



(21) 申请号 202411773485.8

C22C 1/12 (2023.01)

(22) 申请日 2024.12.05

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104651694 A, 2015.05.27

申请公布号 CN 119243003 A

CN 105349863 A, 2016.02.24

(43) 申请公布日 2025.01.03

审查员 王金永

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200030 上海市徐汇区华山路1954号

(72) 发明人 应韬 廖兴鹏 曾小勤 陈毓洋

杨耀 杨超 王静雅

(74) 专利代理机构 北京睿博行远知识产权代理

有限公司 11297

专利代理师 陈金燕

(51) Int. Cl.

C22C 23/06 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

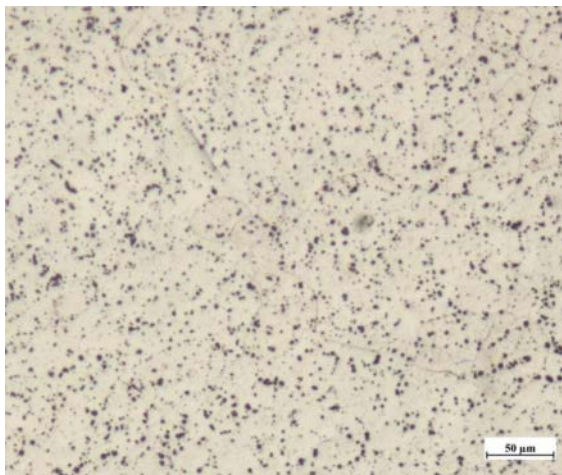
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种高强高耐蚀半固态镁合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于金属材料铸造技术领域,具体涉及一种高强高耐蚀半固态镁合金及其制备方法。所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.0%~7.0%、Y:2.0%~3.0%、Zn:0.5%~1.0%、Zr:0.2%~0.3%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。本发明通过合理的成分设计与先进的加工手段,显著提升了镁合金的力学性能和耐蚀性能,为传统镁合金在实际应用中遇到的强度不足与耐蚀性差的问题提供有效解决方案。



1. 一种高强高耐蚀半固态镁合金,其特征在于,按重量百分比计,其成分为Gd:5.97%, Y:2.34%, Zn:0.73%, Zr:0.26%, 余量为镁和微量不可避免的杂质元素;所述高强高耐蚀半固态镁合金的制备方法,包括以下步骤:

S1、按所述高强高耐蚀半固态镁合金的元素的重量百分比称取镁锭、锌块,以及Mg-Gd、Mg-Y和Mg-Zr中间合金;

S2、原料投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热搅拌保温得到熔体;

S3、在保护气氛下,将步骤S2所得熔体进行精炼除气、除渣、搅拌后,静置保温8~12min;

S4、将步骤S3所得熔体转移到容器中,降温至半固态区,不断搅拌后浇铸倒入已预热好的模具中风冷成铸锭,得到镁合金铸件;

所述半固态区的温度为590~610°C;

S5、在室温下,将镁合金铸件放入旋锻模具中,进行旋锻加工,得到具有高强高耐蚀半固态镁合金;

所述步骤S2的具体操作步骤为:

A1、将镁锭、锌块投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热至715~725°C,完全熔化后保温8~12min;

A2、在保护气氛下,加入Mg-Gd和Mg-Y中间合金,完全熔化成熔体后,搅拌保温8~12min;升温至745~755°C,再加入Mg-Zr中间合金,完全熔化成熔体后,搅拌保温20~30min;

所述保护气氛为SF₆和CO₂混合气体。

2. 根据权利要求1所述的高强高耐蚀半固态镁合金,其特征在于,所述杂质元素包括Fe、Cu、Ni中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的高强高耐蚀半固态镁合金,其特征在于,所述Mg-Gd、Mg-Y和Mg-Zr中间合金的各金属的重量百分比分别为Mg-30Gd、Mg-30Y和Mg-30Zr。

4. 根据权利要求1所述的高强高耐蚀半固态镁合金,其特征在于,所述SF₆和CO₂的体积比为1:(28~32)。

5. 根据权利要求1所述的高强高耐蚀半固态镁合金,其特征在于,所述旋锻加工的具体条件为:总功率为36~38kW,旋锻转速为915~925r/min,旋锻时间为90~120s。

一种高强高耐蚀半固态镁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属材料铸造技术领域,具体涉及一种高强高耐蚀半固态镁合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着轻量化和高性能材料在航空航天、汽车工业及电子设备等领域的广泛应用,镁合金因其是最轻的结构金属材料(密度仅为铝的2/3,铁的1/4)而受到越来越多的关注。

[0003] 然而,尽管镁合金在轻量化方面展现出了无可比拟的优势,但其固有的某些性能短板也不容忽视。传统镁合金在强度与耐蚀性方面存在较为明显的不足,这在一定程度上限制了它们在高强度要求或恶劣环境条件下的广泛应用。在航空航天领域,飞行器需要承受极端的飞行条件与复杂的气候环境,对材料的强度、韧性与耐腐蚀性有着极为严格的要求;而在汽车工业中,随着电动汽车与自动驾驶技术的快速发展,车辆对于轻量化材料的需求日益迫切,但同时也要求这些材料能够具备良好的碰撞安全性能与长期使用中的耐腐蚀性能。

[0004] 为了克服这些缺陷,开发高强度、高耐蚀性的镁合金材料显得尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高强高耐蚀半固态镁合金及其制备方法,所述高强高耐蚀半固态镁合金不仅强度高,力学性能优异,还具有高耐蚀性。

[0006] 一种高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.0%~7.0%、Y:2.0%~3.0%、Zn:0.5%~1.0%、Zr:0.2%~0.3%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0007] 通过在镁合金中引入特定比例的稀土元素Gd、Y,和金属元素Zn、Zr,能够在提高镁合金耐腐蚀性的同时,提高其力学性能。这可能是因为Gd和Y一方面析出的第二相Mg₅(Gd, Y)与Mg基体之间的电位差较小,且经半固态铸造后第二相分布均匀,形成了更均匀和更弱的微电偶腐蚀,从而产生了更致密的腐蚀膜,有效地阻止了有害阴离子的渗透;另一方面通过有效细化晶粒结构,提升材料的力学性能,同时提高氧化膜的致密性与稳定性,显著改善耐腐蚀性。Zn在镁合金中的添加具有显著的固溶强化作用,显著提高合金的屈服强度和抗拉强度。此外,Zr在合金中的添加有助于优化微观组织,促进晶粒分布更加均匀,有利于提高合金的力学性能。合理的成分设计与加工手段能够使得镁、稀土元素、锌和锆之间形成良好的相互作用,进而使镁合金的力学性能和耐蚀性能协同提高。

[0008] 所述杂质元素包括但不限于Fe、Cu、Ni中的一种或多种。

[0009] 优选的,所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.97%,Y:2.34%,Zn:0.73%,Zr:0.26%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0010] 所述高强高耐蚀半固态镁合金的制备方法,包括以下步骤:

[0011] S1、按所述高强高耐蚀半固态镁合金的元素的重量百分比称取镁锭、锌块,以及Mg-Gd、Mg-Y和Mg-Zr中间合金;

[0012] S2、原料投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热搅拌保温得到熔体;

[0013] S3、在保护气氛下,将步骤S2所得熔体进行精炼除气、除渣、搅拌后,静置保温8~12min;

[0014] S4、将步骤S3所得熔体转移到容器中,降温至半固态区,不断搅拌后浇铸倒入已预热好的模具中风冷成铸锭,得到镁合金铸件;

[0015] S5、在室温下,将镁合金铸件放入旋锻模具中,进行旋锻加工,得到具有高强高耐蚀半固态镁合金。

[0016] 优选的,所述Mg-Gd、Mg-Y和Mg-Zr中间合金的各金属的重量百分比分别为Mg-30Gd、Mg-30Y和Mg-30Zr。

[0017] 所述步骤S2的具体操作步骤为:

[0018] A1、将镁锭、锌块投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热至715~725℃,完全熔化后保温8~12min;

[0019] A2、在保护气氛下,加入Mg-Gd和Mg-Y中间合金,完全熔化成熔体后,搅拌保温8~12min;升温至745~755℃,再加入Mg-Zr中间合金,完全熔化成熔体后,搅拌保温20~30min。

[0020] 通过分三次加入原料,并且控制温度,能够提高镁合金的抗腐蚀性能和力学性能。这可能是因为各元素的熔点及在体系中起到的作用不同。镁和锌是镁合金的主要组成元素,它们的熔化温度相对较低,且镁的活性较高,需要在保护气氛下进行熔化以防止氧化;接着加入Mg-Gd和Mg-Y中间合金,不仅可以避免合金元素在熔体中的局部浓度过高,从而确保合金元素在熔体中的均匀分布,还能避免高温下合金元素的过度挥发和氧化;最后加入Mg-Zr中间合金能够起到细化整体晶粒的作用,在较高的温度下加入Mg-Zr中间合金,可以确保Zr元素充分溶解并均匀分布在熔体中。通过依次加入合金元素不仅有助于减少合金中的夹杂物和缺陷,从而提高合金的致密度和耐腐蚀性,还可以确保合金元素在熔体中的均匀分布,从而提高合金的强度和韧性。

[0021] 优选的,所述保护气氛为SF₆和CO₂混合气体。

[0022] 优选的,所述SF₆和CO₂的体积比为1:(28~32)。

[0023] 通过在特定体积比下的SF₆和CO₂保护气氛中进行熔炼,能够在提高镁合金抗腐蚀性能的同时,提高其力学性能。这可能是因为两种气体协同作用,一方面不仅能够形成致密的氧化膜,还能够冷却熔体的表面,降低溶液的蒸汽压,并抑制空气与熔体的接触,从而有效阻止镁合金的氧化,另一方面合适的SF₆和CO₂体积比不仅可以促进镁合金在熔炼过程中的晶粒细化,减少材料的缺陷和应力集中点,提高其强度和韧性,还会促进合金元素在镁合金中的均匀分布,从而提高其力学性能和抗腐蚀性能。过高的SF₆体积量虽然会使得镁合金表面的氧化膜可能更加致密,从而提高其抗腐蚀性能,但会增加环境污染和成本,还会对镁合金的力学性能产生不利影响。而CO₂的体积比过高时,会降低氧化膜的保护效果,导致镁合金更容易受到腐蚀。

[0024] 优选的,所述半固态区的温度为590~610℃。

[0025] 选用特定温度下的半固态铸造工艺能够提高镁合金的强度和韧性。这可能是因为一方面合金中的气孔、锁孔等铸造缺陷往往会成为应力集中源,影响材料的力学性能,而在本发明所述的半固态区温度中,高强高耐蚀半固态镁合金的混合金属液能够在固液两相区内有序流动,不仅能够避免液态金属混乱、不可控的宏观流动状态,从而减少气孔的产生,

而且半固态金属在凝固过程中的体积收缩率较小,从而减少产生的缩孔体积,提高镁合金的强度和韧性。另一方面半固态铸造过程中,固态和液态相的共存有助于细化晶粒,改善铸件的微观结构,从而进一步提升其力学性能。过低的温度会导致铸造缺陷增多,而过高的温度优惠导致晶粒长大和相变,均会影响其力学性能。

[0026] 优选的,所述步骤S4的搅拌速率为85~95r/min。

[0027] 优选的,所述旋锻加工的具体条件为:总功率为36~38kW,旋锻转速为915~925r/min,旋锻时间为90~120s。

[0028] 将镁合金铸件进行旋锻,并控制旋锻条件,能够进一步提高镁合金的力学性能。这可能是因为一方面通过旋锻工艺,在镁合金中引入了大量的位错,这些位错会相互钉住和纠缠,阻碍位错滑动,从而提高镁合金的力学性能。另一方面旋锻过程中,镁合金铸件受到强烈的塑性变形,能使铸件内部的晶粒得到细化,减少了粗大晶粒的比例的同时,还能促进铸件内部组织的均匀化,减少或消除缺陷(如气孔、夹杂物等),进一步提升了材料的整体性能。

[0029] 与现有技术相比,本发明的优点和有益效果为:

[0030] 1.本发明提供一种高强高耐蚀半固态镁合金,通过合理的成分设计与先进的加工手段,可以显著提升镁合金的力学性能和耐蚀性能,为传统镁合金在实际应用中遇到的强度不足与耐蚀性差的问题提供有效解决方案。

[0031] 2.本发明通过在镁合金中引入特定比例的稀土元素Gd、Y,和金属元素Zn、Zr,能够在提高镁合金耐腐蚀性的同时,提高其力学性能。

[0032] 3.本发明通过分三次加入原料,并且控制温度,能够提高镁合金的抗腐蚀性能和力学性能。

[0033] 4.本发明通过在特定体积比下的 SF_6 和 CO_2 保护气氛中进行熔炼,能够在提高镁合金抗腐蚀性能的同时,提高其力学性能。

[0034] 5.本发明选用特定温度下的半固态铸造工艺能够提高镁合金的强度和韧性。

[0035] 6.本发明将镁合金铸件进行旋锻,并控制旋锻条件,能够进一步提高镁合金的力学性能。

附图说明

[0036] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,以下将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0037] 图1为本发明实施例1所述的高强高耐蚀半固态镁合金的金相图。

[0038] 图2为本发明实施例1所述的高强高耐蚀半固态镁合金在3.5wt% NaCl浸泡7天后的腐蚀形貌。

[0039] 图3为本发明实施例1所述的高强高耐蚀半固态镁合金在3.5wt% NaCl浸泡7天后的表面3D腐蚀形貌。

[0040] 图4为本发明实施例1与对比例1所述的高强高耐蚀半固态镁合金在3.5wt% NaCl中浸泡7天后的EIS阻抗曲线图。

具体实施方式

[0041] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例提供了一种高强高耐蚀半固态镁合金,所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.97%,Y:2.34%,Zn:0.73%,Zr:0.26%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0044] 所述高强高耐蚀半固态镁合金的制备方法,步骤为:

[0045] S1、按所述高强高耐蚀半固态镁合金的元素的重量百分比称取镁锭、锌块,以及Mg-30Gd、Mg-30Y和Mg-30Zr中间合金;

[0046] S2、原料投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热搅拌保温得到熔体;

[0047] S3、在保护气氛下,将步骤S2所得熔体进行精炼除气、除渣、搅拌后,静置保温10min;

[0048] S4、将步骤S3所得熔体转移到容器中,降温至半固态区,不断搅拌后浇铸倒入已预热好的模具中风冷成铸锭,得到镁合金铸件;

[0049] S5、在室温下,将镁合金铸件放入旋锻模具中,进行旋锻加工,得到具有高强高耐蚀半固态镁合金。

[0050] 所述步骤S2的具体操作步骤为:

[0051] A1、将镁锭、锌块投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热至720℃,完全熔化后保温10min;

[0052] A2、在保护气氛下,加入Mg-Gd和Mg-Y中间合金,完全熔化成熔体后,搅拌保温10min;升温至750℃,再加入Mg-Zr中间合金,完全熔化成熔体后,搅拌保温20min。

[0053] 所述保护气氛为SF₆和CO₂混合气体,体积比为1:30。

[0054] 所述半固态区的温度为600℃。

[0055] 所述步骤S4的搅拌速率为90r/min。

[0056] 所述旋锻加工的具体条件为:总功率为37kW,旋锻转速为920r/min,旋锻时间为100s。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.26%,Y:2.24%,Zn:0.55%,Zr:0.23%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0059] 所述半固态区的温度为590℃。

[0060] 所述旋锻加工的具体条件为:总功率为37kW,旋锻转速为920r/min,旋锻时间为90s。

[0061] 实施例3

[0062] 本实施例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:6.86%,Y:2.93%,Zn:0.85%,Zr:0.28%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0063] 所述半固态区的温度为610℃。

[0064] 所述旋锻加工的具体条件为:总功率为37kW,旋锻转速为920r/min,旋锻时间为120s。

[0065] 实施例4

[0066] 本实施例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.86%,Y:2.74%,Zn:0.95%,Zr:0.21%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0067] 所述半固态区的温度为605℃。

[0068] 所述旋锻加工的具体条件为:总功率为37kW,旋锻转速为920r/min,旋锻时间为120s。

[0069] 实施例5

[0070] 本实施例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:6.33%,Y:2.01%,Zn:0.98%,Zr:0.29%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0071] 所述半固态区的温度为610℃。

[0072] 所述旋锻加工的具体条件为:总功率为37kW,旋锻转速为920r/min,旋锻时间为90s。

[0073] 对比例1

[0074] 本对比例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:6.01%,Y:2.31%,Zn:0.78%,Zr:0.23%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0075] 所述半固态区的温度为550℃。

[0076] 对比例2

[0077] 本对比例与实施例1的区别为:所述旋锻加工的具体条件为:总功率为37kW,旋锻转速为920r/min,旋锻时间为60s。

[0078] 对比例3

[0079] 本对比例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:7.42%,Y:2.54%,Zn:0.67%,Zr:0.25%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0080] 对比例4

[0081] 本对比例与实施例1的区别为:所述高强高耐蚀半固态镁合金,按重量百分比计,其成分为Gd:5.78%,Y:4.01%,Zn:0.65%,Zr:0.23%,余量为镁和微量不可避免的杂质元素。

[0082] 对比例5

[0083] 本对比例与实施例1的区别为:所述步骤S2的具体操作步骤为:

[0084] 将镁锭、锌块、Mg-Gd、Mg-Y中间合金、Mg-Zr中间合金投入感应熔炼炉中,在保护气氛下,加热至720℃,完全熔化后保温20min;升温至750℃,搅拌保温20min。

[0085] 对比例6

[0086] 本对比例与实施例1的区别为:所述保护气氛为SF₆。

[0087] 性能测试

[0088] 对实施例1所得高强高耐蚀半固态镁合金进行金相显微分析,结果见图1。将制得的高强高耐蚀半固态镁合金浸在质量浓度为3.5%的NaCl水溶液中浸泡七天,测试腐蚀速率。并分析实施例1样品腐蚀七天后的形貌,照片见图2和图3。测试制得的高强高耐蚀半固态镁合金的力学性能。结果见表1。实施例1与对比例1样品在3.5% NaCl水溶液中浸泡7天后的EIS阻抗曲线图,见图4。

[0089] 表1测定结果

	析氢腐蚀 速率mm/y	失重腐蚀速率m m/y	屈服强度MP a	极限抗拉强 度MPa
实施例1	0.39	0.47	246.5	338.7
实施例2	0.47	0.53	244.7	342.6
实施例3	0.46	0.51	248.3	347.2
实施例4	0.44	0.49	243.7	329.9
[0090] 实施例5	0.49	0.56	244.3	337.3
对比例1	0.80	0.89	206.4	295.2
对比例2	0.78	0.86	213.7	304.5
对比例3	1.03	1.22	199.6	291.3
对比例4	1.01	1.13	200.4	297.5
对比例5	0.96	1.05	206.3	298.4
对比例6	0.48	0.57	197.5	294.8

[0091] 据统计本发明实施例1~5所制备的高强度高耐蚀半固态镁合金,在3.5wt% NaCl浸泡测试的失重腐蚀速率在0.45~0.60mm/y,经过优化配方和工艺制备的半固态镁合金显示出优异的耐腐蚀性能,该合金在浸泡测试期间形成了致密的腐蚀膜,有效阻挡了氯离子的渗透,从而显著降低了基体的腐蚀速率。高强度高耐蚀半固态镁合金的屈服强度在240~250MPa,极限抗拉强度在320~350MPa,经过合理的元素配比和工艺制备参数,镁合金的微观结构、应力状态和相变控制都得到了显著优化,进而显著提升了其力学性能。对比例1中成型温度低不仅导致相变过程中产生不均匀的相分布,从而导致镁合金局部微电偶腐蚀加速,进而加速镁合金的整体腐蚀速率,还导致合金的流动性降低,从而使得铸件形成空洞、夹杂物或缺陷,降低了镁合金的整体强度。对比例2旋锻时间过短,不仅无法充分细化晶粒,导致晶粒较大,使得较大的晶粒在腐蚀过程中形成应力集中点,从而加速局部腐蚀,影响合金的整体耐腐蚀性能,还导致镁合金变形不均匀,形成局部应力集中、更易发生裂纹或断裂,降低其整体力学性能。对比例3-4中稀土Gd、Y元素含量分别过高,不仅使得析出的第二相过量,在腐蚀环境中对周围基体会产生更多的电化学腐蚀,加速局部腐蚀,从而大大的降低镁合金整体的耐腐蚀性能,还使得镁合金的加工性能变差,从而降低了镁合金的屈服强度和极限抗拉强度。对比例5中没有分三次加入原料熔炼,不仅提高了合金中的夹杂物和缺陷含量,影响合金的致密度和耐腐蚀性,还使得合金元素在熔体中的分布不均匀,影响合金的强度。对比例6中没有添加CO₂作为保护气氛,虽然对合金抗腐蚀性影响不大,但是影响了镁合金在熔炼过程中的晶粒细化,导致材料的缺陷和应力集中点无法减少,进而影响了镁合金力学

性能。

[0092] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

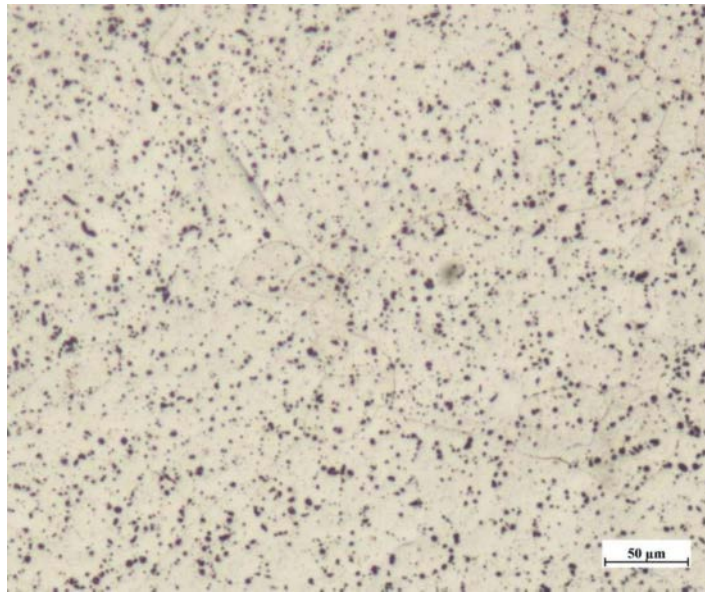


图1

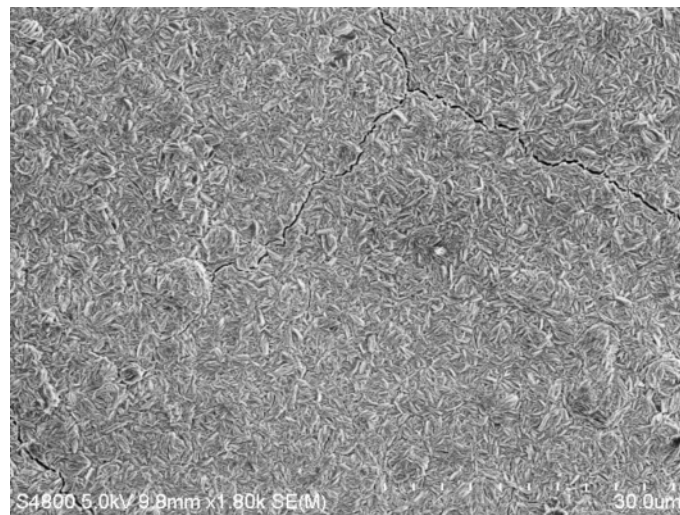


图2

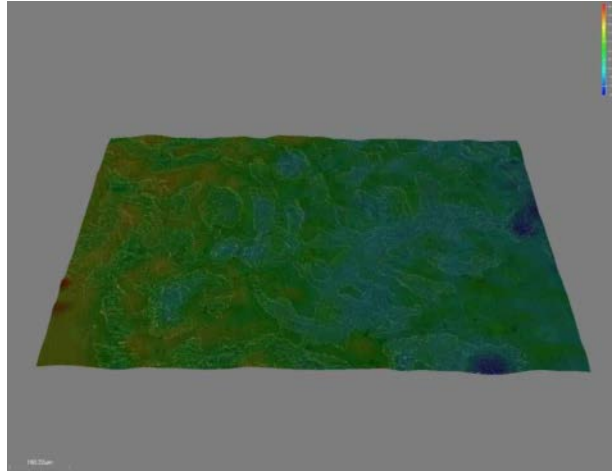


图3

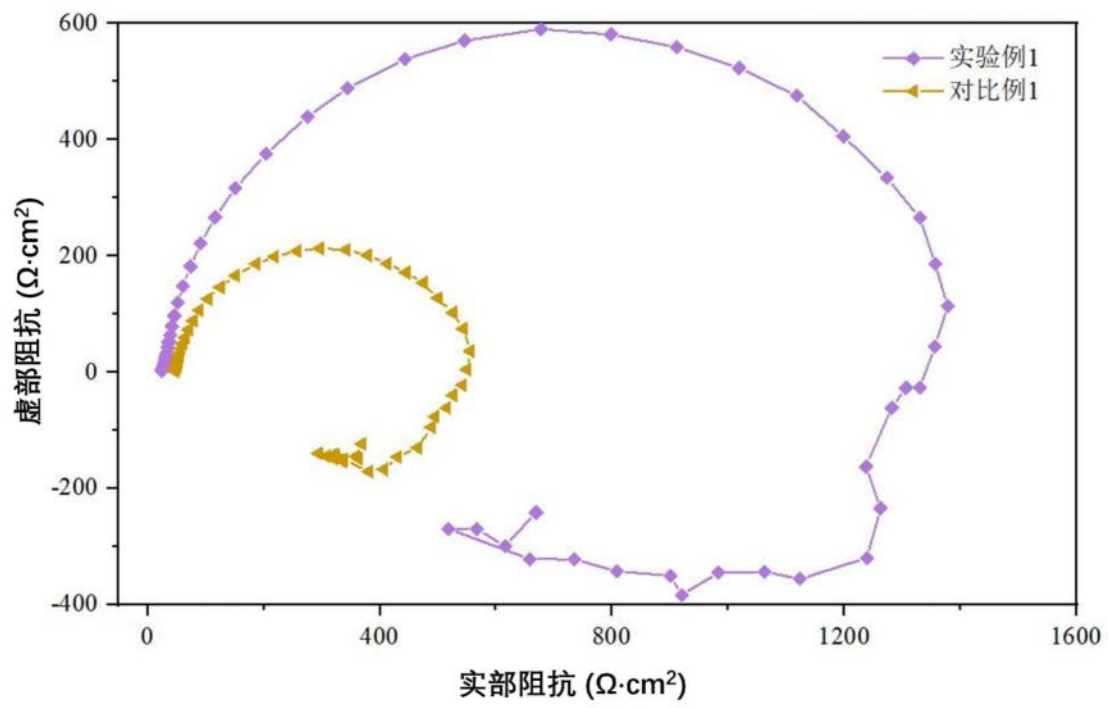


图4