

前言	2
第一章 黑色金屬的氧化	3
1. 基本知識	3
2. 氧化膜的 formed 和其性能	4
3. 碱性化学氧化	6
4. 无碱化学氧化	11
5. 电化学氧化	14
第二章 鋁和鋁合金的氧化	15
6. 基本知識	15
7. 鋁上氧化膜的 formed 及其性能	17
8. 化学氧化	19
9. 硫酸溶液电化学氧化法	21
10. 鉻酸溶液电化学氧化法	30
11. 草酸溶液电化学氧化法	32
12. 氧化膜质量的檢驗	33
13. 經氧化处理过的鋁件的精飾	36
第三章 鎂、銅、鋅、銀及其合金的氧化	44
14. 鎂及鎂合金的氧化	44
15. 銅及銅合金的氧化	50
16. 鋅和鋅的氧化	55
17. 銀的氧化	58
第四章 黑色金屬、有色金屬和輕金屬的磷化	60
18. 基本知識	60
19. 黑色金屬的化学磷化	62
20. 电化学磷化	71
21. 有色金屬及輕金屬	73
22. 磷化膜质量的檢驗	74

前 言

所有的金屬，在空气中均会复盖上一层氧化膜，但这种氧化膜的厚度非常薄，因而不可能有效地防护金屬遭受腐蝕破坏。

用人工方法能制取較厚的氧化膜和盐膜，因而它們变成了防护金屬遭受腐蝕的一項防腐方法。获取氧化膜和盐膜的方法（氧化和磷化）在工业中获得了广泛地采用。

所获取氧化膜和盐膜的外观和性能，根据所加工金屬的成分、化学和电化学加工条件的不同而变化。因此氧化和磷化除用作防腐之外，尚用来作为制品的精飾和某些特殊目的之用。通过最近八年在这方面所进行的工作，不但使氧化和磷化过程获得了更广泛地采用，同时也提高了这两項过程的經濟性。

作 者

第一章 黑色金屬的氧化

1 基本知識

黑色金屬上的人工氧化膜，可用热加工、~~化学加工~~和电~~化学~~加工等不同处理方式制取。热加工处理方式：將鋼在空气、水蒸气或融熔的硝酸鉀中加热，此时在金屬上便将形成一层氧化膜。由于氧化介质成分和氧化溫度的不同，所获得的氧化膜顏色也各异。用此种方式所获得的氧化膜厚度，約为1微米。空气-热加工处理方法，目前广泛地用来在电工設備零件（如变压器硅鋼片）上制取薄层絕緣氧化膜。

· 化学氧化法获得了最广泛地采用。化学氧化主要用来精飾光学仪器零件、工具和日用品。用此种方法所获得的氧化膜厚度，达1.5微米；在某些情况下，可达3微米。此种氧化膜的彈性虽高，但强度很低，因而在摩擦条件下工作的零件，不宜采用。由于鋼上氧化膜厚度太薄，且又多孔之故，因而鋼上的氧化膜不能有效地防护金屬遭受腐蝕。但当将氧化膜用潤滑油处理或塗漆之后，其防护性能將有所提高。因此氧化膜主要用来作为在腐蝕情况輕微条件下工作的零件的防护层。

化学氧化法包括碱性化学氧化和酸性化学氧化。前者是將鋼件置入加热的、其內含有氧化剂的濃苛性鈉溶液中，进行处理。所获得的氧化膜厚度为0.8~1.5微米。后者所采用的工作溶液中含有磷酸和氧化剂。用此种溶液所获得的膜，不是純氧化膜。因为膜的成分除氧化鉄外，尚含有磷酸盐（磷酸鈣或磷酸鋇）。用此种方

法所获得的氧化膜厚度达3微米。

无碱化学氧化与碱性化学氧化相比，无碱化学氧化具有某些优点：如制品处理时间减少 $1/2 \sim 1/3$ ；膜的机械强度和抗腐蚀性能较高。氧化-磷化膜尚可用来作为油漆的底漆。

电化学氧化是将制件作为阳极，置放在苛性钠溶液进行处理的一种方法。电化学氧化过程时的温度较低，因此与碱性化学氧化法相比时，采用电化学氧化法化学药品消耗较少。但为了进行这一过程，却必须具备有直流电源和零件在槽内进行氧化所需的专门挂具。因为进行电化学氧化时，不可能再像碱性化学氧化那样，采用筐架和网篮来进行。除此之外，电化学氧化电解液的分散能力较低，因而较难氧化形状复杂或具有内腔的零件。由于上述原因，电化学氧化法与化学氧化法比较时，电化学氧化法采用地较少。但用两种氧化法所获得的氧化膜质量，差不多完全一致。

2 氧化膜的形成和其性能

碱性溶液化学氧化是铜件各种氧化方法之中，研究的最全面的一种方法。铁与加热的浓碱作用时，开始溶解，而形成亚铁化物。往溶液中添加氧化剂，能使氧化过程的进行情况得以改变，而在金属上生成一层氧化膜。这一层氧化膜主要由磁性氧化铁组成。氧化膜形成的初期，首先在金属上生成结晶核，结晶核逐渐地增长，而形成一层连续成片的氧化膜。当氧化膜将金属完全复盖住之后，便使电解液对金属的作用隔绝，铁的溶解速度和氧化膜生成速度随之降低。氧化过程中前半个小时所生成的氧化膜厚度达1.02微米；下半个小时，膜厚增长0.47微米；再经半小时，膜厚仅增0.18微米。氧化膜生长的速度和氧化膜的厚度，取决于结晶核形成速度和单个结晶生长速度的比。当结晶核形成的速度很快时，

金屬表面上結晶核的数量迅速地增多,而后各結晶相互結合起来,而形成一层連續的薄膜;若結晶核形成的速度較慢时,則等到各結晶核达到相互結合之时,每一結晶核的高度已經增大,因而在此种情况下所形成的

氧化膜,厚于在前一种情况下所形成的氧化膜(图1)。

氧化膜形成的过程,以氧化溶液的成分和氧化工作规范进行控制。当氧化剂含量高时,氧化和結晶核形成的速度随之增大。

当氧化溶液内氧化剂含量較低时,氧化过程减慢,并形

成較厚的氧化膜。提高苛性鈉的濃度,也能使氧化膜增厚。但当氧化膜过厚时,則氧化膜将呈疏松状,而其防护性能也将随之降低。

鋼件在氧化溶液中的溶解速度,取决于鋼的化学成分和金相显微組織。高碳鋼的氧化速度高于低碳鋼的氧化速度。因此氧化低碳鋼制件时,宜采用苛性鈉含量較高的氧化溶液。

鋼的化学成分,对氧化膜的颜色也起一定的影响:如低碳鋼制件上的氧化膜呈黑色;而高碳鋼制件上的氧化膜,則呈带灰色色调的黑色。

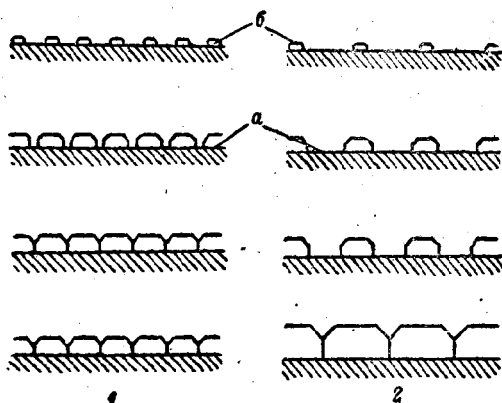


图1 金屬上氧化膜生长示意图:

- 1—結晶核形成的速度較快时——形成一层連續的薄膜;
2—結晶核形成的速度較慢时——形成一层較厚的氧化膜;
a—金屬表面; b—結晶核。

电化学氧化时，对金属溶解速度和氧化膜形成速度影响最大的是氧化电解规范。提高阳极电流密度，铁的溶解和结晶核的形成将随之加快；当采用较低的电流密度时，则将获得较厚的氧化膜。

用无碱溶液化学氧化法所获得的被复膜，如前所述，除含有氧化铁之外，尚含有磷酸盐。用此种溶液处理铜制件，是氧化和磷化两过程相结合的一种形式。未淬火碳素钢制件上的氧化-磷化膜呈黑色；淬火钢制件上的氧化-磷化膜呈带蓝色色调的黑色。

3 碱性化学氧化

用来进行碱性化学氧化的溶液含有苛性钠和氧化剂：硝酸钠或硝酸钾，亚硝酸钠，有时含二氧化锰；碱性金属铬酸盐；硅酸钠附加剂；氯化钠附加剂和重金属盐类附加剂。加入各种不同氧化剂和附加剂的目的在于：提高氧化膜的防护能力和稍加改变氧化膜的颜色。但仅依靠这一方式，尚不能使氧化膜的防护能力获得显著地改进。

含苛性钠和以碱性金属硝酸盐或亚硝酸盐（即硝酸盐或亚硝酸盐）作氧化剂的氧化溶液，获得了最广泛地采用。溶液内含碱性金属硝酸盐时，能获得稍呈乌光的黑色氧化膜；溶液内含有亚硝酸盐时，能获得呈光泽的微兰色氧化膜。乌光氧化膜的抗腐蚀能力高于光泽氧化膜。

增高氧化溶液内苛性钠的浓度，能使金属上氧化膜的厚度随之增厚。但当增高氧化溶液内苛性钠的含量时，氧化膜的表面上将复盖上一层影响氧化膜质量的呈疏松状的红褐色的氢氧化铁。

为了获得较厚的氧化膜，应依次在两种溶液中进行氧化。

第一种溶液内苛性钠的含量低于第二种溶液内苛性钠的含量。在第一种氧化溶液中，主要是形成一层使金属钝化的（即减

慢金屬的溶解)薄膜;而在第二種氧化溶液內,主要是使氧化膜生長,一般膜厚可達1.2~1.5微米。採用兩次氧化法時,氧化膜表面上不會再有氫氧化鐵掛霜現象出現。

氧化一般均在高溫條件下,通常均在氧化溶液的沸點條件下進行。氧化溶液的沸點,主要取決於氧化溶液內苛性鈉的含量。

表1內列有目前工業部門所採用的一些氧化溶液的成份。

採用表1中所示1號溶液進行氧化時,可獲得光澤氧化膜;採用2號溶液時,則獲得烏光氧化膜。依次在兩個氧化槽內進行氧化時,能獲得抗腐蝕性能較高的氧化膜。當採用3號溶液時,在第一次氧化槽內氧化完畢往第二次氧化槽內移置時,零件可不必用水進行中間清洗;但當採用4號溶液時,則在往第二次氧化槽內移置零件時,事先應用水將零件加以沖洗。採用3號溶液進行氧化時,獲得光澤氧化膜;而當採用4號溶液進行氧化時,則獲得烏光氧化膜。5號溶液由於含硝酸鹽和亞硝酸鹽較少,因而是一種較經濟的氧化溶液,用此種溶液進行氧化時,零件上基本不會再有紅褐色掛霜呈現。

為了防止氧化時零件上形成紅色氫氧化鐵掛霜,可往氧化溶液內添加少量的黃血鹽或其他附加劑。配制氧化溶液時,首先將鹼和鹽置入槽內,加水並將其加熱至工作溫度。若苛性鈉呈大塊狀時,則用鐵絲筐將其置放槽內。氧化溶液也可用40~50%的苛性鈉溶液進行配制。當用苛性鈉溶液配制氧化溶液時,基本上不須再加添水。

氧化規範取決於氧化溶液的成份和待氧化金屬的化學成份。氧化通常均在氧化溶液沸點的條件下進行。隨著氧化溶液中苛性鈉濃度的增高,氧化溶液的沸點也隨之升高。

含碳量高於0.7%的鋼制件進行氧化時的下槽溫度為135°~

表 1 銅件碱性化学氧化各种溶液的成份和规范

溶液编号	溶 液 成 份	氧 化 規 范	
		溶 液 温 度 (C)	氧 化 时 間 (分)
1	苛性鈉 700~800克 硝酸鈉 200~250克 亚硝酸鈉 50~70克 水 1升	下槽温度 138~140 出槽温度 142~146	20~120
2	苛性鈉 1000~1100克 硝酸鈉 130~140克 水 1升	下槽温度 145~150 出槽温度 160~165	60~90
3	一次氧化槽 苛性鈉 800~900克 硝酸鉀 25~50克 水 1升	140~145	5~10
	二次氧化槽 苛性鈉 1000~1100克 硝酸鉀 50~100克 水 1升	150~155	30~45
4	一次氧化槽 苛性鈉 800~900克 硝酸鉀 25~50克 水 1升	140~145	5~10
	二次氧化槽 苛性鈉 1300~1400克 硝酸鉀 50~100克 水 1升	163~165	20~30
5	苛性鈉 650~700克 亚硝酸鈉 16~18克 硝酸鈉 30~35克 氯化鈉 18~20克 水 1升	136~138	40~60

137°C；淬火鋼和合金鋼制件进行氧化时的下槽温度为 140°~145°C。氧化结束时，由于水份蒸发的原故，槽温升高4°~7°C。

氧化期間应定期地将零件从槽內取出，用水加以清洗，清洗后再置入槽內繼續氧化。氧化的時間，取决于对氧化膜的要求。小型零件堆放在筐籃內进行氧化，但氧化过程中应經常地加以抖动。

裝飾性氧化持續的時間为30~40分钟；为了获得抗腐蝕性能較高的氧化膜时，氧化的時間須延长到1.5~2小时。

以往氧化溶液內添加水份、苛性鈉和氧化剂的方法，来校正氧化溶液。可根据氧化溶液温度改变的情况和氧化膜的外觀，来判断氧化溶液是否須进行校正。氧化溶液沸点升高，說明須往溶液內加水；氧化溶液沸点降低，說明須往溶液內加添苛性鈉。

往氧化溶液內加水时，应在攪拌溶液的条件下小心謹慎地以細流方式慢慢地將水加入，以防溶液飞溅。当零件氧化膜的外觀变坏时，則說明应往溶液內添加氧化剂。

氧化槽工作时，其內逐漸积聚一些鉄盐沉淀物。这些鉄盐沉淀物应每天用帶孔的鉄勺将其从槽內掏出去。

改变氧化溶液的成分，將使氧化的质量变坏，而获得光亮的、非均匀的氧化膜或氧化膜上呈現紅褐色的挂霜。

表2列有氧化时經常遇到的一些缺陷，缺陷的原因及排除方法。

进行氧化的零件，其上的油垢和銹蝕应清除掉。一般均采用黑色金屬进行化学准备所采用的溶液，来进行氧化零件的除油和侵蝕。

零件表面上具有一层薄氧化膜时，对氧化起一定的影响作用。如用鉻酸溶液或重鉻酸鉀溶液鈍化过的試样或在 220°~225°C 条件下在空气中加热的試样进行氧化时，表面上就不会再呈現出紅褐色的氫氧化鉄挂霜。

氧化时采用装备有电加热和抽風裝置的鉄槽。零件装在鋼制挂具或金屬絲網籃内进行氧化。溶液的溫度用置放在槽内外边套有鉄套的溫度計进行檢查。氧化槽槽体应絕热并接地。

氧化完毕后，首先用非流动水将零件加以清洗；然后再用流动水进行清洗。第一次清洗用的非流动水，用来补加工作期間氧化槽內缺少的水份。

表 2 碱性化学氧化的一些缺陷及其排除的方法

缺陷特征	缺陷原因	缺陷排除方法
不生成氧化膜	1. 氧化溶液中水份过多 2. 氧化溶液中各成份的含量过高	1. 以蒸发溶液方法将溶液沸点提高 2. 将溶液稀釋到沸点达 140°C
零件在保管期間出現白色挂霜	氧化后零件清洗得不徹底	以用鉻酸水溶液仔細清洗法，将零件上的挂霜去除
氧化膜色泽发亮或色泽不均	1. 氧化時間不足 2. 苛性鈉含量低	1. 加长氧化時間 2. 以加添苛性鈉方法，将溶液沸点提高
氧化后，零件上呈紅褐色挂霜	1. 氧化溶液中苛性鈉含量过高 2. 氧化槽內含氫氧化鉄过多	1. 以用水稀釋溶液方法，将溶液沸点降低 2. 将氧化槽內的氫氧化鉄去除
零件上呈黃綠色挂霜	溶液溫度过高	降低氧化溶液的溫度，并将氧化完毕的零件徹底加以清洗

氧化后零件的清洗，应进行得彻底，否則，殘存在金屬上的盐类将促使零件产生銹蝕。为了檢查清洗的质量如何，应将 2~3 滴酚酞酒精溶液滴在零件表面上，若其上有殘留下的碱性溶液时，則将变成玫瑰紅顏色。为了将零件上的碱性溶液彻底清洗掉，宜采用弱鉻酸溶液进行清洗。

氧化后将零件用潤滑油加以处理、塗干燥油或清漆，均能使氧

化零件的抗腐蝕性能得以提高。用潤滑油處理之前，用水清洗干净的零件，應置放在溫度為 $80^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的2~3%的洗衣用肥皂溶液中持續3~5分鐘。用肥皂液處理之後，氧化零件的表面便很容易被油潤濕，而不易再沾附水份。零件從皂化處理槽中取出之後，使其干燥，然後再置入溫度為 $105^{\circ}\sim 115^{\circ}\text{C}$ 的機油、紗錠油、變壓器油或凡士林油中持續5~7分鐘，再用抹布加以擦拭。氧化零件經這樣處理之後，氧化膜的色澤將變得更均勻和更黑。

氧化零件進行塗干燥油時，採用按1:4~1:8與二甲苯混合的干燥油溶液。塗完干燥油之後，零件應在 $90^{\circ}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件下烘干2小時。

4 無鹼化學氧化

無鹼化學氧化溶液的組成：與金屬作用後形成磷酸鹽的磷酸和氧化劑（過氧化錳、硝酸鈣或硝酸鉍）。但有時亦用易形成磷酸鹽的馬日夫鹽配制無鹼化學氧化溶液。溶液內磷酸的含量，對所形成膜的质量有很大的影響。當溶液內磷酸的含量低於2克/升時，所形成膜的防護性能將隨之降低。氧化合金鋼制件時所採用的溶液，其內磷酸的含量應高於氧化碳素鋼制件時所採用溶液內的磷酸含量。

氧化溶液內硝酸鈣或硝酸鉍的含量，可在50~100克/升的界限內任意改變，對所形成膜的质量并不起多大影響作用。採用硝酸鉍作氧化劑進行氧化時，有時會在零件上復上一層白色不溶性鹽的掛霜。為了防止這一現象發生，可往溶液內加添一些緩慢不溶性鹽形成過程的烏尼寇路（Уникол）阻化劑。當採用硝酸鈣作氧化劑進行氧化時，上述現象差不多不再出現。

無鹼氧化各種溶液的組成列於表3。

表3 无碱化学氧化各种溶液的成份

化学药品名称	溶 液 编 号		
	1	2	3
	化学药品含量(克/升)		
磷酸	4~10	4~10	3~10
硝酸钙	70~100	—	—
硝酸钡	—	70~100	70~100
过氧化锰	10~20	10~20	10~20
烏尼寇路阻化剂	—	8~10	—
馬日夫盐制剂	—	—	30~40

当氧化合金鋼制件时，各溶液内磷酸的含量均应提高至10~13克/升。

无碱化学氧化的规范为：溶液温度——100℃左右，即溶液沸点时，氧化时间——40~45分钟。

配制氧化溶液时，先将硝酸盐溶于水。硝酸钙和馬日夫盐在室温条件下进行溶解；硝酸钡则須在不断搅拌的条件下溶于热水中；过氧化锰（工业上又称軟锰矿）微溶于水，且在氧化槽工作期間又起混濁作用。为了防止混濁现象产生，过氧化锰粉末装置在棉布袋内，而将装有过氧化锰的棉布袋置于槽底。

氧化溶液的檢驗为：每日測定溶液的酸值和定期分析溶液中硝酸盐的含量。氧化槽液进行分析时，溶液的酸值均用〔点〕表示。点就是滴定10毫升工作溶液所耗用的0.1重量克分子濃度(N)的苛性鈉溶液的数量。氧化溶液中游离磷酸的最低数量应界于3.5~4〔点〕。为了将溶液的酸值提高1〔点〕，每一升工作溶液中須加1克酸（以100% H_3PO_4 計）。溶液的酸值，每班应測定2~3次；而溶液中硝酸盐含量測定的次数則相当少。以加添磷酸

法校正溶液时，宜在每槽氧化完毕之后进行。过氧化錳和馬日夫盐的含量不須进行測定，氧化槽工作过程中也不須添加。

氧化过程初期，伴随着大量的氫气泡产生，当气泡析出現象停止之后，則說明金屬上的氧化-磷化膜的形过程已經結束，此时零件即可出槽。

无碱化学氧化在装有加热装置和抽風装置的鉄槽内进行。氧化溶液的加热可借蒸气来进行，这一点是碱性氧化所不能采用的，因为碱性氧化工作溶液的溫度相当高。

零件氧化时，可根据情况分別装在鉄制网籃、筐架內或拴挂在鉄絲上。氧化过程中，应定期地将零件加以抖动，以便保証氧化溶液与零件表面各部均能起到反应。下槽前，待氧化的零件应經過通常采用的机械准备和化学准备。最好在下槽氧化之前，将零件用1%的磷酸溶液加以浸洗，浸洗之后，立即下槽。

若氧化过程中零件上呈現白色疏松挂霜，則为了将这层挂霜去除，氧化过程中应定期地将零件从槽內取出，用水加以冲洗，冲洗之后繼續氧化。

无碱化学氧化后的零件处理，与碱性化学氧化后的零件处理毫无区别。氧化完毕后，首先用冷水将零件仔細地加以清洗，然后再用热流动水仔細地加以清洗，在肥皂液中浸放几分钟，干燥并浸油。零件上多余的油，用抹布擦去。无碱化学氧化后同样也可采用塗漆处理。

无碱化学氧化时常遇到的一些缺陷和这些缺陷的排除方法列于表4。

质量低劣的氧化-磷化膜，可将零件置放到10%盐酸溶液中的方法进行退除。

表4 无碱化学氧化时常遇到的缺陷

缺陷的特征	缺陷产生的原因	缺陷排除的方法
零件表面氧化膜色泽不均匀	制件除油不良	改善氧化前制件的准备工序
氧化-磷化膜结晶颗粒粗大	溶液温度低	• 将溶液加热到沸点
氧化后, 零件表面上呈黑色	溶液中游离磷酸含量高	以往溶液内加添石灰、碳酸钙或碳酸铜之法, 将氧化溶液的酸值降低
氧化后, 零件表面呈透明薄膜, 且个别部位发亮	溶液中游离磷酸含量低	往溶液中添加磷酸

5 电化学氧化

钢制件进行电化学氧化时, 采用含40%苛性钠的溶液。电化学氧化的规范为: 阳极电流密度为5~10安培/分米²; 电解液温度为122°C; 氧化持续的时间为10~30分钟。根据其他一些资料证明, 用下列氧化规范可获得良好的氧化膜; 阳极电流密度为2.5~5安培/分米²; 电解液温度为65°~80°C; 电解持续时间为10~30分钟。后面的一个电解规范在经济上较便宜。该电解规范不但能降低电力的消耗, 尚能保证用蒸气来加热氧化槽, 这一点对车间条件来说, 较电加热更为方便。

当将电解液中苛性钠的含量增高至560克/升时, 氧化膜的质量也随之提高; 当电解液中苛性钠的含量低于380克/升时, 将获得低质量的氧化膜。随着电解液中苛性钠含量的降低, 氧化持续的时间将随之增长。

电解液配制完毕之后, 有时采用铁阳极进行通电处理。通电处理时在溶液中积聚的铁氧钠 (Феррит натрия), 对氧化的质量

起良好的作用。电化学氧化时，采用鍍鎳鋼板作阴极。

一般浸蝕和除油之后，电化学氧化之前，应将零件置放在温度为 $40^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的5%重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液中，在阳极电流密度为5安培/分米²的条件下，进行5分钟的阳极处理。

电化学氧化与化学氧化一样，在鉄槽内进行。零件須悬挂在保証具有良好电接触的挂具上，然后下槽进行氧化，而不能用网籃或筐架来氧化零件。用电化学氧化法所获得的氧化膜呈稍带兰色色調的黑色。

第二章 鋁和鋁合金的氧化

6 基本知識

由于鋁和鋁合金的比重低、电阻小和机械性能良好，因而鋁和鋁合金在工业的各部門中均获得了广泛地采用。在空气中，鋁表面形成一层厚度約为0.00002毫米的天然氧化膜。这一层氧化膜将賦予鋁一些鈍化性能，但仍不能有效地防止鋁被腐蝕。当在潮湿大气条件下或海水中使用鋁件时，鋁件表面上将产生一层白色的腐蝕产物。

多年的實踐証明氧化处理是鋁防止腐蝕最簡單和最有效的一种防护法。

鋁氧化在我国（指苏联）获得了广泛地使用。鋁上的氧化膜，基本上用两种方法制取：即化学氧化法（用氧化剂处理）和电化学法（通电氧化）。

化学氧化法，就是将鋁件置放在鉻酸盐的碱性溶液或含鉻酸盐、磷酸和氟化物的溶液中，进行处理。用第一种溶液所获得的

氧化膜膜厚为2~3微米，强度低，易擦掉，且在热水和热风作用下将受到损坏。

用第二种溶液所获得的氧化膜膜厚为3~4微米。用此种溶液所获得的氧化膜，其成份内除含有氧化物之外，尚含有磷酸铝和磷酸铬。且用此种溶液所获得的氧化膜，无论在防蚀能力、机械强度方面，还是在电气绝缘性能方面，均高于用前一种溶液（铬酸盐碱性溶液）所获得的氧化膜。化学氧化法的优点是操作简单和不需要专门设备及电源。

化学氧化法用来处理在大气条件下工作的铝件和作为油漆的底层。

用电化学氧化法所获得的氧化膜，膜厚一般由0.003~0.005到0.1~0.2毫米。此电化学氧化法所获得的氧化膜具有宝贵的机械性能、电气性能和理化性能。因此，电化学氧化法不仅用来防护铝件腐蚀，尚用来精饰铝件表面；制取影像；提高耐磨强度；获得表面电气绝缘层和高硬度的膜层。

实际上，仅三种主要电化学氧化法在祖国（指苏联）和外国的各企业中获得了使用，即用硫酸溶液；铬酸溶液和草酸溶液进行电化学氧化的三种方法。硫酸溶液电化学氧化法，在祖国工业中获得了最广泛地采用。因为硫酸溶液电化学氧化法，不但经济、操作简单、能使用直流电和低压交流电，且形成的氧化膜的吸附能力也高。但具有铆接、窄缝和间隙的铝件，不宜采用硫酸溶液进行氧化。因为在这些部位内可能残存下导致金属破损的电解液。上述这些铝件，应用对铝不起破坏作用的铬酸溶液进行氧化。草酸溶液用来制取要求电气绝缘性能较高的氧化膜。

7 鋁上氧化膜的·形成及其性能

电化学氧化时，鋁上氧化膜的形成方式如下：在电流作用下，鋁表面上形成薄薄的一层 Al_2O_3 ，当与电解液相互作用时，部分 Al_2O_3 被溶解，朝向溶液的膜层即将变成多孔状。与此同时，氧离子将通过膜层而跑到金属处，使金属氧化。这样一来，氧化处理过鋁上的氧化膜就说明是由两层所组成：即邻近金属的一层厚为 $0.01 \sim 0.1$ 微米的致密内层和氧化膜外表面上的多孔外层。氧化过程中外层仍不断地增厚，有时可达十分之几毫米（图2）。

氧化膜的生长，取决于两个相互矛盾的过程：即由于金属被电化学氧化和膜在电解液中被化学溶解的结果，而形成氧化膜。

为此，当制取较厚的氧化膜时，就应选择氧化物形成速度高于氧化物溶解速度的电解条件。例如采用硫酸溶液氧化时，如将溶液

温度降低到 -4°C ，即可获得厚为 $100 \sim 300$ 微米的氧化膜；如在温度为 $15^\circ \sim 25^\circ\text{C}$ 的氧化溶液中进行氧化时，所形成的膜厚一般小于 20 微米。

电解期间，阳极表面上的金属部分变成氧化物；部分溶解在电解液之内。

氧化膜宛如从金属之内生长出，且又与金属连续地相 接合，因此氧化膜不可能从金属上剥落。

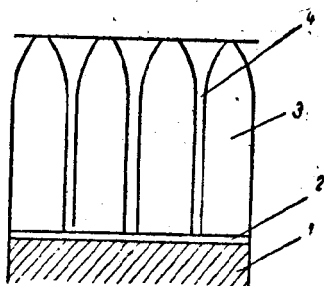


图2 鋁件氧化时所形成氧化膜的结构图：

1—鋁；2—氧化膜的无孔薄层；3—氧化膜的厚层；4—孔隙。