

(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
2024年4月4日 (04.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/066022 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 23/02 (2006.01) C22C 1/03 (2006.01)
C22F 1/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/135670
- (22) 国际申请日: 2022年11月30日 (30.11.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211196641.X 2022年9月28日 (28.09.2022) CN
202211307082.5 2022年10月24日 (24.10.2022) CN
- (71) 申请人: 广东汇天航空航天科技有限公司 (GUANGDONG HUITIAN AEROSPACE TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号, Guangdong 511400 (CN)。中国科学院长春应用化

学研究所(CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国吉林省长春市朝阳区人民大街5625号, Jilin 130022 (CN)。

- (72) 发明人: 邱鑫(QIU, Xin); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号, Guangdong 511400 (CN)。田政(TIAN, Zheng); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号, Guangdong 511400 (CN)。钞润泽(CHAO, Runze); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号, Guangdong 511400 (CN)。杨冰(YANG, Bing); 中国广东省广州市番禺区小谷围街大学城外环西路318号, Guangdong 511400 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市世纪恒程知识产权代理事务所 (CENFO INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市南山区西丽街

(54) Title: RARE EARTH-ALKALINE EARTH ELEMENT COMPOUNDED MAGNESIUM-BASED ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种稀土与碱土元素复合的镁基合金及其制备方法

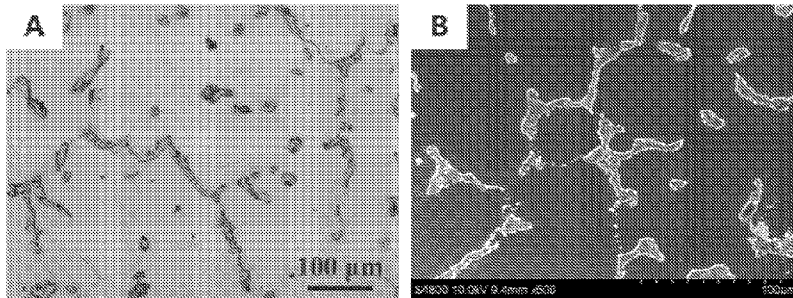


图 1

(57) Abstract: A rare earth-alkaline earth element compounded magnesium-based alloy and a preparation method therefor. The rare earth-alkaline earth element compounded magnesium-based alloy comprises the following components in percentages by mass: Al: 3.0-9.5%, RE: 1.5-5.0%, AE: 1.5-4.0%, Zn: 0.01-0.8%, and Mn: 0.01-0.40%, with the balance being magnesium and inevitable impurities, wherein the RE comprises La, and the AE comprises Ca. The technical difficulties in the aspects of the flame retardance and room-temperature and high-temperature mechanical properties of a magnesium alloy are solved by compositely applying rare earth-alkaline earth elements, and the mechanical properties and technological adaptability of the material are effectively improved by constructing a component-optimized Mg-Al-RE-AE alloy system, such that the material is suitable for various preparation processes such as die casting, extrusion, and forging and pressing.

(57) 摘要: 一种稀土与碱土元素复合的镁基合金及其制备方法, 所述稀土与碱土元素复合的镁基合金按质量百分比计, 包括如下组分: Al:3.0%-9.5%, RE:1.5%-5.0%, AE:1.5-4.0%、Zn: 0.01%-0.8%、Mn: 0.01-0.40%, 其余为镁以及不可避免的杂质; 其中, 所述RE包括La; 所述AE包括Ca。复合应用稀土-碱土元素, 解决镁合金阻燃性、室温与高温力学性能方面的技术难点, 构建组分优化的Mg-Al-RE-AE的合金体系, 有效提高材料的力学性能与工艺适性, 适用于压铸、挤压、锻压等多种制备工艺。

道松坪山社区松坪山路3号奥特迅电力大厦201, Guangdong 518052 (CN)。

- (81) 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

发明名称：一种稀土与碱土元素复合的镁基合金及其制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2022年9月28日提交中国专利局、申请号为202211196641.X、发明名称为“一种稀土与碱土元素复合的镁基合金及其制备方法”的申请；2022年10月24日提交中国专利局、申请号为202211307082.5，名称为“一种稀土与碱土元素复合的镁基合金及其制备方法”的申请，其全部内容通过引用结合在申请中。

技术领域

[0003] 本申请涉及镁合金技术领域，特别涉及一种稀土与碱土元素复合的镁基合金及其制备方法。

背景技术

[0004] 镁及镁合金密度为1.8g/cm³，是目前应用最轻的结构用金属材料，具有较高的比强度、比刚度，在汽车和航空领域被广泛应用。但汽车行业常用的Mg-Al系，Mg-Zn系镁合金，如AZ91、AM50、AM60等，由于其主强化相Mg₁₇Al₁₂熔点较低，在高温环境下最先熔解，导致合金高温强度下降，无法用于长期高于室温的工况环境中，所以在开发高强度镁合金的同时，还需要提高镁合金的耐高温蠕变性能。另外，随着新能源汽车的发展，电池包等动力零件在失效时有起火燃烧的风险，这就要求考虑镁合金的使用时，同时要满足高强度、耐高温性能和阻燃防火的需求；当镁合金用于航空器时，还需要满足航空法规更严格的阻燃防火要求。目前国内外，同时兼顾高强度、耐高温性能和阻燃防火的镁合金仍比较少，其中阻燃防火目标的实现最有挑战。

[0005] 按满足FAA航空级阻燃要求考虑，目前国际上公开的经过试验验证的镁合金牌号仅有WE43及EV31两种，均为Mg-RE-Zr体系合金。虽然该体系合金具有优异的力学强度及阻燃特性，但存在两个缺陷：1、现有牌号合金应用高含量Gd、Y元素，造成合金成本高昂、制备工艺难度大；2、合金的析出强化机制导致材料塑性较低、且需经热处理，难以在压铸及精密加工领域进行应用。

[0006] 阻燃性能差是限制Mg-Al合金体系应用的技术难点之一，传统商用AZ/AM/AE合金体系均不能满足FAA阻燃要求，因此无法在航空等高安全要求场合得到应用，改善Mg-Al合金体系的阻燃性能也是当前的研究热点之一，特别是通过添加稀土元素及Ca、Sr等碱土元素，相关研究成果比较丰富。但目前该领域存在一个技术瓶颈：具阻燃效果的元素用量低，则不具备显著的改良效果；而较高的合金化元素用量则会导致合金成本升高、工艺适性降低、材料力学性能降低。

发明概述

技术问题

[0007] 本申请的主要目的是提供一种镁基合金，旨在解决现有技术中，镁基合金综合性能较差的技术问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0008] 本申请提出的稀土与碱土元素复合的镁基合金，按质量百分比计，包括如下组分：Al：3.0-9.5%，RE：1.5-5.0%，AE：1.5-4.0%、Zn：0.01-0.80%、Mn：0.01-0.40%，其余为镁以及不可避免的杂质；其中，所述RE包括La，所述AE包括Ca。

[0009] 在一实施例中，所述Al含量范围4.0-7.0%，所述RE含量范围2.0-4.0%，所述AE含量范围1.7-3.0%，所述Zn含量范围0.01-0.60%，所述Mn含量范围0.1-0.2%。

[0010] 在一实施例中，所述RE还包括Sm、Ce及Pr。

[0011] 在一实施例中，

RE中La元素含量占比为70-90%、Sm元素含量占比为10-30%、Ce和Pr元素含量合计占比不大于20%。

[0012] 在一实施例中，所述AE还包括Sr。

[0013] 在一实施例中，所述Ca与Sr的总含量中，Ca元素含量占比为80-90%、Sr元素含量占比为10-20%。

[0014] 在一实施例中，按质量百分比计，所述不可避免的杂质包括： $Fe \leq 0.02\%$ ， $Si \leq 0.01\%$ ， $Cu \leq 0.002\%$ ， $Ni \leq 0.001\%$ 。

- [0015] 本申请还提出一种稀土与碱土元素复合的镁基合金的制备方法，包括如下步骤：
- [0016] S1、按所述质量百分比，配置Mg锭、Al锭、Zn锭、Mg-RE合金、Mg-AE合金、Mg-Mn合金；
- [0017] S2、在保护气氛下，将所述Mg锭、Al锭熔化后，升温至700-730 °C，依次加入所述Zn锭、Mg-RE合金、Mg-AE合金、Mg-Mn合金，熔化后充分搅拌均匀，得到合金熔体；
- [0018] S3、静置20-35 min后，除气并加入熔剂，在700-710 °C精炼处理20-35 Min；
- [0019] S4、精炼结束后，静置0.5-1.0 h，扒渣，浇铸成型，得到所述镁基合金。
- [0020] 在一实施例中，所述Mg-RE合金中，RE含量为20-45%。
- [0021] 在一实施例中，所述Mg-AE合金中，Ca或Ca+Sr的混合组分的含量为15-40 %。
- [0022] 在此处键入技术解决方案描述段落。

发明的有益效果

有益效果

- [0023] 本申请通过复合应用稀土-碱土元素解决了镁合金阻燃性、室温与高温力学性能方面的技术难点，通过构建组分优化的Mg-Al-RE-AE的合金体系，有效提高材料的力学性能与工艺适性，适用于压铸、挤压、锻压等多种制备工艺。为解决添加较多含量合金化元素所带来的成本上升、力学性能降低、工艺适性差等问题，本申请通过添加La-Sm-Ce (Pr) 的复合应用，实现稀土元素多元微合金化，最大程度提高稀土元素的析出效率，减低合金化元素用量。另外，本申请通过Ca-Sr复合应用，利用碱土元素在液态镁合金表面可生成稠密氧化膜的机制，有效隔绝金属液与空气的接触，从而提高了合金阻燃性能。由于添加Sr后，合金中形成弥散的Mg₁₇Sr₂相颗粒，有效的减小Al-Ca脆性相的尺寸，改善了合金的塑性，在保证合金阻燃效果的前提下，显著提高了合金的室温和高温力学性能。

对附图的简要说明

附图说明

- [0024] 图1为本申请合金的金相显微组织，其中A为光学金相显微组织；B为扫描电镜

显微组织。

发明实施例

本发明的实施方式

[0025] 下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

[0026] 需要说明，本申请实施例中所有方向性指示（诸如上、下、左、右、前、后…）仅用于解释在某一特定姿态（如附图所示）下各部件之间的相对位置关系、运动情况等，如果该特定姿态发生改变时，则该方向性指示也相应地随之改变。

[0027] 另外，在本申请中涉及“第一”、“第二”等的描述仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示其相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。另外，各个实施例之间的技术方案可以相互结合，但是必须是以本领域普通技术人员能够实现为基础，当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在，也不在本申请要求的保护范围之内。

[0028] 以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本申请，但不以任何形式限制本申请。应当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变化和改进。这些都属于本申请的保护范围。

[0029] 针对各种元素的添加比重，下述内容将进一步概述：

[0030] Al元素是镁合金的常用强化元素，不仅可以有效保证镁合金的强度，还可以提高镁合金的铸造工艺性能。当铝元素低于3%时，对合金的强度提高较小，铸造性能也会较差；当铝元素过高，会对耐热性能产生不利影响。因而本合金采用铝元素范围在3-9.5%。

[0031] 稀土元素RE（La为主）在镁铝系镁合金中通过形成高熔点的Al-La析出相，可以显著提高合金的室高温力学性能，可以有效改变Mg-Al析出相的形态和分布形式，La-Sm-Ce为主合金化元素，通过多元稀土微合金化降低彼此固溶度的原理

，有效提高了Al-RE相的析出数量、缩小析出相尺寸，并提高其分布的弥散程度。此外，根据添加效果，主强化元素选用了析出效果最显著的La元素，并通过Sm的搭配有效减弱了稀土相的尖锐形状，添加特定比例的Ce则提高了稀土元素的析出效率，RE的范围在1.5-5.0%。

[0032] 重稀土元素含量范围0.02-0.3%。由于重稀土元素在镁中不会形成尖锐的棒状相，并能较好的固溶在镁基体中，促进了轻稀土元素的析出，增加了合金的形核密度，因此与轻稀土复合应用具有更好的多元微合金化强化效果。

[0033] Zn元素在镁合金固溶度较高，在镁合金可以起到强化效果，有益于镁合金铸造性能的改善。但是较高的Zn对材料对抗热裂倾向及耐热性能不利。因而在本合金中添加少量的锌元素，含量为0.01-0.8%。

[0034] Mn元素能阻止铝合金的再结晶过程，提高再结晶温度，并能显著细化再结晶晶粒。再结晶晶粒的细化主要是通过Al-Mn化合物弥散质点对再结晶晶粒长大起阻碍作用。Mn的另一作用是能溶解杂质铁(Fe)，减小铁的危害影响。含量为0.01-0.40%。

[0035] AE，以Ca元素为例，可以抑制镁合金的高温氧化，提高镁合金的着火点，在凝固过程中促进细化镁合金晶粒。在高温熔融状态，钙元素优先扩散到液体表面，先于镁元素与氧结合，形成致密的氧化膜，阻碍镁元素的进一步氧化，从而提高镁合金的高温性能。但钙含量过高会导致镁合金铸造热裂性能较差，显著降低材料的力学性能。本申请中，AE添加范围在1.5-4.0%。

[0036] 对于合金而言，杂质是不可避免的，在本申请中，按质量百分比计，所述不可避免的杂质包括：Fe、Si、Cu、Ni等，总杂质含量不超过0.1%。

[0037] 各实施例的制备方法如下：

[0038] S1、按所述质量百分比，配置Mg锭、Al锭、Zn锭、Mg-RE合金、Mg-AE合金、Mg-Mn合金；

[0039] S2、在保护气氛下，将所述Mg锭、Al锭熔化后，升温至700-730℃，依次加入所述Zn锭、Mg-RE合金、Mg-AE合金、Mg-Mn合金，熔化后充分搅拌均匀，得到合金熔体；

[0040] S3、静置20-35 min后，除气并加入熔剂，在700-710℃精炼处理20-35 Min；

- [0041] S4、精炼结束后，静置0.5-1.0 h，扒渣，浇铸成型，得到所述镁基合金。
- [0042] S5、根据所述制备方法，其中，所述Mg-RE合金中，RE含量为20%-45 %。
- [0043] S7、根据所述制备方法，其中，所述Mg-AE合金中，Ca、或Ca与Sr的混合组分的含量为15-40 %。
- [0044] 各实施例合金的组分如列表1所示。
- [0045] 表1各实施例合金元素组分 (%)
- []

[表1]

实施例	Al	La	Sm	Ce	Pr	Ca	Sr	Zn	Mn	Gd	Y	Mg
#1	3.0	1.12	0.23	0.07	0.08	1.35	0.15	0.01	0.01	-	-	余量
#2	4.0	1.50	0.30	0.10	0.10	1.53	0.17	0.01	0.10	0.05	0.05	余量
#3	7.0	3.0	0.6	0.20	0.20	2.70	0.30	0.60	0.20	0.10	0.10	余量
#4	9.5	3.75	0.75	0.25	0.25	3.60	0.40	0.80	0.40	0.15	0.15	余量
#5	5.5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#6	5.5	2.10	0.90	-	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#7	5.5	2.70	0.30	-	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#8	5.5	2.10	0.30	0.30	0.30	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量

#9	5. 5	2.10	0.30	-	0.60	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#10	5. 5	2.10	0.30	0.60	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#11	5. 5	1.12	0.23	0.08	0.07	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#12	5. 5	1.50	0.30	0.10	0.10	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#13	5. 5	3.00	0.60	0.20	0.20	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#14	5. 5	3.75	0.75	0.25	0.25	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#15	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.00	0.50	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#16	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	1.35	0.15	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#17	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	1.53	0.17	0.50	0.25	0.10	0.10	余量

#18	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.70	0.30	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#19	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	3.60	0.40	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#20	3. 0	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#21	4. 0	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#22	7. 0	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#23	9. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#24	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.01	0.01	0.10	0.10	余量
#25	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.01	0.10	0.10	0.10	余量
#26	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.60	0.20	0.10	0.10	余量

#27	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.80	0.40	0.10	0.10	余量
#28	5. 5	3.0	-	-	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#29	5. 5	2.25	-	-	-	2.5	-	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#30	5. 5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.5	-	0.50	0.25	0.10	0.10	余量

[0046] 为评价本申请材料性能，对实施例的合金熔化后进行压铸制备各尺寸测试样品，进行拉伸强度测试（GB/T228.1 金属材料室温拉伸试验方法）、阻燃性能测试（DOT/FAA/AR/00/12-Chapter 25、DOT/FAA/AR/00/12-Chapter 26）。测试结果如表2所示。

[0047] 表2各实施例力学及阻燃性能测试结果

[0048]

实施例	力学性能			阻燃性能 (Ch 25) 是否合格	阻燃性能 (Ch 28)	
	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)		失重率 (%)	是否合格
#1	212	141	11	是	18	是
#2	227	157	7	是	11	是
#3	239	166	4	是	12	是
#4	228	169	3	是	5	是
#5	245	165	5	是	11	是
#6	243	166	4	是	11	是
#7	239	165	5	是	13	是
#8	245	164	5	是	12	是
#9	241	162	5	是	12	是
#10	237	164	5	是	11	是
#11	228	147	10	是	14	是
#12	233	152	8	是	10	是
#13	247	164	5	是	10	是
#14	240	162	3	是	9	是
#15	242	159	7	是	14	是
#16	239	159	9	是	17	是
#17	241	161	7	是	13	是
#18	242	157	6	是	11	是
#19	238	155	4	是	7	是
#20	223	144	9	是	9	是
#21	236	150	6	是	11	是
#22	242	153	5	是	11	是
#23	252	166	3	是	13	是
#24	237	142	10	是	8	是
#25	243	153	6	是	11	是
#26	245	165	5	是	12	是
#27	239	169	4	是	19	是
#28	242	156	6	是	12	是
#29	239	151	3	是	9	是
#30	246	155	3	是	9	是

[0049] 由表1、表2中实施例测试结果可知，本申请合金具有良好的力学性能及阻燃特性，且各项性能与合金Al含量、稀土总量、碱土元素含量密切相关。其中，对比实施例1-5可见，合金化元素总量越高，材料力学强度（抗拉强度和屈服强度）与阻燃性能（失重率）越高，而材料塑性（延伸率）则相应降低。由实施例6-10可见，在稀土总量一定情况下，具有特定配伍比例的轻稀土元素对合金力学性能的影响基本相当，均有良好的改善性能作用。由实施例11-14可见，材料力学性能与稀土元素的总含量关系密切，材料强度及阻燃性能随稀土元素的增加而提高，材料塑性则随稀土含量的增加而降低，当稀土含量较高是，改良效果逐渐降低，这是由于合金主强化相Al₁₁La₃/Al₂La相增加所导致的，材料强度随强化相数量增加而升高，但由于Al₁₁La₃/Al₂La相会随稀土总量增加而迅速长大

，导致合金显微组织粗化，由此导致材料塑性降低。由实施例5、15对比可见，Sr元素是对Ca的有益补充，少量Sr可以改善材料塑性，但合金阻燃性能随Ca含量的降低而降低。由实施例16-19可见，合金塑性随碱土元素总量增加而有所降低，合金阻燃性能与碱土元素总量正相关。由实施例20-23可见，合金的力学性能随着Al含量的增加而提高，但材料塑性与阻燃特性则呈现相反趋势，这是由于Al含量增加导致脆性强化相Mg₁₇Al₁₂增加，因此合金强度性能提高，但由于Mg₁₇Al₁₂相较脆、呈网状分布于晶界处，且在较低温度下即发生分解，故材料的塑性与阻燃性能随Mg₁₇Al₁₂相的增多而降低。由实施例24-27可见，Zn及Mn元素可以提高材料的屈服强度，但材料的塑性和阻燃性能会随这两种元素的增加而降低。由实施例5与实施例28对比可见，单一稀土具有较好的强化效果，但略低于混合稀土添加。由实施例5、实施例29、实施例30对比可见，单一添加Ca，具有较好的阻燃效果，但是对于材料塑性性能不利。

[0050] 为进一步对本申请效果进行评价，设计并制备了对比例，其中对比例D1、D2采用了其商用牌号的标准工艺方案，其他对比例采用本申请各实施例所用工艺方案。对比例合金进行拉伸强度测试（GB/T228.1 金属材料室温拉伸试验方法）、阻燃性能测试（DOT/FAA/AR/00/12-Chapter 25、DOT/FAA/AR/00/12-Chapter 26）。各对比例元素组分如表3所示，性能测试结果如表4所示。

[0051] 表3 各对比例合金元素组分（%）

[]

[表2]

实施 例	Al	La	Sm	Ce	Pr	Ca	Sr	Zn	Mn	Gd	Y	Mg
#D1 (AZ91)	8.9	-	-	-	-	-	-	0.85	0.24	-	-	余量
#D2 (AM60)	5.7	-	-	-	-	-	-	0.05	0.27	-	-	余量
#D3	5.5	7.0	-	-	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D4	5.5	-	3.0	-	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D5	5.5	-	-	3.0	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D6	5.5	-	-	-	3.0	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D7	5.5	2.25	0.45	0.15	0.15	-	2.5	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D8	5.5	0.25	0.25	-	-	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D9	5.5	4.50	1.00	0.50	0.50	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D10	5.5	2.25	0.45	0.15	0.15	4.50	1.50	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D11	1.5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量

#D12	12.5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	0.50	0.25	0.10	0.10	余量
#D13	5.5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	-	-	0.10	0.10	余量
#D14	5.5	2.25	0.45	0.15	0.15	2.25	0.25	1.50	0.80	0.10	0.10	余量

[0052] 表4 各对比比例力学及阻燃性能测试结果

实施例	力学性能			阻燃性能 (Ch 25) 是否合格	阻燃性能 (Ch 26)	
	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)		失重率 (%)	是否合格
#D1 (AZ91)	225	137	5	否	78	否
#D2 (AM60)	223	122	14	否	69	否
#D3	243	144	4	是	11	是
#D4	238	142	4	是	12	是
#D5	235	137	3	是	10	是
#D6	237	141	6	是	10	是
#D7	240	152	7	是	14	是
#D8	229	133	10	是	15	是
#D9	238	147	2	是	8	是
#D10	226	142	3	是	5	是
#D11	185	112	12	是	9	是
#D12	238	155	4	是	20	否
#D13	240	131	7	是	12	是
#D14	188	125	10	是	3	是

[0054] 由表4的测试结果可知，对比商用镁合金（D1、D2），本申请合金具有良好的塑性及阻燃特性。由实施例5、对比比例D3-6可见，添加单一稀土元素可以有效提高材料强度，但改良效果明显低于经过特定搭配的混合稀土组分。由实施例5、对比比例D7可见，仅添加Sr元素可以改善合金塑性，但合金阻燃性能不如添加Ca的效果。由实施例5、对比比例D8、D9可见，稀土添加量不足时没有显著的强化效果，稀土含量过高时则导致材料性能开始下降。由实施例5、对比比例D10可见，碱土元素过多时，合金力学性能快速下降。由实施例5、对比比例D11、D12可见，

较低的Al含量导致合金力学性能显著下降，过高则降低合金塑性与阻燃性能。

[0055] 由实施例5、对比例D13、D14可见，不添加Zn、Mn元素导致合金屈服强度下降，过高则降低合金塑性与阻燃性能。

[0056] 本申请的技术特征在于：

[0057] (1) 基于稀土元素多元微合金化效果的稀土组分搭配方案。不同稀土元素会降低彼此在镁合金中的固溶度，在总量不变的情况下提高形核密度、增加析出效率，由此带来提高强度性能、降低塑性损失的效果。在本申请中，选用成本较低、工艺性良好的轻稀土La-Sm-Ce(Pr)为主合金化元素，通过多元稀土微合金化降低彼此固溶度的原理，有效提高了Al-RE相的析出数量、缩小析出相尺寸，并提高其分布的弥散程度；此外，根据添加效果，主强化元素选用了析出效果最显著的La元素，并通过Sm的搭配有效减弱了稀土相的尖锐形状，添加特定比例的Ce/Pr则提高了稀土元素的析出效率。

[0058] (2) RE-AE的复合应用设计。Mg-Al/Mg-Al-RE合金体系不能达到FAA要求的阻燃性能，Mg-Al-Ca阻燃镁合金体系主要通过Ca元素会在熔融金属表面形成致密氧化膜的作用来实现其阻燃效果。一方面较低含量的Ca元素不能形成有效的阻燃效果，另一方面，过高的Ca会在显微组织晶界处聚集，Al₂Ca颗粒也会迅速长大，由此造成合金强度与塑性的显著降低。因此，稀土-碱土元素复合应用是既能提高合金力学性能、又能显著提升材料阻燃性能的技术方案。

[0059] (3) Ca-Sr复合应用。Ca是改善合金阻燃性能的关键元素，较高含量的Ca会导致材料脆性增加、而Ca含量降低则造成阻燃性能无法有效提高。Sr同为碱土元素，与Ca相容性好，在合金相中存在一定的置换作用，通过添加一定比例的Sr元素，合金中形成弥散的Mg₁₇Sr₂相颗粒，有效的减小Al-Ca脆性相的尺寸，改善了合金的塑性，在保证合金阻燃效果的前提下，显著提高了合金的室高温力学性能。

[0060] 以上所述仅为本申请的优选实施例，并非因此限制本申请的专利范围，凡是在本申请的发明构思下，利用本申请说明书及附图内容所作的等效结构变换，或直接/间接运用在其他相关的技术领域均包括在本申请的专利保护范围内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，按质量百分比计，包括如下组分：Al：4.0-7.0%，RE：2.0-4.0%，AE：1.7-3.0%、Zn：0.01-0.80%，以及Mn：0.01-0.40%，其余为镁以及不可避免的杂质；所述RE包括La、Sm、Ce及Pr，RE中La元素含量占比为70-90%、Sm元素含量占比为10-30%、Ce和Pr元素含量合计占比不大于20%，所述AE包括Ca和Sr，所述Ca与Sr的总含量中，Ca元素含量占比为80-90%、Sr元素含量占比为10-20%。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，按质量百分比计，所述不可避免的杂质包括：Fe \leq 0.02%，Si \leq 0.01%，Cu \leq 0.002%，Ni \leq 0.001%。
- [权利要求 3] 一种稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，按质量百分比计，包括如下组分：Al：3.0-9.5%，RE：1.5-5.0%，AE：1.5-4.0%、Zn：0.01-0.80%，以及Mn：0.01-0.40%，其余为镁以及不可避免的杂质；所述RE包括La、Sm、Ce及Pr，RE中La元素含量占比为70-90%、Sm元素含量占比为10-30%、Ce和Pr元素含量合计占比不大于20%，所述AE包括Ca和Sr。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中所述Ca与Sr的总含量中，Ca元素含量占比为80-90%、Sr元素含量占比为10-20%。
- [权利要求 5] 如权利要求3所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，按质量百分比计，所述不可避免的杂质包括：Fe \leq 0.02%，Si \leq 0.01%，Cu \leq 0.002%，Ni \leq 0.001%。
- [权利要求 6] 一种稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，按质量百分比计，包括如下组分：Al：3.0-9.5%，RE：1.5-5.0%，AE：1.5-4.0%、Zn：0.01-0.80%，以及Mn：0.01-0.40%，其余为镁以及不可避免的杂质；所述RE包括La，所述AE包括Ca。
- [权利要求 7] 如权利要求6所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，所述Al

含量范围4.0-7.0%，所述RE含量范围2.0-4.0%，所述AE含量范围1.7-3.0%，所述Zn含量范围0.01-0.60%，所述Mn含量范围0.1-0.2%。

- [权利要求 8] 如权利要求7所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，所述RE还包括Sm、Ce及Pr。
- [权利要求 9] 如权利要求8所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，RE中La元素含量占比为70-90%、Sm元素含量占比为10-30%、Ce和Pr元素含量合计占比不大于20%。
- [权利要求 10] 如权利要求8所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，所述AE还包括Sr。
- [权利要求 11] 如权利要求10所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，所述Ca与Sr的总含量中，Ca元素含量占比为80-90%、Sr元素含量占比为10-20%。
- [权利要求 12] 如权利要求6所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金，其中，按质量百分比计，所述不可避免的杂质包括： $Fe \leq 0.02\%$ ， $Si \leq 0.01\%$ ， $Cu \leq 0.002\%$ ， $Ni \leq 0.001\%$ 。
- [权利要求 13] 一种如权利要求6所述的稀土与碱土元素复合的镁基合金的制备方法，其中，包括如下步骤：
S1、按所述质量百分比，配置Mg锭、Al锭、Zn锭、Mg-RE合金、Mg-AE合金、Mg-Mn合金；
S2、在保护气氛下，将所述Mg锭、Al锭熔化后，升温至700-730℃，依次加入所述Zn锭、Mg-RE合金、Mg-AE合金、Mg-Mn合金，熔化后充分搅拌均匀，得到合金熔体；
S3、静置20-35 min后，除气并加入熔剂，在700-710℃精炼处理20-35 Min；
S4、精炼结束后，静置0.5-1.0 h，扒渣，浇铸成型，得到所述镁基合金。
- [权利要求 14] 如权利要求13所述的镁基合金的制备方法，其中，所述Mg-RE合金中

， RE含量为20-45%。

[权利要求 15] 如权利要求13所述的镁基合金的制备方法，其中，所述Mg-AE合金中， Ca或Ca+Sr的混合组分的含量为15-40 %。

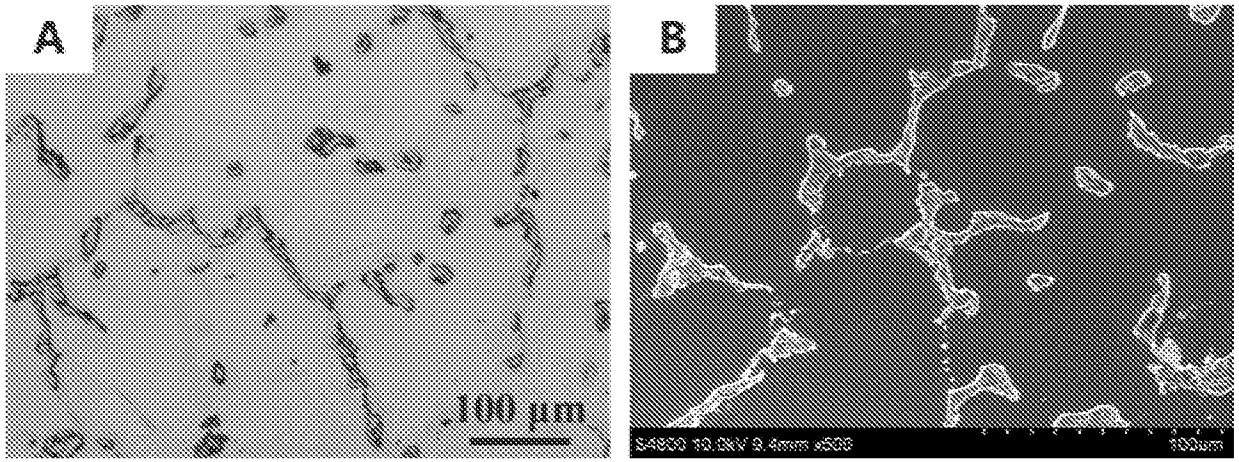


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C23/02(2006.01)i;C22F1/06(2006.01)i;C22C1/03(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; C22F 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) WPABSC; CNTXT; CNABS; DWPI; ENTXT; USTXT; JPTXT: 广东汇天航空航天科技有限公司, 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土, 碱土金属, 镁基合金, 铝, 锌, 锰, 镧, 阻燃, 高温, RE, alkaline, earth, metal, magnesium, based, alloy, Al, aluminum, Zn, zinc, Mn, manganese, La, lanthanum, flame, retardant, high, temperature		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109536798 A (BYD CO., LTD.) 29 March 2019 (2019-03-29) description, paragraphs 0009, 0012-0013, and 0017	1-15
Y	CN 106566967 A (SHANGHAI SPACE PRECISION MACHINERY RESEARCH INSTITUTE) 19 April 2017 (2017-04-19) description, paragraph 0005	1-15
A	CN 112143951 A (JIANGSU UNIVERSITY) 29 December 2020 (2020-12-29) entire document	1-15
A	CN 108715964 A (HENAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 30 October 2018 (2018-10-30) entire document	1-15
A	CN 104233026 A (HENAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 31 January 2023		Date of mailing of the international search report 22 February 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135670

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108251731 A (HENAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 July 2018 (2018-07-06) entire document	1-15
A	CN 111041311 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 April 2020 (2020-04-21) entire document	1-15
A	US 2022154314 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 19 May 2022 (2022-05-19) entire document	1-15
A	JP 2003055728 A (TOYOTA CHUO KENKYUSHO K. K.) 26 February 2003 (2003-02-26) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/135670

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
CN	109536798	A	29 March 2019	None		
CN	106566967	A	19 April 2017	None		
CN	112143951	A	29 December 2020	CN	112143951 B	11 January 2022
CN	108715964	A	30 October 2018	CN	108715964 B	15 October 2019
CN	104233026	A	24 December 2014	None		
CN	108251731	A	06 July 2018	None		
CN	111041311	A	21 April 2020	None		
US	2022154314	A1	19 May 2022	EP	3940101 A1	19 January 2022
				EP	3940101 A4	19 January 2022
				WO	2020183980 A1	17 September 2020
				JP	2020147780 A	17 September 2020
				JP	6814446 B2	17 September 2020
JP	2003055728	A	26 February 2003	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/135670

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22C23/02 (2006.01) i; C22F1/06 (2006.01) i; C22C1/03 (2006.01) i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C22C; C22F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPABSC;CNTXT;CNABS;DWPI;ENTXT;USTXT;JPTXT:广东汇天航空航天科技有限公司, 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土, 碱土金属, 镁基合金, 铝, 锌, 锰, 镧, 阻燃、高温, RE, alkaline, earth, metal, magnesium, based, alloy, Al, aluminum, Zn, zinc, Mn, manganese, La, lanthanum, flame, retardant, high, temperature</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109536798 A (比亚迪股份有限公司) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 说明书第0009、0012-0013、0017段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106566967 A (上海航天精密机械研究所) 2017年4月19日 (2017 - 04 - 19) 说明书0005段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112143951 A (江苏大学) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108715964 A (河南科技大学) 2018年10月30日 (2018 - 10 - 30) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104233026 A (河南科技大学) 2014年12月24日 (2014 - 12 - 24) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108251731 A (河南科技大学) 2018年7月6日 (2018 - 07 - 06) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111041311 A (北京工业大学) 2020年4月21日 (2020 - 04 - 21) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 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> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 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) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “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 “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 “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 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 109536798 A (比亚迪股份有限公司) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 说明书第0009、0012-0013、0017段	1-15	Y	CN 106566967 A (上海航天精密机械研究所) 2017年4月19日 (2017 - 04 - 19) 说明书0005段	1-15	A	CN 112143951 A (江苏大学) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 全文	1-15	A	CN 108715964 A (河南科技大学) 2018年10月30日 (2018 - 10 - 30) 全文	1-15	A	CN 104233026 A (河南科技大学) 2014年12月24日 (2014 - 12 - 24) 全文	1-15	A	CN 108251731 A (河南科技大学) 2018年7月6日 (2018 - 07 - 06) 全文	1-15	A	CN 111041311 A (北京工业大学) 2020年4月21日 (2020 - 04 - 21) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 109536798 A (比亚迪股份有限公司) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 说明书第0009、0012-0013、0017段	1-15																								
Y	CN 106566967 A (上海航天精密机械研究所) 2017年4月19日 (2017 - 04 - 19) 说明书0005段	1-15																								
A	CN 112143951 A (江苏大学) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 全文	1-15																								
A	CN 108715964 A (河南科技大学) 2018年10月30日 (2018 - 10 - 30) 全文	1-15																								
A	CN 104233026 A (河南科技大学) 2014年12月24日 (2014 - 12 - 24) 全文	1-15																								
A	CN 108251731 A (河南科技大学) 2018年7月6日 (2018 - 07 - 06) 全文	1-15																								
A	CN 111041311 A (北京工业大学) 2020年4月21日 (2020 - 04 - 21) 全文	1-15																								
国际检索实际完成的日期	2023年1月31日	国际检索报告邮寄日期	2023年2月22日																							
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	授权官员	赵义强 电话号码 (+86) 010-53962922																							

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
A	US 2022154314 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2022年5月19日 (2022 - 05 - 19) 全文	1-15
A	JP 2003055728 A (TOYOTA CHUO KENKYUSHO K.K.) 2003年2月26日 (2003 - 02 - 26) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/135670

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	109536798	A	2019年3月29日	无			
CN	106566967	A	2017年4月19日	无			
CN	112143951	A	2020年12月29日	CN	112143951	B	2022年1月11日
CN	108715964	A	2018年10月30日	CN	108715964	B	2019年10月15日
CN	104233026	A	2014年12月24日	无			
CN	108251731	A	2018年7月6日	无			
CN	111041311	A	2020年4月21日	无			
US	2022154314	A1	2022年5月19日	EP	3940101	A1	2022年1月19日
				EP	3940101	A4	2022年1月19日
				WO	2020183980	A1	2020年9月17日
				JP	2020147780	A	2020年9月17日
				JP	6814446	B2	2020年9月17日
JP	2003055728	A	2003年2月26日	无			