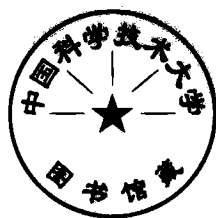


金屬的氧化與磷化

金屬的氧化與磷化

高曉楓譯



工學書店印行

譯 者 序

金屬在使用期間逐漸失去了光澤，在表面上生成一層氧化物的薄膜，這種現象就是生銹。金屬由於生銹而遭受的損失，約為每年所熔煉的金屬和合金總數的三分之一，這就是說全世界每年約有幾千萬噸的金屬由於生銹而損失掉〔引自‘Отчего Ржавеют Металлы’ А.С.Федоров〕。因此，如何防止金屬生銹就成為機器製造業中的重要問題。

蘇聯的科學家們以及工程技術人員們都在為防止金屬生銹而奮鬥。由於他們不懈的努力，在金屬表面處理方面有了很大的收穫，因而積極地防止了金屬的銹蝕。

防止金屬生銹最普遍的方法是油漆和電鍍，即在金屬的表面覆蓋上一層色漆或其他的金屬。另外一種方法就是氧化與磷化。鋼的氧化法在我國稱為發藍，在武器、船舶的製造上廣泛應用。有色金屬的氧化防銹更適用於飛機和精密儀器的製造。磷化法所

得的防銹膜，防護金屬更為有效，而且手續簡便，成本低廉。氧化、磷化後再塗上油漆，則防銹的性能更為可靠。因此，蘇聯在戰後五年計劃期間曾大力推行這兩種方法，不但在上述各種機械製造方面普遍應用，而且更推廣到其他機器製造方面。這本小冊子就是原著者搜集了這些方法實際應用的資料與研究的結果而寫成的。

在我們祖國展開大規模經濟建設之初，如何防止金屬生銹，以延長機器的壽命是每個工程技術人員都應該密切注意的問題。為了介紹蘇聯先進經驗，使氧化與磷化法能在我國機器工廠廣泛推行，特將此書譯出，供讀者參考與研究。

高曉楓 於一九五三年五月

原 序

在黑色金屬和有色金屬的零件和製成品的大量防蝕的現有方法中，化學防護法——氧化與磷化——得到相當廣泛的應用，特別是在戰後的斯大林五年計劃時期，這個方法更得到廣泛的發展。

這些防護方法能够普遍推廣的主要原因是技術操作簡單，生產率大，並且非常經濟。

本書的任務是爲了普及現代的氧化和磷化防護方法，目的是把這些方法在機器製造企業中迅速推廣，以減低由於腐蝕而造成的損失。

出版者的話

本書專對黑色金屬和有色金屬的零件及製成品的化學防銹方法—氧化與磷化，加以介紹，書中敘述各種氧化及磷化的方法和它的應用範圍，以及各別防護法的特點，對於技術操作過程、加工、檢查等與工作規範都詳細的說明。

本書是工程技術人員和防護電鍍車間技術工人的參考用書。

目 次

第1章 黑色金屬的氧化處理	1~23
1 氧化膜生成的條件.....	1
2 黑色金屬氧化膜的物理化學性質及氧化處理的應用範圍.....	3
3 氧化處理的技術操作過程.....	5
4 氧化處理的準備工作.....	8
5 化學氧化法.....	11
6 電解氧化法.....	18
7 氧化膜的最後加工.....	20
8 零件的檢查和驗收.....	22
第2章 鋁及其合金的氧化處理	24~53
9 氧化膜的物理化學性質及氧化處理的應用範圍.....	24
10 氧化處理的技術操作過程.....	29
11 氧化處理.....	32
12 氧化膜的最後加工.....	46
13 成品的檢查和廢品的修理.....	49

第3章 鋁合金、銅及其他有色金屬的氧化處理···54~77

14 鋁合金的氧化處理·····	54
15 銅及其合金的氧化處理·····	64
16 鋅及其合金的氧化處理·····	72
17 其他有色金屬的氧化·····	75

第4章 磷化·····78~95

18 磷化膜的物理化學性質及磷化的應用範圍·····	78
19 磷化的技術操作過程·····	81
20 黑色金屬的化學磷化法·····	82
21 加速的化學磷化法·····	87
22 電解磷化法·····	90
23 有色金屬的磷化法·····	91
24 磷化膜的補充加工·····	93
25 磷化製品的檢查·····	94

第5章 黑色金屬的氧化—磷化被覆法·····96~108

26 被覆物的物理化學性質及其應用範圍·····	96
27 氧化—磷化被覆法的技術操作過程·····	98
28 氧化—磷化溶液的製備·····	100
29 氧化法·····	102
30 溶液的檢查和校正·····	104
31 氧化零件的檢查·····	105

第1章 黑色金屬的氧化處理

1 氧化膜生成的條件

現代機器製造工業所用的金屬和合金，都具有在表面生成氧化物的性質。這種自然腐蝕的過程，使金屬變為化學上更穩定的化合物，在金屬的表面生成了氧化物的薄膜，這種薄膜能夠防止金屬主體更進一步的毀損。但是這種由於自然腐蝕在零件的表面上構成的氧化膜，不能可靠地防止腐蝕，這種氧化過程却常常引起顯著的腐蝕，因而使零件破壞。為了說明得到優良氧化層的道理，應該判定由於那些原因致使金屬表面所生的氧化層不能防止腐蝕。

首先，天然的氧化膜不是在金屬表面上同時地均勻地生成的。空氣中的氧、濕氣、溫度和其他促成腐蝕的因素的作用，對於零件的個別部分都是不同的。零件的某些表面可能部分地弄髒了或者沾上了油，這樣就阻止了生成均勻的氧化膜。最後，由於上

述各項因素的不相等的影響，於是就得到鬆軟的、多孔的、不可靠的氧化膜，因而使氧化過程侵透到很深的地方，大大地超過了防護金屬腐蝕所必需的深度。

氧化處理的技術操作過程也可以看作是腐蝕過程，只不過是在一定的條件下只進行到一定的限度而已。金屬的氧化處理的操作僅包括這樣的氧化過程，即在金屬的表面生成均勻的、成片的（完整的）氧化膜，牢固地黏在金屬的表面上。所得到的氧化膜愈緊密和均勻，它的結構與被覆蓋的零件黏附得愈完善，則防止金屬腐蝕的性能也愈高。

因此，對於氧化膜應該提出下述的要求：

1. 做成氧化膜的過程應該在金屬的所有表面上同時進行。
2. 氧化膜應該是均勻的，並且要有一定的厚度。
3. 氧化膜應該是結實的，並且沒有孔。

與此相應的，金屬的表面應該滿足下述要求：

1. 金屬表面應該完全清潔，沒有弄髒，也沒有沾油。
2. 在氧化處理之前，零件的表面即使極輕微的腐蝕也不應該有。
3. 在氧化過程中，金屬的表面與槽壁、掛具之間，或金屬表面與表面之間，不應該緊密接觸。

4. 爲了不違背上述的對零件的清潔度的要求，並且爲了得到在技術上和經濟上合理的氧化操作，氧化處理的準備工作應該充

分迅速進行。

只有遵守所有的這些要求，才能利用氧化膜作保護性覆蓋物，達到相當的防蝕程度。

上述的氧化條件是一般的規範，適用於一切要進行氧化處理的金屬，但對於每種金屬和合金還有它特有的氧化手續，以及特有的不同特性的氧化膜。一種金屬，例如黑色金屬的氧化處理，往往可由各種不同的技術操作方法來達成。

在這種情況，技術操作方法的選擇與應用，要根據氧化膜的性質和進行處理的零件或製品的工作條件而定。

2 黑色金屬氧化膜的物理化學性質 及氧化處理的應用範圍

黑色金屬的氧化處理叫做「發藍」，廣泛地應用在機器製造工業，就像技術簡單而保證經濟的防護與裝飾性的電鍍方法一樣的普遍。

氧化膜通常是用化學方法來做成；也可用電解法，即在氧化性熱鹼液中的陽極氧化法。

氧化膜是由磁性氧化鐵 (Fe_3O_4) 的微小晶粒所構成，後者是由於氧化鐵從氧化性溶液中結晶出來而生成在金屬表面上的。根據沙瑪爾且夫 (А.Г. Самарцев) 教授的研究，氧化膜不是馬上就生成的。最初有一些金屬溶解，在它和液體接觸的一層處形

成氧化鐵的過飽和溶液。更進一步，在金屬表面個別的點上生成氧化物的晶苞。這些晶苞逐漸增長，直到互相接觸，生成連續的薄膜。以後薄膜的生長逐漸減緩，因為金屬已經和氧化性溶液隔開了。

氧化膜的厚度很小，根據通常的成分和氧化處理的規範而定，一般在 $0.6 \sim 0.8 \mu$ ($\mu = 1/1000$ 公厘) 範圍內。

經過拋光和氧化處理的表面有美麗的黑色，並保持金屬的光澤。碳鋼在氧化處理時呈現出由褐色至藍黑的色調變化，要看氧化過程的時間長短而定。生鐵和含矽量高的特殊鋼經過氧化處理不是得到黑色，而是褐色，並且隨着處理的時間而有從金黃色到暗褐色的色調變化。

氧化膜的厚度很小，它的構造特殊，硬度低，對於磨損的抵抗力薄弱，這都使它成為抗腐蝕力較小的被覆物。把碳鋼作為氧化處理的試樣，放在3%的食鹽 (NaCl) 溶液中，作腐蝕試驗，溫度為 20°C ，不另外擦油，試驗結果證明，從5~10分鐘到1小時的期間內開始腐蝕，根據氧化處理的技術過程而定。把經過氧化處理的零件表面擦上礦物性油或潤滑油，可使它的抗蝕力增加。在這種情形，腐蝕的開始主要地決定於油的品質，在3%食鹽溶液的試驗中，約在2~3小時的範圍。

氧化處理雖然抗蝕力較弱，應用範圍仍然很廣泛。氧化處理像防護裝飾性電鍍一樣用於機器製造工業，以處理那些在使用潤

滑油的條件下應用的零件，以及光學上的和武器上的零件。氧化膜的極小的厚度，事實上不會使零件的尺寸改變，因此氧化處理可以應用於精密儀器的製造。氧化處理像防護性電鍍一樣，僅在被處理的零件定期地擦油的條件下才能應用。

3 氧化處理的技術操作過程

碱性氧化的技術操作過程像一般防護性電鍍一樣，包括三個步驟：（1）零件表面的準備工作；（2）氧化處理；（3）終結作業。

第一步——氧化前的準備工作——有一系列方法。

準備方法的選擇要根據零件的表面狀態和清潔度，以及對於外表的裝飾性的要求而定。在所有情況下，準備步驟的最終目的就是在進行氧化的期間，使被氧化的表面完全清除泥污、油脂、銹、銹皮，即使一點點腐蝕的痕跡都要清除。換言之，金屬表面應該儘量除去被覆的物質，以便氧化反應在最初的期間就能從零件的任何點開始。只有遵守這些條件，才能得到質量優良的氧化膜。

下面舉出一些氧化處理準備工作的方案，採用時要依據零件表面的狀態來選擇。

第一方案 零件的所有表面都經過精磨，在機械加工之後沒

有銹皮和黏附的礦物性油。沒有任何可以看出的腐蝕痕跡。

氧化操作按下述步驟進行：

1. 把零件放在掛具上。
2. 在熱鹼液中除油。
3. 在熱的流水中清洗。
4. 浸酸（弱腐蝕）
5. 在冷的流水中清洗。
6. 氧化處理。
7. 在冷的流水中清洗。
8. 在熱的肥皂水中清洗。
9. 用熱空氣或在乾燥櫥中乾燥。
10. 更換掛具。
11. 上油
12. 從掛具上取下。
13. 擦光。
14. 檢查被覆的氧化層的質量。

第二方案 零件經過機械的精密加工，但沾上很多的油，或是有很厚的油層，沾污的地方被銹所覆蓋。

像這種的表面狀態，在準備作業中要進行預先除油和酸蝕，並按下述步驟進行操作：

1. 第一次除油（在有機溶劑——苯，三氯乙烯及其他——中，

清洗，同時用刷子刷淨。也可以在碱溶液中煮沸或在清洗機中清洗）。

2. 裝在掛具上。
3. 第二次除油（在碱溶液中）。
4. 在熱的流水中清洗。
5. 酸蝕（強腐蝕）。
6. 在冷的流水中清洗。
7. 氧化處理。

以後的步驟按第一方案進行。

第三方案 零件的表面沒有完全經過機械加工。未加工的地方覆蓋硬的銹皮（例如從六角的毛胚上切下的螺絲帽，熱處理後的零件）。

在這種情形下，表面的準備工作包括下述各項作業：

1. 吹砂清洗。
2. 裝在掛具上。
3. 在熱碱溶液中除油，並按照第一方案進行其他操作，或者：
 1. 裝在掛具上。
 2. 在熱碱液中除油。
 3. 在熱的流水中清洗。
 4. 酸蝕。
 5. 在冷的流水中清洗。

6. 用鋼刷擦光，並用蘇打水浸潤。

7. 在熱鹼液中除油。

以後步驟按第一方案進行。

準備工作的所有可能的方案不僅限於上述的幾種。在每一個別情況，都可選擇那些可以在進行氧化處理之前迅速而經濟的得到完全清潔的表面的方法。在準備作業上的疏忽，往往會引起不良的結果：如被氧化的零件有未完全被氧化膜蓋住的部分，有各種顏色的地方，有斑點，因此必須重新改製。

應該指出，經氧化處理的零件，只有在進行氧化處理之前經過很好的磨光與拋光，才能得到很美麗的外表。

在吹砂清洗或酸蝕後進行氧化處理的零件，有很不美觀的灰黑色，而且沒有金屬光澤。

4 氧化處理的準備工作

零件裝上掛具 大批的零件和帶有深孔的（一端不通的）零件應該用單件的或成批的掛具，這種掛具由直徑 5 ~ 10 公厘的圓鋼做成，它的形式如圖 1。放置零件時應使接觸點儘量減少，並避免放入溶液中時發生空氣袋。小零件（緊固用的零件）* 滿滿

* Крепеж —— 緊固用的零件即用以接合並固定其他機件的零件，如鉚釘等（譯註）。

地裝在由鐵絲網或帶孔的鐵片製成的籃子裏，在籃子上帶有直徑6~10公厘的圓鐵棒的骨架（圖2）。

在手工傳送掛具的條件下，作業中每個掛具或籃子以及零件的全部重量不應超過5~6公斤。

在零件上做標記 在零件上必須有任何商標或標記的情況，而這些標記在氧化處理之後還要看得出，則在準備進行氧化之前應該在須要做標記的地方進行除油，並用橡皮印章打印。橡皮所沾的溶液有如下的成分：

硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$30克/公升；

硫酸 H_2SO_40.3立方公分/公升。

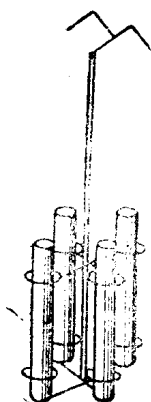


圖1 氧化處理用的掛具帶有垂直放置的管形製品

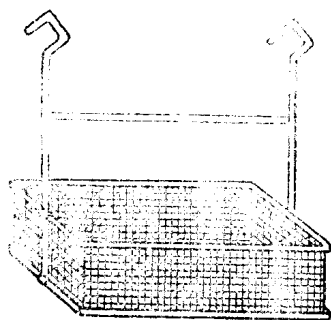


圖2 小零件進行大量氧化處理所用的籃子的構造

除油 氧化處理是大量化學防護的操作之一，這種操作不採用電解除油作業。