



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101787481 B

(45) 授权公告日 2011.07.27

(21) 申请号 201010130628.5

(22) 申请日 2010.03.22

(73) 专利权人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

(72) 发明人 杜文博 王旭东 王朝辉 李淑波

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 沈波

(51) Int. Cl.

C22C 30/06 (2006.01)

C22C 18/00 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

B22D 21/02 (2006.01)

审查员 刘彤

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含 Mg-Zn-Gd 基准晶中间合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含 Mg-Zn-Gd 基准晶中间合金及其制备方法。该合金的化学成分以质量百分比计为 :Mg26.0-43.5%, Zn43.0-62.0%, Gd12.0-13.5%; 其铸造组织特征为 : 由二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + Mg_7Zn_3 离异共晶、二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + $MgZnGd$ 三元相或二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + $MgZn$ 的多相复合组织所组成, 准晶相的体积可达到中间合金总体积的 40%~70%。其制备方法是控制合金元素含量及凝固工艺, 用简单的设备获得一种含 Mg-Zn-Gd 基热稳定二十面体准晶的中间合金材料, 制备工艺简单, 生产成本低; 生产出的合金中准晶含量高, 成分范围宽, 热稳定性能好, 可热处理, 适合规模工业生产, 市场前景良好。

1. 含 Mg-Zn-Gd 准晶中间合金, 其特征在于, 其化学成分以质量百分比计为: Mg26.0-43.5%, Zn43.0-62.0%, Gd12.0-13.5%; 其铸造组织特征为: 由二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + Mg_7Zn_3 离异共晶、二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + MgZnGd 三元相或二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + MgZn 的多相复合组织所组成, 其中 a, b 和 c 是原子百分含量, $36 \leq a \leq 38$, $53 \leq b \leq 56$, $8 \leq c \leq 9$, $a+b+c = 100$, 准晶相的体积达到中间合金总体积的 40%~70%。

2. 按照权利要求 1 的含 Mg-Zn-Gd 准晶中间合金的制备方法, 其特征在于, 具体工艺步骤为:

I. 试验原材料分别为 99.9wt. % 的纯 Mg、99.99wt. % 的纯 Zn、以及 Mg-39wt. % Gd 中间合金;

II. 先将原料锭块在 200℃ 温度下进行烘干, 然后用钢刷进行表面清理, 去除表面氧化物, 以减少熔炼杂质的产生, 模具和坩埚在 200℃ 烘箱中烘干;

III. 原材料的熔炼顺序依次为 Mg 锭、纯 Zn、Mg-39wt. % Gd 中间合金, 熔炼过程中用 SF_6+N_2 混合气体进行保护, 以防止氧化和烧损, 保护气体组成为 1vol. % 的 SF_6 + 99vol. % 的 N_2 , 将预热好的锭料放入坩埚, 装入井式电阻炉中, 在气体保护下熔化, 熔化温度 740 ~ 760℃;

IV. 合金完全熔化后, 将熔体温度升至 760 ~ 780℃ 时, 搅拌 5-10 分钟; 随后在 770℃ 保温, 静置 10-15 分钟后, 然后将熔体降温至 720℃, 浇铸成铸锭, 模具的预热温度为 200℃, 浇铸时为防止发生氧化或者燃烧, 先在铸型内通入保护气体, 浇铸过程中往液流处连续输送保护气体进行保护, 将熔液浇入金属模具中, 凝固后得到含有二十面体准晶的中间合金材料。

含 Mg-Zn-Gd 基准晶中间合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高含量准晶中间合金及其制备方法,具体说是采用简单设备制备出含 Mg-Zn-Gd 基热稳定二十面体准晶的中间合金材料,属于轻合金设计与制备领域。

背景技术

[0002] 1984 年,美国谢切曼(D. Shechtman)(Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. Phys Rev Lett, 1984, 53, 1951-1954.) 等人在研究急冷 Al-Mn 合金时最早发现了具有 5 次旋转对称的合金相,其不同于以前所认识的晶体和非晶体结构,是一种新的物质形态称之为准晶。准晶准确的定义是同时具有长程准周期性平移序和非晶体学旋转对称性的固态有序相,具有 5 次和高于 6 次的 8 次、10 次和 12 次等特殊对称性。从发现准晶以来,人们对准晶进行了深入、广泛的研究,在准晶的结构和物理性能等各方面研究都取得了很大的进展。尤其是 1987 年 Tsai 等人首次发现了热力学稳定的 Al-Cu-Fe 二十面体准晶相(I 相),该类准晶相即使加热到熔点附近都是稳定的,且制备工艺允许使用常规铸造技术来进行,同时准晶结构十分完整。这一发现突破了原先人们认为准晶必须在大于一定的临界冷速时才可能形成的认识,后来在近似平衡凝固的较慢冷却条件下也发现了准晶的形成,而且在较低的冷速下形成的准晶稳定性也更高,这是由于在凝固过程中形成的准晶具有较低的界面能,使准晶在高温下不易长大和粗化,所以表现出很高的热力学稳定性。随后在 Al-Cu-Li、Al-Pd-Mn、Zn-Mg-RE (RE = Ga, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Sc, Gd) 等合金系中相继发现了稳态准晶的存在,这对准晶结构和性能的研究意义重大,使准晶的研究进入了一个新的阶段。

[0003] 稳定准晶主要为二十面体结构。按照构成准晶的原子团簇结构不同,二十面体准晶可分为两类结构体系。其中 A 类二十面体准晶的原子团簇是由 Mackay 二十面体组成,简称 MI 型。B 类二十面体准晶的原子团簇是 Samson-Pauling-Bergman 菱形三十面体,简称 Frank-kasper 型,即 FK 型。同时,每个体系可以含有两种晶体结构:简单点阵(SI 型)和面心点阵(FCI 型)两种结构。SI 型指的是倒易空间呈简单二十面体晶格分布,FCI 型指的是倒易空间呈面心立方二十面体晶格分布(H Saito, K Fukamichi, T Goto, A P Tsai, A Inoue, T Masumoto, Journal of Alloys and Compounds, 1997, 252, 6-11. 和 S. Ebalard, F. Spaepen, The icosahedral reciprocal lattice of quasi-periodic crystal structure among the icosahedral crystals, J. Mater. Res, 1989, 4(1), 39-43.) 前人研究表明,在不同工艺条件下 Mg-Zn-RE 系准晶的结构也不同,如通过普通凝固工艺获得的准晶为 FCI 型结构准晶,而采用急冷工艺获得的准晶为 SI 型结构准晶(I. R. Fisher, M. J. Kramer, A. I. Goldman, Recent advances in the study of quasicrystals. Micron, 2000, 31(5), 469-473. 和 R. Sterzel, E. Dahlmann, A. Langsdorf, W. Assmus, Preparation of Zn-Mg-Rare earth quasicrystals and related crystalline phases. Materials Science and Engineering, 2000, 294-296, 124-126.)

[0004] 准晶材料在室温下的呈现脆性,疏松不适合直接作为结构材料使用。但准晶特有的高硬度、低摩擦系数、低热膨胀系数、低界面能、耐蚀、耐热和耐磨等性能使其特别适合作为韧性基体材料中的强化相。准晶被发现可以作为强化相应用最初是在 1987 年 (P. Sainfort and B. Dubost, Coprecipitation hardening in Al-Li-Cu-Mg alloys, J. Physique, 1987, Colloque C3, 48, 407-413.), 在 Al 合金基体上发现均匀形成的准晶相显著提高了合金的性能。目前研究表明,在利用准晶材料的高硬度、耐磨性特点对基体金属进行增强方面,按照准晶颗粒在镁基体中的引入工艺方式可将其分为:外加准晶颗粒增强镁基复合材料和自生准晶相增强镁合金两种工艺。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种含有 Mg-Zn-Gd 基热稳定二十面体准晶相的准晶中间合金材料及其制备方法。能使准晶相均匀分布在基体镁合金中,尤其是在复合材料中获得弥散分布的准晶强化相。

[0006] 本发明涉及的中间合金材料可作为耐热镁合金材料、高强镁合金复合材料的增强体,能够提高材料的多项力学性能。

[0007] 本发明公开的含 Mg-Zn-Gd 基准晶中间合金,合金的化学成分以质量百分比计为: Mg26.0-43.5%, Zn43.0-62.0%, Gd12.0-13.5%;其铸造组织特征为:由二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + Mg_7Zn_3 离异共晶、二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + MgZnGd 三元相或二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶 + MgZn 的多相复合组织所组成,其中 a, b 和 c 是原子百分含量, $36 \leq a \leq 38$, $53 \leq b \leq 56$, $8 \leq c \leq 9$, $a+b+c = 100$, 准晶相的体积可达到中间合金总体积的 40%~70%。

[0008] 本发明涉及的上述中间合金的制备方法,其具体工艺步骤为:

[0009] I. 试验原材料分别为纯 Mg(99.9wt.%)、纯 Zn(99.99wt.%)、以及 Mg-39wt.% Gd 中间合金;

[0010] II. 先将原料锭块在 200℃ 温度下进行烘干,然后用钢刷进行表面清理,去除表面氧化物,以减少熔炼杂质的产生,模具和坩埚等熔炼工具在 200℃ 烘箱中烘干;

[0011] III. 原材料的熔炼顺序依次为 Mg 锭、纯 Zn、Mg-39wt.% Gd 中间合金,熔炼过程中用 SF_6+N_2 混合气体进行保护,以防止氧化和烧损,保护气体组成为 $SF_6(1vol. \%)+N_2(99vol. \%)$ 将预热好的锭料放入坩埚,装入井式电阻炉中,在气体保护下熔化,熔化温度 740~760℃;

[0012] IV. 合金完全熔化后,将熔体温度升至 760~780℃ 时,搅拌 5-10 分钟;随后在 770℃ 保温,静置 10-15 分钟后,然后将熔体降温至 720℃,浇铸成铸锭,模具的预热温度为 200℃,浇铸时为防止发生氧化或者燃烧,先在铸型内通入保护气体,浇铸过程中往液流处连续输送保护气体进行保护,将熔液浇入金属模具中,凝固后得到含有二十面体准晶的中间合金材料。

[0013] 本发明是通过控制合金元素含量及凝固工艺,用简单的设备获得一种含 Mg-Zn-Gd 基热稳定二十面体准晶的中间合金材料,本发明涉及的这种二十面体 $Mg_aZn_bGd_c$ 准晶相的优点在于:准晶相具有较高的硬度和热稳定性;因其与镁基体间具有良好的结合界面,使其在高温服役条件下保持与基体之间良好的原子匹配关系,具有良好的结合强度,从而有效阻止微裂纹的萌生;又因具有较低的界面能,使其具备很高的高耐蚀性能。本发明涉及的

中间合金材料可作为耐热镁合金材料、高强镁合金复合材料的增强体,能够提高材料的多项力学性能。准晶相均匀分布在基体镁合金中,尤其是在复合材料中获得弥散分布的准晶强化相,则有可能制备出性能优异的镁合金复合材料,从而大大提高基体镁合金的室温和高温强度。同时,准晶相强化镁合金理论上将能提供一种具有良好综合性能的新型耐高温镁合金,改善镁合金的蠕变性能,提高镁合金的使用温度范围,从而拓展镁合金的应用领域(特别是汽车领域)。

[0014] 本发明涉及的高含量准晶中间合金的制备工艺简单,生产成本低;生产出的合金中准晶含量高,成分范围宽,热稳定性性能好,可热处理,适合规模工业生产,市场前景良好。

附图说明

[0015] 图1是本发明实施例中1的Mg-Zn-Gd基准晶中间合金的金相照片;

[0016] 图2是本发明实施例中2的Mg-Zn-Gd基准晶中间合金的金相照片;

[0017] 图3是本发明实施例中2的准晶衍射TEM照片;

[0018] 图4是本发明实施例中3的Mg-Zn-Gd基准晶中间合金的金相照片。

具体实施例

[0019] 以下通过具体实施例对本发明进行更详细的说明。实施例仅是对本发明的一种说明,而不构成对本发明的限制。实施例是实际应用例子,对于本领域的专业技术人员很容易掌握并验证。如果在本发明的基础上做出某种改变,那么其实质并不超出本发明的范围。

[0020] 实施例1

[0021] I. 试验原材料分别为纯Mg(99.9wt.%)181克(按20%烧损计算)、纯Zn(99.99wt.%)624克(按20%烧损计算)、以及Mg-39wt.%Gd中间合金410克(按30%烧损计算);

[0022] II. 先将原料锭块在200℃温度下进行烘干,然后用钢刷进行表面清理,去除表面氧化物,以减少熔炼杂质的产生,模具和坩埚等熔炼工具在200℃烘箱中烘干;

[0023] III. 原材料的熔炼顺序依次为Mg锭、纯Zn、Mg-39wt.%Gd中间合金,熔炼过程中用SF₆+N₂混合气体进行保护,以防止氧化和烧损,保护气体组成为SF₆(1vol.%) + N₂(99vol.%)。将预热好的锭料放入坩埚,装入井式电阻炉中,在气体保护下熔化,熔化温度750℃;

[0024] IV. 合金完全熔化后,将熔体温度升至760℃时,搅拌6分钟;随后升温至770℃,保温静置11分钟后,然后将熔体降温至720℃,浇铸成铸锭,凝固后得到含有二十面体准晶的中间合金材料,模具的预热温度为200℃,浇铸时为防止发生氧化或者燃烧,先在铸型内通入保护气体,浇铸过程中往液流处连续输送保护气体进行保护。

[0025] 得到的合金中各元素的含量以质量百分数计为,Mg35.5%,Zn52.0%,Gd12.5%;铸态组织是由二十面体Mg_aZn_bGd_c(a=36,b=56,c=8)准晶相+Mg₇Zn₃离异共晶相,其中准晶的体积含量占中间合金的50-60%。

[0026] 实施例2

[0027] I. 试验原材料分别为纯Mg(99.9wt.%)258克(按20%烧损计算)、纯Zn(99.99wt.%)512克(按20%烧损计算)、以及Mg-39wt.%Gd中间合金440克(按30%

烧损计算)；

[0028] II. 先将原料锭块在 200℃温度下进行烘干,然后用钢刷进行表面清理,去除表面氧化物,以减少熔炼杂质的产生,模具和坩埚等熔炼工具在 200℃烘箱中烘干；

[0029] III. 原材料的熔炼顺序依次为 Mg 锭、纯 Zn、Mg-39wt. % Gd 中间合金,熔炼过程中用 SF₆+N₂ 混合气体进行保护,以防止氧化和烧损,保护气体组成为 SF₆(1vol. %)+N₂(99vol. %)。将预热好的锭料放入坩埚,装入井式电阻炉中,在气体保护下熔化,熔化温度 750℃；

[0030] IV. 合金完全熔化后,然后将熔体温度升至 770℃时,搅拌 8 分钟;随后 770℃保温,静置 13 分钟后,将熔体降温至 720℃,浇铸成铸锭,凝固后得到含有二十面体准晶的中间合金材料,模具的预热温度为 200℃,浇铸时为防止发生氧化或者燃烧,先在铸型内通入保护气体,浇铸过程中往液流处连续输送保护气体进行保护。

[0031] 得到的合金中各元素的含量以质量百分数计为, Mg43.5%, Zn43.0%, Gd13.5%；铸态组织是由二十面体 Mg_aZn_bGd_c(a = 38, b = 53, c = 9) 准晶相 +MgZnGd 三元相复合组成。其中准晶的体积含量占中间合金的 60-70%。

[0032] 实施例 3

[0033] I. 试验原材料分别为纯 Mg(99.9wt. %)78 克(按 20%烧损计算)、纯 Zn(99.99wt. %)744 克(按 20%烧损计算)、以及 Mg-39wt. % Gd 中间合金 390 克(按 30%烧损计算)；

[0034] II. 先将原料锭块在 200℃温度下进行烘干,然后用钢刷进行表面清理,去除表面氧化物,以减少熔炼杂质的产生。模具和坩埚等熔炼工具在 200℃烘箱中烘干；

[0035] III. 原材料的熔炼顺序依次为 Mg 锭、纯 Zn、Mg-39wt. % Gd 中间合金,熔炼过程中用 SF₆+N₂ 混合气体进行保护,以防止氧化和烧损,保护气体组成为 SF₆(1vol. %)+N₂(99vol. %)。将预热好的锭料放入坩埚,装入井式电阻炉中,在气体保护下熔化,熔化温度 740℃；

[0036] IV. 合金完全熔化后,将熔体温度升至 750℃时,搅拌 8 分钟;随后升温至 770℃,保温静置 15 分钟后,将熔体降温至 720℃,浇铸成铸锭,凝固后得到含有二十面体准晶的中间合金材料,模具的预热温度为 200℃。浇铸时为防止发生氧化或者燃烧,先在铸型内通入保护气体,浇铸过程中往液流处连续输送保护气体进行保护。

[0037] 得到的合金中各元素的含量以质量百分数计为, Mg26.0%, Zn62.0%, Gd12.0%；铸态组织是由二十面体 Mg_aZn_bGd_c(a = 36, b = 55, c = 9) 准晶相 +MgZn 相复合组成。其中准晶的体积含量占中间合金的 40-50%。

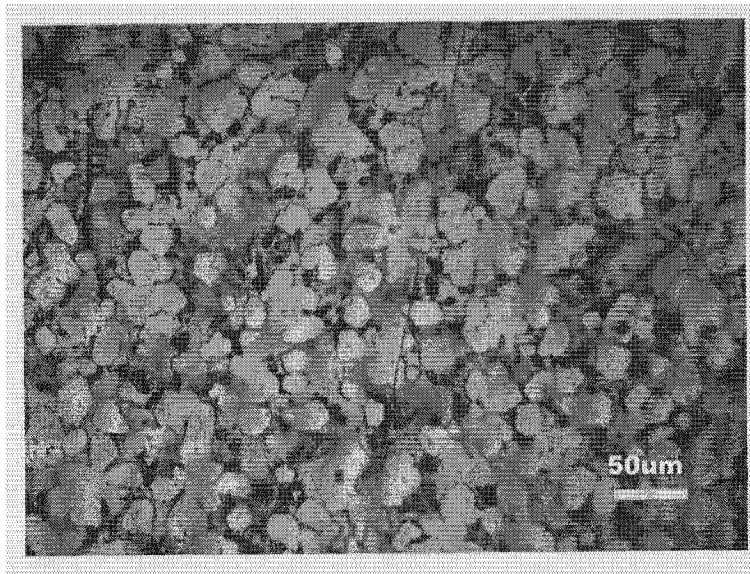


图 1

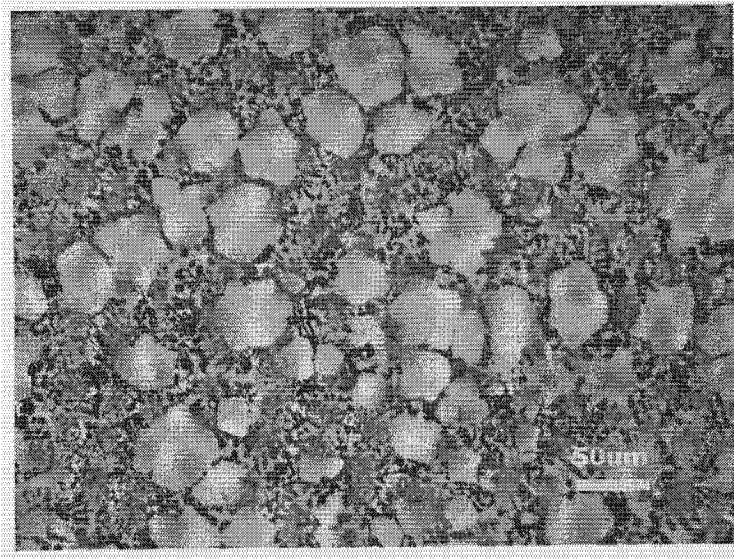


图 2

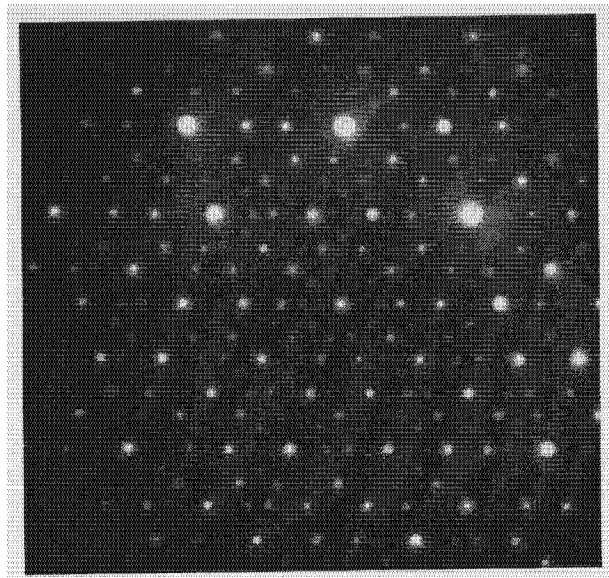


图 3

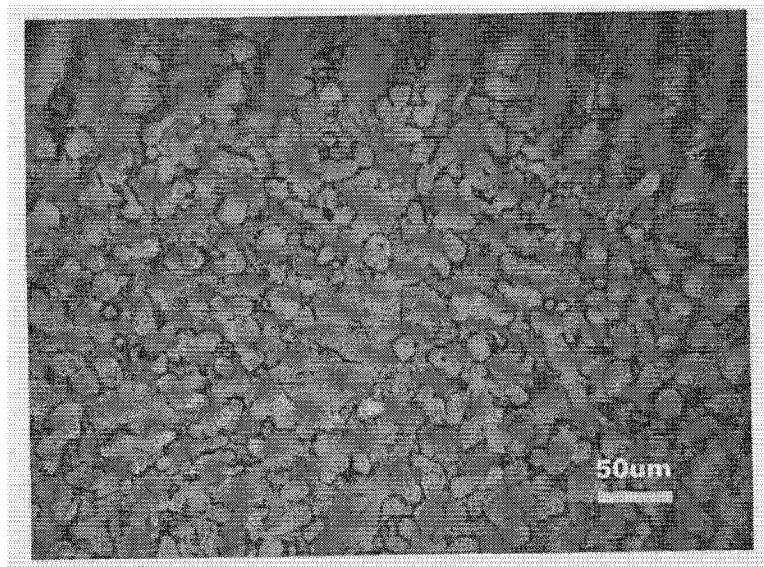


图 4