

7781

BBL

黃銅的腐蝕破裂

〔苏联〕A. B. 包貝列夫著

科技卫生出版社

內 容 提 要

本書是研究黃銅半成品、成品在生产过程中和儲藏时发生的破裂現象。主題在詳細說明发生破裂的原因、檢查方法和預防黃銅儲藏时产生破裂傾向的措施。

本書供制造和使用黃銅的工厂工程技术人员閱讀，并供研究金相学和有色金属腐蝕方面的研究工作者參考。

黃 銅 的 腐 蝕 破 裂

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕКИВАНИЕ ЛАТУНИ

原 著 者 [苏联] А. В. Бобылев

原出版者 Металлургиздат · 1956年版

譯 者 夏 承 達

*

科 技 卫 生 出 版 社 出 版

(上海南京西路2004号)

上海市書刊出版业營業許可証出 093号

上海市印刷五厂印刷 新华書店上海发行所总經售

*

統一書号:15119·534

开本787×1092 1/32 · 印張49/16 · 字數90,000

1957年11月第1版

1958年9月第2次印刷 · 印數901—1,900

定价:(10) 0.65元

序 言

黃銅腐蝕破裂是表示合金有脆性破壞的特性，合金的脆性破壞是由于長期受周圍介質和拉應力的同時腐蝕而引起。這種破壞對其他銅基合金，如銅錳合金和銅鋁合金，也可能發生；在鋁基、鎂基和鐵基合金中，以及甚而在貴金屬合金中也同樣有這種破壞情形。

大部分合金當存在有高度應力時，都能採取適當的腐蝕介質使它引起腐蝕破裂。可是在實際情況中，僅有某些合金才特別容易傾向破裂；工業用的銅合金中最易傾向破裂的是銅鋅合金，即黃銅。

本書根據作者近十五年來所作的研究和部分參照文獻數據詳盡地研究了影響黃銅腐蝕破裂的三個因素：

(1) 剩餘應力；(2) 外面介質；(3) 合金本質。

並又研究了黃銅和銅合金腐蝕破裂的歷程。根據已作過的實驗可以推定，破裂是由銅合金的合金元素在一定腐蝕介質中的不穩定性而引起。

本書又闡述了對於由化學成分和熔煉、鑄造條件而引起黃銅破裂傾向的研究結果。

對於防止黃銅成品破裂的現有方法和檢查破裂傾向的方法作了商榷，並對各種方法作了評價。

黃銅破裂不僅在成品和半成品儲藏時可能發生，就是在生產過程中也可能發生，所以本書概論中對這些情況也作了簡單研究。

目 次

序言	1
概論	1
1. 热变形时的破裂	1
2. 冷变形时的破裂	3
3. 退火时的破裂	3
4. 焊接时的破裂	4
5. 儲藏及使用时的破裂	6
研究方法	8
剩余应力	13
外面介質	22
1. 关于“自发的”破裂	22
2. 氮介質	24
3. 汞介質	36
4. 非氮的腐蝕介質	40
5. 大气条件	46
合金本性	67
黃銅破裂的历程	78
檢查方法	95
1. 机械方法	95
2. X射綫方法	98
3. 化学方法	101
汞試驗	101
氮試驗	105
其他試劑	114
防止破裂的方法	119
1. 合理地建立成品和半成品的制造工艺	119
2. 机械加工方法	120
3. 低溫退火	121
4. 防止外面介質的作用	129
結論	131
参考文献	134

概 論

黃銅是应用最广的有色金属。它具有优良的机械性能：易于冷加工和热加工、导电率高、有相当强的耐蚀性。

然而黃銅有个缺点，就是不論在生产过程中或是儲藏和应用(操作)时，都有发生破裂的可能性。

在制造黃銅成品的过程中，当用压力热加工和冷加工，以及退火、焊接、鍍錫时，都可能发生裂縫。黃銅的破裂很容易在加工的工艺操作时发现，而其原因也比较明显。

1. 热变形时的破裂

热变形通常在冷变形之前。仅有不能在加热状态承受加工的合金(例如鉛黃銅)，才可在冷态中变形。

如图 1 所示，黃銅的塑性是随着溫度而变化的：当溫度达到 200°C 时，塑性高；但溫度繼續增高时，塑性就会减小到相当于热脆性范围($300\sim 600^{\circ}\text{C}$)的最小值。

如果黃銅在热加工时(如在最后几道軋制中)冷却到上述溫度，則在条材边缘或表面上可能形成裂縫。

黃銅在 820°C 左右的溫度时，具有最大的塑性。当溫度繼續增高时，黃銅的塑性重新低落，变成脆性，就不能承受热加工，图 2 表示的 Л62 黃銅錠块即属此例。这种黃銅錠块，由于油炉喷射的火焰而使局部过热，致在第一道热轧时該錠块就会遭到

破坏。錠块的破坏是沿着在高温时所组成的粗晶粒边界发生；靠近錠块边缘，这些晶界遭受着强度的氧化，因此呈现出白色薄层的氧化锌。

不含有害杂质的黄铜，在最高的塑性范围以内，可以很好地加工；并能承受重压延而不致损坏，也不会边缘上形成裂缝。例如，铸态的Л68黄铜经一道热轧后可以从90公厘良好地轧至18公厘（压延79%），Л62黄铜可以从70公厘轧至6公厘

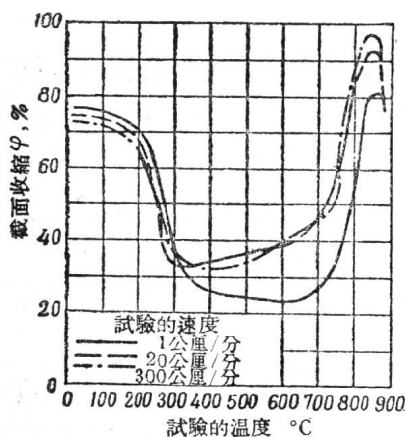


图1. Л62黄铜的截面收缩与温度和试件在拉力试验机上试验速度的关系[1]

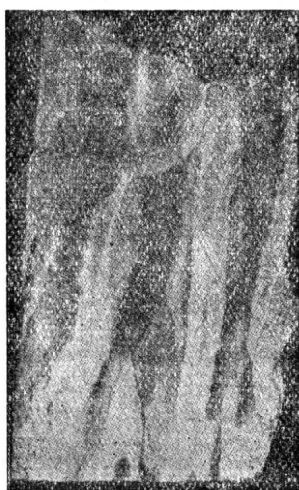


图2. 在第一道热轧时受破坏的Л62黄铜锭块，在锭块下部具有氧化锌薄层

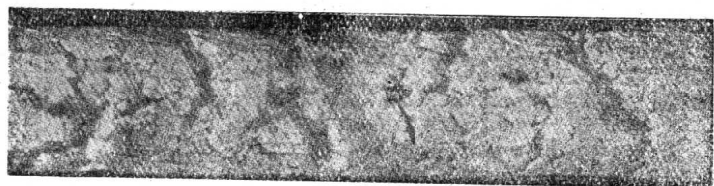


图3. 含0.06%铅的Л68黄铜条材边缘在热轧时沿晶粒界破裂

(压延91%) [2]。可是給杂质污染了的黃銅(如給鉛所污染的), 則不能熱軋。 α -黃銅对于存有杂质尤其容易破裂(图 3)。

2. 冷变形时的破裂

黃銅在冷态中的高塑性可以从其成品和半成品中用压力加工获得。当冷加工时, 工作压力必須超过屈服点。黃銅的屈服点和强度是随变形程度的加强而增高, 但这种数值的变化会使两者之間的相差减小; 同时黃銅的塑性也就减小了。

当黃銅的塑性在变形的临界值下耗尽, 以及黃銅的屈服点达到强度极限时, 將发生沿滑移面的破坏以代替塑性变形。裂縫的形成是在一定的角度下, 通常在接近 45° 时(图 4)。

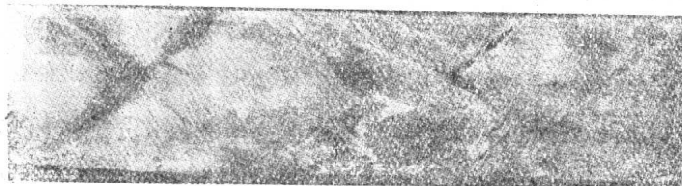


图 4. 压縮 85% 的冷軋时破裂的 JI68 黃銅条材的邊緣

黃銅內存在杂质, 照例会减低变形的临界值。这数值由于含鋅量的增高而降低。銻的危害作用最大, 它能大量地与銅形成固溶体; 然而在含大量鋅的銅鋅合金中, 銻的可溶性就会剧烈地降低; 于是它可能沿黃銅的晶粒界析出而成为脆性相的成分。

3. 退火时的破裂

这种破裂发生于黃銅热处理的时候, 在热处理时, 材料强度会降到低于內应力值。

黃銅半成品的破裂，在爐中退火時很少呈現，不過這種破裂在局部迅速加熱於具有相當應力的半成品時，可能會發生。

如果半成品在爐內，有壓應力的區域比張應力的區域加熱得早得多，則在張力區域就會產生附加的張應力，這時總應力將達到相當大的數值。

已能確定，退火時的裂縫是在加熱時形成，也就是半成品在除去剩餘應力之前形成的。退火時的裂縫多半是沿晶粒界分布。至於破裂的危險性，粗晶粒的黃銅要比細晶粒的大。

退火時的破裂通常在這種合金上發生，即第一，沿晶粒界有易熔的夾雜物，第二，要有相當高的溫度才能除去剩餘應力的那種特性。其中含鉛的德銀所制的半成品在加熱時的破裂，以及在溫度增高時和鉍的影響下銅合金強度之劇烈降低，俱屬此例。

4. 焊接時的破裂

有較大拉應力的黃銅成品或半成品，在熔化了易熔金屬

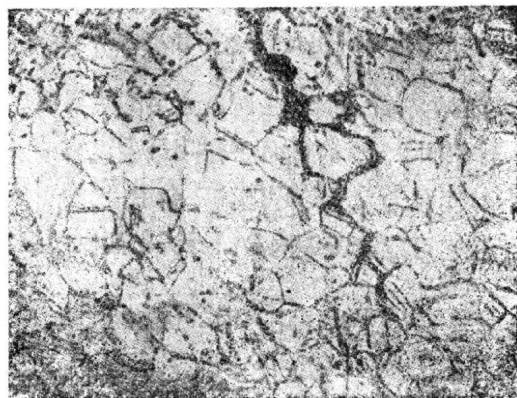


圖 5. 焊料在黃銅內晶粒間的滲透(×200)

和合金的影响下会发生破裂, 这种现象是因为加热的温度尚不能充分除去剩余应力的缘故。如大家所知道的, 当 JI62 黄铜带材所制的鍍锡水箱管子在熔化焊料的浴槽内取出时, 沿带材的弯曲处带有裂缝, 此种裂缝是在锡铅合金中所形成的, 裂缝通过黄铜的晶粒之间(图 5), 断裂面布满焊料。

带有拉应力的黄铜在熔化了的金属的作用下, 开始使机械性质恶化(表 1)。

如表 1 所示, 黄铜的强度极限由于介质温度的增高而降低。塑性也随之降低, 在 350°C 时, 延伸率及截面收缩率较在 20°C 时减少了二分之一。这与黄铜在 350°C 时处在热脆性范围的情况有关(参阅第二页)。

试验温度和外面介质对 JI70 黄铜机械性质的影响[3] 表 1

試驗溫度 $^{\circ}\text{C}$	外面介質	强度极限 公斤/平方公厘	延伸率 %	截面收缩率 %
20	空气	36.3	38.7	68.8
220	空气	34.1	28.0	62.7
220	50%锡+50%铅	27.9	2.7	8.4
260	空气	33.9	27.5	62.5
260	锡	28.3	2.5	10.0
350	空气	31.5	14.5	24.7
350	锡	20.5	1.7	2.2
350	铅	19.0	0.6	2.3

在熔化了锡和铅的作用下, 黄铜试件破裂试验时, 其强度, 特别是塑性剧烈地降低, 这是由试件沿黄铜晶粒界的脆性破坏所致。

5. 儲藏及使用時的破裂

七十多年以前，在一個技術文獻中曾指出，黃銅在某些情況下經過一個時期會遭受奇異的腐壞：各種冷變形了的黃銅成品，原先並沒有任何毛病，後來也沒有特別的原因，卻破裂變成了廢品。

譬如，還在 1879 年，就提到有彈殼在射擊場射擊時橫斷破裂的事，而其發生破裂的原因當時卻不明白〔4〕。

黃銅的破裂會造成巨大的損失，因為它們有個通病，就是使大量成品，特別是槍炮彈殼成為廢品。

1890~1891 年，德國彈藥庫內發現大量小口徑的子彈和黃銅彈殼在口上和斜面上有了裂縫。不僅在上子彈頭的彈殼頭部發現有裂縫，並且在長期存放在彈藥庫內的含銅 72% 和 66% 黃銅所制的空彈殼上，也有發現〔5〕。

1912 年，根據檢查倉庫和戰鬥部隊中的三吋口徑子彈時，赫拉勃羅夫查出，不論是俄羅斯造的或是外國工廠造的幾批彈殼，在口上都顯著地有或多或少數量（達 80%）的裂縫〔6〕。

長久儲藏的黃銅彈殼的破裂情形必須作定期的檢查及報廢。美國在第一次世界大戰後檢查儲藏在軍火庫中的子彈時，發現大量的彈殼儲藏了三年後有了裂縫。彈殼破裂的損失當時在 700 萬美元以上〔7〕。

關於黃銅條材在儲藏時大批破裂的情形也有過報導。所儲藏的半成品在個別的情況中其破裂的數量達到 25%〔8〕。

儲藏着的黃銅制成品和半成品，其破裂事情現在還有發現（圖 6~8）。

黃銅在長期儲藏或使用時的破裂過程，過去是認為“神祕”和不可解釋的，甚至近年來還有人認為如此[9]。

黃銅成品的破裂現象，在其製成後（有時經過幾個月或幾年之後）就有極複雜的特性。這種現象以前就是所謂“自發性”的破裂，因為，以為裂縫是自發地發生並無外在因素的影響。黃銅成品“自發性”破裂中很多情形和季節之間發生着關係，所以才有“季節性破裂”這一術語。

有很多作者研究過黃銅在儲藏或使用時的破裂現象，發表了近兩百篇關於這問題的文獻。

不管外國研究者的見解[5、10、11]，這種現象早已為我國人所研究，並曾指出黃銅成品在儲藏時形成裂縫的主要原因，介紹了防止破裂的措施。

早在1880年，A. B. 魯特科甫斯基發表過兩篇

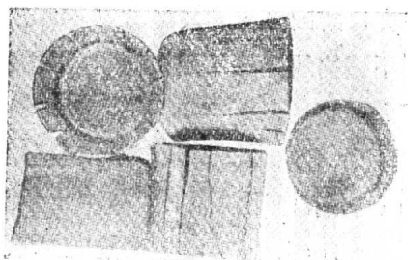


圖 6. 破裂了的黃銅單

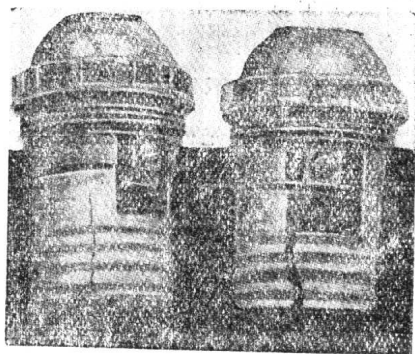


圖 7. 破裂了的黃銅電燈頭

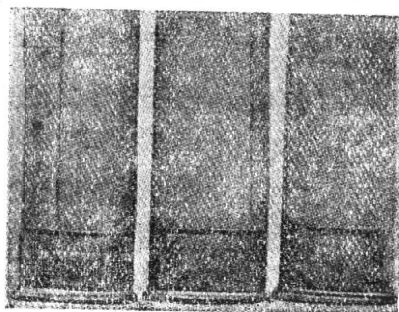


圖 8. 獵用黃銅彈殼頭中的裂縫

論文[12、13]，論文中着重指出了“金屬內有害應力”之必然性，以及引起黃銅破裂的儲藏上的不良條件。他還記載了在射擊時彈殼口斷面破裂的情形，這些彈殼是用標準金屬所製造的，可是在不適當的儲藏下而腐壞了。破裂情況在重裝彈殼的子彈射擊時尤其常見。

1904年，A. 馬秋寧指出[14]，儲藏時的破裂是物理條件影響（溫度的變化）以及大氣中化學作用（濕度、亞硫酸氣體）的結果。1901年，И. А. 克雷洛夫曾着重指出[15]，黃銅彈殼的破裂並不是存在個別生產部門或任何一個廠的局部現象，而是由銅鋅合金的特性所造成。

所以，我國不僅在記述和研究黃銅破裂現象方面有其卓越的地位，並首先正確地確定了下列幾個引起破裂的基本因素：

1. 成品中存在有拉應力；
2. 周圍介質的作用；
3. 銅鋅合金的本性。

研究方法

為了測量黃銅破裂傾向，須使其受一定試劑的作用，通常是氨溶液和汞鹽溶液。第一種情況，把黃銅置于封閉的容器（干燥器）內所製造的氨氣氛中，容器底部注入氨水；第二種情況，將試件沉浸在汞鹽溶液中。

研究工作需要一種測定黃銅破裂傾向的定量方法。但是在氨氣氛中黃銅表面為一層腐蝕物所復蓋，這樣一來，經干燥器壁

观察試件时，測定裂縫呈現瞬时就很困难。所以不得不在氨气氛中中断試驗，而將試件用硝酸作中間浸蝕(但这样做破坏了破裂过程的进行而歪曲了結果); 或者在每次測定达到破裂時間时用几个試件，維持每个不同的时期。后面这种情况，为了进行研究就需要有很大数量的試件。

当用汞鹽溶液的試驗來測定裂縫呈現瞬时的时候，也会遭遇到类似的困难，因为在黃銅試驗时所析出的金属汞充滿了小裂縫; 所以实行檢查試驗时，应建議把黃銅試件加热而使汞气化〔16〕。

在設計試驗黃銅破裂的标准方法〔17〕中，推荐定量測量方法，这种測量方法是按达到裂縫呈現的試驗的延續時間，又按在完成破裂过程后在試件表面的測定部分上裂縫所占面积大小來計算的。因为測定裂縫大小是極十分繁重的操作，通常就以試驗的延續時間当作标准。

为了避免測定初裂縫呈現瞬时的不准确性，H. H. 达維堅科夫和 Ф. Ф. 維特曼〔18〕建議用一面小鏡固定在这条材兩端測量受应力黃銅条材变形，以測定裂縫呈現的瞬时。这种方法可以不中止破裂过程，而不断地可以用来檢視条材的变形。但是这种方法具有某些复杂的特性，所以在它应用前的初步試驗就未获成功。

在我們的工作中，試驗是在封閉的容器內不断地經容器壁观察試件而进行的，直到試驗完毕后，試件才从腐蝕剂中取出。但是为了使能准确地測定裂縫呈現瞬时，不从腐蝕介質中取出試件，并为了中間观察起見，采用我們所特制結構的試件。这些試件是黃銅条材卷制的环形物，長 130 公厘、寬 10 公厘、厚 0.3

公厘。条材是圍繞一定直徑的心軸卷成的；条材的两端用通过条材两端小孔的三公厘螺栓和螺母固定（图 9）。条材本身是用

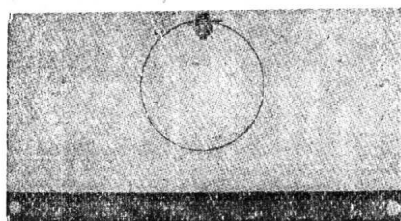


图 9. 破裂試驗用的黃銅条材及其所卷制的圓环

0.7 公厘至 0.3 公厘冷軋的扁条制成。毛坯借助特制样板加工到所要求的寬度，并且在那样板內把毛坯两端鉗孔。当条材卷成圓环时，在其表面上发生相当数量的拉应力（每平方公厘上达数十

公斤），因而引起試件破裂的高度傾向。

当圓环放入能够引起黃銅破裂的介質中时，在拉应力的作用下，圓环的外表面上逐漸发生裂縫。裂縫的呈現如刻痕，引起应力的局部集中，这种情况就能使裂縫繼續扩展。由于在圓环截面上有大量的弯曲力矩，裂縫張开了❶，而圓环的鄰接部分就弯成角度。因此，在圓环沒有从腐蝕介質中取出时，裂縫的呈現很容易暴露出来。这过程繼續进行时，裂縫就发展开来，弯曲角度减小下去（图 10），最后，裂縫之一擴張到圓环的整个厚度，圓环就断裂了。在很多試驗中，除暴露了第一次肉眼所观察到的裂縫外，也确定了圓环的断裂力矩。

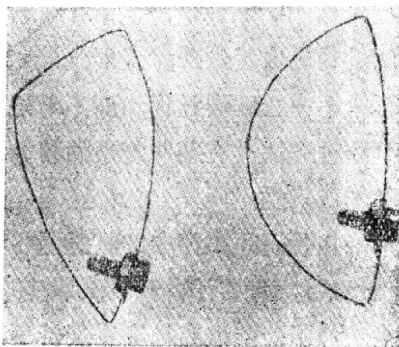


图 10. 在腐蝕介質和在試件的外表面上拉应力的作用下破裂了的黃銅环

❶ 当然裂縫早在能以肉眼观察之前就发生。

試件試驗延續時間的倒數作為黃銅破裂傾向的標準。這一數值——黃銅破裂傾向係數——是由 100 除以試驗的時分數而得（用汞介質則除以秒數）。

大量的拉應力和試件的厚度都不大會導致黃銅迅速破裂，這樣可以在比較短的時間內進行大批試驗。

試驗用的試件，它的成分、性能和製造工藝是不變的。因此達到裂縫呈現瞬時的時間是僅根據引起破裂的腐蝕介質的能力而決定。

目前還沒有一個試驗黃銅成品破裂的統一的標準方法。一般都採用不同濃度的氨溶液（25、20、10、5 及 1% NH_3 ）與不同的試驗時數。

當用濃氨溶液試驗時，會產生相當全面的黃銅腐蝕，因為氨氣氛對於銅合金是一種極易侵蝕的介質。因此在我們工作中，試件就在濃度不高的（0.3% NH_3 ）氨水中進行試驗。此外，破裂試驗也可把試件浸於為此目的而特制的銅氨絡合物溶液中进行。

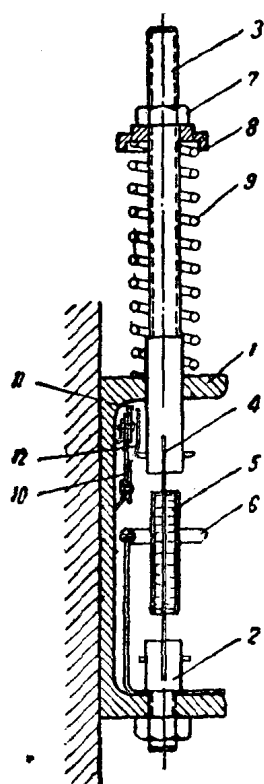
在氨介質中進行的一切試驗的試件毋須預先浸酸，因為某些作者所推薦用硝酸浸酸的方法，破壞了黃銅成品的表面狀態，而可能招致不正確的試驗結果。

測定破裂傾向，同樣也可在直條材上從外面加以拉應力的作用而進行，這種應力在試件中所引起的初應力為 8 公斤/平方公厘。

對於從外面施加應力的作用下黃銅的破裂試驗，設計並製造了一個特殊的裝置（圖 11）。

這種裝置是安裝在一塊槽鐵 1 上，把它固定在實驗室的牆

上。在槽鉄的上緣和下緣都各鉗小孔，下緣小孔內放一只不能



移动的試件夾子 2，上緣小孔內放一只可動的試件夾子 3。試件 4 的兩端各有小孔，夾子上也各有小孔；用鋼銷將試件固住在夾子上。試件的中部套一玻璃管 5，其下部用蠟鑲填或用橡皮密封。柄 6 是支持玻璃管以防在試件破壞后落下。

为了避免氨从溶液內蒸发起見，玻璃管的上部用棉花封塞。在長時間的試驗中銅氨絡合物溶液上面可放一層凡士林油。

試件上的拉应力是借螺帽 7 来造成的，这螺帽順着夾子 3 上部的螺紋移动，压紧槽鉄 1 及垫圈 8 之間的鋼彈簧 9。

彈簧是校准过的，所以根据試件尺寸、初应力值，以及彈簧壓縮力和其高度之間建立的关系，就能得到試件上所要求的負荷。

图 11. 在腐蝕介質中負荷下破裂試驗用的裝置簡圖

从溶液注入圍繞着被拉紧的試件的玻璃管時間起到試件断裂时止的時間就可以在試驗时測定了。時間是按时鐘或秒表来記錄，可是在長時間的試驗时，可用自动記錄儀器，它可以同时測定試驗五个試件的延續時間。自动記錄儀器的導綫連接于裝置在絕緣片 10 上的触头 11 和 12 上。这种裝置可以同时試驗

十五个試件。

上述的試驗方法，可以获得各別因素对黃銅破裂影响的数量鉴定。

可是在測量卷成圓环的条材試驗結果时，必須考虑到这些結果是在圓环內存有极高的(就該材料的狀態而言)拉应力下而获得的。这种应力在工业生产的成品或半成品中是比較少有的現象。当試驗被彈簧拉紧的直条材时，初应力值比較小(8 公斤/平方公厘)，但在裂縫发展过程中，工作应力值是靠减小試件截而及裂縫頂部的应力集中度而增大。

在拉应力作用下，試件在腐蝕介質中的破坏往往是脆性破坏，而試驗时彈簧压缩值超过 10 公厘；所以試驗过程中，依靠試件变形的彈簧力的减小是很不显著。

在两种情况中，条材試驗都是在与試件的橫截面起垂直作用的拉应力存在时进行的(即在單向中心拉伸的系統下)。因此，实际上成品及半成品通常具有剩余应力的，这应力不但是沿單軸方向，而且也沿着別的方向，所以試驗不同型式的黃銅半成品(如罩形)及成品也可作为补充上述試驗的方法。

实验室的試驗，可用氨介質也可用其他介質。除了實驗室測量試件破裂傾向外，試件还須經受最严格的儲藏条件的試驗：即暴于露天下使受空气和雨水的直接影响。

剩余应力

按照 H. H. 达維堅科夫[19]的分类，金属內的应力分为下列几种：