



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710306663.6

[43] 公开日 2009年7月1日

[11] 公开号 CN 101469387A

[22] 申请日 2007.12.29

[21] 申请号 200710306663.6

[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 孟 健 张德平 张景怀 田 政
房大庆 孙 伟 唐定骧 鲁化一
张洪杰

[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 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金

[57] 摘要

本发明涉及富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金。针对现有的 AZ91 镁合金强度较低、高温抗蠕变能力低、耐热性差等问题，研制出富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金。其组成为：Al 为 8.5% ~ 9.5%，Zn 为 0.4 ~ 0.9%，Mn 为 0.2% ~ 0.6%，稀土为 Y 为 0.1% ~ 1.5%，Er 为 0.01% ~ 0.15%，Ho 为 0.01% ~ 0.1%，杂质元素 Fe ≤ 0.02%，Cu ≤ 0.002%，Si ≤ 0.01%，Ni ≤ 0.001%，余量为镁。所用稀土原材料为混合稀土提取 Eu、Dy、Tb、Lu 等高价元素后所剩余的大量廉价富钇稀土。充分利用了现有闲置的稀土资源，富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金的室温和高温力学性能优于 AZ91 合金，150℃，75MPa 条件下最小蠕变速率为 $1.53 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ ，100 小时蠕变伸长率为 0.22%。

1、富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金，其特征在于，组成成分和质量百分比为：Al 为 8.5%~9.5%，Zn 为 0.4~0.9%，Mn 为 0.2%~0.6%，稀土为 Y 为 0.1%~1.5%，Er 为 0.01%~0.15%，Ho 为 0.01%~0.1%，杂质元素 Fe \leq 0.02%，Cu \leq 0.002%，Si \leq 0.01%，Ni \leq 0.001%，余量为镁；所用原材料为：AZ91 镁合金，镁-20%富钇中间合金，其中富钇为从富钇混合稀土中提取 Eu、Dy、Tu、Lu 高价元素后的富钇稀土，该富钇稀土的组成成分和质量百分比为 Y 为 20%~90%，Er 为 5%~20%，Ho 为 1%~10%。

2、如权利要求 1 所述的富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金，其特征在于，组成成分和质量百分比为：铝：9%，Zn：0.9%，锰：0.2%，Y：0.8%，Er：0.1%，Ho：0.05%，杂质元素 Fe \leq 0.02%，Cu \leq 0.002%，Si \leq 0.01%，Ni \leq 0.001%，余量为镁。

3、如权利要求 1 所述的富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金，其特征在于，组成成分和质量百分比为：铝：9%，Zn：0.9%，锰：0.2%，Y：1.5%，Er：0.15%，Ho：0.1%，杂质元素 Fe \leq 0.02%，Cu \leq 0.002%，Si \leq 0.01%，Ni \leq 0.001%，余量为镁。

4、如权利要求 1 所述的富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金，其特征在于，组成成分和质量百分比为：铝：9%，Zn：0.9%，锰：0.2%，Y：0.1%，Er：0.03%，Ho：0.01%，杂质元素 Fe \leq 0.02%，Cu \leq 0.002%，Si \leq 0.01%，Ni \leq 0.001%，余量为镁。

5、如权利要求 1 所述的富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金，其特征在于，组成成分和质量百分比为：铝：9%，Zn：0.9%，锰：0.2%，Y：1.2%，Er：0.12%，Ho：0.1%，杂质元素 Fe \leq 0.02%，Cu \leq 0.002%，Si \leq 0.01%，Ni \leq 0.001%，余量为镁。

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金

技术领域

本发明涉及富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金,属于金属材料类领域。

背景技术

镁是实际工程应用中最轻的工程金属材料,具有比重轻、比强度及比刚度高、切削加工性好、导热性好、电磁屏蔽能力强、减振性好和易于回收等一系列独特的优点,能够满足现代交通领域、国防军工、航空航天、3C 产业、制造业等行业对减重、降耗、环保方面的要求,被誉为“21 世纪的绿色工程材料”。然而传统镁合金因为高温强度差、延伸率低、耐热及抗蠕变性不好等缺点,无法满足汽车、国防军工、航空航天等领域对镁合金扩大应用的要求。因此,稀土元素被引入到镁合金当中,用来开发具有高强度耐热抗蠕变性能的镁合金。随着现代工业对产品提出的轻量化和高强化要求,对镁合金的需求越来越大。以 AZ91 为代表的 Mg-Al 系镁合金具有优良的铸造工艺性能、热裂倾向小、成本低,成为应用最为广泛的一种铸造镁合金。

稀土作为微合金化或合金化元素能够改善传统镁合金的强度、延伸率和耐热抗蠕变性能已在国内外研究单位和生产厂家得到公认,所使用的稀土包括单一稀土(如Nd、Y、Gd)和混合稀土,目前使用最多的混合稀土之一为富钇混合稀土,主要成分为Y、Ho、Er。目前由于市场及工业需要,从富钇混合稀土中提取Eu、Dy、Tm、Lu高价元素后富钇稀土,剩余了大量廉价的富钇稀土不能得到充分利用。因此充分发挥富钇稀土的作用,对稀土的综合利用和平衡发展具有重要意义。

由于钇的独特核外电子排布，对 O、S 和其他非金属元素有较强的亲和力，因此钇具有除杂（除氢和氧化物夹杂）净化作用、在镁合金中具有较高的固溶度和更好的细化合金组织的作用。现在，富钇混合稀土对镁合金综合性能的提升已经得到广大研究者的认可。利用分离高价元素后的富钇稀土，在传统镁合金 AZ91 的基础上提高合金的强度和延伸率、耐热抗蠕变性能，发挥它的优势，开发出新型高强耐热抗蠕变镁合金，有利于解决分离高价稀土后的富钇稀土资源大量积压问题，缓解资源的产需矛盾、产销不平衡的现状。（加速稀土元素的平衡利用. 稀土信息 2007.06：12）

发明内容

本发明目的针对目前传统 AZ91 压铸镁合金的不足方面，提供含富钇稀土的高强耐热抗蠕变压铸镁合金。通过在 AZ91 合金的基础之上，加入富钇混合稀土，改善合金的强度和延伸率、耐热抗蠕变性能，与 AZ91 相比有了较明显的提高，满足未来镁合金发展的需要。

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金的组成成分和质量百分比为：Al 为 8.5%~9.5%，Zn 为 0.4~0.9%，Mn 为 0.2%~0.6%，稀土为 Y 为 0.1%~1.5%，Er 为 0.01%~0.15%，Ho 为 0.01%~0.1%，杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$ ， $Cu \leq 0.002\%$ ， $Si \leq 0.01\%$ ， $Ni \leq 0.001\%$ ，余量为镁；所用原材料为：AZ91 镁合金，镁—20%富钇中间合金，其中富钇为从富钇混合稀土中提取 Eu、Dy、Tu、Lu 高价元素后的富钇稀土，该富钇稀土的组成成分和质量百分比为 Y 为 20%~90%，Er 为 5%~20%，Ho 为 1%~10%。

本发明富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金的制备方法，步骤和条件为：按配比称量原材料，将基合金预热到 200℃，放入预热到 300℃的坩锅中，并通入 $SF_6:CO_2$ 体积比为 1:100 的 SF_6-CO_2 保护气体，待基合金完全熔化后，熔体温

度达到 720℃~740℃时加入镁—20%富钇中间合金，镁—富钇中间合金预热到 200℃，然后边搅拌边通入 SF₆—CO₂保护气体，直至加入的中间合金完全熔化；当温度 720~740℃时通氩气精炼搅拌 5~10 分钟，然后静置 25-35 分钟，待熔体冷却到 680℃~700℃时，在冷室压铸机上进行压铸生产，得到含富钇稀土的高强耐热抗蠕变压铸镁合金；

本发明有益效果：

(1) 富钇稀土是本发明用于提高合金强度和耐热抗蠕变性能的元素，其强化机理是：一方面，由于细晶强化。因为稀土在镁合金熔体中是表面活性元素，合金液凝固过程中，富钇稀土在固液界面前沿富集，提高成分过冷度，有助于细化合金组织；同时稀土元素与合金中的铝结合生成 Al₁₁RE₃和 Al₂RE 相，这些稀土相化合物主要弥散分布于晶界，减少和抑制了尺寸较大的 Mg₁₇Al₁₂相的生成和长大，从而提高了合金基体的强度和塑性。稀土相还能有效的钉扎晶界阻碍晶界滑移、抑制晶内的位错攀移、使位错运动阻力增加，可使位错运动限制在一定范围内，使塑性变化更加均匀，从而提高了合金的强度和塑性。

(2) 富钇稀土能够除去镁合金熔炼过程中熔体产生的杂质，达到除气、除渣、净化熔体的效果。合金熔炼时，富钇稀土在合金液表面聚集，与 O、S、H、N 等元素有很强的相互作用，生成产物 RE₂O₃、RE₂S₃、REH₂、REN 等，可使合金熔体中气体含量降低 16%，从而降低合金中有害气体元素的危害性；在镁合金中，氧化夹杂主要为 MgO，由于稀土元素与 O 的亲合力大于 Mg 与 O 的亲合力，因此稀土加入镁合金液后将生成稀土氧化物，降低 MgO 的含量，减少因产生 MgO 带来的夹杂；稀土能够降低金属材料中微量金属如 Fe、Cu、Si、Ni 等的危害作用，生成熔点较高的二元或多元化合物，这些化合物可成渣析出，也可作为强化项存在，使金属夹杂物变质以及降低和去除其残留在固态金属中的危害性，综合

上述三方面稀土提高了 AZ91 镁合金的抗蠕变性能。

(3) 所用富钇稀土原料为提取 Eu、Dy、Tb、Lu 高价元素后剩余的富钇稀土。从 90 年代到现在,国内外稀土专家对稀土应用不平衡问题给予极大的关注,影响稀土综合利用和平衡发展的一个难题就是目前大量积压的富钇稀土一直未得到大量应用;成为制约稀土综合利用、平衡发展的瓶颈。本发明利用廉价富钇稀土开发的高强度耐热抗蠕变压铸镁合金,一是为积压的富钇稀土资源找到一个用户——极具发展潜力的镁合金,有利于缓解稀土资源产销不平衡问题,有利于诸多稀土元素的利用协调发展;二是降低了此类合金的成本,用廉价的富钇稀土取代含有 Eu、Dy、Tb、Lu 等高价富钇混合稀土,从而使产品的成本降低 50%,其次节省下紧缺的 Eu、Dy、Tb、Lu 等资源。而丰富的富钇稀土资源保证了该合金的可持续发展,有利于提高镁合金产业的竞争力,促进稀土镁合金又好又快的发展。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 AZ91+YErHo (Y=0.8%, Er=0.1%, Ho=0.05%) 合金的高温抗蠕变曲线。(a) 是 100 小时合金的蠕变伸长率; (b) 是 150℃, 75MPa 条件下蠕变速率曲线图。

具体实施方式

实施例 1 AZ91+YErHo (Y=0.8%, Er=0.1%, Ho=0.05%) 合金

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金,组成成分和质量百分比为:铝:9%, Zn: 0.9%, 锰: 0.2%, Y: 0.8%, Er: 0.1%, Ho: 0.05%, 杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$, $Cu \leq 0.002\%$, $Si \leq 0.01\%$, $Ni \leq 0.001\%$, 余量为镁;所用原材料为:AZ91 镁合金, 镁-20%富钇中间合金,其中富钇为从富钇混合稀土中提取 Eu、Dy、Tb、Lu 高价元素后的富钇稀土,该富钇稀土的组成成分和质量百分比为 Y 为 20

%~90%，Er 为 5%~20%，Ho 为 1%~10%。

合金性能见表 1。

按配比称量原材料，将基合金预热到 200℃，放入预热到 300℃的坩锅中，并通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 100 的 SF₆-CO₂ 保护气体，待基合金完全熔化后，熔体温度达到 720℃~740℃时加入镁-20%富钇中间合金，镁-富钇中间合金预热到 200℃，然后边搅拌边通入 SF₆-CO₂ 保护气体，直至加入的中间合金完全熔化；当温度 720~740℃时通氩气精炼搅拌 5~10 分钟，然后静置 25-35 分钟，待熔体冷却到 680℃~700℃时，在冷室压铸机上进行压铸生产，得到含富钇稀土的高强耐热抗蠕变压铸镁合金。

实施例 2 AZ91+YErHo (Y=1.5%，Er=0.15%，Ho=0.1%) 合金

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金，组成成分和质量百分比为：铝：9%，Zn：0.9%，锰：0.2%，Y：1.5%，Er：0.15%，Ho：0.1%，杂质元素 Fe≤0.02%，Cu≤0.002%，Si≤0.01%，Ni≤0.001%，余量为镁；所用原材料为：AZ91 镁合金，镁-20%富钇中间合金，其中富钇为从富钇混合稀土中提取 Eu、Dy、Tu、Lu 高价元素后的富钇稀土，该富钇稀土的组成成分和质量百分比为 Y 为 20%~90%，Er 为 5%~20%，Ho 为 1%~10%。

合金性能见表 1。

按配比称量原材料，将基合金预热到 200℃，放入预热到 300℃的坩锅中，并通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 100 的 SF₆-CO₂ 保护气体，待基合金完全熔化后，熔体温度达到 720℃~740℃时加入镁-20%富钇中间合金，镁-富钇中间合金预热到 200℃，然后边搅拌边通入 SF₆-CO₂ 保护气体，直至加入的中间合金完全熔化；当温度 720~740℃时通氩气精炼搅拌 5~10 分钟，然后静置 25-35 分钟，待熔体冷却到 680℃~700℃时，在冷室压铸机上进行压铸生产，得到含富钇稀

土的高强耐热抗蠕变压铸镁合金。

实施例 3 AZ91+YErHo (Y=0.1%, Er=0.03%, Ho=0.01%) 合金

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金, 组成成分和质量百分比为: 铝: 9%, Zn: 0.9%, 锰: 0.2%, Y: 0.1%, Er: 0.03%, Ho: 0.01%, 杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$, $Cu \leq 0.002\%$, $Si \leq 0.01\%$, $Ni \leq 0.001\%$, 余量为镁; 所用原材料为: AZ91 镁合金, 镁-20%富钇中间合金, 其中富钇为从富钇混合稀土中提取 Eu、Dy、Tu、Lu 高价元素后的富钇稀土, 该富钇稀土的组成成分和质量百分比为 Y 为 20%~90%, Er 为 5%~20%, Ho 为 1%~10%。

合金性能见表 1。

按配比称量原材料, 将基合金预热到 200℃, 放入预热到 300℃的坩锅中, 并通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1:100 的 SF₆-CO₂ 保护气体, 待基合金完全熔化后, 熔体温度达到 720℃~740℃时加入镁-20%富钇中间合金, 镁-富钇中间合金预热到 200℃, 然后边搅拌边通入 SF₆-CO₂ 保护气体, 直至加入的中间合金完全熔化; 当温度 720~740℃时通氩气精炼搅拌 5~10 分钟, 然后静置 25-35 分钟, 待熔体冷却到 680℃~700℃时, 在冷室压铸机上进行压铸生产, 得到含富钇稀土的高强耐热抗蠕变压铸镁合金。

实施例 4 AZ91+YErHo (Y=1.2%, Er=0.12%, Ho=0.1%) 合金

富钇稀土高强耐热抗蠕变压铸镁合金, 组成成分和质量百分比为: 铝: 9%, Zn: 0.9%, 锰: 0.2%, Y: 1.2%, Er: 0.12%, Ho: 0.1%, 杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$, $Cu \leq 0.002\%$, $Si \leq 0.01\%$, $Ni \leq 0.001\%$, 余量为镁; 所用原材料为: AZ91 镁合金, 镁-20%富钇中间合金, 其中富钇为从富钇混合稀土中提取 Eu、Dy、Tu、Lu 高价元素后的富钇稀土, 该富钇稀土的组成成分和质量百分比为 Y 为 20%~90%, Er 为 5%~20%, Ho 为 1%~10%。

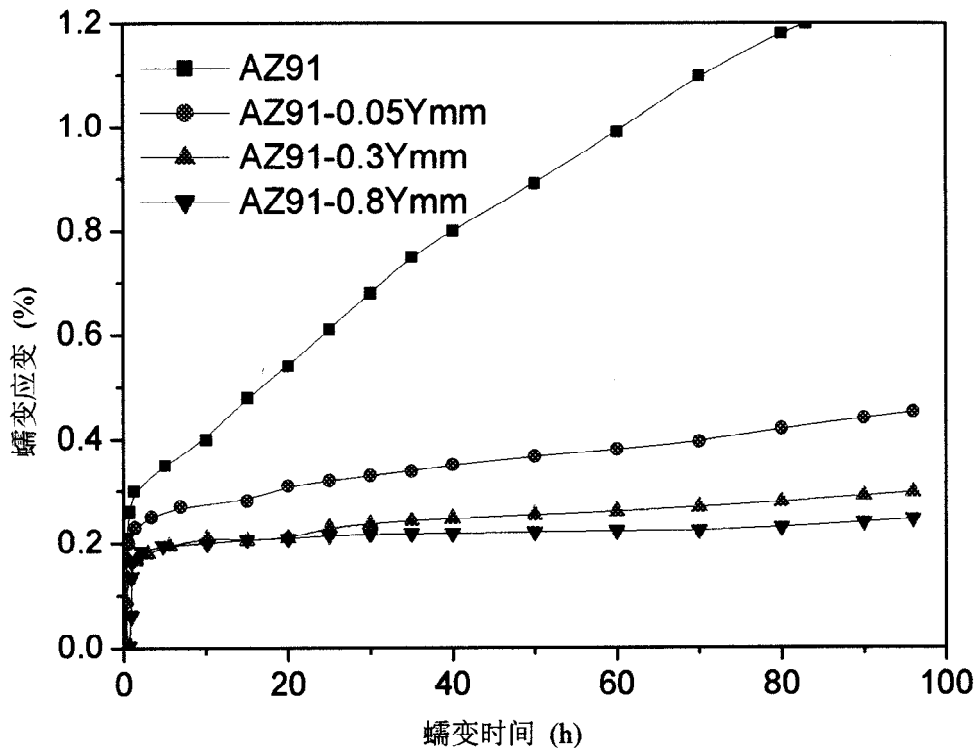
合金性能见表 1。

按配比称量原材料，将基合金预热到 200℃，放入预热到 300℃的坩锅中，并通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 100 的 SF₆-CO₂ 保护气体，待基合金完全熔化后，熔体温度达到 720℃~740℃时加入镁-20%富钇中间合金，镁-富钇中间合金预热到 200℃，然后边搅拌边通入 SF₆-CO₂ 保护气体，直至加入的中间合金完全熔化；当温度 720~740℃时通氩气精炼搅拌 5~10 分钟，然后静置 25-35 分钟，待熔体冷却到 680℃~700℃时，在冷室压铸机上进行压铸生产，得到含富钇稀土的高强耐热抗蠕变压铸镁合金。

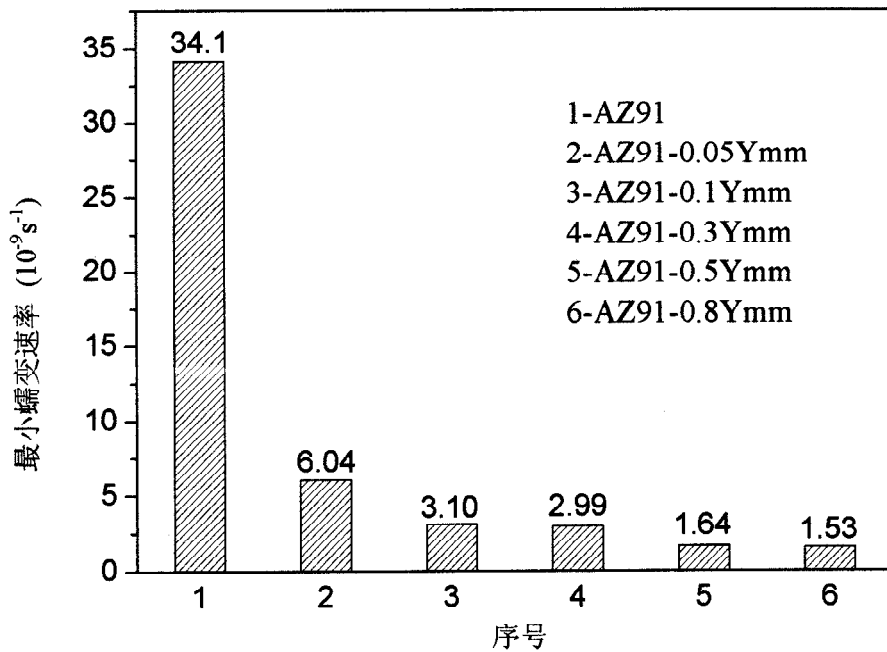
表 1

合金号	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)
实施例 1	270	160	8
实施例 2	262	156	7
实施例 3	233	147	5
实施例 4	263	158	8
AZ91	220	145	3

表 1 是本发明实施例 1、例 2、例 3、例 4 的合金与 AZ91 的室温力学性能比较。



(a)



(b)

图 1