

金屬的氧化处理

〔苏联〕И. К. 拉沃尔科著

74.451

上海科学技术出版社

金屬的氧化处理

〔苏联〕 П. К. 拉沃尔科著
汝 樟 譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本書敘述黑色金屬和有色金屬的氧化處理法及在氧化處理前金屬表面準備的各種方法。介紹與氧化處理有關工藝過程的實際操作法，並列舉溶液、電解液及使氧化物膜上染色所用染料等的組成，以及有關保安技術的措施。

本書可供氧化處理車間技工或技術員參考之用。

金屬的氧化處理

ОКСИДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

著者 [蘇聯] П. К. Лаворко

原出版者 Машигиз • 1951 年版

譯者 汝 樟

上海科學技術出版社出版

(上海瑞金二路 450 號)

上海市書刊出版業營業許可證出 093 號

新華書店上海發行所發行 各地新華書店經售

商務印書館上海廠印刷

開本 787×1092 1/32 印張 3 18/32 字數 73,000

(原科技版印 3,500 冊 1958 年 4 月第 1 版)

1958 年 10 月新 1 版 1961 年 12 月第 3 次印刷

印數 5,001—8,000

統一書號: 15119 · 649

定 價: (十) 0.50 元

原 序

苏联在斯大林五年计划的年代里，机械制造和仪表制造以及其他各种金属加工工业部门的高速发展，是与广泛运用先进生产技术和先进劳动组织密切相关的。

无论是对于机械和仪表的质量，抑或是对于零件表面处理的质量，特别是对于防护装饰性复盖层的质量，现都提出了很高的要求。在工业中，便广泛地采用生产率高的化学法和电化学法来修饰金属的表面和防止金属表面生锈。

在防止金属生锈的各种方法中，氧化处理获得极其广泛的运用。氧化处理不但用来防止金属锈蚀，而且也用来修饰零件，特别是要求保持零件的最初尺寸时，该法采用得更为广泛。

氧化处理也用来修饰精密仪器和光学仪器的零件，射击武器，在飞机制造和机械制造中也采用；还用来修饰建筑构件以及各种的金属日用品。

氧化处理包括：钢的烧蓝（воронение）；铝及其合金的阳极氧化（接着进行染色）；铜及其合金的氧化处理成黑色及其他颜色；锌及镁合金的氧化处理。这种用氧化物膜防护金属的方法，由于工艺过程比较简单和生产率高，因而很广泛地采用。

本书叙述了工业中所使用之钢、铝、镁、铜、锌及这些金属合金的氧化处理法，介绍了有关氧化处理工艺的实际指示。分析了解释有关这些现象发生原因的理论知识。作者希望，本书内所叙述的有关氧化加工理论及实践的資料能作为氧化处理车间的工长、组长以及斯达哈诺夫熟练工人的实际参考书。

目 录

原序.....	1
第一章 黑色金属的氧化处理.....	1
酸性氧化处理.....	2
碱性氧化处理.....	4
氧化处理前金属表面的准备.....	8
氧化处理过程.....	25
电解氧化法.....	32
无碱氧化法.....	33
氧化物层的品质检查.....	35
第二章 铝及其合金的氧化处理.....	37
铝的氧化处理的使用.....	40
铝的表面准备处理.....	42
铝的化学氧化法.....	49
铝的电解氧化法.....	51
在硫酸中阳极氧化处理.....	55
氧化处理的工艺过程.....	58
厚氧化物膜的生长.....	65
在铬酸中阳极氧化处理.....	67
在草酸中阳极氧化处理.....	73
氧化物层的染色.....	76
铝进行氧化处理所用的设备.....	82
第三章 铜、锌、镁及其合金的氧化处理.....	86
化学氧化法.....	87
电解氧化法.....	91
镁合金的氧化处理.....	95
第四章 氧化处理时的保安技术.....	99
参考文献.....	109

第一章 黑色金屬的氧化处理

金屬的抗蝕穩定性，在很大程度上取決於它的表面上是否有在自然條件下由於空氣中氧氣的作用而自然生成的氧化物薄膜。鐵和鐵碳合金（鋼和鑄鐵）上的天然氧化物膜是很薄的、透明的，肉眼所不能看到的。雖然該氧化物膜使金屬表面具有某些鈍化性，但終究不能可靠地防止銹蝕。這是由於天然氧化膜在金屬表面上不是同時和均勻地生成的。促使金屬氧化的各項因素（空氣中的氧氣、水分及溫度）的影響不相等，金屬表面狀況不同，表面上有髒污，所以，天然氧化物膜便有不同的厚度，不連續成片，並且多孔和疏松。

為要提高防護性能可採用人工氧化物膜，人工氧化物膜是用化學方法和電化學方法在金屬表面上制成的。這種方法即是大家所稱為的氧化處理或燒藍。它在機械製造、儀表製造、軍火工業以及其他各工業部門中，作為一種防護裝飾性復蓋層而廣泛地被採用着。但是這種復蓋層的抗蝕性能並不很高。若用中性油將氧化物層潤滑，則其防護性能即會大大提高。在加溫下使制件浸在熱的潤滑脂中加以處理，可得到更好的效果。呈液態的熱潤滑脂可以很好地滲入氧化物復蓋層的孔內，冷卻時，它即將孔封閉。潤滑以前，制件用稀肥皂水清洗具有很大的意義。肥皂水的作用在於使金屬表面不會被水濕潤，而卻很好地被油濕潤，因此，油層的穩定性及防護性就會大大地提高，從而也增

加了氧化物層的耐久性。

鋼的人工氧化物膜的厚度很小，通常在 0.6 ~ 0.8 公忽的範圍內，有時也達到 1 ~ 1.5 公忽。因此，尺寸精密和公差小的耦合制件就有可能進行氧化處理。氧化處理以前，金屬制件的表面應用適當方法準備處理一下。準備處理包括磨光、拋光（裝飾性加工時採用）、清除油污及氧化物。要清除油污和氧化物可用在鹼溶液中化學的或電解的方法進行酸蝕和在鹼溶液中进行脫油。

酸性氧化處理

修飾鋼件的表面使之成為黑色或藍色即所謂燒藍，是在金屬的表面上復蓋一層氧化鐵（主要是磁性氧化鐵），這種加工人們很早以前就知道了。

B. B. 達涅列夫斯基教授^[2]指出，還在古代俄羅斯時，匠人們實際上就已掌握了金屬的性能，並且能夠按照他們的想象進行那些現在我們稱為化學處理的操作。無數保存到現今的製造和修飾得極其藝術的鐵、銅、青銅及其他金屬的制件就証明了這點。古代俄羅斯的史料中也記載着很多俄國匠人們所製造的武器和盔甲的名稱，那時候就常常用燒藍和燒黑來修飾武器。使鐵進行燒黑的一種最簡單的方法便是打鐵（鍛工）：將鐵制件加熱到 600°C，然後放入油內，這樣表面上就生成晶粒粗大的黑色薄膜。

土拉及烏拉爾的武器製造工廠採用酸性溶液來進行燒藍，這些溶液被稱為銹漆。不久以前，鋼制件用銹漆酸性燒藍還是採用極廣泛的，就是現今在某些情況下也還採用。

使鋼的表面引起激烈銹蝕而生成磁性氧化鐵的溶液組成称为銹漆,它是鐵鹽的酸性溶液,有时含有汞鹽及其他某些重金屬的鹽类。現在,根据 B. H. 普特杜勃勒叶的資料^[6],我們举出一种使用最广泛的銹漆的組成:

鹽酸 HCl (比重 1.19)	100 毫升
硝酸 HNO ₃ (比重 1.4)	130~140 毫升
鐵氧化皮(被銼下来的)	300 克
鐵屑	75~80 克

燒藍按下法进行:將零件拋光和除油后,用毛毡头子沾上銹漆均匀地塗在表面上,放置在温度为 35°C,空气的相对湿度在 70% 左右的特备建筑物內风干共持續一小时,然后将零件放在用硝酸(1 克/升硝酸)酸化过的水中煮,再进行烘干。复盖有銹层的烘干零件再用直徑为 0.1~0.2 厘米的鋼絲刷子来刷光。刷光以后,再塗上銹漆、使之风干、在水中煮、再刷光。也就是說將这些工序重复进行三四次,直至零件表面上生成黑而帶藍的(老鴉翅膀的顏色)氧化膜物为止。在此以后,零件再塗上油,燒藍过程就算結束。

也有采用下列組成的銹漆来燒藍的:

硝酸(比重 1.4)	50 克
鹽酸(比重 1.19)	18 克
氯化亞鐵 FeCl ₂	11 克
鐵屑	17 克
氯化汞(升汞)	2 克
水	1 升

燒藍在温度为 25°C,相对湿度在 60~70% 的情况下进行,整个工序重复四次。

零件塗過第一層銹漆以後，風干持續八小時。在水中煮 20 ~ 30 分鐘。烘乾，然後再刷光。其餘三次，每塗一次後，零件風干只要持續四小時就可重複煮和刷光的工序。一俟黑色的氧化物膜生成以後，就將燒藍好的零件塗上油。

酸性氧化法所獲得之氧化物膜的強度和抗蝕性要比用其他方法所獲得的氧化物膜為略高。但是酸性燒藍的循環時間長、操作有害，因而要用其他更為完善和制取氧化物膜更為迅速的方法來代替。

鹼性氧化處理

氧化物膜的性質：零件在加有各種氧化劑的熱的氫氧化鈉濃溶液中處理以獲取氧化物膜的方法稱為鹼性氧化法。

鹼性氧化法早在 1929 ~ 1930 年在工廠^①的實際工作中就出現了。由於操作比較簡單，時間比較短，所以在工業中獲得很廣泛的應用。

鐵碳合金進行鹼性氧化處理時，金屬的表面上會生成均勻的和連續成片的氧化物膜，它與金屬結合得很牢。該氧化物膜是由磁性氧化鐵 (Fe_3O_4) 構成。由於處理時工作規範以及碳和合金添加物的含量不同，就使金屬表面具有從褐色到黑色的各種不同顏色。如：碳素鋼氧化處理時呈深黑色；鑄鐵以及某些含硅量高的特种牌號鋼氧化處理時，根據操作時間不同，就會染成褐色帶有金黃到暗褐的色調。某些合金鋼氧化處理後呈紫紅色。氧化物膜也可以制成無光和有光澤。無光的氧化物膜可以在高溫下很濃的溶液中生成，因為在此情況下氧化處理時，鋼的

① Ситоксид、Бартоксид 及其他廠。

表面局部地被腐蝕了。

有光澤的氧化物膜是在比較次濃的溶液中生成的（溶液沸騰時溫度較低），表面預先拋光過的鋼制件此時会得到美丽的黑色，且保有金屬的光澤。在严重侵蝕和机械使用条件下，黑色金屬的氧化物膜即使塗上油，它也不能作为可靠的防护层。在采用氧化处理的每一具体情况下，对这一事实都应引起注意。

金屬的碱性氧化处理过程有一系列影响氧化膜形成的特点。根据 A. E. 薩馬尔采夫教授^[1]的資料，氧化物膜的生成如下所述。

在热的碱和氧化剂的濃溶液內，鉄会溶解到溶液中，先生成亞鉄化物，然后由亞鉄化物变为鉄化物。金屬附近一层液体成为磁性氧化鉄的过饱和溶液，因此，磁性氧化鉄的結晶苞就开始沉积在金屬的表面上。过程的开始是产生各个結晶核，随后結晶核就逐漸生長直至它們互相銜接而將金屬的整个表面填滿，生成連續成片的薄膜。这样一来，金屬表面上就生成黑色的氧化物膜，在此以后，氧化膜就不再生長，因为氧化液再不能接触到金屬了。氧化物膜的厚度取决于槽內各成分的比例及溶液的温度，一般在 0.6~0.8 公忽的范围內。影响氧化物膜生長过程的主要因素有：1. 氧化剂的含量，2. 碱的含量，3. 溶液的温度，4. 溶液內氧化鉄的含量。

可以肯定，提高溶液內氧化剂的含量，氧化物膜的厚度就变薄（图 1）。这一現象取决于在氧化剂的作用下，氧化

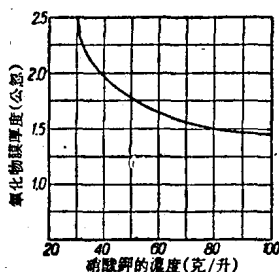


图 1 氧化剂含量对氧化物膜厚度的影响

物膜結晶苞同时生成的速度。例如提高溶液內氧化剂的含量，金屬氧化的速度起初会变快，靠近金屬的一层液体就聚滿了氧化鉄，結晶核的数量就增加，这就引起薄的氧化物膜生成。若降低氧化剂的含量，結晶粒的数量就会减少，这就使氧化物膜能够生長并变厚(图2)。

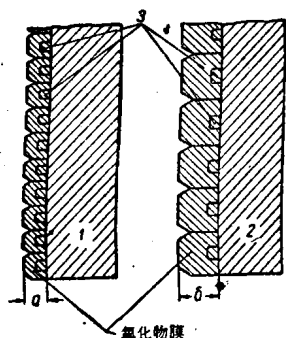


图2 氧化物膜生長簡图
1—薄氧化物膜的生成；(a)氧化物結晶核多时；2—比較厚的氧化物膜的生成；(b)氧化物結晶核少时；3—結晶核

氧化处理过程温度的影响有极其重要的意义；若提高工作温度，氧化物膜的厚度就降低。降低温度，产生磁性氧化鉄的反应速度就变慢，金屬表面上結晶核的数量就减少，因为所生成之氧化物膜的厚度便增加。

碱的濃度对氧化处理过程有很大的影响：提高碱的濃度，所生成之氧化物膜的厚度就增加。而且碱濃度的提高对氧化物膜厚度的影响要比因碱含量增加而引起的溶液沸点提高对厚度的影响大得多(图3)。氧化物膜厚

度增加，其防护性能也就得以改善，所以采用比較濃的碱溶液可以得到抗蝕性比較强的氧化物膜。但在实际工作中不能用增加碱含量的方法使溶液沸点超过 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 因为在此温度下，被氧化处理的金屬表面上会出现紅色的氢氧化鉄薄层，从而使氧化层的外表变坏。

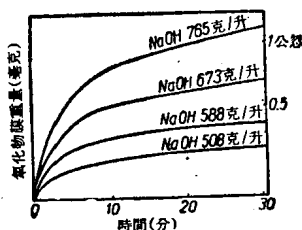


图3 碱的濃度对氧化物膜厚度的影响

順便指出：在很濃的鹼液中（沸點 $175\sim 195^{\circ}\text{C}$ ）鋼根本不能氧化，而先前已得到的黑色氧化物膜也會被溶解。

在氧化處理槽中，經常存有氧化鐵，它是由被處理零件表面上溶解下來的。氧化鐵對氧化物膜生成過程的影響很大，缺少氧化鐵時，例如：在新制配的溶液中，所得到之氧化物膜的厚度很大，但結構疏松，容易從制件表面上擦去。

以後隨着溶液內氧化鐵的累積，就可以得到牢固的、光澤的氧化物膜。所以新的氧化液應預先處理到累積有一定數量的氧化鐵，或者把氧化鐵〔例如呈 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 狀態〕加到溶液中去。通常槽子工作得時間較久，當氧化鐵的含量很高時，就不會產生正常的黑色氧化物膜，而是薄的、半透明帶有褐色的氧化物膜，甚至薄得連肉眼都看不見的氧化物膜。此時應以加有氧化劑的新鮮鹼液來將老的溶液稀釋。稀釋後，就可以重新得到正常的氧化物層。

氧化處理溶液 根據溶液及各成分濃度不同，鹼性氧化處理有很多配方。氧化處理溶液中最主要的成分是鹼，即氫氧化鈉（燒鹼）或氫氧化鉀，採用數量為 $500\sim 1,500$ 克/升。通常用硝酸鈉（ NaNO_3 ）或亞硝酸鈉（ NaNO_2 ）作為氧化劑，也可用硝酸鉀、二氧化錳、氧化鉛和鹼金屬的鉻酸鹽。但也有用硝基有機化合物——硝基甲苯、硝基酚及苦味酸等。除了氧化劑以外，還有一些學者建議加入礬砂及鹼金屬的氯化物和草酸鹽。加這些添加劑的目的是獲取比較穩定和顏色比較好的氧化物膜。加進草酸鹽可使氧化物膜呈美麗的藍色。

然而在大部分情況下，加了上述添加劑對氧化處理過程的影響並不太大，相反使檢驗溶液的工作大大地複雜化了。

使用不同的氧化劑可得到外表不同的氧化物膜。如：加碱金屬硝酸鹽可以得到深黑色、微無光澤的氧化物膜；加亞硝酸鹽可以促使藍黑色、光澤的氧化物膜生成；加鉻酸鉀可以得到黑而帶紅的氧化物膜。

目前在大量採用的都是組成最簡單的氧化處理溶液，使用這些氧化液只要正確地確定工作規範，就可以得到質量優良的氧化物膜。

碱性氧化處理過程有三個主要的階段：1. 氧化處理前金屬表面的機械和化學準備工作；2. 氧化處理；3. 氧化物層的固定。

氧化處理前金屬表面的準備

磨光和拋光 如果進行裝飾性氧化，要想得到深黑色的美麗光澤表面，氧化前金屬的表面應加以磨光和拋光。

氧化前，零件和制件的表面狀況和業已進行過之機械加工的质量對磨光時工序次數和時間的影響很大。

為使被加工制件尽可能得到比較光滑和平的表面，磨光要進行好幾個工作過程，起初用比較粗的磨料，最後用細的磨料。

細磨是在裝有富于彈性的毛氈，毛氈或布輪的雙臂磨光—拋光機上進行。磨料可採用金剛砂粉或剛玉粉。把金剛砂粉或剛玉粉粘在輪子的周邊上就使輪子有了磨料層。此時，木工膠、鉻素膠及硅酸鹽膠可用來作為粘結劑。

磨光時，磨料粒度要這樣來選擇：即所選之粒度能在下一道工序把上一道工序留下的缺陷消除掉，所以先用粒度比較粗的

磨粉加工,然后用中等的,再用細的。通常磨光鋼制件時,磨輪的圓周速度為 30~35 公尺/秒;細磨鑄鐵制件時,則為 20~25 公尺/秒。

在很多情況下,零件經過基本的磨光工序後,還進行補充工序,即所謂“油磨”或無光拋磨。通常油磨是靠磨膏用圓的草刷或毛刷來進行,磨膏是把細磨料均勻地調拌在工業用油脂和硬脂混合物中而制成的。

混在油脂內之金剛砂粒的切削性質會大大減小,因為油脂中的有機酸有助於清除零件上的氧化物薄膜。油磨後,零件表面就變得更加平滑、光滑。然後可用塗有專門拋光膏的布輪把該表面好好地拋光。除此以外,油磨可以減少零件和磨輪發熱,消除燒焦的危險,從而延長了磨輪的耐久性。所以,要獲得高的精細度,建議直接在拋光前進行油磨。

根據金屬表面狀況不同,可採用下列加工順序:

鋼和鑄鐵經鍛和鑄而成的制件可採用:

1. 很粗糙的表面,用 46 號磨輪磨光。
2. 用粘有 80 號磨粉的毛氈輪磨光。
3. 用粘有 120 號磨粉的毛氈輪磨光。
4. 用粘有 170 號磨粉的毛氈輪磨光。
5. 用粘有 170 號磨粉,並塗有工業用油脂的毛氈輪磨光。
6. 用粘有 220 號磨粉,並塗有工業用油脂的毛氈輪磨光。

鋼的沖模制件可採用:

1. 用粘有 140 號磨粉的毛氈輪磨光。
2. 用粘有 170 號磨粉的毛氈輪磨光。
3. 用粘有 170 號磨粉,並塗有工業用油脂的毛氈輪磨光。
4. 用粘有 220 號磨粉,並塗有工業用油脂的毛氈輪磨光。

表面光滑的鋼制件可采用：

1. 用粘有 170 号磨粉的毛毡輪磨光。
2. 用粘有 170 号磨粉，并塗有工业用油脂的毛毡輪磨光。
3. 用粘有 220 号磨粉，并塗有工业用油脂的毛毡輪磨光。

磨光后，要获得高的光澤度，可采用抛光来进行表面的最后修飾。抛光是用軟的布輪靠抛光膏来进行。抛光膏是在抛光时直接塗在布輪的工作面上的。

应当指出：磨光和抛光的質量愈高，金屬表面抗摩性就愈高，抗蝕性就愈强。由此可見，抛光是一种最好的表面处理方法，它不但可以使制件得到裝飾性的外表，而且也提高了制件的抗蝕性。

抛光时，抛光輪的圓周速度要比磨光时大。修飾鋼和鑄鉄时，輪子的圓周速度为 30~35 公尺/秒。

抛光膏是由那些当作磨料用的金屬氧化物（氧化鉄、氧化鉻、氧化鋁等等）組成。粘結剂則采用硬脂、油酸、牛脂及石蜡等。

要將鋼抛光得很光澤，通常采用下列組成的抛光膏：

氧化鉻.....	73.0% (按重量計)
硬脂.....	23.0% (按重量計)
油酸.....	4.0% (按重量計)

修飾黑色金屬也可采用氧化鉻含量較低的抛光膏：

氧化鉄(西紅粉).....	35.5% (按重量計)
氧化鉻.....	35.5% (按重量計)
硬脂.....	22.4% (按重量計)
油酸.....	4.4% (按重量計)
松节油.....	2.2% (按重量計)

預先磨光的好坏,在很大程度上会影响拋光的質量,必須对磨光提出一定的要求(指表面均匀方面)。因为表面上的一切缺陷,在氧化处理时都会全部暴露出来,所以拋光进行得很仔細。

小制件的处理: 小制件和零件氧化前的准备处理可在滾筒和鐘内进行,即进行滾磨。滾筒旋轉时,放在里面的制件就互相搅拌,互相撞击,因此氧化皮和銹都被擦掉,表面变成平滑,毛刺也被打掉。制件經過滾磨,就具有平滑、并且在某种程度上象是修飾过的表面。

为了加速滾磨过程,可向滾筒和鐘內加各种磨料,例如,砂、金剛砂粉、玻璃及鋸屑等。滾筒的轉速是 $10 \sim 30$ 轉/分。

滾磨有干磨和潮磨。潮磨时,可根据要求处理的性質不同,决定采用稀的碱和酸溶液或肥皂水。

滾磨操作的时间較長,根据被处理零件的表面狀況、制件的重量、材料及滾筒的轉速不同,須 $6 \sim 10$ 小时。各种制件滾磨所需时间,可按經驗确定。滾筒負荷零件的数量約为其容量的三分之一。小制件經過滾磨后,可倒在網框內送去除油,再进行氧化处理。

小制件在氧化前放在滾筒內用鋼珠拋光(使用各种拋光液如:肥皂水,稀的碳酸鈉和氨等的水溶液)后,其表面可以得到很好的修飾。滾筒旋轉时,里面的鋼珠和制件混在一起,制件的表面就会被碾平。

要想得到很好的效果,必須使滾筒滿負荷,并使零件在任何情況下,四周都有鋼珠。鋼珠体积应比零件体积多半倍到一倍。

滾筒的負荷量平均为其容积的五分之四,而鋼珠与制件体积的比例不小于 $1.5:1$ (最好是 $2:1$)。

鋼珠的大小根據制件的形狀和形面來決定。所選擇之鋼珠的大小，要保證制件表面的各個部分都能被處理。一般採用直徑3~8公厘的鋼珠，也可以把幾種大小不同的鋼珠同時放在筒內使用。

使用鋼珠拋光前，應先把制件上的氧化皮和銹清除干淨。鋼珠處理時間，可根據制件狀況、滾筒大小及旋轉速度來決定，約為3~8小時。

氧化處理時常常採用刷光，就是用圓的金屬絲刷處理制件表面的過程。刷子很快地旋轉時，金屬絲的尖端從表面上刷掉很小的金屬屑。所留下的呈斑點狀的小抓傷使表面成為無光澤。即使氧化處理後，該無光表面仍保持不變。

如果氧化處理並不要求獲得裝飾性的外表，那麼零件表面可採用噴砂或噴丸處理來清理。噴砂或噴丸處理，在很多情況下，是一種極有效的方法。它的實質在於：用一股干的石英砂或鋼丸，將金屬表面上的氧化物噴打干淨。

砂和鋼丸是在壓力(2~5氣壓左右)作用下，從壓縮空氣機噴嘴里沖出，所形成的砂(鋼丸)流噴落在被處理的制件上，打掉表面上的氧化物，將表面清理得很干淨，使之成為粗糙、無光。噴過砂之表面上的氧化物膜呈暗灰色，塗了油以後，就變成黑色。

噴砂處理裝置包括：空氣清淨器(分離壓縮空氣中的油和水份)，噴砂機和零件清理室(櫃)。要得到壓縮空氣，可裝上空氣壓縮機，壓縮機以2~6氣壓的壓力把空氣和砂壓入噴砂機內。

噴砂機有間斷噴砂的單室式和連續噴砂的雙室式兩種。砂子可用下列任何一種方法輸給噴嘴。