



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101824571 A

(43) 申请公布日 2010.09.08

(21) 申请号 201010120415.4

(22) 申请日 2010.03.09

(71) 申请人 扬州宏福铝业有限公司

地址 225800 江苏省扬州市江阳工业园

申请人 中国科学院长春应用化学研究所

(72) 发明人 尹忠涛 孟健 张洪杰 唐定骧

鲁化一 张文 赵贵荣 郝道德

(74) 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

32106

代理人 江平

(51) Int. Cl.

C22C 23/02 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

B21C 23/02 (2006.01)

B21C 31/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金及其生产方法、应用

(57) 摘要

含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金及其生产方法、应用,涉及属于轻金属材料领域,在 SF₆和 CO₂的气体保护下,在熔化 Mg、Al、Zn- 的 AZ31 过程中加入镁-铈镧中间合金,当熔体温度为 710℃~730℃时通入氩气精炼搅拌,静置后进行铸造成含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金。加热到 330℃~350℃,保温 3~5 小时,在卧式挤压机上进行挤压生产,模具温度 380~400℃,挤压速度为 1.5 米/分钟~2.5 米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含铈镧混合稀土的耐热耐蚀的镁合金热挤压型材。变形过程无需进行特别的防火工艺,用料少、精度高、厚度薄、重量轻。

1. 含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金,其特征就在于所述镁合金的化学组成按重量百分比分别为 Al :2.5%~3.0%, Zn :0.7~1.3%, Ce :0.1%~0.9%, La :0.04%~0.5%, 杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$, $Cu \leq 0.002\%$, $Si \leq 0.01\%$, $Ni \leq 0.001\%$, 余量为镁。

2. 一种如权利要求 1 所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的生产方法,其特征就在于在 SE_6 和 CO_2 的气体保护下,待 AZ31 合金基体材料熔化后,加入预热到 $220^\circ C$ 的镁-铈镧中间合金,当熔体温度为 $710^\circ C \sim 730^\circ C$ 时通氩气精炼搅拌 10~15 分钟,然后静置 30~40 分钟,待熔体 $680^\circ C \sim 700^\circ C$ 时进行铸造成含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金;所述镁-铈镧中间合金中铈镧的重量百分比分别为 Ce :62%~68%, La :32%~38%。

3. 根据权利要求 2 所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的生产方法,其特征就在于所述镁-铈镧中间合金的投料占总重量的 0.1~1.5%。

4. 一种如权利要求 1 所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的应用,其特征就在于将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金用于挤压生产型材。

5. 根据权利要求 4 所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的应用,其特征就在于将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金经电阻炉加热至 $330 \sim 350^\circ C$, 保温 3~5 小时,在卧式挤压机上进行挤压生产,模具加热温度 $380 \sim 400^\circ C$, 保温 3~5 小时,挤压速度 1.5~2.5 米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的热挤压型材。

含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金及其生产方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及属于轻金属材料类领域,特别涉及一种含铈镧混合稀土耐热耐蚀和力学性能的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的挤压成形工艺。

背景技术

[0002] 铈镧混合轻稀土:是将常用(市售)混合稀土(含 Ce、La、Pr、Nd)中稀贵的镨(Pr)、钕(Nd)分离出去(用作当今俏销的钕铁硼永磁材料的原料)剩余的大量铈镧混合稀土。由于常用混合稀土中的主要成分的组成为 Ce 45%~50%,La 21%~30%,Pr 5%~7%,Nd 12%~17%,因为每生产一吨钕镨稀土,大约附产 3.5~4 吨铈镧混合稀土。中国每年生产钕铁硼所耗钕镨 2.5~3 万吨,因此,每年大约有 8~10 万吨铈镧混合稀土有待应用,大量积压,而钕镨比较紧俏,造成轻稀土诸元素产销不平衡的重大矛盾,严重影响轻稀土平衡健康发展。我国稀土科学技术和管理人员多次呼吁大力重视铈镧混合稀土的应用。同时,国内传统工业用热挤压镁合金如镁铝锌合金(AZ31)存在着挤压成型困难、强度低、耐蚀性能差、表面质量差等弱点,而不能满足轨道交通及其他行业的要求。

[0003] 合金化是改善上述问题最有效的一种方法,而铈镧混合稀土是镁合金化的最实用和最具开发应用价值的元素。由于铈镧为表面活性元素,当镁合金凝固时铈镧在固液前沿富集,造成成分过冷,阻碍晶粒长大,因而对镁合金产生显著的细化效果。同时:(1)铈镧比钇的活性更强,更易与 H 及 MgO 中的 O 作用,因而大大提高了净化除杂除渣的效果。(2)铈镧在金属中固溶度较小,固溶强化和时效沉淀效果不如钇明显,从而减小金属的变形抗力,提高热挤压的稳定性。(3)由于 Ce 和 La 的化学活性、表面活性比 Y 强,添加后所产生的细化作用更大,经试验发现,添加铈镧后的 AZ31 晶粒细化特征明显,热挤压出的制品表面光亮度更高,几乎无明显挤压痕迹等缺陷。(4)Ce 和 La 与镁合金中其他元素如铝、锌等可产生合金化作用,形成高熔点高热稳定性的第二相物质,产生的弥散作用对镁合金(AZ31)的力学性能和耐蚀性能的提高起着明显作用,已被国内外学者所公认。

[0004] 而目前工业用 AZ31 挤压镁合金存在的强度和耐蚀性不高,密排六方格晶体变形抗力大,不易挤压成型的弱点,以及镁合金具有氧化易燃,加工制造过程存在较大火灾隐患的缺点。

发明内容

[0005] 本发明第一目的是针对目前工业用 AZ31 挤压镁合金存在的强度和耐蚀性不高,密排六方格晶体变形抗力大,不易挤压成型的弱点,以及镁合金具有氧化易燃,加工制造过程存在较大火灾隐患的缺点,提出一种含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金。

[0006] 本发明所述镁合金的化学组成按重量百分比分别为 Al :2.5%~3.0%,Zn :0.7~1.3%,Ce :0.1%~0.9%,La :0.04%~0.5%,杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$, $Cu \leq 0.002\%$, $Si \leq 0.01\%$, $Ni \leq 0.001\%$,余量为镁。

[0007] 本发明在原来的 AZ31 基础上加入了 Ce、La 元素,可充分利用 Ce 和 La 元素的脱氧除氢除杂等化学活性,以提升镁合金的力学性能、抗氧化能力和耐蚀性能,改善了合金的挤压变形工艺性能。另外,由于原稀土原料中稀贵的 Pr、Nd 等重稀土元素被分离出去,可降低原料的成本,不但解决了目前铈镧混合稀土供过于求的现状,还可将 Pr、Nd 作为生产钕铁硼的主要原料,充分发挥其作用,同时,解决目前铈镧混合稀土积压过剩的现状。

[0008] 本发明的另一目的是提供含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的生产方法:

[0009] 在 SF₆ 和 CO₂ 的气体保护下,待 AZ31 合金基体材料熔化后,加入预热到 220℃ 的镁-铈镧中间合金,当熔体温度为 710℃~730℃ 时通氩气精炼搅拌 10~15 分钟,然后静置 30~40 分钟,待熔体 680℃~700℃ 时进行铸造成含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金;所述镁-铈镧中间合金中铈镧的重量百分比分别为 Ce:62%~68%,La:32%~38%。

[0010] 所述镁-铈镧中间合金的投料占总重量的 0.1~1.5%。

[0011] 本发明在原有的 AZ31 合金材料基础上,加入廉价、实用的铈镧混合稀土,不但工艺简单,易于生产控制,而且形成的镁合金质量稳定性好。

[0012] 另,镁-铈镧中间合金在加入前先预热到 220℃,其目的是去除合金中的水分,减少含气量并保持熔铸时基体合金的温度。

[0013] 本发明的第三个目的是提供含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金挤压生产应用:

[0014] 将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金用于挤压生产型材。

[0015] 具体方法是:将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金经电阻炉加热至 330℃~350℃,保温 3~5 小时,在卧式挤压机上进行挤压生产,模具加热温度 380~400℃,保温 3~5 小时,挤压速度 1.5~2.5 米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金的热挤压型材。

[0016] 本发明挤压变形过程无需进行特别的防火工艺,由于本发明镁合金的延伸率高,故易于成形,成形的金属型材用料少、精度高、厚度薄、重量轻。

具体实施方式

[0017] 一、镁-铈镧中间合金的选用:

[0018] 选用镁-铈镧中间合金,经分析铈镧中间合金中铈镧的重量百分比分别为 Ce:62%~68%、La:32%~38%。

[0019] 二、含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金制备:

[0020] 选用将 Mg、Al、Zn 制备的 AZ31 铸锭为基体合金,分别称取 AZ31 铸锭 98.599.9kg、镁-铈镧中间合金 0.1~1.5kg。

[0021] 将 AZ31 基体合金预热到 220℃,放入到坩锅中(坩锅预热到 280℃),并通入 SF₆:CO₂ 体积比为 1:100 的保护气体,待基体合金完全熔化后,熔体温度达到 710℃~730℃ 时加入镁-铈镧中间合金(中间合金预热到 220℃),然后边搅拌边通入保护气体,直到加入的中间合金完全熔化,当温度控制到 710℃~730℃ 时通氩气精炼搅拌 10~15 分钟,然后静置 30~40 分钟,待熔体 680℃~700℃ 时进行铸造,制备成含铈镧混合稀土耐热

耐蚀的变形镁合金材料。

[0022] 制备的变形镁合金中铈镧含量占重量的 0.1%~1.5%。

[0023] 三、含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金挤压生产应用：

[0024] 将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金经电阻炉加热至 330℃~350℃，保温 3~5 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具加热温度 380~400℃，保温 3~5 小时，挤压速度 1.5~2.5 米/分钟，并经拉伸校直处理，得到含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金的热挤压型材。

[0025] 实施例 1 :AZ31+Ce+La(Ce = 0.06%, La = 0.04%) 合金：

[0026] 含铈镧混合稀土耐热耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金，其成份重量百分比分别为：铝：2.8%，锌：1.0%，Ce：0.06%，La：0.04%，杂质元素 Fe ≤ 0.02%，Cu ≤ 0.002%，Si ≤ 0.01%，Ni ≤ 0.001%，余量为镁。将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金经电阻炉加热至 330~350℃，保温 3~5 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具加热温度 380~400℃，保温 3~5 小时，挤压速度 1.5~1.8 米/分钟，并经拉伸校直处理，得到含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的热挤压型材。合金性能见表 1 和表 2。

[0027] 实施例 2 :AZ31+Ce+La(Ce = 0.6%, La = 0.3%) 合金：

[0028] 含铈镧混合稀土高耐热耐蚀及力学性能的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金，其成份重量百分比分别为：铝：2.5%，锌：1.3%，Ce：0.6%，La：0.3%，杂质元素 Fe ≤ 0.02%，Cu ≤ 0.002%，Si ≤ 0.01%，Ni ≤ 0.001%，余量为镁。将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金经电阻炉加热至 330~350℃，保温 3~5 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具加热温度 380~400℃，保温 3~5 小时，挤压速度 1.6~2.2 米/分钟，经拉伸校直后，得到含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的热挤压型材。合金性能见表 1 和表 2；

[0029] 实施例 3 :AZ31+Ce+La(Ce = 1.0%, La = 0.5%,) 合金：

[0030] 含铈镧混合稀土高耐热耐蚀及力学性能的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金，其成份重量百分比分别为：铝：3.0%，锌：0.7%，Ce：1.0%，La：0.5%，杂质元素 Fe ≤ 0.02%，Cu ≤ 0.002%，Si ≤ 0.01%，Ni ≤ 0.001%，余量为镁。将所述含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金经电阻炉加热至 330~350℃，保温 3~5 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具加热温度 380~400℃，保温 3~5 小时，挤压速度 1.8~2.5 米/分钟，拉伸校直后，得到含铈镧混合稀土的 Mg-Al-Zn-RE 变形镁合金的热挤压型材。合金性能见表 1 和表 2；

[0031] 表 1 本发明实施例 1、2、3 的室温力学性能表

[0032]

合金	拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)
AZ31	230	195	8
实施例 1	280	225	11

合金	拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)
实施例 2	285	230	10
实施例 3	282	235	12

[0033] 表 2 本发明实例 1、2、3 的耐腐蚀性能表

[0034]

合金成分	腐蚀速度 (mg/cm ² day)
AZ31	4.50
实施例 1	1.21
实施例 2	1.62
实施例 3	1.45

[0035] 由上表可见,本发明较 AZ31 具有较好的抗拉性、耐腐蚀性和更好的延伸性。

[0036] 本发明的特点为:

[0037] 1、铈镧混合稀土在镁合金熔炼过程中,除去杂质,收到除气(比如 H₂)、除渣(MgO)、除杂(如 Fe、Cu、Ni)等的净化作用,消除或减少它们的危害作用,从而提升其强度、耐蚀性能和挤压变形加工性能。

[0038] 2、铈镧混合稀土是本发明用以提升其强度改善挤压性能的有效合金元素,其机理是:一、添加稀土显著细化合金组织,在凝固过程中铈镧稀土富集在晶液界面前沿,形成成份过冷阻碍晶粒长大,有效细化合金组织,晶粒变小变多,既改善挤压变形加工性能,又提高了合金基体的抗断裂能力。二、稀土相合金的弥散强化,铈镧稀土的加入,生成细小而弥散分布的稀土金属间化合物微粒,原来连续分布的脆性相变得破碎,有利于钉扎晶界和位错,从而提高强度。

[0039] 3、添加稀土元素后,生成的细小而弥散稀土金属间化合物微粒分布在镁合金的晶界处,热挤压时微粒产生滑移,大大地降低了抗力,同时,由于铈镧的活性较强,有效地遏制了合金中 MgO 的形成,更利于挤压成型,使得镁合金的热挤压工艺更为稳定可靠。另外,加入稀土后,合金的起燃温度提高了 60℃,降低了加工过程中的火灾隐患,有效保证了镁合金生产加工过程的安全性。

[0040] 4、本发明采用铈镧混合稀土为添加剂,所研发的稀土镁合金,好处是:一是降低了合金的成本,用廉价的铈镧稀土取代含有镨、钕等高价元素的混合稀土,可使稀土原料成本降低 60%,同时节省了稀土资源。二是为分离除去镨钕元素之后剩余的大量积压的铈镧稀土找到了一个新的应用途径,有利于缓解稀土资源产销不平衡的矛盾,促进稀土资源高效综合利用,平稳发展中国稀土事业。