



УДК 621.794.62: 546.3

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ СТАЛИ

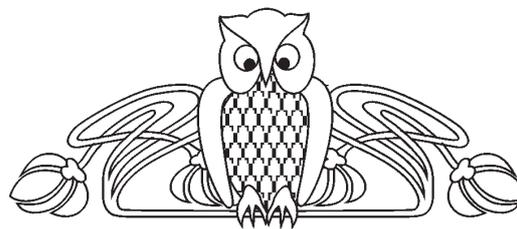
Адиба А. Махмод¹, И. А. Казаринов²,
Л. А. Исайчева³, Н. М. Трепак²

¹Университет Дияла, Ирак

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

³Саратовский 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 неоправданым 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 (γ) [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.

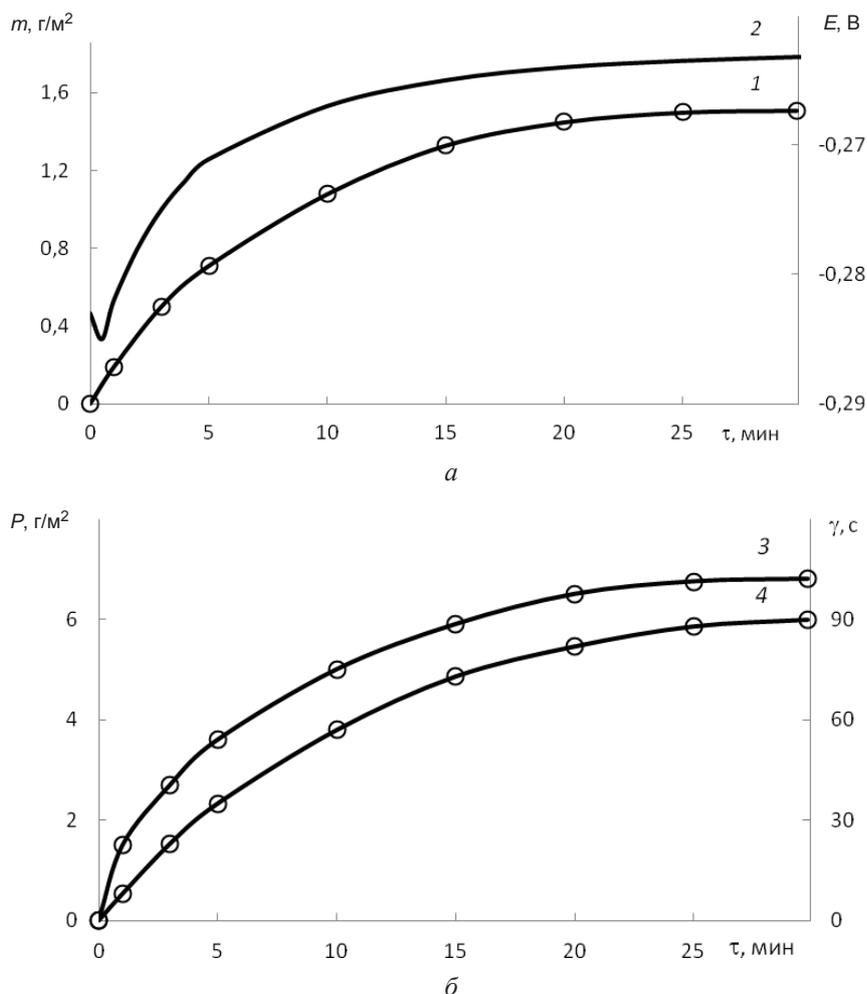


Рис. 1. Изменение: а – массы растворившегося металла (1), потенциала (2); б – массы (3) и коррозионной стойкости (4) фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе



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/м², 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.

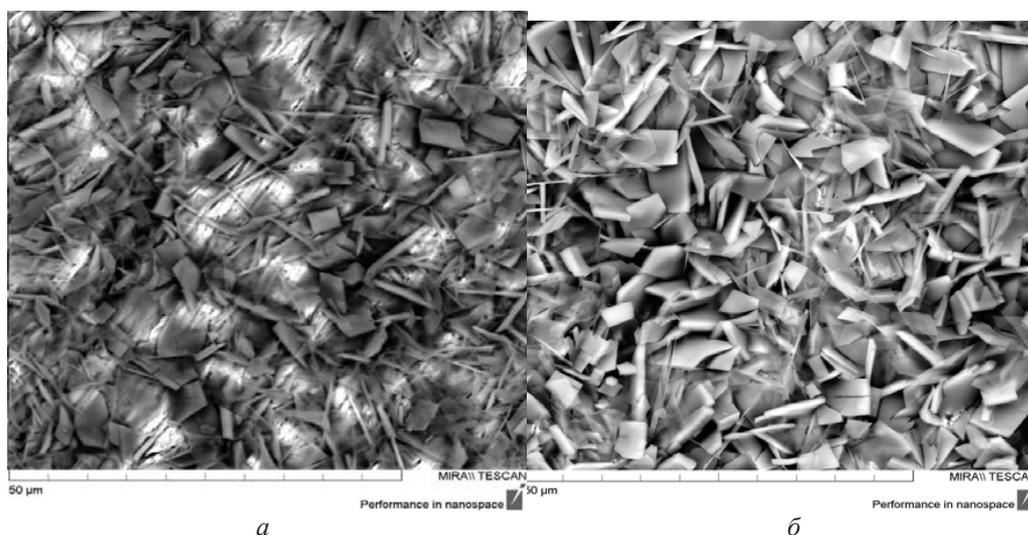


Рис. 2. Микроструктура фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе при различных временах фосфатирования, мин: а – 3, б – 30 (MIRA 2LMU $\times 5000$)

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

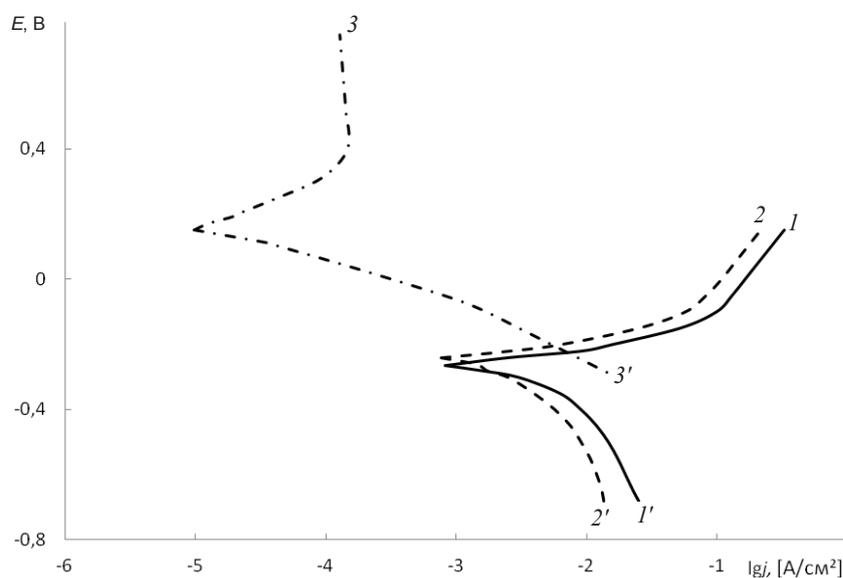


Рис. 3. Анодные (1, 2, 3) и катодные (1', 2', 3') поляризационные кривые, снятые в цинк-нитрат-фосфатном растворе при температуре 25°C на сталях различных марок: 1, 1' – Ст3; 2, 2' – 50; 3, 3' – 12Х18Н10Т

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



(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).

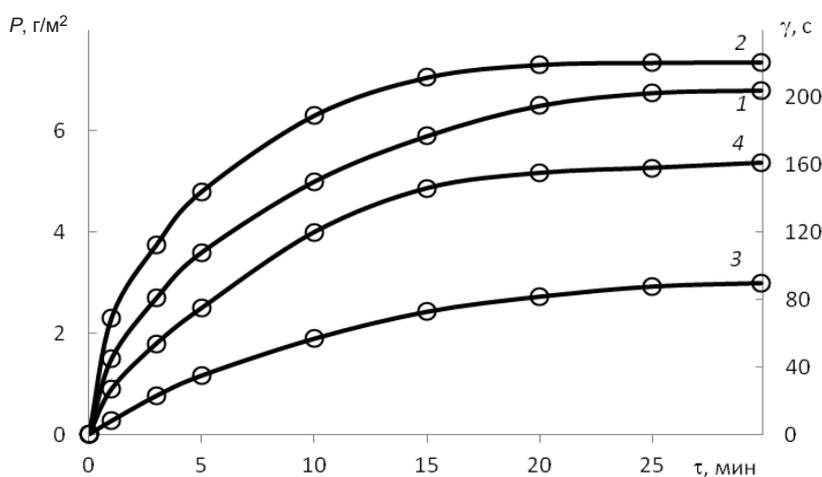


Рис. 4. Изменение массы (1,2) и коррозионной стойкости (3, 4) фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе (1, 3) и цинк-нитрат-фосфатном растворе с добавкой СД-С (2, 4)

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.

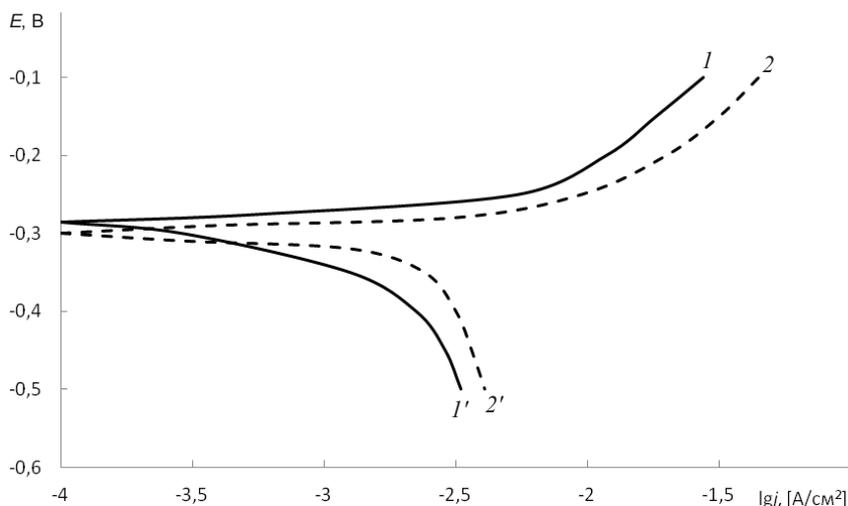


Рис. 5. Анодные (1, 2) и катодные (1', 2') поляризационные кривые на стали марки Ст3 в модельных растворах (рН 1.95): 1, 1' – 0.3 М H_3PO_4 + 1.0 М HNO_3 + NaOH; 2, 2' – 0.3 М H_3PO_4 + 1.0 М HNO_3 + 0.7 М СД-С + NaOH

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.

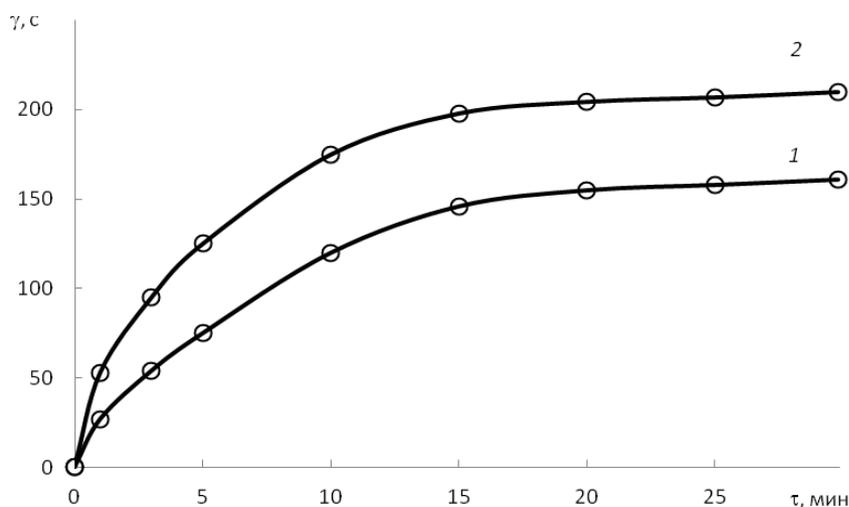


Рис. 6. Изменение коррозионной стойкости фосфатных покрытий, полученных на стали марки Ст3 в цинк-нитрат-фосфатном растворе с добавкой СД-С: 1 – без дополнительной обработки; 2 – с дополнительной обработкой в кремнийсодержащем растворе



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.