

УДК: 621.793.3

DOI 10.36910/775.24153966.2022.73.18

С.Я. Підгайчук¹, Г.А. Покришко², О.С. Дробот², С.В. Смутко², Н.М. Яворська²*Національна академія Державної прикордонної служби України¹
Хмельницький національний університет²***ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО ФОСФАТУВАННЯ ДЕТАЛЕЙ ІЗ ЧАВУНУ В СИСТЕМАХ ВОДОПОСТАЧАННЯ**

В роботі проаналізовані способи та механізм процесу фосфатування, існуючі режими та склади електролітів для отримання фосфатної плівки. Наведені результати дослідження з нанесення фосфатних плівок та визначення їх корозійної стійкості в кліматичній камері. Вдосконалено технологію фосфатування для отримання корозійно стійкої фосфатної плівки на деталях із чавуну, виготовлених методами порошкової металургії.

Ключові слова: фосфатування, чавун, корозійна стійкість, фосфорна кислота, солі фосфорної кислоти, кліматична камера.

С.Я. Пидгайчук, А.А. Покрышко, О.С. Дробот, С.В. Смутко, Н.М. Яворская**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ЧАЛУНА В СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

В работе проанализированы способы и механизм процесса фосфатирования, существующие режимы и составы электролитов для получения фосфатной пленки. Представлены результаты исследования по нанесению фосфатных пленок и определению их коррозионной стойкости в климатической камере. Усовершенствована технология фосфатирования для получения коррозионно-стойкой фосфатной пленки на деталях из чугуна, изготовленных методами порошковой металлургии.

Ключевые слова: фосфатирование, чугун, коррозионная стойкость, фосфорная кислота, соли фосфорной кислоты, климатическая камера.

S. Pidgaichuk, A. Pokryshkko, O. Drobot, S. Smutko, N. Yavorskaya**FEATURES OF CHEMICAL PHOSPHATING OF CAST IRON PARTS IN WATER SUPPLY SYSTEMS**

The work concerns the increase of corrosion resistance of parts made of cast iron by powder metallurgy in conditions of not constant water flow. The analysis of scientific researches and publications of existing developments of ways of drawing and structures of protective coverings for pig-iron and steel details is carried out. There are advantages and disadvantages Zn, Zn-Ni and Zn-Ni-P coatings. Peculiarities of electrolytic coating and chemical deposition coatings are noted. The advantages and disadvantages of these methods for applying protective coatings for mass-produced parts are presented. The analysis of phosphate coatings is carried out, their advantage in the conditions of mass production is substantiated. The methods and mechanism of phosphating process, existing regimes and compositions of electrolytes for obtaining phosphate film are considered in the work. The results of research on the application of phosphate films and determine their corrosion resistance in the climate chamber are presented. Phosphating technology has been improved to obtain a corrosion-resistant phosphate film on cast iron parts made by powder metallurgy.

Key words: phosphating, cast iron, corrosion resistance, phosphoric acid, phosphoric acid salts, climate chamber.

Постановка проблеми. Виробництво деталей із чавуну методами порошкової металургії стає все більш затребуваним і, відповідно, виникають завдання щодо удосконалення технологій одержання таких деталей з наданням їх поверхні відповідних функціональних властивостей. Доведено, що корозійна стійкість деталей із чавуну є недостатньою в ситемах де є непостійний потік води [1]. Тому постало виробниче завдання з забезпечення корозійної стійкості деталей із чавуну, виготовлених методом порошкової металургії в умовах масового виробництва з врахуванням економічної доцільності на базі діючого підприємства м. Хмельницького.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відома велика кількість захисних покриттів для деталей із сталей і чавуну, які різняться, як за складом, так і за способом нанесення. Існують технології отримання електролітичних покриттів на основі Zn-Ni сплавів, які крім високої корозійної тривкості, порівняно з чистими цинковими покриттями, мають кращу зносостійкість, зварюваність і термостійкість [2-5]. Легуванню гальванічних Zn-Ni сплавів додатковими компонентами, зокрема фосфором, присвячені роботи [6, 7, 8]. Автори відмічають, що навіть

незначне впровадження фосфору (менше 1 мас. %) суттєво впливає на морфологію та структуру Zn-Ni сплавів, призводить до підвищення вмісту нікелю у сплавах та зростання корозійної тривкості. Формування сплавів на основі цинку, нікелю та фосфору хімічним осадженням має низку труднощів пов'язаних з тим, що цинк є каталітично неактивним металом до реакцій відновлення-окиснення, які протікають на поверхні. Тому осаджений цинк, утворюючи окрему фазу, блокує активність нікелю і тим самим сповільнює швидкість реакцій хімічного осадження. [6,7].

Не дивлячись на те, що покриття на основі сплаву цинк-нікель, крім корозійної стійкості, мають низку функціональних властивостей (здатність до пайки, низький коефіцієнт тертя), для захисту від корозії деталей системи водопостачання, виготовлених із чавуну, отримання цинк-нікелевих гальванічних покриттів для масового виробництва є економічно не вигідним (великі партії деталей потребують потужних гальванічних ліній).

Широко відомим напрямком покращення протикорозійних властивостей деталей, виготовлених із мало легованого чавуну та сталі є застосування фосфатних покриттів [9]. Авторами надано склади розчинів і режими фосфатування для різних металів. Представляє інтерес визначення та співставлення різних режимів утворення фосфатних плівок та порівняння якості сформованих покриттів.

Аналіз фосфатних покриттів доводить їх перевагу в умовах масового виробництва. Фосфатні покриття, що утворюються на поверхні металів в результаті їх хімічної взаємодії з розчином ортофосфорної кислоти та її кислих солей – це плівки нерозчинних в воді фосфорнокислих сполук. Фосфатні плівки складаються з досить мілких кристалів двох і трьох заміщених фосфатів, які зрослися між собою і хімічно зв'язані з металом.

За рахунок високорозвиненої шорсткої поверхні фосфатні плівки мають специфічні фізико-хімічні властивості. Наявність між кристалами ультрамікроскопічних пор забезпечує високі адгезійні властивості плівки. Високі антифрикційні властивості фосфатних плівок, наповнених масляно-жировими речовинами, використовуються в процесах штамповки, протяжки, волочінні дроту, тобто в операціях холодної деформації металів. Фосфатне покриття при певних умовах є протизадирним.

В металургійній промисловості фосфатні плівки запобігають розтіканню розплавленого металу на сталі поверхні. Фосфатне покриття використовується для антикорозійного захисту. Воно створює бар'єр, що захищає поверхні деталі від взаємодії з навколишнім середовищем. Для покращення корозійного захисту проводиться додаткова обробка фосфатної плівки оливою, фарбою і ін. В деяких випадках захисна здатність фосфатних покриттів є унікальною. Так, неодимові магніти типу NdFeB мають погану корозійну стійкість в багатьох агресивних середовищах через наявність в їх складі 35% неодиму. Застосування фосфатного покриття є найкращим варіантом для захисту цих магнітів.

Фосфатна плівка – відмінний ґрунт під лакофарбове покриття. Наявність фосфатної плівки підвищує адгезію лакофарбового покриття з основою і дозволяє забезпечувати забарвлення навіть сучасними методами (порошково-полімерне забарвлення і ін.). Фосфатування викликає значне підвищення стійкості до термічного окислення сплавів чорних металів при температурах 300-700 °С.

Фосфати мають високі електроізоляційні властивості. Значний електричний опір фосфатної плівки дозволяє використовувати її для створення електроізолюючого шару на трансформаторних, роторних та статорних пластинах електротехнічних виробів.

Захисні фосфатні плівки здатні витримувати високі (до + 500 °С) і низькі температури (до - 75 °С), пробивні напруги до 500 В. Додаткове просочення лаками підвищує рівень пробивної напруги фосфатного шару. [9].

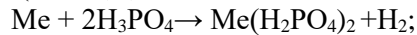
Постановка завдань.

Попередні випробовування штуцерів для з'єднання корпусів водяних лічильників з трубами, виготовлених із чавуну способами порошкової металургії, проведені в кліматичній камері з температурою випробовувань 60 °С і 90% вологості, впродовж 72 годин, показали недостатню корозійну стійкість деталей.

Ґрунтуючись на унікальних властивостях фосфатних покриттів для захисту деталей із чавуну, які працюють в умовах де є непостійний потік води, постало завдання розробити технологію нанесення покриття на основі важкорозчинних фосфатів металів для масового виробництва.

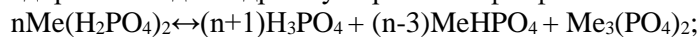
Викладення основного матеріалу.

Механізм процесу фосфатування базується на використанні фосфорної кислоти (H_3PO_4). Цей процес починається відразу після контакту металу з кислотою. При цьому утворюються первинні фосфати (дигідрофосфат $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) і водень.



Подальша взаємодія металу і кислоти призводить до зменшення її концентрації з утворенням двох типів важкорозчинних солей: двохзаміщених MeHPO_4 (моногідрофосфати); трьохзаміщених $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ (фосфати).

У загальному вигляді рівняння для гідролізу первинних фосфатів має вигляд:



Завдяки властивостям трьох видів солей фосфорної кислоти формується важкорозчинний покрив з фосфатів, що захищає поверхню металу від корозії. Процедура супроводжується осадженням фосфатів з наступним розчиненням металу основи. При цьому формується плівка з двох шарів: 1) бар'єрний, який з'єднаний з поверхнею металу незначної товщини, шар еластичний і досить пористий; 2) зовнішній – крихкий, який має кристалічну будову і складається з двох і трьохзаміщених фосфатів. Зовнішній прошарок надає властивості, що притаманні фосфатованій поверхні. Товщина, структура, пористість, колір фосфатної плівки залежать від методу та режиму фосфатування, а також від складу сплаву, що фосфатують, та умов підготовки його поверхні. Колір плівки - від світло-сірого до темно-сірого, можна спостерігати зеленуваті та червонуваті відтінки в залежності від вмісту хрому, нікелю, міді в сплавах сталі.

Кристалічна структура і товщина фосфатного шару пов'язані між собою. Шари товщиною 1-4 мкм та до 8 мкм – дрібнокристалічні (тривалість фосфатування – 30 хв.). Крупнокристалічні шари (товщина 10-12 мкм) одержують протягом 60-90 хв в гарячих електролітах. Для отримання фосфатованих шарів товщиною біля 100 мкм поверхню деталей на основі сплавів чорних металів попередньо потрібно протравити 10-15% розчині HNO_3 . [9].

Фосфатування в умовах промислових підприємств виконується двома методами - розпиленням захисного складу або зануренням в нього металевого виробу. Перед початком процесу проводять ретельне очищення поверхні гідроабразивним методом, завдяки якому вдається домогтися найвищої якості. Після цього виконують підготовку поверхні: протруюють кислотою, промивають содовим розчином і водою. Провівши всі ці маніпуляції, вироби обробляють робочим розчином, основними компонентами якого є фосфати заліза і марганцю. В якості додаткових добавок для прискорення процесу і поліпшення кінцевого результату використовують нітрити та нітрати цинку і барію і т.д.

Відомо, що захисна фосфатна плівка отримується різними способами, вибір конкретного методу залежить від деталі, яку потрібно обробити, а також від області застосування деталі або конструкції. У промисловості найчастіше застосовуються такі способи фосфатування: із застосуванням фосфорної кислоти; за допомогою препаратів «Мажеф»; за допомогою монофосфата цинку; за допомогою пасти.

Отримання захисної плівки фосфатуванням за допомогою препарату «Мажеф» виконують кількома способами - холодним, нормальним, прискореним. Цей порошок з зеленуватим відтінком є аналогом солі, збагаченої марганцем, залізом, фосфором. Препарат «Мажеф» містить в %: 18-20 Mn^{2+} ; 0,14-0,15 Fe^{2+} ; 2-2,5 Fe^{3+} ; 60-70 PO_4^{3-} ; 1,0 SO_4^{2-} ; сліди Ca^{2+} і воду – 2-3%. Погіршується якість покриття при накопиченні в електроліті домішок алюмінію, мишяку, сульфідів та хлоридів. Вміст домішок не повинен перевищувати для Pb - 0,01%; As – 0,002%; Al – 0,02%; іонів SO_3^{2-} - 0,3%; іонів Cl⁻ - сліди. Якщо вміст домішок перевищує вказану кількість, то розчин замінюють. На практиці ванни експлуатують роками, періодично чистять від осаду, що накоплюється на дні ванни.

Розчини для холодної обробки не вимагають підігріву, їх температура становить 20-40°C. При цьому товщина фосфатного покриття виходить невелика (до 5 мкм)

При нормальному фосфатуванні з використанням препарату «Мажеф» розчин, з концентрацією солі (30-35 г/л), необхідно нагріти до температури біля 98°C. Менша температура розчину викликає кристалізацію шару покриття, а більш висока призводить до підвищення шлакоутворення.

Для збільшення фосфатного шару, що має дрібнокристалічну будову, необхідно збільшити концентрацію солі «Мажеф» до 120 грам на літр рідини. Робочий склад потрібно нагрівати до температури біля 105-110°C [1].

Відома методика швидкого фосфатування, яку застосовують для промислового захисту металоконструкцій. Цей процес вимагає більш ретельної підготовки поверхні виробів. Підготовка сталевих (листових) деталей включає наступні етапи: очищення поверхні з знежиренням основи лугом, промивання; протравлення чистого виробу в розчині соляної кислоти, потім промивання водою; пасивування в розчині кальцинованої соди з кінцевим промиванням. Хімічне фосфатування підготовленої очищеної поверхні прискореним методом триває від 15 до 40 хвилин в залежності від складу робочого розчину (розчини на основі залізо-марганцевих фосфатів, первинних фосфатів цинку та їх сумішей). Крім того, в розчин вводять прискорювачі, наприклад, нітрат цинку. Найчастіше підігрійтий розчин готують з препаратом «Мажеф» (30 г/л), тоді процес триває близько 40 хвилин. Після такої обробки деталі промивають проточною водою, потім піддають пасивуванню в теплому розчині (5-10%) біхромата калію. На завершальному етапі виробу із захисною плівкою промивають в гарячій воді, сушать [10].

На базі аналізу способів та режимів одержання фосфатних покриттів для сталевих та чавунних деталей масового виробництва було проведено низку експериментів з отримання захисного фосфатного покриття для деталей із чавуна для систем водопостачання, виготовлених методами порошкової металургії.

Технологічний процес фосфатування на початковому етапі складався з піскоструменевої обробки деталей, виготовлених із чавуну методами порошкової металургії. Наступним етапом було безпосереднє нанесення фосфатної плівки.

Як показала практика та аналіз інформаційних джерел, розчини для утворення залізофосфатної плівки дозволяють розробити технологічний процес для якісного масового фосфатування сталевих виробів при температурах 60 - 70 °С, що є економічно вигідним. Однак, виявилось, що така плівка на чавуні не забезпечує захисту від корозії [1]. Тому, для отримання залізо фосфатної плівки в початковий експериментальний розчин було введено препарат Екол-фос, виготовлений на базі ортофосфорної кислоти H_3PO_4 – 110-130 мл/л та прискорювач NH_4HF_2 в кількості – 3-5 г/л. Температура розчину складала 35-40 °С, тривалість процесу - 15-20 хв. Фосфатна плівка, отримана з наведеного вище розчину, була пористою та кородувала на вологому повітрі. Таке покриття можна застосовувати на виробках, які в подальшому формуються, піддаються холодній деформації, можуть бути ґрунтом для нанесення лакофарбового покриття, однак не може бути використано для деталей із чавуна для систем водопостачання.

Як було відмічено вище, ефективним способом отримання якісних захисних плівок є фосфатування з утворенням двох-, трьох- фосфатних солей марганця, заліза та цинку, які утворюються при нанесенні покриттів з застосуванням препарату «Мажеф». Тому особливостями фосфатування чавуну є застосування розчинів з солями марганцю. Утворене покриття на відміну від покриття на основі лише фосфатів заліза є більш корозійностійким в умовах експлуатації деталей водопровідної системи. Однак, технологічний процес нанесення такого покриття, вимагає високої температури нагріву, що є економічно не вигідним, проте захисна плівка, яка утворюється за таким технологічним процесом якісна [10].

Для зниження температури розчину та отримання якісного покриття з вмістом фосфатів заліза, марганцю та цинку було використано розчин наступного складу: ортофосфорна кислота H_3PO_4 – 30-35 г/л; борфтороводнева кислота HBF_4 – 5-7 г/л; $Mn(H_2PO_4)_2$ – 15-20 г/л; нітрид цинку $Zn(NO_3)_2$ (прискорювач) – 20-25 г/л ПАР (змочувач) – 10-12 г/л;. При цьому нагрів був до 70 °С. При зануренні деталей температура знижувалася до 60 °С. Тривалість процесу - 15 хв., товщина утвореного покриття - 10-15 мкм.

Наступні корозійні дослідження нанесеного покриття виявили, що протягом тижня нанесене покриття на повітрі не кородувало. Однак, випробовування в кліматичній камері при температурі 50-60 °С та вологості 98% призвело до утворення ділянок корозії (характерний червонуватий колір оксиду заліза), наведено на рис.1.

Кращий результат виявився при витримці протягом 30 хв., при цьому товщина покриття становила 20 мкм. Однак, поодинокі сліди оксиду заліза утворилися на різьбовій поверхні після кліматичних випробовувань. Для покращення корозійної стійкості фосфатного шару та надання поверхні гідрофобних властивостей було застосовано зміцнювач - ЕКОЛ-У (склад розчину зміцнювача: ЕКОЛ-У - 50 мл/л, вода до 1 л, температура розчину -18-40°C) [11].

Фосфатацію виконували протягом 20 хв. в розчині для фосфатизації (склад наведено вище). Після чого виконувалася промивка деталі та занурення в розчин зміцнювача з наступною гарячою сушкою при температурі 60-80 °С без попередньої промивки деталі. Висока якість покриття була доведена випробуваннями в кліматичній камері при температурі 50-60 °С та вологості 98%. Утворене покриття не кородувало і було якісним адгезійним прошарком для подальшого нанесення лакофарбового покриття, наведено на рис.2.



Рис.1. Деталь «Гайка» з слідами корозії після випробувань в кліматичній камері



Рис. 2. Деталь «Корпус» після нанесення лакофарбового покриття

Висновки

Таким чином, на базі аналізу способів створення фосфатних покриттів для сталевих та чавунних деталей та механізмів їх утворення, було розроблено технологію отримання фосфатних покриттів на чавунних деталях системи водопостачання, виготовлених методами порошкової металургії. Для цього було проведено експерименти нанесення фосфатних покриттів з розчинів різного складу та режимів нанесення. Корозійна стійкість покриттів була перевірена випробуваннями в кліматичній камері. На зовнішню поверхню деталі «Корпус» було нанесено лакофарбове покриття, яке мало якісне зчеплення з фосфатованою поверхнею.

Список використаних джерел

1. Підгайчук С., Дробот О., Яворська Н. Особливості експлуатації деталей із чавуну в системах водопостачання // IX Ukrainian-Polish Scientific Dialogues: Conference Proceedings. International Scientific Conference, 20-23 October 2021, Khmelnytskyi (Ukraine). – Khmelnytskyi National University, 2021. – С. 120. ISBN: 978-966-8226-41-5.
2. Abou-Krishna M. M., Zaky A. M., Toghan A. A. Morphology, composition and corrosion properties of electrodeposited Zn-Ni alloys from sulphate electrolytes // The Journal of Corrosion Science and Engineering. – 2005. – V. 7 – P. 1–25.
3. Hammami O., Dhoubi L., Berçot P., Rezrazi M. Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 219. – P. 119–125.
4. Ordine A.P., Díaz S.L., Margarit I.C.P., Mattos O.R. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties // Electrochimica Acta. – 2004. – V. 49, № 17 – 18. – P. 2815–2823.

5. Заверач Є. М. Корозійні властивості цинк-нікелевих покриттів, осаджених в ацетатному та амонійному електролітах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Спец. випуск № 7, Т. 1. – С. 336–341.
6. Veeraraghavan B., Hansung Kim, Popov B. Optimization of electroless Ni-Zn-P deposition process: experimental study and mathematical modeling // Electrochimica Acta. – 2004. – V. 49, № 19. – P. 3143–3154.
7. Bouanani M., Cherkaoui F., Fratesi R., Roventi G., Barucca G. Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath // Journal of Applied Electrochemistry. – 1999. – V. 29. – P. 637–645.
8. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс] : підр. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів»/ М. В. Бик, О. І. Букет, Г. С. Васильєв – Електронні текстові дані (1 файл: 8,81 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с. с.
9. Кунтий О.І. Гальванотехніка: Навч. посібник – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.5
10. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/ Под ред. М.А.Шлегера, Л.Д.Тока. – М.: Машиностроение, 1985. – Т.2. 1985. 248 с., ил.
11. Олександренко В. П., Свідерський В. П., Кириченко Л. М., Єфіменко В. В. Вплив складу і технологічних факторів на адгезійну міцність фторопластових покриттів до металевих поверхонь // Вісник ХНУ, 2021, серія 5, технічні науки, с. 45-51

Рецензент: доцент кафедри хімії та хімічної технології
Хмельницького національного університету,
кандидат технічних наук, доцент

Алла Ярославівна ГАНЗЮК