

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G22C 23/02 (2006.01)
G22C 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050482.6

[43] 公开日 2008年9月3日

[11] 公开号 CN 101255519A

[22] 申请日 2008.5.21

[21] 申请号 200810050482.6

[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 田 政 张德平 孙 伟
房大庆 邱 鑫 唐定骧 鲁化一
杜 海

[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 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg - Al - Mn
压铸镁合金

[57] 摘要

本发明提供的一种含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg - Al - Mn 压铸镁合金，是由质量百分比为 97% ~ 90% 的 AM60 镁合金和质量百分比为 3% ~ 10% 的镁 - 镧铈中间合金为 3% ~ 10% 制成；所述的镁 - 镧铈中间合金是由配比为质量为 80% 的镁锭与质量为 20% 的镧铈混合稀土制成；所述的镧铈混合稀土为从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土，其成分按质量百分比是 Ce 为 20% ~ 80%，La 为 80% ~ 20%，其他稀土元素为 ≤ 1%。在制备方法上，本发明之合金不同于传统镁合金之处在于：先制成镁 - 镧铈中间合金，再在熔炼的过程中加入镁 - 镧铈中间合金。稀土损耗少，易于调控成分，熔炼时间缩短，从而提升了合金品质。

1、一种含镧铈混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金，其特征在于，其组成按质量百分比是 Al 为 5.7%~6.3%，Mn 为 0.27%~0.4%，Ce 为 0.1%~1.5%，La 为 0.1%~1.5%，杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$ ， $Cu \leq 0.002\%$ ， $Si \leq 0.01\%$ ， $Ni \leq 0.001\%$ ；该合金由质量百分比为 97%~90%的 AM60 镁合金和质量百分比为 3%~10%的镁—镧铈中间合金为 3%~10%制成；所述的镁—镧铈中间合金是由配比为质量为 80%的镁锭与质量为 20%的镧铈混合稀土制成；所述的镧铈混合稀土为从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土，其成分按质量百分比是 Ce 为 20%~80%，La 为 80%~20%，其他稀土元素为 $\leq 1\%$ 。

2、如权利要求 1 所述的一种含镧铈混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：（1）按镁锭的质量为 80%、镧铈混合稀土的质量为 20%的配比较料，把镁锭和镧铈混合稀土放入铸铁或石墨坩埚中加热熔化并升温至 780℃，搅拌均匀后浇铸成镁—镧铈中间合金；熔炼过程中通入 $SF_6:CO_2$ 体积比为 1:200 的保护气体，所述的镧铈混合稀土为从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土，其成分按质量百分比是 Ce 为 20%~80%，La 为 80%~20%，其他稀土元素为 $\leq 1\%$ ；

（2）按质量百分比为 97%~90%的 AM60 镁合金和质量

百分比为 3%~10%的镁—镧铈中间合金的配比配料，把 AM60 镁合金为基合金，将其预热到 200℃后放入铸铁坩锅，该坩锅加热到 300℃，通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 200 的保护气体，待镁合金完全熔化且熔体温度达到 720℃时加入镁—镧铈中间合金，镁—镧铈中间合金预热到 200℃；当温度升至 740℃，镁—镧铈中间合金完全熔化时通氩气搅拌精炼 10 分钟；然后静置 30 分钟，当熔体温度下降到 700℃时，在冷室压铸机上进行压铸，得到含镧铈混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金。

一种含镧铈混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金

技术领域

本发明涉及含镧铈混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金,属于金属材料类领域。

背景技术

随着汽车工业的发展,目前镁合金的应用已由盖类小零件扩展到大型部件和动力系统,这就对镁合金的强度、塑性、阻尼性能提出了更高要求。以 AM60 为代表的 Mg-Al-Mn 合金由于具有铸造工艺性能优良、塑性佳、减震性能好等优点而得到广泛应用。然而此类合金也存在强度低、耐蚀性差的固有性能缺点,限制了其进一步扩大应用。为解决这些缺点,稀土元素被引入合金体系中,以期在保持该系合金的优良塑性前提下,提高其强度、耐蚀性能,从而扩展该系合金的应用领域。

富铈混合稀土是目前市场应用最普遍的混合稀土之一,其主要成分为La、Ce、Pr、Nd。由于近期Pr和Nd金属的工业应用范围扩大、需求增加,因而从富铈混合稀土中分离出Pr和Nd。因此从富铈混合稀土中分离出Pr和Nd的含La、Ce的混合稀土形成了大量积压且廉价的镧铈稀土亟待开发应用。镧铈混合稀土不能得到充分的利用,是对资源的巨大浪费和对环境的严重威胁,在这种情况下开发镧铈稀土的应用市场必要而紧迫。

利用分离高价元素后的低价格镧铈稀土,在 AM60 镁合金的基础上

开发新型高强高韧镁合金，使该系合金的性能得到提升，应用范围更加广泛。同时也为闲置的稀土资源找到了用武之地。这既提高了镁合金产业的整体水平，又解决了镧铈稀土资源供需矛盾、产销不平衡的问题，实现稀土和镁产业的和谐发展。

发明内容

本发明目的针对目前 AM60 压铸镁合金强度低、耐蚀性差的不足之处，提供含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金。通过在 AM60 合金的基础上加入一定量的镧铈混合稀土，在保持并提高基合金优良塑性的前提下，本发明合金改善了力学性能、耐腐蚀性能，与 AM60 镁合金相比有了明显的提高，符合当前市场需要镁合金发展的方向。

本发明的一种含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金，其组成按质量百分比是 Al 为 5.7%~6.3%，Mn 为 0.27%~0.4%，Ce 为 0.1%~1.5%，La 为 0.1%~1.5%，杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$ ， $Cu \leq 0.002\%$ ， $Si \leq 0.01\%$ ， $Ni \leq 0.001\%$ ；该合金由质量百分比为 97%~90% 的 AM60 镁合金和质量百分比为 3%~10% 的镁-镧铈中间合金为 3%~10% 制成；所述的镁-镧铈中间合金是由配比为质量为 80% 的镁锭与质量为 20% 的镧铈混合稀土制成；所述的镧铈混合稀土为从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土，其成分按质量百分比是 Ce 为 20%~80%，La 为 80%~20%，其他稀土元素为 $\leq 1\%$ 。

在制备方法上，本发明之合金不同于传统镁合金之处在于：先制成镁-镧铈中间合金，再在熔炼的过程中加入镁-镧铈中间合金。此工艺过程中稀土损耗少，易于调控成分，熔炼时间缩短，从而提升了合金品质，降低制造成本。

本发明的一种含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金的制备方法如下：

(1) 按镁锭的质量为 80%、镧铈混合稀土的质量为 20%的配比较料，把镁锭和镧铈混合稀土放入铸铁或石墨坩埚中加热熔化并升温至 780℃，搅拌均匀后浇铸成镁—镧铈中间合金；熔炼过程中通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 200 的保护气体，所述的镧铈混合稀土为从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土，其成分按质量百分比是 Ce 为 20%~80%，La 为 80%~20%，其他稀土元素为 ≤1%；

(2) 按质量百分比为 97%~90%的 AM60 镁合金和质量百分比为 3%~10%的镁—镧铈中间合金的配比较料，把 AM60 镁合金为基合金，将其预热到 200℃后放入铸铁坩埚，该坩埚加热到 300℃，通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 200 的保护气体，待镁合金完全熔化且熔体温度达到 720℃时加入镁—镧铈中间合金，镁—镧铈中间合金预热到 200℃；当温度升至 740℃，镁—镧铈中间合金完全熔化时通氩气搅拌精炼 10 分钟；然后静置 30 分钟，当熔体温度下降到 700℃时，在冷室压铸机上进行压铸，得到含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金。

本发明的有益效果：(1)Mg-Al-Mn 合金的强度性能得到明显提高：其抗拉强度、屈服强度、延伸率分别达到：220-240MPa、103-110MPa、8-11%。在相同工艺条件下，比 AM60 镁合金的上述机械性能指标 (205MPa、90MPa、7%) 有了明显提高。

(2) Mg-Al-Mn 合金的耐腐蚀性能得到很大改善：不同稀土含量的 Mg-Al-Mn 合金腐蚀速率为 0.8-1.3mg/cm²·day，比 AM60 镁合金的腐蚀速率 6.9mg/cm²·day 降低数倍。

(3) 与基合金 AM60 相比, 本发明合金成本提升不高于 10%, 生产过程简单易行, 压铸工艺性能良好。

(4) 在不明显增加成本的前提下, 实现添加稀土元素的合金化。通过稀土元素对镁合金的细晶作用、固溶作用、时效沉淀作用而实现少量多元合金强化, 有效提高合金力学性能; 镧铈稀土能够除去熔体中的杂质、气体、有害微量金属等, 使本发明合金耐蚀性有了明显提高, 实用性增强; 制备镁—镧铈中间合金所用原料为镧铈混合稀土从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土, 使原料的成本大大降低, 并节省了紧缺的 Pr、Nd 稀土资源, 而丰富的铈镧稀土资源保证了该合金的可持续发展前景。

附图说明

图 1 是本发明实施例 2 合金的扫描电镜微观组织图。

图 2 是本发明实施例 2 合金的透射电镜的微观组织图。

从图中可以看出细化合金晶粒会对合金产生细晶强化、晶界处大量弥散分布的 Al-LaCe 相对合金产生弥散强化, 这是合金具有优良力学性能的主要原因。

具体实施方式

实施例 1 AM60+CeLa (Ce=0.2, La=0.3) 压铸镁合金

AM60+CeLa (Ce=0.2, La=0.3) 压铸镁合金的制备方法如下:

1、制备镁—镧铈中间合金: 按镁为 80%、混合稀土原料为 20% 的质量关系配配料, 镁锭和混合稀土原料放入铸铁或石墨坩埚中加热熔化并升温至 780℃, 搅拌均匀后浇铸成镁—镧铈中间合金锭。熔炼

过程中通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 200 的保护气体。制备中间合金所用混合稀土原料为从富铈混合稀土中分离出 Pr 和 Nd 后的镧铈混合稀土。

2、制备高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金：按 AM60 镁合金为 97.5 %、镁—镧铈中间合金为 2.5% 的质量关系配料，AM60 合金锭预热到 200℃ 后放入铸铁坩锅，该坩锅预热到 300℃，通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1: 200 的保护气体，待镁合金完全熔化且熔体温度达到 720℃ 时加入镁—镧铈中间合金，镁—镧铈中间合金预热到 200℃；当温度升至 740℃，镁—镧铈中间合金完全熔化时通氩气搅拌精炼 10 分钟；然后静置 30 分钟，当熔体温度下降到 700℃ 时，在冷室压铸机上进行压铸，得到含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金。

所制得合金化学组成按质量百分比为：

Al	Mn	Ce	La	Fe	Cu	Si	Ni	Mg
6.2	0.4	0.2	0.3	≤0.005	≤0.02	≤0.01	≤0.001	余量

按前述工艺步骤制备的含镧铈混合稀土的高强高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金的性能见表 1 和表 2。

例 2 AM60+CeLa (Ce=0.6, La=0.4) 压铸镁合金

AM60+CeLa (Ce=0.6, La=0.4) 压铸镁合金按如下质量百分比配料：AM60 镁合金为 95%、镁—镧铈中间合金 5%。其制备方法如实施例 1。

所制得合金化学组成按质量百分比为：

Al	Mn	Ce	La	Fe	Cu	Si	Ni	Mg
6	0.3	0.6	0.4	≤0.005	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 0.001	余量

按前述工艺步骤制备的含铈镧混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金，合金性能见表 1 和表 2。

例 3 AM60+CeLa (Ce=0.6, La=0.9) 压铸镁合金

AM60+CeLa (Ce=0.6, La=0.9) 压铸镁合金按如下质量百分比配料：
AM60 镁合金为 92.5%、镁—镧铈中间合金 7.5%。其制备方法如实施例 1。

所制得合金化学组成按质量百分比为：

Al	Mn	Ce	La	Fe	Cu	Si	Ni	Mg
5.8	0.3	0.6	0.9	≤0.005	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 0.001	余量

按前述工艺步骤制备的含铈镧混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金，合金性能见表 1 和表 2。

例 4 AM60+CeLa (Ce=1.0, La=1.0) 压铸镁合金

AM60+CeLa (Ce=1.0, La=1.0) 压铸镁合金按如下质量百分比配料：
AM60 镁合金为 90%、镁—镧铈中间合金 10%。其制备方法如实施例 1。

所制得合金化学组成按质量百分比为：

Al	Mn	Ce	La	Fe	Cu	Si	Ni	Mg
5.7	0.27	1.0	1.0	≤0.005	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 0.001	余量

按前述工艺步骤制备的含铈镧混合稀土的高强度高韧 Mg-Al-Mn 压铸镁合金，合金性能见表 1 和表 2。

表 1 本发明实施例 1、例 2、例 3 和例 4 与 AM60 的室温力学性能比较表

合金成分	抗拉强度(MPa)	屈服强度(MPa)	延伸率 (%)
AM60	205	90	7
实施例 1	220	103	8
实施例 2	243	110	11
实施例 3	237	109	10
实施例 4	235	109	9

表 1 结果表明：本发明合金的综合机械性能得到明显提升，抗拉强度提高 20-35MPa (15%)、屈服强度提高 20-27MPa (20%)、延伸率提高到 7-11%。

表 2 本发明实施例 1、例 2、例 3 和例 4 与 AM60 的耐腐蚀性能比较表

合金成分	腐蚀速率 (mg/cm ² day)
AM60	6.90
实施例 1	1.09
实施例 2	0.75
实施例 3	1.18
实施例 4	1.12

表 2 结果表明：添加镧铈混合稀土后的实施例合金腐蚀速率比 AM60 合金降低 7-15 倍，实际应用意义十分显著。