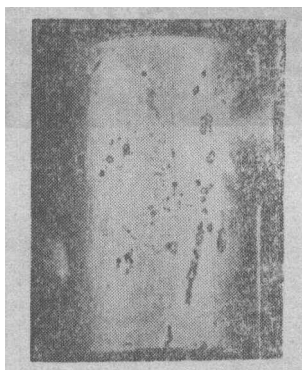


两相黄铜 (HPb59-1) 锻件生产过程中縫隙 腐蚀和內氧化的金相研究

一三四厂 马宗理

一、前言

在牌号为 HPb59-1 的黄铜 锻件生产过程中, 出现了一种不常见的凹坑缺陷。凹坑为圆形、椭圆形和不规则链状 (图1)。凹坑有规律地集中分布在锻件的某一侧(背侧没有), 凹坑内有黑色物质。从凹坑处剖开, 在放大镜下观察其低倍组织, 发现缺陷处组织分为四层(图2)。



×0.7

图 1 锻件上的凹坑



×5

图 2 缺陷处的低倍组织*

二、缺陷组织的金相观察

1. 在明场下, 抛光未浸蚀的缺陷组织如图3a。凹坑内有一部分兰灰色区, 厚约0.26毫米。兰灰色区内有一部份颜色深暗。在兰灰色区域之下的金属基体上有一层厚约0.23毫米的黑斑组织。

2. 在暗场下, 抛光未浸蚀的缺陷组织如图3b。在暗场下, 原来明场所见的兰灰色部份这时分为两部份: 此区的边缘区暗黑, 中间区呈红色。正常基体上的许多白点是游离态的铅粒。

3. 在偏振光下, 未浸蚀的组织如图3c所示。明场下兰灰色区中的一部份颜色深暗组织, 即暗场下的暗黑区域, 在偏光下表现出更大的差别。兰灰色区的最表面的薄层及其向下弯曲的两端形成一个“Π”形(向下弯曲的两端在图3c中如箭头所示), 在偏光下显示出是由许多兰灰色小晶体组成的, 当试样旋转或偏振光正交角变化时, 这些小晶体的兰灰色调各自呈现不同的明暗变化。这种光学各向异性说明它是非立方晶系构造。这是单斜晶系的CuO, 又叫黑铜矿, 肉眼看到的凹坑中的黑色物质正是CuO。在“Π”形分布的CuO掩盖下的其余明场兰灰色区, 这时在偏光下呈红色辉光, 这是Cu₂O。若是在90°正交偏振光下, CuO与Cu₂O区别最显著(图4), 只是这时的明场黑斑组织呈白亮色。

* 本文所有浸蚀剂均为HCl-FeCl₃溶液。

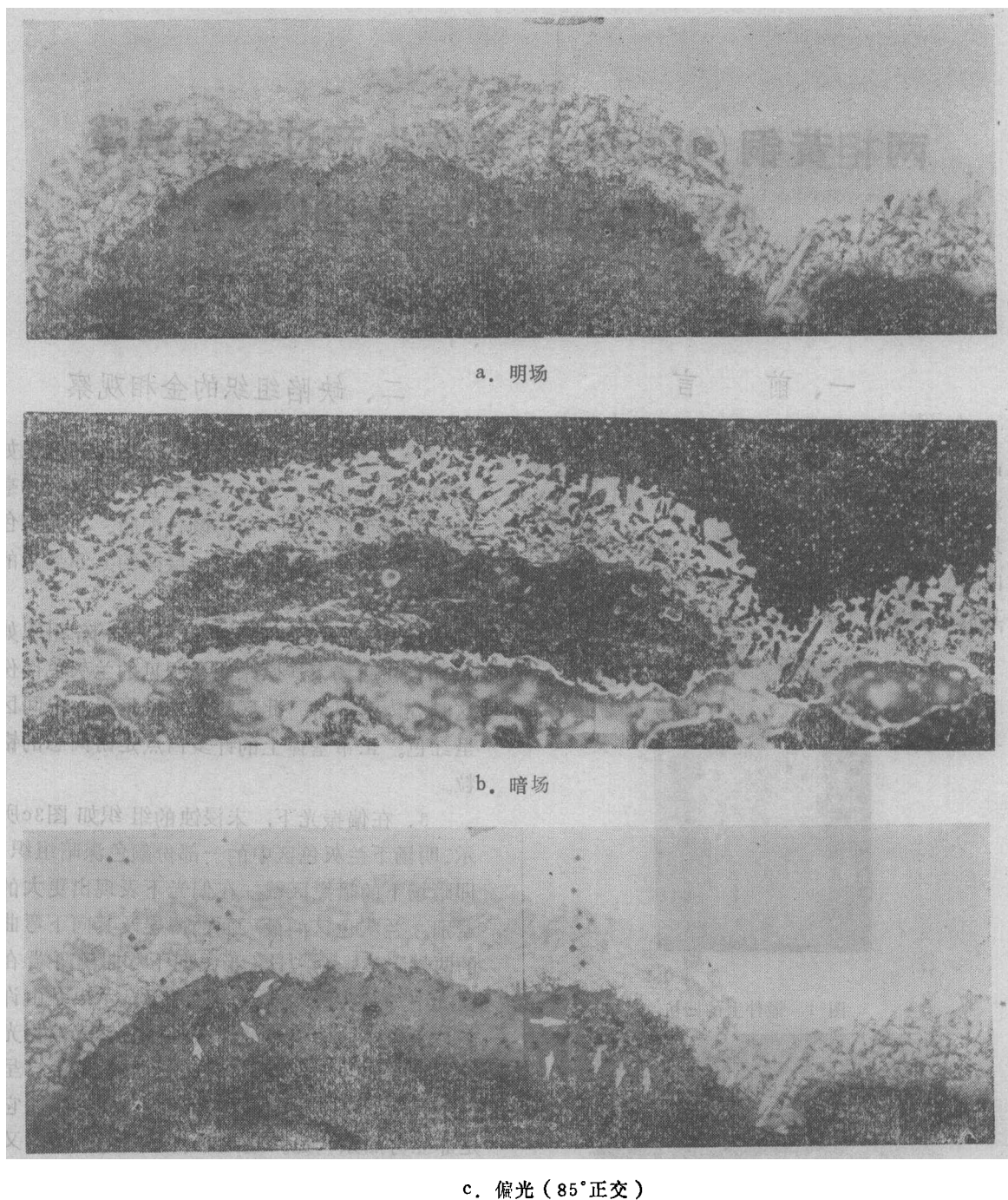


图 3 缺陷处的显微组织 (抛光未浸蚀, $\times 70$)

4. 浸蚀后的组织如图5。可见, “II”形分布的CuO不受HCl-FeCl₃水溶液的浸蚀, Cu₂O却受浸蚀变黑, 在黑斑区与正常的 (α +

β)组织之间, 有一条白色的脱锌带, 宽约0.04毫米。

至此, 可以看出, 黑斑组织区是内氧化区,

将“层下氧化皮”；相对地，将 CuO 及 Cu_2O 称为“外氧化皮”，或称为“主氧化皮”。研究指出^[11]，层下氧化皮的特点之一是，发生氧化反应的前缘与外表面平行；特点之二是晶粒结合被氧化破坏，极易开裂剥落。图6是HPb 59-1锻件的内氧化区中的裂纹。内氧化也有上述两个特点。

5. 以20克和50克载荷反复测定了各层组织的显微硬度，部份测定结果见图7。从测定结果得知：

- 1) 在外氧化皮中， Cu_2O 的显微硬度值为183~217 (Hm, 单位为公斤/毫米², 下同)， CuO 为125~185，即 Cu_2O 比 CuO 硬度高；
- 2) 在内氧化区中，析出氧化物粒子的黑

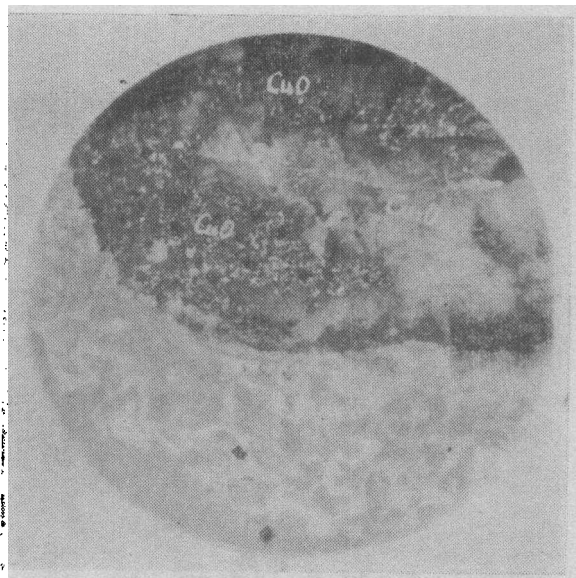


图 4 × 115



图 5 浸蚀后的缺陷组织 × 70

斑组织的Hm为102~217，其中靠近外氧化皮(Cu_2O)的黑斑硬度低，为102~121，距外氧化皮远的黑斑硬度高达217。位于黑斑之间的 α -相为72~84；

3) 脱锌带硬度为71~85；

4) 正常基体硬度： α -相为90左右， β -相为121左右。

这说明，内氧化区中的黑斑由于氧化物析出而产生了弥散硬化作用，文献^[12]中称为“内氧化硬

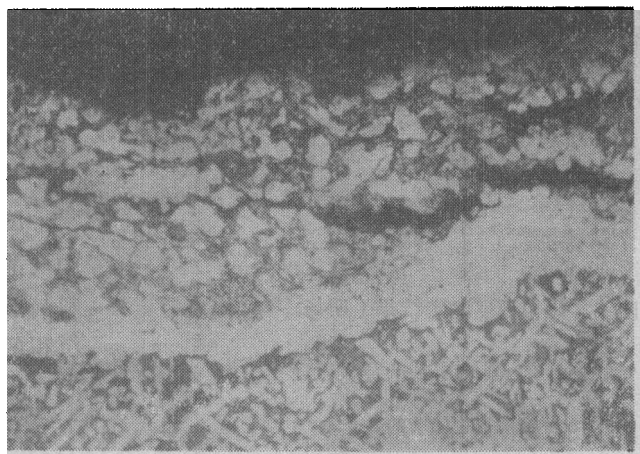


图 6 内氧化区中的裂纹(浸蚀后) × 115

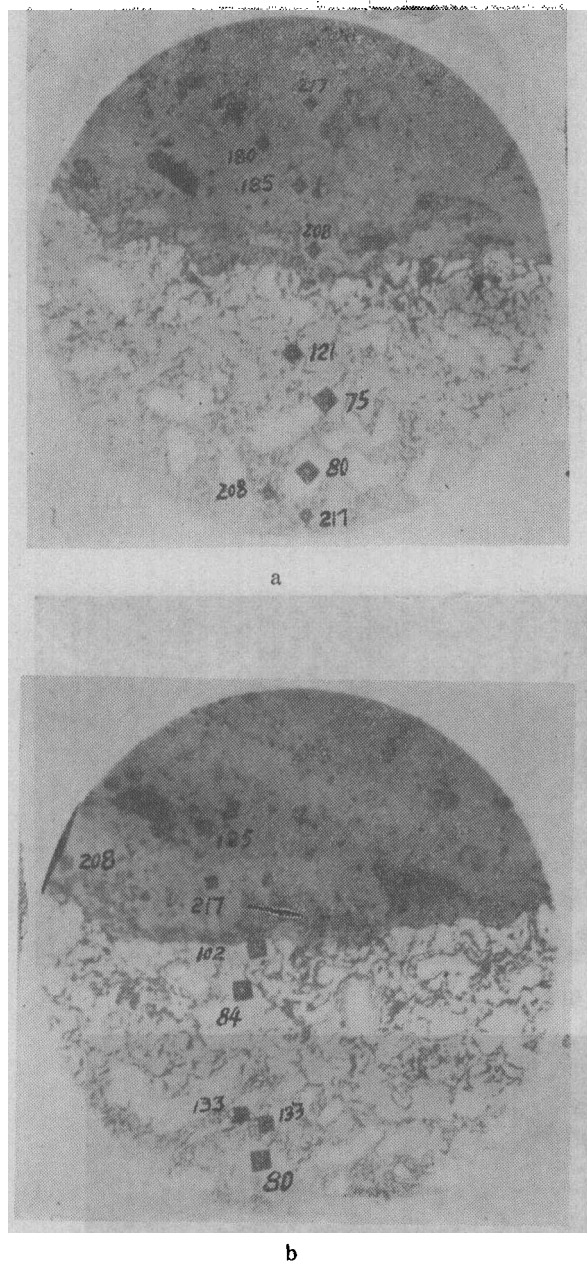


图 7 显微硬度测定结果（明场， $\times 200$ ）

a. 图3缺陷左端的放大；

b. 图3缺陷右端的放大。

化”，是内氧化的又一特点。距外氧化皮越远（距脱锌带近），即越靠近内氧化发展的前缘，黑斑中析出氧化物粒子的弥散程度越大，因而硬度越高。在黑斑之间的 α -相，以及脱锌带的 α -相由于脱锌而硬度下降，低于正常基体的 α -相和 β -相的硬度。

6. 综上所述，锻件中凹坑处组织的形成过程大致是由于加热中发生严重氧化和内氧化，出炉热锻时，外氧化皮被压入锻件表面，相应将层下氧化皮和脱锌带压陷，成凹坑状。

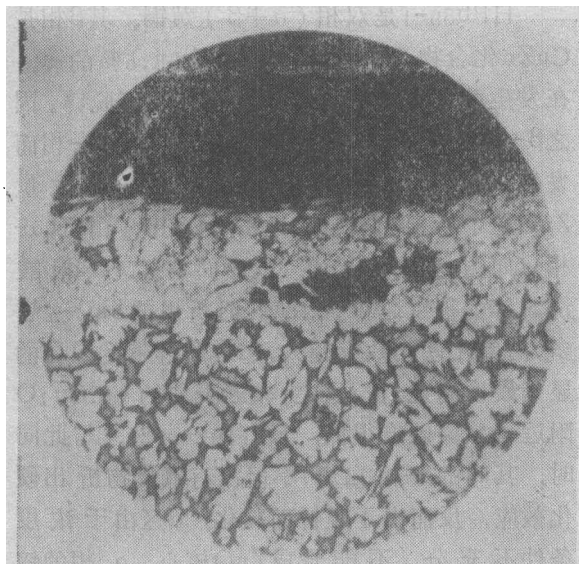
三、严重氧化和内氧化的 起因是缝隙腐蚀

黄铜（HPb59-1）含锌40%左右，属两相黄铜，一般在锻造生产中很少严重氧化和内氧化。曾怀疑原材料有问题，但对原材料的表面状况、内部组织进行检查，均未发现异常。洛阳铜加工厂在生产过程中从未遇到这种缺陷。该锻件是用 $\phi 40$ 冷拉棒材经锯床下料—酸洗（在30%硝酸中）—锻造加热（箱式电炉中720℃保温40~60分钟）—摩擦压力机上模锻而成。由此可见，不存在燃烧产物高温腐蚀的可能性。根据上述组织特点分析，严重的氧化和内氧化可能与酸洗有关。

模拟酸洗—加热试验表明，若酸洗后表面是正常的金黄色，加热时表面生成均匀的白色 ZnO 氧化皮；若酸洗后表面产生红色纯铜，加热时红色变成黑色，其显微组织正是 $CuO-Cu_2O$ —层下氧化皮—脱锌带。

试验表面，红色纯铜是由于缝隙腐蚀引起的局部脱锌。若在被酸洗的黄铜坯料之间、坯料与酸洗容器之间、或坯料表面的复盖物（如沉积的腐蚀产物、外来异物等）与坯料表面之间产生缝隙时，而且坯料与酸洗液的相对运动不充分，使缝隙中酸液停滞，形成差异充气原电池，造成缝隙内阳极溶解加速，锌首先溶解，留下疏松的海绵状纯铜，即局部被脱锌。

脱锌处组织疏松多孔(图8)。



×115

图8 缝隙腐蚀处的脱锌、疏松及孔洞

四、脱锌表面的氧化特点

缝隙腐蚀脱锌的表面在锻造加热时所发生的氧化,与正常的HPb59-1大不相同,它同时具有纯铜、单相黄铜和两相黄铜的氧化特点。

1. 纯铜的氧化特点

纯铜在高温氧化时,表面生成多层氧化皮,上层是高价CuO,下面是低价Cu₂O。两者数量之比,在720℃下(即HPb59-1锻造加热温度),其体积比约为CuO/Cu₂O=1/4^[3],其质量比可根据氧化反应速度常数进行计算^[3]:

2Cu + 1/2 O₂ ⇌ Cu₂O 的反应速度K'为:

$$K' = 957e^{-37700/R_T}$$

(克²·厘米²·小时⁻¹)

Cu₂O + 1/2 O₂ = 2CuO 的反应速度常数K''为:

$$K'' = 0.0268e^{-20140/R_T}$$

(克²·厘米²·小时⁻¹)

将锻造加热温度T=720+273代入,求得:

$$\begin{aligned} \frac{K'}{K''} &= \frac{957}{0.0268} e^{(-37700+20140)/R_T} \\ &= \frac{957}{0.0268} e^{-\frac{17500}{1.986 \times 993}} \\ &\approx 4.8 \end{aligned}$$

也就是说,Cu₂O的生成速度是CuO的4.8倍。

对HPb59-1锻件缺陷处的金相组织观察表明,Cu₂O厚度约为CuO的5倍左右,与上述计算接近。这说明锻件的局部表面类似纯铜。

然而,又与纯铜的氧化有差别,主要差别在于发生了纯铜所没有的内氧化。

2. 单相Cu-Zn合金的氧化特点

Cu-Zn合金与Cu-Al、Cu-Be和Cu-Ni等合金一样,在高温下是单纯外氧化还是同时产生内氧化,在一定程度上取决于合金元素(Zn、Al、Be、Ni)的含量。在一定温度和氧压下,这类合金各自都有一个临界合金元素含量^[4]。

当黄铜中锌含量高于临界含量,只单纯外氧化,使表面生成合金元素的氧化物ZnO所组成的保护性氧化皮。ZnO膜允许氧原子通过的能力只有CuO的1/8^[5],所以其保护好。

当黄铜中锌含量低于临界含量,外氧化皮不再是保护性的ZnO,而是保护性差的基体金属的氧化物CuO和Cu₂O。此外,还发生内氧

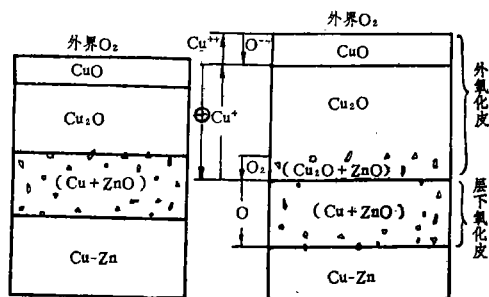
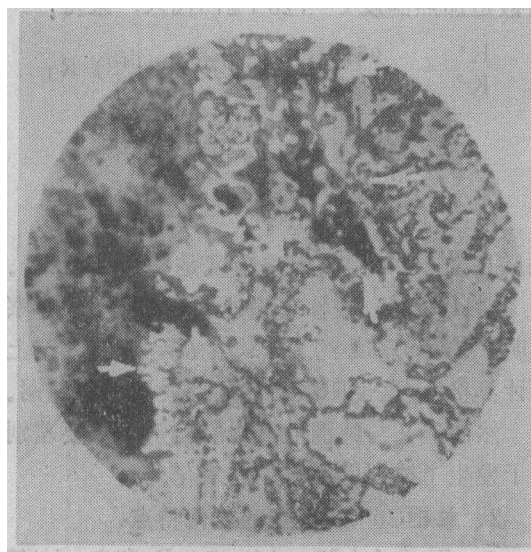


图9

化,即外界的氧通过CuO和Cu₂O向内扩散,在合金内部形成合金元素的氧化物ZnO。单相黄铜的内氧化过程和显微组织如图9所示。在状



×450

图 10 外氧化皮(左面兰灰区)与内氧化区的相互渗入(未浸蚀)

态(1)中,在 Cu_2O 与 $(\text{Cu}+\text{Zn})$ 的交界附近,由于 Cu^+ 空位的集聚生成空洞,来自 Cu_2O 的氧穿过空洞在 ZnO 后面形成 Cu_2O ,从而生成 $(\text{Cu}_2\text{O}+\text{ZnO})$ 所构成的一部份外氧化皮,如状态(2)所示。由图7和图10可以看出,在内氧化区 $(\text{Cu}+\text{ZnO})$ 中的 ZnO 黑斑组织延伸到兰灰色外氧化皮 Cu_2O 中,这即图9所示的 $(\text{Cu}_2\text{O}+\text{ZnO})$ 。反之,由图10清楚地看到主氧化皮的兰灰色 Cu_2O 细须伸展到内氧化区 $(\text{Cu}+\text{ZnO})$ 之中;并且可看出这些兰灰色 Cu_2O 细须大都在黑洞周围首先生成,它们的继续扩展终将把黑色的 ZnO 析出粒子逐步吞并。

这些显微组织特点——在主氧化皮 $(\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O})$ 下生成的主氧化皮的一部份 $(\text{Cu}_2\text{O}+\text{ZnO})$,及层下氧化皮 $(\text{Cu}+\text{ZnO})$ ——进一步表明氧化之前锻件已脱锌。

然而,HPb59-1锻件的内氧化皮中析出的 ZnO 并不象图9所示的均匀分布在铜基体上,而是集中在黑斑中析出,黑斑之间是无析出物的白色 α 区。这种形态特点,与HPb59-1的两相组织状态有关。

3. 两相黄铜的内氧化特点

HPb59-1是双相 $(\alpha+\beta)$ 黄铜。其 β 相是 CuZn 化合物为基的固溶体,含58.5%的锌。在发生缝隙腐蚀时 β -相优先于 α -相而脱锌。因之 β -相及其形骸在内氧化时就优先于 α -相而发生 ZnO 的析出,最后的显微组织是有大量 ZnO 粒子析出的黑斑和无 ZnO 析出的白斑(α -相),如图7和图10所示。离表面越远, β -相酸洗脱锌的程度越小,内氧化时析出的 ZnO 就越多,内氧化硬化效应越大,靠近脱锌带的黑斑的显微硬度高达217;反之,靠近表面的(在 Cu_2O 附近)黑斑硬度很低,只有102~121。与此同时,其间的 α -相白斑,不但没有氧化物析出硬化效应,反而由于脱锌而软化。 α 区由于浓度条件不充分,不能形成 ZnO 核心, α -相的锌都通过扩散作用长大到 β 形骸内的 ZnO 粒子上去了。

两相黄铜HPb59-1内氧化的组织特点之一,是在内氧化区与正常基体组织 $(\alpha+\beta)$ 区之间有一条脱锌带。显然,其中的锌扩散到内氧化区中了。

4. 其他影响氧化过程的因素

脱锌后的HPb59-1表面的氧化过程,实际上更为复杂。表面的疏松多孔的物理状态,以及第三合金元素铅在其中的作用,必定使氧化特点不单单是纯铜、单相黄铜和两相黄铜的简单叠加。

五、结 论

1. 黄铜(HPb59-1)锻件生产过程中,由于酸洗不当引起缝隙腐蚀,造成局部脱锌,使含锌量低于临界成份,以致在锻造加热时脱锌处严重氧化和内氧化,脱锌处疏松多孔的表面状况,加剧了外、内氧化发展。

2. 局部脱锌并高温氧化的HPb59-1的显微组织兼有纯铜和单相黄铜的特点,但又不完全相同,它的外氧化皮是 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-(\text{Cu}_2\text{O}+\text{ZnO})$,层下氧化皮是脱锌的白色 α -相与析出 ZnO 粒子弥散硬化的 β -相形骸黑斑,层下氧

化皮与正常组织之间有一个脱锌带。

3. 为避免生产中产生这种缺陷,酸洗时应防止缝隙腐蚀。为此,酸洗筐装料不可太多,尽量减少坯料的叠压,增加酸洗液与坯料的相对运动,防止外来物或腐蚀产物复盖在坯料表面。此外,目前规定的40分钟锻造加热应适当缩短。实际同炉加热的第一个出炉锻造的坯料与最后一个出炉锻造的坯料的加热时间可能相差一倍。缩短加热时间,不但减轻酸洗脱锌处的氧化,而且减轻高温氧化脱锌,也可防止晶粒过分长大。

参 考 文 献

- [1] U. R. 艾万思,金属的腐蚀与氧化。
- [2] Oxidation of Metals and Alloys, Papers Presented at a Seminar of the ASM., Oct. 17 and 18, 1970.
- [3] 范均钊,金属高温腐蚀学(1964)。
- [4] Robert. A. Rapp, Kinetics, Microstructure and Mechanism of Internal Oxidation—Its Effect and Prevention in High-Temperature Alloy Oxidation. 《Corrosion》 Vol. 21, No. 12, 1965, p. 382~399.
- [5] 东北工学院,有色金属及合金热处理。

× × × ×

用热等静压处理方法消除铸件缺陷

热等静压技术出现于五十年代初期,尔后大部分努力集中于粉末的压实。仅仅在最近十年来,铸件的热等静压处理才引起人们普遍重视。

美国精密铸件公司生产多种精铸件,其重量由几英两至650磅。其中绝大部分用于外科手术器械和航空燃气涡轮部件。影响铸件合格率的主要障碍,是其机械性能分散度极高。当

铸造材料和变形材料的平均性能水平接近时,铸造材料的抗拉强度最低设计水平必然要低一些。该公司作了相当大的努力来改善铸件质量。

采用热等静压处理后,铸件在高温和惰性气体压力作用下,产生两种变化:铸造显微组织均匀化和内部气孔和缩孔的消失。这两种变化都有利于降低机械性能的分散性和降低废品率。

目前采用大量合金铸件进行热等静压研究,包括17-4钢, X-45及FSX414钴基合金, IN718镍基合金和Ti-6Al-4V及Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo钛合金。

各种铸件的热等静压参数如下:

合金类型	温度 °C	时间 小时	压力 公斤/毫米 ²
钢	1066~1204	2~4	10.5
钴基和镍基合金	1149~1232	2~4	10.5
钛合金	816~954	2~4	10.5

热等静压评价包括钢、钴基和镍基合金、钛合金的部件和试棒。热等静压后进行无损检验和机械性能试验。部件为燃气涡轮发动机上采用的导向叶片和机匣等。在所有情况下,铸件质量均有所改善。内部气孔和缩孔转变为铸件表面凹坑,它们大多在图纸要求范围内。

几种合金中,以钛铸件的性能改进最为明显。钛铸件用自耗电弧重熔法生产,浇注温度较低,可以得到完整的铸造表皮,这正是热等静压处理生效的保证。在热等静压过程中,与表面连接的缺陷不能愈合,因为缺陷和表面之间不存在要求的压力差。所以热等静压处理多用于钛合金部件。

热等静压处理后,所试验的大部分材料的强度不变或稍有降低,塑性和疲劳寿命增加,大多数情况下分散性也降低。强度和塑性的改变可能是由于热等静压的缓冷周期造成的,而分散性的降低则是由于组织均匀化的结果。

(郝摘自《Metal Powder Report》1979.3)