



УДК 621.794.62: 546.3

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ СТАЛИ

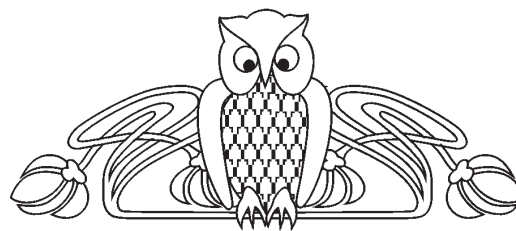
Адиба А. Махмод<sup>1</sup>, И. А. Казаринов<sup>2</sup>,  
Л. А. Исайчева<sup>3</sup>, Н. М. Трепак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет Дияла, Ирак

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

<sup>3</sup>Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова

E-mail: kazarinovia@mail.ru



С помощью комплекса физико-химических и электрохимических методов изучен процесс холодного фосфатирования (25°C) углеродистой стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатной системе. Подтверждена электрохимическая природа процесса фосфатирования стали в данных условиях. Определены пути усовершенствования процесса фосфатирования с целью получения на стали коррозионно-стойких фосфатных покрытий: модифицирование фосфатирующего раствора неорганической кремнийсодержащей добавкой и последующая обработка фосфатных пленок в водном растворе, содержащем соединения кремния.

**Ключевые слова:** сталь марки Ст3, фосфатирование, кинетика, добавки, коррозионная стойкость, дополнительная обработка.

### Kinetics of Cold Steel Phosphating

Adiba A. Mahmoud, I. A. Kazarinov,  
L. A. Isaycheva, N. M. Trepak

The process of cold phosphating (25°C) of the carbon steel St3 in the zinc nitrate-phosphate system was studied using a set of physical, chemical and electrochemical methods. The electrochemical nature of steel phosphating in the given conditions was confirmed. Ways of improving the phosphating process to obtain corrosion-resistant phosphate coatings on steel were identified: modifying the phosphating solution with an inorganic silicon-containing additive and the subsequent processing of phosphate films in an aqueous solution containing silicon compounds.

**Key words:** St3 steel, phosphating, kinetics, additives, corrosion resistance, additional processing.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-144-150

### Введение

Проблема антикоррозионной защиты различных металлических изделий и конструкций остается актуальной и в настоящее время. По доступности, стоимости сырья, простоте исполнения как метод подготовки поверхности металлов и сплавов под лакокрасочные и другие виды покрытий или смазочные материалы особого внимания заслуживает химическое фосфатирование поверхности [1–10].

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что фосфатирование является сложным физико-химическим процессом и получение коррозионно-стойких фосфатных по-

крытий (ФП) зависит от ряда факторов: состава фосфатирующих растворов, природы металла, температуры, состояния поверхности обрабатываемого металла, вида последующей обработки фосфатных пленок и др. [1–6].

Преимущественно для фосфатирования углеродистых сталей используются растворы, в которых образование ФП происходит при повышенной температуре, что приводит к неоправданно высоким энергетическим затратам и невозможности обработки деталей, деформация которых недопустима. В меньшей степени представлены растворы для фосфатирования стали, работающие при температуре ниже 40°C, и, как правило, они являются многокомпонентными [1, 8, 11].

Задача данного исследования состояла в изучении кинетики процесса холодного фосфатирования углеродистой стали марки Ст3 с целью получения на ней ФП с повышенными защитными свойствами.

### Методика эксперимента

В качестве исследуемого материала использовалась углеродистая сталь марки Ст3. Перед фосфатированием и электрохимическими измерениями стальные электроды подвергались шлифовке мелкозернистой шкуркой, обезжиривались этиловым спиртом, затем промывались дистиллированной водой.

Изучение процесса фосфатирования стали проводилось в растворах на основе цинк-фосфатсодержащего (ЦФС) и цинк-нитратсодержащего (ЦНС) сырья (0.65 М  $Zn^{2+}$  + 0.3 М  $PO_4^{3-}$  + 1.0 М  $NO_3^-$ , pH = 1.95) с различными добавками, в том числе кремнийсодержащей добавкой, условно обозначаемой СД-С, при температуре (25±1)°С. Электрохимические исследования проводились в модельных растворах, имитирующих по содержанию фосфатов, нитратов, модифицирующих добавок и кислотности фосфатирующий раствор (0.3 М  $H_3PO_4$  + 1.0 М  $HNO_3$  + 0.7 М СД-С + NaOH, pH 1.95).



Использовался комплекс различных экспериментальных методов: потенциодинамический (1В/мин), методы определения массы растворившегося металла ( $m$ ) и массы фосфатной пленки ( $p$ ) [12], капельный метод определения защитных свойств ФП ( $\gamma$ ) [13], электронная микроскопия (MIRA 2LMU,  $\times 5000$ )\*, рентгенофазовый анализ (ДРОН-3, фильтрованное  $Fe_{K\alpha}$  излучение), метод импедансной спектроскопии (измерительный комплекс «Autolab»; для обработки результатов которой применялась программа ZView) и др. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод. В работе все потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

### Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения возможности получения коррозионно-стойких ФП на стали марки Ст3 в универсальной цинк-

фосфатной системе, разработанной на кафедре физической химии СГУ для холодного фосфатирования ряда металлов и сплавов [14].

В данном растворе были получены ФП с достаточной защитной способностью при комнатной температуре и на стали, но он был недостаточно технологичен из-за сложности его приготовления. Для устранения этого недостатка был разработан более технологичный фосфатирующий состав на основе ЦФС и ЦНС сырья отечественного производства. В этом растворе была изучена кинетика формирования ФП на Ст3 при температуре 25°C.

Как показывают приведенные на рис. 1 данные, уже на первых минутах фосфатирования наблюдается образование ФП, о чем свидетельствуют изменения массы растворяющегося сплава ( $m$ ), массы фосфатной пленки ( $p$ ), а также смещение потенциала ( $E$ ) в область положительных значений.

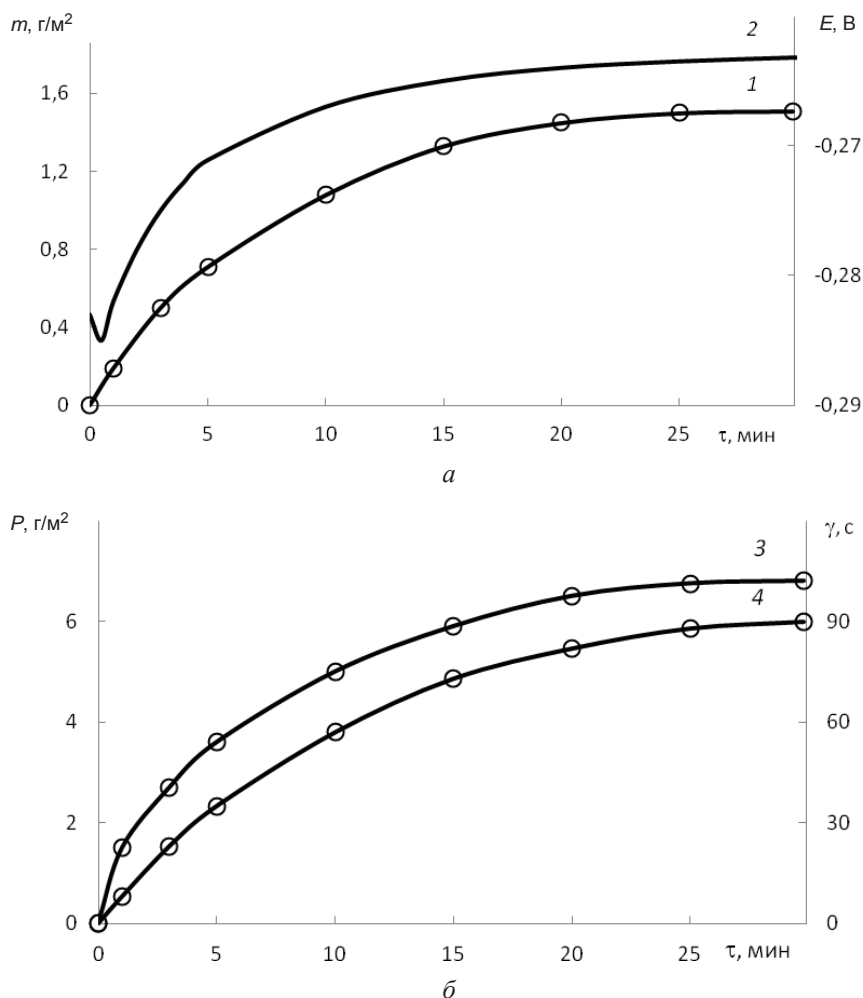


Рис. 1. Изменение: а – массы растворившегося металла (1), потенциала (2); б – массы (3) и коррозионной стойкости (4) фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе



На поверхности стали при погружении ее в фосфатирующий раствор, согласно современной теории фосфатирования, разработанной для черных, а затем развитой для некоторых цветных металлов [1, 6–8, 15], протекают электрохимические процессы анодного растворения металла и катодного восстановления окислителей, присутствующих в растворе, идущих с поглощением ионов водорода и вызывающих увеличение pH приэлектродного слоя, что подготавливает условия для достижения произведения растворимости труднорастворимых фосфатов. Первоначальный период фосфатирования стали отличается синхронным изменением скорости роста ФП и скорости растворения фосфатируемого металла. Именно электрохимические процессы, лежащие в основе фосфатирования, подготавливают условия для образования и формирования структуры фосфатного слоя, т.е. для процесса кристаллизации.

С помощью электронно-микроскопических исследований была изучена морфология ФП в процессе их формирования в цинк-нитрат-фосфатном растворе на Ст3. На фотографиях микроструктуры поверхности ФП уже в первые минуты фосфатирования наблюдается большое число первоначальных зародышей кристаллизации (рис. 2, а). Основное формирование фосфатной пленки на Ст3 в данных условиях практически заканчивается к 25–30-й мин фосфатирования. Масса ФП достигает 6.6–7.0 г/м<sup>2</sup>, коррозионная стойкость – 90 с. Для этой стадии характерен рост кристаллов, их смыкание и образование сплошного кристаллического покрытия (см. рис. 2, б). Фосфатная пленка, сформированная на Ст3 в этом растворе, была равномерная, крупнокристаллическая с направленной ориентацией и четко выраженной огранкой кристаллов.

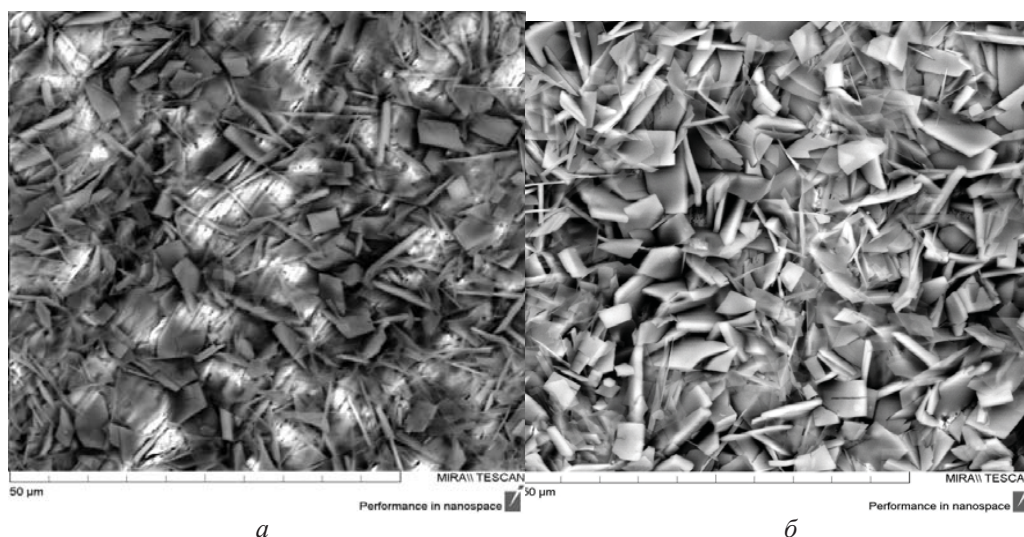


Рис. 2. Микроструктура фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе при различных временах фосфатирования, мин: а – 3, б – 30 (MIRA 2LMU ×5000)

Элементный анализ поверхности ФП, полученных на Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе при различной продолжительности фосфатирования (табл. 1), показал, что для периода развитого пленкообразования установлено увеличение содержания фосфора и цинка в фосфатных пленках по сравнению с начальной стадией ее формирования.

Рентгенограммы поверхности зафосфатированных образцов Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе имели основные рефлексы (цифрами обозначены межплоскостные расстояния в ангстремах, в скобках даны интенсивности дифракционных линий относительно наиболее интенсивной, принятой за 100): 9.11 (100); 5.34

Таблица 1  
Элементный состав ФП, полученных на стали в цинк-нитрат-фосфатном растворе при различной продолжительности фосфатирования

Время фосфатирования, мин	Массовая доля элементов, %			
	O	P	Fe	Zn
3	21.1	6.6	54.9	17.4
10	28.5	10.5	30.2	30.8
30	29.6	10.7	27.8	37.9

(3.7); 5.031 (7.8); 4.958 (8.4); 4.584 (100); 3.882 (8.9); 3.461 (10.5); 2.96 (5.7); 2.846 (15.2); 2.74 (6.35); 2.345 (6.8); 2.287 (26.7); 2.233 (12.6); 2.101 (7.3); 1.941 (13.6); 1.892 (7.9); 1.833



(6.3); 1.634 (6.8); 1.526 (23.6); 1.23 (11.5), относящиеся к тетрагидрату третичного фосфата цинка –  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [16]. Следовательно, основная масса ФП образуется по объемному механизму, т. е. через раствор. Не исключено, что первичные пассивирующие слои образуются по поверхностному механизму, т. е. за счет специфической адсорбции фосфат-ионов и взаимодействия их с металлом основы [17].

Особо отметим, что повышение количества легирующих элементов в стали оказывало большое влияние на поведение стали при фосфатировании, на качество получаемых пленок. Наличие в стали в повышенном количестве Cr, Ni и др. резко снижало способность ее к фосфатированию.

Результаты фосфатирования стали различных марок (табл. 2) согласуются с данными

электрохимических исследований. Принимая электродный потенциал за показатель пассивности–активности поверхности, отмечено (рис. 3), что на высоколегированной стали устанавливался на начальной стадии фосфатирования наиболее положительный потенциал и меньший ток взаимодействия с фосфатирующим раствором ( $j = 9.8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), чем ток взаимодействия углеродистых сталей 50 и Ст3 ( $j = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  и  $j = 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ), то есть электрохимические процессы протекают с меньшей скоростью и формирование фосфатного покрытия затруднено. На Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе качественное ФП формируется к 20–25-й мин фосфатирования, против 30 мин на стали 50, а сталь марки 12Х18Н10Т в данном растворе не фосфатируется. Все это подтверждает электрохимическую природу фосфатирования исследуемых объектов.

Таблица 2

Элементный состав стали различных марок

Марка стали	Массовая доля элементов, %									
	C	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Si	As	Ti
Ст3	0.14	0.441	–	–	0.15	–	0.146	0.70	–	–
50	0.51	0.60	0.04	0.03	0.25	0.25	0.25	0.27	0.08	–
12Х18Н10Т	–	–	–	–	12	18	–	–	–	10

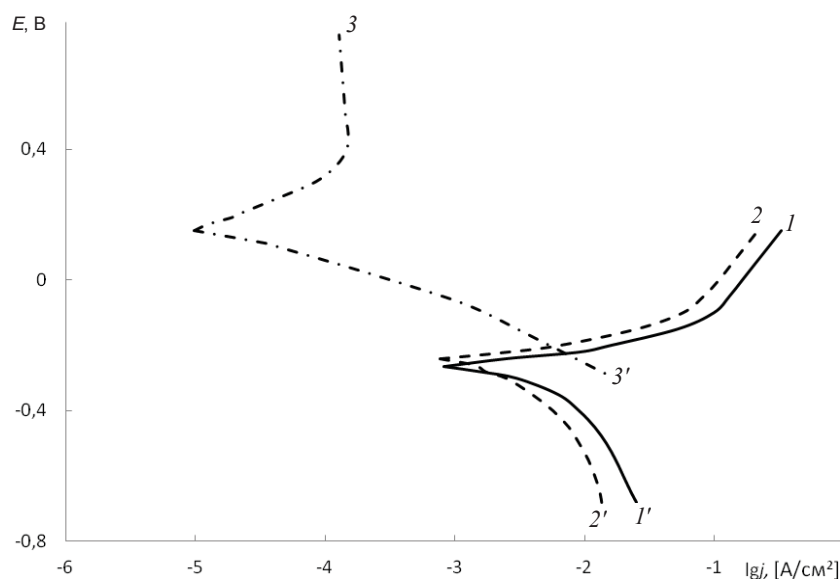


Рис. 3. Анодные (1, 2, 3) и катодные (1', 2', 3') поляризационные кривые, снятые в цинк-нитрат-фосфатном растворе при температуре 25°C на сталях различных марок: 1, 1' – Ст3; 2, 2' – 50; 3, 3' – 12Х18Н10Т

Как отмечалось ранее (см. рис. 1), даже по истечении 30 мин фосфатирования Ст3 в базовом фосфатирующем растворе коррозионная стойкость ФП не превышала 90 с.

Попытка улучшить качество ФП, сформированных на Ст3 в данных условиях, за счет изменения концентрации основных солеобразующих ионов ( $Zn^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) и окислителей процесса



( $\text{NO}_3^-$ ) не дало нужных результатов. Поэтому далее проводилось совершенствование фосфатирующего состава путем введения в цинк-нитрат-фосфатную систему различных по своей природе и свойствам добавок (оксидно-солевых добавок, комплексообразователей, соединений металлов более электроположительных чем железо, N-, Si-, В-содержащих соединений и др.).

Из всей серии изученных растворов был выбран фосфатирующий раствор с эффективной кремнийсодержащей солевой добавкой, условно обозначаемой СД-С. Изучение влияния концентрации добавки СД-С (0.000035–0.11 моль/л) на процесс фосфатирования показало, что наибольшая защитная способность

фосфатной пленки прослеживалась при ее концентрации 0.07 моль/л.

Исследование кинетики образования ФП в данном растворе (рис. 4) показало, что по сравнению с цинк-нитрат-фосфатным раствором в фосфатирующем растворе с солевой добавкой СД-С на стали скорость формирования ФП возрастает, особенно на начальной стадии, что способствует в дальнейшем более ускоренному формированию ФП. К 15–20-й мин фосфатирования все характеристики ФП практически стабилизируются. При этом фосфатные пленки отличались большей защитной способностью по сравнению с ФП, полученными в базовом растворе ( $\gamma = 150\text{--}170$  с против  $\gamma = 90$  с).

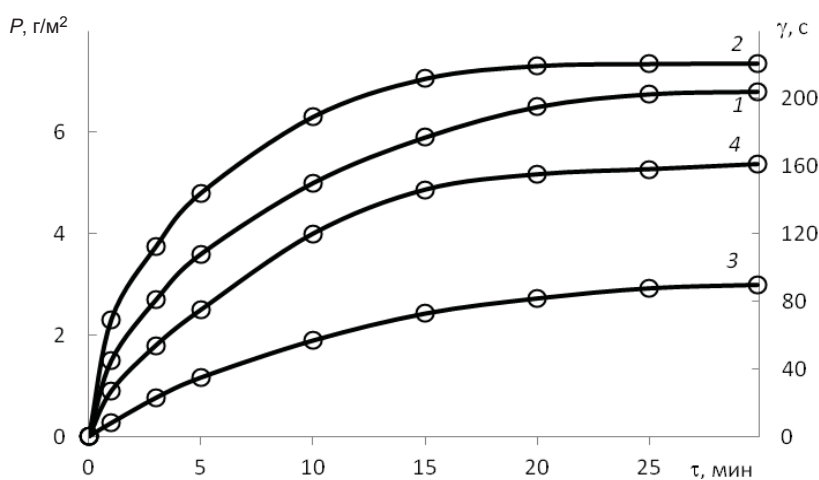


Рис. 4. Изменение массы (1, 2) и коррозионной стойкости (3, 4) фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе (1, 3) и цинк-нитрат-фосфатном растворе с добавкой СД-С (2, 4)

Подтверждением изменения качества фосфатных пленок, сформированных в цинк-нитрат-фосфатном растворе в данных условиях, являются и результаты импедансных измерений ФП на Ст3 в 0,1 М растворе сульфата натрия. Доказательством повышенной защитной способности ФП, полученных в фосфатирующем растворе в присутствии кремнийсодержащей добавки и без нее, служит почти десятикратное увеличение сопротивления пленок ( $R = 5886 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  против  $R = 650 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ), измеренного импедансным методом.

В соответствии с данными электрохимических исследований введение выявленной солевой добавки в модельный раствор приводило к увеличению скорости электрохимического растворения Ст3 при потенциалах фосфатирования (рис. 5). Анализируя возможные причины влияния этой добавки, следует иметь в виду, что это связано, вероятно, с изменением свойств поверхности стали в ее присутствии.

ФП, сформированные в растворе с эффективной солевой добавкой СД-С, были крупнокристаллическими, но для них характерны большая равномерность и однородность по сравнению с покрытиями, полученными в базовом растворе. Данная добавка, видимо, влияет не только на скорость электрохимических процессов, но и на процесс кристаллизации.

Согласно ускоренным коррозионным испытаниям в 3%-ном растворе NaCl образцы стали с ФП, полученными в оптимальных условиях, по защитным свойствам отвечали требованиям ГОСТ 9.302-88 (отсутствовали точки коррозии основного металла после 15-минутной экспозиции образцов в 3 %-ном растворе хлорида натрия).

Этот раствор можно рассматривать и как универсальный, в котором при комнатной температуре могут быть получены коррозионно-стойкие покрытия на сталях разных марок: Ст3, 10, 45, 50, 08КП.

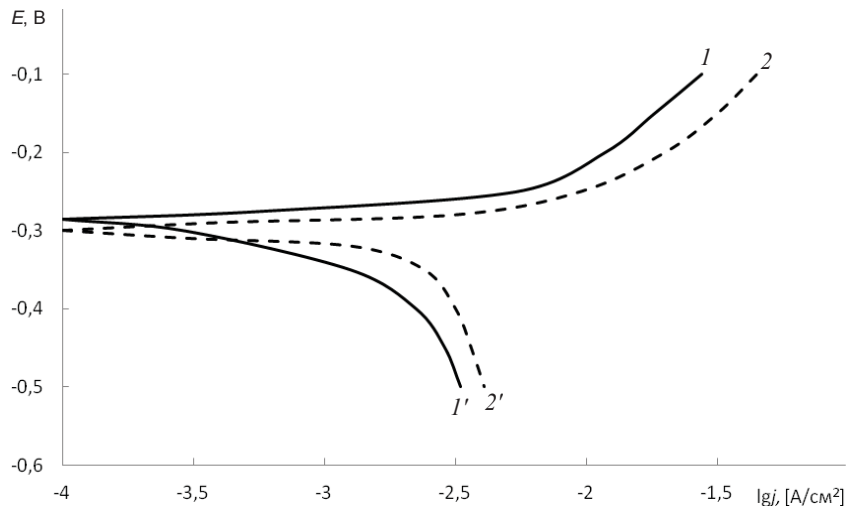


Рис. 5. Анодные (1, 2) и катодные (1', 2') поляризационные кривые на стали марки Ст3 в модельных растворах (рН 1.95): 1, 1' – 0.3 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1.0 М  $\text{HNO}_3$  + NaOH; 2, 2' – 0.3 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1.0 М  $\text{HNO}_3$  + 0.7 М СД-С + NaOH

ФП пронизаны огромным количеством микропор, площадь которых составляет от 0.1 до 1 % фосфатированной поверхности. Поэтому в практике противокоррозионной защиты металлов большое внимание уделяют дополнительным мерам повышения защитных свойств фосфатных пленок. Одна из них – заключительная обработка ФП пассиваторами, которые в дефектах покрытия химически взаимодействуют с непокрытым металлом.

Для повышения коррозионной стойкости ФП с помощью кремнийсодержащих соединений была использована методика «химической сборки покрытий». С этой целью производилась последующая обработка ФП в водном растворе, содержащем соединения кремния, в течение 5 мин. С помощью однофакторного эксперимента была

установлена оптимальная концентрация кремнийсодержащего соединения (0.00035 моль/л).

Как следует из рис. 6 коррозионная стойкость ФП, полученных на Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе с добавкой СД-С и с последующей обработкой в кремнийсодержащем водном растворе, была равна  $\gamma = 200\text{--}220$  с против  $\gamma = 150\text{--}170$  с в том же растворе, но без последующей обработки. По-видимому, на ФП образуется силикатная пленка, имеющая адсорбционную природу и при дополнительной обработке в растворе силиката пленка самозалечивается. Кроме того, дополнительная обработка в растворе с силикатом исключала операции промывки после фосфатирования, то есть давала переход к малоотходной технологии.

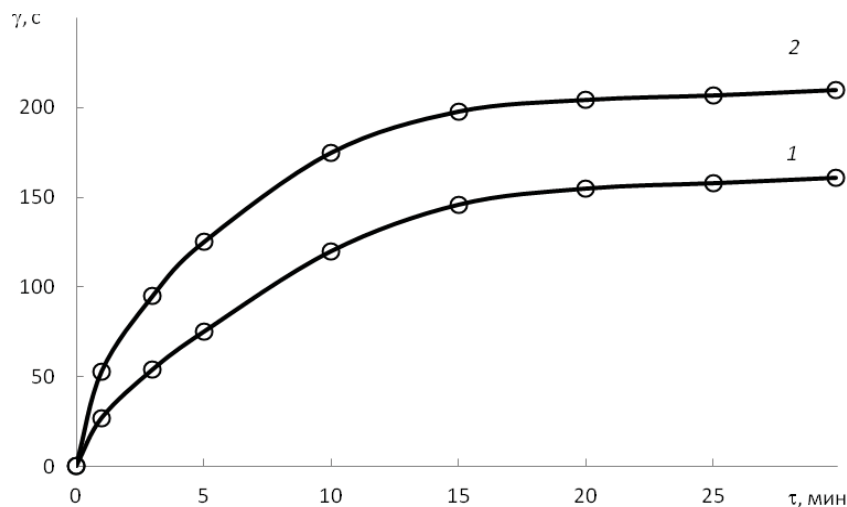


Рис. 6. Изменение коррозионной стойкости фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе с добавкой СД-С: 1 – без дополнительной обработки; 2 – с дополнительной обработкой в кремнийсодержащем растворе



Таким образом, в соответствии с установленными кинетическими особенностями процесса холодного фосфатирования стали марки Ст3 предложен цинк-нитрат-фосфатный раствор с кремнийсодержащей добавкой СД-С для ускоренного получения ( $\tau_{\text{фосф}} = 15$  мин против  $\tau_{\text{фосф}} = 30$  мин) на ней ФП с заданными функциональными свойствами. Показана целесообразность использования метода «химической сборки твердых веществ» для формирования коррозионно-стойких фосфатных пленок.

Такие ФП могут быть рекомендованы в качестве подслоя под различные виды покрытий и ингибирующие смазки для повышения надежности антикоррозионной защиты изделий из углеродистых сталей в различных условиях эксплуатации.

Авторы выражают благодарность за проведенный анализ морфологии поверхности фосфатных покрытий заведующему лаборатории диагностики наноматериалов и структур Образовательного-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского А. М. Захаревичу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части Государственного задания в сфере научной деятельности (Задание № 2014/203, код проекта 1255).*

#### Список литературы

1. Хаин И. И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л. : Химия, 1973. 312 с.
2. Мачевская Р. А., Бабакина Н. А., Музылев С. В., Хегай И. К. Оценка основных факторов, влияющих на фазовый состав и кристаллическую структуру цинкфосфатных покрытий на стали // Исследования в области техники и технологии лакокрасочных покрытий. М. : НИИТЭХИМ, 1974. вып. 3. С. 3–9.
3. Ильина Л. К., Дворкина Р. М., Трепак Н. М., Кучинская М. М. Подготовка поверхности цветных металлов методом фосфатирования // Лакокрасочные материалы и их применение. 1977. № 1. С. 27–29.
4. Круглова Л. Н., Мачевская Р. А. Влияние состояния поверхности стали на кинетику кристаллизации цинкфосфатных слоев // Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. № 2. С. 37–40.
5. Ильина Л. К., Лямина Л. А., Кучинская М. М., Трепак Н. М., Богданова Т. И., Корох Н. И. Покрытие пленочным ингибированным нефтяным составом для фосфатирования стали // Физикохимия поверхности и защита материалов. 1991. Т. 27, № 3. С. 500–502.
6. Ваграмян Т. А., Григорян Н. С., Мазурова Д. В., Абрашов А. А., Акимова Е. Ф. Фосфатирование. Современное состояние и перспективы развития в России // Коррозия : материалы, защита. 2011. № 2. С. 20–27.
7. Козлова Л. А., Окулов В. В. Фосфатирование. Теория и практика. Ч. 3. Фосфатирование перед окраской // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. 8, № 3. С. 40–48.
8. Грилихес С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. Л. : Машиностроение, 1985. 280 с.
9. Акользин А. П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. М. : Металлургия, 1989. 53 с.
10. Абрашов А. А., Григорян Н. С., Ваграмян Т. А., Акимова Е. Ф. Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. № 3. С. 48–52.
11. Микиш Ю. И., Рутаевичус А. И. Холодное фосфатирование стали с добавками производных тиобензилдиазола // Защита металлов. 1996. Т. 32, № 2. С. 196–199.
12. ГОСТ 9.402-2004. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию. М., 2004. 38 с. (Единая система защиты от коррозии и старения).
13. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М., 1988. 38 с. (Единая система защиты от коррозии и старения).
14. Ильина Л. К., Кучинская М. М. Раствор для холодного фосфатирования стали // Исследования в области химических источников тока : межвуз. науч. сб. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1979. Вып. 6. С. 107–110.
15. Ильина Л. К., Дворкина Р. М., Трепак Н. М., Овчинникова В. Н. Роль электрохимических процессов при фосфатировании цветных металлов // Тез. докл. VIII Всесоюз. науч.-техн. конф. Казань, 1977. С. 104.
16. Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS. Swartwore, Pennsylvania, USA, 1987.
17. Флорианович Г. М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М. : ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136–176.