



## 宁波材料所环保型高性能变形锌合金材料关键技术与产业化取得系列进展

文章来源: 宁波材料技术与工程研究所

发布时间: 2013-04-07

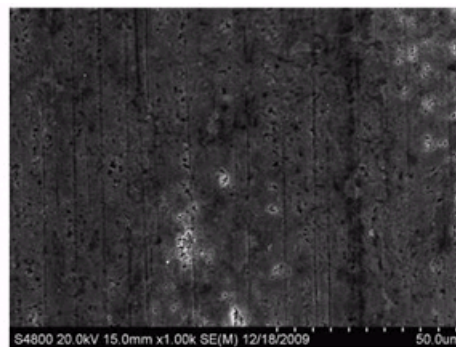
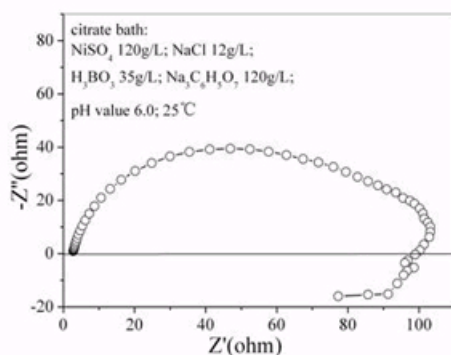
【字号: 小 中 大】

1930年美国研制出锌铝压铸合金并进入市场。一战期间,英国尝试用挤压或热冲压锌合金作结构件。20世纪60年代后,高强度抗蠕变Zn-Ti-Cu锌合金作结构件获得应用。1964年,美国Backofen发表了一篇关于Zn-22Al共析合金超塑性研究成果的论文,为锌合金超塑性的研究与应用奠定了基础,各国开始研制超塑性Zn-Al合金。1965年美国新泽西锌公司(NJZ)首先采用Zn-22Al合金超塑性材料用于计算机领域。1968年英国里兰德汽车公司用Zn-22Al共析合金通过超塑成型制成汽车门板和内板,代替过去使用的钢薄板。

由于超塑锌合金的强度较低,未能获得广泛应用。为此,中科院宁波材料技术与工程研究所与宁波博威集团合作,对环保型高性能变形锌合金材料关键技术与产业化开展合作研究,项目2008年获得宁波科技重大攻关项目支持。开展了变形锌合金的成分、热处理过程中的组织变化等相关研究。

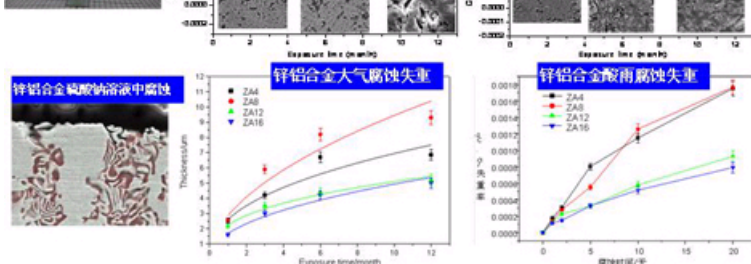
2009年由宁波博威集团牵头的国家科技支撑计划“铜合金替代材料——环保高性能变形锌合金关键技术与产业化开发”获得科技部支持,宁波材料所作为参与单位负责课题五——变形锌合金表面处理焊接技术及产业化的研发。经过近4年努力,进行了系列研究,取得了如下进展:

1. 为了开发环保型锌合金表面防护技术,研究锌合金在不同溶液中的腐蚀行为,研究发现锌合金在柠檬酸盐镀镍液具有活性溶解现象,同时研究了锌合金在草酸以及碱性溶液中的钝化现象。为有关锌合金的新型环保电镀技术的研发提供了大量数据。论文发表在:电镀与涂饰29(10)(2010)9-12;电镀与涂饰29(12)(2010)11-13;腐蚀与防护,32(10)(2011)761-764等。



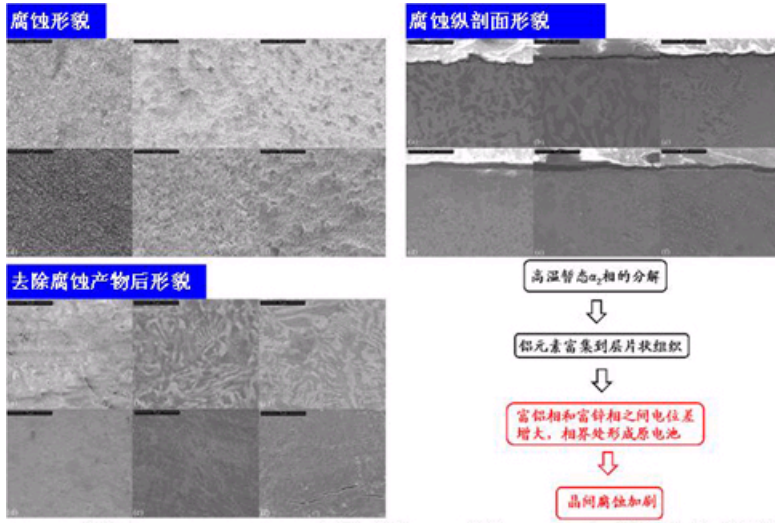
锌合金在柠檬酸盐镀镍液中的电化学阻抗谱以及锌合金在45℃柠檬酸钠含量为120g/L镀液中浸泡30min后的表面形貌

2. 为了解锌合金储存、运输、服役等过程中材料的腐蚀失效的过程和机理,研究了锌合金在大气、酸雨、海洋环境、工业环境中的腐蚀与失效行为,发现并解释了变形锌合金随铝含量变化其腐蚀行为异常变化的规律。相关研究发表在:腐蚀科学与防护技术,24(2)(2012)153-157;中国腐蚀与防护学报32(6)2012,491-495; *Corrosion Science*, 59(2012)229-237等。



锌铝合金在大气、酸雨、海水、工业环境等发生腐蚀。在氯化钠溶液中富锌相优先腐蚀，而在大气、酸雨等富铝相优先腐蚀。发现并解释了不同场合中腐蚀速率随合金中铝含量的提高而下降的反常腐蚀行为。

3. 研究了锌铝合金相变以及加工组织对其腐蚀行为的影响。研究发现当锌铝合金热处理温度高于共析点时，随冷却速度变慢，合金腐蚀深度越深，表面腐蚀坑越多。热处理温度低于共析点时，表现出相反的规律。研究工作发表于 *Corrosion Engineering Science and Technology* 2013。



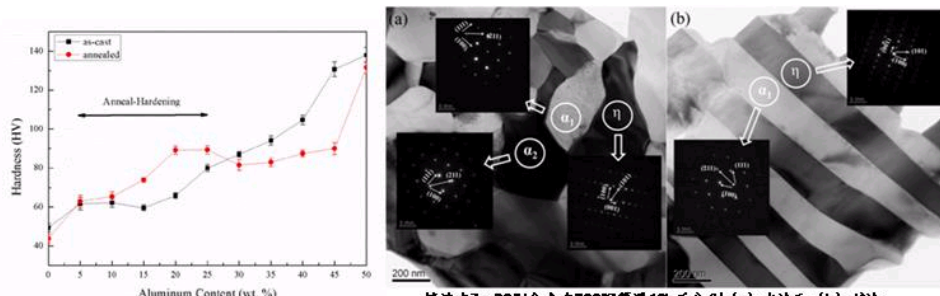
Zn-22Al 浸泡在 NaCl (3.5wt %) 10 天后的形貌 (a-c) 经过 250°C 10 小时等温处理后分别进行 (a) 水冷 (b) 空冷 (c) 炉冷; (d-f) 经过 300°C 10 小时等温处理后分别进行 (d) 水冷 (e) 空冷 (f) 炉冷。

#### Zn-22Al 合金在不同热处理条件下腐蚀行为的变化

从经过热处理的 Zn-22Al 合金在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 10d 后保留及去除腐蚀产物后的表面形貌可以看出，无论热处理温度是否高于共析点，两组样品表面都覆盖着一层疏松的腐蚀产物，腐蚀产物几乎肉眼可见。去除腐蚀产物之后可以看到，合金富铝相和富锌相的晶界处存在腐蚀较深的裂纹。

而从截面形貌可以看出，热处理温度高于共析点时，随冷却速度变慢，合金腐蚀深度越深，表面腐蚀坑越多。热处理温度低于共析点时，表现出相反的规律。

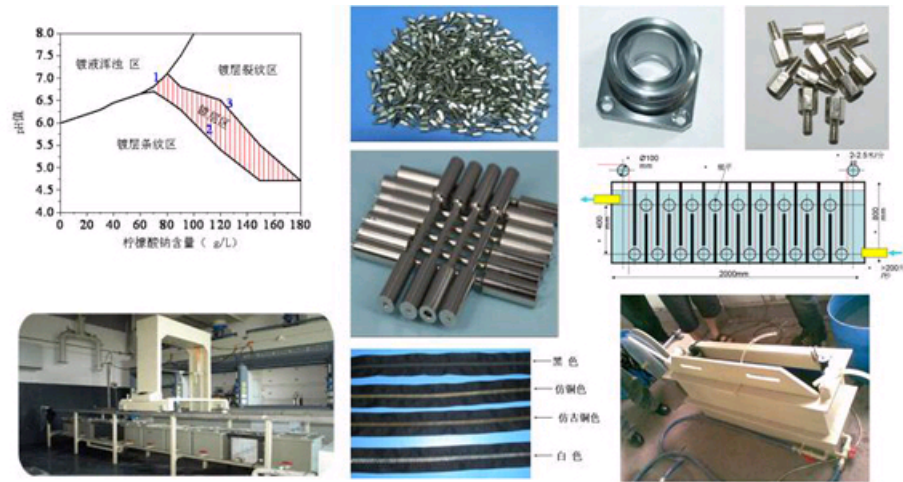
4. 系统研究并阐明了 ZnAl 合金在不同热处理条件下组织结构的变化，提出亚稳相分解导致 Al 含量在 5% 到 25% 之间的 ZnAl 合金出现退火硬化现象的微观机理。研究了 ZnAl 合金等通道挤压过程中组织结构的变化以及对力学性能的影响。研究工作发表于 *Philosophical Magazine Letters* 2013 doi:10.1080/09500839.2013.776717; *Materials and Design* 50(2013)223 - 229; *热加工工艺* 2013。



当铝含量在 5-25wt% 时，铸造态锌铝合金存在退火硬化现象 (退火处理: 300°C 等温 10h 后炉冷)

铸造态 Zn-20Al 合金在 300°C 等温 10h 后分别 (a) 水冷和 (b) 炉冷。在水冷样的超细粒状组织中，同时存在高温亚稳态  $\alpha_2$  相和室温平衡态的  $\alpha_1$  相和  $\eta$  相。其中  $\alpha_2$  相和  $\alpha_1$  相有几乎完全相同的点阵参数。在炉冷样的层片状组织中，只找到了室温平衡态的  $\alpha_1$  相和  $\eta$  相。

5. 针对锌合金基材在大多电镀液体系中腐蚀严重，镀液对锌离子污染容忍度小等问题开发了变形锌合金表面环保无氰直接镀镍技术，研究了锌合金电镀镍的工艺窗口，通过自行搭建的模拟工业化设备进行了中试，该技术可以代替现有氰化物镀铜打底的技术。为了解决高频接插件的电磁屏蔽效应以及提高电子产品接插件导电性和防护性，开发了变形锌合金接插件表面镀锌技术、电镀 CuZnSn 三元合金等技术。针对锌合金拉链的需求，开发了变形锌合金化学镀铜，表面着色工艺及配方，并设计制造了中试连续化流水生产设备。研究工作发表于: *电镀与涂饰* 29(10) (2010) 9-12; *电镀与涂饰* 29(12) (2010) 11-13; *表面技术* 39(4) 2010: 18-20。在变形锌合金表面处理工艺、配方



6. 在国家支撑计划2009BAE71B05, 以及宁波重大科技攻关 2009A31004的支持下, 宁波材料所在变形锌合金的加工、组织结构变化、腐蚀失效机理、防护技术研究和开发形成较为系统的研究成果。同时在研发过程中培养直接与锌合金相关的博士后1人、博士1人、硕士4人, 为企业培训技术骨干多人。发表论文10多篇, 申请专利10多项(已授权7项), 为我国变形锌合金的产业化研究提供了支撑。在多家研究单位的通力合作和支持下, 变形锌合金已经进入产业化中试阶段。目前年产1.8万吨的变形锌合金中试生产线已经调试完毕, 目前进入正常生产。由博威投资的新的生产线也在鄞州滨海新区开始进行安装调试。

2013年3月29-30日, 受国家科技部委托, 宁波市科技局在宁波博威集团对国家科技支撑计划项目“铜合金替代材料——环保高性能变形锌合金关键技术与产业化开发”项目的六个课题进行验收论证。其中由中科院宁波材料所牵头, 兵科院宁波分院、博威合金参加的课题五“变形锌合金表面处理及焊接关键技术研究”成果获得验收专家的高度评价。