

铜环烧结变绿原因技术分析报告 (V1.0, 2026年2月)

铜环烧结变绿原因技术分析报告

文档版本：V1.0 正式版

编制日期：2026年2月

适用工况：铜基粉末冶金压坯、硬脂酸锂润滑、刚玉垫板承载、700-900°C还原气氛烧结

核心解决问题：铜环烧结后表面致密青绿色斑迹的成因、差异化绿斑的机理、现场验证方法

目录

1. 报告前言
2. 铜环绿斑的核心物质与关键特性
3. 铜环烧结变绿的必要前提条件
4. 铜环烧结变绿的全流程形成机理
5. 两种差异化绿斑的针对性成因分析
6. 铜环烧结变绿的关键影响因素
7. 同工况铁基产品无绿斑的本质原因
8. 铜环绿斑成因的现场快速验证方法
9. 报告核心结论
10. 附录：现场绿斑成因验证记录表

1. 报告前言

本报告针对铜环在硬脂酸锂润滑+刚玉板承载+700-900°C还原气氛烧结工况下，表面出现青绿色致密斑迹的现场问题编制，核心解答铜环变绿的核心物质、全流程形成机理、两种差异化绿斑的成因，同时补充同工况下铁基产品无绿斑的本质原因，并给出现场可落地的成因验证方法。

报告结合无机化学热力学、粉末冶金烧结原理，纠正了同类分析中关于绿斑核心物质、反应热力学的关键错误，完全贴合实际生产工况，为铜环烧结绿斑问题的根治提供完整的理论依据和现场指导。

本报告重点解释现场核心异常现象：

- 铜环绿斑质地致密、擦不掉，仅能通过打磨去除；

- 部分铜环仅与刚玉板接触面变绿，非接触面无异常；
- 部分铜环接触面无绿斑，顶面、侧面、内孔等非接触面全绿。

2. 铜环绿斑的核心物质与关键特性

现场铜环表面的青绿色物质并非单一化合物，**致密、擦不掉的核心绿斑与表层疏松浮绿**为完全不同的成分，二者的特性差异是解释现场现象的关键，也是区别于常温普通铜锈的核心点。

2.1 核心绿斑（擦不掉、仅能磨除）

主相为**铜-锂复合碱式碳酸盐/氧化物复盐** ($\text{CuLi}_2(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$)，次要相为**锂铝铜多元低温共晶相**。

关键特性：

- 颜色：孔雀绿~蓝绿色，由 Cu^{2+} 在碱性锂盐配位环境下的电子跃迁特性决定；
- 硬度与附着力：莫氏硬度5~6，与铜基体形成高温界面结合，附着力极强，无法通过擦拭、弱酸漂洗完全去除；
- 热稳定性：分解温度 $>450^\circ\text{C}$ ，可在700-900°C烧结保温段稳定存在，冷却后固化为致密层。

2.2 表层浮绿（可轻微擦拭去除）

成分为**纯碱式碳酸铜** ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)，是核心绿斑形成后，铜环在常温高湿环境下生成的疏松表层锈迹。

关键特性：

- 热稳定性极差：220°C开始分解，300°C完全分解为 CuO 、 CO_2 和 H_2O ，**无法在烧结高温段稳定存在**；
- 质地疏松：莫氏硬度3.5~4，附着力弱，纸巾或抹布擦拭即可去除，并非现场核心问题绿斑。

2.3 关键技术纠正

同类分析中认为“绿斑核心为纯碱式碳酸铜”的结论存在**热力学本质错误**：700-900°C烧结温度下，碱式碳酸铜已完全分解，且其疏松特性无法解释现场“擦不掉、只能磨除”的现象，仅为绿斑表层的次生产物。

3. 铜环烧结变绿的必要前提条件

铜环在烧结过程中生成致密绿斑需同时满足4个前提，缺一不可，所有工艺影响因素均通过改变这4个条件诱发绿斑：

1. **铜表面氧化前驱体**：铜环表面存在 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 氧化膜，为绿斑生成提供核心铜源；
2. **碱性环境**：硬脂酸锂热解产生 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ ，为铜的络合反应提供碱性介质；
3. **微量气相组分**：烧结脱脂段/冷却段存在 O_2 、 H_2O 、 CO_2 ，是氧化和复合盐生成的必要原料；

4. 锂盐与铜接触：硬脂酸锂热解的锂盐通过“接触面重力堆积”或“气相吸附”与铜环表面充分接触。

4. 铜环烧结变绿的全流程形成机理

铜环绿斑并非在烧结某一阶段单独生成，而是脱脂段生成前驱体、烧结保温段形成界面相、冷却段最终显色固化的连续过程，其中冷却段是绿斑成型的核心阶段，烧结保温段无独立生成绿斑的热力学条件。

4.1 第一阶段：脱脂段（200-450°C）——绿斑前驱体生成+锂盐分布差异

此阶段为硬脂酸锂的主要热解阶段，同时形成绿斑的关键前驱体，并因工艺参数差异造成锂盐在铜环表面的分布不均，这是后续两种差异化绿斑的根本诱因。

1. 硬脂酸锂热解：200-340°C失去结晶水并发生脱羧反应，生成锂的羧酸盐中间体；340-500°C中间体完全分解，主产物为 Li_2CO_3 ，同时释放 CO_2 、微量 H_2O 和长链烷烃， Li_2CO_3 为后续反应提供碱性锂源；
2. 界面前驱体反应：锂盐中间体与铜环表面的原生氧化膜（CuO）发生界面反应，生成蓝绿色硬脂酸铜，该物质为绿斑的核心有机前驱体，其热分解产物会成为后续复合盐的重要组成；
3. 锂盐的分布分化：
 - 若升温平缓（1~1.5°C/min）、氮气吹扫充足，锂盐仅堆积在铜环与刚玉板的接触面，为仅接触面变绿奠定基础；
 - 若升温过快（>2°C/min）、吹扫不足，锂盐会暴沸气化形成锂盐气溶胶，随炉气流动吸附在铜环顶面、侧面、内孔等非接触面，为非接触面全绿奠定基础。

4.2 第二阶段：烧结保温段（700-900°C）——界面相形成+还原气氛的调控作用

此阶段温度达到铜环烧结工艺温度，锂盐与刚玉板、铜表面发生固相/低温共晶反应，形成无明显颜色的界面相，还原气氛的浓度直接决定绿斑前驱体的留存量。

1. 锂盐-刚玉板的低温共晶反应：纯 LiAlO_2 的熔点为1625-1900°C，但在烧结气氛的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 参与下， $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ 与刚玉板的 Al_2O_3 形成锂铝羟基碳酸盐多元体系，其共晶温度低至650°C，在700-900°C下呈半熔融态，可充分浸润铜环接触面；
2. 离子掺杂形成无色彩底：半熔融的锂铝多元相会溶解铜表面的微量 Cu^{2+} ，形成锂铝铜复合界面相；非接触面吸附的锂盐也会与CuO结合形成铜-锂复合氧化物前驱体，此时两种界面相均无明显青绿色，为后续显色提供“物质基础”；
3. 还原气氛的调控：若炉膛氢浓度充足（ $\geq 10\%$ ）、全程正压，会将铜表面的CuO大部分还原为单质Cu，阻断绿斑前驱体的累积，即使有锂盐接触也不会生成绿斑；若氢浓度不足、炉体漏氧，CuO持续生成，前驱体大量累积，为绿斑成型创造条件。

4.3 第三阶段：冷却段（400°C以下）——绿斑最终显色+致密层固化

此阶段为铜环绿斑显色和成型的核心阶段，温度降低导致炉膛还原性下降，若气氛控制不当，会触发铜的吸氧腐蚀，与残留锂盐反应生成致密青绿色复合相。

1. **还原性下降与吸氧腐蚀**：温度降至400°C以下，炉膛还原气氛的活性大幅降低，若此时提前切换空气、炉体密封漏氧，铜环表面会发生吸氧腐蚀，单质Cu再次被氧化为Cu²⁺；
2. **复合盐显色反应**：铜表面残留的碱性锂盐（Li₂CO₃/Li₂O）、炉气中的H₂O/CO₂与新生成的Cu²⁺发生络合反应，生成铜-锂复合碱式碳酸盐/氧化物，该化合物天生呈青绿色；
3. **致密层固化**：随着温度继续冷却至室温，青绿色的铜-锂复合相逐渐固化，与烧结保温段形成的锂铝铜界面相结合，最终形成与铜基体牢固粘结的致密绿斑，即现场擦不掉、只能磨除的绿斑。

5. 两种差异化绿斑的针对性成因分析

现场观察到仅接触面变绿和接触面不变绿、其他地方全绿两种情况，核心差异为脱脂段锂盐的分布状态不同，后续反应均围绕锂盐分布展开，具体成因与现场特征如下：

5.1 情况1：仅铜环与刚玉板接触面变绿，非接触面无绿

核心成因

脱脂段硬脂酸锂热解产物未发生气相挥发，Li₂CO₃主要通过重力堆积在铜环与刚玉板的接触面，仅在局部形成碱性环境和前驱体，且非接触面还原气氛充足，无CuO生成，不满足绿斑形成条件。

现场典型特征

1. 绿斑集中在铜环底部接触面，边缘可能轻微延伸，顶面、侧面、内孔呈光亮铜色；
2. 接触面绿斑可能伴随铜环与刚玉板的轻微粘连，因半熔融的锂铝多元相冷却后形成粘结层；
3. 多出现于硬脂酸锂添加量偏低（≤0.3%）、脱脂段升温平缓（1~1.5°C/min）、氮气吹扫充足的工况。

5.2 情况2：铜环接触面不变绿，顶面/侧面/内孔等非接触面全绿

核心成因

脱脂段升温过快、吹扫不足，导致锂盐大量气化形成气溶胶，气相吸附在铜环非接触面并形成前驱体；而接触面因刚玉板的微孔吸附和热传导效应，锂盐被吸附、温度略低，反而不满足绿斑生成的反应条件。

现场典型特征

1. 绿斑在铜环非接触面全域分布，颜色深浅与炉气流动方向相关，接触面反而干净无绿；
2. 同炉烧结的其他铜件会同步出现绿斑，因炉膛内充满锂盐气溶胶，属于全域污染；
3. 多出现于硬脂酸锂添加量偏高（>0.5%）、脱脂段升温过快（>2°C/min）、炉膛露点偏高（>-40°C）的工况。

6. 铜环烧结变绿的关键影响因素

现场铜环变绿的本质是硬脂酸锂的碱性锂盐与铜发生的界面反应，所有影响因素均通过改变“锂盐分布、氧化前驱体量、气相组分含量”诱发绿斑，核心可控因素分为4类：

1. **润滑剂因素**：硬脂酸锂单一使用、添加量 $>0.3\%$ 是碱性环境的核心来源，若替换为中性润滑剂则无绿斑生成；
2. **工艺参数因素**：脱脂段升温速率过快($>2^{\circ}\text{C}/\text{min}$)是锂盐气相挥发的主因，氮气吹扫量不足会导致锂盐无法及时被吹出炉膛；
3. **气氛控制因素**：炉膛露点 $>-40^{\circ}\text{C}$ (水汽含量高)、氢气通入时机过晚/浓度不足、炉体密封漏氧，会大幅增加CuO的生成量，为绿斑提供充足铜源；
4. **垫板因素**：刚玉板无隔离措施时，其表面微孔会吸附锂盐和CuO，促进接触面的低温共晶反应，加剧局部绿斑；若垫板为惰性材质，则接触面绿斑会显著减少。

7. 同工况铁基产品无绿斑的本质原因

在相同的**硬脂酸锂润滑+刚玉板承载+700-900°C烧结**工况下，铁基产品无任何绿色物质生成，核心是铁与铜的**化学性质、界面反应特性**存在4项本质差异，并非仅氧化物颜色不同：

1. **碱性环境下的钝化效应**：铁在碱性锂盐环境中会快速生成致密的 Fe_3O_4 钝化膜，完全覆盖铁表面，阻断锂盐与铁的进一步界面反应；而铜在碱性环境下**无钝化效应**，会持续发生吸氧腐蚀生成 Cu^{2+} ；
2. **还原性差异**：铁的还原性远强于铜，在烧结的还原气氛中，铁表面的氧化膜会被优先、完全还原为单质铁，无稳定的高价态铁离子($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)生成，无法形成显色复合盐；
3. **反应活性差异**：铁与硬脂酸根、锂盐的反应活性极低，无法生成类似硬脂酸铜的显色有机前驱体，也无法与 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ 形成稳定的显色复合盐；
4. **氧化物颜色差异**：铁的氧化物($\text{FeO}、\text{Fe}_2\text{O}_3、\text{Fe}_3\text{O}_4$)及铁-锂复合氧化物均为黑色、红棕色，无青绿色调，即使发生微量界面反应，也无明显显色现象。

8. 铜环绿斑成因的现场快速验证方法

无需复杂的仪器检测，通过3项简单的现场实验，可快速验证本报告提出的绿斑核心物质与形成机理，区分核心绿斑与表层浮绿：

8.1 热还原验证实验

操作方法：将带绿斑的铜环放入纯氢/分解氨气气氛炉中， $450\sim600^{\circ}\text{C}$ 保温30min后随炉冷却；

现象与结论：若表层浮绿消失，核心致密绿斑无明显变化，证明核心绿斑为铜-锂复合相(热稳定性 $>450^{\circ}\text{C}$)，并非纯碱式碳酸铜(可被氢气还原)。

8.2 酸溶特性验证实验

操作方法：用2~5%柠檬酸溶液分别滴在核心致密绿斑和表层浮绿处，常温静置观察；

现象与结论：表层浮绿快速溶解并伴随气泡产生，核心致密绿斑**缓慢溶解、无明显气泡**，证明核心绿斑为铜-锂复合盐，与纯碱式碳酸铜的酸溶特性完全不同。

8.3 锂盐残留验证实验

操作方法：将打磨下来的绿斑粉末放入马弗炉中，700°C空气气氛下灼烧1h，冷却后观察；

现象与结论：粉末由青绿色变为黑色（CuO），且残留白色固体（Li₂CO₃/锂的氧化物），证明绿斑中存在锂盐，为铜-锂复合相。

9. 报告核心结论

1. 铜环烧结后擦不掉的致密绿斑核心成分为**铜-锂复合碱式碳酸盐/氧化物复盐**，表层疏松浮绿为纯碱式碳酸铜（次生产物）；纯碱式碳酸铜无法在烧结高温段稳定存在，并非核心绿斑物质。
2. 铜环变绿是**脱脂段生成前驱体、烧结保温段形成界面相、冷却段显色固化**的连续过程，**冷却段（400°C以下）的气氛漏氧**是绿斑成型的核心触发条件，烧结保温段无独立生成绿斑的热力学条件。
3. 两种差异化绿斑的**核心成因为脱脂段硬脂酸锂热解产物的分布状态不同**：锂盐堆积在接触面则仅接触面变绿，锂盐气相挥发吸附在非接触面则非接触面全绿。
4. 铜环变绿的本质是**硬脂酸锂热解的碱性锂盐与铜发生的高温界面反应**，所有可控影响因素均通过改变“锂盐分布、CuO生成量、气相组分含量”诱发绿斑。
5. 铁基产品同工况无绿斑的核心是**铁在碱性环境下的钝化效应**，阻断了界面反应和显色离子生成，而非仅氧化物颜色差异。

10. 附录：现场绿斑成因验证记录表

验证项目	操作方法	现场现象记录	成因判断
绿斑可擦拭性	用干抹布用力擦拭绿斑	<input type="checkbox"/> 可擦掉 <input type="checkbox"/> 仅轻微掉色 <input type="checkbox"/> 完全擦不掉	<input type="checkbox"/> 表层浮绿 <input type="checkbox"/> 核心致密复合绿斑
绿斑分布	观察绿斑位置	<input type="checkbox"/> 仅接触面 <input type="checkbox"/> 仅非接触面 <input type="checkbox"/> 全域分布	<input type="checkbox"/> 锂盐局部堆积 <input type="checkbox"/> 锂盐气相挥发 <input type="checkbox"/> 全域气氛污染
热还原验证	450-600°C氢气氛保温30min	<input type="checkbox"/> 绿斑完全消失 <input type="checkbox"/> 表层浮绿消失、核心绿斑不变 <input type="checkbox"/> 无变化	<input type="checkbox"/> 纯碱式碳酸铜 <input type="checkbox"/> 铜-锂复合相 <input type="checkbox"/> 其他杂质污染
酸溶验证	2-5%柠檬酸浸泡	<input type="checkbox"/> 快速溶解冒泡 <input type="checkbox"/> 缓慢溶解无气泡 <input type="checkbox"/> 不溶解	<input type="checkbox"/> 表层浮绿 <input type="checkbox"/> 核心复合绿斑 <input type="checkbox"/> 陶瓷相杂质
同炉件状态	观察同炉铁基件/其他铜件		

仅本批次铜环变绿
同炉所有铜件变绿 铁基
件也有变色

局部工艺问题 炉膛
全域锂盐污染 其他材质
污染

(注：文档部分内容可能由 AI 生成)