

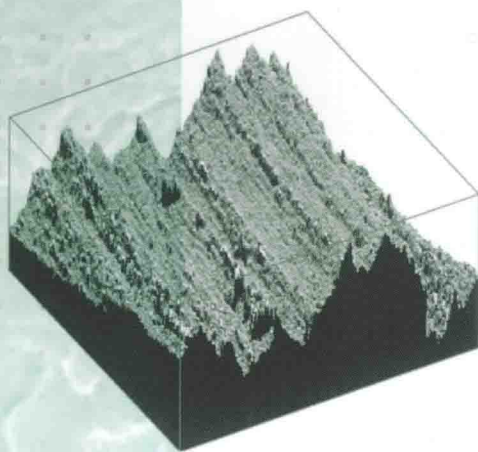
闫淑卿 著

# 高铝锌合金-ZA48

## 组织和性能研究

GAOLVXIN HEJIN -ZA48

ZUZHI HE XINGNENG YANJIU



中国水利水电出版社  
[www.waterpub.com.cn](http://www.waterpub.com.cn)

# 高铝锌合金-ZA48

## 组织和性能研究

闫淑卿 著

常州大学图书馆  
藏书章



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

## 内 容 提 要

铝锌合金具有优良的减磨耐磨性能、机械性能和显著的经济性，可取代铜合金作耐磨材料，代替青铜作低、中速中温重载轴承。发达国家目前已经开发了一系列的高铝锌基减磨材料，供不同工况下的轴瓦、轴套、滑块等选用；而国内绝大多数冶金企业仍使用常规牌号的 ZA27 合金。本书以高铝锌合金为研究对象，在不改变现有生产工艺的前提下，通过添加微合金元素、改善浇注工艺，采用不同的凝固、修复等手段，提高合金的力学性能、高温承载能力以及改善产品成型中的铸造缺陷，对提高高铝锌合金的性能、扩大其应用范围具有重要的理论及应用价值。

### 图书在版编目（C I P）数据

高铝锌合金-ZA48组织和性能研究 / 闫淑卿著. —  
北京：中国水利水电出版社，2015. 7  
ISBN 978-7-5170-3509-1

I. ①高… II. ①闫… III. ①铝基合金—锌合金—研究 IV. ①TG146. 2

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第188262号

|      |                                                                                                                                        |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 书 名  | 高铝锌合金-ZA48 组织和性能研究                                                                                                                     |
| 作 者  | 闫淑卿 著                                                                                                                                  |
| 出版发行 | 中国水利水电出版社<br>(北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038)<br>网址: www. waterpub. com. cn<br>E-mail: sales@waterpub. com. cn<br>电话: (010) 68367658 (发行部) |
| 经 售  | 北京科水图书销售中心 (零售)<br>电话: (010) 88383994、63202643、68545874<br>全国各地新华书店和相关出版物销售网点                                                          |
| 排 版  | 北京时代澄宇科技有限公司                                                                                                                           |
| 印 刷  | 北京嘉恒彩色印刷有限责任公司                                                                                                                         |
| 规 格  | 184mm×260mm 16 开本 8.5 印张 202 千字                                                                                                        |
| 版 次  | 2015 年 7 月第 1 版 2015 年 7 月第 1 次印刷                                                                                                      |
| 定 价  | 28.00 元                                                                                                                                |

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

# 前 言

---

锌铝合金具有优良的减磨耐磨性能、机械性能和显著的经济性，可取代铜合金作耐磨材料，代替青铜作低、中速中温重载轴承。所以，尽管锌铝合金问世时间不长，其相关科研技术的发展非常迅猛，应用范围也越来越广泛。随着经济发展，大件和异型件的应用增多，对合金产品性能提出了更高的要求。世界发达国家目前已经开发了一系列的高铝锌基减磨材料，供不同工况下的轴瓦、轴套、滑块等选用。而国内由于长期受传统观念的影响，绝大多数冶金企业仍使用常规牌号的 ZA27 合金。大量研究表明，高铝含量的偏析锌合金比共晶或共析锌合金具有更加优良的性能。因此，本书以高铝锌合金为研究对象，在不改变现有生产工艺的前提下，通过添加微合金元素、改善浇注工艺，采用不同的凝固、修复等手段，提高合金的力学性能、高温承载能力以及改善产品成型中的铸造缺陷，对提高高铝锌合金的性能，扩大其应用范围具有重要的理论及应用价值。

本书首先研究了高铝含量的锌合金组织及性能，结果表明：随着铝含量的增高，合金的抗拉强度和耐磨性均增强。分析认为，锌铝合金的微观组织主要由初生  $\alpha$  枝晶和  $(\alpha+\eta)$  共析体组成。随着铝含量的增加，组织中的初生  $\alpha$  枝晶增多， $(\alpha+\eta)$  共析体减少；树枝状的  $\alpha$ -Al 相是铝基固溶体，面心立方晶格，属于强化相，其强度和硬度都要高于  $\eta$  相。

根据测试结果，选择性能较好的 ZA48 合金作为主要研究对象。首先采用钛、硅对合金进行强化。通过研究钛、硅对合金力学性能的影响发现：钛有效提高了合金的力学性能，当钛含量达到 0.04% 时，合金的力学性能达到最大值。其细化机理是钛在锌铝合金中形成  $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$  颗粒，可作为合金的异质形核核心，从而有效细化  $\alpha$  (Al) 相，强化基体。合金的力学性能随硅含量的增加而减弱，特别是当合金中出现初生硅相时，力学性能明显下降。分析认为，合金中的共晶硅相和初生硅相的尖角或棱边处易产生应力集中，削弱硅相与基体的结合力，在外加应力的作用下易形成微裂纹，降低合金的力学性能。

本书系统研究了常规铸造条件下冷却速度对 ZA48 合金组织的影响。确立了合金的二次枝晶臂间距  $\lambda$  与冷却速率  $T$  之间的关系： $\lambda=47 T^{-0.325}$ 。研究发现，在较快的冷却速度下，合金中的  $\alpha$  相内析出大量细小弥散的质点。这些析出物均匀弥散地分布在  $\alpha$  相上，有利于合金强度的提高。同时能谱分析表明，冷却速度的提高，有效避免了比重偏析，各元素的偏析程度也随着冷却速度的提高而减小。分析认为，合金在凝固过程中的溶质再分配是产生偏析的根本原因，在非平衡凝固条件下，固液界面实际溶质分配系数  $k^*$  随着凝固速率的增大更加趋近于 1，固液界面固相成分更加趋近于液相成分  $C_0$ ，因而使枝晶偏析减小。

采用单辊甩带法制备快速凝固 ZA48 合金条带，根据其传热特点，结合传导理论和凝固理论，应用数学解析法推导计算了单辊甩带法制备 ZA48 合金薄带的冷却速度。得到单辊甩带快速凝固制备  $50\mu\text{m}$  厚合金薄带的冷却速度约为  $10^5\text{K/s}$ 。同时用与时间有关的非均质形核理论说明了 ZA48 合金快速凝固过程中的形核特点。随着冷却速度的提高，快速凝固 ZA48 合金的相选择顺序是： $\alpha(\text{Al}) \rightarrow \eta(\text{Zn})$  相，同时铝元素的含量对合金中  $\alpha\text{-Al}$  相的形核孕育期有较大的影响。

本书系统研究了冷却速度对加钛 ZA48 合金、含硅 ZA48 合金组织的影响。在常规铸造条件下，随着冷却速度的加快，加钛 ZA48 合金的晶粒得到细化，并且随着钛含量的增加，合金晶粒尺寸减小；但当冷却速度达到一定值时，晶粒尺寸不再受钛含量的影响，冷却速度成为晶粒细化的主要原因。合金中的共晶硅相随着冷却速度的加快也得到细化，但是初生硅相的形态改变不大。当冷却速度高达  $10^5\text{K/s}$ ，即快速凝固后，合金中的共晶硅和初生硅完全固溶于  $\alpha\text{-Al}$  固溶体中，大的过冷度抑制了硅相的形核与生长，使硅不能析出，大量的硅和其他合金元素固溶于基体中。

模拟使用工况，系统分析了 ZA48 合金的耐磨性。根据磨损表面及磨损亚表面的形貌，分析了其磨损机理。结果表明，ZA48 合金的高耐磨性是  $\alpha$  相和  $\eta$  相共同作用的结果， $\eta$  相首先被磨去并储存在对磨表面，起到自然润滑的作用，减轻试样和对磨轮之间的摩擦；同时摩擦副上的铁从对磨轮转到试样表面，填充被抹去的部分及磨损表面，在磨损表面形成一层耐磨层，阻止磨损的进一步发生。研究了加钛对 ZA48 合金耐磨性的影响。无论是润滑条件还是无润滑条件下，加钛后合金的耐磨性均提高，原因在于晶粒尺寸的减小、晶界面积增加，使试样的剪切力随着晶粒尺寸的减小而增加；因而，细的晶粒尺寸使合金具有较高的耐磨性。

本书系统研究了硅对 ZA48 合金耐磨性的影响。无论是润滑条件还是无润滑条件下，加硅合金的耐磨性均提高，且其提高的幅度远大于加钛后的合金。硅颗粒的硬度高达 757HV，远高于 ZA48 合金基体的硬度，硅颗粒的加入在合金中起到

硬质点的作用，有效地提高了合金的耐磨性。同时，合金的耐磨性受硅颗粒的大小、形态的影响。组织中粗大、不均匀硅粒子处易形成裂纹，使裂纹易于沿着脆性硅相扩展，对材料的耐磨性起负面影响。弥散分布的短棒状或颗粒状共晶硅可以提高基体的硬度，增强合金抗犁沟磨损能力，同时也可以减小基体与初生硅相之间的硬度差，从而提高两相之间的协调性，增强合金的耐磨性。

由于时间仓促，加之作者水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

闫淑卿

2015年2月

# 目 录

---

## 前言

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第 1 章 概述 .....               | 1  |
| 1.1 锌铝合金的应用现状 .....          | 1  |
| 1.2 我国与国外先进企业的差距 .....       | 2  |
| 1.3 提高锌铝合金性能的途径 .....        | 2  |
| 1.4 快速凝固技术在锌合金中的应用 .....     | 3  |
| 1.5 自修复技术在锌铝合金中的应用 .....     | 8  |
| 1.6 选题的目的和意义 .....           | 12 |
| 1.7 研究的主要内容 .....            | 13 |
| 1.8 试验研究总体技术路线 .....         | 13 |
| 1.9 本章小结 .....               | 14 |
| 第 2 章 试验方法 .....             | 15 |
| 2.1 试样的制备 .....              | 15 |
| 2.2 微观组织分析 .....             | 15 |
| 2.3 性能测试 .....               | 16 |
| 2.4 数据处理的统计方法 .....          | 18 |
| 2.5 快速凝固试验 .....             | 21 |
| 2.6 自修复试验 .....              | 22 |
| 2.7 本章小结 .....               | 22 |
| 第 3 章 高铝含量对锌合金组织及性能的影响 ..... | 23 |
| 3.1 合金底缩及成分偏析的形成分析 .....     | 23 |
| 3.2 高铝锌合金的性能研究 .....         | 25 |
| 3.3 分析与讨论 .....              | 30 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 3.4 本章小结 .....                          | 31  |
| <b>第4章 硅、钛对 ZA48 合金组织及力学性能的影响</b> ..... | 33  |
| 4.1 钛的作用 .....                          | 33  |
| 4.2 硅的作用 .....                          | 37  |
| 4.3 硅钛的复合作用 .....                       | 41  |
| 4.4 分析与讨论 .....                         | 43  |
| 4.5 本章小结 .....                          | 46  |
| <b>第5章 常规铸造条件下冷却速度对合金组织的影响</b> .....    | 48  |
| 5.1 试验方法 .....                          | 48  |
| 5.2 冷却速度的计算 .....                       | 49  |
| 5.3 对微观组织的影响 .....                      | 50  |
| 5.4 对合金化后组织的影响 .....                    | 54  |
| 5.5 本章小结 .....                          | 57  |
| <b>第6章 快速凝固 ZA48 合金的组织研究</b> .....      | 58  |
| 6.1 快速凝固 ZA 合金形核动力学研究 .....             | 58  |
| 6.2 快速凝固 ZA48 合金微观组织 .....              | 65  |
| 6.3 加钛 ZA48 合金的快凝组织 .....               | 69  |
| 6.4 快速凝固含硅 ZA48 合金微观组织 .....            | 70  |
| 6.5 分析与讨论 .....                         | 73  |
| 6.6 快速凝固丝带的应用 .....                     | 74  |
| 6.7 本章小结 .....                          | 76  |
| <b>第7章 高铝锌合金-ZA48 耐磨性研究</b> .....       | 78  |
| 7.1 润滑条件下的耐磨性研究 .....                   | 78  |
| 7.2 无润滑条件下的耐磨性研究 .....                  | 81  |
| 7.3 自修复技术在 ZA48 合金中的应用 .....            | 102 |
| 7.4 本章小结 .....                          | 110 |
| <b>第8章 结论</b> .....                     | 112 |
| <b>附录</b> .....                         | 114 |
| <b>参考文献</b> .....                       | 120 |



# 第 1 章

## 概 述

### 1.1 锌铝合金的应用现状

锌合金开始用于重力铸造领域最初是第二次世界大战时期，当时的德国为了找到替代材料解决铜资源紧缺的问题而开始研究锌合金。研究表明，用锌合金替代青铜具有良好的效果。自此以后，欧洲的一些公司相继发展和应用了这种合金。20 世纪 70 年代中期，加拿大 Norand Mines Limited 研究中心与美国的 Zastern 公司合作，研制出了 ZA8、ZA12 及 ZA27 系列锌铝合金。1984 年，美国材料与实验学会将其列入 ASTM 标准，使锌铝合金进入系列化、标准化时代<sup>[1-4]</sup>。

作为一种新型结构材料，锌合金具有优良的减磨耐磨性能、机械性能和显著的经济性，是部分铜合金、铝合金和铸铁件的良好代用品，广泛用于制作轴承、管接头、滑轮和各类受冲击和磨损的铸件。例如，取代铜合金作耐磨材料，代替青铜作低、中速中温重载轴承，通过连铸或离心铸造生产型材用以制造轴瓦、衬套等。所以，尽管锌铝合金问世时间不长，但相关科研技术的发展非常迅猛，应用范围也越来越广，潜在市场非常广阔<sup>[5-10]</sup>。目前，美国、加拿大等发达国家有很多成功应用锌铝合金的范例。仅美国就有数十家公司、厂家在研究、使用锌铝合金。我国从 20 世纪 80 年代也开始了锌合金的引进和消化工作，并成功地用来替代铜合金制造减磨件和模具。研究发现：随铝含量增加，ZA 系列合金收缩率增大，密度降低，伸长率、硬度、冲击值及抗蠕变性增大，耐磨性提高。这类合金通常用重力铸造法生产铸件<sup>[11-18]</sup>。比如，我国用 ZA27 合金制作橡胶波纹管形成模具取得了良好效果；利用锌铝合金本身具有较高的阻尼性能，且是非磁性材料，阻尼性能不受磁场影响，进行电子器件及仪器仪表的减振降噪；锌铝合金碰撞时不产生火花，可用于大多数结构阻尼的场合，特别是某些有特殊环境要求的阻尼场合，如减振轴承，石油储运减振器等。具有典型成分的锌铝合金在一定条件下表现出良好的超塑性。例如，Zn22%Al 共析合金<sup>[19-20]</sup>在一定条件下伸长率特别高，可以一次成型形状复杂、尺寸精确的零件和模腔，用于制造各种形状的模锻件、挤压件和模具。

总之，锌铝合金以其优良的性能、较低的原材料成本（与铜合金相比成本节约 40%~50%）和熔化能耗受到了人们的重视，其研究和应用也日渐深入。

## 1.2 我国与国外先进企业的差距

随着经济发展,大件和异型件的应用越来越广,对合金产品性能提出了更高的要求,如何在不改变现有生产工艺的前提下,提高合金的常温和高温力学性能、高温的承载能力,改善产品成型中的铸造缺陷,一直是制约锌铝合金相关企业发展的难题。因此,通过研究新型轴瓦、轴套、滑板、滑块等减摩耐磨合金,采用技术措施挽救缺陷铸件,从而提高成品率,降低能源消耗和材料损失,对于提高企业经济效益,建设资源节约型社会有着重要意义。目前,世界发达国家已经开发了一系列的高铝锌基减磨材料,例如 ZA30、ZA40、ZA43 等,供不同工况条件下的轴瓦、轴套、滑块等选用<sup>[21-23]</sup>。大量研究表明,高铝含量的偏析锌合金比共晶或共析锌铝合金的性能更加优良。而国内由于长期受传统观念的影响,绝大多数冶金企业仍然使用常规牌号的 ZA27 合金。ZA27 合金虽然具有良好的性能,但其使用范围仅限于室温,当温度高于 100℃ 时,由于锌、铜在铝中的扩散系数较大,容易从固溶体中脱溶析出,组织稳定性降低,造成尺寸及性能的不稳定。同时,ZA27 合金的阻尼性能有待改进。试验结果表明,层片共析组织是 ZA27 合金的稳定组织,如果组织中形成众多的层片共析组织,不仅有利于阻尼性能改进,也有利于尺寸及性能稳定,但是这样一来,ZA27 合金的固溶强化作用将基本消失,室温力学性能和摩擦磨损性能将受到影响。

因此,必须采用新的思路分析上述问题。针对建材机械行业的水泥回转窑拖轮轴瓦减磨合金工况下的使用特点,本书以高铝锌合金作为研究对象,通过最佳成分设计、合金化、变质处理等工艺,以细化组织、提高合金的力学性能及耐磨性为目的,最大限度地挖掘材料潜力,改善合金的铸造缺陷,增强合金的常温和高温力学性能以及摩擦磨损性能。

## 1.3 提高锌铝合金性能的途径

铸造锌铝合金优越的机械性能、良好的铸造性能及机械加工性能令人瞩目,而较低的原材料成本更增加了其竞争力。近年来,国内外很多学者对锌铝合金开展了大量研究,采用合金化、变质处理、热处理、创新铸造工艺等方法,改善原有锌铝合金的组织结构,减少或消除锌铝合金底缩缺陷、成分偏析及尺寸不稳定等不利因素,进而提高合金的强韧性、耐磨性、耐腐蚀性、抗疲劳性及高温力学性能,扩大锌铝合金的应用范围。

### 1.3.1 合金化

在锌铝合金中加入铜、镁、锰、硅等元素可组成多元合金材料,这些元素一方面能不

同程度地溶入固溶体 Al 中,使固溶体结构复杂化,提高合金强度,起到固溶强化作用;另一方面在合金中生成强化相提高合金性能。研究表明,在 ZA27 合金中加入一定量的锶、锂、铈可以消除合金的底缩缺陷,改善合金的力学性能<sup>[24]</sup>。挤压铸造时合金中的锰可形成富锰相,显著提高抗拉强度和耐磨性<sup>[25]</sup>。微量的稀土元素能提高 ZA27 合金的抗拉强度,抑制密度偏析和下表面缩松<sup>[26-28]</sup>。硅对合金耐磨性的影响,国内外进行了大量的研究<sup>[25,29-30]</sup>。硅加入后形成硅相和含硅化合物,硬度高、稳定性好的硅相能够提高合金的耐磨性和尺寸稳定性。锌基合金最主要的作用是在低速重载条件下代替铜合金制作减磨件,鉴于此,本书选择硅作为合金化元素提高合金的耐磨性。

### 1.3.2 晶粒细化

合金的晶粒尺寸对力学性能有着极其显著的影响。Hall - Petch 公式定量地描述了晶粒大小与金属强度的关系,晶粒尺寸越小,强度越高,这表明细化晶粒可获得高强韧的锌合金。通常在锌铝合金中使用锆、硼、钛、锰、硅、稀土等作为晶粒细化剂。锆、硼、钛均能使 ZA27 合金中的  $\alpha$  相由粗大的树枝晶向细小的颗粒状晶转变,其原因是这些元素在 ZA27 合金中形成了  $\alpha$  相的异质核心<sup>[31-37]</sup>,增加形核率,从而达到细化晶粒的目的。

作为微合金化元素,钛的作用得到了充分重视。在我国,通常的合金化方式都是将合金化元素制成中间合金,而制造中间合金需要纯金属,极大地增加了微合金化元素的使用成本,使得一些性能优越的微合金元素无法得到充分应用。考虑到这个因素,本书采用低钛铝合金锭作为中间合金,研究低钛合金锭对锌铝合金组织及性能的影响。和传统的加钛方式相比,低钛铝基合金不仅成本低、工艺简单、钛回收率高、成分易控制,还具有原位合金化和晶粒自身细化的效果。

### 1.3.3 工艺强化

锌铝合金呈糊状凝固,铸件补缩困难,这将导致严重的显微缩松、底缩现象和成分偏析。针对锌铝合金铸造工艺,人们研究采用了挤压铸造<sup>[25,38]</sup>、冷挤压成型试验<sup>[39]</sup>、半固态处理技术<sup>[40]</sup>、脉冲电流处理<sup>[41]</sup>等方法,同时还开发了倒砂型铸造法、喷雾沉积处理法等工艺<sup>[42]</sup>。研究表明,冷却速度是决定铸造合金凝固组织的关键因素,特别是对于多元多相合金<sup>[43-44]</sup>,冷却速度不仅决定着凝固组织形态,而且对相的析出次序、种类有着重要影响。增大冷却速度和温度梯度,可改善补缩条件,提高铸件致密度,从而获得较好的力学性能。

## 1.4 快速凝固技术在锌合金中的应用

工业上铸件凝固冷却速度的范围是  $10^{-3} \sim 10^2$  K/s,快速凝固的冷却速度可高达  $10^4$  K/s

甚至更高。美国 Duwez 等人在 1960 年首创了这种新型合金的冶金技术。随后, 日本的 Inoue 等利用单辊旋转淬冷快速凝固技术制备了铝基非晶合金, 突破了铝合金难于形成非晶态组织的障碍。随着快速凝固技术的发展改进, 人们利用该技术制备出了多种比常规铸造方法性能优异的新型合金, 如金属非晶和纳米晶<sup>[45]</sup>。这些合金具有独特而优异的物理、化学及力学性能, 引起了人们的广泛关注。

### 1.4.1 快速凝固技术的特点及热力学基础

#### 1. 快速凝固的传热特点

单辊甩带制备合金薄带时, 薄层熔体在固态衬底上的导热传热, 由于合金薄膜的顶面与边缘不与冷衬底接触, 散热相对来说是很有限的, 故问题可简化归结为单向的传热, 其基本传热方程的差分形式可写作<sup>[46]</sup>

$$T'_i = \frac{\alpha V_i}{(V_x)^2} \left\{ T_{i-1} + \left[ \frac{(V_x)^2}{\alpha V_i} - 2 \right] T_i + T_{i+1} \right\} \quad (1.1)$$

式中  $T_{i-1}$ ,  $T_i$ ,  $T_{i+1}$ ——在时间  $t$  时相距各为  $\Delta x$  的相邻 3 点的温度;

$T'_i$ —— $i$  点在时间为  $t + \Delta t$  的温度;

$\alpha$ ——衬底材料的热扩散率。

对式 (1.1) 可直接积分得到温度随距离、时间的分布。从中可知, 影响温度场及冷却速度的最主要因素是: 金属/衬底界面的状况以及试样金属的厚度。

#### 2. 快速凝固热力学

快速凝固的特点是: 起始的形核过冷及生长时的界面温度常使多个固相 (稳定相与亚稳相) 同时处于有可能析出的热力学状态。这时凝固组织中究竟出现哪一种固相就决定于形核与生长动力学的竞争, 这就是所谓“相选择”的问题。要预测合金中的相选择, 在进行形核与生长的动力学分析之前, 首先要根据各相的热力学性质, 确定在某个成分及温度范围内, 哪些稳定相及亚稳相可能与液相处于平衡。下面以包含共晶反应的合金系来举例说明。

图 1.1 是一个具有共晶反应的合金平衡相图<sup>[46]</sup>。图中除反映稳定相平衡关系的实线外, 还示出了  $\alpha$  相及  $\beta$  相亚稳扩展的固相线与液相线以及另一具有不同晶体结构的亚稳  $\beta'$  相的液相线和固相线。可见, 对于成分为  $\beta$  的合金熔体, 当  $T_L^\beta(s) > T_L^\beta(ms)$  时, 只有稳定  $\beta$  相可能析出; 当  $T_L^\beta(ms) > T > T_L^\alpha(ms)$  时, 稳定  $\beta$  相及亚稳  $\beta'$  相都有析出的可能; 当温度处于  $T > T_L^\alpha(ms)$  时, 则稳定  $\beta$  相、亚稳  $\beta'$  相及  $\alpha(ms)$  三者都同时具备了析出的热力学条件。

#### 3. 快速凝固时的形核动力学

稳态形核理论假设在液相线以下每一温度时都有一个相对应的稳定不变的形核速率。如果所有晶胚原子团簇在温度变化时能足够快地形成, 那么根据稳态形核理论进行计算的

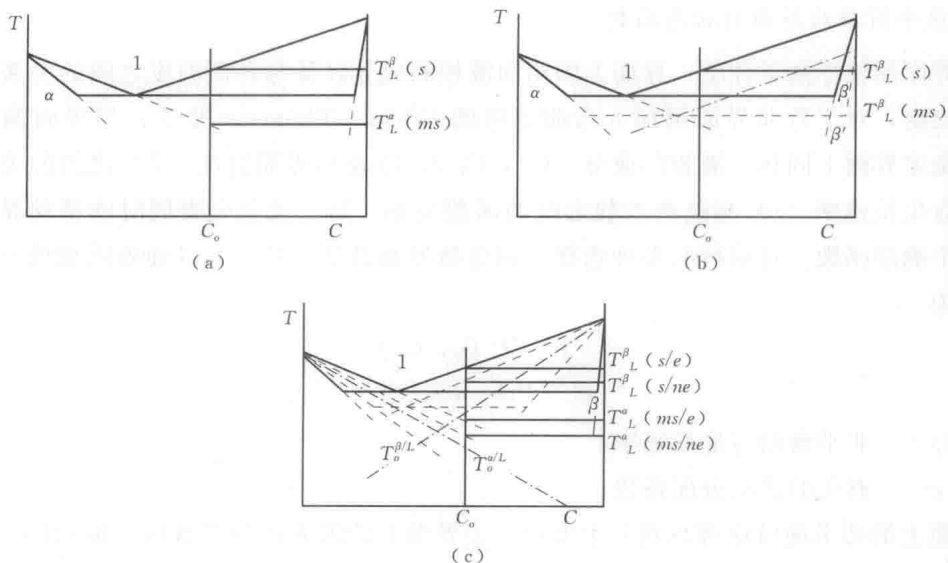


图 1.1 稳定及亚稳平衡的共晶相图

(a) 稳定  $\beta$  相及  $\alpha$  液相线的亚稳延长；(b)  $\beta$  亚稳相；(c) 界面处于非平衡

s—稳定；ms—亚稳；e—平衡；ne—非平衡

结果应该是正确的。在常规的凝固过程中，熔体的冷却速度不高、过冷度不大，符合上述条件，因而稳态形核的处理方法常常是适用的。然而在快速冷却或大的过冷下进行的快速凝固过程中，上述条件可能不再满足，因而需要采取时间依从（瞬态）的形核理论来加以处理。

在经典形核理论的基础上，Kashchiev 等用解析近似法求得了瞬态形核率  $J_t$  与稳态形核  $J_s$  之间的关系以及瞬态形核中的“时间滞后”( $\tau$ )，如下式

$$J_t = J_s \left[ 1 + 2B \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m e^{\left(-\frac{m^2 t}{\tau}\right)} \right] \quad (1.2)$$

式中  $t$ ——时间；

$B$ ——与预置原子团簇有关的系数。

对于凝固开始前经过足够过热的熔体， $B$  可取为 1。当  $t > 5\tau$  后， $J_t$  可达  $0.99J_s$ ，因而可将  $t = 5\tau$  视为“瞬态延续时间”( $t_r$ )。如果对于某一合金的快速凝固  $t_r$  较为显著，而连续冷却的速度又很快，则瞬态形核的处理方法就是必需的了。Kashchiev 等导出的  $\tau$  值如下

$$\tau = \frac{-8K_B T}{\pi^2 \beta^* \times \frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial n^2}} \quad (1.3)$$

式中  $\beta^*$ ——原子向含有  $n^*$  原子的临界晶核上跃迁的速率；

$\Delta G$ ——晶核形成过程中一个晶胚体积吉布斯自由能的变化；

$n$ ——晶胚内的原子数；

$K_B$ ——Boltzmc 常数。

#### 4. 非平衡移动界面的状态函数

在界面局域平衡条件下,界面上固相和液相的成分以及与界面温度之间的关系可由平衡相图决定,对于弯曲界面则加入弯曲效应的 Gibbs - Thomson 修正;当界面偏离平衡时,要决定界面上固相、液相的成分 ( $C_s^i$ ,  $C_L^i$ ), 以及与界面温度 ( $T$ ) 之间的关系,则必须建立生长速率 ( $v$ ) 与这些参数之间的函数关系。对二元合金凝固时的移动界面,应列出两个响应函数。这时可有多种选择,如选择界面温度 ( $T_i$ ) 及界面处固相成分 ( $C_s$ ), 则可写为

$$\begin{aligned}T_i &= T(v, C_L) \\C_s &= C_L k_v(v, C_L)\end{aligned}$$

式中  $k_v$ ——非平衡的与生长速率;

$v$ ——有关的溶质分配系数。

界面上的非平衡效应考虑到三个方面:①界面上的附着动力学效应 (interface attachment kinetics); ②由热力学制约的界面成分变化; ③溶质分配系数随生长速率变化的函数关系  $k_v(v, C_L)$ 。

### 1.4.2 快速凝固的方法选取

快速凝固的技术方法大致可分为如 4 类:

(1) 制取粉末的气体雾化法,即通过高速气体流冲击金属液流使其分散为微小液滴,从而实现快速凝固。

(2) 喷雾沉积,分为雾化(将金属熔体分散为小液滴)和沉积两个步骤,它将雾化和致密化合二为一,可由熔液直接制得接近最终形状的快速凝固制品,这是它相比其他快速凝固技术的主要优点。然而,由于气体截留、凝固收缩以及不同液滴相遇而形成了一些细小的孔隙,一方面降低了材料的有效承载面积,另一方面更易造成裂纹的萌生和扩展。

(3) 表面处理法,对于只要求表面具有高耐磨、耐蚀性的材料,只需处理表面得到一个强化层即可。利用合金材料导热系数大的特点,可在表面获得具有优异性能的非晶层,以满足产品的某一特殊需要。此方法包括激光、电子束表面熔化处理、激光及电子束表面合金化、激光表面涂覆、激光表面沉积和摩擦上釉等。

(4) 制取合金薄带、片、丝或者纤维的熔体急冷法,其特点是在凝固前和凝固过程中能够保持金属的连续性。本书选择此种方法制备锌铝合金快速凝固丝带,研究快速凝固后合金的组织形貌。装置采用如图 1.2 所示<sup>[45]</sup>的单辊旋转淬冷法 (melt - spinning method, MS) 设备,通过感应加热使得石英管中的母合金熔化,然后喷射到一定转速的激冷铜质单辊上,使合金液流铺展成液膜,并在激冷作用下实现快速凝固。该方法使用方便,冷却速度快,容易获得非晶组织,可进行连续生产,其最大优点是能够控制单辊的转速来获得不同厚度或不同组织的薄带。

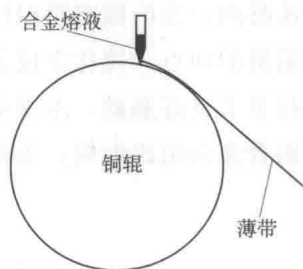


图 1.2 单辊旋转淬冷装置示意图

目前在单滚甩带凝固技术中，试样的厚度一般为几微米到几十微米，试样的温度  $T$  与时间  $t$  的关系可表达为<sup>[47]</sup>

$$T = T_b + (T_1 - T_b) \operatorname{erf} \left( -\frac{ht}{\rho c_p d} \right) \quad (1.4)$$

式中  $\rho$ ——金属密度；

$T_1$ ——液态金属的起始温度；

$T_b$ ——衬底温度；

$c_p$ ——金属的比热容。

### 1.4.3 快速凝固合金组织的特点

与常规铸态凝固的合金相比，快速凝固合金具有的凝固速度极高，因而合金在凝固中形成的微观组织结构产生了很多变化，具体如下：

(1) 微观组织细化。由于凝固形核前过冷度可达几十至几百度，而结晶形核速率比长大速度更强烈地依赖于过冷度，所以大大提高了凝固时的形核速率，而极短的凝固时间又使晶粒不可能充分长大，因此晶粒尺寸很小，且十分均匀。

(2) 成分均匀化。在快速凝固合金中成分均匀化或偏析减小表现在两个方面：一方面，溶质元素不均匀或偏析的范围明显减小；另一方面，由于快速凝固后固液界面前出现非平衡溶质分配或溶质捕获现象，使合金成分不均匀程度或偏析程度大大减小。

(3) 增加缺陷密度。与铸态合金相比，快速凝固合金中的空位、位错等缺陷密度有较大增加。一方面，由于液态合金中空位形成能比固态合金要小得多，液态合金中的空位浓度比固态合金要高得多。快速凝固时大部分空位来不及析出而留在固态合金中；另一方面，由于凝固速度很高，晶体长大过程中也容易形成空位，因而使快速凝固合金一般有很高的空位浓度。同时，由于合金在快速凝固过程中受到很大的热应力，空位聚集崩塌后会形成位错环。这些因素都使快速凝固合金中的位错密度特别是位错环密度比一般铸态合金增加很多。

(4) 形成新的亚稳相。合金在快速凝固后微观组织结构的一个主要特点是形成许多新的亚稳相。亚稳相的形成与控制无论是对新型合金的研制，合金性能的改善，还是对物理冶金理论的研究都有重要意义。



总之,与铸态合金相比,快速凝固合金的微观组织结构有了很大改善,特别是克服了铸态合金中枝晶粗大、成分严重偏析的缺点,使化学成分和微观组织结构十分均匀、晶粒尺寸大大减小,为提高合金性能打下了良好基础。本书采用快速凝固技术研制锌铝合金快速凝固丝带,研究快速凝固后锌铝合金的组织形貌,为拓宽锌铝合金的研究和应用打下一定的基础。

## 1.5 自修复技术在锌铝合金中的应用

磨损不仅是锌铝合金最主要的失效形式,也是机械零件失效的主要原因(磨损、腐蚀和断裂)之一。据统计,全世界产出能量的  $1/3 \sim 1/2$  都直接或间接消耗在克服摩擦方面,而机电产品失效原因中近 70% 都可归因于磨损和腐蚀。由此造成的损失十分巨大,仅美国每年就不下 2000 亿美元。为减少和避免这方面的损失而付出的人力、物力和财力更是难以估量。

为了减小摩擦磨损,世界各国都在进行大量的研究工作,目前其技术途径主要集中在如下 3 个方面:

(1) 在材料生产过程中,采用诸如合金化和热处理等方法使金属自身整体耐磨性得到改善,如用锰合金化钢形成一类耐磨钢,或采用包括表面热处理、火焰淬火、高频淬火、激光热处理、化学热处理(渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗各种金属)以及离子注入、喷涂、滚压等方法提高金属制品的表面耐磨性。

(2) 在材料的使用过程中,使用多种润滑油(脂)及各种添加剂等,避免基体金属之间的直接接触,达到减磨或延长磨损寿命的目的。

(3) 在磨损发生时,为了不致因为少量甚至微量的几何形状和几何尺寸的改变使昂贵的机件或机器报废,采用各式各样的修复方法,如电镀、刷镀、喷涂等,既可用于保护又可用于修复。其他用于修复的方法还有:各种补焊、堆焊、脉冲滚焊、镶嵌等局部补偿或更换。

以上 3 种传统的技术途径大多数是各自分离的,而且它们的有效性、可靠性和通用性也受到限制。多年来世界各国都在竭力寻找能够同时具备抗磨、减磨和自修复功能的材料和技术方法。金属磨损自修复材料的出现是这一领域中的一个重大突破,是对摩擦学的新贡献和新发展,对机械制造业和整个国民经济的发展都将产生重大的影响<sup>[48]</sup>。

### 1.5.1 金属磨损自修复技术的发展现状

金属磨损自修复技术(简称“摩圣技术”)产生在苏联时期,乌克兰某地质钻探部门在开采作业时意外地发现,有一处的岩石层对钻头不产生磨损。经有关科研机构的研究、分析和试验,确认其有效成分是一组以羟基硅酸镁为主的复杂矿石组合物。其粉体在机油中不溶解,与机油不发生化学反应,但与任何品种的矿物机油或合成机油都具有相容性。



在摩擦热力作用下,可与铁基金属发生化学反应,并在铁基金属摩擦表面生成一种具有良好减磨作用的陶瓷保护层。

20世纪70年代,这项技术被应用于苏联军工生产,旨在提高军事装备战斗能力和在特殊情况下生存能力的金属材料摩擦表面处理技术,并在1992年诞生了最初的技术原型。后来,经乌克兰哈多集团发展,在各行各业得到了广泛的应用。

自1997年解密并诞生了第一个发明专利以来,摩圣技术的发展经历了4个阶段,1998年诞生的第一代摩圣产品和1999年诞生的第二代摩圣产品,是粉剂产品;2000年诞生的第三代摩圣产品,产品状态改为凝胶及润滑脂,主要原材料用非石棉类矿物混合物替代了原来的石棉类蛇纹石;2001年诞生的第4代摩圣产品,其催化过程的受控性更好,适应性提高,特别是在撞击条件下的修复能力得到加强。同时还诞生了高温、高速润滑脂,海洋及铁路专用润滑脂等专用产品<sup>[48]</sup>。

近年来,欧美一些国家纷纷研究相关的减磨、抗磨自修复技术,其中通用电气公司、美国国家航空航天局、麦道航空公司以及美国军方都曾投资立项进行该方面的研究,其中围绕摩圣技术已经诞生了40多项专利,包括12项国际发明专利。形成了众多金属摩擦表面再生技术系列产品和工艺过程,并形成了独具特色的系列新型节能环保高新技术。

中国从2000年开始引入此项技术,在短短3年时间里,已在汽车、铁路等交通运输部门,石油石化、水利电力、冶金、机械加工、航空航天、军工等工业部门得到广泛认可和大力推广应用,取得了非常显著的节能效益、经济效益与社会效益,受到了原国家经贸委的高度重视。现已总结出了众多优秀节能案例,并向全国推广。

### 1.5.2 金属磨损自修复材料的技术特点

传统的修复工作,不管是失效后修复,还是按计划进行预检、预修,都要求停机,在原地或送修理厂进行维修,需要有专业人员以及专用设备、工具、备件、材料等,这都需要可观的维修费用;而磨损自修复技术是在机械装置不解体的情况下,在运行过程中自动完成修复和强化过程。不影响正常运行,无停工损失,同时可以免去修复前通常都要进行的繁琐检查、划线定位做标记等探伤手续,如磁力探伤、超声波、X光探伤、 $\gamma$ 探伤等。在磨损过程中,自修复材料能激活金属表面使其改性,做到自我生长,哪里有磨损、表面有微裂纹,自修复材料就修复哪里(不仅限于表面,深度可达 $30\mu\text{m}$ ),缺多少补多少,直至恢复原来几何形状和达到最佳间隙为止,且无脱落弊端<sup>[49-51]</sup>。

从磨损自修复技术的应用对各种机械装备使用性能指标的影响和变化的实测参数来看,磨损自修复还具有以下特点:

(1) 节能:使动力机械,如电动机、内燃机节省电能和燃油 $10\%\sim 20\%$ (个例节电达 $40\%$ ,节油 $30\%$ 以上)。

(2) 环保:使内燃机排放尾气中的有害物质大大减少(一氧化碳和碳氢化合物减少 $40\%\sim 50\%$ ,氮氧化物下降 $16\%\sim 18\%$ ,柴油机排放的烟雾浓度减少 $40\%\sim 50\%$ )。减振