

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610141358.1

[51] Int. Cl.

C22C 23/06 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

B22D 21/04 (2006.01)

C22F 1/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月30日

[11] 授权公告号 CN 100545286C

[22] 申请日 2006.9.29

[21] 申请号 200610141358.1

[73] 专利权人 上海交通大学

地址 200030 上海市华山路 1954 号

共同专利权人 株式会社日立制作所

[72] 发明人 顾金海 王渠东 高岩 金田润也

[56] 参考文献

CN1614063A 2005.5.11

JP10147830A 1998.6.20

审查员 赵义强

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 史雁鸣

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

高强度抗蠕变镁合金及其制备方法

[57] 摘要

一种高强度抗蠕变镁合金及其制备方法，镁合金的组分及其重量百分比为： $6\% \leq Y \leq 12\%$ 、 $1\% \leq Gd \leq 6\%$ 、 $0.5\% \leq Zn \leq 3\%$ 、 $0 \leq Zr \leq 0.9\%$ ，其余为 Mg 和不可避免的杂质。熔炼时分别以 Mg-Y、Mg-Gd、Mg-Zr 中间合金的形式向镁熔体中添加组元 Y、Gd 和 Zr，熔炼后得到的镁合金经过 500~550℃、6~24 小时的固溶处理以及 225~300℃、12~48 小时的时效处理后，在 300℃ 下，镁合金具有优异的强度和抗蠕变性能。



1. 一种镁合金，其特征在于，包含的各组分及其重量百分比为： $6\% \leq Y \leq 12\%$ 、 $1\% \leq Gd \leq 6\%$ 、 $0.5\% \leq Zn \leq 3\%$ 、 $0 \leq Zr \leq 0.9\%$ ，其余为 Mg 和不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的镁合金，其特征在于，其中 Zr 的重量百分比为 $0.3\% \leq Zr \leq 0.9\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的镁合金，其特征在于，其中杂质成分的重量百分比为： $Fe < 0.005\%$ 、 $Cu < 0.015\%$ 、 $Ni < 0.002\%$ 。

4. 一种镁合金的制备方法，用于制备如权利要求 1 所述的镁合金，包括：熔炼过程和后续热处理过程，其特征在于，所述熔炼过程在 SF_6 和 CO_2 的混合气体保护条件下进行，具体步骤如下：

(1) 熔炼 Mg：在熔炼炉中加入烘干的工业纯镁，加热熔炼；

(2) 加 Zn：待镁完全熔化后，在 $600 \sim 700^\circ C$ 的温度下加入工业纯锌；

(3) 加 Y 和 Gd：在 $700 \sim 740^\circ C$ 的温度下向镁液中加入 Mg-Y 和 Mg-Gd 中间合金；

(4) 在需要加 Zr 的情况下：将镁液温度升至 $760 \sim 780^\circ C$ 后加入 Mg-Zr 中间合金，搅拌 2~5 分钟以促使其充分熔化；

(5) 铸造：升高镁液温度至 $780 \sim 800^\circ C$ ，保温 20~30 分钟后降温至 $740 \sim 760^\circ C$ ，精炼 6~10 分钟，精炼后的静置时间控制在 25~40 分钟之间，待镁液冷却至 $700 \sim 720^\circ C$ 后撇去表面浮渣，浇铸到预先加热至 $200 \sim 250^\circ C$ 的浇铸用钢制模具中，即可得到 Mg-Y-Gd-Zn 合金或 Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金。

5. 根据权利要求 4 的镁合金的制备方法，其特征在于，所述后续

热处理过程包括：将得到的 Mg-Y-Gd-Zn 合金或 Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金进行 500 ~ 550°C、6 ~ 24 小时的固溶处理以及 225 ~ 300°C、12 ~ 48 小时的时效处理。

高强度抗蠕变镁合金及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高强度抗蠕变镁合金及其制备方法，具体涉及一种通过添加合金元素（Y、Gd、Zn）以及调整相应的热处理工艺从而实现镁合金的高强度和抗蠕变性能，属于金属材料类及冶金领域。

背景技术

镁合金作为最轻的金属结构材料，能满足日益严格的汽车尾气排放要求，可生产出重量轻、油耗少、环保型的新型汽车，因而在汽车工业中受到了广泛的关注。然而，低的高温强度和抗蠕变性能制约了其在发动机和动力系统零件上的应用。稀土被认为是用来提高镁合金耐热性能的重要元素，如已获商业化应用的 Mg-Y-Nd 基合金 WE54 和 WE43。

在日本专利特开平 10-147830 中，发明者选用 Y 作为第一合金组元，Gd 作为第二组元，他们所制备的 Mg-8Y-3Gd-0.5Zr 合金在经过均质化处理、热间锻造以及时效处理之后，可以获得优于 WE54 的高温抗拉强度，其中 200℃ 下的抗拉强度超过了 330MPa（株式会社东京精锻工所，日立金属株式会社，特开平 10-147830，公开日：1998.06.02）。然而该专利中，未对合金的蠕变性能进行描述，且铸造后所采用的处理工艺相对复杂，不利于工业化生产。另外一种改善耐热性的可能途径是添加较为廉价的 Zn 来取代部分 Gd，从而有望获得对高温性能改善有益的长周期结构。近年来，通过成分和工艺的调整期望在稀土镁合金中获得长周期结构一直是国际上研究的一个热点。但是在耐热性方面，过高的 Zn 含量将影响固溶效果，以致不能充分发挥时效强化的作用，这无疑也不利于镁合金高温性能的改善以及有悖于轻量化设计的初衷。

从以上的分析可以看出，进一步优化合金成分和热处理工艺，对于秉承镁合金的轻量化特性、实现可接受的价格以及获得优异的耐热性能均具有十分重要的意义。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术中的不足，提出一种高强度抗蠕变镁合金及其制备方法，通过添加合金元素（Y、Gd、Zn）以及调整相应的热处理工艺，从而实现耐热镁合金需要具备的优异的高温强度和抗蠕变性能。

为实现上述目的，本发明的技术方案为：考虑到 Y 固溶度大，固溶强化效果好，具有时效强化能力，且在稀土金属中具有相对较低的密度，有助于增加合金的阻燃和抗氧化能力，因而选用 Y 作为第一组元，为保证合金得到良好的固溶强化和时效析出强化效果，Y 的加入量不低于 6%，为避免合金塑性过低，以及铸态下得到过多的低熔点共晶相而影响高温蠕变性能，Y 的加入量不宜高于 12%；选用 Gd 作为第二组元，因为加入重稀土元素 Gd 有望获得比轻稀土元素 Y 更好的抗蠕变性能，并可发挥 Gd 的固溶、时效强化效果，改善 Y 的加入导致时效硬化峰值温度延迟的不良影响，但过量的 Gd 会导致密度增加过多，因此 Gd 的含量控制在 1~6%；选用 Zn 作为第三组元，除可以利用生成的富 Zn 稀土化合物钉扎晶界，承担部分载荷而改善高温性能外，Zn 的加入还可以在晶内引入长周期有序结构，因该结构与 Mg 基体具有共格界面，所以高温下有助于抑制基体变形并因而改善合金的耐热性，当然，Zn 的加入还可以有效地降低成本，但含量也不宜过多，以免产生过多的难于固溶的富 Zn 化合物，因此 Zn 的含量控制在 0.5~3%；此外，虽然并不是必需的，但合金中还可以添加适量的 Zr 来细化晶粒，进一步改善材料的强度和塑性，从而期望获得较为优异的综合性能。

综上所述，本发明所提供的一种高强度抗蠕变镁合金，其包含的各组分及其重量百分比为： $6\% \leq Y \leq 12\%$ 、 $1\% \leq Gd \leq 6\%$ 、 $0.5\% \leq Zn \leq 3\%$ 、

$0 \leq \text{Zr} \leq 0.9\%$ ，其余为 Mg 和不可避免的杂质。其中，合金中的杂质元素含量为： $\text{Fe} < 0.005\%$ 、 $\text{Cu} < 0.015\%$ 、 $\text{Ni} < 0.002\%$ ，随杂质含量的增加，合金的耐腐蚀性能显著降低。

本发明所提供的上述合金的制备方法，分为两个阶段，即熔炼和后续热处理。其中，熔炼过程在 SF_6/CO_2 气体保护条件下进行，具体步骤如下：

(1) 熔炼 Mg：在熔炼炉中加入烘干的工业纯镁，加热熔炼；

(2) 加 Zn：待镁完全熔化后，在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 的温度下加入工业纯锌；

(3) 加 Y 和 Gd：在 $700 \sim 740^\circ\text{C}$ 的温度下向镁液中加入 Mg-Y 和 Mg-Gd 中间合金；

(4) 在需要加 Zr 的情况下：将镁液温度升至 $760 \sim 780^\circ\text{C}$ 后加入 Mg-Zr 中间合金，搅拌 2 ~ 5 分钟以促使其充分熔化；

(5) 铸造：升高镁液温度至 $780 \sim 800^\circ\text{C}$ ，保温 20 ~ 30 分钟后降温至 $740 \sim 760^\circ\text{C}$ ，精炼 6 ~ 10 分钟，精炼后的静置时间控制在 25 ~ 40 分钟之间，待镁液冷却至 $700 \sim 720^\circ\text{C}$ 后撇去表面浮渣，浇铸到预先加热至 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 的浇铸用钢制模具中，即可得到 Mg-Y-Gd-Zn 合金或 Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金。

熔炼之后的热处理工艺为：

将熔炼得到的 Mg-Y-Gd-Zn 合金或 Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金进行 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 、6 ~ 24 小时的固溶处理以及 $225 \sim 300^\circ\text{C}$ 、12 ~ 48 小时的时效处理。

显然，与现有公开技术及专利特开平 10-147830 相比，本发明的合金在成分和工艺上都存在显著差异。成分上，微量 Zn 的加入明显改变了合金的微观组织结构，本发明者们认为其所产生的富 Zn 化合物以及长周期有序结构均可以明显改善合金的抗蠕变性能，而在专利特开平 10-147830 中，只是讨论了合金的高温强度，对蠕变性能未有任何描述，事实上，瞬时高温强度和蠕变性能的影响机制是有明显差异的。工艺上，本发明合金省去了专利特开平 10-147830 中的热间锻

造，采用了优化的铸造和热处理工艺，同样实现了优异的高温强度和抗蠕变性能。

总之，与现有技术相比，本发明具有显著进步，提供的耐热稀土镁合金除具有重量轻、工艺简单、成本可接受之外，还具有非常优异的高温强度和抗蠕变性能。以 Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金为例，图 1 是该合金典型的铸态金相组织，经过 535℃、16 小时的固溶处理以及 225℃、24 小时的时效处理之后，其室温抗拉强度和延伸率分别为 272.84MPa 和 0.55%，高温 200℃ 时的抗拉强度和延伸率分别为 288.72MPa 和 6.3%，高温 300℃ 时的抗拉强度和延伸率分别为 295.36MPa 和 10.6%；在 300℃/50MPa 蠕变条件下，该合金仍具有非常优异的抗蠕变性能，其稳态蠕变速率为 $2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ，且其蠕变寿命远超过 100 小时，而相同测试条件下未加 Zn 的 Mg-12Y-5Gd-0.5Zr 合金的蠕变寿命低于 40 小时，如后面所附的图 2 所示。在 250℃/80MPa 蠕变条件下，加 Zn 合金的稳态蠕变速率为 $3.89 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ，而未加 Zn 合金的稳态蠕变速率为 $4.46 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ，具体数据可参见表 1 和后面所附的图 3。由此可见，Zn 元素的加入确实可以显著改善合金的抗蠕变性能。

表 1: Mg-12Y-5Gd-0.5Zr 和 Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金的蠕变性能的比较

合金	测试温度 (℃)	测试应力 (MPa)	蠕变应变 (%)		蠕变寿命 (h)	稳态蠕变速率 (s^{-1})
			20h	100h		
Mg-12Y-5Gd-0.5Zr	250	80	0.38	1.70	>100	4.46×10^{-8}
	300	50	2.00	已断裂	<40	无明显 稳态蠕变
Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr	250	80	0.13	0.29	>100	3.89×10^{-9}
	300	50	0.69	4.58	>100	2.80×10^{-8}

附图说明

图 1 表示 Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金的铸态金相组织。

图 2 表示 Mg-12Y-5Gd-0.5Zr 和 Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金在

300℃/50MPa 条件下的蠕变性能。

图 3 表示 Mg-12Y-5Gd-0.5Zr 和 Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金在 250℃/80MPa 条件下的蠕变性能。

具体实施方式

下面，以具体的实施例对本发明进行说明。

实施例 1:

合金成分（重量百分比）：6%Y、5%Gd、2%Zn，杂质元素小于 0.02%，其余为 Mg。

该合金的熔炼工艺具体步骤为：（1）按照上述成分配置合金，在电阻坩埚炉中加入纯镁，同时采用 SF₆/CO₂ 混合气体进行保护；（2）待镁完全熔化后，在 640℃ 加入工业纯锌；（3）当镁液温度达到 740℃ 后，将 Mg-Gd 中间合金直接加入到镁液中，Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 740℃ 时再加入 Mg-Y 中间合金；（4）将镁液温度升至 770℃ 后加入 Mg-Zr 中间合金，搅拌 4 分钟以促使其充分熔化；（5）升高镁液温度至 790℃，保温 20 分钟后降温至 750℃，精炼 6 分钟，精炼后的静置时间控制在 25~40 分钟之间，待镁液冷却至 700℃ 后撇去表面浮渣进行浇铸，浇铸用钢制模具预先加热至 240℃。

将熔炼得到的合金进行 525℃、6 小时的固溶处理以及 225℃、12 小时的时效处理。最后得到高强度抗蠕变 Mg-6Y-5Gd-2Zn 合金。

本实施例的合金的室温抗拉强度和延伸率分别为 245.12MPa 和 8.2%，高温 200℃ 测试时的抗拉强度和延伸率分别为 240.03MPa 和 20.1%，高温 300℃ 测试时的抗拉强度和延伸率分别为 220.25MPa 和 31.2%；300℃/50MPa 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $3.6 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ ，250℃/80MPa 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $3.5 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ 。

实施例 2:

合金成分（重量百分比）：6%Y、5%Gd、2%Zn、0.5%Zr，杂质元素小于 0.02%，其余为 Mg。

该合金的熔炼工艺具体步骤为：(1) 按照上述成分配置合金，在电阻坩埚炉中加入纯镁，同时采用 SF_6/CO_2 混合气体进行保护；(2) 待镁完全熔化后，在 690°C 加入工业纯锌；(3) 当镁液温度达到 720°C 后，将 Mg-Gd 中间合金直接加入到镁液中，Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 720°C 时再加入 Mg-Y 中间合金；(4) 将镁液温度升至 760°C 后加入 Mg-Zr 中间合金，搅拌 2 分钟以促使其充分熔化；(5) 升高镁液温度至 780°C ，保温 20 分钟后降温至 750°C ，精炼 6 分钟，精炼后的静置时间控制在 25 ~ 40 分钟之间，待镁液冷却至 700°C 后撇去表面浮渣进行浇铸，浇铸用钢制模具预先加热至 200°C 。

将熔炼得到的合金进行 525°C 、6 小时的固溶处理以及 225°C 、12 小时的时效处理。最后得到高强度抗蠕变 Mg-6Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金。

本实施例的合金的室温抗拉强度和延伸率分别为 251.2MPa 和 12.01% ，高温 200°C 测试时的抗拉强度和延伸率分别为 245.79MPa 和 36.4% ，高温 300°C 测试时的抗拉强度和延伸率分别为 234.02MPa 和 38.1% ； $300^\circ\text{C}/50\text{MPa}$ 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $4.2 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ ， $250^\circ\text{C}/80\text{MPa}$ 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $3.8 \times 10^{-8}\text{s}^{-1}$ 。

实施例 3:

合金成分（重量百分比）：7%Y、4%Gd、0.5%Zn、0.3%Zr，杂质元素小于 0.02%，其余为 Mg。

该合金的熔炼工艺具体步骤为：(1) 按照上述成分配置合金，在电阻坩埚炉中加入纯镁，同时采用 SF_6/CO_2 混合气体进行保护；(2) 待镁完全熔化后，在 690°C 加入工业纯锌；(3) 当镁液温度达到 725°C 后，将 Mg-Gd 中间合金直接加入到镁液中，Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 725°C 时再加入 Mg-Y 中间合金；(4) 将镁液温度升至 760°C 后加入 Mg-Zr 中间合金，搅拌 2 分钟以促使其充分熔化；(5) 升高镁液温度至 780°C ，保温 20 分钟后降温至 750°C ，精炼 6 分钟，精炼后的静置时间控制在 25 ~ 40 分钟之间，待镁液冷却至 710°C 后撇去表面浮渣进行浇铸，浇铸用钢制模具预先加热至 220°C 。

将熔炼得到的合金进行 535℃、16 小时的固溶处理以及 225℃、24 小时的时效处理。最后得到高强度抗蠕变 Mg-7Y-4Gd-0.5Zn-0.3Zr 合金。

本实施例的合金的室温抗拉强度和延伸率分别为 283.40MPa 和 0.51%，高温 200℃测试时的抗拉强度和延伸率分别为 269.74MPa 和 7.6%，高温 300℃测试时的抗拉强度和延伸率分别为 222.14MPa 和 9.5%；300℃/50MPa 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $5.8 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ ，250℃/80MPa 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $6.19 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ 。

实施例 4:

合金成分（重量百分比）：12%Y、5%Gd、2%Zn、0.5%Zr，杂质元素小于 0.02%，其余为 Mg。

该合金的熔炼工艺具体步骤为：（1）按照上述成分配置合金，在电阻坩埚炉中加入纯镁，同时采用 SF₆/CO₂ 混合气体进行保护；（2）待镁完全熔化后，在 700℃加入工业纯锌；（3）当镁液温度达到 730℃后，将 Mg-Gd 中间合金直接加入到镁液中，Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 730℃时再加入 Mg-Y 中间合金；（4）将镁液温度升至 760℃后加入 Mg-Zr 中间合金，搅拌 2 分钟以促使其充分熔化；（5）升高镁液温度至 780℃，保温 20 分钟后降温至 750℃，精炼 6 分钟，精炼后的静置时间控制在 25~40 分钟之间，待镁液冷却至 710℃后撇去表面浮渣进行浇铸，浇铸用钢制模具预先加热至 220℃。

将熔炼得到的合金进行 535℃、16 小时的固溶处理以及 225℃、24 小时的时效处理。最后得到高强度抗蠕变 Mg-12Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金。

本实施例的合金的室温抗拉强度和延伸率分别为 272.84MPa 和 0.55%，高温 200℃测试时的抗拉强度和延伸率分别为 288.72MPa 和 6.3%，高温 300℃测试时的抗拉强度和延伸率分别为 295.36MPa 和 10.6%；300℃/50MPa 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $2.8 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ ，250℃/80MPa 蠕变条件下，其稳态蠕变速率为 $3.89 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ 。

实施例 5:

合金成分(重量百分比): 9%Y、5%Gd、3%Zn、0.9%Zr, 杂质元素小于 0.02%, 其余为 Mg。

该合金的熔炼工艺具体步骤为: (1) 按照上述成分配置合金, 在电阻坩埚炉中加入纯镁, 同时采用 SF_6/CO_2 混合气体进行保护; (2) 待镁完全熔化后, 在 700°C 加入工业纯锌; (3) 当镁液温度达到 730°C 后, 将 Mg-Gd 中间合金直接加入到镁液中, Mg-Gd 熔化后镁液温度回升至 730°C 时再加入 Mg-Y 中间合金; (4) 将镁液温度升至 760°C 后加入 Mg-Zr 中间合金, 搅拌 2 分钟以促使其充分熔化; (5) 升高镁液温度至 780°C , 保温 20 分钟后降温至 750°C , 精炼 6 分钟, 精炼后的静置时间控制在 25 ~ 40 分钟之间, 待镁液冷却至 710°C 后撇去表面浮渣进行浇铸, 浇铸用钢制模具预先加热至 220°C 。

将熔炼得到的合金进行 535°C 、16 小时的固溶处理以及 225°C 、24 小时的时效处理。最后得到高强度抗蠕变 Mg-9Y-5Gd-3Zn-0.9Zr 合金。

本实施例的合金的室温抗拉强度和延伸率分别为 291.95MPa 和 2.46% , 高温 200°C 测试时的抗拉强度和延伸率分别为 317.72MPa 和 21.9% , 高温 300°C 测试时的抗拉强度和延伸率分别为 280.66MPa 和 23.3% ; $300^\circ\text{C}/50\text{MPa}$ 蠕变条件下, 其稳态蠕变速率为 $7.9 \times 10^{-8}\text{s}^{-1}$, $250^\circ\text{C}/80\text{MPa}$ 蠕变条件下, 其稳态蠕变速率为 $1.18 \times 10^{-8}\text{s}^{-1}$ 。



图1

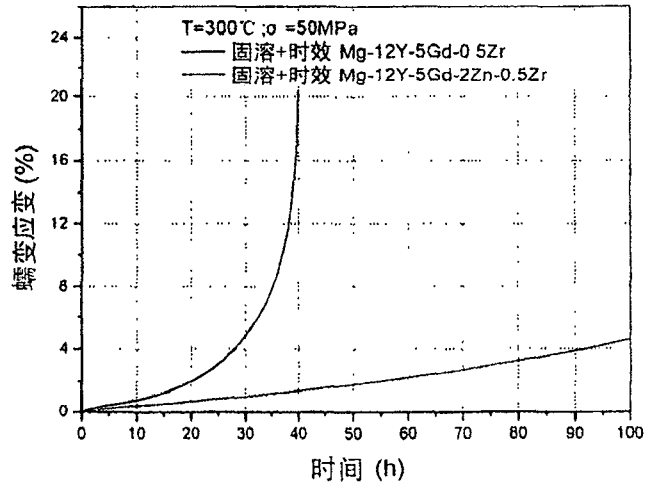


图 2

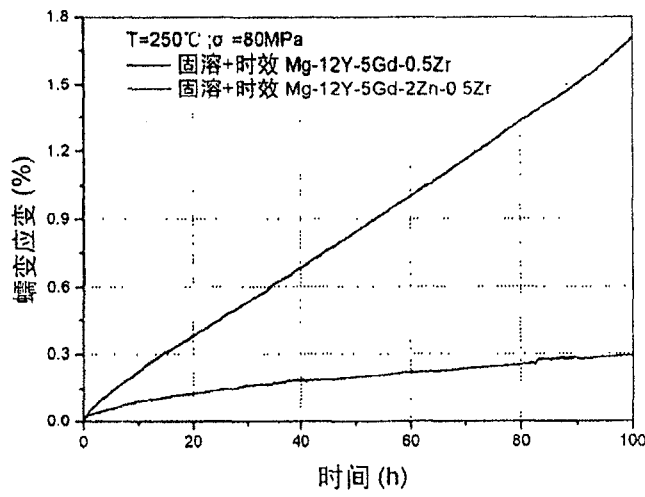


图 3