МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра энергоресурсосберегающих процессов
в химической и нефтегазовой технологиях

Составитель
Е. Ю. Старикова

ФОСФАТИРОВАНИЕ СТАЛИ

Методические указания к лабораторной работе № 11 по дисциплине «Защита металлов от коррозии»

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления
подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензент

Михайлов Г. С. – доцент кафедры энергоресурсосберегающих процессов в химической и нефтегазовой технологиях.

Старикова Елена Юрьевна.

Фосфатирование стали: методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Защита металлов от коррозии» [Электронный ресурс] для обучающихся направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии всех форм обучения / сост.: Е. Ю. Старикова; КузГТУ. – Электрон. дан. – Кемерово, 2019. – Систем. требования: Pentium IV; ОЗУ 4 Гб; Windows 7.

Составлены с целью оказания методической помощи при выполнении лабораторной работы по дисциплине «Защита металлов от коррозии». Содержат теоретические положения, методику выполнения работы и контрольные вопросы. Приведен список рекомендованной литературы.

© КузГТУ, 2019

© Старикова Е. Ю.,
составление, 2019

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы – получение фосфатного покрытия на стали при нормальном и ускоренном режимах фосфатирования и определение защитных свойств этого покрытия.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Фосфатирование является одним из самых простых, экономичных и надежных способов массовой защиты от коррозии для деталей из черных металлов, главным образом для углеродистых и низколегированных марок стали и для чугуна. Высоколегированные стали фосфатируются с трудом и образуют пленку низкого качества. Нержавеющие стали совсем не поддаются фосфатированию.

Фосфатирование – процесс получения на поверхности стали пленки фосфорнокислой соли железа и марганца. Образующаяся при этом пленка фосфатов – черного цвета, она обладает высоким омическим сопротивлением. Ее пробивное напряжение достигает 1000 В и может быть еще более повышено путем ее пропитывания специальными изоляционными лаками.

Механизм защиты железа фосфатной пленкой сводится к механическому экранированию – изоляции поверхности железа от внешней коррозионной среды. Вследствие пористости фосфатных пленок их защитное действие, особенно в условиях коррозии в электролитах, оказывается недостаточным. Поэтому фосфатирование применяют лишь для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии.

Для повышения защитных свойств фосфатной пленки ее пропитывают различными препаратами с целью уплотнения. Например, обрабатывают двухкромовокислым натрием или калием. Этот метод обработки основан на способности фосфатной пленки, имеющей кристаллическую структуру, адсорбировать из водного раствора бихроматы, которые заполняют поры и пассивируют нефосфатированные участки поверхности, повышая тем самым защитные свойства фосфатной пленки.

В результате фосфатирования несколько увеличиваются начальные размеры деталей, повышается хрупкость инструментальных марок стали, поэтому оно в отличие от оксидирования непригодно для защиты от коррозии строго калиброванных тонкостенных деталей – ленточных и спиральных пружин и применяется для покрытия круп-

ных (рамы автомобилей, станины машин, корпуса боеприпасов и др.) и неответственных мелких деталей (фурнитура, скобяные изделия и др.).

Толщина фосфатной пленки колеблется от 7–8 до 40–50 мкм и зависит от вида механической обработки, способа подготовки поверхности к покрытию, а также от состава раствора и режима фосфатирования.

Прочность сцепления фосфатной пленки весьма велика. Пластинчатые кристаллы нерастворимых фосфатов создают высокоразвитую микропористую структуру фосфатной пленки, которая хорошо впитывает в себя и прочно удерживает различные лаки, краски и смазки.

Образованию фосфатной пленки на железе предшествует электрохимическое его растворение на анодных участках образца

$$Fe = Fe^{+2} + 2\,\bar{e},$$

а на катодных участках выделяется водород

$$H^{+}\cdot H_2O + \bar{e} = {}^{1}/_{2}\,H_2 + H_2O.$$

Исходный раствор для фосфатирования называется «Мажеф» (сокращение от марганца – железа – фосфата) и состоит из комплексной соли гидроортофосфатов железа и марганца $Me(H_2PO_4)_2$, где Me – железо или марганец. В растворе гидроортофосфатов образуются катионы этих металлов и фосфатные анионы в результате трехступенчатой диссоциации:

$$Me(H_2PO_4)_2 = Me^{+2} + 2(H_2PO_4)^{-},$$
$$(H_2PO_4)^{-} = H^{+} + (HPO_4)^{-2},$$
$$(HPO_4)^{-2} = H^{+} + (PO_4)^{-3}.$$

Протекание указанных реакций, учитывая низкое значение величины произведения растворимости фосфатов железа и марганца, приводит через непродолжительное время к пересыщению раствора двух – и трехзамещенными фосфатами железа и марганца в слое, граничащем с поверхностью изделия, и последующей кристаллизации их на поверхности железа, т. е. к образованию фосфатного покрытия по реакциям

$$Me^{+2} + (HPO_4)^{-2} = MeHPO_4\downarrow,$$
$$3Me^{+2} + 2\,PO_4^{-3} = Me_3(PO_4)_2\downarrow.$$

Процесс получения фосфатного покрытия на поверхности железного образца можно интенсифицировать, добавляя в раствор для фосфатирования окислители, растворы солей металлов более благородных, чем фосфатируемый, и т. д. При этом длительность фосфа-

тирования может быть уменьшена в несколько раз. Окислитель, например нитрит натрия, добавленный в малых количествах, выступает в роли деполяризатора, ускоряя анодный процесс, пересыщение раствора фосфатами и последующую их кристаллизацию на поверхности железа.

Ионы благородных металлов, например меди, осаждаясь контактно, увеличивают катодную поверхность, что повышает скорость катодного процесса и форсирует образование покрытия. Однако при последующей быстрой кристаллизации покрытия получается крупнокристаллическая, очень пористая, с низкими защитными свойствами фосфатная пленка, пригодная лишь в качестве грунта под лакокрасочное покрытие. Этот способ носит название «бондеризация».

Фосфатированные изделия после сушки покрывают специальными лаками, красками или пропитывают органическими веществами.

3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

3.1. Получение фосфатного покрытия

Для нормального фосфатирования применяют раствор, содержащий 30 г препарата «Мажеф» в 1 л воды. Для ускоренного фосфатирования применяют аналогичный раствор, но с добавкой 0,3 г CuO на 1 л раствора. Указанные растворы наливают в фарфоровые стаканы 3 (рис. 1) и нагревают их до температуры не ниже 86 и не выше 98 ºС.

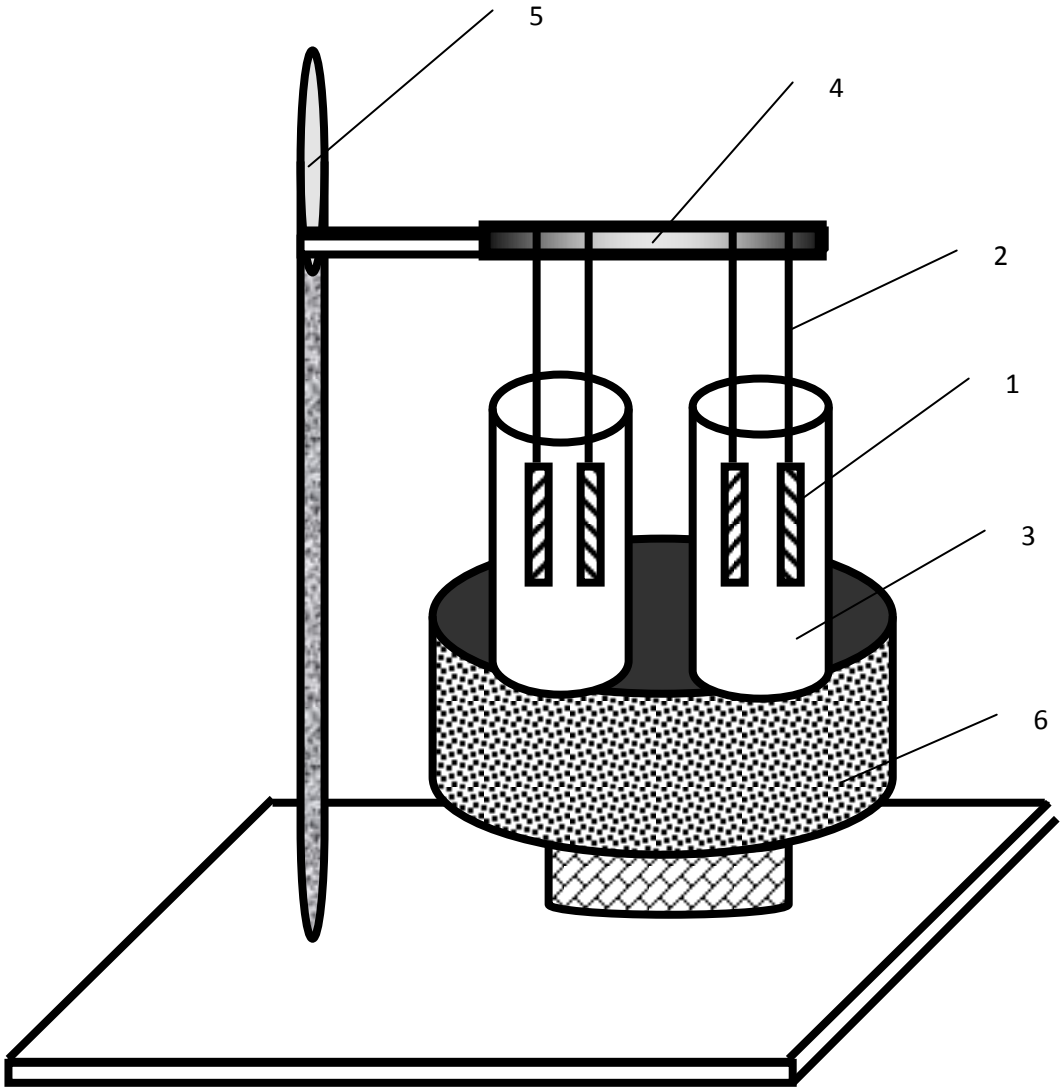

Рис. 1. Схема лабораторной установки для фосфатирования:
1 – образцы; 2 – крючки; 3 – фарфоровые стаканы;
4 – кольцо; 5 – штатив; 6 – водяная баня

Одновременно подготавливают восемь стальных образцов: зачищают их наждачной бумагой, промывают горячей и холодной водой, тщательно обезжиривают ацетоном. Затем образцы декапируют (легко травят), выдерживая их 30 с в холодном 15%-ном растворе соляной кислоты, промывают проточной водой, помещают по четыре образца с помощью крючков 2 (рисунок) в каждый из стаканов для фосфатирования и отмечают время.

Процесс получения фосфатных пленок продолжается 20–30 мин, после чего прекращают обогрев стаканов, вынимают образцы, тщательно промывают их холодной проточной водой, а затем горячей. Четыре образца (по два из каждого стакана) сушат сначала фильтро-

вальной бумагой, а затем в сушильном шкафу при 100–120 ºС. Остальные четыре образца протирают фильтровальной бумагой и подвергают дальнейшей обработке.

3.2. Обработка образцов

Образцы погружают в раствор, содержащий 90 г $K_2Cr_2O_7$ на 1 л воды. При 80–90 ºС образцы выдерживают в растворе в течение 10 мин, после чего их промывают холодной проточной водой, затем горячей водой и высушивают, как и предыдущие образцы, а затем остужают до комнатной температуры

3.3. Определение защитных свойств покрытия

На все восемь подготовленных образцов из капельницы наносят по две капли реагента, состоящего из 40 см^3 0,4 М раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 20 см^3 10 %-ного раствора NaCl и 1,5 см^3 0,1 N раствора HCl. Одновременно включают секундомер и наблюдают через лупу за изменением цвета капли. Появление меди под каплей по реакции

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu,$$

не сопровождаемое изменением цвета капли, не учитывается.

Момент изменения цвета капли отмечают по секундомеру. Время в минутах между нанесением капли и моментом изменения ее цвета служит характеристикой защитных свойств фосфатной пленки (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика защитных свойств покрытия	Время изменения цвета капли, мин
Повышенные	Более 5
Нормальные (стандартные)	Не менее 5
Средние	2–5
Пониженные	1–2
Низкие	До 1

Температура испытания защитных свойств – 15–25 ºС. Результаты испытаний записывают в табл. 2.

Таблица 2

№ образца	Время фосфатирования, мин	Состав раствора для фосфатирования	Температура фосфатирования, °С	Продолжительность дополнительной обработки, мин	Время капельной пробы, мин

3.4. Обработка опытных данных

По табл. 1 определяют характеристику защитных свойств полученных покрытий. На основании сопоставления полученных результатов делают выводы о защитных свойствах покрытия в зависимости от метода фосфатирования и последующей обработки покрытия. Пишут выводы по работе, отражая в них механизм защиты стали фосфатным покрытием.

4. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Перед работой все студенты обязаны пройти инструктаж по технике безопасности и сдать зачет преподавателю.

2. Выполнять данную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на рабочий стол.

3. По окончании фосфатирования и сушки горячие образцы вынимать пинцетом.

4. Сливать растворы для фосфатирования и обработки из стаканов по окончании опыта и охлаждения растворов до комнатной температуры обязательно в соответствующие склянки.

5. При переносе горячих стаканов и образцов предохранять руки полотенцем.

5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах формата А4 (297×210 мм) с рамками и штампами и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы и кратко изложенные теоретические положения;
- эскиз установки с краткой экспликацией;
- порядок выполнения работы;
- таблицу с результатами эксперимента;
- анализ результатов эксперимента и выводы по работе.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С какой целью наносят на поверхность стальных изделий фосфатные покрытия?

2. В чем сущность химического метода получения фосфатного покрытия?

3. В чем заключается смысл «ускоренного фосфатирования»?

4. Почему процесс фосфатирования необходимо проводить в определенном интервале температур растворов?

5. С какой целью и каким образом проводится уплотнение фосфатного покрытия?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – Москва: Физматлит, 2006. – 376 с.

2. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов. – Москва: Металлургия, 1971. – 280 с.