

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日
2014年11月13日 (13.11.2014) W I P O | P C T

(10) 国际公布号

WO 2014/180187 A1

- (51) 国转 利分类号 :
C22C 23/04 (2006.01) C22F 1/06 (2006.01)
C22C 23/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN2014/073350
- (22) 国际申请日 : 2014年3月13日 (13.03.2014)
- (25) 申職 言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :
2013 10163323.8 2013年5月7日 (07.05.2013) CN
- (71) 申请人 宝山钢铁股份有限公司 (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市宝山区富锦路885号 Shanghai 201900 (CN)。
- (72) 发明人 梁高飞 (LIANG, Gaofei); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。 张永杰 (ZHANG, Yongjie); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。 杨旗 (YANG, Qi); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。 王刚 (WANG, Gang); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。
- (74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE,

(81) LLC); 中国上海市桂平路435号, Shanghai 200233 (CN)。

指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: MAGNESIUM ALLOY SHEET OF LOW COST, FINE GRAINS, AND WEAK TEXTURE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种低成本细晶弱织构镁合金薄板及其制造方法

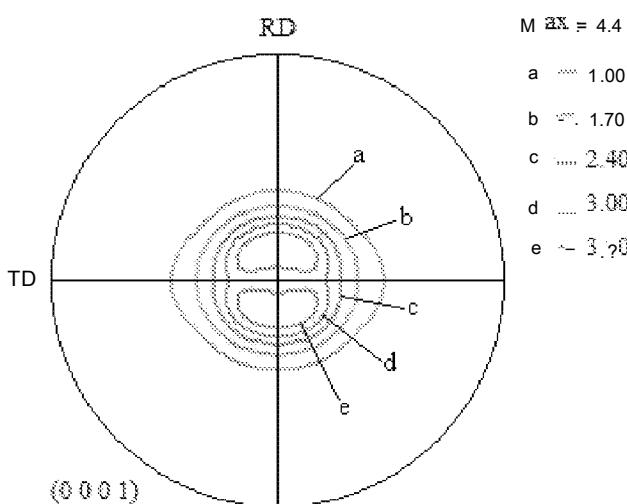


图 2 / FIG.2

(57) Abstract: Disclosed is a Mg-Ca-Zn-Zr magnesium alloy sheet, which comprises the following chemical components in percentage by weight: 0.5%- 1.0% of Ca, 0.4%- 1.0% of Zn, 0.5%- 1.0% of Zr and the balance being Mg and inevitable impurities, wherein the average grain size of the magnesium alloy sheet is $\leq 10 \mu\text{m}$, the texture strength of the base surface is ≤ 5 , and after annealing at 250-400 °C, the texture structure of the base surface is ≤ 3 ; the ultimate draw ratio at room temperature is higher than that of AZ31; the grain size is obviously less than the average grain size of the AZ31B sheet manufactured under the same conditions; and the sheet texture is significantly weakened. The magnesium alloy has simple composition without precious alloy elements, the process is widely applicable, the production cost is low, and the magnesium alloy sheet can be used as a plate for components such as an inner plate of an automobile door, an inner plate of an engine cover, an inner plate of a trunk lid, an interior trim plate, a rail transit vehicle body, and a 3C product shell.

(57) 摘要 :

[见续页]



一种 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，其化学成分的重量百分比为：Ca:0.5 ~ 1.0%、Zn:0.4 ~ 1.0%、Zr:0.5 ~ 1.0%，其余为 Mg 和不可避免的杂质；该镁合金薄板平均晶粒尺寸 $\leqslant 10 \mu\text{m}$ ，基面织构强度 $\leqslant 5$ ，经 250 ~ 400 °C 退火后基面织构强度 $\leqslant 3$ ；室温极限拉伸比高于 AZ3 1；晶粒尺寸明显小于同条件下制造的 AZ3 1B 薄板平均晶粒尺寸，并且板织构显著弱化。该镁合金成分简单、无贵重合金元素，工艺适用面广，生产成本低，可在汽车门内板、发盖内板、行李箱盖内板、内饰板、轨道交通车体以及 3C 产品外壳等部件作为板材应用。

一种低成本细晶弱织构镁合金薄板及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种低成本镁合金及其制造方法，尤其是细晶、弱织构、
5 并具有良好成形性能的镁合金薄板及其制造方法，获得的镁合金薄板平均
晶粒尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ ，基面织构强度 ≤ 5 ，经 250~400 °C 退火后基面织构强度 ≤ 3 ；
成形性能高于 AZ31。

背景技术

10 镁晶体结构为密排六方，具有强织构的镁合金板材表现出机械性能各
向异性和低成形性能。细晶组织和离散弱织构是提高镁板在中温和快应
变速率条件下变形性能和降低变形各向异性的根本途径，同时这一微观结
构特征可提高成形镁板的表面质量。在镁合金塑性变形过程中，细晶组织
可以有效抑制机械孪晶的发生、通过晶界滑动适度缓解多晶体连续变形对
15 位错滑移系数量的要求、降低局部晶界处过度的应力集中，并且容纳变形
缺陷；离散弱板织构增加基面和柱面滑移开动，提高变形硬化指数和使变
形沿板面均匀发生，从而提高板材的成形性能。

20 细晶和离散弱织构可以通过合适的轧制技术获得。日立金属通过高温
轧制（500 °C 左右），使非基面滑移（Prismatic <a> 和 Pyramidal <c+a>）
同时开动，镁板织构强度为 3.7，并且退火前后晶粒基本保持 $6\mu\text{m}$ 左右，
使板材可在室温条件下冲压。

美国 NanoMag 公司生产 AZ61 镁板时，在动态再结晶温度以上轧制，
轧辊预热 200 °C，采用了单道次大压下量（ $\geq 40\%$ ）变形模式，材料基面织
构强度小于 3，退火后板织构进一步弱化和离散化，显微组织为等轴晶；
25 需要指出的是，AZ61 镁合金基体弥散的中间相颗粒物促进了轧制板材的
织构弱化。

日本 Osaka 大学提出“高应变速率、道次大压下量”的变形模式，应
变速率 180-2000/s，道次压下量 50-60%，在轧制变形区内轧制变形热使
轧制温度明显升高，从而发生动态再结晶，材料主要由尺寸 $5\mu\text{m}$ 的等轴
30 晶组成，板织构离散化。

为获得细晶和离散弱板织构，镁合金轧制工艺技术路线简要总结有：

1) 高温轧制；2) 高应变速率、道次大压下量；3) 剪切轧制；4) 轧制后反复弯矫。

合金设计是获得细晶和离散弱织构镁板的另一条途径。韩国专利 KR2003044997 公开一种高成形镁合金及其制造技术，其化学成份（质量百分比）为：Zn: 0.5-5.0%，Y: 0.2-2.0%，Al<2.5%，Mn<0.5%，Ti<0.2%，Zr<0.5%，Cd<0.5%，Tl<0.5%，Bi<0.5%，Pb<0.5%，Ca<0.3%，Sr<0.3%，Sn<0.5%，Li<0.5%，Si<0.5%；其工艺流程为：1) 镁锭加热至 250~450 °C，加热时间 2min/mm；2) 轧制温度 200~450 °C，首道次压下量≤20%，其余道次压下量 10~35%；3) 退火温度 180~350 °C。

中国专利 CN101985714 公开一种高塑性镁合金及其制备方法，其化学成分（质量百分比）为：Al: 0.1-6.0%，Sn: 0.1-3.0%，Mn: 0.01-2.0%，Sr: 0.01-2.0%，可用于制造板材和型材。

日本专利 JP2012122102A 公开的高成形镁合金成分（质量百分比）为：Zn: 2.61-6.0%，Ca: 0.01-0.9%，另有少量 Sr 和 Zr，其中优选 Ca+Sr 为 0.01~1.5%，Zr+Mn 为 0.01-0.7%，制造出镁板的室温性能：屈服强度 90Mpa，Erickson 值≥7.0。

WO20101 10505 公开一种室温高速成形性能 Mg-Zn 基镁合金的制造方法。其化学成分（质量百分比）为：Zn≤3.5%，另含有 Fe、Sc、Ca、Ag、Ti、Zr、Mn、Si、Ni、Sr、Ni、Sr、Cu、Al、Sn 中的一种或多种元素，通过降低回复和再结晶温度，激活低温非基面滑移，材料具有优异的成形性能。

最近，韩国专利 KR20120049686 公开了一种高强高成形镁板及其制造方法。其化学成分（质量百分比）为：Zn: 5-10%，Ag: 0.1-3.0%，Ca: 0.1-3.0%，Zr: 0.1-3.0%，Mn: 0.1-1.0%；通过轧前预处理和 TMP 技术获得细晶组织，成形极限高度可以超过 10mm。

稀土元素可以弱化镁合金板织构，如专利 WO2010041791 将 Y 元素加入 Mg-Zn 基镁合金中产生析出强化作用，并利用双辊连续铸轧和 TMP 技术细化晶粒，材料在室温下具有高强度、塑性和低的各向异性等优点，从而具有高成形性能。

另外，ZE10 (Mg 1.3Zn 0.1Ce)、ZEK100 (Mg 1.3ZnO.2CeO.1LaO.5Zr)、ZW41 (Mg 4.0Zn 0.7Y)、ZGI 1 (Mg 1.2ZnO.8Gd)、ZG2 1 (Mg 2.3ZnO.7Gd)

等稀土镁合金板织构明显弱化。以 ZG1 1 为例，晶粒尺寸 $12\text{-}15 \mu\text{m}$ ，均匀延伸率 15%，总延伸率达到 36%，Lankford 值 1（远低于 AZ3 1: 3），参见 H Yan 等，Mater. Sci. Eng. A，2010，527: 3317-22。

虽然稀土元素在弱化镁板织构方面效果明显，但出于成本等因素考虑，一般认为稀土镁合金板在汽车中的应用困难很大。对汽车和轨道交通领域而言，合金设计和制造工艺要求简单而有效，性能要求“适当”而非“卓越”，在轻量化、性能、成本三者之间寻求平衡，这一点与军工、航空航天等领域完全不同。

10 发明内容

本发明的目的在于提供一种新型的低成本细晶弱织构镁合金薄板及其制造方法，该镁合金成分设计简单，镁合金薄板平均晶粒尺寸 $\leq 5 \mu\text{m}$ ，基面织构强度 ≤ 5 ，经 $250\text{-}400^\circ\text{C}$ 退火后基面织构强度 ≤ 3 ；室温极限拉伸比高于 AZ3 1，成形性能好，在汽车、轨道交通等领域具有应用的可能性。

15 为了实现上述目的，本发明采用如下的技术方案：

一种 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，其化学成分的重量百分比为：Ca: 0.5-1 .0%、Zn: 0.4-1 .0%，Zr: 0.5-1 .0%，其余为 Mg 和不可避免的杂质；该镁合金薄板平均晶粒尺寸 $\leq 10 \mu\text{m}$ ，基面织构强度 ≤ 5 ，经 $250\text{-}400^\circ\text{C}$ 退火后基面织构强度 ≤ 3 ；室温极限拉伸比高于 AZ3 1。

20 本发明的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金中只含有 Ca、Zn、Zr 元素，总含量低于 3.0%，不含稀土等贵重元素。

本发明的化学成分设计中：

25 Ca: Ca 用于改善镁合金的冶金质量，浇铸前减轻熔体和铸件热处理过程中的氧化，并且细化晶粒，提高蠕变抗力以及薄板的可轧制性能。本发明主要利用 Ca 明显弱化离散板织构以及时效硬化的特性，从而提高镁合金板强度，改善室温成形性能。考虑到冶炼以及 Ca 在镁合金中的固溶度，Ca 含量选择为 0.5-1 .0%。

30 Zn: Zn 用于固溶强化和时效强化，与 Zr 结合具有沉淀硬化作用；另外，Zn 可以降低镁合金的腐蚀速率。Ca 元素明显弱化、离散板织构，但明显降低镁合金的耐蚀性能，Zn 元素同时加入后，耐蚀性能提高，通过调节 Zn/Ca 比例可以优化镁合金的综合耐蚀性；不过，当 Zn 含量太高时，

镁合金热脆性明显增加，综合考虑，Zn 含量选择为 0.4~1.0%。

Zr: Zr 具有很强的晶粒细化作用，用于含 Zn 的镁合金中效果明显；同时提高材料耐蚀性，降低应力腐蚀敏感性。一般认为只有固溶的 Zr 可用于晶粒细化，考虑固溶度与冶炼，Zr 含量选择为 0.5~1.0%。

5 本发明的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板（厚度 0.3~4mm）的制造方法，可以使用热轧开坯、双辊连续铸轧、挤压开坯等多种原板，附以温轧工艺实现，具体为以下方法（1）~（3）中的任一：

（1）Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板（厚度 0.3~4mm）的制造方法，包括如下步骤：

10 将满足上述成分配比的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金铸坯加热到 370~500 °C 温度下固溶处理，然后经热轧、温轧后获得所述 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，该薄板的厚度为 0.3~4mm；其中，固溶处理的保温时间为 0.5~1min/mm；热轧时，轧辊表面在 150~350 °C 下预热，开轧温度为 450~500 °C，终轧温度为 300~350 °C，单道次压下率为 20~50%；温轧时，轧辊表面预热至 150~300 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 150~300 °C，单道次压下率为 20~40%。

20 本发明的热轧过程中，尽量采用大道次压下量，使轧制一个周期内完成而不用二次加热。与商业常用的 AZ31 镁合金对比，本发明的镁合金熔点较高，并且含有一定 Zr 元素，铸坯加热温度较高，选择 370~500 °C，同时需要较长的保温时间，按照 0.5~1min/mm 操作；相应地，轧制在较高温度下进行，开轧温度选择 450~500 °C、终轧温度 300~350 °C；热轧需要在一个加热周期内完成，控制单道次压下率为 20~50%。

25 本发明的温轧过程中，镁合金板需要在线补热，由于 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金热轧板晶粒细小、板组织弱，材料可轧制特性优异，温轧窗口大于 AZ31 镁合金，选择轧辊表面在 150~300 °C 下预热，轧制温度为 150~300 °C，单道次压下率为 20~40%。

（2）Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板（厚度 0.3~4mm）的制造方法，包括如下步骤：

30 将满足上述成分配比的镁合金熔体浇铸至双辊连续铸轧机铸轧，获得铸轧板卷，将铸轧板卷经固溶处理后温轧或者将铸轧板卷直接进行温轧，获得所述 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，该薄板的厚度为 0.3~4mm；其中，

采用双辊连续铸轧机铸轧时，辊旋转线速率为5-10m/min，辊缝为4-8mm，辊表面采用石墨润滑，熔炉与浇铸系统通 N_2+C0_2 气体，浇嘴出口通 $S0_2$ 保护；固溶处理的温度为370~500℃，保温时间为0.5~1min/mm；温轧时，轧辊表面预热至180~300℃，镁合金板在线补热，轧制温度为180~300℃，
5 单道次压下率为20-40%。

本发明与热轧开坯技术相比，双辊连续铸轧镁合金板不能铣皮，而Mg-Ca-Zn-Zr系镁合金中含有Ca、Al等元素，为防止形成CaF等有害夹杂物，浇嘴出口不能通 SF_6 气体，选择用 $S0_2$ 保护；同时，为防止形成AlN等有害夹杂物，整个熔炼与浇铸系统中利用 N_2+C0_2 气体。双辊连续
10 铸轧镁合金板温轧特性低于热轧开坯，为保证材料收得率，选择轧辊表面预热至180~300℃，轧制温度为180~300℃，单道次压下率为20-40%。

(3) Mg-Ca-Zn-Zr系镁合金薄板(厚度2~4mm)的制造方法，包括如下步骤：

将满足上述成分配比的镁合金铸坯加热到370~500℃温度下固溶处理，然后经卧式挤压获得厚度为2~4mm的Mg-Ca-Zn-Zr系镁合金薄板，或者经卧式挤压后温轧获得厚度为0.3~2mm的Mg-Ca-Zn-Zr系镁合金薄板；其中，固溶处理的保温时间为0.5~1min/mm；卧式挤压时，挤压筒和模具(模垫)预热至400~500℃，挤压温度为350~500℃，挤压速率为2~10m/min；温轧时，轧辊表面预热至150~300℃，镁合金板在线补热，
20 轧制温度为150~300℃，单道次压下率为30-50%。

如前所述，本发明的Mg-Ca-Zn-Zr系镁合金熔点较高，挤压过程中需要比较高的固溶温度和挤压温度，并且需要对挤压筒和模具(模垫)预热到400~500℃，挤压可以在较高的速率下进行，选择2~10m/min。挤压镁合金板可轧制特性优良，可以选择较大的单道次压下率：30~50%。对于
25 0.3~2mm厚度的板材，利用温轧工艺，轧辊表面预热至150~300℃，镁合金板在线补热，轧制温度150~300℃，单道次压下率30-50%。

进一步的，为改善镁合金薄板质量尤其是温轧镁合金薄板质量，后续还包括冷轧步骤，冷轧的压下率为10~20%，可进一步将成品板材厚度降低至0.3mm左右。

30 进一步的，为进一步改善镁合金板成形性能，还包括对镁合金板进行退火处理和/或时效处理；其中，退火温度为250~400℃，时效处理温度为

150~200 °C。退火可以进一步弱化组织，提高材料的成形性能，选择退火温度为 250~400 °C。与 AZ3 1 对比，本发明的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金具有一定时效硬化效果，对时效温度的控制非常重要，因此选择时效温度为 150~200 °C。

5 本发明与现有技术相比具有以下有益效果：

本发明获得的镁合金薄板平均晶粒尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ ，基面织构强度 ≤ 5 ，退火后基面织构强度 ≤ 3 ；晶粒尺寸明显小于同条件下制造的 AZ3 1B 薄板平均晶粒尺寸，并且板织构显著弱化。此外，结合后续退火和/或时效处理等热处理工艺，使材料机械性能在较大范围内变化，满足不同构件的要求。

10 本发明的镁合金化学成分简单、无贵重合金元素，工艺适用面广，生产成本低。

本发明的镁合金板在汽车、轨道交通、3C 等领域具有一定的应用前景与潜力，可在汽车门内板、发盖内板、行李箱盖内板、内饰板、轨道交通车体以及 3C 产品外壳等部件作为板材应用。

15

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金铸锭显微组织图。

图 2 为本发明实施例 1 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁板织构分布图。

图 3 为本发明实施例 2 的 AZ3 1 镁板的织构分布图。

20 图 4 为本发明实施例 3 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁板退火后的显微组织。

图 5 为本发明实施例 3 的退火 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁板晶粒分布图。

图 6 为本发明实施例 3 的退火 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁板的织构分布图。

图 7 为本发明实施例 4 的 AZ3 1 镁板退火后的显微组织。

图 8 为退火 AZ3 1 镁板晶粒分布图。

25 图 9 为本发明实施例 4 的退火 AZ3 1 镁板的织构分布图。

图 10 为本发明实施例 3 的退火 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁板的室温极限拉伸比图。

图 11 为本发明实施例 4 的退火 AZ3 1 镁板的室温极限拉伸比图。

30 图 12 为本发明实施例 6 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁板经时效处理后的硬度变化。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明的技术方案进一步详细描述。

实施例 1：

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为：

将满足表 1 所示成分配比的镁合金铸坯（显微组织如图 1 所示）加热到 500 °C 温度下固溶处理，保温时间为 0.5min/mm，轧制后获得本实施例的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金。其中热轧时，轧辊表面预热至 150 °C，开轧温度为 450 °C，终轧温度为 350 °C，单道次压下率为 20~30%；温轧时，轧辊表面预热至 150 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 220 °C，单道次压下率为 20~40%；冷轧时，冷轧压下量 10%，最终板厚为 0.4mm。

实施例 1 的镁合金铸坯显微组织如图 1 所示，其组织为等轴晶，平均晶粒尺寸为 50 μm 左右。

实施例 1 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板组织分布如图 2 所示，组织强度为 4.4；平均晶粒尺寸为 3.85 μm 。

15

实施例 2：（对比例 1）

对比例 1 的镁合金成分：AZ31B。

制造方法：同实施例 1。

对比例 1 的镁合金 AZ31B 的组织分布如图 3 所示，组织强度为 8.0。

20

实施例 3：

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为：

将满足表 1 所示成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处理，保温时间 0.5min/mm；热轧轧制时，轧辊表面预热 150 °C，开轧温度为 450 °C，终轧温度为 350 °C，单道次压下率 20~30%；温轧时，轧辊表面预热至 150 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 220 °C，单道次压下率为 20~40%；冷轧时，冷轧压下量 10%，最终板厚为 0.4mm；375 °C 退火 17min 即可。

实施例 3 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金板显微组织如图 4 所示，晶粒尺寸分布如图 5 所示，平均晶粒尺寸为 4.62 μm ；其组织分布如图 6 所示，组织强度为 2.8，分布相对分散。成形性能测试如图 10 所示，室温极限拉伸

比 (LDR) 为 1.88。

实施例 4：(对比例 2)

对比例 2 的镁合金成分：AZ31B。

5 制造方法：同实施例 3。

对比例 2 的镁合金 AZ31B 的显微组织如图 7 所示，晶粒尺寸分布如图 8 所示，平均晶粒尺寸为 $22\mu\text{m}$ ；织构分布如图 9 所示，织构强度为 6.2。成形性能测试如图 11 所示，室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.74。

10 实施例 5：

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为：

将满足表 1 所示成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处理，保温时间 0.5min/mm；热轧时，轧辊表面预热 150 °C，开轧温度为 450 °C，终轧温度为 350 °C，单道次压下率 20~30%；温轧时，轧辊表面预热至 150 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 220 °C，单道次压下率为 20-40%；冷轧时，冷轧压下量 10%，最终板厚为 0.8mm；375 °C 退火 35min 即可。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，平均晶粒尺寸为 $5.32\mu\text{m}$ ，织构强度为 2.6，分布相对分散，室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.86。

20 实施例 6：

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为：

将满足表 1 所示成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处理，保温时间 0.5min/mm；热轧轧制时，轧辊表面预热 150 °C，开轧温度为 450 °C，终轧温度为 350 °C，单道次压下率 20-30%；温轧时，轧辊表面预热至 150 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 220 °C，单道次压下率为 20-40%；冷轧时，冷轧压下量 10%，最终板厚为 0.4mm；150 °C 人工时效处理。时效处理对镁合金硬度的影响如图 12 所示，时效硬化 1h 后，材料硬度由 HV72 提高至 HV85。

30 本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，平均晶粒尺寸为 $4.4\mu\text{m}$ ，织构强度为 4.0，分布相对分散，室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.79。

实施例 7: (对比例 3)

对比例 3 的镁合金成分 : AZ3 1B。

制造方法 : 同实施例 6。

5 时效处理对镁合金硬度的影响如图 12 所示。

实施例 8:

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为 :

将满足表 1 所示成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处
10 理 , 保温时间 0.5min/mm; 热轧轧制时 , 轧辊表面预热 150 °C , 开轧温度
为 450 °C , 终轧温度为 350 °C , 单道次压下率 20~40% ; 温轧时 , 轧辊表面
预热至 200 °C , 镁合金板在线补热 , 轧制温度为 200 °C , 单道次压下率为
20-40%; 冷轧时 , 冷轧压下量 15% , 最终板厚为 0.6 mm。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板 , 平均晶粒尺寸为 5.2 μm,
15 织构强度为 4.6 , 分布相对分散。

实施例 9:

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为 :

将满足表 1 所示成分配比的镁合金熔体浇铸至双辊连续铸轧机 , 辊旋
20 转线速率 6m/min, 辊缝 4mm, 辊表面石墨润滑 熔炉与浇铸系统通 N₂+CO₂
气体 , 浇嘴出口通 SO₂ 保护 ; 固溶温度 450 °C , 保温时间 0.5 1min/mm; 温
轧时 , 轧辊表面预热 180 °C , 镁合金板在线补热 , 轧制温度 180~200 °C ,
单道次压下率 20~30% ; 然后进行 15% 的冷轧 , 400 °C 退火处理 2h。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板 , 平均晶粒尺寸为 8.6 μm,
25 织构强度为 2.6 , 分布相对分散 , 室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.89。

实施例 10:

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的化学成分如表 1 所示。制造方法为 :

将满足表 1 所示成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处
30 理 , 保温时间 0.5min/mm; 卧式挤压 , 挤压筒和模具 (模垫) 预热至 500
°C , 挤压温度 350 °C , 挤压速率 5m/min, 获得厚度为 4mm 的镁合金薄板 ;

利用温轧工艺，轧辊表面预热 150 °C，镁合金板在线补热，轧制温度 150~200 °C，单道次压下率 30~50%；然后进行 20% 的冷轧，400 °C 退火处理 30min。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，平均晶粒尺寸为 8.5 μm₁，

5 织构强度为 2.8，分布相对分散，室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.88。

实施例 11

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金的化学成分如表 1 所示：制造方法与实施例 8 相同。

10 本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，平均晶粒尺寸为 5.4 μm₁，织构强度为 4.6，分布相对分散。

实施例 12

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金的化学成分如表 1 所示：制造方法与实施例 9 15 相同。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，平均晶粒尺寸为 6.8 μm₁，织构强度为 2.8，分布相对分散，室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.85。

实施例 13：

20 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的制造方法为：

按照实施例 9 成分配比的镁合金熔体浇铸至双辊连续铸轧机，辊旋转线速率 6m/min，辊缝 4mm，辊表面石墨润滑，熔炉与浇铸系统通 N₂+CO₂ 气体，浇嘴出口通 SO₂ 保护；之后直接进行温轧，温轧时，轧辊表面预热 180 °C，镁合金板在线补热，轧制温度 180-200 °C，单道次压下率 20~30%； 25 然后进行 15% 的冷轧，400 °C 退火处理 2h。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，平均晶粒尺寸为 8.9 μm₁，织构强度为 2.9，分布相对分散，室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.82。

实施例 14：

30 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的制造方法为：

按照实施例 10 成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处理，

保 温 时间 0.5min/mm; 卧式挤压 , 挤压筒和模具 (模垫) 预热至 500 °C , 挤压温度 350 °C , 挤压速率 5m/min, 获得厚度为 4mm 的镁合金薄板 ; 然后进行 20% 的冷轧 , 400 °C 退火处理 30min 。

本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板 , 平均晶粒尺寸为 5.9 μm ,

5 织构强度为 2.8 , 分布相对分散 , 室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.88 。

实施例 15:

Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的制造方法为 :

按照实施例 1 成分配比的镁合金铸坯加热到 500 °C 温度下固溶处理 ,

10 保 温 时间为 0.5min/mm, 轧制后获得本实施例的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金。其中热轧时 , 轧辊表面预热至 150 °C , 开轧温度为 450 °C , 终轧温度为 350 °C , 单道次压下率为 20~30% ; 温轧时 , 轧辊表面预热至 150 °C , 镁合金板在线补热 , 轧制温度为 220 °C , 单道次压下率为 20~40% ; 获得的镁合金薄板板厚为 0.44m, 300 °C 退火处理 30min 。

15 本实施例获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板 , 平均晶粒尺寸为 4.2 μm ,

织构强度为 2.6 , 分布相对分散 , 室温极限拉伸比 (LDR) 为 1.92 。

表 1 单位: 重量百分比

	Ca	Zn	Zr	Mg/杂质
实施例 1	0.72	0.43	0.83	其余
实施例 3	0.72	0.43	0.83	其余
实施例 5	0.72	0.43	0.83	其余
实施例 6	0.72	0.43	0.83	其余
实施例 8	0.60	0.96	0.75	其余
实施例 9	0.65	0.90	0.65	其余
实施例 10	0.79	0.82	0.56	其余
实施例 11	0.95	0.60	0.75	其余
实施例 12	0.50	0.75	0.95	其余

权 利 要 求 书

1. 一种 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，其化学成分的重量百分比为：Ca: 0.5-1 .0%、Zn: 0.4-1 .0%、Zr: 0.5-1 .0%，其余为 Mg 和不可避免的杂质；

5 该镁合金薄板的平均晶粒尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ ，基面织构强度 ≤ 5 ，经 250~400 °C 退火后基面织构强度 ≤ 3 ；室温极限拉伸比高于 AZ3 1；该镁合金板薄板的厚度为 0.3~4mm。

2. 如权利要求 1 所述的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的制造方法，为以下
10 方法 (1) ~ (3) 中的任一：

方法 (1)：

将满足上述成分配比的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金铸坯加热到 370~500 °C 温度下进行固溶处理，然后经热轧、温轧后获得所述 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，该薄板的厚度为 0.3~4mm；其中，
15 固溶处理的保温时间为 0.5~1min/mm；

热轧时，轧辊表面在 150~350 °C 下预热，开轧温度为 450~500 °C，终轧温度为 300~350 °C，单道次压下率为 20~50%；

温轧时，轧辊表面预热至 150~300 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 150~300 °C，单道次压下率为 20~40%；

方法 (2)：

将满足上述成分配比的镁合金熔体浇铸至双辊连续铸轧机铸轧，获得铸轧板卷，将铸轧板卷经固溶处理、温轧或者将铸轧板卷直接进行温轧，获得所述 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板，该薄板的厚度为 0.3~4mm；其中，
25 采用双辊连续铸轧机铸轧时，辊旋转线速率为 5-10m/min，辊缝为 4-8mm，辊表面采用石墨润滑，熔炉与浇铸系统通 N₂+CO₂ 气体，浇嘴出口通 SO₂ 保护；

固溶处理的温度为 370~500 °C，保温时间为 0.5~1min/mm；

温轧时，轧辊表面预热至 180~300 °C，镁合金板在线补热，轧制温度为 180~300 °C，单道次压下率为 20~40%；
30

方法 (3)：

将满足上述成分配比的镁合金铸坯加热到 370~500 °C 温度下固溶处理 ,然后经卧式挤压获得厚度为 2~4mm 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板 , 或者经卧式挤压后温轧获得厚度为 0.3~2mm 的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板 ; 其中 ,

5 固溶处理的保温时间为 0.5~1min/mm;

卧式挤压时 , 挤压筒和模具预热至 400~500 °C , 挤压温度为 350-500 °C , 挤压速率为 2~10m/min;

温轧时 , 轧辊表面预热至 150~300 °C , 镁合金板在线补热 , 轧制温度为 150~300 °C , 单道次压下率为 30-50% 。

10

3. 如权利要求 2 所述的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的制造方法 , 其特征在于 , 获得的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁薄板还包括冷轧步骤 , 冷轧的压下率为 10-20% , 成品板材厚度不低于 0.3mm 。

15

4. 如权利要求 2 或 3 所述的 Mg-Ca-Zn-Zr 系镁合金薄板的制造方法 , 其特征在于 , 冷轧后还包括退火处理和/或时效处理 ; 其中 , 退火温度为 250-400 °C , 时效处理温度为 150~200 °C 。

20

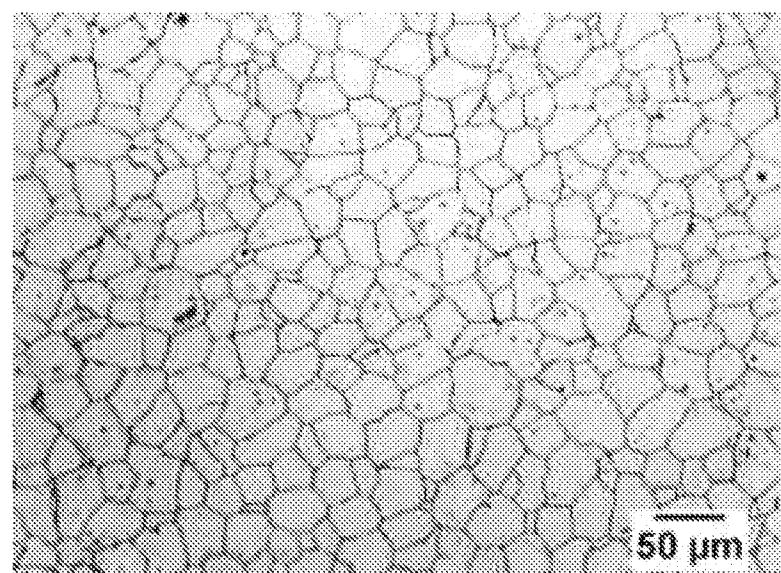


图 1

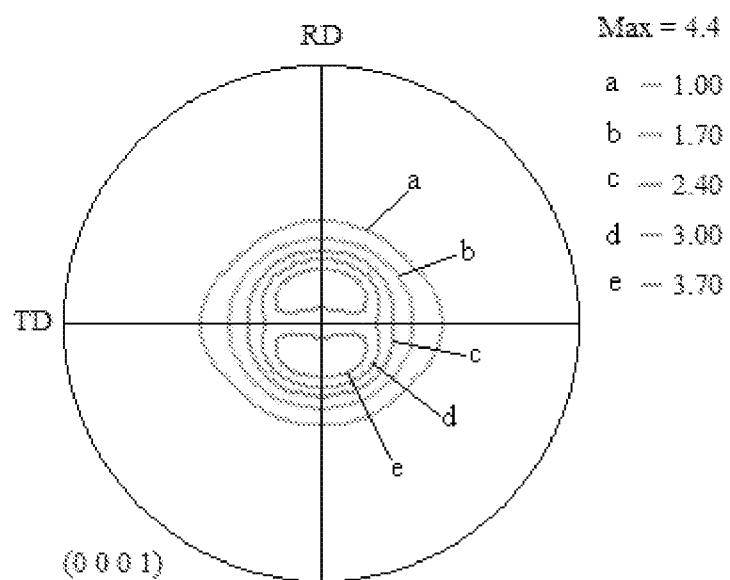


图 2

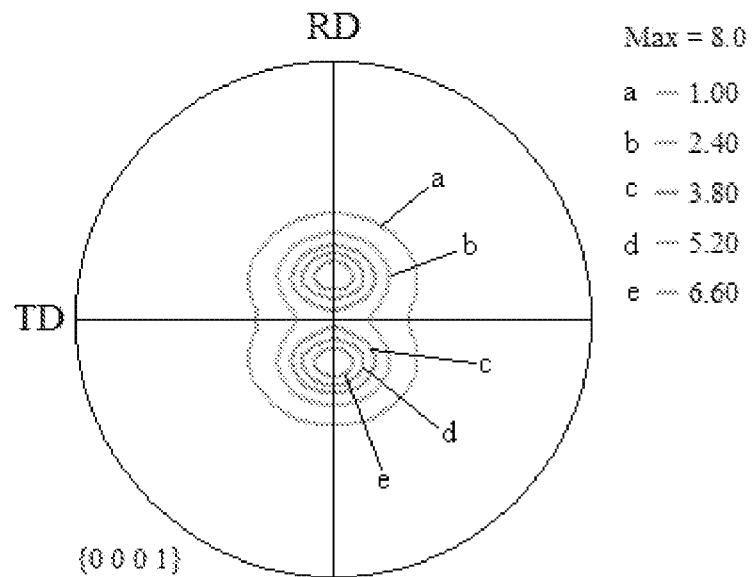


图 3

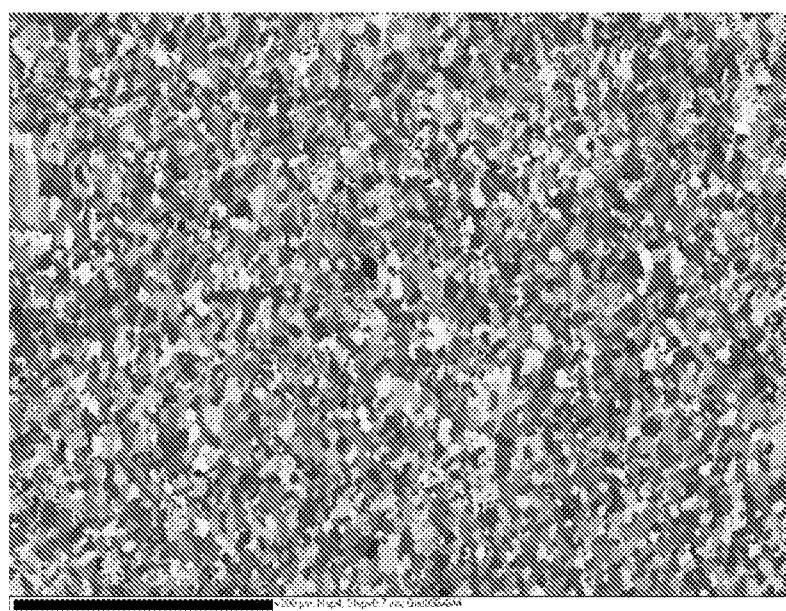


图 4

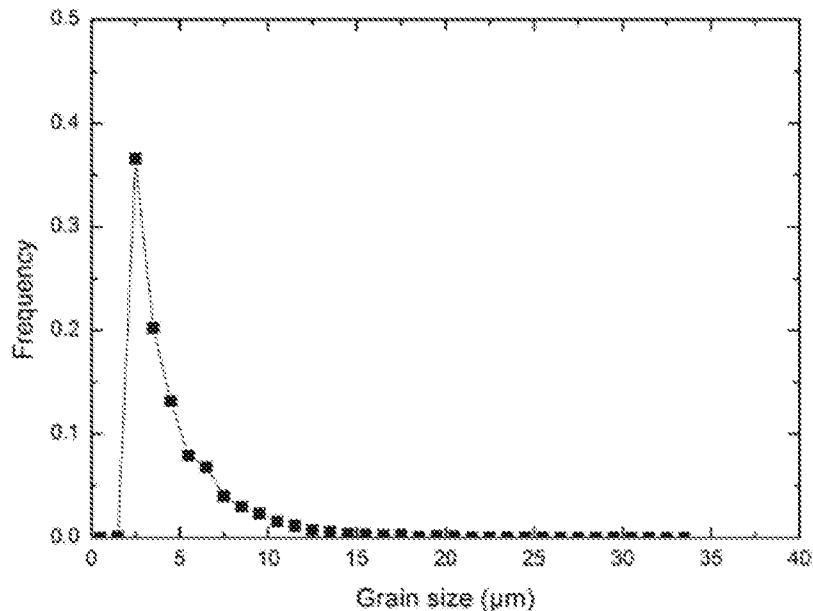


图 5

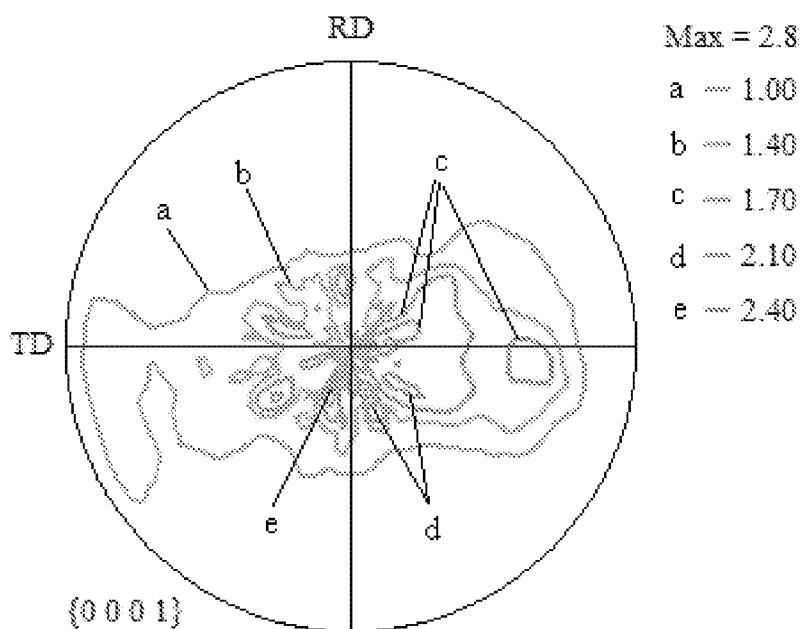


图 6

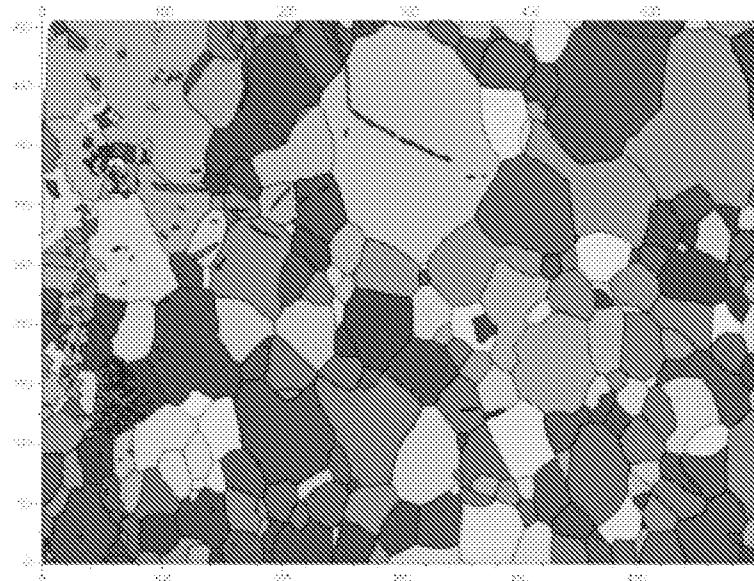


图 7

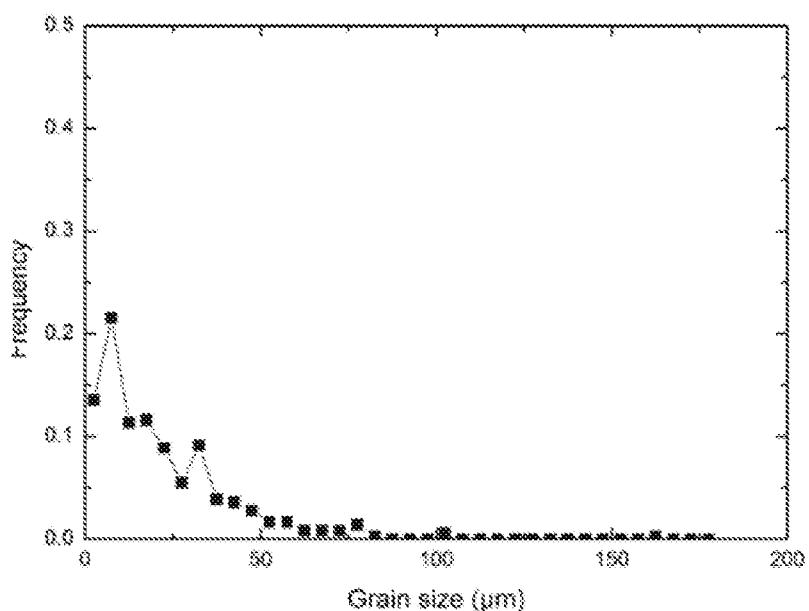


图 8

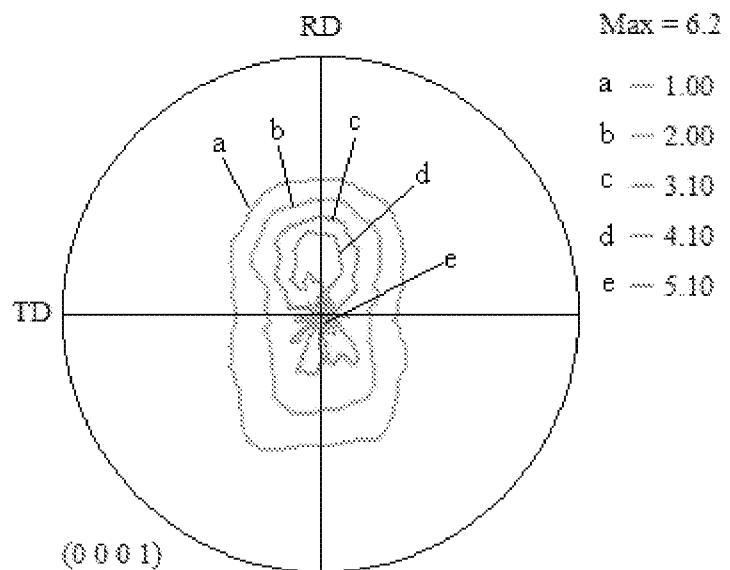


图 9

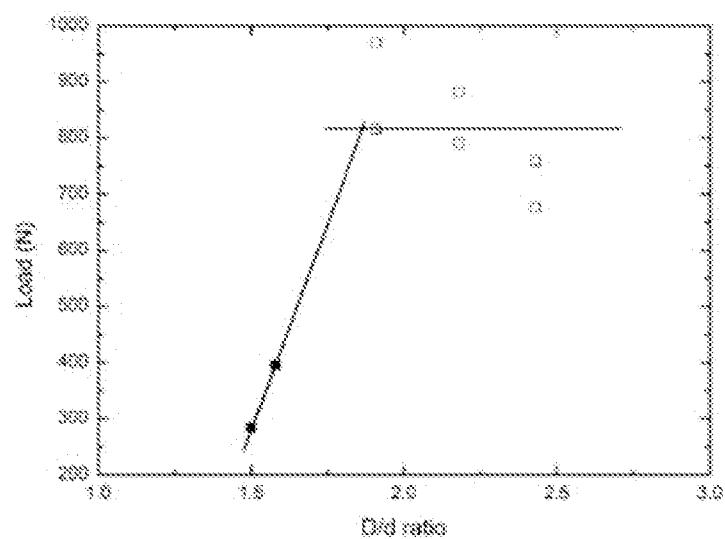


图 10

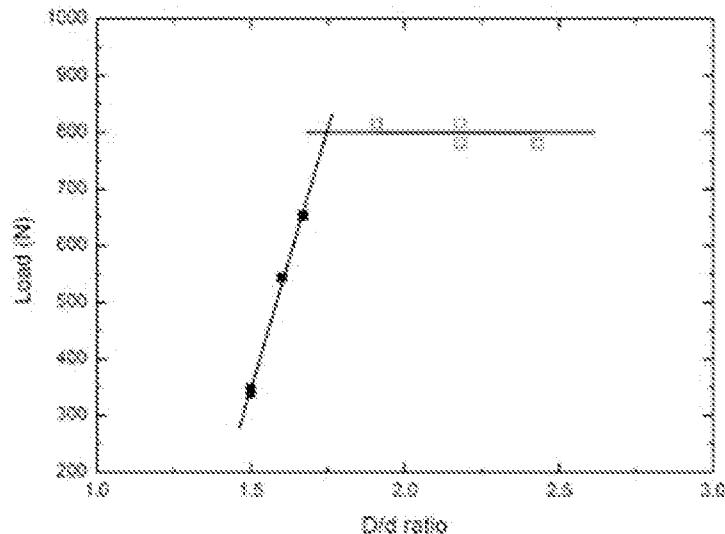


图 11

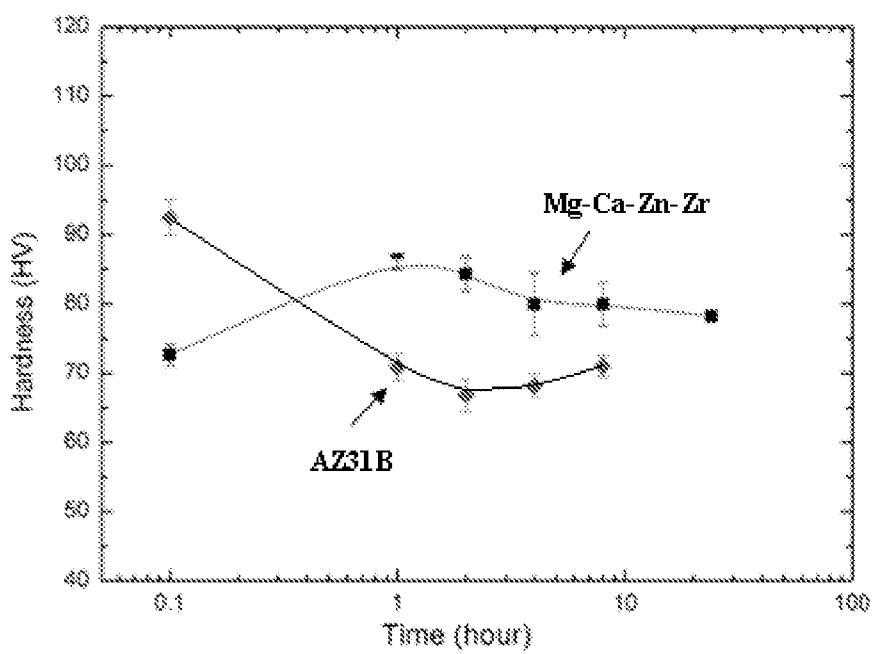


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/073350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 23/04 (2006.01) i; C22C 23/00 (2006.01) i; C22F 1/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 23/-; C22F 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI: magnesium, alloy?, Mg, zinc, Zn, calcium, Ca, zirconium, Zr, sheet, strip, roll+, solution+, texture

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103255329 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 21 August 2013 (21.08.2013) claims 1-4	1-4
Y	WO 2012/070870 A2 (POSTECH ACAD IND. FOUND.) 31 May 2012 (31.05.2012) description, paragraphs [0010]-[0018], [0045] and table 2	1-4
Y	US 200300608 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 02 January 2003 (02.01.2003) description, paragraphs [0013] and [0042]	1-4
Y	JP 6-235041 A (NIPPON STEEL CORP.) 23 August 1994 (23.08.1994) claim 2	1-4
Y	WO 2012/115190 A1 (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.) 30 August 2012 (30.08.2012) description, paragraphs [0022]-[0038]	1-4

¶ Further documents are listed in the continuation of Box C.

¶ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 May 2014

Date of mailing of the international search report
13 June 2014

[Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P.R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
[Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
WANG, Yan
Telephone No. (86-10) 62414399

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/073350

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/115191 A1 (SUMITOMO ELECTRIC ELECTRIC IND. LTD.) 30 August 2012 (30.08.2012) description, paragraphs [0022]-[0038]	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/073350

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103255329 A	21 August 2013		
WO 2012/070870 A 2	31 May 2012	KR 20120055304 A	31 May 2012
		W O 2012070870 A 3	23 August 2012
		EP 2644728 A 2	02 October 2013
		K R 1303585 B I	11 September 2013
U S 2003000608 A I	02 January 2003	JP H10140304 A	26 May 1998
JP 6-235041 A	23 August 1994	None	
WO 2012/115190 A I	30 August 2012	DE 112012000994 T5	16 January 2014
		CN 103370433 A	23 October 2013
		K R 20140004711 A	13 January 2014
		JP 2012172254 A	10 September 2012
		T W 201247889 A	01 December 2012
		U S 2013337282 A I	19 December 2013
WO 2012/115191 A I	30 August 2012	CN 103380223 A	30 October 2013
		W O 2012115191 A 9	27 December 2012
		K R 20140004710 A	13 January 2014
		JP 2012172255 A	10 September 2012
		DE 112012000987 T5	05 December 2013
		U S 2013333809 A I	19 December 2013
		T W 201302334 A	16 January 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/073350

A. 主题的分类		
C22C 23/04 (2006. 01) i ; C22C 23/00 (2006. 01) i ; C22F 1/06 (2006. 01) i		
按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C22C23/-, C22F1/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNABS, CNTXT, DWPI, 中国期刊网全文数据库: 镁, 合金, 锌, 钙, 钼, 钛, 板, \$L, 固溶, 织构; magnesium, alloy?, mg, zinc, Zn, calcium, ca, zirconium, zr, sheet?, strip?, roll+, solution+, texture		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103255329A (宝山钢铁股份有限公司) 2013年8月21日 (2013 - 08 - 21) 权利要求 1-4	1-4
Y	WO 2012/070870A2 (POSTECH ACAD IND. FOUND.) 2012年5月31日 (2012 - 05 - 31) 说明书第 [10] - [18] 段, 第 [45] 段, 表 2	1-4
Y	US 2003000608A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 2003年1月02日 (2003 - 01 - 02) 说明书第 [0013] 段, 第 [0042] 段	1-4
Y	JP 特开平 6-235041A (NIPPON STEEL CORP.) 1994年8月23日 (1994 - 08 - 23) 权利要求 2	1-4
Y	WO 2012/1 15190A1 (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.) 2012年8月30日 (2012 - 08 - 30) 说明书第 [0022] - [0038] 段	1-4
Y	WO 2012/1 15191A1 (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.) 2012年8月30日 (2012 - 08 - 30) 说明书第 [0022] - [0038] 段	1-4
□ 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"E" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"V" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"O" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"?"</p>		
<p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	
2014年5月21日	2014年6月13日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员	
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国	王燕	
传真号 (86-10) 62019451	电话号码 (86-10) 62414399	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/073350

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 103255329A	2013 年 8 月 21 日		
W0 2012/070870A2	2012 年 5 月 31 日	KR 20120055304A W0 2012070870A3 EP 2644728A2 KR 1303585B1	2012 年 5 月 31 日 2012 年 8 月 23 日 2013 年 10 月 02 日 2013 年 9 月 11 日
us 2003000608A1	2003 年 1 月 02 日	JP H10140304A	1998 年 5 月 26 日
JP 特开平 6- 235041A	1994 年 8 月 23 日	无	
W0 2012/1 15190A1	2012 年 8 月 30 日	DE 112012000994T5 CN 103370433A KR 2014000471 1A JP 2012172254A TW 201247889A us 2013337282A1	2014 年 1 月 16 日 2013 年 10 月 23 日 2014 年 1 月 13 日 2012 年 9 月 10 日 2012 年 12 月 01 日 2013 年 12 月 19 日
W0 2012/1 15191A1	2012 年 8 月 30 日	CN 103380223A W0 20121 15191A9 KR 20140004710A JP 2012172255A DE 112012000987T5 US 201333809A1 TW 201302334A	2013 年 10 月 30 日 2012 年 12 月 27 日 2014 年 1 月 13 日 2012 年 9 月 10 日 2013 年 12 月 05 日 2013 年 12 月 19 日 2013 年 1 月 16 日