

УДК 621.793.3

ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ**Е.Ю. Старикова, к.т.н., доцент****Л.А. Фейлер, студент 4 курса, группа ХМб-171**Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

При подготовке к окрашиванию на металлической поверхности могут быть сформированы фосфатные покрытия двух типов: кристаллические (цинкфосфатные) или аморфные (железофосфатные). 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 [1].

Фосфатированию подвергаются: чугун, низколегированные и углеродистые стали, кадмий, цинк, медь и её 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 [2].

Фосфатирование является одним из самых простых, экономичных и надёжных способов массовой защиты от коррозии для деталей из чёрных металлов, главным образом для углеродистых и низколегированных марок стали и чугуна. Высоколегированные стали особенно хромовольфрамовые, хромованадиевые и стали, легированные медью, фосфатируются с трудом и образуют плёнку низкого качества. Нержавеющие стали совсем не поддаются фосфатированию [3].

Возникновение такой пленки всегда связано с реакцией травильной коррозии металла. 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 [2].

В зависимости от механизма формирования фосфатных покрытий различают так называемые «некроющее фосфатирование» и «фосфатирование с образованием плёнки». Строго говоря, такая классификация не является однозначно корректной, поскольку плёночные 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 [4].

Перед фосфатированием поверхность очищают от окалины, ржавчины, жиров, масел, отпечатков пальцев и других посторонних веществ методами, совместимыми с предусматриваемым способом фосфатирования, и тщательно промывают [1].

Толщина фосфатной плёнки колеблется от 7-8 до 40-50 мкм и зависит от вида химической обработки, способа подготовки поверхности к покрытию, а так же от состава раствора и режима фосфатирования [5].

Прочность сцепления фосфатной плёнки со сталью весьма высока. Однако при перегибании фосфатированного листа железа на 180° фосфатная плёнка даёт трещины и осыпается в точках изгиба, но не отслаивается и не допускает дальнейшего проникновения коррозии под плёнку [6].

Пластинчатые кристаллы фосфатов создают высокоразвитую микропористую структуру фосфатной плёнки. Поэтому фосфатная плёнка хорошо впитывает в себя и прочно удерживает различные лаки, краски и смазки. Плёнка обладает высокими электроизоляционными свойствами. Её пробивное напряжение достигает 1000 В и может быть ещё более повышено путём её пропитывания специальными изоляционными лаками. Жаростойкость и электроизоляционные свойства её сохраняются до 825-875 К [6].

Фосфатные плёнки имеют высокоразвитую шероховатую поверхность и являются хорошим грунтом для лакокрасочных покрытий. Главным недостатком фосфатной плёнке является низкая прочность и малая гибкость [7].

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 [8].

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 поведения данного процесса используются фосфаты железа [3].

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 0,5мм [4].

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 [9].

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 так же при устранении дефектов и восстановлении покрытий в условиях ремонта и эксплуатации [4].

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, содержащее соли железа и марганца [4].

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

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 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 [8].

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 [1].

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

Таблица 1

Рекомендации по фосфатированию

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 ка-

			тодного электро-осаждения
	Классический, с низким цинком, трикатионный	1,5-3,0	Перед окрашиванием порошковыми красками и перед окрашиванием с последующей деформацией
	Аморфный	0,1-1,0	

Известно большое количество разных методов оценки защитной способности фосфатных плёнок, 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 трёх растворов, на поверхность фосфатного покрытия, ограниченного восковым карандашом; о коррозионной стойкости судят по времени изменения цвета капли [4].

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 [4]. Сведения о наиболее доступных растворах приведены в табл.2. Для улучшения структуры осадка в раствор 1 рекомендуется вводить до 5 г/л ПАВ типа ОС-20 [4].

Таблица 2

Растворы для холодного фосфатирования

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	-

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

Таблица 3

Результаты коррозионных испытаний

Состав раствора	Температура фосфатирования, °С	Время нанесения покрытия, мин	Среднее время капельной пробы, мин
мажеф $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (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_3PO_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_3PO_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_3PO_4 ZnO NaNO_3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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

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 тёмно-серого до чёрного.

Список литературы:

1. 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.
2. *Каданер, Л.И.* Справочник по гальваностегии. М.: Техніка, 1976. – 202 с.
3. *Акимов, Г.В.* Основные учения о коррозии и защите металлов. – М.: Металлургиздат, 1946. – 464 с.
4. *Герасимов, А.А.* Фосфатирование и оксидирование сталей, цинковых покрытий и сплавов. Коррозия: материалы, защита №11/2008, 42-44 с.
5. *Эванс, Ю.Р.* Коррозия, пассивность и защита металлов. – М.: Металлургиздат, 1941. – 69 с.
6. *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.
7. *Ямпольский, А.М.* Краткий справочник гальванотехника / А.М.Ямпольский, В.А. Ильин. – М.: Машиностроение, 1981. – 240 с.
8. *Семенова, И.В.* Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 225 с.
9. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. В 2т./ Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. – 52 с.