



锌及锌合金 物理冶金学

孙连超 田荣璋

●国家“八五”规划重点图书●

●中南工业大学出版社●

锌

● 国家“八五”规划重点图书 ●

● 有色金属材料丛书 ●



锌及锌合金

物理冶金学

孙连超 田荣璋

● 中南工业大学出版社 ●

【湘】新登字 010 号

锌及锌合金物理冶金学

孙连超 田荣璋

责任编辑:可耕

*

中南工业大学出版社出版发行

湖南省地质测绘印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本:850×1168 1/32 印张:14.75 字数:360千字

1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

印数:0001—2000

*

ISBN 7-81020-712-1/TF·028

定价:22.00元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家联系解决

国家“八五”规划重点图书

有色金属材料丛书

《锌及锌合金物理冶金学》编委会

主任委员	左铁镛	
副主任委员	田荣璋	
委	左铁镛	田荣璋
员	魏克泰	黎文献
	李松瑞	龚建森
	邓至谦	钱去泰
	赵庆海	

本书常用单位

量	单位符号	与非 SI 单位换算关系
长度	m	$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$
力	N	$1 \text{ kgf} = 9.80665 \text{ N}$
压力, 应力	Pa	$1 \text{ atm} = 0.1 \text{ MPa}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, 1 \text{ kgf/cm}^2 = 98066.5 \text{ Pa}$ $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ $10^6 \text{ Pa} = 1 \text{ MPa}$ $1 \text{ lbf/in}^2 = 6894.76 \text{ Pa}$
断裂韧性	$\text{MPa}^{1/2}$	
功, 能	J	$1 \text{ kgf} \cdot \text{m} = 9.80665 \text{ J}, 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$
功率	W	$1 \text{ kgf} \cdot \text{m/s} = 9.80665 \text{ W}, 1 \text{ HP} = 735.44 \text{ W}$
表面能	J/mol	
密度	g/cm^3	
电阻率	$\Omega \cdot \text{m}$	$1 \mu\Omega \cdot \text{cm} = 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
电导率	S/m	$1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ S/m}$
电阻温度系数	$^{\circ}\text{C}^{-1}$ 或 K^{-1}	
热膨胀系数	$^{\circ}\text{C}^{-1}$ 或 K^{-1}	
导热系数	$\text{W/m} \cdot \text{K}$	$1 \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot \text{K} = 418.68 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
表面张力	N/m	$1 \text{ N/m} = 1 \text{ J/m}^2$
温度	C, K, F	$t^{\circ}\text{F} = \left(\frac{9T}{5} - 459.67 \right) \text{ K}$ 式中: t, T 分别表示华氏和开尔文度为单位的温度
百分数	%	原子百分数 %mol, 体积百分数 %vol, 质量百分数 %

前 言

锌为蓝白色的金属,密度介于铜和铝之间,为 $7.14\text{g}/\text{cm}^3$ 。在有色金属中锌的矿物储量、产量和用量仅次于铝和铜,居第三位。锌及其合金有很多其他金属材料无法比拟的特性,综合性能也突出。锌合金摩擦系数小,对油亲合力大,机械性能优异,可作耐磨材料(如轴瓦)和青铜代替材料。它的熔点低(锌熔点 419.5°C),铸造和加工性能好,可用于各种机械制造业。使人“费解”的是可作“简易模具”进行薄板成型加工。它还是一种很有发展前途的阻尼合金,能降低工业噪音和减轻机械振动。它有使人吃惊的塑性(超塑性),可像饴糖般用很小的载荷能制造出复杂形状的零件。锌很大一部分用在金属防腐的喷镀、热浸镀和牺牲阳极上。以锌为基的新型材料不断被发现,新的应用领域不断被开拓,可以说锌(及锌合金)应用之广,其范围涉及国民经济各个部门,是一个吸引人的而又令人爱不释手的金属。

记得在“文化大革命”期间,为躲避游行和逃会,我和蔡强冒着一定的危险,手提锌合金找长沙市东方红铝制品厂,想试一试锌合金模具使用性能。工厂领导听说是锌合金,硬度低不想试验。多亏处境灰溜溜的技术员王高辉支持,用业余时间,共同合作,半天就铸成了铝壶嘴加工过程“打胖(吹胀)”模具,一炮打响,模具制造快,新产品上马易,加工费用低,有可观的使用寿命。

后来,也就是打倒“四人帮”之际,我和蔡强到了山东烟台某研究所,除试验 $\text{Sn}-\text{Bi}$ 低熔点合金模具外,把锌合金模具使用情况介绍给了他们,并在汽车上进行了试验。

我们前后进行过耐磨锌合金、减振锌合金、热镀用锌合金、超塑锌合金以及锌合金耐蚀性能和锌合金尺寸稳定性等方面的研究,“铸造锌基耐磨合金的研究”1983年获湖南省机械厅科技成果一等奖,所研究的锌合金零件已在各领域中应用多年,武汉钢铁公

司、涟源钢铁总厂和江西冶金机械厂至今仍在使⽤。孙连超选我为指导教师,攻读硕士学位。他在读书期间被迷人的锌合金吸引住了,硕士论文题目为《Zn—Al 合金晶间腐蚀问题的研究》(1986年)。论文水平较高,引起研究锌合金的同仁注意,接连又发表了几篇论文。孙连超毕业之时,我们相邀写一本有关锌合金方面的专著,这本书今天已和读者见面了。

本书初稿主要是孙连超执笔完成的。我把原来共七章扩充为九章,锌合金状态图(相图)设专门一章,便于阅读。铸造锌合金及其应⽤和变形锌合金及其应⽤分两章讨论,突出理论联系实际。另外,在各章、节中作些补充、修改、调整和技术处理⼯作。虽时间耗⼫颇大,由于水平有限,不当和错误之处在所难免,请读者指正。

本书是在积累多年的科研成果、生产实践和广泛收集资料的基础上编写而成的。书中除提供大量数据以外,所讨论的问题涉及到锌及锌合金在科研和生产中所遇到的各方面。对耐蚀性(包括“老化”)、超塑性、阻尼特性、固态相变,尺寸稳定性给予了特别注意,同时对锌及锌合金生产应⽤也作了较深入的论述。

可以不夸张地说一句,在本书问世之前,我国还没有出版过内容如此丰富、理论联系实际的《锌及锌合金物理冶金学》专著,应该说本书填补了我国在这方面的空白。编写本书的目的是为从事有色金属材料科学与工程⼯作的教师、⼤学⽣、研究生和现场⼯作的⼯程技术人员,提供一本良好的参考书。

该书如能在社会上起到⼀定的作⽤,本人无限欣慰。

在本书编写和出版过程中,得到了国家教育委员会科技司司长博⼠导师左铁镞教授、中南⼯业⼤学李松瑞教授、黎文献教授、邓至谦教授、钱去泰教授、湖南⼤学龚建森教授、国防科技大学魏克泰教授和赵庆海教授的关心和帮助,在此表示感谢。

田荣璋

1994年10月

目 录

第一章 概 论	(1)
1.1 锌的历史	(1)
1.2 现代炼锌法简介	(5)
1.3 锌的生产与应用	(11)
1.4 锌合金的发展	(16)
参考文献	(22)
第二章 锌的性质	(25)
2.1 锌的结构与物理化学性质	(25)
2.2 锌的耐蚀性	(32)
2.3 锌的塑性变形	(35)
2.4 锌中的杂质及其影响	(47)
参考文献	(51)
第三章 锌合金状态图(相图)	(53)
3.1 锌合金二元状态图	(53)
3.2 Zn—Al 二元状态图	(74)
3.3 锌合金三元状态图	(80)
参考文献	(99)
第四章 锌合金的工程性能	(101)
4.1 机械性能	(101)
4.2 锌合金的摩擦磨损特性	(124)
4.3 切削加工性能	(129)
4.4 Zn—Al 合金的内耗与阻尼特性	(134)
参考文献	(138)

第五章 锌合金中的超塑性效应	(141)
5.1 超塑性效应及其发展背景	(141)
5.2 锌合金超塑性的力学特性	(149)
5.3 锌合金微晶超塑性的影响因素	(165)
5.4 锌合金超塑变形的组织特性及超塑变形机理	(192)
5.5 锌合金中的相变超塑性	(210)
5.6 超塑性效应的应用简介	(217)
参考文献	(227)
第六章 锌—铝合金的腐蚀与防护	(233)
6.1 Zn—Al 合金的晶间腐蚀	(233)
6.2 Zn—Al 合金在 NaCl 溶液及酸性溶液中的腐蚀	(250)
6.3 Zn—Al 合金的应力腐蚀断裂	(258)
6.4 锌合金的表面处理	(263)
6.5 钢铁防腐用的 Zn—Al 合金镀层	(269)
6.6 阴极保护用的 Zn—Al 合金牺牲阳极	(277)
参考文献	(278)
第七章 锌—铝合金固态相变	(281)
7.1 共析转变	(281)
7.2 过饱和固溶体的预沉淀和沉淀现象	(303)
7.3 Spinodal 分解	(321)
7.4 连续冷却过程中的转变	(334)
7.5 沉淀相的溶解	(341)
7.6 相变与老化	(348)
参考文献	(362)
第八章 铸造锌合金及其应用	(369)
8.1 铸造锌合金的发展现状	(369)
8.2 工业铸造锌合金	(371)
8.3 Zn—Al 合金的流动性及其影响因素	(372)

8.4 铸造锌合金生产及质量控制	(382)
参考文献	(405)
第九章 变形锌合金及其应用	(409)
9.1 变形锌合金的种类	(410)
9.2 Zn—Cu—Ti 合金的组织与性能	(414)
9.3 变形锌及锌合金在大气中的腐蚀	(431)
9.4 变形锌合金及其应用领域	(448)
参考文献	(454)

第一章 概 论

1.1 锌的历史

1.1.1 炼锌技术的起源

锌的生产远较其它金属为晚。如公元前 5000 年就开始从矿石中提炼铜,公元前 4000 年开始提炼铅,公元前 2000 年提炼铁,而锌直到公元 14 世纪才开始商业化生产。

作为金属锌,远在能够生产它之前,人们就知道它的存在了。最初在冶炼铅的炉灰中可以找到少量的锌。因大部分铅矿石中都含有锌,冶炼铅时,一部分氧化锌被还原形成锌蒸气,而这些锌蒸气中的绝大部分又被立即氧化为氧化锌,只有极少量的锌蒸气能以单体锌的形成凝结在烟灰中。可想而知,通过这种方式收集到的锌是极其少量的。

古代的冶炼者首先以炭与氧化物矿(炉甘石,主要是菱锌矿)混合进行还原熔炼试图得到单体锌,但由于锌的沸点较低而未能成功。直到发现了锌蒸气的冷凝现象并掌握了使锌蒸气冷凝成锌液体的方法后,才真正开始蒸馏法炼锌。

黄铜是铜和锌的合金。20 世纪 70 年代考古学家在山东胶县“龙山文化”的地层中发现的两段黄铜锥,是公元前 2400~2000 年的产物,含锌 23.2%,可能是含锌的铜矿石直接冶炼得到的。这是世界上最早的黄铜器物。我国早在公元前 3 世纪就能生产黄铜,当

时的生产方法是将碎铜片、焦炭以及含锌的矿石一起加热,这样锌矿石中被还原出来的锌蒸气直接与铜合金化,从而制得黄铜。黄铜古名瑜石,在明朝时已有黄铜之名,明宣德时(1430年)黄铜的生产水平已很高,宣德香炉至今享有盛名。

关于炼锌技术的起源,说法不一。经1954年中国化学学会组织中国化学史的讨论之后,肯定我国是应用锌最早的国家,至于何时开始炼锌生产的,则不得而知。但可以推测,我国至迟在唐朝就开始制锌了。《本草纲目》曾引用五代轩轅述《宝藏畅策论》中“倭铅可勾金”一语,就是说至迟在乾亨二年(公元918年)已使用锌(倭铅为锌的古称),明代(1368~1644年)一种约含Zn99%和Cu1%的锌币的流通,明末宋应星在《天工开物》中叙述,炼锌多出产在山西太行一带,湖南荆衡次之,足以证明当时我国的炼锌技术所达到的水平。

在我国,最古老的炼锌工艺是将要焙烧的矿石与无烟煤混合后松散地置于粘土罐中,罐子上方安放一粘土坩埚作为冷却室,在坩埚内有一粘土杯作为冷凝锌的收集器,粘土坩埚的上端盖以铁板(图1.1)。将许多个这样的罐子排于炉子中,罐子周围用燃料加热,当温度达1000℃时氧化锌开始还原,锌蒸气 and 一氧化碳进入上方的冷却室,在冷却室中大部分锌蒸气冷却后凝结在粘土杯中,将之收集起来即得金属锌。

国外有人认为,印度是最早生产锌的国家。印度最古老的锌矿在Zawar地区,该矿于1382年前后开始开采并冶炼,其后一段时期,锌的生产不时受到战争的影响,1830年中断炼锌,直到1940年才重新开采。在Zawar地区发现的大量含铅含锌残渣以及炼锌用的粘土罐,也证明印度炼锌技术早就达到较高的水平。

据估计,在Zawar地区发现的炼锌残渣有13~17万吨之多,再根据早期使用的粘土罐外边矿渣流向推测,这些罐子是竖直置于炉中的,冷凝系统在罐子的下方,即蒸馏是向下进行的,而我国

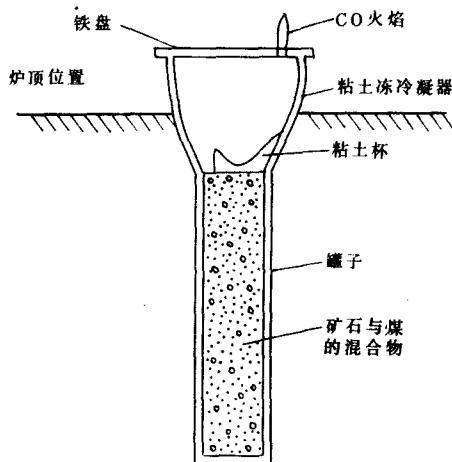


图 1.1 我国早期炼锌使用的粘土罐及其冷凝系统示意图

使用的是向上蒸馏的方法。如果推测是正确的话,那么这两者之间的差别说明了我国和印度是相对独立地发展了炼锌技术。

1.1.2 世界锌工业的发展

最初在欧洲没有生产锌的方法,在 17 世纪和 18 世纪使用的锌大多都是从我国和印度购进的。大约在 1730 年冶炼锌的技术才由我国传到英国,后来又相继传入欧洲其它一些国家。1739 年向下蒸馏锌的工艺在英国获得专利,1746 年 William Champion 在布里斯托尔建造了第一座炼锌厂,采用的即为向下蒸馏工艺,使用的是原先生产玻璃的炉子,他在 1767 年破产之前,一共建造九台这样的炉子,年产量达 200 吨左右。

随着欧洲工业的发展,炼锌业的发展也较为迅速。1758 年以前,一直使用锌的氧化物矿炼锌,而在这一年直接焙烧闪锌矿的制锌工艺获得专利。1798 年 Ruberg 开始用平罐法炼锌,1808 年比利时人 Dony 则发展了比 Ruberg 法容易充卸的水平蒸馏法,其后相当长的一段时期内,耗锌的大部分都是用平罐法生产的。

在炼锌方法上,自古以来一直走着火法高温还原的道路,湿法炼锌的兴起,改变了这种状况。湿法炼锌第一个半工业性试验开始于 1881 年,这同电解炼铝发明的年代非常相近,都是在直流电机问世以后。由于电解条件的复杂性,最初的试验遭遇到不少挫折,经过 35 年的试验研究,直到第一次世界大战中期,湿法电解炼锌才正式投入工业生产。从此以后,湿法炼锌就大踏步地不断向前发展,不到半个世纪,产量就超过了火法炼锌。

在湿法炼锌方法改进的同时,火法炼锌从本世纪以来也经历了很大的变化。1929 年美国新泽西锌公司改进并完善了竖罐过程,使之成为第一个锌的连续蒸馏系统。从而使罐式蒸馏方法经历了一个从小(土)竖罐——平罐——大竖罐这样一个演变过程。第二个竖罐尽管在产量、燃料的利用率以及过程的连续性等方面都比第一个(古老的)竖罐有了较大的进步,但在基本原理上却依然没有跳出古老的蒸馏炼锌的范畴。平罐和竖罐的致命缺点是采用间接加热方式,因而设备庞大,燃料利用率低、生产率不高。平罐的劳动条件更为恶劣,也难于自动化,而竖罐又需要消耗大量昂贵的碳化硅材料。介于以上这些原因,1935 年 St. Joseph 铅公司首先使用了电热方法,从而使竖罐炼锌过程又得到了一定程度的改进。

1959 年在英国斯旺西市第一台 Zn—Pb 鼓风炉的投产使火法炼锌获得了新的进展。鼓风炉——这个具有高生产率和高燃料利用率的冶金炉,能直接处理没有经过浮选分离的铅锌复合矿,在同一座炼炉中生产出两种不同的金属来。20 世纪 60 年代,密闭鼓风炉炼锌在世界上发展很快,许多国家纷纷建厂投产,运行情况良好。

可见,锌的生产史是复杂的,而近期的发展是迅速的。在今天 5 种不同的炼锌方法仍在全世界不同程度地使用。表 1.1 为 1959 年、1968 年和 1975 年各种炼锌方法的产锌量的比较。由表 1.1 可知,近期内湿法炼锌仍占绝对优势,并且还有较大的发展;密闭鼓

风炉炼锌发展速度极快,竖罐炼锌保持在原来的水平,电热法炼锌也在不同程度上得到了发展,而平罐炼锌,因劳动成本、效率及大气污染等问题,产锌量大幅度削减。近十年来,世界范围内新建的炼锌厂不是密闭鼓风炉炼锌就是湿法电解炼锌,其生产能力大约各占一半。

表 1.1 各种炼锌方法产锌量的比较(%)

炼锌方法	1959 年	1968 年	1975 年
湿法电解炼锌	51.0	59.2	67
密闭鼓风炉炼锌	0.6	10.5	12
竖罐炼锌	10.9	8.6	9
平罐炼锌	33.4	16.0	5
电热法炼锌	4.1	5.7	7

1.2 现代炼锌法简介

现代炼锌法可分为火法炼锌和湿法炼锌两大类。火法炼锌包括土法炼锌、电热法炼锌、密闭鼓风炉炼锌和蒸馏法炼锌;湿法炼锌即电解法炼锌。

1.2.1 湿法炼锌

湿法炼锌在本世纪初开始工业生产,它又称为电解沉积法炼锌。主要生产工序包括精矿焙烧——焙砂浸出——浸出溶液净化——电解——阴极锌熔铸。其工艺流程见图 1.2。

1) 锌精矿焙烧

锌在精矿中是以硫化锌的形态存在,它不易直接从硫化锌中被还原,因此首先要将硫化锌转变为易还原的氧化锌(适应火法炼锌工艺)和部分硫酸锌(适应湿法炼锌工艺)。通过焙烧,硫化锌精矿经过沸腾焙烧炉、多膛焙烧炉或者悬浮炉焙烧后,得到的产物是焙砂和含 SO_2 浓度高的烟气。烟气送硫酸厂制酸。

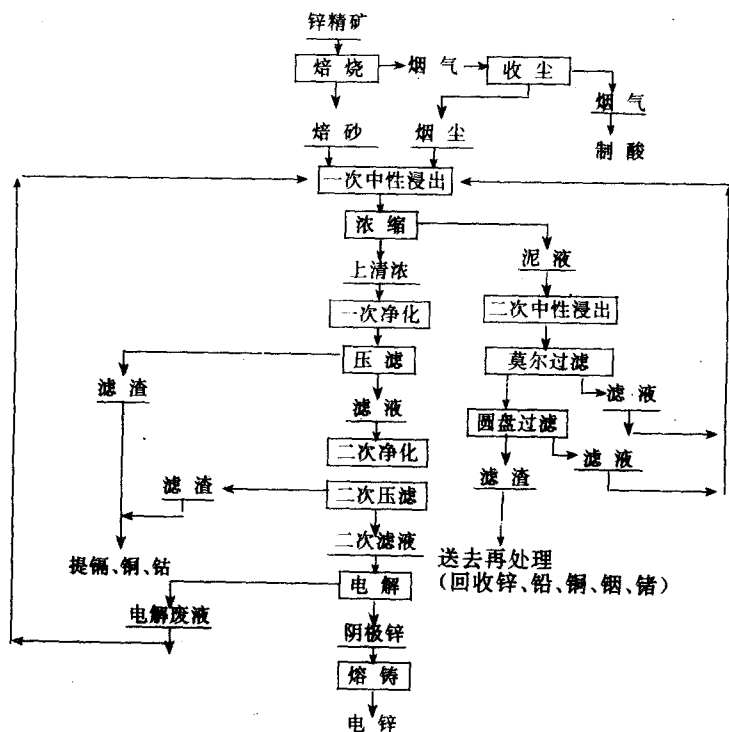
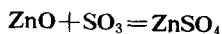
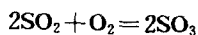
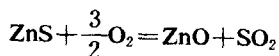


图1.2 湿法电解炼锌工艺流程图

除了将硫化锌转变为氧化锌,使之易于还原从而把硫除掉之外,还可以把其它杂质如 As、Sb、Pb、Cd 等除去一部分。

焙烧过程中的主要反应如下:

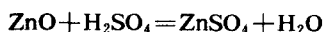


2) 锌焙砂的浸出

焙砂用稀硫酸溶液作溶剂浸出提锌。在这个阶段通过控制适

当的 pH 值,使锌溶解并以硫酸锌形态进入溶液,同时使 Fe、As、Sb 等杂质水解沉淀进入浸出渣中。浸出的方法可分为三种:即一段浸出法;二段浸出法(即采用一段中性浸出和一段酸性浸出);三段浸出法(即采用一段中性和两段酸性浸出)。工业生产通常采用两段浸出法。

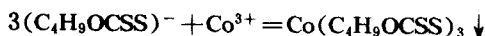
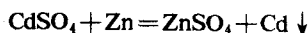
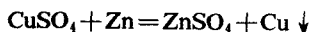
浸出阶段的主要反应如下:



3) 硫酸锌溶液的净化

锌焙砂经过中性浸出所得的硫酸锌溶液含有许多杂质,如 Cu, Cd, Co, As, Sb, 氯, 氟等,这些杂质的存在对电解有害,为了在电解阶段生产出高纯锌、提高电解效率和降低能耗,必须对中性浸出液进行净化,把杂质除至允许范围,以保证生产顺利进行。

· 净化的主要反应如下:



4) 电解

用铝板作阴极,用纯铅或 Pb—Ag1% 合金作阳极,在电解槽内进行电解。电解液是经过净化的硫酸锌溶液。通电后,电解液中的锌离子在阴极上沉积析出,形成平滑的锌板,这就是电解锌。电解锌的纯度一般达 99.96%~99.99%

电解沉积过程的反应如下:



5) 阴极锌的熔铸

电解生产所得的阴极锌片,虽其化学成分达到要求,但运输很不方便,因此很少以阴极锌片作为成品,而是将阴极锌片熔化后,铸成一定规格的锌锭出售。