Фосфатирование

**Фосфатирование** используют для дополнительной защиты от коррозии, улучшения  твердости, износостойкости, повышения электроизоляционных свойств основного покрытия на черных и цветных металлах. Суть процесса фосфатирования состоит в создании на поверхности защищаемого изделия слоя малорастворимых фосфатов железа, цинка или марганца.

Фосфатированию подвергаются: **чугун**, **низколегированные, углеродистые стали,  кадмий, цинк, медь, сплавы меди, алюминий.**

Фосфатированию плохо поддаются высоколегированные стали.

Изделия, подвергшиеся фосфатированию, эксплуатируются даже в тропиках. Фосфатная пленка не боится органических масел, смазочных, горячих материалов, толуола, бензола,  всех газов, кроме сероводорода.

Под воздействием щелочей, кислот, пресной, морской воды, аммиака, водяного пара покрытие довольно быстро разрушается.   Непродолжительный срок службы покрытия также связан с его низкой эластичностью и прочностью.

Процесс фосфатирования  нашел широкое применение в автомобильной промышленности. Фосфатная пленка – наилучший грунт. Стальной корпус автомобиля перед покраской подвергают фосфатированию, а далее окрашивают эмалями.

**Фосфатное покрытие**

Толщина и структура фосфатного покрытия

Толщина фосфатного слоя составляет от 2 – 8 до 40 - 50 мкм (зависит от режима фосфатирования, подготовки поверхности, состава раствора для фосфатирования).  Толщина покрытия связана с его структурой. Мелкокристаллические защитные слои имеют меньшую толщину (1 – 5 мкм) и обладают более выраженной защитной способностью. В связи с этим их намного чаще используют. Получают такие покрытия из цинкфосфатных растворов, которые содержат ускорители (окисляющие элементы). Мелкокристаллические слои  не используются в качестве самостоятельных защитных. После получения такого слоя поверхность подвергают дополнительной обработке [лакокрасочными материалами](http://www.okorrozii.com/lkm.html).

Крупнокристаллические фосфатные слои более толстые, получают их из марганцевофосфатных растворов. После промасливания могут служить самостоятельными покрытиями.

Кристаллы фосфатов имеют пластинчатую структуру, благодаря чему пленка отлично впитывает различные пропитки, лаки, удерживая их в себе.

Фосфатное покрытие состоит из двух слоев. Первый, плотно прилегающий к поверхности слой, плотно связан с металлом, незначительной толщины, имеет пористую структуру, а также гладкий и достаточно эластичный. Он состоит, в большей части, с монофосфатов железа. Второй слой (наружный) – состоит из монофосфатов марганца, вторичных и третичных фосфатов. Он более хрупкий, кристаллический. Характеристиками именно наружного слоя обуславливается ценность фосфатных пленок.

**Цвет фосфатного покрытия**

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 поверхностях, в растворах повышенной кислотности.

Если чугунное (либо из высоколегированной стали) изделие предварительно подвергалось травлению, и концентрация ортофосфорной кислоты больше обычного -  фосфатный слой получается более темного оттенка.  Фосфатное покрытие зеленоватого оттенка образуется на поверхности стали, содержащей никель и хром.

**Свойства фосфатного покрытия**

Полученное фосфатное покрытие может использоваться как самостоятельное защитное, но в большинстве случаев его используют как основу под лакокрасочное, смазочное, либо перед [пассивированием](http://www.okorrozii.com/passivirovanie.html). То, что его очень редко используют, как самостоятельное, можно объяснить тем, что оно легко разрушается под воздействием кислот и щелочей.

Фосфатное покрытие не подвергается воздействию кислорода воздуха, смазок, масел, керосина, не смачивается расплавленными металлами. Фосфатный слой может выдержать непродолжительное влияние температуры около 500 °С. Наибольшая минусовая температура, при которой не разрушается покрытие     -75 °С. При длительной выдержке фосфатный слой теряет свои защитные свойства и постепенно разрушается.

Фосфатное покрытие отличается высоким электросопротивлением, может выдержать напряжение  до 500 В. Чтоб повысить пробивное напряжение готового фосфатного покрытия (до 1000 В)  – его дополнительно пропитывают бакелитовыми либо масляными лаками.  Фосфатное покрытие по твердости мягче стали, но более твердое, чем латунь или медь.

При щелочном [оксидировании](http://www.okorrozii.com/oksidirivanie.html) стали полученный защитный слой имеет меньшую защитную способность, чем обычные фосфатные слои.

Подготовка поверхности перед операцией фосфатирования играет важную роль, т.к. от ее способа и качества во многом  зависят  свойства полученного покрытия, а именно – структура, адгезионная способность, толщина, цвет фосфатной пленки.

При фосфатировании заранее протравленной поверхности  (с использованием HCl, H2SO4, H3PO4) образуются крупнокристаллические, рыхлые фосфатные слои, толщиной до 40 – 50 мкм. Они обладают достаточно низкими защитными свойствами, поэтому для улучшения качества пленки  деталь промывают в 3 – 5 % растворе кальцинированной соды, а далее в воде и затем только фосфатируют.  Или же в 1 – 2 % растворе хозяйственного мыла и 5 – 8 % растворе кальцинированной соды при температуре 55 – 60 °С.

Мелкокристаллические, тонкие (толщиной от 5 до 10 мкм) пленки образуются на поверхностях, обработанных пескоструйным методом с последующим обезжириваниям (с использованием органических растворителей или же химическим способом), также механически обработанные кругом, и т.п. Такие фосфатные пленки отличаются хорошей адгезией к поверхности и высокими защитными свойствами.

**Суть процесса фосфатирования**

Фосфорная кислота (H3PO4) образует три вида солей (именно на свойствах солей фосфорной кислоты и основан метод защиты): дигидрофосфаты, моногидрофосфаты, фосфаты.

Дигидрофосфаты Me(H2PO4)2 – однозамещенные соли, где Me – двухвалентный металл. Образуются сразу при первичном контакте металла с фосфорной кислотой. Взаимодействие описывается реакцией:

Me + 2H3PO4 → Me(H2PO4)2 + H2↑.

При дальнейшем взаимодействии кислоты с металлом (концентрация кислоты уменьшается) образуются двухзамещенные (моногидрофосфаты MeHPO4) и трехзамещенные (фосфаты Me3(PO4)2) соли.

Реакции образования вторичных и третичных солей:

Me(H2PO4)2 ↔ MeHPO4 + H3PO4 - продуктами реакции являются двухзамещенная соль и свободная ортофосфорная кислота;

3Me(H2PO4)2 ↔ Me3(PO4)2 + 4H3PO4 – образуется трехзамещенная соль, свободная ортофосфорная кислота.

Труднорастворимые  фосфаты железа – основная составляющая часть фосфатных покрытий. Их качество определяется свободной и основной кислотностью раствора, природой катионов металла, концентрацией монофосфатов.

При введении в раствор для фосфатирования окислительных анионов (например, ClO3, NO2, NO3) процесс формирования защитной пленки значительно ускоряется.

При фосфатировании  на поверхности металла наблюдается два основных процесса – осаждение фосфатов и растворение основного металла.

**Фосфатирование черных металлов**

Сегодня самое широкое применение получил препарат для фосфатирования Мажеф. Выпускается в виде серой массы, расфасованной по бочкам или ящикам. Отличается характерным кисловатым запахом. Название препарата произошло от первых букв его составных частей: марганец, железо, фосфорная кислота.

Фосфатная пленка при использовании данного препарата обладает хорошими защитными свойствами.

Процесс получения фосфатной пленки с использованием данного препарата имеет свои недостатки: высокие температуры, узкий рабочий интервал температур, длительность операции, наводораживание стали (из-за  сильного выделения водорода). Чтоб снизить наводораживание уменьшают  длительность процесса.

Фосфатирование может быть электрохимическим и химическим.

Химическое фосфатирование черных металлов, в свою очередь, подразделяется на холодное, нормальное и ускоренное.

**Холодное фосфатирование**

Холодное фосфатирование проводится без подогрева рабочих растворов. Фосфатное покрытие получается довольно тонким и используется в качестве  основы под покраску. В основу растворов для холодного фосфатирования входят препарат Мажеф и  однозамещенный фосфат цинка (Zn(H2PO4)2). NaNO2 и  NaF  играют роль активаторов процесса.

Составы для холодного фосфатирования:

Состав №1: 25 – 30 г/л пр. Мажеф, 35 – 40 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 5 – 10 г/л NaF, длительность обработки 40 минут;

Состав №2: 60 – 70 г/л Zn(H2PO4)2, 80 – 100 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 0,3 – 1.0 г/л NaNO2, продолжительность обработки 15 – 25 мин.;

Состав №3: 100 г/л Zn(H2PO4)2, 6 г/л NaF, 2 г/л NaNO2, длительность обработки 30 - 40 минут;

Состав №4: 18 – 21 г/л ZnO, 80 – 85 г/л H3PO4, 1 - 2 г/л NaNO2, продолжительность обработки 15 – 20 минут.

Если температуру раствора увеличить – можно получить мелкокристаллическое покрытие.

Растворы для холодного фосфатирования довольно быстро гидролизуются (при контакте составных веществ с водой разлагаются основные молекулы и образуются новые соединения), увеличивается свободная кислотность раствора. Это отрицательно сказывается на качестве фосфатного покрытия, т.к. слой получается пористый и с низкими защитными характеристиками. Поэтому холодное фосфатирование используется довольно редко.

**Нормальное фосфатирование**

Препарат Мажеф, используемый также и при нормальном фосфатировании, имеет химический  состав: 2,4 – 2,5 % Fe, 14 % Mn, 46 – 52 % фосфатов, 1 % SO42-, самую малость ионов хлора и CaO, 1 – 2 % H2O.

Однозамещенные соли ортофосфорной кислоты, марганца, железа (MnHPO4, Fe(H2PO4)2,  Mn(H2PO4)2) и являются основой препарата.

Наилучший результат фосфатирования дает раствор, содержащий 30 – 33 г/л препарата Мажеф. Температура – 97 – 98 °С. Если вести процесс при более высоких температурах – образуется много шлама, а при более низких – покрытие имеет кристаллическую структуру.

Длительность процесса нормального фосфатирования: время выделения водорода + выдержка около 5 – 10 минут. Кислотность раствора (общая) должна составлять около 30 точек, свободная 3 – 4 точки. (Точка – мера  общей и свободной кислотности раствора. Одна точка показывает количество мм 0,2 н. раствора щелочи,  израсходованного на процесс титрования  10 мл фосфатного раствора).

Если свободная кислотность превышает указанное значение – ухудшаются свойства фосфатного слоя, а сам процесс затягивается по времени. При уменьшении – полученные пленки слишком тонкие и незащитные.

При повышении концентрации препарата Мажеф до 100 – 200 г/л получают более толстые фосфатные слои с повышенными защитными свойствами и мелкокристаллической структуры. С повышением концентрации немного уменьшают температуру рабочего р-ра (до 80 – 85 °С).

При фосфатировании высоколегированных сталей количество препарата Мажеф составляет около 30 – 32 г/л. Дополнительно вводят 10 – 12 % BaCl2 для улучшения качества фосфатного слоя. Изделие выдерживают в рабочем растворе 45 – 60 минут при температуре около 100 °С.

**Ускоренное фосфатирование**

Ускоренное фосфатирование получило довольно широкое промышленное применение, т.к. процесс ведется быстрее, чем при нормальном, и имеет свои преимущества.

Длительность процесса ускоренного фосфатирования (с использованием препарата Мажеф) составляет 8 – 15 минут. Рабочий раствор подогревают до температуры 45 – 65 °С (или же 92 – 96 °С, если использовать электролит №2). Дополнительно вводят окислители (NaF, Zn(NO3)2 и др.), благодаря которым ускоряется процесс фосфатирования, выделяется намного меньше водорода и окисляется Fe2+ до Fe3+.

Растворы для ускоренного фосфатирования с применением препарата Мажеф:

Раствор №1: 30 – 40 г/л  препарата Мажеф, 50 – 65 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 2 – 5 г/л NaF;

Раствор №2:  30 – 40 г/л  препарата Мажеф, 50 – 70 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 4 – 5 г/л NaNO3, 0,1 – 1,0 г/л H3PO4.

После ускоренного  фосфатирования изделия обрабатывают раствором бихромата калия, а далее – сушат.

Пленки, полученные при ускоренном фосфатировании, небольшой толщины и не отличаются высокими защитными свойствами, поэтому их используют как основу (грунт) для лакокрасочных покрытий.

Ускоренное фосфатирование может проводится и с использованием других растворов, например, цинкофосфатных (основа – первичный фосфат цинка).

Составы для ускоренного фосфатирования с применением цинкофосфатных растворов:

Состав  №1: 8 – 12 г/л Zn(H2PO4)2, 10 – 20 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 30 – 40 г/л Ba(NO3)2, температура 75 – 85 °С, продолжительность 3 -  10 минут;

Состав  №2: 28 – 36 г/л Zn(H2PO4)2, 42 – 58 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 9,5 – 15,0 г/л H3PO4, температура 85 – 95 °С, продолжительность 10 – 25 минут.

Покрытия, полученные в вышеописанных электролитах, состоят с Zn3(PO4)2•4H2O  и  Zn2Fe(PO4)2•4H2O.  Большая часть фосфатов образуется на поверхности в первые минуты процесса, когда скорость нарастания фосфатов превышает скорость их растворения. При одинаковых значениях этих скоростей рост фосфатной пленки прекращается.

Ускоренное фосфатирование можно проводить как погружением в ванну с раствором, так и распылением состава на поверхность.

Для струйного ускоренного фосфатирования часто используют раствор на основе препарата Мажеф следующего состава: 30 – 60 г/л пр. Мажеф, 50 – 70 г/л Zn(NO3)2•6H2O, 2 – 4 г/л NaNO2. Температура раствора -  15 – 25 °С, рН 2,6 – 3,2.

Широко используются концентраты для фосфатирования стали (на основе первичных фосфатов), такие, как КФЭ-1, КФЭ-2, КФ-1, КФ-3.

Чтоб улучшить структуру покрытия в основной р-вор вводят оксалаты цинка (до 0,1 г/л). При фосфатировании в таком растворе с поверхности изделия удаляется ржавчина.

Частным случаем химического - является черное фосфатирование. Используется в оптическом приборостроении. Фосфатная пленка черного цвета более привлекательна на вид и более коррозионноустойчива, чем полученные другими способами. Процесс черного фосфатирования состоит с двух частей. Сначала, предварительным фосфатированием, получают черную пленку. Далее, при фосфатном пассивировании, заполняются поры начального слоя.

**Электрохимическое фосфатирование**

Электрохимическое фосфатирование проводят в растворах схожего состава, но с использованием постоянного либо переменного тока. Это позволяет повысить производительность процесса.

Детали развешивают на катодных штангах, анодами служат пластины (цинк или углеродистая сталь, зависит от состава электролита). Плотность тока – от 0,3 до 3 А/дм2. Продолжительность процесса – от 5 до 20 мин.

Полученные пленки используются в качестве подслоя для лакокрасочного покрытия.

Недостаток электрохимического фосфатирования – низкая рассеивающая способность электролита. Вследствии, на деталях сложной формы фосфатное покрытие ложится неравномерно.

**Фосфатирование цветных металлов**

Фосфатированию часто подвергают многие цветные металлы. Чаще всего это цинк, магний, алюминий, кадмий, никель, титан.

Фосфатирование титана проводят для повышения его износостойкости, антифрикционных свойств. Процесс ведется при температуре 98 – 99 °С около 10 – 30 минут. Применяемый состав: 10 – 100 г/л ортофосфорной кислоты и такое же количество фторидов (NaF, NH4F или KF).

Магний фосфатируют в р-рах однозамещенных фосфатов для защиты от коррозии. Фосфатирование магния (как и алюминия) применяют реже, чем его оксидирование.

Для кадмия, алюминия, цинка и большинства цветных металлов фосфатная пленка используется в качестве основы перед нанесением лакокрасочного покрытия.

Алюминий фосфатируют в растворах ортофосфорной кислоты с содержанием  CrO3 и NaF или HF. Пленки имеют голубовато-зеленый цвет, поэтому процесс получил название «голубое фосфатирование». Получившийся фосфатный слой тонкий (около 3 мкм), гладкий, аморфный,  не отличается высокими защитными свойствами (имеет низкие прочностные характеристики). Состав покрытия таков: около 50 – 55% CrPO4,  17 – 23% AlPO4, 22 – 23% воды. После промывки в холодной воде и сушки при температуре ниже 60 °С фосфатная пленка становится более прочной, может выдержать температуру до 300 °С. Если готовое фосфатное покрытие на протяжении 10 минут обрабатывать в 10 % растворе K2Cr2O7 (при температуре 75 – 80 °С) – его коррозионная стойкость значительно увеличится.

Для фосфатирования кадмия, цинка применяют универсальный цинк-фосфатный раствор. Для получения фосфатной пленки на цинке можно использовать раствор на основе композиции Ликонда  Ф1А, обработка ведется при температуре 19 – 40 °С на протяжении 5 – 10 минут. В итоге – на поверхности цинка образуется мелкокристаллическая серо-дымчатая фосфатная пленка с высокими защитными свойствами (лучше, чем при хроматировании).

Никель (его сплавы) фосфатируют только матовый, на блестящем покрытие почти не осаждается. Рекомендованный состав раствора:  15 г/л H3PO4, 13 г/л  NaF, 200 г/л  Zn(NO3)2.  Длительность обработки – 35 – 45 минут при температуре 25 – 35  °С. рН раствора около 2,0.

Улучшение защитных свойств фосфатных пленок

Фосфатные пленки не обладают достаточными защитными свойствами из-за своей пористой структуры, поэтому после получения их еще дополнительно обрабатывают. Для этого применяют пассивирующие растворы K2Cr2O7 (калия дихромат) либо Na2Cr2O7 (натрия дихромат). Процесс ведется при температуре 70 – 80 °С. Пассивирование фосфатных пленок возможно в двух составах: 80 – 100 г/л хромата и 3 – 5 г/л. Для первого раствора время выдержки составляет 10 – 20 минут, и дополнительная промывка до сушки. Для второго – 1 – 3 минуты, после фосфатирования изделие сушат без предварительной промывки.
После проведения операции пассивирования готовые изделия пропитывают минеральным маслом (горячим), а далее гидрофобизируют (3 – 5 мин). Для гидрофобизации применяют 10 % раствор в бензине кремнийорганической жидкости ГФЖ-94.
Если деталь предназначена для холодной деформации – ее промывают и обрабатывают  около 3 – 5 минут при 60 – 70 °С в мыльном растворе (70 – 100 г/л хозяйственного мыла).