

Anna ZALEWSKA, Joanna KOWALIK

e-mail:anna.zalewska@utp.edu.pl

Zakład Chemii Materiałów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Konwersyjne powłoki fosforanowe jako zabezpieczenie antykorozyjne podłoża metalowych

Wstęp

Powłoki fosforanowe należą do grupy powłok konwersyjnych nakładanych na powierzchnie metalowe nadając im właściwości izolacyjne (nie przewodzą prądu elektrycznego) oraz są antykorozyjne. Charakteryzują się one strukturą krystaliczną, dużą porowatością oraz kruchością. Powłoki wytwarzane na przedmiotach cynkowych, cynkowanych oraz stalowych dzieli się na powłoki fosforanowe grube, średnie, cienkie oraz bardzo cienkie. Powłoki cienkie występują jako dwufazowe, krystaliczne bądź bezpostaciowe, natomiast powłoki średnie i grube charakteryzują się jedynie strukturą krystaliczną [Giętka i in., 2011]. Nie znajdują one zastosowania jak bezpośrednia warstwa ochronna ze względu na porowatość powłoki wynoszącą około 0,5%. Należy ją odpowiednio wykończyć przez natłuszczenie, lakierowanie lub malowanie.

Powłoka fosforanowa zbudowana jest z kryształów dwu- oraz trójpodstawionych fosforanów metali. Wielkość i kształt kryształów zależy od składu kąpeli do fosforanowania, temperatury procesu, rozwinięcia powierzchni detalu. Występują one w postaci igieł, ziaren oraz płytek o długości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Kryształy większe otrzymuje się w kąpielach do fosforanowania powolnego, a kryształy bardzo drobne w kąpielach, które zawierają przyspieszacze, np. chlorany.

W zależności od rodzaju metalu wchodzącego w skład kąpeli do fosforanowania różni się powłokę fosforanową manganową, cynkową lub cynkowo-wapniową oraz fosforanową żelazawą. Powłoka fosforanowa żelazawa jest używana jako podkład pod powłokę malarską, natomiast powłoka fosforanowa cynkowa stosowana jest głównie, aby zwiększyć odporność na korozję. Dodatkowo odporność korozyjną polepszyć można poprzez nasączenie warstwy konwersyjnej woskiem, inhibitorami oraz olejami. Pokrycie powłoki tymi substancjami zwiększa odporność na korozję oraz pozwala na używanie jej do odkształcania stali na zimno, gdzie stosowany środek odgrywa jednocześnie rolę substancji smarującej. Powłoki fosforanowe manganowe stosuje się w celu zwiększenia odporności na korozję oraz tarcie [Flis, 2007; Hryniewicz, 2004; Kotarowska, 2010]. Należy nadmienić, że bez dodatkowego uszczelnienia powłoka fosforanowa nie zapewni właściwej ochrony przed korozją. Odpowiednio zabezpieczona wykazuje jednak większą odporność korozyjną niż powłoki metalowe. Proces korozji, który przebiega na powierzchni pofosforanowanego metalu jest procesem elektrochemicznym [Biestek i Weber, 1968; Kieszkowski, 2004]. Konwersyjne powłoki fosforanowe stosowane są na powierzchni stali, cynku, żeliwa, manganu, magnezu oraz aluminium [Przybyłowicz, 2003].

Celem pracy było określenie właściwości ochronnych konwersyjnych powłok fosforanowych nałożonych na podłoża metalowe. W badaniach zastosowano powłoki uzyskane nie tylko w warunkach laboratoryjnych, lecz również pozyskane z linii technologicznej BAS (Belma Accessories Systems).

Badania doświadczalne

Materiały stosowane do badań

Konwersyjne powłoki fosforanowe nałożono na pięć rodzajów podłoża, takich jak alucynk, stal ocynkowana galwanicznie i ogniowo, aluminium oraz blacha stalowa. Fosforanowanie przeprowadzono metodą zanurzeniową, stosując trzy rodzaje kąpeli. Pierwsza z nich to kąpiel z fosforanem żelaza, druga z fosforanem cynku oraz kąpiel przygotowana w firmie Belma Accessories System. Ponadto przebadano próbki pochodzące z linii technologicznej tej firmy, w których fosforany nałożono metodą natrysku.

Pierwsza kąpiel składała się z 0,92 g/dm³ (0,55 cm³) H₃PO₄; 0,34 g/dm³ NaOH oraz 0,125 g/dm³ z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego Rokanolu L-10. Druga kąpiel składała się z 16,95 g/dm³ (10 cm³) H₃PO₄; 7,95 g/dm³ ZnO; 5,72 g/dm³ (4,09 cm³) HNO₃; 0,25 g/dm³ NaNO₃ oraz 1 g/dm³ NaNO₂.

Uzyskane powłoki uszczelniono roztworem do pasywacji cyrkonowej, pochodzącym z linii technologicznej firmy BAS. Proces nakładania powłoki konwersyjnej na płytkach metalowych poprzedzał etap przygotowania powierzchni, polegający na jej odtłuszczeniu w rozpuszczalniku organicznym (octan etylu). Następnie metodą zanurzeniową nakładano warstwę fosforanów (10 min., temp. 90°C), po czym uzyskaną powłokę płukano w wodzie miejskiej (4 min., temp. 20°C), a następnie w wodzie demineralizowanej z pasywacją cyrkonową (2 min, temp. 20°C). W końcowym etapie próbkę wygrzewano w suszarce (10 min., temp. 120°C).

Nakładanie powłoki fosforanowej na linii technologicznej BAS obejmowało pięć etapów: odtłuszczenie z fosforanowaniem, fosforanowanie właściwe, płukanie wodą miejską (dwuetapowe) oraz płukanie wodą zdemineralizowaną z pasywacją cyrkonową. Następnie płytki przechodziły przez tunel suszarki (10 minut w temp. 120°C). Skład kąpeli fosforanowej z BAS oparty był na fosforanie żelaza. Zawartość poszczególnych składników w kąpeli została zastrzeżona przez producenta.

Metodyka badań

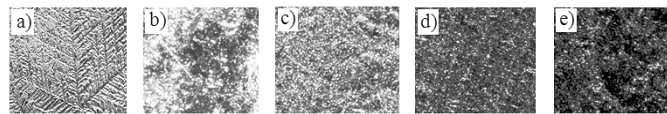
Praca obejmowała następujące badania:

- 1) Badanie struktury krystalicznej powłoki z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego marki NIKON model „ECLIPSE E400 POL DS-Fi2”;
- 2) Oznaczenie szczelności powłoki poprzez nałożenie paska bibuły o wymiarach 20×30 mm roztworem nasyconym 10g K₄Fe(CN)₆ i 30g NaCl w 10 dm³ H₂O na powierzchnię powłoki, na czas 20 sekund. Za wynik pomiaru przyjęto liczbę niebieskich punktów widocznych nieuzbrojonym okiem na bibule;
- 3) Badanie właściwości ochronnych powłoki fosforanowej przez naniesienie pipetą na powierzchnie płytek trzech kropli roztworu, o składzie: 0,4 n CuSO₄ – 40 cm³; 10% NaCl – 1 cm³; 0,1 n HCl – 1,5 cm³. Kryterium odporności to czas, jaki upłynął od momentu nałożenia roztworu do zmiany barwy z niebieskozielonej na brązową. Wynik podano jako średnią arytmetyczną czasu po jakim pojawiła się zmiana barwy kropli;
- 4) Badanie odporności powłoki na działanie chlorku sodu, poprzez zanurzenie próbek z nałożoną powłoką fosforanową w 3% roztworze tej soli na czas 30 minut, a następnie opłukanie, wysuszenie i obserwacje występujących ognisk korozji;
- 5) Zanurzenie w roztworze siarczanu miedziowego, o składzie: 30 g CuSO₄·5H₂O w 100 ml wody. Czas ekspozycji płytek wynosił 60 s. Po ekspozycji płytki wyjęto, opłukano i osuszono. Czynność powtarzano do momentu pojawienia się miedzi na powierzchni próbki. Powłoki o dobrych właściwościach ochronnych, wg Sacchi, powinny wytrzymać co najmniej 10 zanurzeń bez pojawienia się oznak występowania miedzi na ich powierzchni;
- 6) Badanie odporności powłoki fosforanowej na działanie wysokiej temperatury, polegające na ogrzewaniu próbek początkowo w temp. 50°C w ciągu godziny i wazieniu. Następnie podwyższano temperaturę do 100°C i wkładano płytki na 10 minut ponownie do pieca. Następnie podwyższano temperaturę do 180°C w ciągu 45 minut, po czym próbki ponownie wazono. Jako wynik pomiaru podano różnicę mas. Dobrej jakości powłoki mogą tracić w wyniku ogrzewania ok. 10% swojej początkowej masy, co nie wywiera negatywnego wpływu na ich odporność. Wynik przedstawiono w formie względnego ubytku masy wyrażonego w procentach [Biestek i Weber, 1968].

Wyniki i ich interpretacja

Uzyskane obrazy mikroskopowe pozwoliły na określenie struktury nałożonej powłoki fosforanowej, w zależności od rodzaju podłoża i zastosowanej kąpeli. W przypadku alucynku, stali ocynkowanej ogniowo i elektrolitycznie oraz blachy stalowej była to struktura drobnokrystaliczna. Jedynie na aluminium uzyskano strukturę amorficzną

fosforanów. Przykładowe obrazy mikroskopowe powłok fosforanowych na płytkach pochodzących z linii technologicznej firmy BAS przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zdjęcia mikroskopowe topografii powierzchni próbek z nałożoną powłoką fosforanową: a) alucynk, b) stal ocynkowana elektrolitycznie, c) stal ocynkowana ogniowo, d) aluminium, e) blacha stalowa

Z przeprowadzonych badań szczelności i właściwości ochronnych powłoki fosforanowej wynika, że rodzaj kąpiel do fosforowania, sposób jej nakładania, a także rodzaj podłoża mają istotny wpływ na uzyskane wyniki. Najlepszą szczelność wykazały powłoki fosforanowe nałożone metodą natrysku i pochodzące z linii technologicznej. Niezależnie od rodzaju podłoża zauważono brak występowania niebieskich punktów prawie we wszystkich przypadkach z wyjątkiem podłoża z alucynku i stali ocynkowanej ogniowo. Nieco gorsze wyniki uzyskano dla tej samej kąpeli, z której powłokę fosforanową nakładano metodą zanurzeniową w warunkach laboratoryjnych. Najwięcej przebarwień zaobserwowano w przypadku blachy stalowej. Tę zależność zauważyć można także dla pozostałych kąpeli. Analizując właściwości ochronne badanych powłok fosforanowych, najlepszą okazała się powłoka fosforanowa na aluminium, dla której czas przebarwienia nałożonej kropli roztworu był najdłuższy. Biorąc pod uwagę sposób aplikacji kąpeli fosforanowej, metoda natrysku okazała się najlepszą, pod względem analizy właściwości ochronnych powłok. Omówione wyniki zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wyniki badań szczelności oraz właściwości ochronnych powłoki fosforanowej

Rodzaj podłoża	BAS-LT		BAS-WL		KPZn		KPFc	
	A	B	A	B	A	B	A	B
alucynk	1	11	1	5	0	3	0	6
ocynk ogniowy	1	1	0	5	0	5	0	4
ocynk elektrolityczny	0	15	0	1	0	7	2	6
aluminium	0	45	2	22	0	28	0	36
blacha stalowa	0	3	6	8	9	14	3	7

A - szczelność, ilość niebieskich punktów,
 B - właściwości ochronne, [s]
 BAS-LT - kąpiel na linii technologicznej
 BAS-WL - kąpiel w warunkach laboratoryjnych
 KPZn - kąpiel z fosforanem cynku,

Badanie odporności powłoki na działanie 3% roztworu chlorku sodu wykazały, że niezależnie od rodzaju próbek oraz kąpeli, na powłoce fosforanowej nie zaobserwowano żadnych zmian korozyjnych. Metoda ta nadaje się do orientacyjnego określenia równomierności powłoki i jej odporności korozyjnej. Brak ognisk korozji świadczy o dokładnym pokryciu całej powierzchni detalu powłoką fosforanową. Powłoki fosforanowe o dobrych właściwościach ochronnych powinny wytrzymać co najmniej 600 s ekspozycji w roztworze miedzi, bez pojawienia się oznak występowania miedzi na ich powierzchni [Biestek i Weber, 1968]. Analizując wyniki uzyskane w tab. 2 można zauważyć, że kryteria te spełnia powłoka fosforanowa nałożona na aluminium.

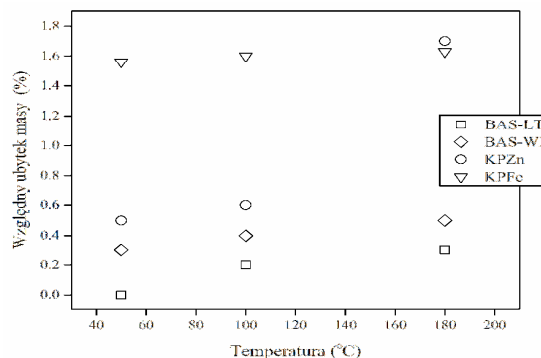
Tab. 2. Czas przetrzymywania próbek (s) w roztworze CuSO₄, po którym nastąpiło przebarwienie powłoki fosforanowej (oznaczenia jak w tab. 1)

Rodzaj podłoża	BAS-LT	BAS-WL	KPZn	KPFc
alucynk	300	420	120	120
ocynk ogniowy	60	60	60	60
ocynk elektrolit.	60	60	120	60
aluminium	1440	brak przebarwienia	brak przebarwienia	240
blacha stalowa	60	60	60	60

W pozostałych przypadkach już po paru zanurzeniach miedź pojawia się w roztworze tej soli. Może to świadczyć o braku

odporności powłoki fosforanowej na działanie siarczynu miedzi. Odporność powłok fosforanowych na działanie podwyższonej temperatury ma znaczenie nie tylko ze względu na ich zastosowanie jako warstwy podkładowej pod powłoki malarskie, lecz również w związku z zastosowaniem ich w procesach obróbki plastycznej metali na zimno. Niektóre powłoki fosforanowe są wrażliwe na działanie podwyższonej temperatury. Jest to spowodowane utratą wody krystalicznej przy ogrzewaniu do temperatur już poniżej 100°C.

W przypadku, gdy woda nie ma możliwości przedostania się przez pory z niższych warstw na powierzchnię, struktura powłoki fosforanowej zostaje naruszona na skutek tworzenia się w powłoce widocznych wgłębień. Powłoki fosforanowe dobrej jakości tracą w wyniku przeprowadzenia tych badań ok. 10% swojej początkowej masy. Nie wywiera to praktycznie wpływu na ich odporność korozyjną. Jednak odporność ta pogarsza się przy 15% spadku masy. Z przebadanych próbek praktycznie wszystkie wykazały niewielką zmianę masy podczas ogrzewania. Wynosiła ona około 4% dla powłoki fosforanowej na alucynku, 2% na stali ocynkowanej ogniowo oraz 1% dla ocynku elektrolitycznego i aluminium, niezależnie od rodzaju zastosowanej kąpeli do fosforowania jak i techniki jej nakładania. Największe różnice wynikające z ubytku masy wystąpiły w przypadku blachy stalowej. Uzyskane wartości ubytku masy powłoki fosforanowej dla blachy stalowej w wybranych temperaturach przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wpływ temperatury na ubytek masy powłoki fosforanowej na blasze stalowej (Oznaczenia na wykresie jak w tab. 1)

Były to jednak wartości poniżej 10%. Zatem fosforany są odporne na działanie wysokich temperatur, co ma szczególne znaczenie podczas ich stosowania jako podwarstwy pod powłoki z farby proszkowej.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że konwersyjne powłoki fosforanowe nałożone na różnego typu podłoża charakteryzują się dobrymi właściwościami ochronnymi.

Rodzaj kąpeli i sposób nakładania warstwy fosforanów znacząco wpływają na jakość uzyskanych powłok.

Znacznie lepsze właściwości ochronne wykazały fosforany nałożone metodą natrysku na linii technologicznej BAS. Przebadane układy okazały się odporne na działanie podwyższonej temperatury.

Wspomniane zalety powłok fosforanowych mogą wynikać z zastosowania pasywacji cyrkonowej jako sposobu uszczelnienia porów występujących w powłoce fosforanowej.

LITERATURA

Biestek T., Weber J., (1968). *Powłoki konwersyjne*. WNT, Warszawa
 Flis J., (2007). Elektrochemiczna ocena jakości powłok fosforanowych. *Ochrona przed korozją*, 4, 111-115
 Giętka T., Ciechacki K., Wróblewski R., (2011). Charakterystyka fosforanowych powłok konwersyjnych. *Inż. Ap. Chem.*, 50(6), 25-26
 Hryniewicz T., (2004). *Technologia powierzchni i powłok*. Wyd. Pol. Koszalińskiej, Koszalin
 Kieszkowski M., (2004). Niektóre problemy wprowadzania zasad Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) w branży obróbki powierzchniowej metali. *Czysta Produkcja*, 2(29), 31-35
 Kotnarowska D., (2010). *Powłoki ochronne*. Wyd. Pol. Radomskiej, Radom
 Przybyłowicz K., (2003). *Metaloznawstwo*. WNT, Warszawa