

# 实验一 钢铁表面预处理与磷化

## 一、实验目的

- 1、了解各种钢铁表面前处理工艺
- 2、了解钢铁表面前处理工艺对磷化质量的影响
- 3、了解磷化工艺的基本流程
- 4、掌握磷化工艺操作中总酸度和游离度的测定方法
- 5、认识温度和时间对磷化膜孔隙率的影响
- 6、学会用CuSO<sub>4</sub>点滴法检验磷化膜的空隙率
- 7、掌握磷化膜重测定方法

## 二、实验原理

### 1、钢铁表面脱脂机理

#### (1) 脱脂液组成

NaOH	20~40g/L
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20~30 g/L
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> •12H <sub>2</sub> O	5~10 g/L
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5~15 g/L
OP-10	1~3 g/L
温度	80~90℃
时间	5 分钟

#### (2) 皂化作用



#### (3) 乳化作用

脱脂液中的Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>和OP-10 及皂化作用产生的肥皂均可起到对脱脂的乳化作用

#### (4) Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的作用

保证除油液中的PH值维持在一定的范围内，当皂化反应进行时，氢氧化钠将不断消耗掉，此时Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>将发生水解，以补充其消耗，即



碳酸钠除具有缓冲作用外，还有一定的乳化作用。但其水洗去性不好，不宜单独使用  
磷酸钠除具有缓冲作用外，还可以使水玻璃容易被水洗去。

## 2、钢铁表面酸洗机理

### (1) 酸洗液组成：

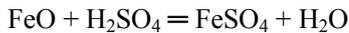
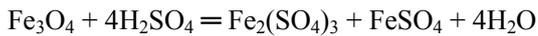
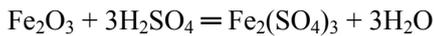
20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

温度：60℃

时间：10~20 分至锈除尽为止

### (2) 酸洗机理

铁的各种氧化物和硫酸发生如下反应：



硫酸还可以穿过氧化皮的空隙与氧化皮中的铁屑或铁基体发生反应



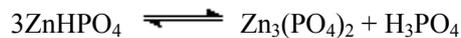
其析出的氢对氧化皮的去除起着机械剥离作用，但该反应同时也会造成零件表面局部腐蚀。

## 3、磷化的基本原理

磷化的基本原理：首先，将磷化二氢锌加水溶解，使盐水解。

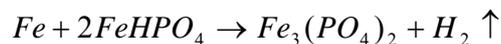
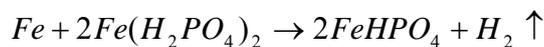


然后将此溶液加温，使盐继续水解。



再将经过表面处理的钢铁零件放入磷化液中，使金属铁与磷酸相互作用，并产生溶解。

这一溶解在游离酸的作用下形成下述反应：





在零件与溶液接触面上，磷化氢盐与磷酸盐浓度不断增加，当其过饱和时即结晶析出在零件表面上。晶粒不断生长直到生成磷化膜。

#### 4、磷化工艺

A 液	84.6ml/L
硝酸钙	25.2g/L
硝酸镍	0.88g/L
促进剂 A	0.1256g/L
促进剂 B	0.0288g/L
游离酸度:	1.0-2.5
总酸度:	35-45

#### 5、CuSO<sub>4</sub>点滴法检验磷化膜的空隙率的基本原理

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>有加速金属腐蚀的作用。当硫酸根离子浓度很高时，容易引起基体的过腐蚀：



形成红色沉淀。

#### 6、测定方法

##### (1) 总酸度和游离度的测定方法

##### ① 总酸度

取磷化工作液 10ml 于 250ml 锥形瓶中，滴加 3 滴酚酞指示剂，用洗瓶中的蒸馏水冲洗瓶壁(约 50ml)，然后用 0.1M 的 NaOH 滴定至溶液由无色变为粉红色，30 秒不褪去为终点，此时所用的 NaOH 毫升数即为总酸度的点数。

##### ② 游离酸度

取磷化工作液 10ml 于 250ml 锥形瓶中，滴加 3 滴溴酚蓝指示剂，用洗瓶中的蒸馏水冲洗瓶壁(约 50ml)，然后用 0.1M 的 NaOH 滴定至溶液由黄色变为兰绿色，此时所用的 NaOH 毫升数即为游离酸度的点数。

##### (2) CuSO<sub>4</sub>点滴法检验磷化膜的空隙率的方法

##### ① 点滴液组成

CuSO<sub>4</sub>(0.1M)40ml      NaCl(10%)20ml      HCl(0.1M) 0.8ml

##### ② 检验方法

取 1 滴点滴液滴在磷化膜上，观察由兰色、浅绿、黄色至浅红色的时间，时间越长说明磷化膜的空隙率越低。

### (3) 磷化膜重测定方法

#### ① 脱膜液组成(1-2 升)

三氧化铬 50 g/L

#### ② 测定方法

将磷化后的试片冲洗、吹干后放入干燥器中冷至室温、称重；然后放入 75℃脱膜液中浸泡 15 分钟，取出后冲洗、吹干后放入干燥器中冷至室温、称重；两者之差为膜重。

## 三、实验仪器设备及流程

### 1、实验用药品：

氢氧化钠、二乙醇胺、OP、碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠、硫酸、硫酸铜、氧化锌、氯化钠。(用化学纯药品即可)

### 2、实验用指示剂：

酚酞指示剂，溴酚蓝指示剂。

### 3、实验用仪器设备

玻璃恒温水浴、超声波清洗器、电子天平、电吹风等设备；烧杯、移液管、碱式滴定管、滴管等玻璃器皿；镊子、玻璃棒、洗瓶、干燥器、砂布、酒精棉球等辅助工具与消耗材料。

### 4、实验用试片：

普通碳钢试片。

## 四、实验操作步骤

### 1、溶液配制与调整

取 50ml 浓缩液加 450ml 水配成工作液，按总酸度和游离酸度的测定方法测定配好的工作液的总酸度和游离酸度，调整总酸度和游离酸度至工艺范围之内。

### 2、打磨：

用砂布将钢铁表面的锈打磨干净为止。

### 3、脱脂：

将试片放入脱脂液中 5 分钟。

### 4、酸洗：

将有锈的钢铁试片放入酸洗中酸洗10分钟至锈全部去除为止。

#### 5、表调

将处理过的片子放入表调液中浸1分钟。

#### 6、不同前处理情况下的磷化

将不同前处理后的试片(打磨—脱脂1片、打磨—酸洗1片、打磨—酸洗—表调1片与未经前处理的试片放入配制好的低温磷化液中磷化10分钟后拿出，清洗，吹干。

#### 7、比较不同前处理情况下磷化膜质量

用 $\text{X}\text{u}\Sigma\text{O}_4$ 点滴法检验不同前处理情况下磷化膜的孔隙率。

#### 8、温度对磷化膜的孔隙率的影响

50<sup>°</sup>、65<sup>°</sup>时磷化10分钟后用 $\text{X}\text{u}\Sigma\text{O}_4$ 点滴液点滴，记录下点滴变红的时间。

#### 9、时间对磷化膜孔隙率的影响(绘图)

在65<sup>°</sup>时，磷化2分钟、5分钟、8分钟、12分钟、16分钟后用 $\text{X}\text{u}\Sigma\text{O}_4$ 点滴液点滴，记录下点滴变红的时间。

#### 10、时间对磷化膜厚的影响(绘图)

在65<sup>°</sup>时，磷化2分钟、5分钟、8分钟、12分钟、16分钟后检验磷化膜的厚度。

### 五、数据处理

- 1、将实验数据填入实验报告，分析数据的可靠性。
- 2、实验过程中观察到的现象进行讨论。比较三种处理方法得到的磷化膜的耐蚀性。
- 3、分析温度对磷化膜的孔隙率的影响。
- 4、根据磷化时间与 $\text{X}\text{u}\Sigma\text{O}_4$ 点滴时间关系图分析时间对磷化膜孔隙率的影响。
- 5、根据磷化时间与膜后关系图分析时间对磷化膜厚的影响。
- 6、简述前处理工艺对磷化膜的质量影响。
- 7、简述磷化工艺对磷化膜质量的影响。

### 六、分析讨论题

- 1、磷化工艺是如何影响磷化膜质量的？
- 2、前处理工艺是如何影响磷化膜的质量的？

(执笔人：周永璋)