova, A. A. Methods of protection from corrosion. - M.-L.: LAN, 2014. - 271 p.
9. Neverov, A. S. Corrosion and protection of materials / A. S. Neverov, D. A. Rodchenko, M. I. Tsyrlin. – Moscow: Forum, 2013. – 221 p.
10. Angal, R. Corrosion and protection from corrosion. - M.: publishing house Intellect, 2013. – 344 p.
11. Ibrahim, G. I. The Formation of phosphate coatings on zinc optimize formulations and modes to enhance protective properties: abstract. dis. Cand. chem. Sciences. – M.: MISiS, 1984. – 22 p.
12. Yampolsky, M. A. Quick reference electroplating / A. M. Yampolsky, V. A. Ilyin. – M.: Mashinostroenie, 1981. – 240 p.
13. Semenova, I. V. Corrosion and protection from corrosion / I. V. Semenova, G. M. Floriano-HIV, A.V. Khoroshilov. - M.: FIZMATLIT, 2006. - 225 p.
14. Electroplating coatings in mechanical engineering: Handbook. In 2T./ Edited by M. A. Shluger, Moscow: Mashinostroenie, 1985, Vol. 2, 247 p.
15. Emelin, M. I. Protection of machines from corrosion under operating conditions / M. I. Emelin, A. A. Gerasimenko. - Moscow: Mashinostroenie, 1980. – 224 p.

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020