



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114086029 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 25

(21) 申请号 202111234763.9

(22) 申请日 2021.10.22

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 石章智 李猛 王鲁宁

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

C22C 18/00 (2006.01)

C22F 1/16 (2006.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

C22C 1/02 (2006.01)

C22C 1/06 (2006.01)

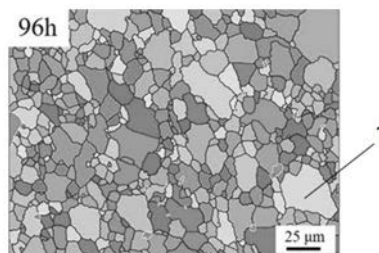
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

一种环境可降解耐热高强锌合金及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明实施例提供了一种环境可降解耐热高强锌合金及其制备方法和应用,属于锌合金技术领域。锌合金中含有0.001~30% Ir,还可以进一步添加其他合金元素。本发明的锌合金可通过铸造和形变热处理步骤制备,也可通过3D打印和热处理步骤制备。本发明的锌合金含有熔点高、硬度大、热稳定性好的细小弥散第二相,能够有效抑制锌基体的再结晶和晶粒长大,克服纯锌易高温软化的缺点;同时这些第二相能够显著提高锌合金的高温强度、耐热性和抗蠕变性能。本发明制备的锌合金具有优异的耐热性能、高温强度和可调节的降解速率,能够应用于石油钻采井下工具、热浸镀锌材、电镀锌材、建筑锌材、压铸件、电池用锌材、印刷用锌材、锌基合金钎料、医疗植入器件等。



1. 一种环境可降解耐热高强锌合金,其特征在于,
所述锌合金包括锌和铱;以所述锌合金的总重量为100%计,所述铱的含量为0.001~30wt%,优选为铱的含量为0.01~10wt%。
2. 根据权利要求1所述的环境可降解耐热高强锌合金,其特征在于,
所述锌合金还包括A组元素、B组元素或C组元素中的至少一种;
所述A组元素的熔点 $T_m > 1000^\circ\text{C}$,优选包括W、Re、Os、Ta、Mo、Nb、Ru、Hf、B、Rh、V、Cr、Zr、Pt、Ti、Lu、Pd、Tm、Sc、Fe、Er、Y、Co、Ho、Ni、Si、Dy、Tb、Gd、Mn、Sm、Cu、Au、Pm、Nd中的至少一种;
所述B组元素的熔点 $600^\circ\text{C} \leq T_m \leq 1000^\circ\text{C}$,优选包括Ag、Ge、Pr、La、Yb、Ca、Ce、Sr、Ba、Al、Mg中的至少一种;
所述C组元素包括Li。
3. 根据权利要求2所述的环境可降解耐热高强锌合金,其特征在于,
以所述锌合金的总重量为100%计,
所述A组元素的含量为0.001~4wt%,优选为0.01~2wt%;
所述B组元素的含量0.001~6wt%,优选为0.1~4wt%;
所述C组元素的含量为0.01~1wt%,优选为0.1~0.8wt%。
4. 根据权利要求1-3任一所述的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,其特征在于,
所述制备方法分为2种;
第一种制备方法包括铸造和形变热处理步骤;
第二种制备方法包括3D打印和热处理步骤。
5. 根据权利要求4所述的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,其特征在于,
所述铸造过程是以锌合金中各元素对应的纯度大于99.9%的高纯金属为原材料,在真空或惰性气体保护下,熔炼2~8次得到锌合金铸锭;
优选的,锌合金的添加元素按照熔点由低到高的顺序,把添加元素加入到锌熔体中;
熔炼条件为:在500~800°C保温2~30min;
所述形变热处理选自均匀化热处理、固溶热处理、预时效热处理、时效热处理、双级时效热处理中的至少一种和塑性变形组合的处理方式。
6. 根据权利要求5所述的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,其特征在于,
所述熔炼过程还施加电磁搅拌,优选所述电磁搅拌的频率为1000~5000HZ;
所述熔炼过程还加入熔体覆盖剂;优选所述熔体覆盖剂选自KCl、NaCl、MgCl₂、LiCl、松香、硼砂中的至少一种;
所述形变热处理方式包括三种方式,分别为:
 - (1) 先进行均匀化热处理,然后进行塑性变形;
 - (2) 先进行固溶热处理,然后进行塑性变形;
 - (3) 先进行固溶热处理,然后进行预时效热处理,再进行塑性变形,接着进行时效热处理,最后进行塑性变形。
7. 根据权利要求6所述的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,其特征在于,
所述均匀化热处理的温度为260~380°C,保温1~10h;
所述固溶热处理的温度为320~390°C,保温5~60h;
所述预时效热处理的温度为50~200°C,保温1~20h;

所述时效热处理的温度为 $50\sim 260^{\circ}\text{C}$,保温 $0.1\sim 40\text{h}$;

所述塑性变形选自挤压、轧制、锻造或等通道转角挤压中的至少1种;

所述塑性变形的温度为 $-100\sim 350^{\circ}\text{C}$;

所述挤压时,对应的挤压比为 $8\sim 80$,挤压速度为 $0.01\sim 8\text{mm s}^{-1}$;

所述轧制时,单道次轧制变形量为 $2\%\sim 30\%$,轧制道次为 $1\sim 15$,轧制速度为 $0.1\sim 0.8\text{m/s}$;

所述锻造方式为自由锻、模锻或旋锻中的至少1种,锻造速率为 $200\sim 500\text{m/s}$;

所述等通道转角挤压时,对应的挤压道次为 $2\sim 18$,挤压速度为 $0.01\sim 10\text{mm s}^{-1}$,挤压路径为A路径、C路径、 B_A 路径、 B_C 路径中的至少一种。

8. 根据权利要求4所述的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,其特征在于,

所述3D打印的原材料为球形粉体;

所述球形粉体的球形度 >0.9 ,流动性 $>15\text{s}$,平均粒径 $\leq 300\mu\text{m}$;

所述3D打印用激光作为热源时,激光功率为 $50\sim 2000\text{W}$,光斑直径为 $30\sim 220\mu\text{m}$,扫描间距为 $30\sim 380\mu\text{m}$,扫描速度为 $60\sim 1600\text{mm/s}$,铺粉层厚为 $10\sim 260\mu\text{m}$;为避免样品氧化及系统受到污染,向3D打印成型室内通入惰性气体,直至氧含量 $\leq 0.01\%$;

所述3D打印用高能电子束作为热源时,功率为 $0.2\sim 10\text{KW}$,束斑直径为 $100\sim 500\mu\text{m}$,扫描间距为 $0.1\sim 1\text{mm}$,扫描速度为 $2\sim 10\text{m/s}$,铺粉层厚为 $0.1\sim 0.7\text{mm}$;3D打印成型室为高真空,真空度 $\leq 10^{-2}\text{Pa}$ 。

9. 根据权利要求8所述的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,其特征在于,

所述第二种制备方法中的热处理包括时效热处理或双级时效热处理中的至少一种;优选所述时效热处理的温度为 $50\sim 180^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $5\text{min}\sim 25\text{h}$;

所述双级时效热处理的第一级时效热处理温度为 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $5\text{min}\sim 10\text{h}$,第二级时效热处理温度为 $120\sim 160^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $5\text{min}\sim 20\text{h}$ 。

10. 根据权利要求1-3任一所述的锌合金在耐热高强材料中的应用。

一种环境可降解耐热高强锌合金及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锌合金技术领域,涉及一种环境可降解耐热高强锌合金及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锌的化学性质活泼,能够在环境中降解。传统应用中,锌常作为牺牲阳极材料对基体金属起到防腐蚀保护作用。与传统可降解金属铁和镁相比,锌具有适中的腐蚀速率,近年来作为医用金属,受到关注。但是锌的熔点为419.5℃,动态再结晶起始温度约为15℃,室温下就可以发生再结晶,导致纯锌及大多数锌合金存在组织热稳定性差、抗蠕变能力低等问题,限制了它们的应用。

[0003] 专利文献1(CN111621793A)公开了一种耐高温锌合金牺牲阳极,其合金成分的质量百分比为Al:0.5%~1.2%,In:0.2%-0.25%,Mg:0.5%~1.2%,Ni:0.05%~0.2%,Zr:0.05%~0.08%,Si:0.8%~1.2%,余量为Zn。

[0004] 专利文献2(CN108118189A)公开了一种适合热室压铸用的耐高温Ba-Os-Si锌合金,其合金成分的质量百分比为Ba:0.8%~1.4%,Os:0.4%-0.8%,Si:5.0%~6.8%,Sc:0.4%~0.9%,Ni:0.8%~1.2%,Pm:0.5%~0.8%,余量为Zn。所述锌合金在200℃的抗拉强度为240-320MPa。

[0005] 专利文献3(CN108179320A)公开了一种适合冷室压铸用的耐高温Ba-Re-Te锌合金,其合金成分的质量百分比为Ba:0.4%~1.2%,Re:0.4%-0.8%,Te:0.6%~0.8%,Ge:2.0%~4.0%,V:0.5%~0.8%,Pr:0.2%~0.4%,余量为Zn。所述锌合金在200℃的抗拉强度为220-300MPa。

[0006] 专利文献4(CN107916351A)公开了一种含Li-Re-Sc耐高温高导热锌锂合金,其合金成分的质量百分比为Li:0.4%~1.6%,Re:0.2%-0.8%,Sr:0.5%~1.2%,Al:1.0%~2.0%,V:0.2%~0.4%,Sc:0.2%~0.6%,Th:0.1%~0.2%,Nd:0.3%~0.5%,B:0.2%~0.3%,余量为Zn。所述锌合金的室温抗拉强度为500-650MPa,在150℃下能维持在350MPa左右。

[0007] 上述专利均未公开设计的耐高温锌合金再结晶温度及组织稳定性情况。

[0008] 铱(Ir)是熔点为2450℃的面心立方结构金属,因其高熔点、高硬度、耐高温等性质,铱制品的使用温度可达2100~2200℃,常用作飞机引擎中一些长期使用部件、高温坩埚等。铱也被用于笔尖、注射针头、天平刀刃、罗盘支架、电触头等。铱对生物体无害,且不与生物组织发生反应。

[0009] 目前国内外还没有文献和专利报道高温环境应用的Zn-Ir系锌合金及其制备方法。

发明内容

[0010] 本发明解决的技术问题是现有锌合金的耐热性和高温强度较差,无法更好的满足

使用要求。本发明提供一种环境可降解耐热高强锌合金及其制备方法和应用,所述锌合金具有优异的耐热性能和高温强度,能够在温度高于120℃的环境中服役。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:

[0012] 本发明的第一方面是提供一种环境可降解耐热高强锌合金,

[0013] 所述锌合金包括锌和铌;以所述锌合金的总重量为100%计,所述铌的含量为0.001~30wt%,优选为铌的含量为0.01~10wt%。

[0014] 优选地,

[0015] 所述锌合金还包括A组元素、B组元素或C组元素中的至少一种;

[0016] 所述A组元素的熔点 $T_m > 1000^\circ\text{C}$,优选包括W、Re、Os、Ta、Mo、Nb、Ru、Hf、B、Rh、V、Cr、Zr、Pt、Ti、Lu、Pd、Tm、Sc、Fe、Er、Y、Co、Ho、Ni、Si、Dy、Tb、Gd、Mn、Sm、Cu、Au、Pm、Nd中的至少一种;

[0017] 所述B组元素的熔点 $600^\circ\text{C} \leq T_m \leq 1000^\circ\text{C}$,优选包括Ag、Ge、Pr、La、Yb、Ca、Ce、Sr、Ba、Al、Mg中的至少一种;

[0018] 所述C组元素包括Li。

[0019] 在本发明中,上述 $T_m \geq 600^\circ\text{C}$ 的高熔点合金元素能够偏聚在晶界、相界、孪晶界、位错等缺陷处,或形成高熔点、高硬度的热稳第二相,与位错及界面发生交互作用,阻碍位错运动和界面迁移,抑制高温下的组织粗化和软化,显著提高锌合金的耐热性和高温强度;高活性元素Li能优先被氧化形成致密富Li氧化膜,保护Zn基体,降低Zn的氧化速率,提高其高温性能。

[0020] 优选地,

[0021] 以所述锌合金的总重量为100%计,

[0022] 所述A组元素的含量为0.001~4wt%,优选为0.01~2wt%;

[0023] 所述B组元素的含量0.001~6wt%,优选为0.1~4wt%;

[0024] 所述C组元素的含量为0.01~1wt%,优选为0.1~0.8wt%。

[0025] 本发明的锌合金的再结晶温度 $\geq 100^\circ\text{C}$,显著高于纯锌的再结晶温度(即为15℃);Zn晶粒尺寸 $\leq 30\mu\text{m}$,第二相颗粒尺寸 $\leq 15\mu\text{m}$;在50~250℃的空气气氛下保温50h~360h,组织粗化程度低,Zn晶粒尺寸 $\leq 40\mu\text{m}$,第二相颗粒尺寸 $\leq 20\mu\text{m}$ 。

[0026] 本发明锌合金的室温拉伸性能为:屈服强度180MPa~450MPa,抗拉强度260MPa~650MPa,伸长率5%~55%;

[0027] 室温压缩性能为:屈服强度300MPa~580MPa,变形量为50%时的应力为700MPa~900MPa,抗压强度大于700MPa;在50~250℃保温50~240h后的硬度值为60~282HV;

[0028] 在50~250℃的高温拉伸性能为:屈服强度130MPa~230MPa,抗拉强度200MPa~410MPa,伸长率25%~165%;

[0029] 在50~250℃的高温压缩性能为:屈服强度100MPa~380MPa,变形量为50%时的应力为230MPa~590MPa,抗压强度大于230MPa;

[0030] 在50~180℃、30~130MPa条件下的蠕变速率为 $9 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。

[0031] 本发明锌合金在37℃的模拟体液(SBF)、Hank's、磷酸盐缓冲液、生理盐水等溶液中的降解速率为0.01~2mm/y;在20~250℃、0.5%~10%KCl或NaCl溶液中的降解速率为0.2~100 $\mu\text{m}/\text{d}$ 。

[0032] 本发明的第二方面是提供本发明的第一方面的环境可降解耐热高强锌合金的制备方法,所述制备方法分为2种;

[0033] 第一种制备方法包括铸造和形变热处理步骤;

[0034] 第二种制备方法包括3D打印和热处理步骤。

[0035] 优选地,

[0036] 所述铸造过程是以锌合金中各元素对应的纯度大于99.9%的高纯金属为原材料,在真空或惰性气体保护下,熔炼2~8次得到锌合金铸锭;

[0037] 优选地,锌合金的添加元素按照熔点由低到高的顺序,把添加元素加入到锌熔体中;

[0038] 熔炼条件为在500~800℃保温2~30min;

[0039] 所述形变热处理选自均匀化热处理、固溶热处理、预时效热处理、时效热处理、双级时效热处理中的至少一种和塑性变形组合的处理方式。

[0040] 优选地,

[0041] 所述熔炼过程还施加电磁搅拌,优选所述电磁搅拌的频率为1000~5000HZ;

[0042] 所述熔炼过程还加入熔体覆盖剂;优选所述熔体覆盖剂选自KCl、NaCl、MgCl₂、LiCl、松香、硼砂中的至少一种;

[0043] 所述形变热处理方式包括三种方式,分别为:

[0044] (1) 先进行均匀化热处理,然后进行塑性变形;

[0045] (2) 先进行固溶热处理,然后进行塑性变形;

[0046] (3) 先进行固溶热处理,然后进行预时效热处理,再进行塑性变形,接着进行时效热处理,最后进行塑性变形。

[0047] 优选地,

[0048] 所述均匀化热处理的温度为260~380℃,保温1~10h;

[0049] 所述固溶热处理的温度为320~390℃,保温5~60h;

[0050] 所述预时效热处理的温度为50~200℃,保温1~20h;

[0051] 所述时效热处理的温度为50~260℃,保温0.1~40h;

[0052] 所述塑性变形选自挤压、轧制、锻造或等通道转角挤压中的至少1种;

[0053] 所述塑性变形的温度为-100~350℃;

[0054] 所述挤压时,对应的挤压比为8~80,挤压速度为0.01~8mms⁻¹;

[0055] 所述轧制时,单道次轧制变形量为2%~30%,轧制道次为1~15,轧制速度为0.1~0.8m/s;

[0056] 所述锻造方式为自由锻、模锻或旋锻中的至少1种,锻造速率为200~500m/s。

[0057] 所述等通道转角挤压时,对应的挤压道次为2~18,挤压速度为0.01~10mm s⁻¹,挤压路径为A路径、C路径、B_A路径、B_C路径中的至少一种。

[0058] 其中,A路径是坯料第1次挤压后,不经过旋转直接进入下一道的挤压过程;

[0059] C路径是坯料每次挤压后,均旋转180°进入下一道的挤压过程;

[0060] B_A路径是坯料第1次挤压后,第2次将坯料旋转90°,在第3次挤压前反向旋转90°,第4次再反向旋转90°,依此类推;

[0061] B_C路径是坯料每次挤压后,沿同一方向旋转90°进入下一道的挤压过程。

[0062] 在本发明中,热处理后若需冷却,可采用现有常规冷却方式,冷却方式为空冷、炉冷、水淬、油淬中的任意1种。

[0063] 优选地,

[0064] 所述3D打印的原材料为球形粉体;所述球形粉体是将原料按合金成分配比后放入制粉设备中制得;所述球形粉体的制备方法是蒸馏法、气雾化法、水雾化法、等离子雾化法、旋转电极雾化法、旋转圆盘雾化法、氢化-脱氢法、金属热还原法、金属蒸气冷凝法、熔盐沉淀法、水溶液电解法中的任意1种;

[0065] 所述球形粉体的球形度 >0.9 ,流动性(流过50g粉末所需时间) $>15s$,平均粒径 $\leq 300\mu\text{m}$;

[0066] 所述3D打印用激光作为热源时,激光功率为 $50\sim 2000\text{W}$,光斑直径为 $30\sim 220\mu\text{m}$,扫描间距为 $30\sim 380\mu\text{m}$,扫描速度为 $60\sim 1600\text{mm/s}$,铺粉层厚为 $10\sim 260\mu\text{m}$;为避免样品氧化及系统受到污染,向3D打印成型室内通入惰性气体,直至氧含量 $\leq 0.01\%$;惰性气体为氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)中的1种或多种;

[0067] 所述3D打印用高能电子束作为热源时,功率为 $0.2\sim 10\text{KW}$,束斑直径为 $100\sim 500\mu\text{m}$,扫描间距为 $0.1\sim 1\text{mm}$,扫描速度为 $2\sim 10\text{m/s}$,铺粉层厚为 $0.1\sim 0.7\text{mm}$;3D打印成型室为高真空,真空度 $\leq 10^{-2}\text{Pa}$ 。

[0068] 优选地,

[0069] 所述第二种制备方法中的热处理包括时效热处理或双级时效热处理中的至少一种;优选所述时效热处理的温度为 $50\sim 180^\circ\text{C}$,保温时间为 $5\text{min}\sim 25\text{h}$;

[0070] 所述双级时效热处理的第一级时效热处理温度为 $50\sim 100^\circ\text{C}$,保温时间为 $5\text{min}\sim 10\text{h}$,第二级时效热处理温度为 $120\sim 160^\circ\text{C}$,保温时间为 $5\text{min}\sim 20\text{h}$ 。热处理后冷却;冷却方式为空冷、炉冷、水淬、油淬中的任意1种。

[0071] 本发明的第三方面是提供本发明的第一方面所述的锌合金在耐热高强材料中的应用。如本发明锌合金适合用于制备石油钻采用可溶桥塞、可溶球座、可溶压裂球、可溶油管、锌合金压铸件如轴承、模具、板壳类零部件、耐磨和减震零部件、热浸镀锌材、电镀锌材、机械镀锌材、建筑锌材、电池用锌材、印刷用锌材、锌基合金钎料、心脏冠脉及其他血管支架、韧带修复骨钉、肠道吻合器等。

[0072] 与现有技术相比,本发明至少具有如下特点和优势:

[0073] 1. 本发明锌合金含有熔点高、硬度大、热稳定性好的细小弥散第二相,能够有效抑制锌基体的再结晶和晶粒长大,克服纯锌易高温软化的缺点;同时这些第二相能够显著提高锌合金的高温强度、耐热性和抗蠕变性能。

[0074] 2. 本发明锌合金的再结晶温度 $\geq 100^\circ\text{C}$,显著高于纯锌的再结晶温度 15°C 。

[0075] 3. 本发明锌合金在 250°C 的抗拉强度为 $200\text{MPa}\sim 300\text{MPa}$,而纯锌在此温度下的抗拉强度仅为 $45\text{MPa}\sim 60\text{MPa}$;本发明锌合金在 $50\sim 180^\circ\text{C}$ 、 $30\sim 130\text{MPa}$ 条件下的蠕变速率为 $9\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-7}\text{s}^{-1}$,在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 保温 $50\sim 240\text{h}$ 后的显微硬度值为 $60\sim 282\text{HV}$,具有优异的耐热性能和高温强度。

[0076] 4. 本发明锌合金在 $20\sim 250^\circ\text{C}$ 、 $0.5\%\sim 10\%$ KCl或NaCl溶液中的降解速率为 $0.2\sim 100\mu\text{m/d}$ 。

[0077] 5. 本发明提供的制备方法适于工业化推广。

附图说明

[0078] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0079] 图1为本发明实施例24制备的锌合金24在65℃保温96h时锌晶粒组织图。(其中,1指最大Zn晶粒,尺寸为34um)

[0080] 图2为本发明实施例24制备的锌合金24在65℃保温96h时第二相组织图。(其中,2指最大颗粒,尺寸为2.8um)

[0081] 图3为本发明实施例24制备的锌合金24在65℃时的时效硬度变化柱状图。

[0082] 图4为本发明实施例24制备的锌合金24在65℃时的拉伸力学性能柱状图。

具体实施方式

[0083] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。

[0084] 测试方法:

[0085] 锌合金进行再结晶温度、室温拉伸和压缩力学性能、高温拉伸和压缩力学性能及蠕变性能测试。

[0086] 其中,结合金相法和硬度法评价合金的再结晶温度;

[0087] 根据国标GB/T228.1-2010评价室温拉伸力学性能;

[0088] 根据国标GB/T7314-2017评价室温压缩力学性能;

[0089] 根据国标GB/T4338-2006评价高温拉伸力学性能;

[0090] 根据航空工业标准HB7571-1997评价高温压缩力学性能;

[0091] 根据国标GB/T38822-2020评价蠕变性能。

[0092] 实施例1-13

[0093] 可降解耐热高强Zn-Ir系二元锌合金的成分、制备和性能测试。

[0094] 所述可降解耐热高强锌合金的13个实施例化学成分如表1-1所示。所述锌合金的制备加工流程为:铸造→均匀化热处理→等通道转角挤压。

[0095] 铸造以纯度大于99.9%,单个颗粒体积小于 8mm^3 的高纯金属Zn和Ir为原材料,根据表1-1所示的实施例合金成分进行配料,在氩气保护下用感应加热炉反复熔炼2次得到Zn-Ir系锌合金铸锭;熔炼温度为 800°C ,熔炼时间为10min。

[0096] 均匀化热处理,温度为 380°C ,保温10h后炉冷。

[0097] 等通道转角挤压,温度为 200°C ,道次为8次,挤压速度为 $10\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,挤压比为26,挤压路径为C路径。

[0098] 用金相显微镜和扫描电镜(SEM)观察等通道转角挤压态锌合金的组织,测得Zn晶粒尺寸 $\leq 25\mu\text{m}$,第二相颗粒尺寸 $\leq 12\mu\text{m}$;在 100°C 的空气气氛下保温360h,组织粗化程度低,Zn晶粒尺寸 $\leq 28\mu\text{m}$,第二相颗粒尺寸 $\leq 14\mu\text{m}$ 。

[0099] 测得表1-1中实施例锌合金的再结晶温度为 $100^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 。用同样方法制备的纯锌再结晶温度为 $15^\circ\text{C}\sim 26^\circ\text{C}$,可见Ir的添加能够显著提高锌的再结晶温度。

- [0100] 测得表1-1中实施例锌合金的室温拉伸性能为:屈服强度180MPa~250MPa,抗拉强度260MPa~320MPa,伸长率9%~35%;
- [0101] 室温压缩性能为:屈服强度300MPa~420MPa,压缩变形量为50%时的应力为720MPa~800MPa,抗压强度大于720MPa。
- [0102] 用同样方法制备的纯锌室温拉伸性能为:屈服强度60MPa~130MPa,抗拉强度140MPa~160MPa,伸长率5%~15%;
- [0103] 室温压缩性能为:屈服强度80MPa~150MPa,压缩变形量为50%时的应力为300MPa~450MPa,抗压强度大于300MPa。可见Ir的添加能够显著提高纯锌的室温力学性能,对改善锌合金的高温力学性能提供了很好的基础。
- [0104] 测得表1-1中实施例锌合金在50~250℃保温50~240h后的显微硬度值为60~220HV。
- [0105] 在50~250℃的高温拉伸性能为:屈服强度130MPa~200MPa,抗拉强度200MPa~280MPa,伸长率35%~105%;
- [0106] 在50~250℃的高温压缩性能为:屈服强度100MPa~190MPa,压缩变形量为50%时的应力为250MPa~390MPa,抗压强度大于250MPa。
- [0107] 在50~180℃、30~130MPa条件下的蠕变速率为 $9 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 。
- [0108] 用同样方法制备的纯锌在50~250℃的高温拉伸性能为:屈服强度35MPa~80MPa,抗拉强度45MPa~100MPa,伸长率25%~55%;可见Ir的添加能够显著改善锌的高温力学性能。
- [0109] 测得表1-1中所有实施例锌合金在37℃的SBF溶液中的降解速率为0.01~0.2mm/y;在25℃、3.5%NaCl溶液中的降解速率为0.2~5 $\mu\text{m}/\text{d}$ 。
- [0110] 部分优选的实施例锌合金和对比例纯锌的性能如表1-2所示。
- [0111] 表1-1

实施例	锌合金	合金成分
实施例 1	合金 1	Zn-0.001Ir (指含有 0.001wt%的 Ir, 以下合金成分也采用类似表述, 在此不一一赘述)
实施例 2	合金 2	Zn-0.005Ir
实施例 3	合金 3	Zn-0.01Ir
实施例 4	合金 4	Zn-0.06Ir
实施例 5	合金 5	Zn-0.10Ir
实施例 6	合金 6	Zn-0.50Ir
实施例 7	合金 7	Zn-1.0Ir
实施例 8	合金 8	Zn-5.0Ir
实施例 9	合金 9	Zn-10.0Ir
实施例 10	合金 10	Zn-15.0Ir

实施例	锌合金	合金成分
实施例 11	合金 11	Zn-20.0Ir
实施例 12	合金 12	Zn-25.0Ir
实施例 13	合金 13	Zn-30.0Ir

[0114] 表1-2

	合金/ 纯锌	再结晶 温度 /°C	150°C保温 100h 后的显 微硬度/HV	150°C下 抗拉强度 /MPa	150°C下 抗压强度 /MPa	150°C、 50MPa 的蠕 变速率/s ⁻¹
实施例	合金 4	108	62	215	>260	7×10 ⁻⁸
	合金 6	123	64	230	>290	6×10 ⁻⁸
对比例	纯锌	16	27	65	>120	3×10 ⁻⁶

[0116] 实施例14-23

[0117] 可降解耐热高强Zn-Ir系三元锌合金的成分、制备和性能测试。

[0118] 所述可降解耐热高强锌合金的10个实施例化学成分如表2-1所示。所述锌合金的制备加工流程为:3D打印→双级时效热处理。

[0119] 根据表2-1所示的实施例合金成分进行配料,用雾化法制备3D打印所需的球形粉体,粉体的球形度为1.0~1.2,流动性(流过50g粉末所需时间)为16s~20s,平均粒径为

300 μm 。3D打印是基于高能量密度热源的选区激光熔化技术,激光功率为200W,光斑直径为80 μm ,扫描间距为80 μm ,扫描速度为100mm/s,铺粉层厚为60 μm ,为避免样品氧化及系统受到污染,向成型室内通入氩气,直至氧含量为0.01%。

[0120] 所述双级时效热处理,第一级时效热处理温度为100 $^{\circ}\text{C}$,保温5min~30min后水冷,第二级时效热处理温度为160 $^{\circ}\text{C}$,保温30min~1h后水冷。

[0121] 所述3D打印后双级时效热处理态的Zn晶粒尺寸 $\leq 20\mu\text{m}$,第二相颗粒尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$;在150 $^{\circ}\text{C}$ 的空气气氛下保温360h,组织粗化程度低,Zn晶粒尺寸 $\leq 23\mu\text{m}$,第二相颗粒尺寸 $\leq 12\mu\text{m}$ 。

[0122] 参照实施例1中相关国标评价3D打印后双级时效热处理态锌合金的再结晶温度、室温拉伸和压缩力学性能、高温拉伸和压缩力学性能及蠕变性能。

[0123] 测得表2-1中所有实施例锌合金的再结晶温度为120 $^{\circ}\text{C}$ ~190 $^{\circ}\text{C}$ 。用同样方法制备的纯锌再结晶温度为15 $^{\circ}\text{C}$ ~25 $^{\circ}\text{C}$,可见Ir的添加能够显著提高锌的再结晶温度。

[0124] 测得表2-1中所有实施例锌合金的室温拉伸性能为:屈服强度220MPa~310MPa,抗拉强度300MPa~380MPa,伸长率10%~45%;

[0125] 室温压缩性能为:屈服强度350MPa~480MPa,压缩变形量为50%时的应力为780MPa~860MPa,抗压强度大于780MPa。

[0126] 测得表2-1中所有实施例锌合金在50~250 $^{\circ}\text{C}$ 保温50~240h后的显微硬度值为61~278HV。

[0127] 在50~250 $^{\circ}\text{C}$ 的高温拉伸性能为:屈服强度140MPa~210MPa,抗拉强度250MPa~390MPa,伸长率46%~145%;

[0128] 在50~250 $^{\circ}\text{C}$ 的高温压缩性能为:屈服强度100MPa~280MPa,压缩变形量为50%时的应力为240MPa~490MPa,抗压强度大于240MPa。

[0129] 在50~180 $^{\circ}\text{C}$ 、30~130MPa条件下的蠕变速率为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。

[0130] 测得表2-1中所有实施例锌合金在37 $^{\circ}\text{C}$ 的SBF中的降解速率为0.03~0.4mm/y;在65 $^{\circ}\text{C}$ 、3.5%KCl溶液中的降解速率为0.3~10 $\mu\text{m}/\text{d}$ 。

[0131] 部分优选的实施例锌合金和对比例纯锌的性能如表2-2所示。

[0132] 表2-1

实施例	锌合金	合金成分
实施例 14	合金 14	Zn-0.009Ir-0.3Mn

[0134]	实施例 15	合金 15	Zn-0.05Ir-3.5Mg
	实施例 16	合金 16	Zn-0.1Ir-2.5Cu
	实施例 17	合金 17	Zn-2.3Ir-1.9Ti
	实施例 18	合金 18	Zn-5.8Ir-0.4Ca
	实施例 19	合金 19	Zn-7Ir-0.5Sr
	实施例 20	合金 20	Zn-9.5Ir-5Cu
	实施例 21	合金 21	Zn-12.5Ir-6Ag
	实施例 22	合金 22	Zn-18.5Ir-3Al
	实施例 23	合金 23	Zn-27Ir-2.3Ni

[0135] 表2-2

[0136]	合金/ 纯锌	再结 晶温 度/°C	150°C保温 100h 后的显 微硬度/HV	150°C下 抗拉强度 /MPa	150°C下 抗压强度 /MPa	150°C、 50MPa 的蠕 变速率/s ⁻¹
实施例	合金 15	138	205	265	>310	1×10 ⁻⁸
	合金 17	153	186	290	>350	3×10 ⁻⁸
对比例	纯锌	18	31	69	>160	2×10 ⁻⁶

[0137] 实施例24-31

[0138] 可降解耐热高强Zn-Ir系四元锌合金的成分、制备和性能测试。

[0139] 所述可降解耐热高强锌合金的9个实施例化学成分如表3-1所示。所述锌合金的制备加工流程为：铸造→固溶热处理→时效热处理→热挤压。

[0140] 所述铸造以纯度大于99.9%，单个颗粒体积小于4mm³的高纯金属为原材料，根据表3-1所示的实施例合金成分进行配料，在氩气保护下采用感应加热炉反复熔炼5次得到Zn-Ir系四元锌合金铸锭；熔炼过程施加电磁搅拌，频率为5000HZ；熔炼温度为760°C，熔炼时间为20min；为防止熔炼过程Zn液沸腾发生气化，加入如下覆盖剂中的1种或多种：KCl、NaCl、MgCl₂、LiCl、松香、硼砂等。

[0141] 所述固溶热处理，温度为380°C，保温36h后水冷。

[0142] 所述时效热处理温度为85°C，保温5h后水冷。

[0143] 所述热挤压，温度为300°C，挤压速度为3mms⁻¹，挤压比为20。

[0144] 所述热挤压态Zn晶粒尺寸≤29μm，第二相颗粒尺寸≤11μm，在65°C的空气气氛下保温60~360h，Zn晶粒尺寸≤38μm，第二相颗粒尺寸≤8μm。实施例合金24在65°C保温96h时的锌晶粒和第二相组织图分别如图1和2所示。

[0145] 参照实施例1中相关国标评价热挤压态锌合金的再结晶温度、室温拉伸和压缩力学性能、高温拉伸和压缩力学性能及蠕变性能。

[0146] 测得表3-1中所有实施例锌合金的再结晶温度为160℃~280℃。用同样方法制备的纯锌再结晶温度为13℃~25℃,可见Ir的添加能够显著提高锌的再结晶温度。

[0147] 测得表3-1中所有实施例锌合金的室温拉伸性能为:屈服强度310MPa~380MPa,抗拉强度310MPa~580MPa,伸长率12%~55%。

[0148] 室温压缩性能为:屈服强度400MPa~550MPa,压缩变形量为50%时的应力为750MPa~865MPa,抗压强度大于750MPa。

[0149] 测得表3-1中所有实施例锌合金在50~250℃保温50~240h后的显微硬度值为61~275HV。

[0150] 50~250℃的高温拉伸性能为:屈服强度130MPa~230MPa,抗拉强度250MPa~400MPa,伸长率26%~138%。

[0151] 在50~250℃的高温压缩性能为:屈服强度130MPa~260MPa,压缩变形量为50%时的应力为310MPa~430MPa,抗压强度大于310MPa。

[0152] 在50~180℃、30~130MPa条件下的蠕变速率为 $9 \times 10^{-9} \sim 7 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 。

[0153] 实施例合金24在65℃时的时效硬度和拉伸力学性能分别如图3和4所示。

[0154] 测得表3-1中所有实施例锌合金在37℃的磷酸盐缓冲溶液中的降解速率为0.05~0.6mm/y;在120℃、3.5%NaCl溶液中的降解速率为0.8~20μm/d。

[0155] 部分优选的实施例锌合金和对比例纯锌的性能如表3-2所示。

[0156] 表3-1

实施例	锌合金	合金成分
实施例24	合金24	Zn-0.003Ir-0.4Mn-0.01Fe
实施例25	合金25	Zn-0.01Ir-1Li-0.07Y
实施例26	合金26	Zn-2.3Ir-1.1Nd-0.1Ba
实施例27	合金27	Zn-4.8Ir-3.7Cu-0.2Fe
实施例28	合金28	Zn-8Ir-0.6Ta-3Mg
实施例29	合金29	Zn-13Ir-6Al-3Ca
实施例30	合金30	Zn-18Ir-1.6Co-0.8Pr
实施例31	合金31	Zn-24Ir-2Mn-6Sr

[0158] 表3-2

	合金/ 纯锌	再结 晶温 度/°C	150℃保温 100h后的显 微硬度/HV	150℃下 抗拉强度 /MPa	150℃下 抗压强度 /MPa	150℃、 50MPa的蠕 变速率/s ⁻¹
[0159] 实施例	合金 25	178	165	272	>330	4×10^{-8}
	合金 27	253	182	315	>365	9×10^{-9}
对比例	纯锌	15	25	61	>150	3×10^{-6}

[0160] 实施例32-40

[0161] 可降解耐热高强Zn-Ir系五元锌合金的成分、制备和性能测试。

[0162] 所述可降解耐热高强锌合金的9个实施例化学成分如表4-1所示。所述锌合金的制备加工流程为：铸造→固溶热处理→预时效热处理→冷锻→时效热处理。

[0163] 所述铸造以纯度大于99.9%，单个颗粒体积小于 2mm^3 的高纯金属为原材料，根据表4-1所示的实施例合金成分进行配料，在氦气保护下采用感应加热炉反复熔炼8次得到Zn-Ir系五元锌合金铸锭。熔炼过程施加电磁搅拌，频率为5000HZ，熔炼温度为 800°C ，熔炼时间为30min。为防止熔炼过程Zn液沸腾发生气化，加入覆盖剂NaCl。

[0164] 所述固溶热处理，温度为 390°C ，保温36h后水冷。

[0165] 所述预时效热处理，温度为 100°C ，保温10h后水冷；时效热处理温度为 120°C ，保温20h后水冷。

[0166] 所述冷锻，温度为 25°C ，锻造方式为旋锻，锻造速率为 300ms^{-1} 。

[0167] 所述锻后时效热处理态的Zn晶粒尺寸 $\leq 26\mu\text{m}$ ，第二相颗粒尺寸 $\leq 9\mu\text{m}$ ，在 250°C 的空气气氛下保温360h，组织粗化程度低，Zn晶粒尺寸 $\leq 32\mu\text{m}$ ，第二相颗粒尺寸 $\leq 14\mu\text{m}$ 。

[0168] 参照实施例1中相关国标评价锻后时效热处理态锌合金的再结晶温度、室温拉伸和压缩力学性能、高温拉伸和压缩力学性能及蠕变性能。

[0169] 测得表4-1中所有实施例锌合金的再结晶温度为 $200^\circ\text{C}\sim 310^\circ\text{C}$ 。用同样方法制备的纯锌再结晶温度为 $13^\circ\text{C}\sim 27^\circ\text{C}$ ，可见Ir的添加能够显著提高锌的再结晶温度。

[0170] 测得表4-1中所有实施例锌合金的室温拉伸性能为：屈服强度 $320\text{MPa}\sim 410\text{MPa}$ ，抗拉强度 $330\text{MPa}\sim 530\text{MPa}$ ，伸长率 $18\%\sim 55\%$ 。

[0171] 室温压缩性能为：屈服强度 $440\text{MPa}\sim 570\text{MPa}$ ，压缩变形量为50%时的应力为 $780\text{MPa}\sim 870\text{MPa}$ ，抗压强度大于 780MPa 。

[0172] 测得表4-1中所有实施例锌合金在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 保温50~240h后的显微硬度值为66~281HV。

[0173] 在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 的高温拉伸性能为：屈服强度 $150\text{MPa}\sim 220\text{MPa}$ ，抗拉强度 $280\text{MPa}\sim 410\text{MPa}$ ，伸长率 $46\%\sim 165\%$ 。

[0174] 在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 的高温压缩性能为：屈服强度 $150\text{MPa}\sim 290\text{MPa}$ ，压缩变形量为50%时的应力为 $340\text{MPa}\sim 450\text{MPa}$ ，抗压强度大于 340MPa 。

[0175] 在 $50\sim 180^\circ\text{C}$ 、 $30\sim 130\text{MPa}$ 条件下的蠕变速率为 $9\times 10^{-9}\sim 3\times 10^{-8}\text{s}^{-1}$ 。

[0176] 测得表4-1中所有实施例锌合金在 37°C 的生理盐水中的降解速率为 $0.07\sim 0.9\text{mm/y}$ ；在 200°C 、6.5%KCl溶液中的降解速率为 $1.6\sim 60\mu\text{m/d}$ 。

[0177] 部分优选的实施例锌合金和对比例纯锌的性能如表4-2所示。

[0178] 表4-1

[0179]

实施例	锌合金	合金成分
实施例32	合金32	Zn-0.1Ir-0.2Zr-0.1Ti-0.5Si
实施例33	合金33	Zn-1.3Ir-3.3Al-0.2Sc-0.8Ba
实施例34	合金34	Zn-2.9Ir-0.8Mn-0.2Ca-3.5Mg
实施例35	合金35	Zn-3.3Ir-0.3Ti-0.1W-0.8Ba
实施例36	合金36	Zn-4.7Ir-0.7Lu-2.5Cu-0.2Tm
实施例37	合金37	Zn-7.9Ir-0.6W-5Er-0.5Pd
实施例38	合金38	Zn-9.4Ir-2.8Sc-3.6Lu-2.5Zr

实施例39	合金39	Zn-16.9Ir-1.6Tb-5.3Pd-2.2Ti
实施例40	合金40	Zn-24.5Ir-2.0Zr-1.5Er-0.9Sc

[0180] 表4-2

[0181]	合金/ 纯锌	再结晶 温度 /°C	150°C保温 100h 后的显 微硬度/HV	150°C下 抗拉强度 /MPa	150°C下 抗压强度 /MPa	150°C、 50MPa 的蠕 变速率/s ⁻¹
--------	-----------	------------------	-------------------------------	------------------------	------------------------	-------------------------------------------

[0182]	合金/ 纯锌	再结晶 温度 /°C	150°C保温 100h 后的显 微硬度/HV	150°C下 抗拉强度 /MPa	150°C下 抗压强度 /MPa	150°C、 50MPa 的蠕 变速率/s ⁻¹
实施例	合金 33	232	155	292	>350	2×10 ⁻⁸
	合金 34	276	197	328	>371	9×10 ⁻⁹
对比例	纯锌	14	26	60	>160	4×10 ⁻⁶

[0183] 实施例41-47

[0184] 可降解耐热高强Zn-Ir系多元锌合金的成分、制备和性能测试。

[0185] 所述可降解耐热高强锌合金的7个实施例化学成分如表5-1所示。所述锌合金的制备加工流程为：铸造→固溶热处理→热轧→冷轧。

[0186] 所述铸造以纯度大于99.9%，单个颗粒体积小于6mm³的高纯金属为原材料，根据表5-1所示的实施例合金成分进行配料，在氩气保护下采用感应加热炉反复熔炼3次得到Zn-Ir系三元锌合金铸锭；熔炼温度为800°C，熔炼时间为15min。

[0187] 所述固溶热处理，温度为380°C，保温30h后水冷。

[0188] 所述热轧，温度为320°C，单道次轧制变形量为9%，轧制道次为5，轧制速度为0.8ms⁻¹。

[0189] 所述冷轧，温度为25°C，单道次轧制变形量为5%，轧制道次为8，轧制速度为0.5ms⁻¹。

[0190] 所述轧态Zn晶粒尺寸≤21μm，第二相颗粒尺寸≤10μm，在200°C的空气气氛下保温360h，组织粗化程度低，Zn晶粒尺寸≤25μm，第二相颗粒尺寸≤13μm。

[0191] 参照实施例1中相关国标评价冷轧态锌合金的再结晶温度、室温拉伸和压缩力学性能、高温拉伸和压缩力学性能及蠕变性能。

[0192] 测得表5-1中所有实施例锌合金的再结晶温度为240°C~310°C。用同样方法制备的纯锌再结晶温度为15°C~25°C，可见Ir的添加能够显著提高锌的再结晶温度。

[0193] 测得表5-1中所有实施例锌合金的室温拉伸性能为：屈服强度320MPa~450MPa，抗拉强度380MPa~650MPa，伸长率12%~55%。

[0194] 室温压缩性能为：屈服强度550MPa~580MPa，压缩变形量为50%时的应力为790MPa~890MPa，抗压强度大于790MPa。

[0195] 测得表5-1中所有实施例锌合金在50~250°C保温50~240h后的显微硬度值为61

~282HV。

[0196] 在50~250℃的高温拉伸性能为：屈服强度150MPa~220MPa，抗拉强度250MPa~410MPa，伸长率46%~165%。

[0197] 在50~250℃的高温压缩性能为：屈服强度100MPa~200MPa，压缩变形量为50%时的应力为230MPa~410MPa，抗压强度大于230MPa。

[0198] 在50~180℃、30~130MPa条件下的蠕变速率为 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。

[0199] 测得表5-1中所有实施例锌合金在37℃的Hank's溶液中的降解速率为0.03~0.4mm/y；在250℃、10%KCl溶液中的降解速率为6~100μm/d。

[0200] 部分优选的实施例锌合金和对比例纯锌的性能如表5-2所示。

[0201] 表5-1

实施例	锌合金	合金成分
实施例 41	合金 41	Zn-0.02Ir-0.8Sr-0.5Fe-0.05Hf-1Mg
实施例 42	合金 42	Zn-0.6Ir-1.3Ge-2.5Ca-1.2B-3.8Al-0.7Ho-0.5Li
实施例 43	合金 43	Zn-1.8Ir-0.8Ca-0.3Ce-0.3Rh-1.3Hf-2.2Ru-3Mg-0.01Li
实施例 44	合金 44	Zn-3.3Ir-0.9Al-0.5Sr-0.2Ge-1.3B-0.6Yb-0.8Rh-0.1Ce
实施例 45	合金 45	Zn-2.6Ir-2.5Dy-2.0B-1.5Ce-1.6Al-0.9Ru-0.8Ca-0.7Hf-0.5Sr
实施例 46	合金 46	Zn-4.5Ir-2.5Al-1.6Ca-1.2Ge-0.8Hf-0.6Rh-0.6Ce-0.5Ru-0.5Sm-0.2B

[0202]

实施例	锌合金	合金成分
实施例 47	合金 47	Zn-0.5Ir-0.3Al-0.2Ge-0.2Rh-0.2Ce-0.01B-0.1Hf-0.2Ru-0.1Sr-0.05Ca-0.3Mn

[0203]

[0204] 表5-2

	合金/ 纯锌	再结晶 温度 /°C	150℃保温 100h后的显 微硬度/HV	150℃下 抗拉强度 /MPa	150℃下 抗压强度 /MPa	150℃、 50MPa的蠕 变速率/ s^{-1}
[0205] 实施例	合金 42	245	235	296	>323	8×10^{-8}
	合金 45	288	271	332	>347	5×10^{-8}
对比例	纯锌	21	31	67	>162	3×10^{-6}

[0206] 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。

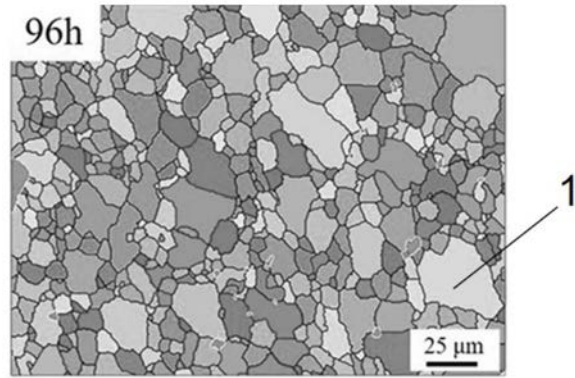


图1

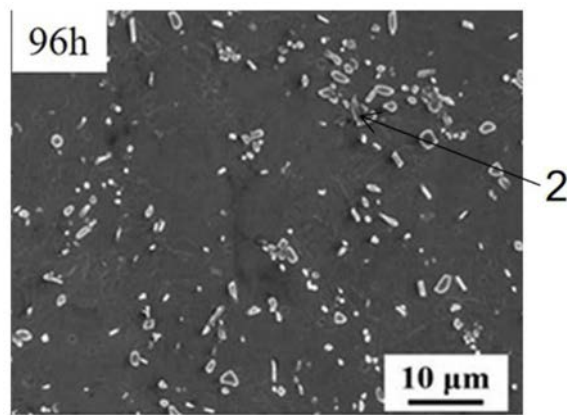


图2

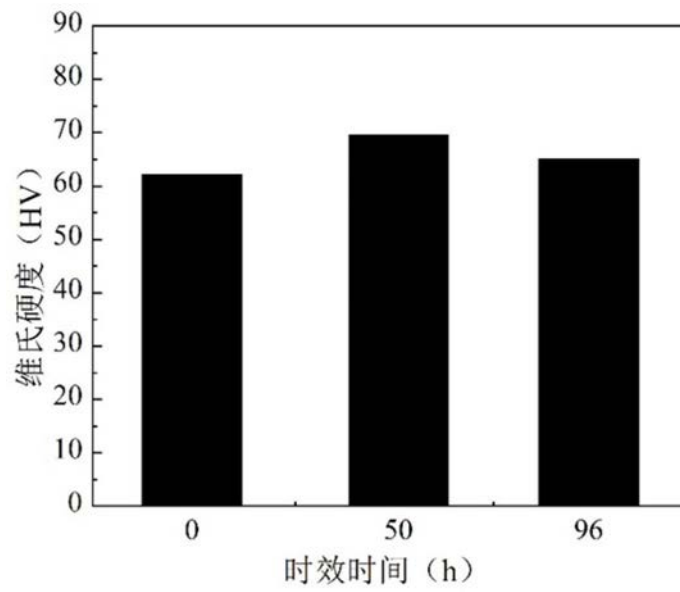


图3

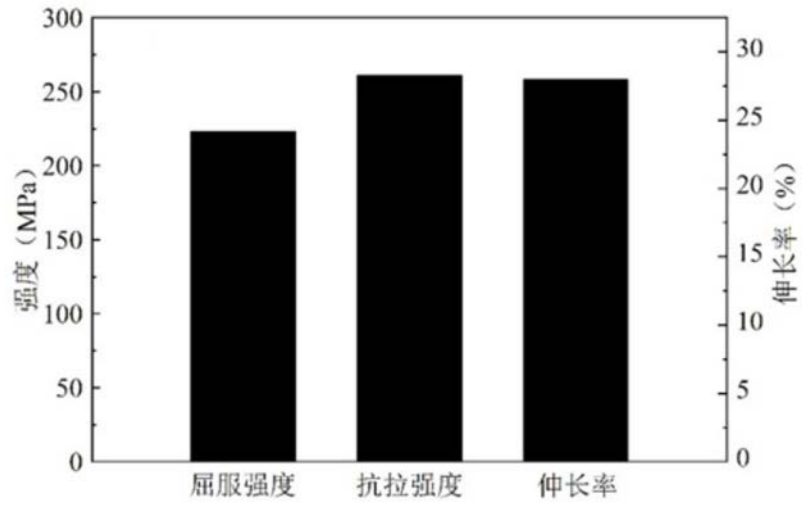


图4