

Глава 6 УПРОЧНЕНИЕ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Фосфатирование

Фосфатированием называют процесс химического нанесения (осаждения) фосфатной пленки на поверхность сложного фасонного режущего инструмента типа протяжек, разверток, фрез, долбяков, специальных резцов, сверл, зенкеров, метчиков, плашек и деталей, работающих на истирание, для защиты поверхности от коррозии и повышения ее износостойкости.

Оборудованием для фосфатирования служат ванны для обезжиривания (1 шт.), двукратной (каскадной) промывки (2 шт.), промывки (1 шт.), обработки в масле (1 шт.) и сушильный шкаф (1 шт.).

Технологические операции подготовки деталей к фосфатированию приведены в табл. 1, составы растворов и режимы фосфатирования – в табл. 2. Для корректирования фосфатирующего раствора на каждую недостающую “точку” к 100 л раствора добавляют раствор следующего состава, г: Zn (H₂PO₄)₂ · H₂O 48; Zn (NO₃)₂ · H₂O 49; H₃PO₄ 22, остальное – вода (до объема 108 мл). Для уменьшения испарения фосфатирующего раствора при работе ванны ее поверхность покрывают кусочками полиэтилена, пенопласта или слоем пушечного сала толщиной 3-5 мм.

С целью повышения защитных свойств фосфатной пленки, нанесенной на поверхность инструментов, проводят их специальную обработку, технология которой приведена в табл. 3.

Стальные детали можно обезжиривать в растворе состава, г/л: пиррофосфорнокислый натрий 20 ± 5; техническая кальцинированная сода 10 ± 2; кремнекислый натрий 8 ± 1. Режим работы: температура (60 ± 10) °С, время обработки (15 ± 2) мин. Сильно загрязненные детали обезжиривают в растворе состава, г/л: технический едкий натр 80 ± 10; техническая кальцинированная сода 60 ± 10; тринатрий-

1. Операции и режимы подготовки деталей к фосфатированию

Операция	Раствор *		Режим обработки	
	Компонент	Содержание, г/л	Температура, °С	Выдержка, мин
Обезжиривание	Керосин	81	18-25	3-4
	Олеиновая кислота	6,6	18-25	3-4
	Триэтаноламин	3,4	18-25	3-4
	Тракрезол	9,0	9,0	3-4
Двукратная (каскадная) промывка	Проточная вода	-	80-90	1-2
Промывка	Непроточная дистиллированная вода	-	80-90	15

* Растворитель - вода.

2. Составы растворов для фосфатирования и режимы обработки

Состав, г/л воды			Режим обработки	
Zn (H ₂ PO ₄) ₂	Zn(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	Температура, °С	Выдержка, мин
40	55	5	93-98	10-15
40	58	2	94-96	29

Примечание. Кислотность раствора – 60-80 точек. Числом точек называется количество миллиметров 0,1 н. раствора, необходимого для титрования 10 мл фосфатирующего раствора в присутствии фенолфталеина.

3. Операции обработки фосфатной пленки

Операция	Среда	Режим обработки	
		Температура, °С	Выдержка, мин
Двукратная (каскадная) промывка	Проточная вода	80-90	1-1,5
Сушка	Воздух	80-90	3-4
Обработка в масле	Масло И-12	100-115	3-4
Подсушивание для стока излишнего масла	Воздух	20	3-4

фосфат 35 ± 5 ; натриевое жидкое стекло 15 ± 5 ; сульфол НП-3 $15 \pm 1,5$. Режим работы: температура (85 ± 10) °С, время обработки (15 ± 2) мин.

При фосфатировании деталей сепараторов и шайб подшипников качения с предварительной подготовкой поверхности выполняют следующие операции:

- 1) монтаж деталей на подвески;
- 2) обезжиривание в растворе состава, г/д: технический едкий натр 80 ± 10 ; техническая кальцинированная сода 60 ± 10 ; тринатрийфосфат 85 ± 5 ; жидкое натриевое стекло 15 ± 5 ; сульфол НП-3 $5 \pm 1,5$; время обработки (05 ± 2) мин; температура (85 ± 10) °С; заменяют раствор обезжиривания один раз в неделю;
- 3) промывку в горячей ($70-80$ °С) и холодной проточной воде.
- 4) травление раствором, содержащим (160 ± 10) г/л технической серной кислоты и (40 ± 10) г/л хлористого натрия; время обработки (20 ± 5) мин, температура раствора (50 ± 5) °С; замену раствора травления производят один раз в месяц;
- 5) промывку в холодной проточной воде;
- 6) химическую активизацию; для получения качественной фосфатной пленки с высокими противокоррозионными свойствами рекомендуется после обезжиривания и травления проводить дополнительную обработку деталей в течение 1-1,5 мин в растворе (20 ± 2) г/л щавелевой кислоты при температуре (20 ± 2) °С; замену раствора производят один раз в месяц; после химической активизации детали без промывки поступают в ванну фосфатирования;
- 7) фосфатирование раствором 1 или 2.

Состав раствора 1, г/л: фосфорнокислый однозамещенный цинк 50 ± 5 ; азотнокислый цинк 50 ± 5 ; ортофосфорная техническая кислота 14 ± 3 ; щавеле-

вокислый двухводный цинк 0,1-0,2. Режим работы на этом растворе: температура (60 ± 5) °С, время обработки (20 ± 5) мин, общая кислотность 90-100 точек, свободная кислотность 10-15 точек. Коррозионная стойкость фосфатной пленки 7-8 мин.

Состав раствора 2, г/л: препарат “Мажеф” 60 ± 5 ; азотнокислый цинк 90 ± 10 ; фтористый технический натрий 3 ± 1 . Режим работы на этом растворе: температура (40 ± 5) °С, время обработки (30 ± 5) мин, общая кислотность 80-85 точек, свободная кислотность 4-6 точек. Коррозионная стойкость фосфатной пленки 9-10 мин.

Фосфатные пленки, полученные при обработке деталей растворами 1 и 2, имеют мелкокристаллическую структуру, их пористость минимальна, пленки обладают высокой коррозионной стойкостью и прочностью сцепления с основным металлом. В процессе эксплуатации фосфатирующий раствор необходимо ежедневно проверять на общую и свободную кислотность и при необходимости корректировать.

Низкотемпературное фосфатирование крепежных деталей. Перед фосфатированием детали подвергают электрохимическому обезжириванию, промывке в горячей и холодной воде и декапированию в растворе соляной кислоты (1 : 1). Состав раствора фосфатирования, г/л: соль “Мажеф” 35-60; азотно кислый цинк 60-80; фтористый натрий 3-4. Температура раствора 50-60 °С; время обработки деталей 20 мин.

После фосфатирования на поверхности деталей образуется мелкокристаллическая фосфатная пленка светло-серого или серого цвета с хорошей коррозионной стойкостью.

Для приготовления раствора расчетное количество соли “Мажеф” засыпают в отдельную емкость, заливают горячей водой (температура воды 80-90 °С) и выдерживают в течение 2-3 ч. Затем раствор сливают в рабочую ванну. В отдельных емкостях растворяют расчетное количество азотнокислого цинка и фтористого натрия. Полученные растворы также сливают в рабочую ванну.

В приготовленном для фосфатирования прозрачном растворе обрабатывают случайные детали до получения раствора мутного цвета. Общая кислотность проработанного раствора должна составлять 70-100 точек, а свободная – 5-10 точек.

Корректирование раствора для фосфатирования проводят по кислотности из расчета на одну точку (1 г/л соли “Мажеф” и 3 г/л азотнокислого цинка). Фтористый натрий добавляют 2 раза в неделю из расчета 3 г/л раствора.

Химическое фосфатирование с последующей пропиткой дисульфидмолибденовой смазкой ВНИИНП-229 выполняют в растворе состава, г/л: монофосфат цинка 35; азотнокислый цинк 35; ортофосфорная кислота 15. Температура раствора 95-98 °С, время выдержки 5 мин. Перед фосфатированием поверхность обезжиривают. Затем на нагретый до 100 °С фосфатированный инструмент наносят дисульфидмолибденовую смазку ВНИИНП-229 и выдерживают его в электрошкафу 2-3 ч при температуре 150-200 °С.

Технологический процесс одновременного обезжиривания, травления и фосфатирования. В раствор на основе препарата “Мажеф” вводят азотнокислый цинк в качестве ускорителя, борную кислоту для обеспечения стабильности раствора и увеличения прочности пленки, оксалат цинка (щавелевокислый цинк) для уменьшения шламообразования и нитрат кальция для придания пленке мелкокристалличности и повышения эластичности покрытия.

Состав раствора, г/л: препарат “Мажеф” 100 ± 10 ; азотнокислый цинк 240 ± 25 ; фосфорнокислый однозамещенный аммоний 60 ± 5 ; борная кислота 30 ± 2 ; сульфидно-пиритовый НП-3 $2,5 \pm 0,5$; азотнокислый кальций $3,5 \pm 0,5$; щавелевокислый аммоний $0,15 \pm 0,02$; стальная стружка (стали 30, 40, 50) 5 ± 1 . Режим работы: температура $(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$; время выдержки (20 ± 5) мин; общая кислотность точек 190-210; свободная кислотность точек 12-18; отношение общей кислотности к свободной 11-15. Коррозионная стойкость фосфатной пленки 10-12 мин.

Раствор для одновременного обезжиривания, травления и фосфатирования готовят в деминерализованной конденсационной или умягченной воде (последнюю готовят добавлением 2-2,5 г/л углекислой соды в водопроводную воду, кипячением в течение 1-1,5 ч, отстаиванием и удалением осадка).

Способ приготовления воды оказывает существенное влияние на шламообразование, долговечность раствора и коррозионную стойкость покрытия. Основную емкость заполняют на 1/2 объема водой, растворяют рассчитанное количество фосфорнокислого однозамещенного аммония, сульфидно-пиритового НП-3 и стальной стружки. Затем раствор подогревают до $60 ^\circ\text{C}$ и выдерживают в течение 3 ч. В отдельной емкости азотнокислый цинк смешивают с препаратом “Мажеф”, смачивают водой, перемешивают и оставляют на 3-4 ч. После этого смесь азотнокислого цинка с препаратом “Мажеф” помещают в основную емкость, добавляют рассчитанное количество борной кислоты, азотнокислого кальция и щавелевокислого аммония. Раствор дополняют до рабочего объема, нагревают до $50 ^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. После прогрева раствора определяют общую и свободную кислотности, которые должны составлять соответственно 190-210, 12-18.

Для повышения общей кислотности 1 л раствора на одну точку в раствор необходимо ввести выдержанную не менее 1 ч сухую смесь 1,5 г препарата “Мажеф” и 3 г азотнокислого цинка. Для понижения свободной кислотности на одну точку в 1 л фосфатирующего раствора вводят 1 мл 0,1 н. раствора едкого натра.

Технологический процесс фосфатирования состоит в следующем. Детали монтируют на подвески или загружают в барабан. Затем их обрабатывают в кипящей воде в течение 4-5 мин (при незначительном загрязнении). Далее следуют операции: предварительная очистка в растворе с тринатрий-фосфатом и мыльным спиртом; фосфатирование в растворе одновременного обезжиривания, травления и фосфатирования при $50-55 ^\circ\text{C}$ с выдержкой 20 мин; промывка фосфатированных деталей в теплой проточной воде при $50-60 ^\circ\text{C}$, затем в горячей проточной воде при $70-80 ^\circ\text{C}$ с трех-четырёхкратным погружением; сушка горячим сжатым воздухом при температуре $70-80 ^\circ\text{C}$ с продолжительностью выдержки 8-10 мин; осуществляется пропитка маслом. Для пропитки деталей с целью увеличения их антикоррозионных свойств используют УКРИНОЛ-11 с концентрацией 40-100 г/л раствора при температуре $65-75 ^\circ\text{C}$, время обработки (3 ± 1) мин.

При наличии на деталях сильных загрязнений (жирная металлическая пыль, окалина, коррозия и т. п.) проводят их предварительную очистку в растворе тринатрийфосфата [(50 ± 5) г/л] и мыльного спирта [(4 ± 1) мл/л] при температуре $(50 \pm 5) ^\circ\text{C}$; время обработки (8 ± 2) мин.

Такая технология позволяет сократить продолжительность обработки стальных деталей в 2,5-3 раза, уменьшить число операций; при этом сокращается расход воды, электроэнергии и материалов примерно в 2,5 раза. Последующим фосфатированием можно увеличить износостойкость азотированных поверхностей

[а. с. 926070 (СССР)]. В этом случае фосфатирование проводят в растворе препарата “Мажеф” с концентрацией 30-40 г/л при 90-100 °С в течение 20-30 мин (для получения развитой поверхности, хорошо удерживающей смазочный материал), после чего необходима изотермическая выдержка в течение 10-40 мин при температуре 100-150 °С в индустриальном масле, содержащем 5-10% дисульфида молибдена.

Температура изотермической выдержки зависит от марки масла. Чем выше температура вспышки масла, тем выше температура выдержки.

Пример. Концевые фрезы диаметром 6 мм из быстрорежущей стали Р6М5 азотируют по двухстадийному режиму: нагрев до температуры 530 °С и первые 20 мин выдержки проводят в атмосфере чистого аммиака; на второй стадии азотный потенциал снижают, разбавляя аммиак азотно-водородной смесью в соотношении 50% NH₃ и 50% (N₂ + H₂), и в этой среде продолжают процесс азотирования еще в течение 40 мин. В результате на инструменте получают азотированный слой, состоящий из α-твердого раствора азота в сплаве и поверхностной ε-фазы с содержанием 7% азота. Затем фрезы подвергают фосфатированию в растворе препарата “Мажеф” с концентрацией 40 г/л при (95 ± 5) °С в течение 30 мин, после чего проводят изотермическую выдержку в индустриальном масле с добавлением 5-10% дисульфида молибдена 20 мин при температуре 100 °С и выдержке 10-40 мин. После такой обработки стойкость фосфатированного инструмента на 15-20% выше стойкости инструмента, упрочненного только диффузионным азотированием. Шероховатость обрабатываемой поверхности снижается. Отпадает необходимость в консервации готового инструмента.

Ванну для фосфатирования изготавливают из стали и оборудуют теплоизоляционным покрытием, нагревателем и вытяжной вентиляцией. Во избежание взмучивания осадка фосфатов на расстоянии 100-150 мм от дна ванны устанавливают перфорированную перегородку. Перед началом эксплуатации новой ванны необходимо покрыть ее внутреннюю поверхность фосфатным слоем и лишь после этого начинать фосфатирование. Сушку технологической оснастки после фосфатирования проводят в сушильном шкафу, оборудованном вытяжной вентиляцией.

При обезжиривании, промывке и фосфатировании технологической оснастки применяют корзины из тонкой проволоки или перфорированной листовой стали и подвески различных конструкций.

Качество фосфатной пленки определяется плотностью, зернистостью, шероховатостью, защитными свойствами и коррозионной стойкостью. Покрытие должно быть плотным, гладким, мелкозернистым; цвет пленки может быть от светло-серого до черного. Не допускается наличие коррозии и налета взмученного осадка, а также черного налета, оставляющего следы на руках или хлопчатобумажной салфетке. Допускается наличие пятен и непокрытых точек в местах контактов с подвесным устройством на нерабочей поверхности технологической оснастки. Внешнему осмотру после фосфатирования подвергают всю партию деталей. Детали с неудовлетворительным качеством пленки выбраковывают. Наличие фосфатной пленки проверяют визуально, царапая поверхность покрытия, протирая ее мелкозернистой абразивной шкуркой или соскабливая.

Для определения защитных свойств фосфатной пленки пользуются *капельным методом*. Метод заключается в том, что на заданный участок поверхности при температуре 15-25 °С наносят одну каплю контрольного раствора. Время

(мин) от момента нанесения капли и до изменения ее цвета (капля становится темно-коричневой, почти черной) служит характеристикой стойкости пленки.

Время до изменения цвета капли, мин	1	1-2	2-5	5
Оценка защитных свойств	Низкая	Пониженная	Средняя	Высокая

При капельном методе испытания контроль проводят на двух-трех образцах-свидетелях, взятых из партии. Состав контрольного раствора, мл: 0,4 М раствор CuSO_4 40; 10%-ный раствор NaCl 20; 0,1 М раствор HCl 0,8.

Для контроля коррозионной стойкости фосфатной пленки фосфатированную деталь подвешивают на шелковых или капроновых нитях в 3%-ном растворе NaCl (температура раствора 20 °С) на 5-15 мин, после чего промывают водой и оставляют на воздухе в течение 25-30 мин. Если в результате испытания пленка не изменилась, то ее качество считается удовлетворительным. Контроль проводят на двух-трех образцах-свидетелях, взятых из партии. Образцы-свидетели должны быть термически обработаны и изготовлены из стали той же марки, что и фосфатируемая технологическая оснастка или деталь.

Никелирование

Проведение процесса никелирования. В отличие от гальванического никелирования, отличающегося неравномерностью отложения никеля на деталях со сложной конфигурацией поверхности, *химическое осаждение никеля* протекает равномерно по всей поверхности независимо от сложности профиля изделия. Никелевое покрытие, полученное химическим осаждением, имеет следующие преимущества: поверхность блестящая, толщина слоя равномерная, пористость незначительная (при толщине более 20 мкм покрытие практически беспористое), высокая прочность сцепления с основным металлом, достаточно высокие коррозионная стойкость и износостойкость, большая твердость без термической обработки.

Для химического никелирования применяют кислые и щелочные растворы. В кислых растворах рН поддерживается в пределах от 3,5 до 5,0, а в щелочных – от 8 до 10.

Каждый тип раствора имеет свои преимущества и недостатки. В кислых растворах можно работать без замены до тех пор, пока содержание в них фосфитов не превысит 60 г/л. В щелочных растворах можно работать более длительное время, пока содержание фосфитов не будет более 350-400 г/л, что достигается применением в составе щелочного раствора веществ с высокими комплексообразующими свойствами (например, лимоннокислого натрия), повышающих растворимость фосфитов. Наличие в составе раствора аммиака (легколетучего вещества) приводит к частому корректированию раствора, что можно отнести к недостаткам щелочных растворов.

Осадки, полученные в кислых растворах, имеют мелкокристаллическую структуру и меньшую пористость, чем осадки, полученные в щелочных растворах. В щелочных растворах достигаются большие скорости осаждения.

Кислые растворы (рН = 4,0 ÷ 6,5) применяют главным образом при нанесении покрытий на детали из черных и некоторых цветных металлов (медь, латунь и др.), особенно когда их рабочие поверхности должны иметь высокие твер-