



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104195396 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410380148. 2

(22) 申请日 2014. 08. 04

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 吴玉娟 萧柱华 彭立明 郑飞燕

易轰 容伟 丁文江

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限

公司 31236

代理人 郭国中 陈少凌

(51) Int. Cl.

C22C 23/06 (2006. 01)

C22C 1/03 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金及其制备方法;所述合金包含的各成分和重量百分比为:Gd10 ~ 20%, Y0. 5 ~ 6%, Si0. 1 ~ 5%, Zn0. 1 ~ 5%, Zr0 ~ 1%, 杂质元素总量小于 0. 02%, 余量为 Mg。本发明镁合金通过熔炼以及后续的热处理得到, 工艺简单, 生产效率高, 由于含硅、锌和高含量 Gd(-Y) 稀土元素, 镁合金在 200 ~ 300°C 下具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性。

1. 一种含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金,其特征在于,所述合金包括如下重量百分比含量的各组分:Gd10 ~ 20%, Y0.5 ~ 6%, Si0.1 ~ 5%, Zn0.1 ~ 5%, Zr0 ~ 1%, 杂质元素总量小于 0.02%, 余量为 Mg。

2. 根据权利要求 1 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金,其特征在于,所述杂质元素包括 Fe、Cu 和 Ni,所述杂质元素占合金总重的重量百分比含量分别为:Fe < 0.005%, Cu < 0.0148%, Ni < 0.002%。

3. 一种如权利要求 1 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述方法包含如下步骤:

A、按所述合金的成分及化学计量比,计算所需原料的用量;所述原料为镁锭、工业纯 Si 粉、工业纯 Zn、Mg-Gd、Mg-Y 和 Mg-Zr 中间合金;

B、将镁锭在保护气体存在的条件下加热至完全熔化后,在 770 ~ 780℃ 加入纯 Si 粉,搅拌;调节镁液温度降至 680 ~ 700℃ 后加入纯 Zn;调节镁液温度回升至 740℃ 后加入 Mg-Gd 中间合金,待镁液温度回升至 740℃ 后再加入 Mg-Y 中间合金;调节镁液温度升至 760 ~ 780℃ 后加入 Mg-Zr 中间合金;待熔化后,调节镁液温度在 750 ~ 770℃ 下,进行精炼;精炼结束后,在 760 ~ 780℃ 下静置,待镁液温度降至 700 ~ 750℃ 撇去浮渣,浇铸;

C、对浇铸得到的镁合金依次进行固溶处理、时效处理,即得所述含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金。

4. 根据权利要求 3 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述步骤 B 之前还包括将原料预热至 200 ~ 250℃ 的步骤。

5. 根据权利要求 3 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述保护气体为 SF₆ 和 CO₂ 混合气体,其中含 0.2% 体积分数的 SF₆。

6. 根据权利要求 3 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述固溶处理的保温温度为 450 ~ 550℃,时间为 5 ~ 50h,在 80 ~ 100℃ 热水中淬火。

7. 根据权利要求 3 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述时效处理的时效温度为 175 ~ 250℃,时间为 32 ~ 128h,在 80 ~ 100℃ 热水中淬火。

8. 根据权利要求 3 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述镁锭中镁含量的质量分数大于 99.9%,纯硅中硅含量的质量分数大于 99.9%,纯锌中锌含量的质量分数大于 99.9%。

9. 根据权利要求 3 所述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,其特征在于,所述精炼是在搅拌的条件下进行的。

含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料技术领域,尤其涉及一种含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 在现有的工程用金属中,镁合金密度最小,约为铝合金的 2/3,钢的 1/4。镁合金的比强度高于铝合金和钢,略低于比强度最高的纤维增强塑料;比刚度与铝合金和钢相当,远高于纤维增强塑料;此外,镁合金还拥有优良的减振性能、电磁屏蔽性、导热性能等,在电子、汽车、航空航天和军工领域有着广阔的应用潜力。目前开发得最成功的商用耐热镁合金有 WE54、WE43 等,然而现有镁合金存在强度差、使用温度低和抗磨损性能差等缺点,特别是在 250℃ 以上强度迅速下降,这些缺点制约了其在汽车、航空航天等耐高温零件上的应用,因此,需要开发一种在 250℃ 以上具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性的镁合金。

[0003] 经过对现有文献和技术检索发现,Gd 和 Y 的添加能显著增加镁合金的固溶强化和时效强化作用,使得镁合金拥有优良的室温力学性能。何上明在其博士论文《Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) 合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究》中报道的 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 合金拥有较强的室温拉伸力学性能,T6 态下其室温抗拉强度为 366MPa,但是在 300℃ 下的抗拉强度迅速下降到 230MPa,不能满足轻质耐高温零件的应用需求;J.F.Nie 在其《Enhanced age hardening response and creep resistance of Mg-Gd alloys containing Zn》一文中指出,Zn 的加入能促进 Gd 元素的时效强化作用,并生成大量能阻碍位错滑移的基面相,有利于提高合金的高温拉伸力学性能;已公开的含 Si 耐热稀土镁合金专利(公开号为 CN103305738A)通过晶内含 Si 金属间化合物的强化作用,在 200℃ 左右具有较好的耐热性能及耐磨性能,然而该专利中的稀土镁合金同样在 250℃ 以上的工作环境中无法保证很强的力学性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术存在的缺陷,提供一种含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金及其制备方法。本发明旨在利用 Si 和 Zn 对镁合金强化的同时还提高稀土元素含量,即通过向 Mg 中加入 Gd、Y、Zr 及 Si、Zn 元素,并通过优化后续固溶和时效工艺参数,获得了一种在 200 ~ 300℃ 下具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性的铸造耐热镁合金。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0006] 本发明涉及一种含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金,所述合金包括如下重量百分比含量的各组分:Gd10 ~ 20%,Y0.5 ~ 6%,Si0.1 ~ 5%,Zn0.1 ~ 5%,Zr0 ~ 1%,杂质元素总量小于 0.02%,余量为 Mg。

[0007] 与传统的通过晶内含 Si 金属间化合物的强化作用,进而获得在 200℃ 左右具有较好的耐热性能及耐磨性能的含 Si 耐热稀土镁合金相比,本发明的稀土镁合金通过强化元

素 Zn 的加入,生成能有效阻碍晶界滑移的基面相;同时, Si 的加入消耗了部分稀土元素,弱化了金属的时效强化作用;进而获得了在 200 ~ 300°C 下具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性的铸造耐热镁合金。

[0008] 优选的,所述杂质元素包括 Fe、Cu 和 Ni,所述杂质元素占合金总重的重量百分比含量分别为: Fe < 0.005%, Cu < 0.0148%, Ni < 0.002%。

[0009] 优选的,所述合金中 Zr 含量为 0.5 ~ 1.0wt.%,更优选为 0.6wt.%。

[0010] 本发明还涉及一种上述的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的制备方法,所述方法包含如下步骤:

[0011] A、按所述合金的成分及化学计量比,计算所需原料的用量;所述原料为镁锭、工业纯 Si 粉、工业纯 Zn、Mg-Gd、Mg-Y 和 Mg-Zr 中间合金;

[0012] B、将镁锭在保护气体存在的条件下加热至完全熔化后,在 770 ~ 780°C 加入纯 Si 粉,搅拌;调节镁液温度降至 680 ~ 700°C 后加入纯 Zn;调节镁液温度回升至 740°C 后加入 Mg-Gd 中间合金,待镁液温度回升至 740°C 后再加入 Mg-Y 中间合金;调节镁液温度升至 760 ~ 780°C 后加入 Mg-Zr 中间合金;待熔化后,调节镁液温度在 750 ~ 770°C 下进行精炼;精炼结束后,在 760 ~ 780°C 下静置,待镁液温度降至 700 ~ 750°C 撇去浮渣,浇铸;

[0013] C、对浇铸得到的镁合金依次进行固溶处理、时效处理,即得所述含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金。

[0014] 上述步骤 B 中加入在 770 ~ 780°C 加入纯 Si 粉,而非传统技术中加入 Mg-Si 中间合金,其原因在于加入 Mg-Si 中间合金到本发明的镁合金体系中会在其铸态组织中形成粗大的汉字状或者树枝状的 Mg₂Si 相,其对合金的力学性能危害极大。

[0015] 优选的,所述步骤 B 之前还包括将原料预热至 200 ~ 250°C 的步骤。

[0016] 优选的,所述保护气体为 SF₆ 和 CO₂ 混合气体,其中含 0.2% 体积分数的 SF₆。

[0017] 优选的,所述固溶处理在空气电阻炉中进行,保温温度范围为 450 ~ 550°C,时间范围为 5 ~ 50h,在 80 ~ 100°C 热水中淬火。在该温度和时间下进行固溶处理,可实现一种分布均匀的特殊相:层片状 X 相,此相利于高温性能的提高。此外,淬火应当在 80 ~ 100°C 热水中进行,如采用冷水中淬火,则样品会淬裂。

[0018] 优选的,所述时效处理在恒温油浴炉中进行,时效温度为 175 ~ 250°C,时间范围为 32 ~ 128h,在 80 ~ 100°C 热水中淬火。本发明的合金体系中,Zn 的加入能促进 Gd 元素的时效强化作用,并生成大量能阻碍位错滑移的弥散基面相和非基面时效相,两者位相相互垂直,从而有利于提高合金的高温拉伸力学性能。

[0019] 优选的,所述镁锭中镁含量的质量分数大于 99.9%,纯硅中硅含量的质量分数大于 99.9%,纯锌中锌含量的质量分数大于 99.9%。

[0020] 优选的,所述精炼过程中包含搅拌。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0022] (1) 本发明通过添加 Si、Zn 和 Gd(-Y) 元素以及后续固溶和时效处理工艺使制备的铸造镁合金在 200 ~ 300°C 下具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性; Si 的加入能形成位于晶内的 Mg-RE-Si 硬质相,可提高合金的耐热性和耐磨性; Zn 的加入能形成位于晶界的 Mg-RE-Zn 硬质相,能有效阻碍晶界滑移,提高合金的耐热性;提高稀土元素含量能补偿 Si 和 Zn 对稀土元素的消耗,确保时效强化作用不被弱化;加入 Zr 能显著细化晶粒尺寸,增强

细晶强化效果并改善合金塑性,同时 Zr 能与 Si 反应形成细小的 Si-Zr 硬质相,可提高合金的耐热性和耐磨性。通过以上原理和方法,使本发明镁合金在 200 ~ 300℃ 下具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性。

[0023] (2) 本发明工艺简单,通过优化固溶和时效工艺参数,成功制备了在 200 ~ 300℃ 下具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性的铸造耐热稀土镁合金。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0025] 实施例 1

[0026] 本实施例涉及的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的合金成分(重量百分比)为:15% Gd、3% Y、0.1% Si、2.5% Zn、0% Zr,杂质元素总含量小于 0.02%,其余为 Mg。具体制备包括如下步骤:

[0027] (1) 按照上述成分,选择镁锭、工业纯 Si 粉、工业纯 Zn、Mg-Gd、Mg-Y 中间合金配置合金原料。

[0028] (2) 将上述(1)配置的原料进行熔炼处理,首先将所有原料在烘箱中预热至 200℃,然后在电阻坩埚炉中加入工业纯镁 kg,在 SF₆ 和 CO₂ 混合气体(SF₆ 体积百分数为 0.2%)保护下进行加热,待镁锭完全熔化后,在 770℃ 加入纯 Si 粉,搅拌时间为 5min;搅拌完成后将电阻炉的预设温度设为 690℃,待镁液温度降低到 690℃ 后加入纯 Zn;调节电阻炉的预设温度为 740℃,待镁液温度升高到 740℃ 后加入 Mg-Gd 中间合金,保温 10min 后加入 Mg-Y 中间合金;调节电阻炉的预设温度为 780℃,保温 8min 后搅拌 4min,然后在 750℃ 下保温 15min,不断电精炼 10min,精炼结束后,在 760℃ 下静置 15min,待镁液温度降至 700℃ 撇去浮渣,用浇包浇铸。

[0029] (3) 将上述(2)所铸造的镁合金进行固溶处理(T4):在空气电阻炉中进行,保温温度范围为 525℃,时间为 25h,在 80℃ 热水中淬火。

[0030] (4) 将上述(3)制备的 T4 态镁合金进行时效处理(T6):在恒温油浴炉中进行,采取单步时效处理,时效温度为 175℃,时间为 128h,在 100℃ 热水中淬火。

[0031] (5) 将上述(4)制备的 T6 态镁合金进行室温拉伸实验,拉伸机为 ZwickBTC--FR020TN. A50 型电子万能材料试验机。获得合金 200℃ 拉伸抗拉强度为(340)MPa、屈服强度为(270)MPa、延伸率为(5)%;300℃ 拉伸抗拉强度为(280)MPa、屈服强度为(200)MPa、延伸率为(12)%,因此,制备的镁合金将具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性,高于现有水平。

[0032] 实施例 2

[0033] 本实施例涉及的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的合金成分(重量百分比)为:10% Gd、6% Y、5% Si、0.1% Zn、0.5% Zr,杂质元素总含量小于 0.02%,其余为 Mg。具体制备包括如下步骤:

[0034] (1) 按照上述成分,选择镁锭、工业纯 Si 粉、工业纯 Zn、Mg-Gd、Mg-Y 和 Mg-Zr 中间

合金配置合金原料。

[0035] (2) 将上述 (1) 配置的原料进行熔炼处理, 首先将所有原料在烘箱中预热至 225℃, 然后在电阻坩埚炉中加入工业纯镁, 在 SF₆ 和 CO₂ 混合气体 (SF₆ 体积百分数为 0.2%) 保护下进行加热, 待镁锭完全熔化后, 在 780℃ 加入纯 Si 粉, 搅拌时间为 5min; 搅拌完成后将电阻炉的预设温度设为 690℃, 待镁液温度降低到 680℃ 后加入纯 Zn; 调节电阻炉的预设温度为 730℃, 待镁液温度升高到 740℃ 后加入 Mg-Gd 中间合金, 保温 10min 后加入 Mg-Y 中间合金; 调节电阻炉的预设温度为 770℃, 待镁液温度升高到 770℃ 后加入 Mg-Zr 中间合金, 保温 10min 后搅拌 5min, 然后在 770℃ 下保温 20min, 不断电精炼 10min, 精炼结束后, 在 770℃ 下静置 20min, 待镁液温度降至 725℃ 撇去浮渣, 用浇包浇铸。

[0036] (3) 将上述 (2) 所铸造的镁合金进行固溶处理 (T4): 在空气电阻炉中进行, 保温温度范围为 500℃, 时间为 5h, 在 90℃ 热水中淬火。

[0037] (4) 将上述 (3) 制备的 T4 态镁合金进行时效处理 (T6): 在恒温油浴炉中进行, 采取单步时效处理, 时效温度为 225℃, 时间为 64h, 在 90℃ 热水中淬火。

[0038] (5) 将上述 (4) 制备的 T6 态镁合金进行室温拉伸实验, 拉伸机为 ZwickBTC--FR020TN. A50 型电子万能材料试验机。获得合金 200℃ 拉伸抗拉强度为 (320) MPa、屈服强度为 (240) MPa、延伸率为 (5) %; 300℃ 拉伸抗拉强度为 (250) MPa、屈服强度为 (180) MPa、延伸率为 (12) %, 因此, 制备的镁合金将具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性, 高于现有水平。

[0039] 实施例 3

[0040] 本实施例涉及的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的合金成分 (重量百分比) 为: 20% Gd、0.5% Y、2.5% Si、5% Zn、1% Zr, 杂质元素总含量小于 0.02%, 其余为 Mg。具体制备包括如下步骤:

[0041] (1) 按照上述成分, 选择镁锭、工业纯 Si 粉、工业纯 Zn、Mg-Gd、Mg-Y 和 Mg-Zr 中间合金配置合金原料。

[0042] (2) 将上述 (1) 配置的原料进行熔炼处理, 首先将所有原料在烘箱中预热至 200℃, 然后在电阻坩埚炉中加入工业纯镁, 在 SF₆ 和 CO₂ 混合气体 (SF₆ 体积百分数为 0.2%) 保护下进行加热, 待镁锭完全熔化后, 在 770℃ 加入纯 Si 粉, 搅拌时间为 5min; 搅拌完成后将电阻炉的预设温度设为 690℃, 待镁液温度降低到 700℃ 后加入纯 Zn; 调节电阻炉的预设温度为 740℃, 待镁液温度升高到 740℃ 后加入 Mg-Gd 中间合金, 保温 10min 后加入 Mg-Y 中间合金; 调节电阻炉的预设温度为 780℃, 待镁液温度升高到 780℃ 后加入 Mg-Zr 中间合金, 保温 8min 后搅拌 4min, 然后在 760℃ 下保温 15min, 不断电精炼 10min, 精炼结束后, 在 780℃ 下静置 15min, 待镁液温度降至 710℃ 撇去浮渣, 用浇包浇铸。

[0043] (3) 将上述 (2) 所铸造的镁合金进行固溶处理 (T4): 在空气电阻炉中进行, 保温温度范围为 550℃, 时间为 50h, 在 100℃ 热水中淬火。

[0044] (4) 将上述 (3) 制备的 T4 态镁合金进行时效处理 (T6): 在恒温油浴炉中进行, 采取单步时效处理, 时效温度为 250℃, 时间为 32h, 在 100℃ 热水中淬火。

[0045] (5) 将上述 (4) 制备的 T6 态镁合金进行室温拉伸实验, 拉伸机为 ZwickBTC--FR020TN. A50 型电子万能材料试验机。获得合金 200℃ 拉伸抗拉强度为 (330) MPa、屈服强度为 (230) MPa、延伸率为 (4.0) %; 300℃ 拉伸抗拉强度为 (260) MPa、屈服强度

为 (190)MPa、延伸率为 (15) %，因此，制备的镁合金将具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性，高于现有水平。

[0046] 实施例 4

[0047] 本实施例涉及的含硅、锌和 Gd(-Y) 的耐热稀土镁合金的合金成分 (重量百分比) 为 :13% Gd、4% Y、1.2% Si、1.2% Zn、0.6% Zr，杂质元素总含量小于 0.02%，其余为 Mg。具体制备包括如下步骤：

[0048] (1) 按照上述成分，选择镁锭、工业纯 Si 粉、工业纯 Zn、Mg-Gd，Mg-Y 和 Mg-Zr 中间合金配置合金原料。

[0049] (2) 将上述 (1) 配置的原料进行熔炼处理，首先将所有原料在烘箱中预热至 250℃，然后在电阻坩埚炉中加入工业纯镁，在 SF₆ 和 CO₂ 混合气体 (SF₆ 体积百分数为 0.2%) 保护下进行加热，待镁锭完全熔化后，在 775℃ 加入纯 Si 粉，搅拌时间为 5min；搅拌完成后将电阻炉的预设温度设为 680℃，待镁液温度降低到 680℃ 后加入纯 Zn；调节电阻炉的预设温度为 730℃，待镁液温度升高到 740℃ 后加入 Mg-Gd 中间合金，保温 5min 后加入 Mg-Y 中间合金；调节电阻炉的预设温度为 760℃，待镁液温度升高到 760℃ 后加入 Mg-Zr 中间合金，保温 10min 后搅拌 3min，然后在 750℃ 下保温 10min，不断电精炼 10min，精炼结束后，在 760℃ 下静置 20min，待镁液温度降至 750℃ 撇去浮渣，用浇包浇铸。

[0050] (3) 将上述 (2) 所铸造的镁合金进行固溶处理 (T4)：在空气电阻炉中进行，保温温度范围为 450℃，时间为 50h，在 80℃ 热水中淬火。

[0051] (4) 将上述 (3) 制备的 T4 态镁合金进行时效处理 (T6)：在恒温油浴炉中进行，采取单步时效处理，时效温度为 225℃，时间为 32h，在 80℃ 热水中淬火。

[0052] (5) 将上述 (4) 制备的 T6 态镁合金进行室温拉伸实验，拉伸机为 ZwickBTC--FR020TN.A50 型电子万能材料试验机。获得合金 200℃ 拉伸抗拉强度为 (360)MPa、屈服强度为 (240)MPa、延伸率为 (5.0) %；300℃ 拉伸抗拉强度为 (300)MPa、屈服强度为 (200)MPa、延伸率为 (13.3) %，因此，制备的镁合金将具有高强度、高耐磨性和塑性好等优异特性，高于现有水平。

[0053] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。