

黄铜阀门热锻加工过程中晶界氧化缺陷及其对力学性能劣化的定量分析

叶亚峰

宁波埃美柯铜阀门有限公司 浙江 宁波 315202

摘要: 本文针对黄铜阀门热锻加工过程中出现的晶界氧化缺陷问题,系统分析了其形成机理及其对力学性能的劣化影响。通过研究热锻工艺参数(如加热温度、升温速率、冷却速度)对晶界结构的影响,揭示了晶界氧化缺陷的形成条件,并提出了基于宏观与微观形貌观察的初步识别方法。采用多尺度表征手段(SEM、TEM、EDS、XPS、EBSD)对缺陷的形貌、成分及结构进行深入分析,建立了基于氧化率(δ)的晶界氧化程度定量评价方法。通过力学性能测试,发现随着氧化率升高,材料的屈服强度、抗拉强度和断后伸长率显著下降,断裂方式由韧性断裂,向沿晶脆性断裂方式转变。最后,从热处理工艺优化和质量监控体系构建两方面,提出了抑制晶界氧化缺陷的具体措施,为提升黄铜阀门热锻质量与可靠性提供理论依据和实践指导。

关键词: 黄铜阀门; 晶界氧化; 定量分析; 力学性能劣化

引言: 黄铜阀门凭借良好的综合性能,在诸多工业领域应用广泛。然而,在热锻加工过程中,晶界氧化缺陷问题时有发生,这不仅影响阀门的外观质量,更会对其力学性能造成严重劣化,降低产品可靠性与使用寿命。本文聚焦黄铜阀门热锻加工,深入剖析晶界氧化缺陷的形成机理,定量分析其对力学性能的影响,并提出针对性优化措施,为提升产品质量提供参考。

1 黄铜阀门热锻中晶界氧化缺陷的形成机理与识别

1.1 晶界氧化缺陷的形成

铜合金凭借良好的导电性、导热性及力学性能,在电子、航空航天等领域应用广泛。其晶界结构在热锻过程中对机械性能起着关键作用。铜合金的晶界主要由晶界偏聚区、晶界析出相及晶界空位等构成,不同成分的铜合金(如黄铜、青铜)晶界结构存在显著差异。例如,黄铜中锌元素易在晶界偏聚,而青铜中锡元素可能形成晶界析出相。

在热锻过程中,加热温度、升温速率、冷却速度等参数会改变晶界结构状态。当加热温度过高时,晶界原子扩散能力增强,可能导致晶界空位浓度升高;冷却速度过慢会使晶界偏聚现象加剧。

黄铜阀门的热锻温度,一般控制在再结晶温度以上(我们公司控制在 700°C 以上)。这种高温,为原子扩散提供了足够的能量。晶界是晶体结构中的缺陷区域,原子排列不规则且松散,为原子迁移提供了“高速通道”。

上述这些晶界结构特点为晶界氧化缺陷的产生创造了条件。环境中氧气沿着金属的晶界向内扩散,并与晶界处

的合金元素发生氧化反应。锌、锡、铝等活泼元素,在晶界处优先氧化形成氧化物(如 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3)。生成的氧化物在晶界处形核、长大形成连续的网状结构。尤其是 ZnO ,常在内部晶界处形成灰色网状结构。这会导致材料脆化,在后续加工或使用中易沿晶界开裂。最终影响黄铜阀门产品的质量。

1.2 晶界氧化缺陷的初步识别

铜合金热锻后,晶界氧化缺陷的初步识别是后续研究的前提。先检查黄铜阀体毛坯外观,有晶界氧化缺陷的锻件表面色泽会变,可能从铜色光泽变成蓝灰色,部分区域还有斑点状或条纹状氧化痕迹。不过,仅靠外观检查,难以准确判断缺陷是否存在及严重程度,还需借助显微观察。

先对样品进行宏观断口检验,黄铜阀门热锻时,材料过烧易引发晶界氧化,过烧后的铜合金断口暗淡无光。接着取部分试样抛光、侵蚀,用光学显微镜观察。晶界氧化缺陷常表现为晶界处的深色线条或带状区域,这是因为晶界处氧化产物折射率与基体不同,使光线异常折射和反射。铜合金中因晶界氧化形成的氧化锌(ZnO),多呈颗粒状、条状或弥散分布的细小质点,颜色为灰黑色或暗灰色,且常沿晶界优先析出^[1]。对比正常与疑似有缺陷毛坯的显微图像,能初步确定缺陷分布范围,如是沿晶界连续还是局部离散分布,是集中在锻件表层还是深入内部。此外,初步识别时要记录缺陷大致尺寸,如宽度、长度等,为后续多尺度表征及定量分析提供初步数据。需注意,初步识别结果有局限性,仅能作为后续

深入研究的参考,要准确反映缺陷本质特征,还需结合更高精度的表征手段进一步分析。

2 黄铜热锻阀门晶界氧化缺陷的多尺度表征

2.1 宏观与微观形貌表征

宏观形貌表征依赖于宏观光学成像与尺寸测量,反映阀体毛坯后晶界氧化缺陷宏观分布及对锻件外观的影响。采用高分辨率相机拍摄锻件表面及截面获取宏观图像,可见晶界氧化缺陷在阀体表面分布不均,棱角、应力集中部位的缺陷更密集、氧化痕迹更明显。用尺寸测量工具可获缺陷区域面积、长度等参数,如部分阀体表面氧化缺陷区域面积达数平方厘米,长度达十几毫米。微观形貌借助扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)开展,SEM能观察微米级形貌,缺陷呈沿晶界延伸的沟槽状,沟槽内有疏松氧化产物颗粒。严重氧化区域沟槽宽,甚至晶界分离。TEM可观察纳米级微观结构,揭示精细形貌,发现氧化产物与基体有界面,界面晶格畸变,氧化产物内部有空位和位错等缺陷,对理解缺陷形成发展有意义。

2.2 成分与结构表征

成分表征主要采用能量色散谱仪(EDS)和X射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。通过EDS对多个缺陷区域进行分析,可定性并定量检测出ZnO和CuO等氧化物的存在。随着氧化程度的加剧,氧元素的含量逐渐增加,合金元素氧化物的含量也相应提高。XPS则用于分析晶界氧化缺陷区域元素的化学价态。电子背散射衍射技术(EBSD)用于分析晶界氧化缺陷对铜合金基体晶粒取向和晶界类型的影响。晶界氧化缺陷主要沿大角度晶界产生和发展,且氧化缺陷区域的晶粒取向无序度增加,晶界能量升高,这进一步加剧了晶界的不稳定性,为氧化的持续进行提供了条件^[2]。大角度晶界的无序结构和高能量,使其成为氧原子、杂质原子的优先扩散通道,黄铜阀门热锻时的晶界氧化(如ZnO析出)更易发生在大角度晶界上。

2.3 晶界氧化程度定量分析

为了量化黄铜热锻阀门晶界氧化缺陷程度,我们采用以下公式进行计算。

$\delta = (L_{\text{氧}}/L_{\text{总}}) \times 100\%$,式中 δ 为氧化率, $L_{\text{氧}}$ 为氧化晶界长度, $L_{\text{总}}$ 为晶界总长。选取有代表性的区域,拍摄清晰的微观图像,确保晶界和氧化区域(如ZnO析出物)能被清晰识别。再利用图像分析软件计算金相图片中晶界总长,记为 $L_{\text{总}}$,再手动描出已发生氧化的晶界,利用图像分析软件计算长度,记为 $L_{\text{氧}}$ 。

3 铜合金材料晶界氧化后力学性能测试与劣化特征分析

3.1 力学性能测试方案设计

为研究铜合金材料晶界氧化缺陷对力学性能的影响,需对样品进行拉伸试样、硬度测试。选取牌号HPb59-1的黄铜材料进行试验,试样尺寸为 $\Phi 26\text{mm} \times 160\text{mm}$,采用加热温度 $t_1^\circ\text{C}$ 、 $t_2^\circ\text{C}$ 、 $t_3^\circ\text{C}$,升温速率 $x^\circ\text{C/s}$ 、 $y^\circ\text{C/s}$,冷却方法为空冷。组别如下:

第一组(温度 $t_1^\circ\text{C}$,升温速率 $x^\circ\text{C/s}$);第二组(温度 $t_1^\circ\text{C}$,升温速率 $y^\circ\text{C/s}$);第三组(温度 $t_2^\circ\text{C}$,升温速率 $x^\circ\text{C/s}$).....依次类推,一共6组。为保证结果的可靠性与重复性,每组试验采用3个试样。

按上述不同的加热温度和升温速率对原材料进行加热、冷却。获得18件不同氧化程度的样品。最后把这批样品加工为拉伸试样。

拉伸试样按国标GB/T228.1-2021加工为标准哑铃型,冲击试样用夏比V型缺口试样。硬度试样为加热冷却后的原材料。所有试样均打磨抛光,去除表面氧化皮,防止表面缺陷干扰结果。拉伸试验在电子万能试验机上进行,获得抗拉强度、屈服强度、断后伸长率参数。冲击试验在摆锤式冲击试验机上进行,测得冲击韧性指标,体现材料抵抗脆性断裂的能力。硬度试验采用洛氏硬度计,获得HRBW硬度值。同时,制备未发生晶界氧化的试样作对照,进行相同测试,为分析力学性能劣化特征提供参照。

3.2 不同晶界氧化程度下的力学性能测试结果

按上述方案测试不同晶界氧化程度试样,获详细力学性能数据。拉伸性能上,随着氧化率 δ 数值增大,屈服强度、抗拉强度和断后伸长率明显下降。由于晶界氧化缺陷破坏了材料的完整性和晶界结合力,拉伸时应力在缺陷处集中,致裂纹早生早扩,承载与塑性下降。硬度受晶界氧化影响小,随氧化加剧略有下降,因氧化产物硬度低且结合力下降,但硬度测试反映表面局部性能,影响较小^[3]。

3.3 力学性能劣化的宏观特征总结

综合测试结果,总结黄铜热锻阀门晶界氧化缺陷对力学性能劣化宏观特征。拉伸断裂形貌上,对照组的断口韧窝多且均匀,为塑性断裂;有晶界氧化缺陷的试样,随氧化加剧,韧窝减少、变小不均,严重时呈沿晶断裂,断口平整,断裂方式转变致塑性与韧性下降。宏观变形上,对照组拉伸均匀变形大,颈缩明显;有缺陷的试样早期局部变形,颈缩不明显,总变形量小,承载与抗变形能力下降。

冲击韧性也随氧化程度增加显著降低,因晶界氧化使内部结构疏松,冲击时能量难有效传递吸收,易脆断。

对照组断口纤维区和剪切唇明显,吸收能量多;有缺陷的试样纤维区减小,剪切唇不明显,断口平整,出现解理面,吸收能量减少,证明韧性劣化。

晶界氧化程度与力学性能劣化正相关,氧化率 δ 超一定阈值后(不同成分的材料,这个阈值有所不同)力学性能急剧劣化,此阈值可作为黄铜热锻阀门是否合格的依据之一。

4 抑制黄铜阀门热锻晶界氧化缺陷的工艺优化建议

4.1 热处理工艺参数优化

热锻工艺参数是影响铜合金锻件晶界氧化缺陷产生的关键因素,因此根据材料实际情况对参数进行优化,是抑制晶界氧化缺陷的重要手段。在生产过程中,应根据铜合金的种类、成分、尺寸确定合理的加热温度范围、升温速率、冷却速度。

在加热温度方面,应避免加热温度过高。温度越高,氧原子扩散速率越快,晶界氧化越严重,氧化率随之升高。加热温度超过 $(\alpha+\beta)/\beta$ 转变温度后, β 晶粒会急剧长大。若温度继续升高且加热时间较长,出现“过烧”现象,就更容易导致晶界氧化或熔化。若加热温度超过 800°C ,晶界氧化缺陷的发生率会显著增加。过烧的铜合金材料表面极为粗糙,甚至开裂,无金属光泽,断口氧化严重。反之,如温度过低(如低于 600°C),材料可能未完全转变为易于塑性变形的 β 单相区,热锻后应力较大,容易开裂。通过前期研究发现,对于常见的黄铜锻件,加热温度控制在 $650\text{--}750^{\circ}\text{C}$ 之间较为适宜,在此温度范围内,既能满足锻件热处理的工艺要求,又能有效降低晶界原子的扩散速度,减少晶界与氧气的反应几率。

在升温速率方面,应根据铜合金材料种类和尺寸,确定合适的速率。应避免升温速率过慢或过快。如果升温速率过低,从室温缓慢加热到热锻温度,铅原子就有足够时间在晶界上聚集,增加热脆倾向。对于某些尺寸较大的阀门,若升温速率过快,原材料表面和中心的温差过大,产生热应力。该应力超过材料的强度极限时,会在晶界处产生微观裂纹。阀门产品在后期使用中,易发生应力疲劳开裂。在实际生产过程中,为了将晶界氧化控制在允许范围内,在保证不开裂和均匀加热的前提下,尽量采用较快的升温速率。另外应缩短保温时间,待材料温度均匀后,立即进行锻造。

在冷却速度方面,应采用适当的冷却方式加快冷却速度。缓慢冷却会使锻件在高温区停留时间过长,增加晶界氧化的机会;而快速冷却可使锻件迅速通过高温氧化敏感区,减少晶界氧化反应的发生。同时,在冷却过程中,应避免冷却速度过快导致锻件产生过大的内应力。

4.2 质量检测与监控体系构建

构建完善的质量检测与监控体系是确保黄铜阀门热锻质量、抑制晶界氧化缺陷的关键。在热锻过程中,应实时监测加热温度、保温时间和冷却速度等关键工艺参数,通过安装温度传感器、计时器和冷却速度监测装置等设备,确保工艺参数在规定范围内。同时,定期对计量检测设备进行校准和维护,保证设备的准确性和稳定性。在确定热锻工艺参数前,应采用多种检测手段对晶界氧化缺陷进行全面检测。除了前文提到的宏观与微观形貌表征、成分与结构表征以及缺陷定量表征外,还可采用无损检测技术,如超声波检测、射线检测等,对锻件内部的晶界氧化缺陷进行检测,及时发现潜在的缺陷;建立质量追溯系统,对每一批锻件的热锻工艺参数、检测结果等信息进行详细记录,以便在出现质量问题时能够快速追溯原因,采取相应的改进措施,不断提升黄铜阀门热锻质量和成品率。

结束语

黄铜阀门热锻过程中晶界氧化缺陷问题不容忽视,其不仅影响锻件外观,更严重劣化力学性能。通过多尺度表征可全面认识缺陷本质,力学性能测试能明确其对性能的影响规律,提出工艺优化建议。从热锻工艺参数调整到质量检测监控体系构建,为抑制缺陷提供了系统方案。未来,需进一步深入研究优化工艺,提升铜合金锻件质量,推动其在更多高端领域的广泛应用。

参考文献

- [1]雷前,杨一海,肖柱,姜雁斌,龚深,李周.高强高导高耐热铜合金的研究进展与展望[J].材料导报,2021,35(15):153-161.
- [2]李龙健,于风云,李仁庚,张斯若,康慧君,王同敏.高性能铜合金研究现状及发展趋势[J].特种铸造及有色合金,2021,41(03):293-298.
- [3]姜业欣,娄花芬,解浩峰,李廷举,宋克兴,刘雪峰,运新兵,汪航,肖柱,李周.先进铜合金材料发展现状与展望[J].中国工程科学,2020,22(05):84-92.