

修正 附件
本年 月 日
補充 85 10 / (全本)

第 83111235 號專利申請案中文說明書修正本

公告本

(含申請專利範圍)

民國 85 年 10 月 呈

申請日期	83 年 12 月 2 日
案 號	83111235
類 別	C22 C 25/00 Int. Cl ⁶

A4
C4

313592

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含鉍之鎂合金及彼之半固體製備方法
	英 文	Beryllium-containing alloys of magnesium and semi-solid processing of such alloys
二、發明 人 創作	姓 名	(1) 詹姆士·馬德 Marder, James M. (2) 瓦倫·霍斯 Haws, Warren J.
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國 (1) 美國俄亥俄州沙克高地瓦林頓路二八八八號 2888 Warrington Road, Shaker Heights, OH 44120, USA 住、居所 (2) 美國俄亥俄州克萊維蘭拉克曼一四三九號 1439 Larchmont, Cleveland, OH 44110, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 布希威曼公司 Brush Wellman, Inc.
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國俄亥俄州克利夫蘭聖克萊爾街一七八六七號 17867 St. Clair Avenue, Cleveland OH 44110 USA
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 詹姆士·馬德 Marder, James M.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

313592

(由本局填寫)

承辦人代碼：...

大類：

I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

· ☐有 ☐無主張優先權

美國

1994 年 1 月 21 日 08/184,867

☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱)
面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明背景資料本發明相關領域

本發明是有關於鈹與鎂的合金。本發明尤其特別和製備含鈹之鎂合金，以及將彼形成有用之結構產品的方法有關。

先前技藝的扼要敘述

目前尙未有已知之實際或有用的鈹的鎂的結構合金。技藝上可用的資訊報告了 $MgBe_{13}$ — 一種易脆的化合物，無法以任何已知的實際方式來使用 — 的製造法 (Stonehouse, 雜質相位分布 (Distribution of Impurity Phase), Beryllium Science & Tech., 1979, 第1卷, 第182 - 185頁)。市面購得的鈹通常含有低於1000重量ppm的鎂，以便可在正常精製方法中被用作使 BeF_2 還原的殘餘物成份，但甚至該微量的鎂也會以金屬間化合物 — $MgBe_{13}$ — 存在 (Walsh, 金屬鈹的製造 (Production of Metallic Beryllium), Beryllium Science & Tech., 1979, 第2卷, 第8頁)。

早期由位在拉斯阿拉摩斯科學實驗室 (Los Alamos Scientific Laboratory) 中的 F.H. Ellinger 小組所主導的研究顯示，以熔融的鎂來使 BeF_2 還原會生成金屬間化合物 $MgBe_{13}$ ，同時以鎂來稀釋鋁 - 鈹預合金 (pre-alloy) 會使得整個物質將實質上其中有 34.4% 鈹的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

MgBe₁₃樹枝狀結構 (dendrite) 的形式 (Elliott, MgBe₁₃的製備及鑑定 (Preparation and Identification of MgBe₁₃), 冶金學及陶瓷學 (Metallurgy and Ceramics), 第13版, 1958, 第1-10頁)。經英國人確認是金屬間MgBe₁₃—它是由被熔融鎂滲入的多孔鉍粉末製成—的缺點是其易脆性 (Jones, 利用粉末冶金方法來製備鉍—鎂合金 (Preparation of Beryllium-Magnesium Alloys by Powder Metallurgical Methods), 英國原子能機構 (United Kingdom Atomic Energy Authority) 備忘錄, 1961, AERE M828)。Jones觀察到這類合金所含圍繞在鉍晶粒周圍之MgBe₁₃網狀結構是造成易脆性和高硬度的主因。

已知在富含鎂之母體 (master) 合金的處理中可使用鉍來作保護性氧化物。該鉍是在輸送和分送到下游處理廠商的過程當中, 被用來防止鎂發生氧化作用。舉例來說, 位在俄亥俄州 (Ohio), 艾莫耳 (Elmore) 的 Brush Wellman股份有限公司生產並分送其中有用到5%或更少之鉍的富含鎂壓球 (pellet)。這類壓球是利用對粉末狀鎂合金連同粉末狀鉍進行熱軋壓來製成。在下游處理廠商的鎂成品中, 殘餘的鉍含量低於0.01%。

傳統的半固體處理或金屬觸變成形方法是一種利用在冷卻當中, 藉著對經加熱過之液化金屬作連續且劇烈的攪拌而得到之低表觀黏度的製造方法 (Brown, 經由半固體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

評

五、發明說明(3)

處理方法是最終形狀成形 (Net-Shape Forming Via Semi-Solid Processing) , Advanced Materials & Processes , 1993年1月, 第327-338頁) 。

存在有好些術語是用來敘述金屬之半固體加工以形成有用的製造物件, 這些術語包括流變鑄造 (rheo-casting) , 泥漿鑄造 (slurry-casting) , 觸變鍛造 (thixo-forging) 和半固體鍛造。各個這些術語均質半固體處理過程中的各個步驟或是所用設備種類的變化有關。

一般來講, 半固體處理方法—首先開始是使一種或以上的金屬加熱至超過其液相溫度來形成熔融的金屬或合金。技藝上已知有好幾種方法可用來在緩慢冷卻當中將剪切力加入液體金屬當中, 以便可在原處 (in situ) 形成分佈在熔融態中的等軸 (equiaxed) 粒子。在這些條件下, 可認定金屬是在“觸變”或半固體的泥漿狀態。觸變泥漿的特性是非樹枝狀微細結構, 並且可在大量生產設備中相當輕易地被處理, 故在增加鑄造材料產率的同時, 還允許有製程的自動化以及有精確的控制 (Kenny, 半固體金屬鑄造及鍛造 (Semisolid Metal Casting and Forging) , 金屬工具書, 第9版, 1988, 第15卷, 第327-338頁) 。

在Flemings所擁有的專利號碼3, 902, 544中有敘述到半固體泥漿的非樹枝狀微細結構。該專利中所說明的方法是技藝的典型, 它著重在緩慢冷卻當中有劇烈的對流以達到等軸的粒子分佈, 而可產生非樹枝狀微細結構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(4)

(Flemings, 金屬合金在半固體狀態的行爲 (Behavior of Metal Alloys in the Semisolid State) , Metallurgical Transactions, 1991, 第22A卷, 第957-981頁)。

在本發明之前已發表的研究報告都著重在使用高溫剪切來找尋對使樹枝狀生長結構變形和破裂有關之作用力大小的了解。吾人發現半固體合金會呈現出上升至數百, 甚至數千泊西 (poise) 的黏度, 而這完全端視剪切速率而定 (Kenny, 半固體金屬鑄造及鍛造 (Semosolid Metal Casting and Forging) , 金屬工具書, 第9版, 1988, 第15卷, 第327頁), 並且在連續冷卻當中, 有量測到的半固體泥漿黏度對外加剪切速率有很強的函數關係—量測到的黏度會隨著剪切速率增加而減少 (Flemings, 金屬合金在半固體狀態的行爲, ASM News, 1991年9月, 第4-5頁)。

於是, 後續的商業發展把重點放在當液體金屬於模子當中形成之前或在大體上同時之下, 發展出不同的方式以便攪動液體金屬, 而可在半固體泥漿內達到約略為球形或微細顆粒的微細結構。已發展出兩種成形方法的一般解決方案—(1) 觸變—鑄造, 其中泥漿是在分開的混合器中製造並輸送至模子中; 以及(2) 半固體鍛造, 其中胚錠是在配備有混合器的模子中被鑄造, 而可直接在模子中創造出球狀微細結構。

舉例來說, Winter所擁有的專利號碼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

4, 229, 210 說明一種在使金屬冷卻的同時，使用分離的混合器來以電動力引發渦流動作，而在 Winter 所擁有的專利號碼 4, 434, 847 和 4, 457, 355 則說明一種配備有磁—水動力攪拌器的模子。

業已發展出幾種攪動或攪拌的方法，以便在使金屬冷卻當中將剪切力加入以形成半固體泥漿。比如，Young 所有的專利號碼 4, 482, 012, Dantzig 所有的專利號碼 4, 607, 682 和 Ashok 所有的專利號碼 4, 642, 146，所有這些專利都說明用於電磁攪動的裝置，以便在液體金屬內產生必須的剪切力。為產生所需求的剪切速率而使用的機械攪拌可參見 Kenny 所有的專利號碼 4, 771, 818, Gabathuler 所有的專利號碼 5, 186, 236 和 Collot 所有的專利號碼 4, 510, 987。

應用目前已知的半固體處理技術至含鉍之鎂合金上是不切實際的，因為鉍的熔點超過 1280℃。在這樣的溫度和在標準大氣壓條件下，鎂會在其 1100℃ 的沸點時蒸發 (Elliott, Mg Be 13 的製備和鑑定，冶金學和陶瓷學，第 13 版，第 1-10 頁)。目前已知的觸變成形方法則需要在超過 1200℃ 下使鉍進行起始高溫液化作用，這將導致鎂的沸騰。事實上，這是目前在精煉當中用來將鎂雜質由鉍中除去的商業上可用方法 (Stonehouse, 雜質相的分佈 (Distribution of Impurity Phases), Beryllium Science & Tech., 1979, 第 1 卷，第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

詠

五、發明說明(6)

1 8 4 頁)。

本說明在描述上述問題解決方案以生成含鈹的鎂合金，另外還介紹新穎之改良的金屬合金之半固體處理方法。

本發明的目標

因此，本發明的一個目標是要提供鈹加入量在 1 至 9 9 重量% 之間之實際上以鎂為主的合金。

本發明的另一個目標是要提供一種實用之含鈹的鎂合金，其彈性模數要比鎂的值大上 1 0 0 至 4 0 0 %。

本發明還有另外一個目標是要提供一種供半固體處理用的方法，它不需要加熱至某些金屬—比如鈹—所需之極度高的液相溫度。

本發明的另外一個目標是要提供一種供半固體處理用的方法，它不需要引入剪切力。

本發明的另一個目標是要提供一種供有用到 1 至 9 9 重量% 之粉末鈹的鎂合金用的半固體方法，它可排除對完全液體金屬處理方法的需求。

本發明的另一個目標是提供一種方法，如此可形成含有相當量鈹之精確，最終形狀的鎂元件。

本發明的另外目標是要提供一種兼具鎂的低密度，和鈹的高彈性模數的合金。

另一個目標是要提供一種製備含有 1 至 9 9 重量% 鈹之以鎂為主合金的精確零件的技術，如此可避免形成有毒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

記

五、發明說明 (7)

的鎂－鉍金屬間化合物。

對其他技藝熟練人士而言，在經閱下列說明後，本發明的其他目標將變得很清楚。

本發明概要

本發明包括可提供含鉍之鎂的實用母體合金的方法，以及用以製造含有顯著量鉍之最終形狀鎂－鉍元件的裝置。 “最終形狀” 這個詞，在此是用來說明一個非常接近其最終形式的元件，即一個在使用之前只需非常少之機械處理的精確鑄造物。

參見圖 1，在此提供最新被接受的鎂－鉍合金相圖 (Nayeb-Hashemi, 鉍－鎂系統 (The Beryllium-Magnesium System)，合金相圖專集 (Alloy Phase Diagram Monograph)，A S M 國際，1987，第 116 頁)。和其他合金系統的相圖相比，Mg－Be 相圖非常不完整，反映出目前的技藝對於 Mg－Be 系統的知識及經驗有限 (Brophy, 擴散偶合與相圖 (Diffusion Couples and the Phase Diagram)，結構熱力學 (Thermodynamics of Structure，1987，第 91－95 頁)。然而，在圖 1 說明之相圖中有一個很清楚的特點，即預測有中間態化合物 $MgBe_{13}$ 的形成。

本說明描述了一種新穎之將固體鉍粒子分佈在液體或粉末鎂中以製備鎂之含鉍合金的用途。令人訝異的是，這可避免形成有毒金屬間化合物－ $MgBe_{13}$ ，並允許對這

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

類新穎鎂的含鉍合金進行半固體處理。

本發明申請專利範圍所請之合金具有接近其他已知鎂合金的密度，以及接近鉍的彈性模數，該模數會隨著鉍含量的增加而上升。該模數會與含有六百六十萬 P S I 的鎂量與四千四百萬 P S I 鉍量的線性組合值接近。這與“混合物規則”的概念相符，吾人發現這個概念在對具有類似結構之鋁—鉍合金的性質時也是有效的。

本發明之合金無法以傳統的鑄錠 (ingot) 冶金法或已知的霧化技術來製造，而本說明方法是依賴將固體粒子形式的鉍與液體或固體形式的鎂結合起來。本說明所描述並且獨家申請專利的，是加入固體鉍粒子，並使適當地分配在液體或粉末鎂中以製備所需求的材料混合物，而不會有金屬間化合物形成。下表總結了本發明各種含鉍之鎂合金的性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (9)

表 1

A Z - 9 1 D / B e 合金性質比較表

Be(Wt%)	密度(lb/in ³)	模數(MSI)	E/Rho(in × 10 ⁶)	CTE(in/in°F × 10 ⁶)
0	0.065	6.5	99.6	14.5
5	0.065	8.3	127.6	14.1
10	0.065	10.2	155.6	13.7
15	0.065	12	183.6	13.3
20	0.066	13.9	211.6	12.9
25	0.066	15.7	239.6	12.5
30	0.066	17.6	267.6	12.1
35	0.066	19.4	295.6	11.7
40	0.066	21.3	323.6	11.3
45	0.066	23.2	351.6	10.9
50	0.066	25	379.6	10.5
62	0.066	29.6	446.8	9.5
70	0.066	32.6	491.6	8.9
80	0.066	36.4	547.6	8.5
90	0.067	40.2	603.6	7.2
100	0.067	44	659.7	6.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(10)

由於起始材料是兩種粉末的混合物，並且在製程當中沒有明顯的傾向說這兩種粉末會發生分離，如此將可製成含有1%至99%鉍，其餘為鎂的合金組成物。市場上最強烈需求的其中一點是具有較高彈性模數且密度不會增加之以鎂為主的合金。

如表 I 所指出的，可達到由一個範圍在一端全部都是鎂合金，至另一端全部都是鉍者在物性上的連續變化。舉例來說，在與鎂合金基質比較下，相同密度時，一個5%的鉍增加量可使模數多增加28%。於是在依循本說明方法下，將最少5%的鉍量加入以鎂為主的合金中，將可使模數至少高出25%。

在本發明的較佳體系中，使球狀鉍粉末一較宜經由霧化方法來從液體鉍中製得一與粉末，削片(chip)或其他粗糙切割形式的鎂混合在一起。球狀鉍粉末是經由鈍氣霧化來製成——一種技藝熟練人士所熟知的技術。經霧化的鉍較宜使用在本說明半固體處理方法中，因為粒子是球狀時將可改進塑形時的流動性，以及對所用設備表面還可提供較少的沖蝕作用。

其他製備鉍粉末的方法可參見在Stonehouse, 雜質相的分布, Beryllium science & Tech., 1979, 第1卷, 第182-184頁, 中的說明, 該文獻在此納入本文參文資料。經研磨過的鉍也可連同球狀鉍粉末或是用作其替代品來應用。可應用在本發明操作上之使鉍粉碎的這些和其他標準方法可由像在Marder, P/M輕重量金屬 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

求

五、發明說明 (11)

P/M Lightweight Metals) , 金屬工具書 , 第 9 版 ,
 1 9 8 4 , 第 7 卷 , 第 7 5 5 - 7 6 3 頁 ; Stonehouse 及
 Marder , 鈹 , A S M 國際金屬工具書 , 第 1 0 版 ,
 1 9 9 0 , 第 2 卷 , 第 6 8 3 - 6 8 7 頁 ; 和 Ferrera ,
搖擺平面之鈹粉末的製造 (Rocky Flats Beryllium
 Powder Production) , 英國原子能機構備忘錄 ,
 1 9 8 4 , 第 2 卷 , J O W O G 2 2 / M 2 0 , 所有這些
 文獻在此納入參考資料。在所有情形中 , 本研究和上述出
 版物中所用的鈹起始材料是由位在俄亥俄州 , 艾莫耳 ,
 Brush Wellman 有限公司提供。

商業純度的鎂和鎂合金粉末可由像位在紐澤西州 (New Jersey) , 萊克赫斯特 (Likehurst) , Reade 製造有
 限公司的這家供應廠商獲得 , 該廠商供應含有 9 % 鋁和 1
 % 鋅之以鎂為主的合金 - 技藝上稱作 A Z - 9 1 D 。包括
 市售純質鎂之其他已知的鎂產品也同樣適用在本處理方
 法中 , 比如來自密西根州 (Michigan) , 密德蘭 (Midland) 的道氏化學品公司 (Dow Chemical Co.) 生產
 者。

在較佳體系中 , 只使含有球狀鈹粉末和削片形式鎂的
 固體混合物加熱至以鎂為主之成份發生融熔的溫度 (通常
 超過 6 5 0 ° C) , 這導致鈹粉末粒子懸浮在鎂融熔液中。
 於是在未升溫到極限之前即可獲得 M g - B e 的半固體泥
 漿 , 並且在未導入外部剪切力至融熔液體中即可得到非樹
 枝狀微細結構。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

圖 2 是一張顯示依循本方法在超過 650 °C 下對鎂合金粉末和等軸鉋粉末進行真空熱壓製所得之鎂—鉋合金的無化合物結構中，所需求的非樹枝狀結構鉋部位的顯微鏡照相圖。圖 2 顯示的結構可用來指引工程應用—比如在適當位置固化以製造成份零件，或者可進行傳統的金屬處理方法—比如後續的滾軋，鍛造或擠壓。

圖 2 顯示的結構也可用作半固體處理過程的前質以製造最終形狀的零件。圖 3 顯示其微細結構如圖 2 所示的鎂—鉋合金，在經半固體處理後得到所需求結構的顯微鏡照相圖。該方法在固化前與任何剪切處理過程—比如攪拌，無關。圖 2 及圖 3 中的結構均顯示沒有不需要之金屬間化合物存在。其結構類似那些在圖 3 所畫出者的觸變混合物，可使用適當經修改的擠壓或模子鑄造設備來進行注射或模塑成型。通常這類方法是在類似於塑料於注射成型法中所用的那些裝置中進行。

傳統的半固體處理過程可細分成兩大部份，(1) 原料製備步驟以發展適當的起始微細結構，以及 (2) 半固體塑形步驟。與已知方法不同的是，本說明方法不需要傳統的原料製備步驟，因為在以只加熱至超過其中一種成份的固相溫度下的兩種粉末成份作起始物時，即可立刻且自動地得到適當的結構。

鉋在鎂中，或鎂在鉋中只有很小或零的最終溶解度。因此，經由本發明獨特之半固體方法來觸變形成的材料，其處理溫度會等於或比富含鎂之成份的液相溫度 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (13)

650 °C) 低。於是可使用由較不複雜且相當不昂貴之工程材料 — 它不需要能承受融熔鋁時所需的極度高溫度 — 製成的設備。

所選用的處理溫度是由泥漿中固體材料所需求的體積餉份決定。泥漿中固體呈現的最終量是由所入的固體鋁量再加上局部熔融鎂成份的固體部份 (如果有的話) 構成。

本發明所用的低溫也限制了鎂及鋁的金屬間化合物的形成。如果將像鋁的元素加至鎂中還可再進一步使處理溫度降低，則任何含鋁之鎂殘留物的可能反應性會很自然地排除掉。這些新穎的觀念允許在鎂產品的典型低溫下對鎂 — 鋁合金進行最終塑形半固體處理。

半固體塑形的兩個一般已知方法是 (1) 觸變鍛造 (半固體鍛造)，其中合金工作片是藉著在密合模子中被擠壓，或是以活塞來使流動進入永久模槽中來塑形；(2) 觸變鍛造 (半固體成型)，其中半固體金屬是以旋轉螺絲錐 (auger) 供料轉動 (stroke) 來輸送至永久模槽中。這兩種方法均適用在本發明，如底下實施例所示範的。

附圖扼要說明

圖 1 是目前的鎂 — 鋁相圖。

圖 2 顯示經由本方法得到之鎂 — 鋁合金，其鋁部位的非樹枝狀細微結構的顯微鏡照相圖。

圖 3 顯示其結構如圖 2 所示的鎂 — 鋁合金在經半固體處理後，其鋁部位的非樹枝狀微細結構的顯微鏡照相圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (14)

本發明詳細說明

底下進行實施例 1 - 7 要點描述的試驗來製造含有外加固體鉍粉之鎂合金的最終形狀鑄造。這類鎂 - 鉍合金是由半固體狀態使用 (1) 觸變成型 T M (thixomolding) 方法 ; (2) 在原處冷凍 ; 和 (3) 密合模子中鍛造來製成。這些實施例很清楚地示範在外加剪切力下 , 含有外加固體鉍之以鎂為主的合金的觸變成形是切實可行的。

在試驗開始之前已將所有的環境衛生和安全設備 - 包括輔助性 H E P A V A C 通風 - 都安裝好。在試驗當中和最終清潔操作中有定期進行空氣粒子計數。在試驗當中 , 所有參與者都穿戴上合適的空氣過濾面罩和衣服 (另外的安全細節可由位在俄亥俄州 , 克利夫蘭的 Brush Wellman 有限公司獲得) 。

觸變成型是由位在密西根州 , 安娜堡 (Ann Arbor) 的 Thixomat 企業依據轉讓給位在密西根州 , 密德蘭的道化學藥品公司的美國專利號碼 4 , 6 9 4 , 8 8 1 , 4 , 6 7 4 , 8 8 2 和 5 , 0 4 0 , 5 8 9 發展出來的半固體成型方法。這些專利說明用於注射成型金屬合金的方法及裝置 , 並在此納入參考資料。如在背景資料部份所陳述的 , 目前的技藝 - 包括這三個專利的教誨 , 都需要將剪切力加入大體上已液化的金屬中來製備必須的非樹枝狀微細結構。與觸變成型方法相關的裝置被加以修改以適用在實施例 1 - 5 的試驗 , 但觸變成型方法中 , 將剪切力加入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

液體金屬中以產生非樹枝狀微細結構的部份則未加以應用。

實施例 1

所用基質材料是標記為 A Z - 9 1 D 之富含鎂的組成物，而所加入的鉍粒為 S - 2 0 0 F 粉末。鎂原料為由位在德州 (Texas) ， 富利埠 (Freeport) 的道鎂 (Dow Magnesium) 提供之削片形式的 Thixomag AZ-91D。下表列出 A Z - 9 1 D 的組成物。

表 I IA Z - 9 1 D 標稱組成物

元素	重量百分比
鋁	8.5-9.5
鉍	0.0004-0.001
鋅	0.5-0.9
銅	0.00-0.01
鎳	0.00-0.001
矽	0.00-0.02
錳	0.17-0.32
鉍	0.000-0.004
其他所有元素	最多0.01
鎂	剩餘值

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (16)

鉍是以 60 % 鉍經真空熱壓製製成的削片來加入。真空熱壓製金屬片是由 - 200 網眼的 AZ - 91 D 粉末 - 由位在紐澤西州，萊克赫斯特的 Reade 製造有限公司提供，和 S - 200 F 撞擊研磨鉍粉末 - 可由位在俄亥俄州，艾摩耳的 Brush Wellman 股份有限公司購得，來製成。

使粉末在 10 立方呎容量雙圓錐 (double cone) 混合器中混合 10 分鐘。真空熱壓製是在 1050 °F (566 °C) 時進行 4 - 6 小時以得到 86 % 的理論密度值。在壓製金屬板上鑄皮 (skin) 以除去任何來自壓製金屬板模子的碳污染物，並經機械處理形成削片。以 Thixomag

AZ - 91 D 來稀釋來自 62 % 鉍壓製板的削片以製備含有較低鉍量的合金。這些合金由位在威斯康辛 (Wisconsin)，瑞辛 (Racine) 的 Thixomat 企業進行滾壓混合。

實施例 2：起始試驗

首先是在未加入鉍之前先以 AZ - 91 D 來使製程穩定下來。沿著桶子和螺絲錐的溫度是 AZ - 91 D 所用的典型溫度，其中噴槍的溫度約為 1070 °F (577 °C)。當該製程已達穩定狀態時，以材料輸入斗來加入負載有鉍的削片。第一次的加入包括將大約 44 磅 (lbs) 未經稀釋的 60 % 鉍原料加至含有大約 15 lbs 的 Thixomag 給料斗中，這會導致原料過多以致很快就妨礙到系統的運作。使溫度上升至超過 AZ - 91 D 的液相溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (17)

並不能使螺絲自由動作。

在經拆卸後，吾人發現供料螺絲和非回轉閥的凹槽 (flute) 幾乎都為純質鉍粉所充填 (plug)。金屬相分析透露在機械停擺前，鑄模中會有顯著部份的鉍是結塊的形式——這是在高壓和過多鉍粉負載量下粒子結合在一起所致。將替換用的螺絲安裝上去，使機械重新排列並繼續試驗。

實施例 3：第二次試驗

如同第一次試驗，在將鉍加至系統前先以 A Z - 9 1 D 供料來使製程穩定下來。所有各個帶的溫度均保持在於 A Z - 9 1 D 的液相溫度 - 1 1 7 0 °F (5 9 7 °C)。在只進行 3 0 次 Thixomag 的完全注射後，將供料器關掉，並使機器運轉以清潔系統。當桶子空掉後，將 2 5 . 5 l b s 的 3 0 % 鉍和 9 . 5 l b s 的純 Thixomag Thixomag 加至供料斗中——其中含有估計為 1 6 磅的 Thixomag。這將產生完全稀釋之 1 5 重量 % 的鉍含量。重新啟動供料器，並在 1 0 次的供料後進行完整的鑄造。在經一天運轉後，關掉輔助設備維持所需的系統，將可進行超過 2 0 次的完整鑄造。

實施例 4：第三次試驗

進行正常的運轉，在給料斗中有殘餘的 1 5 重量 % 鉍原料。在經 3 0 次完整注射後，將 2 5 磅的 3 0 重量 % 原料加至給料斗中來產生估計為 2 2 - 2 8 重量 % 的鉍產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (18)

一端視給料斗混合系統的效率而定。在第 58 次的注射後，將另外的 19.5 磅 (lbs) 30 重量 % 的原料加至給料斗中。經 5 次注射後，開始會有螺絲壓力建立。在經數次完整的鑄造後，吾人注意到要將削片供料進來和將鑄造物供料進來都會有困難。使用 1130 °F (610 °C) 的噴槍溫度，但如同第一次試驗，原料會將噴槍堵塞住。運轉中止，對合金的後續分析發現有約 12.5 % 的鉍。

成功達到 12.5 % 鉍含量是很顯著的成就。它證明了該方法是切實可行的，並提供進一步改善的方向。該合金量在機械應用上的效能優點可由表 I (概要部份) 的數據來了解。在 12.5 % 的鉍量時，彈性模數大約為 13.5 百萬 psi，這代表對鎂有大約 70 % 改良，同時還保有堪比擬的密度和熱膨脹係數。

實施例 5：薄截面鑄造

使用和實施例 4 相同的模子來提供薄截面凹槽以測試本半固體合金在填滿和製造低寬度零件的能力。吾人發現在和實施例 4 相同的條件下，可成功製造出薄到只有 0.019 英吋的樣品。成品零件的金相指出有和實施例 4 之相對較厚鑄造物大約相同的組成，即在鎂合金基質上鉍相有均一的分佈，這表示精確元件的製造是在本方法的能力可及範圍內。

實施例 6：由半固體狀態來在原處冷凍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明 (19)

圖 2 顯示非樹枝狀微細結構，其中在對鎂合金粉末和等軸鉍粉進行真空熱壓製後有適當固化的鎂－鉍合金會很明顯地沒有 $MgBe_{13}$ 金屬間化合物。非樹枝狀微細結構可在未加入剪切力下達到，因為第二相（鉍）會在整個製程當中保持是固體。

圖 2 描述的結構是以含有 40 重量%經霧化的鉍（—200 網眼）和 60 重量%鎂合金的粉末摻合物製成，AZ—91D（—325 網眼）在真空下被加熱至 $1100^{\circ}F$ （ $593^{\circ}C$ ），如此只有鎂合金融熔，並施加壓力來使半固體泥漿變緊密。該合金用作如底下實施例 7 概要列出之半固體處理過程的前質。

實施例 7：密合模子鍛造

圖 3 顯示即令在半固體鍛造後，無 $MgBe_{13}$ 金屬間化合物的非樹枝狀微細結構會如實施例 6 製成之鎂－鉍合金一樣保留下來。和實施例 6 的方法一樣，這裡的半固體鍛造不需要加入外部的剪切力。

對由實施例 6 製成的前質進行機械處理來形成固體 $Mg-B$ 胚錠。然後在使用氬氣來作抗氧化的保護性氣體的烘箱中，使胚錠加熱至 $1050^{\circ}F$ （ $566^{\circ}C$ ）。使用鉗子將經預加熱的胚錠轉移至模子中，然後注射進密合凹槽中，並在此固化。圖 3 說明經注射／鍛造方法後得到之微細結構。經另外處理後的結果是，鉍相的大小和形狀並未改變，這是由於在整個整製當中鉍均保持為固體以致

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

像

五、發明說明 (20)

實施例 8：鎂合金的處理

該實施例顯示使用標準粉末冶金技術，以及然後使用標準處理過程來製造由鎂或具有鉍之鎂—鉍合金構成的成份零件。首先，使鎂粉與 40 重量%的經撞擊研磨過的鉍粉混合。然後將該粉末放置進直徑約為 6.5 吋的聚氯丁烯或其他可彎曲的圓筒狀容器中，並在 40 k s i 的壓力下進行冷均衡壓製，以便得到具有約 20% 孔率的壓製品。然後將可彎曲的容器移走，並將鎂及鉍的壓製品擺放在銅圓錐罐中來進行擠壓。

以適當的接頭來將真空幫浦接到罐上，然後將粉末及罐中的空氣和其他氣體抽走，接著將抽過真空的罐子密封起來。在 300—600 °F 的溫度範圍內，經由模子將之擠壓到 1.5 吋的最終擠壓直徑，以便將經混合及冷均衡壓製粉末完成壓密成固體棒狀物，並可隨時供機械處理來形成成品元件。參見表 I I I，完全緊密條狀物原料的性質是彈性模數為 21.2 百萬 p s i，密度為 0.0646 l b s / i n ³。

另一種選擇則是，在 300—600 °F 的溫度範圍內經由模子來擠壓成 1.5 吋的最終擠壓直徑後，切割條狀物來提供 2 至 3 吋的長度。使這些較小的條狀物加熱至 1120 °F 的溫度，並進行半固體鍛造來形成最終形狀零件。完全緊密鍛狀物的性質會導致彈性模數為 21.2 百萬 p s i，密度為 0.0646 l b s / i n ³。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

表 I I I

M g / B e 合金性質對照表

<u>Be(Wt%)</u>	<u>密度(lb/in³)</u>	<u>模數(MSI)</u>	<u>E/Rho(in×10⁶)</u>	<u>CTE(in/in°F×10⁶)</u>
0	0.063	6.4	102	14
5	0.063	8.2	129.9	13.6
10	0.063	10	157.8	13.3
15	0.063	11.8	185.7	12.9
20	0.063	13.6	213.5	12.6
25	0.064	15.4	241.4	12.2
30	0.064	17.2	269.3	11.8
35	0.064	19	297.2	11.4
40	0.064	20.9	325.1	11.1
45	0.064	22.8	353	10.7
50	0.065	24.6	380.8	10.3
62	0.065	29.2	447.7	9.4
70	0.065	32.2	492.4	8.8
80	0.066	36.1	548.1	8
90	0.066	40	603.9	7.2
100	0.067	44	659.7	6.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (22)

實施例 9 : 鎂合金的半固體處理

該實施例總結如何對混合粉末使用經修改過的半固體處理過程，接著進行熱均衡壓製以得到完全緊密，接著以傳統鍛造法塑形以製備成份元件。

使鎂粉與 40 重量 % 的鋁粉混合，並裝進真空熱壓製模子中。然後在 1120 °F 的溫度和 1000 p s i 的壓力下進行真空熱壓製以達到 95 % 的理論密度值 (5 % 為孔率) 。

然後將胚錠擺進熱均衡碾壓機中，並在溫度為 850 °F 時以 15 k s i 來壓製以達到完全緊密。然後使所得零件在其完全是固體的溫度 - 比如 850 °F，進行鍛造，並經機械處理成其性質類似於表 I I I 所列出者及實施例 8 所陳述的最終元件。

另一種選擇則是，可對混合粉末使用經修改過的半固體處理過程，接著進行熱均衡壓製以得到完全緊密，然後以半固體鍛造法來塑形以製備零件。在 1120 °F 和 1000 p s i 的壓力下進行真空熱壓製後，可達到 95 % 的理論密度值 (5 % 孔率)，然後在 1050 °F 使胚錠以半固體狀態進行鍛造至接近最終形狀，其性質類似於表 I I I 所列出者。

只要修改本發明之使鎂或鎂合金與鋁粉混合方法即可隨時以傳統處理過程來製造出有用的成份元件。因此，混合粉末在經標準粉末冶金技術 - 比如真空熱壓製 (V H P)，熱均衡壓製 (H I P) 或擠壓，來壓密後可提供所需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

求組成的有用材料以供製成元件。

依循本發明方法來製造鎂元件或鎂合金／鋁零件時，半固體狀態處理過程並非不可或缺。如果傳統的半固體製程可經修改來使用，則鎂或鎂合金與鋁的混合粉末必須只能在低於處理當中有金屬間化合物形成的溫度來處理。該溫度比鎂和大部份鎂合金的熔點要高。

接著要製備合金，經壓密的材料以如下方式處理：

(i) 直接由粉末經傳統混合及壓密製成之胚錠的成品零件進行機械處理；

(i i) 對由粉末經傳統混合及壓密製成之胚錠零件進行傳統（完全固體）的鍛造；

(i i i) 對由粉末經傳統混合及壓密製成之胚錠零件進行傳統（完全固體的）擠壓；或者

(i v) 對由粉末經傳統混合及壓密製成之胚錠零件進行傳統（完全固體的）碾壓。

經真空熱壓製，熱均衡壓製或其他粉末壓密方法製成之含鋁的鎂合金的預形式，可以如底下（ a ）至（ d ）所指出的後續傳統金屬製造方法，或是後續半固體處理操作一如底下的（ e ）至（ g ），來作進一步處理：

(a) 對直接由粉末經傳統混合及壓密製成之胚錠的成品零件進行機械處理；

(b) 對由半固體處理過程製成之胚錠零件進行傳統（完全固體）的鍛造；

(c) 對由半固體處理過程製成之胚錠零件進行傳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

象

五、發明說明 (24)

統 (完全固體) 的擠壓 ;

(d) 對由半固體處理過程製成之胚錠零件進行傳統 (完全固體) 的碾壓 ;

(e) 觸變鍛造 (半固體鍛造 , 充填方法) ;

(f) 觸變成型 , 觸變鑄造 (半固體成型 , 螺絲錐方法) ; 以及

(g) 觸變 (半固體) 擠壓。

在依據對本說明文字的審閱後 , 可對本發明作各種修改和變化。這些變化和添加情形都是要符合如以下申請專利範圍所定義之本發明的範圍和精神。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

含鉍之鎂合金及彼之半固體製備方法

本發明係揭示一種含有 1 至 99 重量%鉍之實際上以鎂為主的合金，以及一種對含鉍之鎂合金進行半固體處理過程的改良方法。本發明之方法利用霧化或研磨的鉍顆粒混合固體，顆粒狀或液相的鎂，而不用攪拌融熔合金，也不需要剪切力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

BERYLLIUM-CONTAINING ALLOYS OF MAGNESIUM
AND SEMI-SOLID PROCESSING OF SUCH ALLOYS

Disclosed is a practical magnesium based alloy containing 1 to 99 weight % beryllium and an improved method of semi-solid processing of magnesium alloys containing beryllium. The present method avoids agitation of molten alloys and the need for introducing shear forces by utilizing atomized or ground particles of beryllium mixed with solid, particulate or liquidus magnesium.

訂

線

六、申請專利範圍

附件 2(A):

第 83111235 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 7 月修正

1. 一種含鈹之鎂合金，其包含 1 至 99 重量 % 的鈹和其餘為鎂成份，該合金不含金屬間 $MgBe_{13}$ 化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項的合金，其中該鈹是分佈在該鎂成份中的等軸固體鈹。
3. 如申請專利範圍第 2 項的合金，其包含 5 至 80 重量 % 的鈹。
4. 如申請專利範圍第 1 項的合金，其包含 5 至 80 重量 % 之分佈在實質上為純質鎂中的等軸固體鈹。
5. 如申請專利範圍第 1 項的合金，其包含 5 至 80 重量 % 之分佈在富含鎂之組成物中的等軸固體鈹。
6. 如申請專利範圍第 1 項的合金，其中該合金的鈹部位具有非樹枝狀微細結構。
7. 如申請專利範圍第 1 項的合金，其中該合金適合以經修改的半固體方法來作進一步的處理。
8. 如申請專利範圍第 7 項的合金，其中該經修改的半固體方法是選自密合模子鍛造法，半固體鍛造法和半固體成型法。
9. 如申請專利範圍第 2 項的合金，其中該等軸鈹是選自經機械研磨過的鈹粉末，和經霧化處理的球形鈹粉末。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1 0 . 如申請專利範圍第 3 項的合金，其中該合金的彈性模數至少比鎂的值要高出 2 5 % 。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 項的合金，其是用於製備具有下列性質之製造物件：

(a) 熱膨脹係數在 6.5 和 $14.4 \text{ in/in/}^\circ\text{F} \times 10^{-6}$ 之間；

(b) 彈性模數在 43.9 和 6.8 M S I 之間；以及

(c) 密度在 0.067 和 0.063 lbs/in^3 之間。

1 2 . 一種產製如申請專利範圍第 1 項之含鉍之鎂合金的方法，其包含以下步驟：

(a) 提供粉末形式的鎂成份和粉末形式的鉍成份；

(b) 使該鎂及鉍成份混合在一起；以及

(c) 在大約比鎂的固相溫度高的溫度下來使該鎂成份熔融。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中該鉍成份是分佈在該鎂成份中的等軸固體鉍。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項的方法，其中該等軸固體鉍是選自經機械研磨過的鉍粉末，和經霧化處理過的球形鉍粉末。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中該鎂成份是實質上純質的鎂。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中該鎂成

六、申請專利範圍

份是富含鎂的組成物。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中該熔融步驟是選自真空熱壓製法，熱均衡壓製法和擠壓法的製程。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 2 項的方法，其另外包含選自密合模子鍛造法，半固體鍛造法和半固體成型法的步驟。

1 9 . 一種製造如申請專利範圍第 1 項之含鈹之鎂合金的方法，其包含以下步驟：

(a) 提供粉末形式的鎂成份和粉末形式的鈹成份；

(b) 使該鎂及鈹成份混合在一起；以及

(c) 在大約比鎂的固相溫度高的溫度下來使該鎂成份熔融，以產製在液體鎂中有固體鈹分佈其間的半固體泥漿；以及

(d) 在原處對來自步驟 (c) 的半固體泥漿進行鑄造。

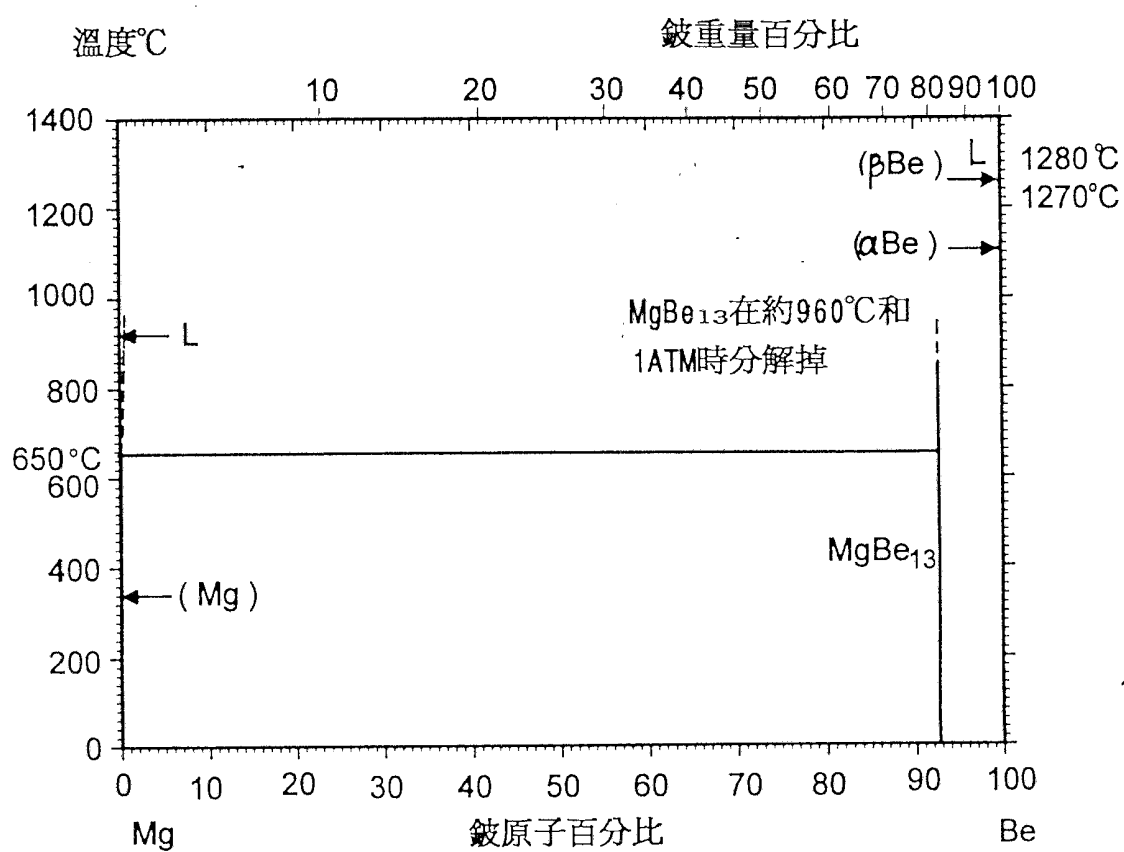
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

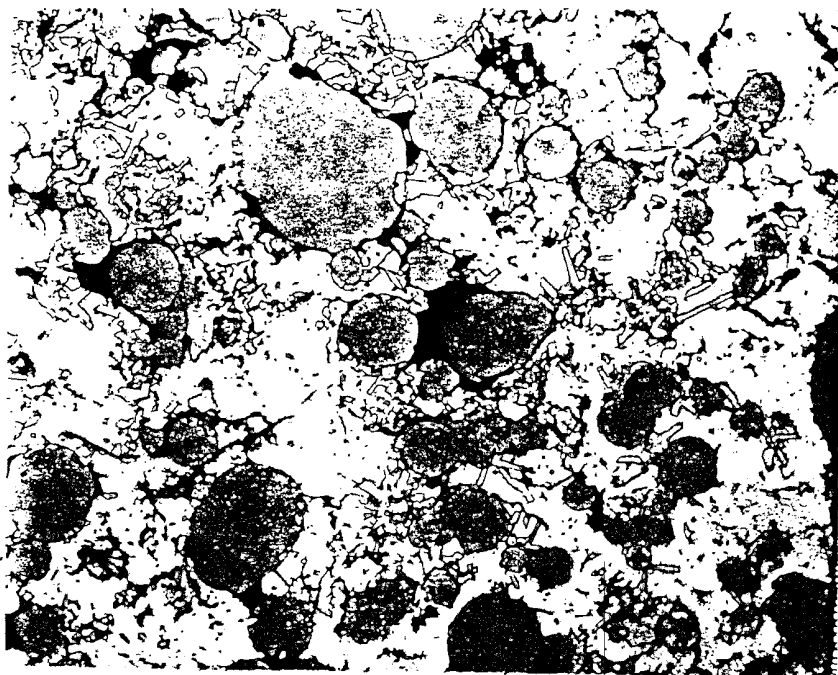
錄

經評估Mg-Be相圖

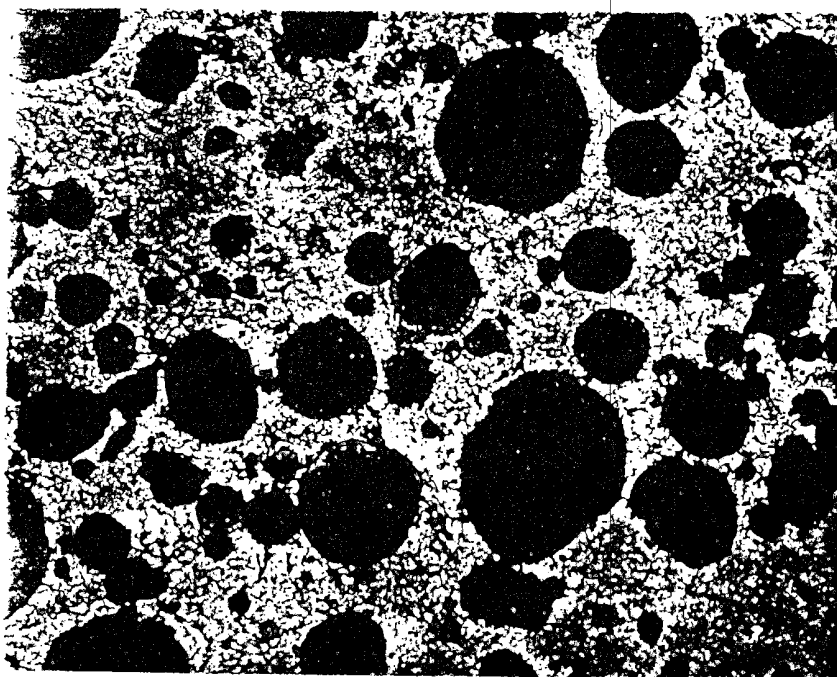


第 1 圖

313592



第 2 圖 400 X



第 3 圖 400 X