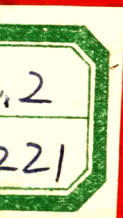


1221



金屬表面氧化技术

康义隆等編著

陝西人民出版社

1961-4-19

序 言

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，随着我国工农业及一切建設事业的飞跃发展，我国劳动人民不但用双手为国家創造着物質財富，同时还高度发揚了共产主义风格，攀登現代文化科学高峯。很多工人、农民同志，不但在工作中是生产能手，是技术革新的标兵，而且著书立說，把自己在生产中所获得的宝貴經驗，进一步加以总结和提高。工人、农民著书立說这一事实，不但說明了我国新的工人阶级的科学技术队伍正在迅速形成，同时也充分地証明了社会主义制度的无比优越性。在資本主义社会，資产阶级霸占了劳动人民用血汗所創造的一切財富，劳动人民受着残酷的剝削压迫，生存和溫飽尚得不到保障，向現代文化和科学进军更是不可想象的事。只有在我們社会主义制度下，在党的领导下，劳动人民翻了身，成了国家和社会的主人，充分發揮了創造性和积极性，才有可能出現这种資产阶级难于理解的奇跡。

毛主席說：“一切比較完全的知識都是由兩個阶段构成的：第一阶段是感性知識，第二阶段是理性知識，理性知識是感性知識的高級发展阶段。同时，从实践中总结出来的理論，反过来又能指导实践。”我厂氧化小組工人康义隆、王醒吾、李文斌、王振槐等同志，所写的这本“金屬表面氧化

技术”，就正是从生产实践中的感性知识，进一步上升到理性知识的具体体现。其中在热碱氧化中，他们所试验成功的“快速热氧化”、“低温快速热氧化”，从处理时间及温度上，都有很大的提高。而且他们还正在进行研究的冷氧化处理，更有着方向性的重要意义。

因而，这本书对于从事氧化工作的工人同志们，尤其是一些新工人同志，是一本很好的学习参考书，而对于从事氧化工作的技术人员，也同样有着重要的参考价值。希望通过这本书的出版，不但能促使氧化工作获得进一步的发展，同时也能促进更多的工人、农民进一步破除迷信，解放思想，树雄心，立壮志，大胆著书立说，攀登文化科学高峰。

中共华山机械厂委员会

1960年3月

目 录

序 言

第一章 什么是氧化处理..... 1

第一节 什么是氧化处理..... 1

第二节 氧化处理的主要分类..... 3

第三节 氧化处理的设备和挂具..... 4

第四节 氧化处理的优缺点..... 6

第二章 黑色金属的氧化处理..... 8

第一节 热氧化..... 8

一、碱性氧化处理..... 8

（一）氧化前的准备工作..... 9

（二）氧化处理..... 17

（三）氧化处理后的补充加工（填充处理）..... 24

（四）碱性氧化中常见的疵病及防止办法..... 25

二、酸性氧化处理..... 26

第二节 冷氧化..... 28

一、冷氧化的工作规范..... 28

二、几点经验..... 29

三、对冷氧化的估价..... 30

第三章 有色金属的氧化处理..... 32

第一节 铝及铝合金的氧化处理..... 32

第二节 镁合金的氧化处理..... 36

第三节	銅及銅合金的氧化处理.....	38
第四章	質量檢驗与技术安全工作.....	41
第一节	質量檢驗工作.....	41
第二节	技术安全工作.....	44

附 录

1. 氧化工作中常見的几种化学符号
2. 氧化工作中常用的化学藥品
3. 度量單位

第一章 什么是氧化处理

第一节 什么是氧化处理

要解答这个问题，就必须先谈谈什么是氧化及金属的氧化，然后再来谈氧化处理。

氧是非常活跃的一种元素，它能和很多物质结合——化合，生成新的含氧物质。这样，如果很简单的来介绍，那就是，任何物质和氧的这种结合——化合，就叫做氧化。结合后所产生的含氧物质，就叫做氧化物。

一般金属都能和氧化合，生成金属氧化物。这对金属本身来说，实际上是一个腐蚀破坏的过程，金属的氧化物，也就是金属遭到腐蚀的产物。象我们经常看到的钢铁生锈，就是这种现象。这从我们工业中对金属使用的要求上，对延长金属寿命，达到充分利用来看，都是非常不利的。据一些学者的统计，全世界每年这样被腐蚀掉的钢铁，竟相当于每年生产量的10%，这确实是一个惊人的数字。因而，对于金属的防腐，尤其是对钢铁的防腐，就有着特别重要的意义。

可是在自然界中，氧的存在是非常普遍的。包围着我们地球厚达几千公里的大气层，其中氧是主要成分之一，约占整个体积的1/5。我们又怎样能使金属不和氧接触，不发生氧化，不遭到腐蚀呢？看来这似乎是不可避免的了。其实也并

不完全这样。伟大的米丘林早就说过：“我们不能等待自然的恩赐，我们要向自然争取。”我们祖先也从长期和自然界作斗争中，得出了“人定胜天”的结论。所以人类在防止金属的氧化上，还是有办法的，并不是处于听天由命的状态。

如何防止金属被氧化腐蚀，关键不在于金属会被腐蚀这件事的存在，重要的是怎样通过掌握金属氧化的规律，来控制金属氧化的速度，减缓或防止金属的不断被氧化。人们经过了多少年的摸索与实践，在这方面已经有了一定的方法。

原来人们发现金属的氧化，是受着许多条件影响的，金属本身的性质，就是条件之一。例如，有的金属就不易氧化，象金、银、镍、铬等；有的就容易氧化，象铁、铜、铝等。那末能不能把不易氧化的金属，复盖在容易氧化的金属上，用来保护它们呢？人们这个想法的发展和实现，就有了电镀法、热浸法、喷镀法等防止氧化的方法。

人们还想到，既然氧和金属在一块起氧化作用，那末使氧和金属隔离开，行不行呢？这个想法也对头。根据这个想法，就有了密封法、涂油、涂漆及其他物质等防腐方法。

同时，人们还注意到，各种不同金属被氧化后，复在金属表面上的氧化物层，有的又松又脆，就无法阻止氧化的继续进行；有的却很致密，由于这层氧化物严密地包围住金属本身，就能阻止氧化继续进行，象铝的氧化膜层，就很致密，表面氧化后，就很难再有进一步的发展。这样，人们就进一步想到，能不能设法使容易氧化的金属表面的氧化物层，也变成复盖住本身的一层致密的膜，充分利用它来阻止

氧化的进行呢？人們这种想法的實質，就是氧化处理的萌芽。

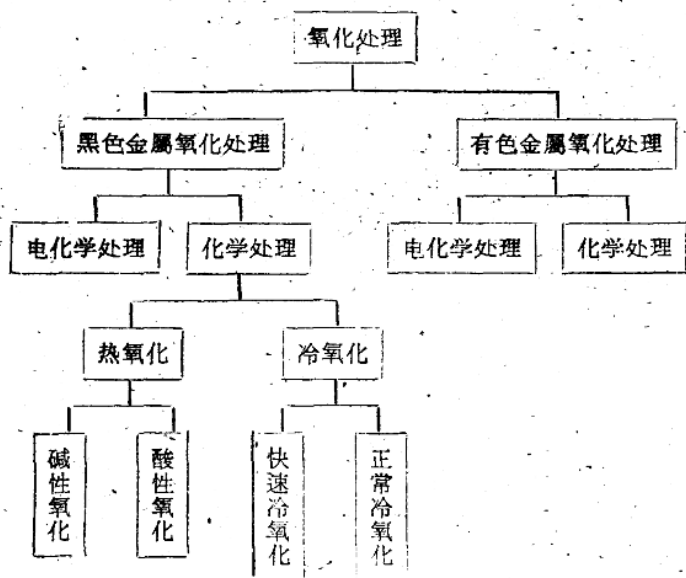
因而，什么是氧化处理，也就有了明确的含意。氧化处理也就是“氧化”在工业技术上的应用，例如：碱性氧化处理就是利用火碱与氧化剂，在一定的溫度和一定的時間下与金屬作用后，在金屬表面上造成致密的氧化物膜，来阻止氧化的繼續进行。它发展起来，就成了一种完整的金屬表面处理加工工艺。这种工艺已成为当前工业生产中，十分重要的一道工序，它被广泛的应用在机器、仪器制造业，造船业，汽車制造业，国防工业，以及許多日用裝飾金屬器具的各种机件的表面加工处理上。

第二节 氧化处理的主要分类

在工业上，我們把所有金屬分成兩大类：一类是黑色金屬，包括鋼鉄以及它們的合金；一类是有色金屬，包括黑色金屬以外的所有金屬及其合金。因而氧化处理，也就有黑色金屬的氧化处理和有色金屬的氧化处理兩大类。黑色金屬氧化处理，主要应用于各种碳鋼和某些合金鋼；有色金屬氧化处理，主要应用于銅、鎂、鋁及它們的合金。

一般黑色金屬的氧化处理，主要是用化学处理方法；有色金屬的氧化处理，則是电化学处理与化学处理应用都很广。所謂化学处理，就是用一些化学葯品，再給一定時間和溫度，就可达到氧化的目的；而电化学处理除过葯品、溫度、時間以外，还需要通入电流，才能达到目的。

根据目前氧化处理的发展，它的主要分类如下表。



第三节 · 氧化处理的设备和挂具

一、設 备

氧化处理加工工艺，主要是使要进行氧化处理的零件，通过一系列装有不同溶液和热、冷水的槽子来完成的。主要槽子有去油槽、酸洗槽、氧化槽、中和槽等。

去油槽多由4—5公厘厚的铁板焊成。加热用蒸汽蛇形管。管子是用能耐压(蒸汽的压力多为2—4个大气压)的铁管制成的。蛇形管可装在槽底或槽侧。为了保温，槽壁多为双层，中间填充绝热物质如矿渣石棉等。为了吸走蒸发的有

害水汽（其中常有碱的小泡沫），在槽的两个相对的侧壁上，可装上向下吸风的通风罩。

酸洗槽有可以加温的或不加温的。多用4—5公厘厚铁板焊成外壳，内部衬以各种耐酸材料，如铅板、耐酸瓷砖、耐酸水泥、聚氯乙烯、硬塑料板等。加温的酸洗槽，再在槽底和槽壁装以镀铅或包铅皮的铁制蒸汽蛇形管。酸洗槽均装有向下吸风的侧壁通风罩。

热碱氧化槽和去油槽的不同，主要是在加热的方式上。因为进行碱性热氧化需要 140°C 左右的温度，这样高的温度不能用蒸汽达到，只能用电加热器。电加热器主要部分是电热丝，多为镍铬合金制造。有的电加热器的形状，就象一个大电炉装置在氧化槽的底部。有的厂采用电热、汽热联合装置，用电热把温度加到规定规范以后，用蒸汽来保持温度。

用在铝合金等阳极氧化处理的槽子，为了控制它的工作温度，常常采用夹壁槽，槽体用铁板焊成，夹壁层中可以通冷气或冷水。内壁还应衬以耐酸材料。此外应有电流控制盘、汇流排、架设在槽上的导电棒等设备。供给直流电的电源设备，常用的有直流发电机组、硒整流器等。苏联型号“НД”型低压直流发电机组常被采用。它有功率3—60瓩的各种不同规格。能发出电流的强度，可以由500安培到10,000安培。

此外，如热水槽、冷水槽、中和槽、肥皂槽、热浸油槽等，则为铁板焊成的大小不同的各种槽子。需要加热的如热水槽等，在底部加有蛇形铁管，利用蒸汽加热。不要通风装

置。

在由这些槽子組成一排作业綫时，应该根据零件在槽中停留時間的长短，适当規定槽子的大小，以提高槽子的利用率。另外，为了提高生产效率，減輕体力劳动强度，有条件的工厂还可設法改成机械化与自动化的裝置。

二、挂 具

氧化用的挂具，除了大型零件外一般小零件均可采用吊籃。吊籃主要有两种：一种用鉄板做，上面冲孔；一种用鉄絲網做。至于形状，則有圓形、长方形等。

制造挂具用的材料，除了考虑抗蝕耐久外，还应该考虑使用时能够尽量少帶出溶液，易于清洗和减少溶液消耗量。同时使零件在挂具中易于抖动，使深孔零件易于排出空气泡等。鋁零件等阳极氧化处理用的挂具，还应该考虑易于导电这个要求。

第四节 氧化处理的优缺点

对于氧化处理，作为一种金属表面加工工艺来看，它和其它方法比較，是有它的优缺点的。它的优点使它今后还会广泛的被应用到許多工业生产上去。但它的缺点，又使它今后还必须进一步研究改进。

它的优点是什么呢？主要是設備简单、經濟，适合大量生产的要求。一般有几个槽子和一些化学藥品就可进行氧化。其次是经过处理后的制件，表面上所形成的氧化物膜很薄，几乎不影响零件的精确尺寸。这对很多精密机件、仪器是很

重要的一点。而且经过氧化处理后，所得到的膜层，经过涂油后，防腐能力还会大大提高。除此以外，在氧化处理后所得的膜层呈蓝黑色，微带光泽，还可以增加工件的美观。因此它是一种很好的防锈方法。

它的缺点是什么呢？最主要的缺点又是和它的优点紧密相連的。它的膜层很薄，不影响零件的精确尺寸是个优点，可是它的抗磨、抗撞击的性能，却也跟着很差。到目前为止还没有办法利用人工的方法来使它加厚，所以它的保护性能，也就受着一定的限制。这又使得它今后还需要进一步研究改进。

第二章 黑色金屬的氧化处理

黑色金屬氧化处理又叫“发藍”。一般黑色金屬的氧化处理，可分为电化学处理和化学处理兩类。由于电化学处理在实际生产中应用很少，所以这里只着重来談化学处理。化学处理又可分为热氧化与冷氧化兩種。

第一节 热氧化

热氧化本来可以分做碱性氧化与酸性氧化兩種。但由于酸性氧化应用范围很窄，操作方法也繁复不好掌握，所以目前很少使用。这一节里主要只談碱性氧化处理。

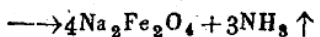
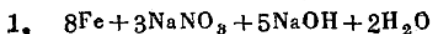
一、碱性氧化处理

黑色金屬的碱性氧化处理，就是利用火碱（氫氧化鈉）和氧化剂（硝酸鈉、亞硝酸鈉）的混合溶液，在一定溫度、一定浓度和一定時間下，使鋼鉄表面形成一层四氧化三鉄的薄膜，来防止金屬的自然氧化和腐蝕。

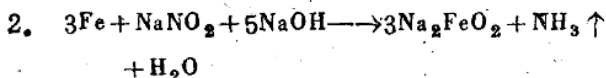
其原理过程是，在很浓的碱溶液中，鋼鉄零件表面受到微腐蝕作用（或微溶解作用），使鋼鉄零件表面析出鉄离子与火碱及氧化剂起作用，生成鉄酸鈉和亞鉄酸鈉，然后鉄酸鈉和亞鉄酸鈉进一步作用，生成四氧化三鉄。由于这些作用是在零件表面上进行的，四氧化三鉄也就形成在零件表面上。

成为一层黑色的氧化物膜。

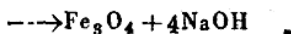
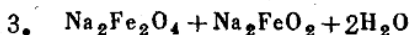
其化学反应方程式根据目前所了解的情况，大致如下：



鉄 + 硝酸鈉 + 氫氧化鈉 + 水 $\longrightarrow$ 鉄酸鈉 + 氨



鉄 + 亞硝酸鈉 + 氫氧化鈉 $\longrightarrow$ 亞鉄酸鈉 + 氨 + 水



鉄酸鈉 + 亞鉄酸鈉 + 水 $\longrightarrow$ 四氧化三鉄 + 氫氧化鈉

从上述方程式中可以看出，在氧化处理过程中有氨气生成。同时从理論上看，整个过程火碱的含量是不会减少的。实际生产中火碱含量的减少，主要是由于零件从氧化槽中取出时而带走的。

上述反应方程式仅作为举例而已，在火碱存在下，硝酸鈉和鉄一起作用，有时生成的是亞鉄酸鈉，而亞硝酸鈉和鉄一起作用，有时也会生成鉄酸鈉。因而实际反应过程是很复杂的。

至于氧化处理的实际操作，可分做三个步骤，即氧化前的准备工作，氧化处理和氧化处理后的补充加工。

(一) 氧化前的准备工作：

这是氧化处理前很重要的一道工序，它的目的就是要去除零件表面的油脂、鉄锈、鉄渣及其他污垢髒物等，便于氧化

物膜的形成，保證氧化物膜的質量。但在實際操作中，有的人做鹼性熱氧化時，就不大注意去油，認為反正氧化溶液是鹼性的，有輔助去油的作用；有的人在一看到氧化質量不好，只單純從氧化槽本身去找原因，很少考慮這是不是表面準備工作的問題。這些看法都是不夠全面的。其實氧化前的準備工作直接影響着氧化處理的質量。

準備工作主要包括去油和酸洗兩個項目：

1. 去油：

零件在切削或各種加工後，表面上總不可避免的沾附有各種不同性質的油污，要進行氧化處理，這些油污就都必須除掉。如何才能取掉油污，這首先需要我們懂得各種油的性質。

從油的分類上來看，可分為三種，即礦物油、動物油和植物油。這幾種油既有相同點，也有不同的地方，我們正是利用它們的這些特性來進行除油的。

它們相同的是：

(1) 都比水輕。使它們和水混在一起，不論那種油總會漂到水面上來。

(2) 都不溶於水。任何油和水混合後，都會和水分成明顯的兩層。

(3) 都或多或少地溶於有機溶劑。如汽油、酒精、乙醚、丙酮等。

它們不同的是：

(1) 它們和鹼作用時，動、植物油可以皂化，礦物油就不會皂化。所謂皂化，就是某些油和鹼作用後，會生成新

的物質——肥皂和甘油，这种作用也就叫做皂化作用。

(2) 矿物油虽然不能皂化，但它与磷酸鈉、硅酸鈉（水玻璃）等会起乳化作用。所謂乳化作用，就是某些油和碱作用后，会生成一种由极微細的油滴組成的胶体溶液的过程。

根据它們这些性質，或利用有机溶剂来溶解除油，或利用皂化作用、乳化作用来分別除油，就是我們所要說的“化学去油”。除过化学去油外，我們还可以利用直流电流的作用，使零件表面上产生氫气泡，破坏油层的完整性，把油除掉。这就是“电解除油”。

(1) 化学去油：化学去油溶液成分有許多种，下面列举一种通用的配方：

氫氧化鈉 70—150克/公升

这是供做取掉易皂化的动、植物油用的成分，如果有不易取掉的矿物油，或为了保証除油質量，配方中还可增加以下成分：

正磷酸鈉 30—45克/公升

硅酸鈉（水玻璃） 5—10克/公升

溶液溫度掌握在70—100°C。根据我們以及各个工厂的經驗，沸騰溶液它本身即有着冲击破坏油膜和机械清除油污的作用，所以在去油效率上比溶液溫度掌握在較低溫度时要优越。

在溶液中去油的时间，視工件本身的油污程度而定。一般是15—30分鐘。检查去油質量的好坏，可把零件清洗后，置于清水中，然后取出察看，如果零件表面完全被水浸潤，即是去油良好。

为了縮短去油時間和提高去油效果，在碱性去油前，还可用汽油把零件清洗1—2次，或用三氯乙烯、四氯乙烷等有机溶液去油。不过应注意三氯乙烯、四氯乙烷、汽油等都是易燃物品，且前两种对人身体健康影响很大。所以在使用时必須有良好的通风設備，并要注意火警。

去油槽溶液表面的油垢，应随时用小勺清除，保持溶液表面的清洁。槽中的溶液，应保持一定的水平，由于水分不断的蒸发，应随时补充冷水或用热洗槽中的水来补充。看实际情况，也可加一部分新配制的去油溶液。为了防止溶液变得过浓，每隔1—2小时应测量一次溶液的溫度。溶液的溫度看溶液的成分浓度而定，工人可在这方面以经验掌握，溫度过高或过低，說明溶液本身过浓或过淡。溶液根据分析結果进行調整，一般是每天分析一次或每周兩次。溶液的过滤澄清，可以每一周或每一个月进行一次。溶液的更換，按产量情况，一般一季度更換一次。

(2) 电解除油：电解除油也可采用上面的成分和溫度。电解除油分阴极除油和阳极除油两种。

在碱性电解液中进行阴极除油的时间，根据零件表面污垢情况約在10—15分鐘。

阳极除油的时间，也是根据零件表面污垢而定，約在10—15分鐘。

电解除油还可以先在阴极上除油，再在阳极上除油。电极采用銅板，电流密度4—6安培/平方公寸。

用阴极除油来处理淬火件和薄鋼板，如彈簧片等，由于氢蚀作用，能使其机械性能降低，因而可用双刀开关，将产