

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056399.5

[51] Int. Cl.
G22C 23/04 (2006.01)
G22C 1/03 (2006.01)
B22D 21/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年6月18日

[11] 公开号 CN 101200785A

[22] 申请日 2007.12.6

[21] 申请号 200710056399.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨 洁 王立民 张洪杰 吴耀明

王立东 肖文龙 王 军

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种镁 - 锌 - 钪合金及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种镁 - 锌 - 钪合金及其制备方法,特别是涉及一种镁 - 锌 - 稀土系中高含量锌、低含量钪的镁基合金及其制备方法。本发明的镁基合金中含有 10.5wt% - 11.5wt% 的 Zn, 0.95wt% - 1.05wt% 的 Sc, 杂质元素 Fe、Ni、Cu 和 Si 的总量小于 0.05wt%, 其余为 Mg。合金的高温性能好、利于 Sc 的回收、反复和高效利用。在 280℃ 的高温下,本发明系列合金抗拉强度都超过 100MPa。

1、一种镁-锌-钪合金，其特征在于，其组成为：镁基合金中含有 10.5 wt%-11.5wt% 的 Zn，0.95 wt%-1.05wt% 的 Sc，杂质元素 Fe、Ni、Cu 和 Si 的总量小于 0.05wt%，其余为 Mg；其组成简式表示为：Mg- (10.5-11.5) Zn - (0.95-1.05) Sc 。

2、如权利要求 1 所述的一种镁-锌-钪合金的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

以纯度为 99.9% 的 Mg 锭、99.5% 的 Zn 锭、99.5% 的 Mg-Sc 中间合金锭为合金原料；其中，Mg-Sc 中间合金锭中的 Sc 占中间合金重量百分比为 2.3%；

Mg 锭、Zn 锭和中间合金锭原料经分割、除油、干燥和去除氧化皮制成原料块；按照质量配比进行称量，把原料块在熔盐池中蘸挂熔盐后加入到熔炼温度为 800℃ 的熔炼炉内，所蘸挂熔盐选用 NaCl : KCl 摩尔比为 1: 3、纯度为化学纯的 NaCl 和 KCl 的混合熔盐；

向熔炼炉内的加料顺序为：金属 Mg 块、金属 Zn 块和 Mg-Sc 中间合金块，该熔炼炉的坩埚为石墨坩埚；保护剂氯化物熔盐成分与装炉合金蘸挂熔盐成分相同的 NaCl : KCl 摩尔比为 1: 3、纯度为化学纯的 NaCl 和 KCl 的混合熔盐；所有炉料融化后搅拌 2 分钟，合金静置 15 分钟，采用浇铸方法，浇注温度在 760 °C，浇注模具使用预热不锈钢金属模具，预热温度在 250 °C，得到镁-锌-钪合金。

一种镁-锌-钪合金及其制备方法

技术领域

本发明涉及镁-锌-稀土系合金及其制备方法。特别是涉及一种镁-锌-稀土系中高含量锌、低含量钪的镁基合金及其制备方法。

背景技术

在轻合金中，特别是铝基、镁基轻合金中添加钪 (Sc)，可获得高抗腐蚀、高强度、高可焊性、宽工作温区和综合性能良好的轻合金，一直被广泛应用于空天等高技术领域。这得益于 Sc 是 17 种稀土元素 (RE) 中原子半径与 Al、Mg 最为接近，并且室温下具有在 Mg 或 Al 固溶度大等优势；但是，由于 Sc 是 17 种稀土元素中最为稀少、市场价格最贵的稀土元素，金属 Sc 在合金中使用量还十分有限。

在铝基或镁基合金中如何尽可能添加最少量的 Sc 达到最佳效果，一直为本领域研究或生产中的重要科学问题。上世纪，Sc 在铝基合金添加量通常控制在 0.15-0.25wt%，并且发展了新型铝基合金体系。进入本世纪，Sc 在铝合金添加量向高浓度发展，甚至达到 2.15wt%；由于镁合金表面处理技术的进展、诸如微弧氧化或电刷镀等技术，Sc 向镁基合金中添加也倍受关注，同时受到关注的还有 Mg-Sc 合金作为功能材料。

有关 Sc 等稀土在轻合金中最小添加量与作用机理，1940 美国专利商标局公开德国发明家 Sauerwald 申请的题为“镁基合金”的 2,219,056 号专利。该专利内容与该发明人 1938 年 11 月在德国申请 305,172 号 (系列号) 专利内容大体相同。其发明主要内容揭示：①若用稀土 Y 细化金属镁晶粒，稀土 Y 的最小添加量为 0.1wt%，就能够获得明显细化效果；②若通过晶粒细化作用、来提升镁合金力学性能，则 Y 的最小添加量控制在大约 0.3wt%；③若试图用稀土 Y 作为强化元素、通过析出强化来提升镁合金力学性能，则 Y 的添加量控制在 2.5wt% 以上，直至 10wt%。该发明为目前能够从专利检索渠道、检索到最早的 Mg-RE 二元合金系的“溯源”发明和 Mg-Zn-RE 系“先驱体”发明。由于稀土 (Sc、Y、La……共计 17 种) 元素的化学性质类似性，该发明对本发明在内的所有后人的发明，在铝基或镁基合金中添加稀土元素、包括添加 Sc，的原理和数量等方面提供了参考。显然，这种参考不能构成对本发明的镁-锌-钪三元合金新颖性的限制。

1997 年，美国专利商标局公开了美国铝业公司提交的题为“包含弥散质点的铝镁合金生产”的 5624632 号发明专利。倍受各国空天领域关注，专用于空天先进设备。神秘的“SCC” (stress corrosion cracking) 合金在该专利进一步获得公开；业内人士一直关注的“SCC”合金为高抗应力腐蚀开裂、使用寿命为 20-40 年空天领域专用的合金。该发明揭示：对于 Al-Mg-Sc 基合金组成：采用 Al-6.5wt%Mg-0.23 wt%Sc-0.09 wt%Zr

的合金，其密度为 0.0943 lb/cu in (2.61 g/cm^3)、抗拉强度为 64.6 ksi (445.4 MPa)、伸长率 12%，按照 ASTM G-47 标准做 180 天暴露的抗应力腐蚀开裂实验的结果为 0/3，其它各种性能的测试也非常优异。该发明在镁/钪交互作用等方面对本发明产生有益提示。显然，该铝基合金对本发明的镁基合金“三性”不构成限制。

1999-2001 年期间，以生产“奔驰”轿车闻名的德国戴姆勒-克莱斯勒股份公司 (Daimler Chrysler AG) 在中国专利局和美国专利商标局共公开了 4 项专利，这 4 项专利以保护在铝基合金中添加 0.15 wt\% Sc 的 $\text{Al}-(5-6 \text{ wt\%}) \text{ Mg}-0.15 \text{ wt\% Sc}-(0.05-0.15 \text{ wt\%}) \text{ Zr}$ 基础成分为核心、重点揭示：添加 Mn 后保持 Mn/Sc 比为 2；添加 0.15 wt\% Sc 不足部分可以由 Dy、Gd 等多种稀土替代关系和效果等。该 4 项专利包括：中国专利局的：①题为“特别适用于汽车应用的、新的可焊、耐腐蚀、高镁含量的铝-镁合金”的号 99801195.9 专利、②题为“特别适用于航空应用的、新的可焊、耐腐蚀、高镁含量的铝-镁合金”的 99801242.4 号专利、③题为“特别适用于交通运输的、可焊、耐腐蚀铝-镁合金”的 99801414.1 号专利；④美国专利商标局的题为“特别适用于汽车应用的、可焊、耐腐蚀、高镁含量的铝-镁合金”的 6,315,948 号专利。该发明在 Mn/Sc 比等方面对本发明 Zn/Sc 比产生等有益提示。显然，该铝基对本发明的镁基合金“三性”也不构成限制。

2001-2003 年期间，欧洲航空防务和航天公司 (EADS) 的一德国分公司 (Deutschland GmbH) 在美国专利商标局共公开了 2 项专利。这两项专利与上述德国戴姆勒-克莱斯勒股份公司 4 项专利要求保护的内容基本相同，即铝基合金中添加 0.15 wt\% 左右 Sc 的高镁铝合金。这 2 项专利为：2001 年公开的题为“特别适用于交通运输的、可焊、耐腐蚀 Al-Mg 合金”的 6,258,318 号专利、2003 年公开的题为“特别适用于航空应用的、新的可焊、耐腐蚀、高镁含量的铝-镁合金”的 6,531,004 号专利。同样、该铝基合金对本发明的镁基合金“三性”不构成限制。

2001-2004 年期间，美国专利商标局公开了美国手枪专业生产公司-史密斯 & 维森公司 (SMITH & WESSON CORP) 所申请的 2 项题为“含钪铝合金枪支”专利，其专利号分别为 20010054247 和 20040010917。两项专利主要申请保护在铝基合金中添加 $0.05 \text{ wt\%}-0.15 \text{ wt\%}$ 的 Sc 和 $7.5 \text{ wt\%}-8.3 \text{ wt\%}$ 的 Zn 以及其它少量强化元素的铝合金。该发明为空天领域含钪铝合金服役后、利用回收品加工成轻量化的高档左轮手枪 (Revolvers) 或其它类型手枪提供很好资源高效利用思路，也为本发明高 Zn、低 Sc 的 Mg-Zn-Sc 合金设计提供相关参考。同样、该铝基合金对本发明的镁基合金“三性”也不构成限制。

2003-2004 年期间，2003 年中国专利局公开了以发现 AB_5 型贮氢合金等闻名各国的荷兰皇家飞利浦电子有限公司提交的题为“具有高存储容量的金属氢化物电池物质”的 01804203.1 号发明专利，该发明揭示：组成为 $\text{Sc}_{0.347}\text{-Mg}_{0.647}\text{-Pd}_{0.006}\text{-H}_x$ 的贮氢合金在电池中表现出 980 mAh/g 的电化学比容量。

2004 年美国专利商标局公开了荷兰皇家飞利浦电子有限公司提交的题为“大容量金属贮氢材料”的 6,821,676 号发明专利,该发明揭示:组成为 $\text{Sc}_{0.3}\text{-Mg}_{0.7}$ 和 $\text{Sc}_{0.2}\text{-Mg}_{0.8}$ 的重量比容量分别为 1508mAh/g 和 1652 mAh/g,比常用的 LaNi_5 容量高出 4 倍。

上述飞利浦公司发明对本发明含用 Sc、Mg 金属合金熔炼、加工过程中如何防止“氢脆”等方面具有有益提示,显然,属于“功能材料”的该发明不能构成属于“结构材料”的本发明专利“三性”的限制。

2003 年,美国专利商标局公开了韩国发明家提交的题为“用高温热成型和准晶增强的镁基合金及其制备方法”的 20030029526 号专利。该发明揭示:对于 $\text{Mg-(2.7} \sim 22 \text{ wt\%)}\text{Zn-(0.4} \sim 6.9 \text{ wt\%)}\text{Y}$ 体系,合适的合金成分可获得含有体积分数为 30%的准晶相。该发明的创新性在于利用准晶增强并且取得很好结果。但该发明高 Zn 含量的镁基合金属于 Mg-Zn-Y 系中的合金,与本发明高 Zn 含量的 Mg-Zn-Sc 合金在系列上等差异性,显然不构成对本发明新颖性限制。

2006 年,中国专利局公开了美国联合工艺公司提交的题为“高温铝合金”的 200610084150.0 号发明专利,该发明以保护在铝基合金中添加 2.15 wt%的 Sc 和 8.4 wt%的 Ni 以及其它强化元素的铝合金为主,并揭示:组成为 $\text{Al-8.4wt\%Ni-2.15wt\%Sc-8.5wt\%Gd-2.5wt\%Y}$ 或 $\text{Al-8.4wt\%Ni-2.15wt\%Sc-8.8wt\%Gd-2.5wt\%Zr}$ 或 $\text{Al-8.4wt\%Ni-2.15wt\%Sc-9.0wt\%Hf-4.5wt\%Gd}$ 等合金,为能在大约 $-420^\circ\text{F}(-251^\circ\text{C})$ 至大约 $650^\circ\text{F}(343^\circ\text{C})$ 温度下使用的宽工作温区、综合性能良好、是适合在空天领域中有广泛应用的铝合金,诸如绕月飞行的人造卫星、飞至“背日面”(背向太阳方向空间)遇到零下 -100°C 以下低温,而“迎日面”又遇到零上 $+100^\circ\text{C}$ 以上高温,显然,这种宽工作温区的合金必不可少;该发明还揭示了该合金应用于飞行器或火箭具体零部件的可能性。该发明在 Sc 作用、合金宽工作温区设计中对 Sc 合理利用等方面对本发明产生有益提示,但该发明的铝基合金显然对本发明的镁基合金“三性”也不构成限制。

2006-2007 年,专利商标局和中国专利局公开了日本发明家河村能人(Kawamura; Yoshihito)等的多项相关专利。包括:①2006 年美国专利商标局公开的题为“镁合金及其生产方法”的 20060065332 号专利、②2007 年 5 月美国专利商标局公开的题为“高强高韧镁合金及其制备方法”的 20070102072 号专利、③2007 年 6 月美国专利商标局公开的题为“高强高韧镁合金及其生产方法”的 20070125464 号专利、④2007 年 7 月美国专利商标局公开的题为“高强高韧镁合金及其生产方法”的 20070169859 号专利、⑤2007 年 8 月中国专利局公开的题为“高强度高韧性金属及其制造方法”的 200580032675.3 号发明专利、⑥2007 年 9 月美国专利商标局公开的题为“镁合金”的 20070204936 号专利。上述 6 项专利中,诸如 $\text{Mg-4.4wt\%Zn-3wt\%Y-0.3wt\%Zr}$ 、 $\text{Mg-7.6wt\%Zn-1.7wt\%Y}$ 等,该系列发明中在 Zn/RE 比等方面对本发明 Zn/Sc 比产生等有益提示。但该发明高 Zn 含量的镁基合金属于 Mg-Zn-Y 系合金或其它稀土系列,与本发明高 Zn 含量的 Mg-Zn-Sc 合

金在系列上有差异性，显然不构成对本发明新颖性限制。

2007年，中国专利局公开了中国铝业股份有限公司提交的题为“一种铸造耐热镁合金”的200710099819.8号发明专利，该发明申请保护“Mg-(0.3~0.8wt%)Sc-(5~10wt%)Gd-(0.5~1.0wt%)Mn体系”，该发明揭示：对于组成为Mg-0.3Sc-10Gd-1Mn的合金，在300℃下，其抗拉强度为186.23MPa、屈服强度为142.77MPa、伸长率6.91%。该发明的高Sc、高Gd镁合金设计与本发明的高Sc、高Zn镁合金相比，显然，在所属合金系列、合金组分构成等方面存在很大差异性；虽然可产生有益提示，但对本发明新颖性等不构成限制。

总之，与本发明在组成等多方面密切相关的专利未见专利公开和文献报道。

发明内容

· 本发明的目的在于提供一种镁-锌-钪合金及其制备方法。

本发明的镁-锌-钪合金具体组成为：镁基合金中含有10.5wt%-11.5wt%的Zn，0.95wt%-1.05wt%的Sc，杂质元素Fe、Ni、Cu和Si的总量小于0.05wt%，其余为Mg；其组成简式表示为：Mg-(10.5-11.5)Zn-(0.95-1.05)Sc。

本发明的镁-锌-钪合金制备方法的步骤和条件如下：

以纯度为99.9%的Mg锭、99.5%的Zn锭、99.5%的Mg-Sc中间合金锭为合金原料；其中，Mg-Sc中间合金锭中的Sc占中间合金重量百分比为2.3%；

Mg锭、Zn锭和中间合金锭原料经分割、除油、干燥和去除氧化皮制成原料块；按照质量配比进行称量原料，把原料块在熔盐池中蘸挂熔盐后加入到熔炼温度为800℃的熔炼炉内，所蘸挂熔盐选用NaCl：KCl摩尔比为1：3、纯度为化学纯的NaCl和KCl的混合熔盐；

向熔炼炉内的加料顺序为：金属Mg块、金属Zn块和Mg-Sc中间合金块，该熔炼炉的坩埚为石墨坩埚；保护剂氯化物熔盐成分与装炉合金蘸挂熔盐成分相同的NaCl：KCl摩尔比为1：3、纯度为化学纯的NaCl和KCl的混合熔盐摩尔比1比3、纯度为化学纯的NaCl和KCl的混合熔盐；所有炉料融化后搅拌2分钟，合金静置15分钟，采用浇铸方法，浇注温度在760℃，浇注模具使用预热不锈钢金属模具，预热温度在250℃，得到镁-锌-钪合金。

本发明的制备方法优点在于：

1、用简单和易于操作的方法获得高温性能良好的合金。在280℃的高温下，本发明系列合金抗拉强度都超过100MPa。

2、含Sc约为1wt%的合金设计有利于合金再利用。表现在：本发明的合金在应用退役后，回炉熔炼转换为其它成分合金时，Sc含量下调空间较大；原因在于含钪合金多数为0.15wt%左右的Sc含量。

附图说明

图 1 是本发明 Mg-11wt%Zn - 1.0wt%Sc 铸态合金的典型 XRD 图。

图 2 是本发明 Mg-11wt%Zn - 1.0wt%Sc 铸态合金低倍下光学照片的典型组织图。

图 3 是本发明 Mg-11wt%Zn - 1.0wt%Sc 铸态合金高倍下光学照片的典型组织图。

具体实施方式

实施例 1:

按照 Mg-11.5wt%Zn - 1.05wt%Sc 的组成进行原料质量配比, Mg 为余量。该式中所用的原料纯度为: 99.9%的 Mg 锭、99.5%的 Zn 锭和 99.5%的 Mg-Sc 稀土中间合金锭; 其中 Mg-Sc 稀土中间合金锭中的稀土 Sc 占中间合金重量百分比为 2.3%。

Mg 锭、Zn 锭和中间合金锭原料经分割、除油、干燥和去除氧化皮得到块状料; 按照质量配比具体称量, 把原料块在熔盐池中蘸挂熔盐后加入到熔炼温度为 800 °C 的熔炼炉内, 其所蘸挂熔盐选用组成摩尔比 1 比 3、纯度为化学纯的 NaCl/3KCl 的混合熔盐; 其炉料的加入顺序依次为: 金属 Mg 块、金属 Zn 块和 Mg-Sc 中间合金块; 该熔炼炉的坩埚为石墨坩埚; 保护剂氯化物熔盐成分与装炉合金蘸挂熔盐成分相同, 即仍为组成摩尔比 1 比 3 的 NaCl/3 KCl 的混合熔盐, 该保护剂氯化物混合熔盐向熔炼炉添加量为金属和合金炉料总和的 8wt%、并为紧随稀土中间合金块之后添加;

所有炉料融化后搅拌 2 分钟, 合金静置 15 分钟, 浇注不锈钢金属模具预热温度 250 °C; 浇注温度为 760 °C; 合金液经撇盐后、挡渣浇注预热的金属模具中, 得到 Mg-11.5wt%Zn - 1.05wt%Sc 合金, 合金室温和高温的铸态抗拉强度、屈服强度和伸长率列于表 1。

表 1: Mg-11.5wt%Zn - 1.05wt%Sc 合金不同温度下的主要力学性能

测试温度 °C	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 %
室温	225	161	4.9
200	173	142	13.8
280	118	99	4.4

实施例 2:

按照 Mg-11.5wt%Zn - 1.05wt%Sc 的组成进行原料质量配比, Mg 为余量。用组成为 Mg-11wt%Zn - 1.0wt%Sc 的合金替代实施例 1 中组成的合金。其余操作同实施例 1, 合金室温和高温的铸态抗拉强度、屈服强度和伸长率列于表 2。

表 2: Mg-11wt%Zn - 1.0wt%Sc 合金不同温度下的主要力学性能

测试温度 °C	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 %
室温	227	163	4.7

200	175	144	15.0
280	120	102	4.6

实施例 3:

按照 Mg-11.5wt%Zn - 1.05wt%Sc 的组成进行原料质量配比, Mg 为余量。用组成为 Mg-10.5wt%Zn - 0.95wt%Sc 的合金替代实施例 1 中组成的合金。其余操作同实施例 1, 合金室温和高温的铸态抗拉强度、屈服强度和伸长率列于表 3。

表 3: Mg-10.5wt%Zn - 0.95wt%Sc 合金不同温度下的主要力学性能

测试温度 ℃	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 %
室温	226	162	4.8
200	174	143	14.0
280	119	100	4.3

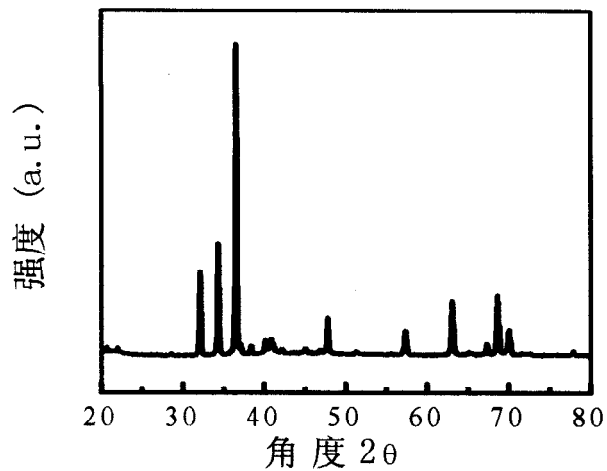


图1

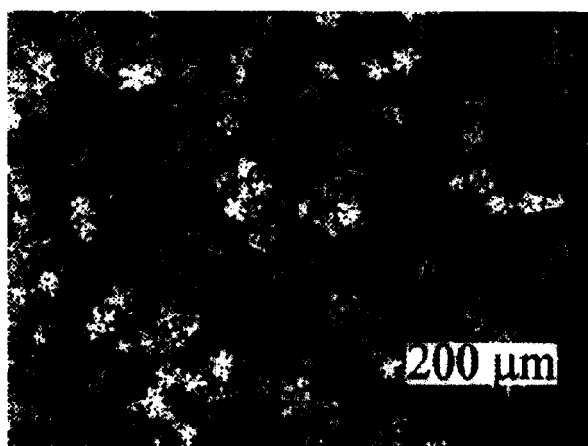


图2

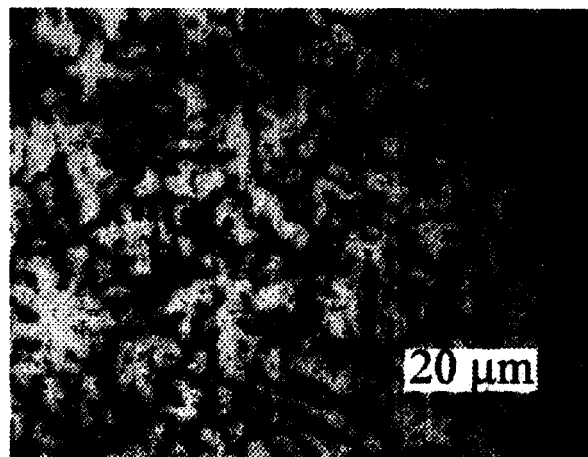


图3