



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108715964 A

(43)申请公布日 2018.10.30

(21)申请号 201810582175.6

(22)申请日 2018.06.07

(71)申请人 河南科技大学

地址 471003 河南省洛阳市涧西区西苑路
48号

(72)发明人 陈君 李梅菊 陈晓亚 张清
李全安 朱利敏 付三玲 戚尧
史浩鹏

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 张兵兵

(51)Int. Cl.

G22C 23/06(2006.01)

G22C 1/03(2006.01)

G22F 1/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种稀土镁合金及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及镁合金材料领域,具体涉及一种稀土镁合金及其制备方法。本发明的稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.0~8.5%Nd,0.5~0.9%Zn,0.6~0.9%Zr,0.3~0.5%Al,4.5~6%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。与现有技术相比,本发明的稀土镁合金利用多组元合金化的方法,综合利用稀土元素和其他元素的改善组织和提高性能的作用,显著提高了镁合金的阻燃性能及力学性能。

1. 一种稀土镁合金,其特征在于,由以下质量百分比的组分组成:8.0~8.5%Nd,0.5~0.9%Zn,0.6~0.9%Zr,0.3~0.5%Al,4.5~6%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质;所述重稀土元素为Y与Gd的任意质量比混合。

2. 根据权利要求1所述的稀土镁合金,其特征在于:所述Y与Gd的质量比为1:1~3。

3. 根据权利要求2所述的稀土镁合金,其特征在于:所述Y与Gd的质量比为1:2。

4. 一种如权利要求1所述的稀土镁合金的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在保护气氛下,制备镁铝锌金属熔液;

(2) 在保护气氛下,向镁铝锌金属溶液中加入镁钆中间合金,熔化制备镁铝锌钆金属熔液;

(3) 在保护气氛下,向镁铝锌钆金属熔液中,加入含钇、钆、铈的镁合金原料,熔化制备镁合金熔液;

(4) 在保护气氛下,将镁合金熔液浇铸,得到铸态合金;

(5) 对铸态合金进行固溶处理和时效处理,即得稀土镁合金。

5. 根据权利要求4所述的稀土镁合金的制备方法,其特征在于:步骤(2)中镁铝锌金属熔液温度为670~680℃。

6. 根据权利要求4所述的稀土镁合金的制备方法,其特征在于:步骤(3)中镁铝锌钆金属熔液温度为690~700℃。

7. 根据权利要求4所述的稀土镁合金的制备方法,其特征在于:步骤(4)中浇铸前镁合金熔液为670~680℃。

8. 根据权利要求4所述的稀土镁合金的制备方法,其特征在于:所述固溶处理温度为510~520℃,处理时间为6~8h。

9. 根据权利要求4所述的稀土镁合金的制备方法,其特征在于:所述时效处理温度为200~220℃,处理时间为8~10h。

一种稀土镁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及镁合金材料领域,具体涉及一种稀土镁合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 在现有金属结构材料体系中,镁合金具有较高的比强度和比刚度,此外还具有优异的铸造性能、切削加工性能及较高的阻尼抗振性能,易于回收利用,具有环保特性,有着非常广泛的应用前景,深受航空航天、电子通讯以及汽车工业等行业的青睐。近年来镁合金作为结构材料的应用迅速发展。结构材料一般指的是用于支撑构件、外壳构件的物质材料,要求材料具备较高的力学性能并且便于机械加工;另外在一些行业和技术领域中,要求材料应当具备一定的耐高温性能。因此在选择结构材料时对其力学性能和物理性质都有较高的要求。

[0003] 稀土(RE)元素是提高镁合金室温和高温力学性能有效的合金元素,因此向镁合金中添加RE元素是常用的改善镁合金性能的方法之一。申请公布号为CN107858575A的中国专利公布了一种镁合金。该镁合金成分质量百分比为:3.5~6.5%Y,1.5~3.5%Nd,1.5~4%Gd,0~0.5%Zn,0.2~0.7%Zr,0~0.5%Ag,余量为Mg。该合金的强度较高并且耐热性能良好,但其阻燃性能仍难以满足需求。

[0004] 镁合金抗高温氧化性较差,非常易燃,并且强韧性不够理想,二者限制了镁合金广泛使用。因此,如何获得理想的具有阻燃性的高性能镁合金一直是镁合金研究领域的一个重要课题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种稀土镁合金,该稀土镁合金具有较好的阻燃性和力学性能,可以满足应用需要。

[0006] 本发明的目的还在于提供一种上述稀土镁合金的制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明的稀土镁合金所采用的技术方案是:

[0008] 一种稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.0~8.5%Nd,0.5~0.9%Zn,0.6~0.9%Zr,0.3~0.5%Al,4.5~6%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。

[0009] 镁合金中添加RE元素能够起到固溶强化、析出强化和弥散强化的效果,从而改善了镁合金的室温和高温力学性能,同时高温环境下RE元素在镁合金表面形成RE-O保护膜,能够提高镁合金表面氧化膜的高温稳定性从而改善镁合金的阻燃性能。

[0010] 本发明以轻稀土元素Nd为主要添加元素。Nd元素在镁合金中的固溶度较大,同时可在镁合金中形成高熔点的金属间化合物 $Mg_{41}Nd_5$,赋予合金良好的时效析出强化和固溶强化效果。其中Nd的添加量太少则达不到强化和阻燃效果,添加太多则会导致合金比重增大,脆性增大,不利于力学性能的提升。本发明中Nd元素的添加量以质量百分比8.0~8.5%为宜。

[0011] 本发明的稀土镁合金还加入了重稀土元素Y和Gd。重稀土元素Y、Gd在镁合金的固

溶度非常大,能够促进Nd的固溶和时效析出效果,使高熔点析出相 $Mg_{41}Nd_5$ 分布更为弥散,强化和阻燃效果更好。本发明中重稀土元素的添加量以质量百分比4.5~6%为宜。优选的,重稀土元素Y与Gd的添加质量比为1:1~3,根据Y和Gd在镁合金中的最大固溶度确定当Y和Gd的添加质量比为1:2时具有最好的效果。

[0012] 本发明还在镁合金中加入了Zn、Al、Zr三种合金化元素。Zn的加入能够降低镁合金中有害杂质Fe、Ni、Cu的浓度,有利于镁合金塑性和室温强度的提升,同时能够改善表面膜的高温稳定性进而提高阻燃性能。Al是镁合金中最为重要的合金化元素之一,Al的加入一方面能够提高镁合金表面氧化膜的稳定性,在一定程度上能提高镁合金的阻燃性能,另一方面,少量Al的添加能够显著细化镁合金组织。并且本发明中Al的加入量少不会形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 弱化相。Zr是镁合金的重要添加元素之一,能够明显细化镁合金显微组织,Zr和Al的复合添加能够使该合金的显微组织细化效果更好。

[0013] 本发明的稀土镁合金使用常规方法可以制得,但本发明所采用的制备方法的技术方案包括以下步骤:

[0014] (1) 在保护气氛下,制备镁铝锌金属熔液;

[0015] (2) 在保护气氛下,向镁铝锌合金熔液中加入镁钕中间合金,熔化制备镁铝锌钕金属熔液;

[0016] (3) 在保护气氛下,向镁铝锌钕金属熔液中,加入含钇、钆、铈的镁合金原料,熔化制备镁合金熔液;

[0017] (4) 在保护气氛下,将镁合金熔液浇铸,得到铸态合金;

[0018] (5) 对铸态合金进行固溶处理和时效处理。

[0019] 在镁合金的制备过程中,由于镁合金的化学性质比较活泼,容易氧化和燃烧,需要采取保护措施来防止熔融金属表面氧化。在生产中常用气体保护法,常用的保护气为 SF_6 、氮气、 CO_2 等。本发明采用的保护气为 SF_6 和 CO_2 的混合气。

[0020] 上述步骤(1)中为了不引入其他杂质,制备镁铝锌金属熔液采用原料分别为纯镁、纯铝、纯锌。

[0021] 上述步骤(2)中,保护气氛下,将镁钕中间合金加入到670~680℃的镁铝锌金属熔液中熔化得到镁铝锌钕合金熔液。

[0022] 上述步骤(3)中,保护气氛下,将镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁铈中间合金加入到690~700℃的镁铝锌钕合金熔液中,保温5~6min后去除表面浮渣,然后升温至710~720℃,使合金充分熔化,静置5~8min后得到镁合金熔液。

[0023] 由于纯钕、纯钇、纯钆及纯铈的熔点均在1000℃以上,若在镁合金制备过程中使用纯金属则消耗较大的能量且对设备要求较高,而中间合金在较低温度下即可熔化因此本发明使用镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金以及镁铈中间合金。

[0024] 在熔融之前为了节能降耗以及降低温差的影响,对原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金以及镁铈中间合金均进行预热处理。优选的,预热温度为200~220℃,预热时间为1~3h。

[0025] 上述步骤(4)中浇铸之前为降低合金熔液与模具之间的温差,在镁合金熔液温度降至670~680℃时进行浇铸。并且模具为钢制模具。

[0026] 上述步骤(5)中所在固溶处理温度为510~520℃,时间为6~8h。

[0027] 上述步骤(5)中时效处理温度为200~220℃,时间为8~10h。

[0028] 本发明综合利用稀土元素(Nd、Y、Gd)和其他元素(Al、Zr、Zn)的改善组织和提高性能的作用,显著提高了镁合金的阻燃性能,燃点最高可达809℃。本发明的稀土镁合金利用多组元微合金化的方法不仅提高了镁合金的阻燃性能,同时还提高了镁合金的力学性能。本发明的高Nd稀土镁合金在室外和200℃下最高的抗拉强度分别可至291MPa和239MPa,最高的伸长率分别可至7.8%和12.5。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步说明。

[0030] 本发明具体实施方式中涉及到的原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金均为市售产品。

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例的稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.0%Nd,0.9%Zn,0.8%Zr,0.5%Al,5.4%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。其中重稀土元素为Y和Gd,其质量百分比分别为2.7%和2.7%,Y与Gd的质量比为1:1。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例的稀土镁合金的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1)按照实施例1中的配比分别计算称量原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金;

[0036] (2)在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将在200℃预热2h后的纯镁、纯铝、纯锌依次放入到刚玉坩埚中熔化,得到镁铝锌金属熔液;

[0037] (3)在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌金属熔液加热至670℃时加入在200℃预热2h后的镁钕中间合金熔化,得到镁铝锌钕金属熔液;

[0038] (4)在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌钕金属熔液升温至690℃时加入在200℃预热2h后的镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金,保温6min,待合金全部熔化后去除表面浮渣,将温度升温至710℃后停止升温,静置7min,得到镁合金熔液;

[0039] (5)待镁合金熔液温度降至670℃时,浇铸到钢制模具中,得到铸态合金;

[0040] (6)将得到的铸态合金进行固溶处理和时效处理:固溶处理的温度为510℃,处理时间为6h;时效处理的温度为200℃,处理时间为8h,即得稀土镁合金。

[0041] 实施例3

[0042] 本实施例的稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.0%Nd,0.8%Zn,0.7%Zr,0.4%Al,6%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。其中重稀土元素为Y和Gd,其质量百分比分别为2%和4%,Y与Gd的质量比为1:2。

[0043] 实施例4

[0044] 本实施例的稀土镁合金的制备方法,包括如下步骤:

[0045] (1)按照实施例3中的配比分别计算称量原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金;

[0046] (2)在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将在200℃预热2h后的纯镁、纯铝、纯锌依次放入到刚玉坩埚中熔化,得到镁铝锌金属熔液;

[0047] (3) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌金属熔液加热至670℃时加入在200℃预热2h后的镁钕中间合金熔化,得到镁铝锌钕金属熔液;

[0048] (4) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌钕金属熔液升温至690℃时加入在200℃预热2h后的镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金,保温6min,待合金全部熔化后去除表面浮渣,将温度升温至710℃后停止升温,静置7min,得到镁合金熔液;

[0049] (5) 待镁合金熔液温度降至680℃时,浇铸到钢制模具中,得到铸态合金;

[0050] (6) 将得到的铸态合金进行固溶处理和时效处理:固溶处理的温度为515℃,处理时间为7h;时效处理的温度为210℃,处理时间为8h,即得稀土镁合金。

[0051] 实施例5

[0052] 本实施例的稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.5%Nd,0.6%Zn,0.9%Zr,0.3%Al,5.1%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。其中重稀土元素为Y和Gd,其质量百分比分别为1.7%和3.4%,Y与Gd的质量比为1:2。

[0053] 实施例6

[0054] 本实施例的稀土镁合金的制备方法,包括如下步骤:

[0055] (1) 按照实施例5中的配比分别计算称量原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金;

[0056] (2) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将在220℃预热1h后纯镁、纯铝、纯锌,依次放入到刚玉坩埚中熔化,得到镁铝锌金属熔液;

[0057] (3) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌金属熔液加热至680℃时加入在220℃预热1h后的镁钕中间合金熔化,得到镁铝锌钕金属熔液;

[0058] (4) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌钕金属熔液升温至700℃时加入在220℃预热1h后镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金,保温5min,待合金全部熔化后去除表面浮渣,将温度升温至720℃后停止升温,静置7min,得到镁合金熔液;

[0059] (5) 待镁合金熔液温度降至670℃时,浇铸到钢制模具中,得到铸态合金;

[0060] (6) 将得到的铸态合金进行固溶处理和时效处理:固溶处理的温度为515℃,处理时间为7h;时效处理的温度为220℃,处理时间为9h,即得稀土镁合金。

[0061] 实施例7

[0062] 本实施例的稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.5%Nd,0.5%Zn,0.6%Zr,0.4%Al,4.5%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。其中重稀土元素为Y和Gd,其质量百分比分别为1.5%和3.0%,Y与Gd添加比例为1:2。

[0063] 实施例8

[0064] 本实施例的稀土镁合金的制备方法,包括如下步骤:

[0065] (1) 按照实施例7中的配比分别计算称量原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钕中间合金、镁钇中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金;

[0066] (2) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将在220℃预热3h后的纯镁、纯铝、纯锌依次放入到刚玉坩埚中熔化,得到镁铝锌金属熔液;

[0067] (3) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌金属熔液加热至680℃时加入在220℃预热3h后的镁钕中间合金熔化,得到镁铝锌钕金属熔液;

[0068] (4) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌钕金属熔液升温至700℃时加入在220

℃预热3h后的镁钷中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金,保温5min,待合金全部熔化后去除表面浮渣,将温度升温至720℃后停止升温,静置5min,得到镁合金熔液;

[0069] (5) 待镁合金熔液温度降至680℃时,浇铸到钢制模具中,得到铸态合金;

[0070] (6) 将得到的铸态合金进行固溶处理和时效处理:固溶处理的温度为520℃,处理时间为8h;时效处理的温度为210℃,处理时间为10h,即得稀土镁合金。

[0071] 实施例9

[0072] 本实施例的稀土镁合金,由以下质量百分比的组分组成:8.3%Nd,0.7%Zn,0.8%Zr,0.4%Al,4.8%重稀土元素,余量为Mg和不可避免的杂质。其中重稀土元素为Y和Gd,其质量百分比分别为1.2%和3.6%,其中Y与Gd添加比例为1:3。

[0073] 实施例10

[0074] 本实施例的稀土镁合金的制备方法,包括如下步骤:

[0075] (1) 按照实施例9中的配比分别计算称量原料纯镁、纯铝、纯锌、镁钷中间合金、镁钆中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金;

[0076] (2) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将在220℃预热3h后的纯镁、纯铝、纯锌依次放入到刚玉坩埚中熔化,得到镁铝锌金属熔液;

[0077] (3) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌金属熔液加热至680℃时加入在220℃预热3h后的镁钷中间合金熔化,得到镁铝锌钷金属熔液;

[0078] (4) 在CO₂和SF₆的混合气体保护下,将镁铝锌钷金属熔液升温至700℃时加入在220℃预热3h后的镁钆中间合金、镁钆中间合金和镁锆中间合金,保温5min,待合金全部熔化后去除表面浮渣,将温度升温至720℃后停止升温,静置5min,得到镁合金熔液;

[0079] (5) 待镁合金熔液温度降至680℃时,浇铸到钢制模具中,得到铸态合金;

[0080] (6) 将得到的铸态合金进行固溶处理和时效处理:固溶处理的温度为520℃,处理时间为7h;时效处理的温度为210℃,处理时间为9h,即得稀土镁合金。试验例1

[0081] 对上述实施例中的镁合金进行室温和200℃力学性能测试,力学性能测试依照国家标准GB6397-86《金属拉伸实验试样》进行加工测试,测试设备为(SHIMADZU)AG-I 250kN精密万能实验机拉伸机,拉伸速度为1mm/min。测试结果如表1所示。

[0082] 表1 镁合金的室温和高温拉伸力学性能

[0083]

实施例	室温力学性能			200℃力学性能		
	抗拉强度	屈服强度	伸长率	抗拉强度	屈服强度	伸长率
1	289MPa	233MPa	6.6%	235MPa	205MPa	10.6%
3	291MPa	226MPa	7.8%	227MPa	198MPa	12.5%
5	285MPa	219MPa	6.9%	223MPa	193MPa	11.2%
7	288MPa	228MPa	7.7%	239MPa	209MPa	10.9%
9	279MPa	214MPa	6.4%	217MPa	195MPa	10.4%

[0084] 由表1内容可知,本发明所得的稀土镁合金室温抗拉强度279~291MPa,屈服强度

为214~233MPa,伸长率为6.4~7.8%;200℃的抗拉强度为217~239MPa,屈服强度为193~209MPa,伸长率为10.4~12.5%,与室温相比,高温力学性能降低幅度小,该合金具有优异的室温和高温力学性能。

[0085] 试验例2

[0086] 燃点测试方法:将镁合金切取规格为 $\Phi 15\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的圆柱形试样,将试样置于450℃的电阻炉中进行燃点测试,控制炉温的升温速率为5℃/min,得到试样表面温度与升温时间的曲线,当试样表面温度与升温时间的对应曲线出现拐点时,此时镁合金试样产生白烟,发生了燃烧现象,此时该曲线的拐点所对应的温度即为该镁合金的燃点。测试结果见表2。

[0087] 表2镁合金的燃点

[0088]

项目	燃点℃
实施例1	804
实施例3	799
实施例5	797
实施例7	809
实施例9	792

[0089] 由表2可以看出,本发明的实施例镁合金的燃点较高,最高可达809℃,说明该合金具有优异的阻燃和抗高温氧化性能。