

*В. Н. Селиванов, Ю. П. Перельгин***УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РАСТВОР ФОСФАТИРОВАНИЯ**

*Аннотация.* В результате исследования влияния состава раствора, температуры и площади обработанной поверхности на пробивное напряжение, толщину, шероховатость и защитную способность фосфатных покрытий установлена возможность нанесения данных покрытий с заданными характеристиками на электротехническую и конструкционную сталь из раствора одного состава.

*Ключевые слова:* фосфатирование, электроизоляционные и адгезионные покрытия, унифицированный раствор.

*V. N. Selivanov, Yu. P. Perelygin***THE UNIVERSAL PHOSPHATING SOLUTION**

*Abstract.* As a result of studying the influence of the solution composition, the temperature, and area of treated surface on insulation characteristics, thickness, surface roughness and the protective capacity of phosphate coatings, there is an established possibility of the deposition of the specified phosphate coatings on electrical and structural steel from the solution of same composition.

*Key words:* phosphating, insulating and adhesive coating, unification of treatment solutions.

**Введение**

Фосфатирование используется для нанесения электроизоляционного слоя на поверхность деталей электромоторов, трансформаторов и генераторов [1]. При этом толщина полученных пленок может изменяться от 5 до 15 мкм, а величина их пробивного напряжения составлять до 1000 В [1, 2]. В последнее время наметилась общая тенденция к уменьшению габаритных размеров, миниатюризации электроприборов и их составляющих. В связи с этим возникает задача получения относительно тонких электроизоляционных фосфатных слоев, поскольку имеются данные, что для предотвращения возникновения вихревых токов достаточно наличия фосфатного покрытия толщиной 1–6 мкм [3]. Следует отметить, что по имеющимся литературным данным [1] фосфатные пленки с такой толщиной будут идеальны для их применения в качестве адгезионного подслоя перед нанесением лакокрасочного покрытия на изделиях, изготовленных из конструкционных сталей. Однако на толщину фосфатного слоя влияет сразу целый ряд факторов, таких как температура и состав раствора фосфатирования, время обработки, а также состав и состояние поверхности обрабатываемого металла [1]. Поэтому в настоящее время для фосфатирования каждой отдельной марки стали используется строго определенная композиция. С другой стороны, увеличение затрат на энергоносители, сложность в обслуживании ванн и вспомогательного оборудования диктуют потребность в унификации используемых растворов фосфатирования. При этом осаждение фосфатных покрытий с заданными характеристиками на различные типы сталей должно проводиться, по возможности, в растворе одного состава.

Таким образом, разработка универсального состава, позволяющего получать электроизоляционное фосфатное покрытие на электротехнических

сталиях, а также пленки с повышенной адгезией на конструкционных сталях для последующего нанесения лакокрасочного слоя является актуальной задачей.

### **1. Реактивы, материалы и оборудование**

Для проведения работы были выбраны следующие материалы: электротехническая сталь марки 0,05-ТО-БП-3424, являющаяся типовым материалом для изготовления магнитных сердечников трансформаторов, а также конструкционная сталь марки 08 кп. Предварительная обработка образцов этих материалов включала щелочное обезжиривание в течение 15 мин при комнатной температуре в ванне состава (г/дм<sup>3</sup>): NaOH – 5...15; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O – 30...40; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 20...40; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 5...10. После обезжиривания образцы промывались в горячей и холодной проточной воде.

Контроль защитной способности полученных фосфатных покрытий выполнялся по ГОСТ 9.302–88 [4] капельным методом Акимова, по которому оценивается время растворения фосфатной пленки (с). Изоляционные свойства полученных пленок оценивались по их пробивному напряжению, последнее измерялось с помощью установки УПУ-10, диаметр электрода составлял 25 мм, нагрузка 0,5 Н. Измерение шероховатости фосфатных покрытий проводилось на профилометре TR-200 и выражалось в микрометрах.

Хронопотенциометрические измерения проводились с помощью комбинированного прибора АНИОН 4154 в стеклянной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с водяным термостатированием и хлоридсеребряным электродом сравнения. Потенциалы приведены по отношению к насыщенному хлоридсеребряному электроду сравнения.

При измерениях толщины фосфатных пленок использовался электромагнитный толщиномер защитных покрытий Константа-К5 с предварительно откалиброванным датчиком ИД1.

Определение компонентов раствора фосфатирования проводилось по стандартным методикам химического анализа [5], при этом значения общей и свободной кислотности количественно оценивались по методу точек [1].

### **2. Результаты и обсуждение**

По результатам предварительных исследований [6] было установлено, что тонкие аморфные железо-фосфатные пленки, полученные на образцах стали 0,05-ТО-БП-3424 из раствора состава (г/дм<sup>3</sup>): NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 15...30; NH<sub>2</sub>OH·HCl – 1...2; pH 4 – 5; T = 70 °C, характеризуются низкими изоляционными свойствами (пробивное напряжение 30...40 В) при средней толщине покрытия ~1 мкм, что является недостаточным для обеспечения эффективной изоляции магнитных сердечников. В дальнейшем на основе литературных данных [1, 2] в качестве внешнего источника металлов и фосфат-ионов был выбран препарат «Мажеф» (вводился в виде расчетного количества раствора-концентрата в объем ванны, см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>), а в качестве ускорителя азотно-кислый цинк (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), диапазон рабочей температуры определен в интервале 70–90 °C [1]. Для определения влияния концентрации соли «Мажеф», азотно-кислого цинка, а также времени обработки на свойства полученного фосфатного покрытия был использован метод полного 3-факторного эксперимента. При этом планирование эксперимента и обработка полученных результатов осуществлялись согласно методическим указаниям в [7] (табл. 1).

Таблица 1

Матрица планирования полного трехфакторного эксперимента.  
 Материал – электротехническая сталь 0,05-ГО-БП-3424.  
 Температура раствора 90 °С

Номер варианта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$ (концентрат «Мажеф», см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> )	$X_2$ (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г/дм <sup>3</sup> )	$X_3$ (τ, мин)	Среднее из двух параллельных		
							Толщина, мкм	Пробивное напряжение, В	Защитная способность, с
1	-1	-1	-1	150	40	5	12	300	24
2	+1	-1	-1	250	40	5	13,5	325	16
3	-1	+1	-1	150	70	5	10,5	550	27
4	+1	+1	-1	250	70	5	16,5	775	47
5	-1	-1	+1	150	40	10	13	625	44
6	+1	-1	+1	250	40	10	15	765	45
7	-1	+1	+1	150	70	10	14	575	42
8	+1	+1	+1	250	70	10	22	890	76

После обработки результаты были выражены в виде следующих зависимостей с нормируемыми факторами (при этом незначимые коэффициенты были исключены):

– толщина фосфатной пленки

$$y = 14,5625 + 2,1875x_1 + 1,1875x_2 + 1,4375x_3 + 1,131x_1x_2 + 0,8125x_2x_3; \quad (1)$$

– изоляционные свойства фосфатной пленки (пробивное напряжение)

$$y = 600,62 + 96,87x_2 + 113,12x_3; \quad (2)$$

– защитная способность фосфатной пленки:

$$y = 40,35 + 5,88x_1 + 7,97x_2 + 11,75x_3 + 7,43x_1x_2. \quad (3)$$

Из уравнения (2) следует, что на изоляционные свойства осажденных фосфатных пленок главным образом влияют концентрация в растворе ускорителя и время обработки, в то время как толщина полученного фосфатного покрытия (1) зависит от всех исследуемых параметров [6]. При этом толщина, пробивное напряжение и защитная способность фосфатного слоя прямо пропорциональны вкладу каждого из исследованных факторов.

Исходя из этого, были подобраны условия для осаждения тонких (10–12 мкм) фосфатных пленок с приемлемыми изоляционными свойствами: соль «Мажеф» – 30...35 г/дм<sup>3</sup>, общая кислотность ~ 40 точек, свободная кислотность ~ 9 точек, ускоритель Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 70 г/дм<sup>3</sup>, время обработки τ = 5 мин, температура – 90 °С.

В аналогичных условиях методом полного 3-факторного эксперимента было исследовано осаждение фосфатного покрытия на сталь 08 кп (табл. 2).

Матрица планирования полного трехфакторного эксперимента.  
Материал – конструкционная сталь 08 кп. Температура раствора 90 °С

Номер варианта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$ (концентрат «Мажеф», см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> )	$X_2$ (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г/дм <sup>3</sup> )	$X_3$ (τ, мин)	Среднее из двух параллельных		
							Толщина, мкм	Шероховатость, мкм	Защитная способность, с
1	-1	-1	-1	150	40	5	8,0	2,079	193,5
2	+1	-1	-1	250	40	5	9,0	3,415	148,0
3	-1	+1	-1	150	70	5	6,5	1,130	151,0
4	+1	+1	-1	250	70	5	9,5	3,418	195,0
5	-1	-1	+1	150	40	10	8,5	2,235	119,0
6	+1	-1	+1	250	40	10	10,5	1,096	167,5
7	-1	+1	+1	150	70	10	7,0	1,471	116,0
8	+1	+1	+1	250	70	10	11,0	2,045	217,0

Рассчитанные при этом зависимости с нормируемыми факторами приняли следующий вид (незначимые коэффициенты были исключены):

– толщина фосфатной пленки:

$$y = 7,96 + 0,03x_1 - 0,02x_2 + 0,20x_3; \quad (4)$$

– микрогеометрия поверхности (шероховатость):

$$y = 2,170 + 0,004x_1 - 0,002x_2 - 0,080x_3; \quad (5)$$

– защитная способность фосфатной пленки:

$$y = 142,73 + 0,37x_1 - 3,40x_2 + 0,02x_3. \quad (6)$$

Анализ приведенных уравнений показал, что наиболее значимым фактором является время обработки поверхности, уменьшение которого снижает толщину полученного фосфатного слоя, но в то же время увеличивает его защитные свойства и шероховатость. Так, при нанесении покрытия в течение 5 мин среднее значение защитной способности фосфатных пленок составило 172 с, в то время как для образцов, обработанных в течение 10 мин, это значение снизилось до 155 с. Среднее значение шероховатости полученных покрытий уменьшилось с 2,560 до 1,712 мкм при увеличении времени фосфатирования с 5 до 10 мин. Вероятно, в этом случае формировались более массивные крупнокристаллические фосфатные пленки с низкими защитными свойствами вследствие их повышенной пористости [1].

Вторым по значимости фактором, наиболее заметно влияющим на толщину и защитные свойства полученных покрытий, является концентрация в растворе препарата «Мажеф». С повышением в растворе его содержания происходит осаждение покрытий большей толщины. Таким образом, в соответствии с полученными данными была понижена рабочая концентрация препарата «Мажеф» с 40...45 до 30...35 г/дм<sup>3</sup>, а содержание ускорителя повышено до 65...70 г/дм<sup>3</sup>. С помощью капельного метода Акимова, а также

измерения профиля полученной фосфатной пленки найдено, что в этих условиях формируются покрытия с повышенной защитной способностью и однородной микрогеометрией поверхности.

Влияние температурного режима в интервале 70...90 °С на процесс осаждения фосфатной пленки на сталь 0,05-ТО-БП-3424 и 08 кп проводилось с использованием метода хронопотенциометрии. Для этого было проведено изучение хронопотенциометрических кривых, полученных во время фосфатирования каждого типа стали при различной температуре. Как видно из рис. 1 (кривые 3 и 4), более быстрое смещение потенциала в сторону положительных значений происходит при осаждении фосфатного слоя на поверхности электротехнической стали при температуре 90 °С. Так, за 240 с потенциал образца при температуре 70 и 90 °С смещается от –510 до –490 и –455 мВ соответственно. Это свидетельствует о более интенсивной скорости образования фосфатного слоя, при этом (кривая 4) образуется покрытие с менее выраженной пористостью и повышенными изоляционными характеристиками.

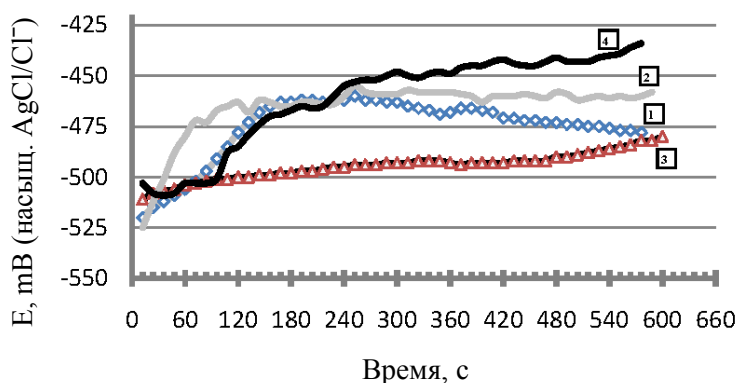


Рис. 1. Изменение потенциала образцов из стали 08 кп (1, 2) и 0,05-ТО-БП-3424 (3, 4) во время фосфатирования при температуре 70 °С (1, 3) и температуре 90 °С (2, 4).

В данном случае пористость рассматривается как количество пор, посредством которых осуществляется электрический контакт стальной пластины с раствором. При этом, чем более положительным является потенциал образца во время фосфатирования, тем меньше на его поверхности существует таких контактов. На основании этого можно судить о незавершенности процесса фосфатирования даже спустя 10 мин обработки при температуре 90 °С (сохранение электрического контакта). Кроме того, из этих данных следует, что фаза экспоненциального роста фосфатной пленки на электротехнической стали завершается спустя 5 мин с начала момента фосфатирования при температуре 90 °С. После этого начинается фаза торможения скорости процесса, во время которого, вероятно, происходит процесс смыкания пор, связанный как с ростом в высоту и перекрыванием отдельных крупных кристаллов фосфатного покрытия, так и с упорядочиванием в ходе структурной перестройки самой пленки [8]. Вместе с тем при нанесении фосфатного слоя на конструкционную сталь повышение температуры раствора от 70 до 90 °С практически

не оказывает влияния на скорость процесса, поскольку активный рост пленки приостанавливается уже через 3 мин после начала фосфатирования даже при температуре раствора 70 °С (см. рис. 1, кривые 1 и 2). Так, при повышении температуры раствора от 70 до 90 °С потенциал образца за 240 с смещается в сторону положительных значений от –525...–520 до –460...–465 мВ соответственно. Эти данные говорят о возможности нанесения адгезионного фосфатного покрытия на сталь 08 кп при температуре 70 °С в течение 3–4 мин. Увеличение времени обработки до 10 мин отрицательно влияет на свойства покрытия, поскольку потенциал образца начинает снова смещаться в сторону отрицательных значений (см. рис. 1, кривая 1). Предполагаем, что такое поведение, по-видимому, связано с преобладанием процессов растворения материала основы в порах фосфатной пленки, а также растрескиванием покрытия.

Поскольку при нанесении покрытия происходит расход компонентов, входящих в раствор, представляет определенный практический и теоретический интерес исследование изменения состава раствора фосфатирования, а также характеристик полученных фосфатных пленок в зависимости от площади обработанной поверхности, в частности пластин из электротехнической стали. Из полученных результатов, представленных в табл. 3, видно, что фосфатирование электротехнической стали площадью до 0,1 м<sup>2</sup> в 1 дм<sup>3</sup> раствора незначительно меняет его химический состав. Однако максимальное количество шлама (нерастворимые фосфаты железа, марганца и цинка, образовавшиеся в толще раствора и не вошедшие в покрытие) осаждается при обработке 0,02 м<sup>2</sup> электротехнической стали в 1 дм<sup>3</sup> раствора. После этого количество не связанных с покрытием трехзамещенных фосфатов остается приблизительно на одном уровне, что может свидетельствовать об определенной стабильности данного раствора во время работы.

Таблица 3

Изменение состава раствора фосфатирования  
в зависимости от обработанной площади электротехнической стали

Площадь обработанной поверхности в 1 дм <sup>3</sup> раствора, м <sup>2</sup>	Общая кислотность, точек	Свободная кислотность, точек	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г/дм <sup>3</sup>	Масса шлама, образовавшегося в 1 дм <sup>3</sup> раствора, г
–	61,5	8	68,13	–
0,02	60,25	7,5	67,90	0,33
0,04	59	7,25	67,63	0,14
0,06	58,25	7,2	66,83	0,13
0,08	57,25	7,1	66,17	0,09
0,10	57	7	65,15	0,13

Это подтверждает и незначительное изменение толщины полученных фосфатных пленок (рис. 2, кривая 1). Так, при обработке образцов электротехнической стали площадью до 0,1 м<sup>2</sup> в 1 дм<sup>3</sup> раствора толщина покрытий не превышает 12–13 мкм. Защитная способность фосфатного слоя также остается приблизительно на одном уровне (рис. 2, кривая 2), однако ее значение резко падает при фосфатировании более 0,1 м<sup>2</sup> электротехнической стали на единицу объема раствора.

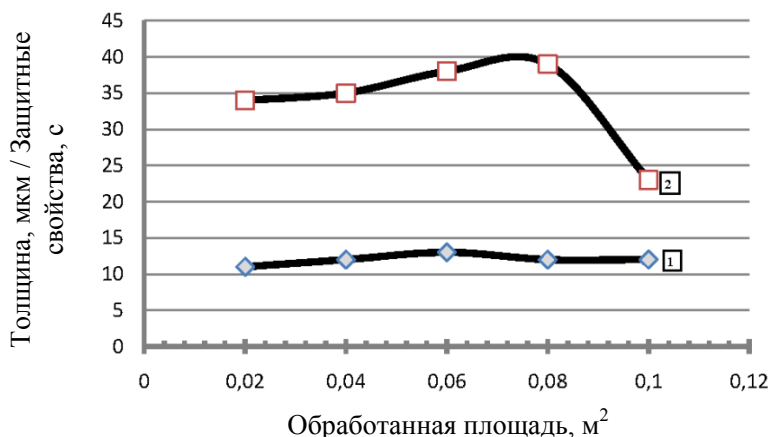


Рис. 2. Зависимость толщины фосфатного покрытия (1) и его защитной способности (2) от площади электротехнической стали, обработанной в 1 дм<sup>3</sup> раствора фосфатирования предложенного состава

### Заключение

Таким образом, полученные в исследовании результаты позволяют сделать вывод о возможности получения фосфатных покрытий с заданными свойствами как на электротехнической, так и на конструкционной стали при использовании раствора состава (г/см<sup>3</sup>): соль «Мажеф» – 30...35, ускоритель  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  – 70, общая кислотность – 40 точек, свободная кислотность – 9 точек. Обработка в данном составе пластин из электротехнической стали из расчета не более 0,1 м<sup>2</sup> площади на 1 дм<sup>3</sup> раствора в течение 5 мин при температуре 90 °С позволяет получать тонкие (10–12 мкм) фосфатные покрытия с пробивным напряжением 300...500 В. Кроме этого, данный раствор можно использовать для нанесения фосфатного слоя на детали из стали 08 кп под последующее нанесение лакокрасочного покрытия с использованием его по стандартному технологическому процессу при пониженной температуре 70 °С. При этом образуется ровное мелкокристаллическое покрытие (рис. 3), имеющее защитную способность со значениями 150–160 с.

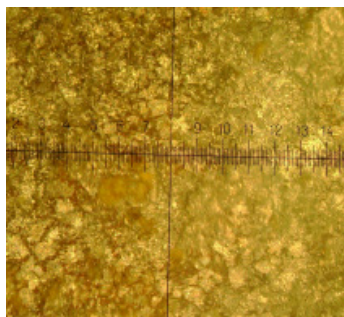


Рис. 3. Микрофотография (× 200) поверхности фосфатной пленки на стали 08 кп, полученной из рекомендуемого раствора

Фосфатирование электротехнической и конструкционной стали в растворе одного состава по предложенной технологии открывает возможности

для сокращения затрат на обслуживание ванн, снижения расходов на энергоносители и используемое дополнительное оборудование.

**Список литературы**

1. **Хаин, И. И.** Теория и практика фосфатирования металлов / И. И. Хаин. – Л. : Химия, 1973. – 312 с.
2. **Беленький, М. А.** Электроосаждение металлических покрытий / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. – М. : Metallurgia, 1985. – 288 с.
3. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics. – EC, 2006. – 582 p.
4. ГОСТ 9.302–88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М., 1988. – 20 с.
5. **Котик, Ф. И.** Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. Справочник / Ф. И. Котик. – М. : Машиностроение, 1978. – 191 с.
6. **Селиванов, В. Н.** Влияние состава раствора на характеристики железо-фосфатных (аморфных) покрытий и их электроизоляционные свойства / В. Н. Селиванов, Ю. П. Перельгин // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении : сб. ст. VI Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза : ПДЗ, 2009. – С. 40–42.
7. **Саутин, С. Н.** Планирование эксперимента в химии / С. Н. Саутин. – Л. : Химия, 1975. – 48 с.
8. T.S.N. Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. A review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2005. – № 9. – P. 130–177.

**References**

1. **Khain, I. I.** Teoriya i praktika fosfatirovaniya metallov / I. I. Khain. – L. : Khimiya, 1973. – 312 s.
2. **Belen'kiy, M. A.** Elektroosazhdenie metallicheskih pokrytiy / M. A. Belen'kiy, A. F. Ivanov. – M. : Metallurgiya, 1985. – 288 s.
3. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics. – EC, 2006. – 582 p.
4. GOST 9.302–88. Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Metody kontrolya. – M., 1988. – 20 s.
5. **Kotik, F. I.** Uskorennyy kontrol' elektrolitov, rastvorov i rasplavov. Spravochnik / F. I. Kotik. – M. : Mashinostroenie, 1978. – 191 s.
6. **Selivanov, V. N.** Vliyaniye sostava rastvora na kharakteristiki zhelezo-fosfatnykh (amorfnykh) pokrytiy i ikh elektroizolyatsionnye svoystva / V. N. Selivanov, Yu. P. Pelygin // Zashchitnye i spetsial'nye pokrytiya, obrabotka poverkhnosti v mashinostroenii i priborostroenii : sb. st. VI Vseros. nauch.-prakt. konf. – Penza : PDZ, 2009. – S. 40–42.
7. **Sautin, S. N.** Planirovaniye eksperimenta v khimii / S. N. Sautin. – L. : Khimiya, 1975. – 48 s.
8. T.S.N. Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. A review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2005. – № 9. – P. 130–177.

---

**Селиванов Владимир Николаевич**  
ведущий инженер-химик, Центральная  
заводская лаборатория,  
Производственное объединение  
«Старт» им. М. В. Проценко,  
(Пензенская область, г. Заречный,  
пр. Мира, 1)

E-mail: svn20r@rambler.ru

**Selivanov Vladimir Nikolaevich**  
Leading chemical engineer, Plant central  
laboratory, production association «Start»  
named after M. V. Protsenko  
(Penza region, Zarechny, 1 Mira avenue)



**Перельгин Юрий Петрович**

доктор технических наук, профессор,  
декан естественнонаучного факультета,  
Пензенский государственный  
университет  
(г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: enf@pnzgu.ru

**Perelygin Yuriy Petrovich**

Doctor of engineering sciences, professor,  
dean of the faculty of natural sciences,  
Penza State University  
(Penza, 40 Krasnaya str.)

---

УДК 54

**Селиванов, В. Н.**

**Универсальный раствор фосфатирования** / В. Н. Селиванов, Ю. П. Перельгин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2013. – № 1 (1). – С. 135–143.