



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104498797 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201410855303. 1

(22) 申请日 2014. 12. 31

(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 吴国华 张亮 刘文才 魏广玲

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.

G22C 23/06(2006. 01)

G22C 1/03(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种低热裂倾向高强铸造镁合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低热裂倾向高强铸造镁合金及其制备方法;所述镁合金包括如下重量百分比含量的各组分:8~10wt. % Gd, 2~4wt. % Y, 0.1~1.5wt. % 富 Ce 混合稀土 RE, 0.1~1.5wt. % Ag, 0.1~1wt. % Ca, 0.3~0.7wt. % Zr, 杂质元素 Si、Fe、Cu 和 Ni 的总量小于 0.02wt. %, 余量为 Mg。本发明镁合金是通过熔炼以及后续的固溶和时效热处理(T6 处理)得到的。本发明在保证 Mg-Gd-Y 系镁合金室温高温性能的情况下,大大提高合金铸造成型过程中的抗热裂能力,更适用于生产薄壁、复杂结构,且有轻质高强要求的大中型结构件,具有广阔的工业应用前景。

1. 一种低热裂倾向高强铸造镁合金,其特征在于,所述镁合金包括如下重量百分比含量的各组分:8~10wt.% Gd,2~4wt.% Y,0.1~1.5wt.%富Ce混合稀土RE,0.1~1.5wt.% Ag,0.1~1wt.% Ca,0.3~0.7wt.% Zr,杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.02wt.%,余量为Mg。

2. 根据权利要求1所述的低热裂倾向高强铸造镁合金,其特征在于,所述富Ce混合稀土RE中含Ce量不小于50wt.%,稀土金属总量不小于99wt.%,除Ce外的其它稀土金属元素为La、Pr、Nd。

3. 一种如权利要求1所述的低热裂倾向高强铸造镁合金的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

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、富Ce混合稀土RE、工业纯Ca、工业纯Ag、Mg-Gd、Mg-Y和Mg-Zr中间合金;

B、熔炼处理:将镁锭在熔剂保护或SF₆和CO₂混合气体保护下加热,待镁锭完全熔化后在680~700℃加入纯Ca,之后升温至720~730℃加入富Ce混合稀土RE,当镁液温度达到740~760℃后加入Mg-Gd中间合金,Mg-Gd熔化后镁液温度回升至740~760℃时再加入Mg-Y中间合金,Mg-Y熔化后将镁液温度升至770~800℃加入Mg-Zr中间合金,待其熔化后撇去表面浮渣,搅拌2~4分钟,镁液温度回升至770~800℃时,保持加热状态并在搅拌过程中加入纯Ag,再将镁液温度升至770~800℃保温15~30分钟后降温至740~760℃,不断电精炼5~10分钟,精炼后在740~760℃静置20~30分钟,待镁液冷却至700~730℃后撇去浮渣,用浇包浇铸或低压铸造;

C、将步骤B得到的浇铸或铸造镁合金在450~550℃温度中进行8~30小时的固溶处理,随后在180~275℃的温度下进行6~40小时的时效处理;即得所述低热裂倾向高强铸造镁合金。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤A中,所述Mg-Gd中间合金中Gd占25~30wt.%。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤A中,所述Mg-Y中间合金中Y占25~30wt.%。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤A中,所述Mg-Zr中间合金中Zr占25~30wt.%。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤A中,所述富Ce混合稀土RE中含Ce量不小于50wt.%,稀土金属总量不小于99wt.%,除Ce外的其它稀土金属元素为La、Pr、Nd。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤B中,所述熔炼处理前还包括将镁锭、Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Zr中间合金和富Ce混合稀土RE预热到200℃~240℃的步骤。

9. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤B中,所述SF₆和CO₂混合气体中SF₆体积含量为0.5~2.5%。

一种低热裂倾向高强铸造镁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镁合金及其制备方法,具体地说,涉及的是一种低热裂倾向高强铸造镁合金及其制备方法。属于金属材料类及冶金领域。

背景技术

[0002] 镁合金是最轻的金属结构材料,其在航空、航天等国防领域的应用可以大幅减轻飞行器的重量、降低燃料消耗、提高承载能力,具有极高的经济价值和战略意义。目前,镁合金已经发展了 Mg-Al、Mg-Zn、Mg-RE 和 Mg-Zn-RE 等多种系列,其中 Mg-RE 系列镁合金由于高温下具有优异的强度和抗蠕变性能,在航空、航天领域已经得到广泛的应用,例如航空发动机中应用的 EK41、QE22,导弹上应用的 WE43、WE54 等等。目前,研究开发的 Mg-Gd-Y 系重稀土镁合金因为其出众的时效硬化特性和高达 250℃ 的耐热温度,成为最具发展潜力的高强镁合金之一。

[0003] 随着航空、航天工业的发展,镁合金铸件正在向着大尺寸、薄壁复杂化发展,这就要求使用的镁合金材料具有良好的铸造性能。但是,为了保证合金的高强度和高耐热性,目前开发的 Mg-Gd-Y 系稀土镁合金中稀土含量一般较高(在 6~15wt.% 之间),这就使得合金结晶温度区间增加,凝固过程中合金处于固液两相共存状态的时间延长。当生产薄壁、复杂结构铸件时,受体积收缩影响,极易在其内部产生应力集中,出现热裂缺陷。这不仅造成了大量铸件的报废,甚至严重限制了所设计零件的形状和尺寸,因此,如何降低高强 Mg-Gd-Y 系镁合金铸造过程中的热裂倾向成为目前亟待解决的关键问题。

[0004] 经对现有技术的文献检索发现,上海交通大学黄玉光的硕士学位论文《Mg-Gd-Y-Zr 合金的热裂和流动性研究》,该文以 Mg-10Gd-3Y-Zr(具体组分及重量百分比为:10wt.% Gd,3wt.% Y,0.4wt.% Zr,余量为 Mg)合金为研究对象,探讨了不同熔体处理方法、浇注温度及合金元素对 Mg-Gd-Y-Zr 合金热裂行为的影响。结果表明:精炼后的 Mg-Gd-Y-Zr 合金较未精炼合金抗热裂性能明显提高;合金热裂倾向随着浇注温度的升高而升高;Gd 和 Y 元素的加入增大了合金的热裂倾向性。采用该 Mg-10Gd-3Y-Zr 合金生产小尺寸铸件时,经常在薄壁处出现热裂纹缺陷,导致铸件报废;当构件尺寸在 1 米以上时,铸造过程中在薄、厚壁的连接或拐弯处,常常由于热裂导致铸件直接断裂,可见,高的热裂倾向严重限制了该高强耐热镁合金的应用。由上文可知,减少氧化夹杂,保证熔体纯净化能够提高合金的抗热裂性能;减少 Gd 和 Y 元素的含量也可以降低合金的热裂倾向,但是,重稀土元素 Gd 和 Y 的减少会严重损害合金的强度和耐高温性能。因此,如何在不降低重稀土元素含量、保证合金综合力学性能的同时,开发一种低热裂倾向铸造 Mg-Gd-Y 系列合金对拓展其在航空航天领域的应用具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种低热裂倾向高强 Mg-Gd-Y 铸造镁合金及其制备方法,以富 Ce 混合稀土 RE 和 Ca、Ag 为辅助合金化元素、并用 Zr 对合金进

行细化处理,进而提高合金的抗热裂能力,使之具有低热裂倾向性、良好的复杂薄壁件铸造成型性能和优异的室温高温性能。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 第一方面,本发明涉及一种低热裂倾向高强铸造镁合金,所述镁合金包括如下重量百分比含量的各组分:8~10wt.% Gd,2~4wt.% Y,0.1~1.5wt.% 富 Ce 混合稀土 RE,0.1~1.5wt.% Ag,0.1~1wt.% Ca,0.3~0.7wt.% Zr,杂质元素 Si、Fe、Cu 和 Ni 的总量小于 0.02wt.%,余量为 Mg。更优选合金组分为:

[0008] 作为优选方案,所述富 Ce 混合稀土 RE 中含 Ce 量不小于 50wt.%,稀土金属总量不小于 99wt.%,除 Ce 外的其它稀土金属元素为 La、Pr、Nd。

[0009] 第二方面,本发明还涉及一种本发明的低热裂倾向高强铸造镁合金的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0010] 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(镁含量的质量分数大于 99.9wt.%),Mg-Gd,Mg-Y 和 Mg-Zr 中间合金,富 Ce 混合稀土 RE,工业纯 Ca,工业纯 Ag(Ca 和 Ag 含量的质量分数大于 99.9wt.%) ;

[0011] B、熔炼处理:将镁锭在熔剂保护或 SF₆和 CO₂混合气体保护下加热,待镁锭完全熔化后在 680~700℃加入纯 Ca,之后升温至 720~730℃加入富 Ce 混合稀土 RE,当镁液温度达到 740~760℃后加入 Mg-Gd 中间合金,Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 740~760℃时再加入 Mg-Y 中间合金,Mg-Y 熔化后将镁液温度升至 770~800℃加入 Mg-Zr 中间合金,待其熔化后撇去表面浮渣,搅拌 2~4 分钟,镁液温度回升至 770~800℃时,保持加热状态并在搅拌过程中加入纯 Ag,再将镁液温度升至 770~800℃保温 15~30 分钟后降温至 740~760℃,不断电精炼 5~10 分钟,精炼后在 740~760℃静置 20~30 分钟,待镁液冷却至 700~730℃后撇去浮渣,用浇包浇铸或低压铸造;

[0012] C、将步骤 B 得到的浇铸或铸造镁合金在 450~550℃温度中进行 8~30 小时的固溶处理,随后在 180~275℃的温度下进行 6~40 小时的时效处理;即得所述低热裂倾向高强铸造镁合金。

[0013] 作为优选方案,所述 Mg-Gd 中间合金中 Gd 占 25~30wt.%。

[0014] 作为优选方案,步骤 A 中,所述 Mg-Y 中间合金中 Y 占 25~30wt.%。

[0015] 作为优选方案,步骤 A 中,所述 Mg-Zr 中间合金中 Zr 占 25~30wt.%。

[0016] 作为优选方案,步骤 A 中,所述富 Ce 混合稀土 RE 中含 Ce 量不小于 50wt.%,稀土金属总量不小于 99wt.%,除 Ce 外的其它稀土金属元素为 La、Pr、Nd。更优选,富 Ce 混合稀土 RE 中含 Ce 量为 51.5~62wt.%,含 La 量为 30~35wt.%,含 Pr 量为 5~12wt.%,含 Nd 量为 2.5~3.7wt.%。

[0017] 作为优选方案,步骤 B 中,所述熔炼处理前还包括将镁锭、Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Zr 中间合金和富 Ce 混合稀土 RE 预热到 200℃~240℃的步骤。

[0018] 作为优选方案,步骤 B 中,所述 SF₆和 CO₂混合气体中 SF₆ 体积含量为 0.5~2.5Vol.%。

[0019] 本发明采用 Gd 为第一组分,采用 Y 为第二组分,Gd 和 Y 两种重稀土元素都是为了保证合金得到良好的固溶强化和时效析出强化效果,提高合金的室温、高温力学性能。但是,随 Gd 和 Y 含量提高,合金的热裂倾向增强,因此,本发明将 Gd 的加入量控制在 8~

10wt. %，Y 的加入量控制在 2 ~ 4wt. %，使得不影响 Mg-Gd-Y 系合金综合力学性能。轻稀土元素（例如 Ce、La、Pr、Nd 等）的加入能使合金凝固温度区间变窄，降低镁合金热裂倾向，改善铸造性能，但是若加入单一的纯稀土元素，其成本将大大提高，因此，本发明中加入了成本较低的富 Ce 混合稀土 RE，其抗热裂效果与加入单一纯稀土相同。富 Ce 混合稀土 RE 的加入量过多会在合金中析出大量的金属间化合物，降低合金的韧性，因此，本发明中富 Ce 混合稀土 RE 含量控制在 0.1 ~ 1.5wt. %。进一步加入 Ag 元素能增强镁合金的时效强化效应，提高合金的高温强度，从而提高凝固过程中的抗热裂能力，但是加入量过多会增加合金的密度和成本，因此，本发明合金中 Ag 含量控制在 0.1 ~ 1.5wt. %。与此同时，加入 Ca 元素来降低合金熔炼过程中的氧化燃烧，减少熔体中的氧化夹杂，保证熔体纯净度，进而降低合金的热裂倾向。但是，Ca 的加入会降低合金的延伸率，因此，本发明中 Ca 含量控制在 0.1 ~ 1wt. %。另外，采用 Zr 作为晶粒细化剂，以提高合金的韧性和改善合金的工艺性能。本发明中 Zr 含量控制在 0.3 ~ 0.7wt. %。

[0020] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0021] (1) 本发明优化了 Mg-Gd-Y 系镁合金配方中 Gd、Y 元素的含量，同时复合加入富 Ce 混合稀土 RE、Ag 和 Ca，以提高合金的抗热裂能力，改善合金铸造性能，同时保持 Mg-Gd-Y 镁合金的综合力学性能。

[0022] RE 元素能使合金凝固温度区间变窄，降低镁合金热裂倾向，改善铸造性能；Ca 元素的加入可以减轻熔炼过程中金属熔体的氧化燃烧，降低熔体中的氧化夹杂含量，保证熔体纯净化，进而提高合金的抗热裂性能；Ag 元素能增强镁合金的时效强化效应，提高镁合金的高温强度，从而提高凝固过程中的抗热裂能力。以上三者联合加入 Mg-Gd-Y 镁合金能够达到显著降低其热裂倾向的效果。

[0023] (2) 本发明镁合金既有低的铸造热裂倾向，又保持了良好的室温、高温力学性能，在航空、航天领域具有广阔的应用前景。采用热裂环法测试合金的热裂倾向：临界断裂直径为 $\Phi 93 \sim 98\text{mm}$ （即环宽为 7.5 ~ 5mm），而相同条件下未加入富 Ce 混合稀土 RE、Ca 和 Ag 的 Mg-Gd-Y-Zr 合金的临界断裂直径为 $\Phi 53 \sim 58\text{mm}$ （即环宽为 27.5 ~ 25mm）（合金的临界断裂直径越大或环宽越小则合金的热裂倾向性越小），其热裂倾向大幅度下降。砂型铸造 T6 热处理条件下的室温抗拉强度、屈服强度、伸长率分别大于 350MPa、230MPa、3%，与相同条件下未加入富 Ce 混合稀土 RE、Ca 和 Ag 的 Mg-Gd-Y-Zr 合金性能相当。

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] 本实施例涉及一种低热裂倾向高强铸造镁合金，合金成分（重量百分比）为：Gd 8wt. %，Y 2wt. %，富 Ce 混合稀土 RE 1.5wt. %，Ag 1.5wt. %，Ca 1wt. %，Zr 0.6wt. %，杂质元素 Si、Fe、Cu 和 Ni 的总量小于 0.02wt. %，余量为 Mg。

[0027] 其中，富 Ce 混合稀土 RE 中含 Ce 量为 51.5wt. %，含 La 量为 32wt. %，含 Pr 量为

12wt. %，含 Nd 量为 3.7wt. %，稀土金属总量为 99.2wt. %。

[0028] 合金的熔炼工艺为：

[0029] 按照上述成分配制合金，首先将镁锭、Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Zr 中间合金和富 Ce 混合稀土 RE 预热到 200℃，然后将镁锭在 SF₆和 CO₂混合气体（SF₆ 体积含量为 2.5Vol. %）保护下加热，待镁锭完全熔化后在 680℃加入纯 Ca，之后升温至 730℃加入富 Ce 混合稀土 RE，当镁液温度达到 740℃后加入 Mg-Gd 中间合金，Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 740℃时再加入 Mg-Y 中间合金，Mg-Y 熔化后将镁液温度升至 770℃加入 Mg-Zr 中间合金，待其熔化后撇去表面浮渣，搅拌 3 分钟，镁液温度回升至 770℃时，保持加热状态并在搅拌过程中加入纯 Ag，再将镁液温度在 770℃保温 15 分钟后降温至 740℃，不断电精炼 5 分钟，精炼后在 740℃静置 20 分钟，待镁液冷却至 700℃后撇去浮渣，低压铸造。

[0030] 制得的合金经 450℃、30 小时固溶和 180℃、40 小时的时效处理后，室温抗拉强度为 365MPa、屈服强度为 235MPa、伸长率为 3.8%，热裂环临界断裂直径为 Φ98mm（即环宽为 5mm）。

[0031] 实施例 2

[0032] 本实施例涉及一种低热裂倾向高强铸造镁合金，合金成分（重量百分比）为：Gd 9wt. %，Y 3wt. %，富 Ce 混合稀土 RE 1wt. %，Ag 1wt. %，Ca 0.5wt. %，Zr 0.5wt. %，杂质元素 Si、Fe、Cu 和 Ni 的总量小于 0.02wt. %，余量为 Mg。

[0033] 其中，富 Ce 混合稀土 RE 中含 Ce 量为 62wt. %，含 La 量为 30wt. %，含 Pr 量为 5wt. %，含 Nd 量为 2.5wt. %，稀土金属总量为 99.5wt. %。

[0034] 合金的熔炼工艺为：

[0035] 按照上述成分配制合金，首先将镁锭、Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Zr 中间合金和富 Ce 混合稀土 RE 预热到 220℃，然后将镁锭在熔剂保护下加热，待镁锭完全熔化后在 700℃加入纯 Ca，之后升温至 720℃加入富 Ce 混合稀土 RE，当镁液温度达到 750℃后加入 Mg-Gd 中间合金，Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 750℃时再加入 Mg-Y 中间合金，Mg-Y 熔化后将镁液温度升至 780℃加入 Mg-Zr 中间合金，待其熔化后撇去表面浮渣，搅拌 3 分钟，镁液温度回升至 780℃时，保持加热状态并在搅拌过程中加入纯 Ag，再将镁液温度在 780℃保温 30 分钟后降温至 750℃，不断电精炼 6 分钟，精炼后的在 750℃静置 25 分钟，待镁液冷却至 720℃后撇去浮渣，重力铸造。

[0036] 制得的合金经 520℃、20 小时固溶和 220℃、15 小时的时效处理后，室温抗拉强度为 380MPa、屈服强度为 243MPa、伸长率为 4.3%，热裂环临界断裂直径为 Φ93mm（即环宽为 7.5mm）。

[0037] 实施例 3

[0038] 本实施例涉及一种低热裂倾向高强铸造镁合金，合金成分（重量百分比）为：Gd 10wt. %，Y 4wt. %，富 Ce 混合稀土 RE 0.5wt. %，Ag 0.5wt. %，Ca 0.2wt. %，Zr 0.4wt. %，杂质元素 Si、Fe、Cu 和 Ni 的总量小于 0.02wt. %，余量为 Mg。

[0039] 其中，富 Ce 混合稀土 RE 中含 Ce 量为 55wt. %，含 La 量为 35wt. %，含 Pr 量为 6wt. %，含 Nd 量为 3.3wt. %，稀土金属总量为 99.3wt. %。

[0040] 合金的熔炼工艺为：

[0041] 按照上述成分配制合金，首先将镁锭、Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Zr 中间合金和富 Ce 混合稀

土 RE 预热到 240℃,然后将镁锭在 SF₆和 CO₂混合气体(SF₆ 体积含量为 0.5Vol. %) 保护下加热,待镁锭完全熔化后在 680℃加入纯 Ca,之后升温至 720℃加入富 Ce 混合稀土 RE,当镁液温度达到 760℃后加入 Mg-Gd 中间合金,Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 760℃时再加入 Mg-Y 中间合金, Mg-Y 熔化后将镁液温度升至 800℃加入 Mg-Zr 中间合金,待其熔化后撇去表面浮渣,搅拌 4 分钟,镁液温度回升至 800℃时,保持加热状态并在搅拌过程中加入纯 Ag,再将镁液温度在 800℃保温 15 分钟后降温至 760℃,不断电精炼 10 分钟,精炼后的在 760℃静置 30 分钟,待镁液冷却至 730℃后撇去浮渣,低压铸造。

[0042] 制得的合金经 550℃、8 小时固溶和 275℃、6 小时的时效处理后,室温抗拉强度为 400MPa、屈服强度为 248MPa、伸长率为 3.5%,热裂环临界断裂直径为 Φ93mm(即环宽为 7.5mm)。

[0043] 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。