

653465

锌 合 金

● 蔡 强 主编

● 中南工业大学出版社 ●

内 容 简 介

为了节约资源,降低产品成本以及做为铜和铝合金零件的代用品,锌合金的应用又重新崛起。

近年来由于锌冶金技术的不断进步,使“老化”问题得到初步解决。根据我国资源情况,锌合金的理论和应用,必将有一个大的发展。

本书为阐明锌及锌合金理论和应用,除选择部分国外有关文献外,尚收集了我国有色合金工程材料专家田荣璋教授近年来的部分研究成果,供同行们参考。

铍 合 金

蔡 强 主编

责任编辑 雷丽云

中南工业大学出版社出版发行
长沙市郊区大华印刷厂印刷
湖南省新华书店经销

开本: 787×1092 1/32 印张: 12.375 字数: 278千字

1987年8月第1版 1987年8月第1次印刷

印数: 0001 1500

ISBN 7 81020 070 4 TF·005

统一书号: 15442·026

定价: 2.95元

前 言

锌合金在工业上的应用从本世纪二十年代至今，走过一段马鞍形的路程，开始在制造压铸件，如：各种杠杆和套，各种外壳和罩、支架、仪表配件、打字机和印刷机零件等方面受到欢迎。后来因“老化”问题而名声不佳。近年来，为了节约能源、降低产品成本，作为铜和铝合金零件代用品，又重新崛起。这应归功于锌冶金技术的进步，能大量供应高纯锌，使“老化”问题得到部分解决。

我国锌合金开发研究较晚，本小册子想在我国大量应用锌合金之前，把一些基本问题作个介绍。这里除翻译了部分外国文献外，把我国著名有色合金工程材料专家田荣璋教授近些年研究成果也收集一部分，对田荣璋教授支持本小册子出版表示感谢。

蔡 强

一九八七年四月

目 录

第一部分 锌及锌合金

一、概述.....	1
二、Zn合金发展过程回顾	3
三、锌合金铸件的失效分析.....	12
四、Zn-Al 合金中的晶间腐蚀问题	21
五、关于锌合金晶间腐蚀试验方法的研究.....	31
六、Zn-Al 二元合金晶间腐蚀问题的研究	39
七、Zn-27Al 合金耐蚀性能的研究.....	50
八、实用锌合金.....	64

第二部分 国外锌合金论文选译

一、改进锌基铸造合金机械性能方面的最新进展.....	69
二、在生产轴瓦和轴套时锌合金与青铜之竞争.....	87
三、一些常用压铸合金的成分和性能.....	93
四、一些挤压锌基合金的机械性能	102
五、挤压Zn-40wt%Al和Zn-50wt%Al 合金中的 超塑性	137
六、室温时锌-铝合金的显微组织和机械性能.....	147

七、Zn-27% Al-2% Cu-0.01% Mg 合金的性能 和压铸	154
八、加钎使锌-铝合金的晶粒细化	170
九、某些金属杂质对Zamak 3 型锌基压铸合金性能 的影响	186
十、铸造锌合金的断裂和工程性能	208
十一、压铸锌合金的断裂	223
十二、Zn-0.4%Al 合金的超塑性	236
十三、高强超塑 Zn-Al 合金的精密锻造	253
十四、在共析转变温度附近的热循环对 Zn-Al合金超 塑性能的影响	265
十五、关于 Zn-Al 合金晶间腐蚀起因的研究	275
十六、稀释的 Zn-Al 合金在热水中的晶间腐蚀机理	298
十七、层状的，超塑性的和铸造树枝状的 Zn-21Al合 金的水蒸汽腐蚀	311
十八、Zn-22Al 合金板的腐蚀特征	317
十九、Zn-Al 合金在湿蒸汽中受腐蚀后的膨胀	327
二十、在湿蒸汽中铜、镁、铅和锡对砂模铸造 Zn-12% Al 合金腐蚀的影响	332
二十一、加Pb和Sn对Zn-12%Al-1%Cu-0.02%Mg的 砂模铸造合金在湿蒸汽中腐蚀的联合影响	362
二十二、增加铝含量对超塑Zn-Al 合金耐沸水腐蚀的 影响	371
二十三、超塑 Zn-Al 合金的应力腐蚀破裂	376
二十四、热处理和拉伸速度对Zn-22Al 超塑合金断裂 和腐蚀的影响	379

锌 及 锌 合 金

田 荣 璋 孙 连 超

一、概 述

锌是灰色的金属，断面呈金属光泽，原子序数30，原子量65.38。

中国古代称为“镝石”的乃含锌的铜合金。中国是最早掌握炼锌技术的国家，明代《天工开物》一书中曾记载，把锌称为“倭铅”。大约在16世纪，中国的金属锌开始传入欧洲，纯度达98%以上。英国布里斯托于1738年开始生产锌。

锌在常温下表面生成致密的碳酸锌薄膜，有保护作用。镀锌（热浸或电镀）能防止钢被腐蚀，广泛用于保护钢板和各种零件等。另外，锌是配制合金的重要金属。氧化锌多用于医药、橡胶、油漆和颜料工业。

目前，锌合金可与铝合金竞争，虽然锌（比重7.133）比铝（比重2.7）重，但价格低廉。在很多领域又是铜合金的良好代用品，产品成本仅为铜合金的 $1/2 \sim 2/3$ 。

锌的熔点为419.8℃，在常温下性较脆，100~150℃时变软，超过200℃时又变脆。

1980年世界金属锌的总产量为580万吨，有关国家的金属锌产量见图1。1980年世界金属锌的总消费量为570万吨，有关国家的金属锌消费量见图2。

我国有色金属工业重点发展的四种主要金属是：铝、铜、锌、铅，可见锌金属的重要。湖南省正在加速发展铅锌工业，最著名的工厂有株洲冶炼厂。

近年来，为节约能源，降低原材料成本，合理使用本国资

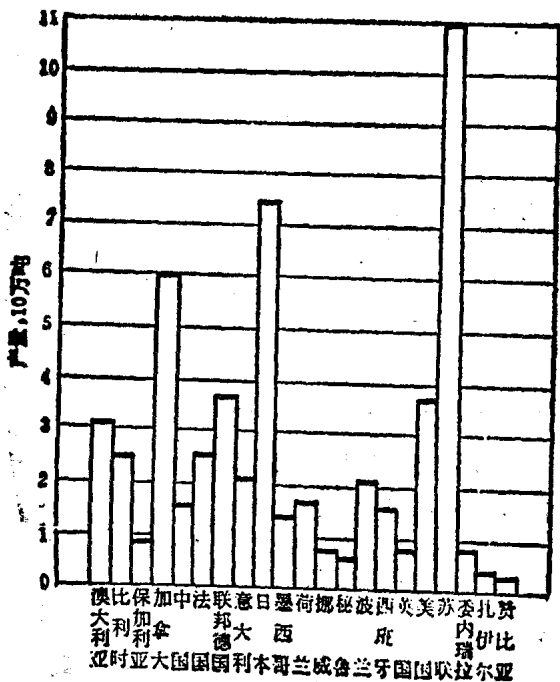


图1 各国1980年金属锌的产量

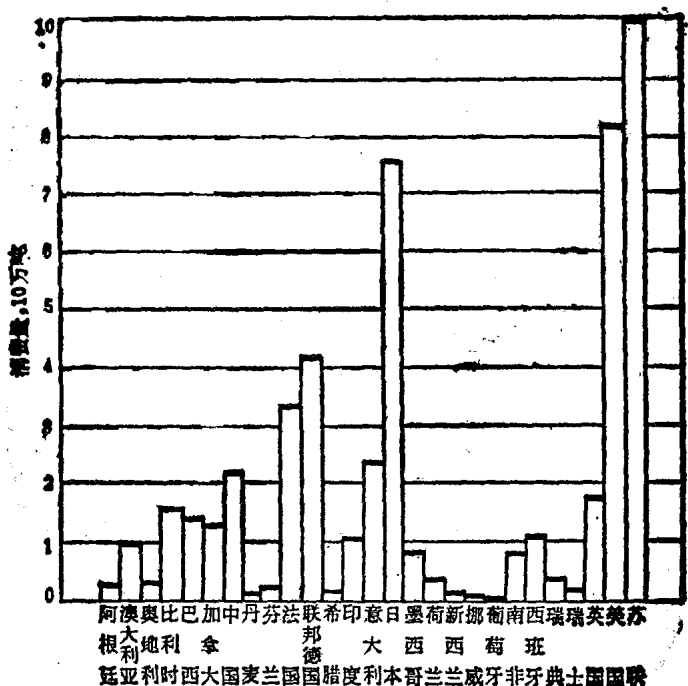


图2 各国1980年金属锌的消费量

源及满足设计者的要求，纷纷寻求新的合金或较贵重合金的代用品，锌合金经过一段发展过程，打入了青铜，铝合金甚至铸铁等材料的世袭领地，并且取得了良好的结果。

二、Zn合金发展过程回顾

Zn合金经过几十年的发展，已形成了铸造和加工两大合金系列。铸造类有：压铸Zn-Al合金、重力铸造zn-Al合金、压铸Zn-Cu-Ti抗蠕变合金；加工类有：Zn-Al超塑合金、

Zn-Cu-Ti (包括**Zn-Cu**) 抗蠕变合金。关于这些合金的性能,应用及最近的研究概况已有文献报道,但这个合金系列的发展过程则知道得很少。了解一个合金的发展历史,对于全面、深入地认识合金的性能,特点,应用和今后的研究方向等等无疑会有很大的帮助。

(一) 压铸锌合金

Zn-Al合金的发展首先要归因于压铸机的发明。压铸机出现于十九世纪末,当时主要用来生产铅、锡类的低熔点合金,由于经济发展需要,出现了最早的**Zn**基压铸合金,其成分是:**Zn-6Sn-3Cu-0.5Al**,主要用来代替部分的**Sn**基产品,其特点是强度低,性脆,但尺寸稳定性好。

当时在该合金中想到加铝是因为**Zn**熔体容易侵蚀铁基铸造工具的缘故,要阻滞这个作用也只有铝才有效。进一步的研究还发现,提高铝含量可大大提高该合金的流动性,从而改善了合金的铸造性能,并且铝的出现还能细化晶粒,提高合金强度,于是在完全取消**Sn**之后,一个新的合金系列,**Zn-Al**合金系列就这样诞生了,1918年**Zn-10Al-0.5Cu**压铸合金开始使用。

这个合金刚使用不久,人们就发现它在湿热大气中暴露时易膨胀、变形、严重的甚至完全破碎。这种现象的出现,严重地阻碍了**Zn**合金的发展,有人甚至对压铸业也持以不信任态度。美国新泽西锌公司首先研究了这种现象,Brauer、Peirce等人提出“晶间氧化”是造成产品质量低劣的原因,接着又指出杂质的危害性,并于1922年发表了题为“杂质对**Zn-Al**合金氧化和膨胀的影响”这篇有重要意义的文章。在该文中首次强调了使用高纯**Zn**、严格控制**Pb**、**Sn**、**Cd**等杂质含量的必要性。

在这之前,人们对生产合金所用 Zn 的纯度确实没有重视。工业界任意使用回收锌和普通的粗锌。不过由于当时冶炼工业的落后,所能得到的最纯的 Zn 也仅为 99.90%,它约含 Pb 0.05% Cd 0.02%。可以认为,锌合金的发展是与冶炼工业的发展密切相关的。在人们认识到使用高纯锌的重要性后,经过实验室的反复试验,于 1924 年才获得 99.993% 纯度的锌,但用它进行大规模的工业生产仍是不可能的。直到二十年代末,99.99% 商品锌才供应市场。商品高纯锌的出现,使压铸锌合金的发展向前迈进了一大步。

新泽西锌公司对锌合金的发展起到了积极作用,他们在锌合金的研究与开发应用方面一直居于前列。第一个标准化的锌压铸合金即为该公司所生产,当时命名为 4-3 合金 (Zn-4 Al-3 Cu),其含量是根据最佳的机械性能和压铸性能来确定的,因共晶锌合金的流动性最好,故铝含量选择在共晶点附近。

压铸合金以后的发展就是围绕 4-3 合金进行的。为何 Zn 合金一问世就含有铜?这是从最早的 Zn-Sn-Cu 合金中继承下来的,最初只知道铜对锌有强化作用,因而就保留下来了,事实上它也能大大提高合金的抗晶间腐蚀能力,效果是显著的。然而 4-3 合金使用不久,发现有较大程度的晶间腐蚀出现,在这种情况下,人们不得不寻求别的元素来进一步改善合金的耐蚀性能。发现 Mg 较为有效,因而在 Zn-4Al-3Cu 合金的基础上再添 0.1% Mg,出现了命名为 Zamak-2 的商业 Zn 压铸合金。

Zamak-2 合金是用 99.99% 的商品锌生产的,照理说可以放心地使用了,然而人们在研究 Zn 合金时效过程中的尺寸变化时,发现了铜的有害作用的一面,例如时效过程中它使合金的强度降低,易使合金发生膨胀。因铜毕竟对耐蚀性有改善作

用,所以在商品高纯Zn获得之前,铜的加入仍是必不可少的。发现了铜与合金时效强度有关以后,进行了不含铜的研究,实验表明,用高纯Zn生产的Zn-4Al-0.1Mg合金有足够的强度,且耐蚀性也可以,于是在1930年研制出了不含铜的Zamak-3合金。

1930年下半年的研究发现,Zamak-2合金通过使用高纯锌,降低Mg添加量是可能的,因Mg含量太高,铸件易产生热裂,这样Zamak-2合金中的Mg含量由0.1%降到0.03%同时Zamak-3合金中的Mg含量也从0.1%降到0.04%。

继之,Zn压铸合金的发展就针对具体用途。当时艺术压铸品很有市场,如玩具,它的寿命不重要,重要的是要好的铸造性能,从而有高的生产率。根据这个观点,1931年对4-3合金稍加改进后,向市场投放了完全不含Mg的Zamak-4合金

Zamak-3合金降低Mg含量后,考虑到强度因素,又开始寻找最佳的铜、镁组合含量试验,于1932年发展为Zamak-5合金(Zn-4Al-1Cu-0.03Mg)同年又研究出不含Mg的Zamak-6合金(Zn-4Al-1.25Cu)、它主要代替Zamak-4合金使用。

Zn-Al压铸合金到1932年底就已全部标准化,至今基本上无显著变化,可见二十年代是Zn-Al压铸合金的全盛时期。由此可见一种合金的发展与当时的工业背景、人们的观念是不可分割的。若用一句话来概括,即压铸Zn-Al合金的发展是随着Zn中杂质含量的不断降低,其合金中主要合金元素、Al、Cu、Mg作相应调整的过程。

(二) 重力铸造Zn-Al合金

在第二次世界大战期间,德国由于缺铜而首先用重力铸造

Zn合金来代替Cu及Cu合金，尤其代替青铜作轴承材料。后来由于战争及其它方面的一些原因，Zn合金在重力铸造领域未能得到深入的发展和更广泛的应用，直到五十年代末期出现国际性的铜、锡资源紧张局面时，Zn的市场出路和应用研究才开始转向重力铸造Zn合金方面。1959年国际铅锌研究协会(ILZRO)在新泽西锌公司发起了一项Zn合金的研究计划，于1962年研制出ILZRO12合金，该合金含铝12%，铜0.75%，镁0.015%。后来加拿大Noranda采矿有限研究中心发现，ILZRO12合金的冲击韧性太低，不宜在受冲击的环境中工作。于是他们作为改进，仅将铝含量从12%降为11%，并命名为ZA12合金。改进后的合金冲击韧性获得了明显改善。新的合金在加拿大、澳大利亚、英国、美国成功地打开了市场销路。但是为了能和已经充分研究并发展了的一些合金（如黄铜）作有效的竞争，需要有一个合金系列，其中每一种合金都具有特定的性能。对市场需要的研究表明，市场急需一种具有比ZA12合金更高强度和韧性的砂模铸造合金，于是Noranda研究中心继ZA12合金后，又于1974年开始研究，并在七十年代末相继研制出ZA8和ZA27两个新牌号的重力铸造合金。

重力铸造Zn合金的发展，补充完善了众所周知的压铸Zn合金。它们有许多优越性能，如加工性能和铸造性能等。实践证明，许多铸模材料都适于Zn合金的重力铸造，如砂、石膏、硅橡胶、石墨、铸铁、青铜、铝、铍铜合金等等，因而在许多应用领域比铝、青铜、灰铸铁和可锻铸铁更受欢迎，尤其是轴承领域。业已证明，Zn合金轴承对油具有较高的亲合力，且它们有摩擦系数低，减振性能好等特点。为了改善轴承用锌合金性能，在Zn-(7~12)%Al~(1~3)%Cu合金中加入2~4%硅和

微量硼后,极限承载能从 150kgf/cm^2 提高到 300kgf/cm^2 , 摩擦系数比高强度黄铜低。可惜, Zn-Al 系合金中因存在“老化”问题, 大大地限制了它的应用领域。不过有理由认为, 一旦“老化”问题得到较好的解决, 重力铸造锌合金一定会有相当的竞争性。

(三) 超塑 Zn-Al 合金

金属材料的超塑现象于二十年代就发现了, 有人曾将超塑性研究工作的发展分为三个阶段, 即萌芽阶段 (1920~1945)、奠基阶段 (1945~1968)、发展阶段 (1968年以后)。目前超塑性这个新学科、新技术、新材料研究工作的进展是材料学科最引人注意的发展之一。迄今为止全世界已发展170种以上的超塑合金材料, 主要是Al基、Cu基、Ti基、Ni基、Zn基、Fe基甚至还有Mg基等。Zn基合金虽在二十年代已有人发现它有“极大的塑性”, 但真正认识到它有超塑性是四十年代的事, 苏联的包赤瓦尔于1945年首先在文献中报道了 Zn合金的超塑现象。不过超塑 Zn 合金最初的发展是比较迟缓的, 主要有如下一些原因:

1. 共析Zn-22Al 合金是最初发展的超塑性锌合金, 但该合金不是工业上常规应用的材料;

2. 受当时制造, 成形技术水平的限制, 以致于制造成本尚不足以使其代替钢铁的一般用途;

3. 合金本身的抗腐蚀性能不好;

4. 抗蠕变能力较差, 室温性? 能也不突出。

尽管如此, 人们对 Zn基合金超塑性的研究却从未间断过。

当然这是由于人们认识到Zn基合金的特点：

(1) 超塑性对人们有吸引力，如大家熟知的Zn-22Al合金在非超塑条件下变形，需要的冲压变形压力为 $4\sim 5\text{kgf/mm}^2$ ，而超塑状态下只要 $0.01\sim 0.02\text{kgf/mm}^2$ ，可见超塑合金可以象用气体吹玻璃灯泡那样吹塑成形；

(2) 这个合金只要通过简单的热处理就可以满足微晶超塑性所需要的组织条件，不象其它超塑材料通过添加元素或形变热处理的复杂工艺才具备微晶组织；

(3) Zn-22Al合金的超塑性非常突出，故而有“金属铂”之美称；

(4) Zn合金作为超塑性理论研究的基础材料倍受人们欢迎。早已有资料报道过，Zn合金在共析转变温度上下进行相变循环也可容易地获得相变超塑性。确实，Zn-Al合金对超塑性机理研究是不可多得的基本试验材料。

从最近几年的情况来看，人们对超塑性Zn-Al合金的认识已经发生了根本的转变，在Zn基合金中超塑材料不仅局限于共析合金，含铝量从0.1~50%的合金中都获得了超塑性，且通过添加微量元素如Mg、Mn等，在保留有较大的超塑性延伸率条件下，大大减低了腐蚀速率，提高了室温强度。国内对超塑合金的研究直到七十年代才开始，就是在这么短的时间内，进展也是很快的。对Zn基合金已掌握了生产工艺及超塑性能，在某些方面已获应用，但室温性能，抗腐蚀性能及成本三大问题仍未得到很好的解决。纵观国内外在Zn合金方面的研究情况，直到目前为止，在工业上Zn合金是唯一有竞争能力的超塑材料，尤其在英、美、日等国家，以SPZ为牌号的超塑Zn合金材料已占领一定市场。随着超塑机理的掌握，合金加工技术的进步

和其性能的改善,再加上超塑Zn合金与塑料相比具有刚性、无毒、从面对人体无侵害作用的特点,超塑Zn合金的应用更具有广阔的前景正如日本人所预言:到本世纪末,全世界将有20%的金属用超塑成形。

(四) 加工锌合金

目前的趋势是针对具体用途研制相应的合金,而不是寻找可广泛适用的通用性材料。锌合金的发展亦是如此,Zamak型合金具有优异的机械性能,在许多工程上使用都令人满意,然而在高温下(100℃左右)使用时,这些合金的持久强度很低。早在四十年代初期,西德人就发现添加少量的Ti可明显地改善Zn的抗蠕变性能,后来还发现,同时添加Cu和Ti,可以获得满意的综合性能。1948年美国研制出这种合金,但由于当时受原料质量,加工技术水平的限制,特别是Zn本身的各向异性对工艺参数十分敏感并不易控制而未获得应用。到六十年代,由于冶炼加工技术的进步,使得对Zn合金的研究工作进展较快。六十年代中期,国际铅锌研究协会,首先研制出14°合金(含Cu 1.0~1.5,含Ti 0.25~0.3),后经进一步研究又开发出代替14°的16°合金。16°合金只是在14°合金的基础上加了0.1~0.2%Cr。添加Cr后,断裂韧性得到明显的提高。这两个合金的显著优点是抗蠕变性能在所有温度范围和所有试验条件下均高于Zamak型合金。

14°、16°两种合金既可直接进行压铸生产,又可作加工材使用。压铸时与Zamak型合金的生产方式稍有不同。在14、16°两合金中,Al只是以微量元素(0.01~0.04%)存在,即Al不

是主要的合金元素，故不属Zn-Al系列合金。正因它们的铝含量较低，合金熔体不能同铁制热室压铸机的部件接触，否则不仅熔体要遭到污染，而且压铸机部件也要受到损坏。因此，这两个合金只能使用冷室压铸方式。作压铸件，它们使用的典型例子是：汽化器、阀体、燃油泵等。

西方发达的资本主义国家已先后掌握了高强度，抗蠕变Zn-Cu-Ti合金的制作工艺，生产出了机械性能可以与铜合金，Al合金相比较的Zn合金板、带、管、棒材，开辟了Zn合金在结构材料方面的新的使用领域。

目前，热镀锌、电池壳及黄铜用锌量所占比例仍是很大，但在其它的传统耗锌领域内，Zn用量正不断减少（如影印板、挡风条等）。在非传统的应用领域中，考虑经济方面的问题，压铸Zn合金、重力铸造Zn合金、加工的Zn板、Zn带材正愈来愈多地替代价格较贵的其它非铁金属及合金，各国工业界对此都十分重视，但是Zn合金在大范围内推广使用要待“老化”问题得到较好的解决之后才能实现。所以，关于Zn合金方面的研究工作尚待进一步加强。我国具有丰富的锌资源，随着采矿技术水平的提高，估计在不久的将来，Zn合金会获得更大的进展。

三、锌合金铸件的失效分析

(一) 引言

铸造Zn-Al合金自本世纪初发展以来,在许多方面显示出了它的优越性,特别是重力铸造Zn-Al合金在五十年代出现国际性的铜、锡资源紧张局面之际尤为受到人们的重视。西方国家在这方面集中力量进行了研究,至七十年代末已形成了一个完整的重力铸造ZA合金系列。我国也紧跟世界形势,于五十年代起开始这方面的工作,并在某些领域进行了试用,但由于种种原因,人们的兴趣不久就转到了超塑锌合金方面。当然,经过一、二十年的研究在超塑机理及成形工艺方面取得的成就是令人鼓舞的。但随着超塑材料的应用,人们也发现了愈来愈多的问题,如锌合金在服役期间的性能变化,尺寸不稳定等。目前,重力铸造锌合金也在逐步推广应用,对锌合金中存在的问题若不引起足够的重视,不及早进行分析、研究,对于进一步扩大锌合金的使用领域是不利的。现就我国最初试用的锌合金失效部件进行分析,以便找出失效的原因,为今后的研究提供方向。

图1所示的三个零件系国内某厂1959年用Zn-Al合金铸造的产品。A、B是用在设备前门上的连接体,C是门的把手。据调查,该设备出厂后一直未曾使用过,仅存放在那里不到五年就因A、C两部件的失效而使整个设备报废。从照片上可见,连接件和门把手都是通过三个螺丝固紧在门上的,A、C已严重碎裂,而B直到目前看上去仍完好,用肉眼看不到宏观开裂现