

銅及銅合金的氧化 工 艺 經 驗

王佑民編著



机械工业出版社

內 容 提 要

本书着重介绍黄铜和纯铜的黑色氧化工艺过程中的一般问题。开头先从氧化的目的与要求及氧化前的准备工作谈起；进一步的谈到氧化处理工作中常用的几种方法，氧化中所发生的问题和补救办法；最后谈到质量检查和安全技术操作方面的一些实际问题。

本书可作氧化工段工长和从事氧化实际操作工人同志们的参考。

編著者：王佑民

NO. 2995

1960年6月第一版 1960年6月第一版第一次印刷

787×1092 $1/32$ 字数 9 千字 印张 $7/16$ 0,001—5,240 册

机械工业出版社(北京阜成门外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

北京市书刊出版业营业
许可证出字第 008 号

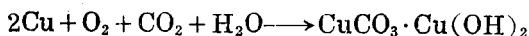
统一书号 T15033·2169

定 价 (9-3) 0.07 元

一 氧化的目的

黃銅或純銅在一定的条件下，經過不同的操作过程及不同的溶液——其中主要是氧化过程，使金屬表面生成均匀、完整、一致及稳定的氧化膜。这种氧化膜能隔絕空气中的氧、碳酸气（二氧化碳）、水分和其他促使腐蝕作用的物质，不与金屬直接接触。也可說：經過氧化后的制件在空气中就不容易再发生大气腐蝕——产生銅綠。

黃銅在空气中遇水分、氧及二氧化碳后，产生銅綠，其反应式如下：



氧化后生成之氧化膜具有均匀而又光彩的色澤——深藍黑色，就更增加了制件的美觀。

黃銅的氧化处理，广泛应用在精密的仪器上，和各种不同的測繪仪及照像机等的制件上。这些制件利用处理造成的氧化膜有許多优点：能防止制件在空气中腐蝕，还可作油漆的底基。能阻遮制件与光学玻璃之間的反光。氧化膜的厚度較薄，不致影响制件装配时的精确度。

各种溶液的配法和技术操作方法，将得到不同特性的氧化膜，特別在顏色上有显著的区别。

二 氧化前的准备工作

为了获得质量良好的氧化膜，首先是應該保証制件良好的表面清理工作。彻底清除金屬表面的油漬、黑皮和銅綠，这是形成

质量良好的氧化膜较为重要的一环。

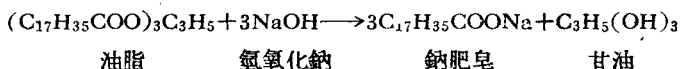
氧化前准备工作主要是除油、酸洗等工序，在整个的氧化过程对于质量有着重大的影响，所以我们在各项操作中都要仔细，不可马虎一点。

1 有机溶剂除油 有机溶剂除油的作用是利用有机溶剂把制件上非皂化油脂的污物除掉。如在机械加工后带来的润滑油、凡士林、煤油等。溶剂一般有三氯乙烯、四氯化碳或汽油等。

一般的操作方法是将准备除油的制件装在铁丝作的框篮中，然后浸入有机溶剂；也可拿毛刷子在清洗槽中洗刷。使用的溶剂，必须是很清洁的，盛装于洗涤槽中。使用一段时期后，往往在溶液面上浮着一层杂质，这时就需要过滤，以保持溶液的清洁。

2 化学除油 化学除油一般是指用热碱溶液的除油方法。碱性溶液的化学除油目的是除去可皂化的油脂，它包括有植物油、动物油等。其原理就是使可皂化油脂受热碱溶液作用而皂化，使其变为可溶解于水中的肥皂。除油溶液中除氢氧化钠外，通常加入硅酸钠(Na_2SiO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、磷酸钠(Na_3PO_4)和肥皂等乳化剂，在加热的影响下，促使尚未皂化的油脂受到乳化作用，易于离开制件表面。

动物油与植物油遇碱后所发生的反应式如下：



所产生的皂化物，极易用水冲掉。把制件拿出溶液后仔细冲洗，结果能得到清洁的金属表面。

碱溶液除油，最好是在有一定温度的槽内进行。因为这样可促使油脂的皂化。但温度也不能太高，如果太高，使黄铜表面变成暗黑色。

非皂化性的矿物油脂，受乳化剂的作用可形成乳化体。这样油脂的分子容易脱离金属表面，形成小粒子均匀的浮在溶液中间。

一般铜及铜合金化学除油所常采用的去油溶液如下：

碳酸钠(Na_2CO_3)	50克
硅酸钠(Na_2SiO_3)	2~5克
磷酸钠(Na_3PO_4)	50克
水	1000毫升
温度	80~90℃
时间	10~20分钟

除油后金属表面可被水全部浸湿，除油情况才算良好。如果金属表面有滚动的水滴，那就证明油渍未尽，必须重新进行。

除油后须用热水冲洗干净，否则在制件上带有尚未除尽的碱与硅酸钠，则不易酸洗掉，而且在酸内会生成不易洗掉的硅酸盐。所以要先用热水冲洗，然后再用冷水清洗。

3 电解除油 电解除油，可用于形状规则不太复杂又无细小狭洞的一般制件，来清除残余的油脂。但它不适用在小型制件及带有丝扣及有小滚花的制件上。它的特点是：可保证最好的表面清理。

电解除油原理，是利用电解作用除去油脂，制件挂在除油槽的阴极上，阳极是用不锈钢板或镀镍铁板。当电流通过电解液时，氢气在阴极处放电，机械地促使污油的微粒进入溶液，另一方面由于氢气逸出搅拌了电解液，加速了除油过程，也部分地发生油污被氢乳化的作用。由于上述作用的结果，在阴极处将积蓄着可以使油乳化的碱，因而能够很快的把油脂除掉。

在采用电解除油以前，必须先把带有多油脂的制件放在有机溶剂中除油，然后用电解除油法清除残余的油脂。铜及铜合金电

解除油的溶液的成分和工作规范如下:

氢氧化钠(NaOH)	10~15 克/升
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	35~40 克/升
磷酸钠(Na ₃ PO ₄)	25 克/升
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	8 克/升
温度	50~70°C
时间	3~5 分钟
电流	2~6安/分米 ²

电解除油中应注意的事项:

1) 除油前先检查设备电路, 正确连接, 阴阳极分清楚; 清除溶液表面的浮油和杂质。

2) 铜及铜合金制件不容许在阳极上进行除油, 因阳极上会产生出氧气来, 使制件氧化成黑色。此层氧化膜比较结实, 容易给下道酸洗带来困难。

3) 在挂具上挂制件时, 不要太多和太挤, 以免削弱去油效率。

除油槽应以钢板做成, 在钢板夹层之间可用木质作衬套, 槽底四角置以支撑柱, 底部绝缘, 垫上橡胶, 放在水门汀或耐碱酸之瓷板地面上。槽身尺寸可根据工作量决定。

4 除油后在氰化钾或氰化钠溶液中浸蚀:

氰化钾(KCN) 或	
氰化钠(NaCN)	100~120克
水	1000 毫升
温度	室温
时间	2~5 分钟

浸过后, 在硫酸亚铁与氢氧化钙的混合液中中和, 立即再用冷水冲洗。

浸氰化物是为了除去制件表面除油后的氧化物；能使制件保持均匀一致的光泽。黄铜制件浸过氰化盐用冷水冲洗后，如果发现在空气中放置过长，保护不良，产生铜点黑皮或者很难除去的氧化物，那么就必须在硫黄与氢氧化钠配制的混合液中进行处理。然后，用冷水冲洗，应反复处理，才能除掉。

它的配制方法：先把硫黄在水内加热，然后再加入氢氧化钠继续加热至沸点，等硫黄与氢氧化钠全部溶解变为红色，就可使用。

配制该溶液的成分如下：

硫黄	64 克/升
氢氧化钠	100克/升

5 酸蚀 酸洗的目的也是除去金属制件表面上的氧化物，同时要使基体金属的结构暴露出来，使它有均匀一致的金属表面，以便在以后进行氧化处理时保证获得颜色一致的氧化膜。金属在酸液腐蚀槽取出后，须用冷水彻底冲洗干净。

黄铜酸洗的方法很多，这里介绍较为常用的重铬酸钾和铬酸酸洗法：

重铬酸钾酸洗液配制成分如下：

第一槽：重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	70 克/升
硫酸(H_2SO_4)	40 克/升
温度	室温
时间	10~20 秒
第二槽：稀硫酸	50 克/升
温度	室温
时间	15~30 秒

铬酸液配制成分如下：

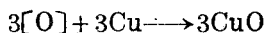
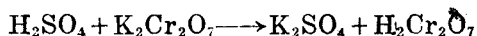
第一槽：铬酐(CrO_3)	100~200克/升
-------------------	------------

硫酸(H_2SO_4)	70 克/升
時間	10~25 秒
溫度	室溫
第二槽: 稀硫酸	60 克/升
時間	15~30 秒
溫度	室溫

在使用过程中, 重鉻酸鉀或鉻酸溶液变成綠寶石色, 或黑綠色, 說明溶液已沒有氧化力, 像这样的溶液就不应再用下去, 須从新更換新溶液。

稀硫酸溶液应經常保持无色, 若发现溶液內呈現黑藍色时, 就必須倒掉旧的, 配上新的再使用。

重鉻酸鉀和鉻酐是极强的氧化剂, 所以能把銅氧化, 在制件表面产生一层极薄的膜, 这层膜非常稳定, 它被称做鈍化膜。变化的反应如下:



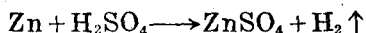
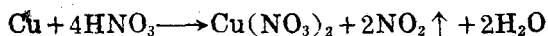
这层鈍化膜可以保护制件表面不再受外界腐蝕。但是在氧化以前一定要将这层膜去掉, 所以不能忽視进行第二槽浸酸的工作。假如不进行第二槽浸酸处理, 这层鈍化膜还存在于制件表面上, 这在氧化过程中, 是根本不起作用的。

第二种酸洗方法, 是用硝酸和硫酸的混酸溶液进行酸洗。混酸溶液的配制成分如下:

硫酸	200 克
硝酸	300 克
時間	2~5 秒
溫度	室溫

混酸成分主要应根据酸洗合金含銅量決定之。上述配方，适合于含銅量在59~80%左右的銅合金。操作时应适当掌握時間与酸洗次数，但最多不得超过两次。过多則会影响黃銅或銅制件的尺寸，或甚至报废。在反应过程中放出的气体特別大，又比較难以掌握。一般在此溶液內酸洗操作速度要快，并且不用冲洗而用清洗。必要时槽內可加入氨水或氫氧化鈉之类的碱进行中和，目的是使酸很快的中和，不致使金屬过度腐蝕。

在酸內；硝酸溶解銅，硫酸溶解鋅。它們的反应如下：



酸洗过程中，假如控制不好，稀釋硫酸对鋅的溶解很强，相反，稀釋硝酸对銅溶解不大，所以制件表面将难保証均匀一致，并且光澤也不好。这样在氧化处理时結果也不好。所以酸洗后的制件，必須經過热水和冷水的仔細清洗。

配酸溶液时，应先把量好的硝酸倒在玻璃缸中，再慢慢加进量好的硫酸，用玻璃棒循环攪拌，等硝酸和硫酸混合均匀后使用。

配新酸时，应加一些用过的旧酸；假如沒有旧酸，拿几块不能使用的廢銅片放在新酸溶液中，让它溶解以后再使用。經過这样处理后的酸液，酸洗比較好掌握，酸洗出的制件表面也特別均匀一致。

如果酸洗中发现制件絲扣上发紅或帶紅色斑点，应重新繼續进行酸洗。假如不能解决这問題，应立即除掉下面一部分沉渣，按配酸比例加进所需之酸量。酸洗的动作要敏捷，不能在空气中停留時間过久或在酸液中酸洗時間过长，这样都能影响质量。

三 氧化处理

銅及銅合金的氧化方法,是根据它們含銅量的多少而决定的。一般含銅量在 59~70% 左右的銅鋅合金可采用銅氨溶液进行氧化;含銅量在更大范围(45~80% 左右或純銅),則可在过硫酸盐中进行氧化;此外还有适应于任何銅合金(如:白青銅,青銅,磷青銅和硅黃銅等合金)的阳极氧化,不管怎样处理,它們反应的最終目的都是促使金屬表面生成由黑色氧化銅(CuO)所組成的氧化膜。

今将現在工业上使用的氨性氧化和过硫酸盐的氧化方法分述于下:

銅氨氧化法 銅氨氧化溶液的配制方法及工作条件如下:

碱性碳酸銅 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, 120~180克;

氨氧化銨(NH_4OH), 氨含量25%, 比重 0.9~0.92, 1000~2000毫升。

配制时,先加少量水倒入称好的碱性碳酸銅中,然后慢慢倒进氨氧化銨,同时用棒子不断攪拌,等碱性碳酸銅全部溶完后,再盖上盖子放置至少一小时,即轉入氧化槽中使用。

氧化溶液应用大槽子配制,这样会使溶液稳定些。槽子小,氨揮发得快,溶液成分不稳定。

在籃中放置制件时,放得不必过于紧密或过多,不要使制件重叠。

氧化过程中,須要經常使制件接触空气,因空气中有氧,可以帮助黃銅的氧化,同时在接触空气时可把一部分氧带进溶液中来促进制件氧化的过程。所以剛把黃銅制件放入溶液时最初几分钟,要让它很好的接触空气,最好慢慢搖动。但用力不得过猛,免使制件碰撞发生花紋。

氧化中，鉍含量多时，則使銅离子的濃度含量减少，生成氧化膜的时间就要增长，产生的氧化膜呈結实灰綠色，顏色也变得很暗。所以我們应針对实际情况向溶液中加入足够的碱性碳酸銅給予补充。溶液中若有适量的銅离子和鉍水时，生成的氧化膜为深黑色而发亮光，氧化的时间也会减短。

氧化后剛拿出的制件，若发现在絲扣上或边角上脫膜或有氧化不上的現象，前者主要是因为鉍水含量减少，有时也和氧化时接触空气的过少有关；后者主要是銅离子含量低的緣故，但氧化的时间短，亦会产生此种現象。因此可視情况的不同，在溶液內加进适当的鉍水或碱性碳酸銅来消除这一缺陷。

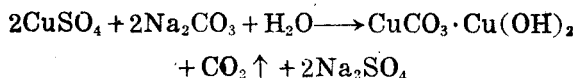
氧化过程中，溫度的高低也关系到质量的好坏。溫度低，氧化膜生成慢，时间要得长，因而氧化膜就不好。溫度过高，溶液中的氨揮发过快，溶液变化大。实际經驗証明：氧化最好在18~25℃左右的範圍內进行。

氧化溶液使用过程中应根据情况补加新溶液。溶液若很难調整好，那么必要时进行化学分析。然后根据分析結果，加进新溶液予以补充。在溶液中的銅离子不能低于70~90克/升；氨(NH₃)含量不能低于230~340克/升。使用过久溶液下面发生沉淀时，应滤除沉淀。

氧化好的制件，用冷水仔細清洗，然后再用热水燙干，擦好后送进烘箱烘干。

上述配方所用的碱性碳酸銅可以自制。方法是：将硫酸銅5公斤溶解在热水中，等全部溶解完毕，稀釋到12~15升，繼續加热，使溫度保持在35~45℃之間。再称取2 $\frac{1}{2}$ 公斤碳酸鈉溶解于热水中（加水24~30升），溫度应加热至35~45℃。然后把碳酸鈉的溶液慢慢倒入硫酸銅溶液中去，用棒子攪拌。加完后放于

40~50℃左右的水浴中保溫，直至碱性碳酸銅變綠。硫酸銅与碳酸鈉生成碱性碳酸銅的反应如下：



碱性碳酸銅沉淀好后，可用細白布过滤，并用溫水洗滌3~6次。

檢查自制碱性碳酸銅质量的优劣，应注意下列几点：

1) 碱性碳酸銅以綠色或淺綠色，质地疏松者为质量好，天藍色、淡黃色或綠色但质地坚实的，质量不好。

2) 保溫溫度太低，碱性碳酸銅成天藍色；溫度过高，生成細小的沉淀，有时部分会变成黑色氧化銅。

过硫酸盐氧化法 这方法用于銅含量在45~80%左右的銅合金（即錫青銅、磷青銅、硅黃銅等）为最好，但純銅制件結果亦頗良好。

过硫酸盐的氧化溶液配方及工作条件有下列一些：

第一种：

过硫酸鉀($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	10~25 克
氫氧化鈉(NaOH)	70~95 克
水	1000 毫升
溫度	70~85℃
時間	15~25 分钟

第二种：

过硫酸銨[(NH_4) $_2\text{S}_2\text{O}_8$]	8~15 克
氫氧化鈉(NaOH)	50 克
水	1000 毫升
溫度	70~85℃
時間	15~20 分钟

在配制溶液时，先把称好的氫氧化鈉溶于二分之一需要的水

內。等完全溶解后，把所需之水全部加进。加热至 70°C ，把称好的过硫酸盐分为三份，加进一份到溶液中搅拌。然后把制件放入溶液继续加热，每隔4~5分钟加入一份。加时要把盛装制件的篮子提出（提出篮子，把制件露在空气中，对氧化膜的生成没有坏影响）。因为过硫酸盐的粉末落在制件表面，会使氧化膜变化，结果得不到良好的氧化膜。过硫酸盐放进后，把篮子轻轻转动和搖摆，使过硫酸盐均匀的扩散在溶液中。加完后溶液继续加热，最后几分钟温度不能低于 70°C 。

氢氧化钠对氧化膜在生成中的影响：把制件放入氧化溶液后，制件表面应先由紅变藍，慢慢使藍色消失。藍色若继续不褪，氧化进行的結果，則得不到黑色的氧化膜，而得到的是天藍微帶紅色，这种現象在氧化中是我們所不希望的。应斟酌实际情况，向溶液內加入适量的氢氧化钠使藍色消失。当过硫酸盐含量低，而碱的濃度高时，金屬有可能呈現均匀的土黃色，应向溶液中加入过硫酸盐，制件很快变为紫藍色，氧化继续再进行五分钟后，制件全部变黑。氢氧化钠过濃，氧化的時間要得长，銅或合金产生过度腐蝕，形成的氧化膜为灰黑色，质地疏松，这也是不好的。所以氢氧化钠的含量还必须控制在一定的範圍內才行。

过硫酸盐对氧化膜的影响：过硫酸盐少时，氧化变得迟緩，因为氧化剂不足，亦会使制件变紅。

在氧化中，温度过低时則氧化時間加长，其膜层外觀顏色和机械强度都会变坏。温度过高，使氧化剂——过硫酸盐分解得快。所以温度还必须掌握在一定的範圍內。

氧化前先把清洗好的制件用热水冲洗后放入氧化溶液中，这是为了使溶液温度不致发生大的变化。

氧化好拿出的制件亦須在热水中清洗，清除制件上的碱液及

其它过硫酸盐等物质。

氧化液配好后，根据生产量的大小调整溶液。但每氧化一次后，都必须加入新的过硫酸盐，才能进行使用。必要时对溶液进行分析，根据分析结果，给予补足。

四 氧化膜质量的检查

外表检查：看制件表面各部分是否发红，氧化膜是否均匀一致，制件表面有无斑点，边角上有没有脱膜的现象，有无未冲洗干净的碳酸铜及硫酸盐的沉淀。

氧化过程中发生的及检查中不合格的制件，应根据情节的轻重分类处理。一般制件边缘上或平面上如有氧化不上时，可用细的耐水砂纸进行打磨。用潮湿的脱脂棉花擦掉上面的灰尘及其氧化产物，用冷水冲洗后，即可进行再一次的氧化。另外一种情况是因制件表面全部呈显红色，可用硝酸（稀的）溶液进行腐蚀，去掉氧化膜（腐蚀时速度要快，以免使制件遭受过度腐蚀）。

另一办法是浸在氰化钾或氰化钠溶液内（含有10~20%的KCN或NaCN溶液中除去氧化膜）。

过硫酸盐氧化中不合格的氧化膜，可在5%的盐酸或硫酸中除去。

当用此溶液处理后，制件表面上还不清洁，可用刷洗机进行刷洗，这样可以得到最清洁的金属表面。经过此种处理后，应根据制件的修理次数及金属表面的光洁度分别在混酸内进行酸洗，酸洗完毕，即再一次的进行氧化。

五 氧化中的安全问题

在生产过程中必须作到使整个工序都能够很顺利的进行，那

么就必须保证无任何事故的发生，作好安全工作。

1. 使用氰化物时的安全问题：

氰化物是一种极毒的物品，且易被酸、空气、水等分解，放出极毒的气体——氢氰酸。当中毒时感到头痛、昏眩、咽喉紧缩，同时呼吸由快变慢，严重的则口吐白沫，昏迷而死。所以我们在工作中须特别小心，穿上工作服，并戴上专用的防护用具。工作完毕后，衣服、手套等不得拿出工作地点或带至食堂、宿舍及其他公众场合。必须在车间用5%硫酸亚铁溶液消毒后，才准送到洗衣室去。

2. 在酸、碱、某些盐的操作过程中同样对人体是有危害。当我们稍不注意时，便会受到酸、碱、盐对皮肤的刺激和烧伤，所以我们在整个的生产操作过程中是不能忽视技术安全的。要善于使用我们的技安设施和防护用具，才能确保生产的顺利进行（关于酸、碱、盐的安全操作请参照机械工业出版社出版的苏联Г. И. 杜比陈Г. С. 谢依科著“电镀车间的安全技术及工业卫生”一书，1956年2月版）。