



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101824572 A

(43) 申请公布日 2010.09.08

(21) 申请号 201010120418.8

(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 孟健 张洪杰 唐定骧 鲁化一

尹忠涛 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.

G22C 23/02 (2006.01)

G22C 1/03 (2006.01)

G22F 1/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金及其生产方法、应用

(57) 摘要

含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压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,在熔化的 AZ31 过程中加入镁-富钇中间合金,当熔体温度为 720℃~740℃时通入氩气精炼搅拌,静置后进行铸造,形成富钇高强耐蚀镁合金材料。加热到 340℃~360℃,保温 3~5 小时,在卧式挤压机上进行挤压生产,模具温度 400~420℃,挤压速度为 1.2 米/分钟~1.6 米/分钟,经过拉伸校直处理,得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。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. 含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金,其特征在于所述镁合金的化学组成按重量百分比分别为 Al :2.5%~3.2%, Zn :0.6~1.2%;稀土为 Y :0.1%~1.5%, Er :0.01%~0.15%, Ho :0.01%~0.1%, Gd :0.01%~0.2%;杂质元素为 $Fe \leq 0.02\%$, $Cu \leq 0.002\%$, $Si \leq 0.01\%$, $Ni \leq 0.001\%$,余量为镁。

2. 一种如权利要求 1 所述含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金的生产方法,其特征在在于在 SF_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 200~220℃的镁-富钇中间合金,当熔体温度为 720℃~740℃时通入氩气精炼搅拌 10~15 分钟,然后静置 30~40 分钟,待熔体温度为 690℃~710℃时,铸造成含富钇高强镁合金铸锭。

3. 一种如权利要求 1 所述含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金的应用,其特征在在于将所述含富钇高强耐蚀镁合金铸锭用于挤压生产型材。

4. 根据权利要求 3 所述含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金的应用,其特征在在于将所述镁合金铸锭经电阻炉加热至 340℃~360℃,保温 3~5 小时,在卧式挤压机上挤压生产,模具温度 400~420℃,挤压速度为 1.2 米/分钟~1.8 米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。

含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压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,特别是具有高强耐蚀的 Mg-Al-Zn-RE 镁合金的挤压成形工艺。

背景技术

[0002] 镁以其质轻、比强度高、比强度高、减震抗噪、抗电磁辐射和易于回收(不产生污染)而受到金属材料的青睐,尤其是因为镁合金适应制造业要求轻量化、环保节能的世界潮流大趋势,镁资源特别丰富,适合可持续发展的战略需求(而铁、铝等传统金属资源日趋枯竭),因而镁合金成为世界各国的研发热点。然而传统镁合金如镁铝锌合金(AZ31)挤压镁合金存在着强度低和耐蚀性不高、密排六方格晶体变形抗力大,不易挤压成型,耐蚀性能差等弱点,而不能满足军工和交通工具动力系统的要求。另外,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。

[0003] 合金化是提升镁合金强度最有效的一种方法,而稀土(尤其是钇)是镁合金化的最实用和最具开发应用价值的元素。由于钇和镁金属的晶体结构相同,同属密排六方晶格,二者的原子半径、晶格常数接近,根据“尺寸结构相匹配”的结晶形核核心原则,钇可作为镁合金的异质形核核心,阻碍晶粒长大,因而对镁合金产生显著的细化效果。加之,钇的活性较强,对硫、氧等杂质元素具有较强的亲合力,产生除气除杂的净化作用。钇与镁和镁合金中其他元素如铝、锌等可产生合金化作用,产生固溶强化、时效沉淀作用,形成高熔点高热稳定性的第二相物质,产生弥散强化作用。钇对镁合金产生的这些作用,既提升了合金的强度,又增加了合金的耐蚀性能,已被国内外学者所公认。但,存在的问题是:纯钇比较贵,成本高,其次是有部分稀土元素对生产镁钇合金有不利影响。

发明内容

[0004] 本发明第一目的是针对目前 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,提出一种含富钇稀土高强耐蚀 Mg-Al-Zn-RE 挤压镁合金。

[0005] 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%~3.2%, Zn :0.6~1.2%; 稀土为 Y :0.1%~1.5%, Er :0.01%~0.15%, Ho :0.01%~0.1%, Gd :0.01%~0.2%; 杂质元素为 Fe \leq 0.02%, Cu \leq 0.002%, Si \leq 0.01%, Ni \leq 0.001%, 余量为镁。

[0006] 富钇混合稀土通常除含有钇(Y)以外,还含有稀贵的 Tb、Dy、Tu、Lu 等重稀土元素和对制造富钇镁合金产生不利的 Sm、Eu 和 Yb 变价元素。本发明去除了其中的稀贵的 Tb、Dy、Tu、Lu 等重稀土元素和不利的 Sm、Eu 和 Yb 变价元素,将有利于镁合金性能的 Ho、Er 和 Gd 稀土元素留在富钇稀土中,以发挥这些稀土与钇对提升镁合金性能的组合效应,不但提升产品质量,还大大降低了原料的成本。采用本发明镁合金铸锭进行挤压成型生产金属材料,具有强度高、耐蚀性高、密排六方格晶体变形抗力小、拉伸率高,容易挤压成型和生产过

程无火灾隐患的优点。

[0007] 本发明的另一目的是对以上镁合金提出一种可行的挤压生产工艺：

[0008] 在 SF_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 $200 \sim 220^\circ C$ 的镁-富钇中间合金，当熔体温度为 $720^\circ C \sim 740^\circ C$ 时通入氩气精炼搅拌 $10 \sim 15$ 分钟，然后静置 $30 \sim 40$ 分钟，待熔体温度为 $690^\circ C \sim 710^\circ C$ 时，铸造成含富钇高强镁合金铸锭。

[0009] 本发明在原有的AZ31合金基础上，加入廉价实用的富钇混合稀土，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。

[0010] 本发明所述 SF_6 和 CO_2 的体积比为 $1 : 100$ 。

[0011] 本发明的第三个目的是提供含富钇的Mg-Al-Zn-RE变形形镁合金的挤压产生、应用，将所述含富钇稀土变形镁合金用于挤压生产型材。

[0012] 具体的方法是：将所述镁合金铸锭经电阻炉加热至 $340^\circ C \sim 360^\circ C$ ，保温 $3 \sim 5$ 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具温度 $400 \sim 420^\circ C$ ，挤压速度为 1.2 米/分钟 ~ 1.8 米/分钟，并经拉伸校直处理，得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。

[0013] 本发明挤压成形过程无需进行特别的防火工艺，由于含富钇的高强耐蚀镁合金延伸率高，故易于成形，成形的金属型材用料少、厚度薄、重量轻。

具体实施方式

[0014] 一、镁-富钇中间合金的选用：

[0015] 选用镁-富钇中间合金，经分析镁-富钇中间合金中各成分的重量百分比为Y： $20\% \sim 90\%$ 、Er： $5\% \sim 20\%$ 、Ho： $5\% \sim 10\%$ 、Gd： $10\% \sim 30\%$ 。

[0016] 二、含富钇的Mg-Al-Zn-RE变形镁合金制备：

[0017] 将Mg、Al、Zn制备的AZ31基体合金预热到 $220^\circ C$ ，放入到坩锅中（坩锅预热到 $300^\circ C$ ），并通入 $SF_6 : CO_2$ 体积比为 $1 : 100$ 的保护气体，待基合金完全熔化后，熔体温度达到 $720^\circ C \sim 740^\circ C$ 时加入镁-富钇中间合金（先预热到 $200 \sim 220^\circ C$ ），然后边搅拌边通入保护气体，直到加入的镁-富钇中间合金完全熔化，当温度控制到 $720^\circ C \sim 740^\circ C$ 时通氩气精炼搅拌 $10 \sim 15$ 分钟，然后静置 $30 \sim 40$ 分钟，待熔体 $690^\circ C \sim 710^\circ C$ 时进行铸造，制备成含富钇高强耐蚀镁合金材料。

[0018] 制备的挤压镁合金中稀土含量为Y： $0.1\% \sim 1.5\%$ ，Er： $0.01\% \sim 0.15\%$ ，Ho： $0.01\% \sim 0.1\%$ ，Gd： $0.01\% \sim 0.2\%$ 。

[0019] 三、含富钇高强耐蚀Mg-Al-Zn-RE变形镁合金挤压生产、应用

[0020] 将所述含富钇高强耐蚀Mg-Al-Zn-RE变形镁合金经电阻炉加热至 $340^\circ C \sim 360^\circ C$ ，保温 $3 \sim 5$ 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具温度 $400 \sim 420^\circ C$ ，挤压速度为 1.2 米/分钟 ~ 1.8 米/分钟，并经 $180^\circ C$ 保温 16 小时人工时效处理，得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。

[0021] 实例1：AZ31+富Y(Er、Ho、Gd) (Y = 0.1% , Er = 0.15% , Ho = 0.1% , Gd = 0.2%)合金含富钇稀土高强耐蚀Mg-Al-Zn-RE挤压镁合金，其重量百分比配比为：铝： 2.5% ，锌： 1.0% ，Y： 0.1% ，Er： 0.15% ，Ho： 0.1% ，Gd： 0.2% ，杂质元素 $Fe \leq 0.02\%$ ， $Cu \leq 0.002\%$ ， $Si \leq 0.01\%$ ， $Ni \leq 0.001\%$ ，余量为镁。将所述镁合金铸锭经电阻炉加热至 $340^\circ C \sim 360^\circ C$ ，保温 $3 \sim 5$ 小时，在卧式挤压机上进行挤压生产，模具温度 $400 \sim 420^\circ C$ ，挤压速度为 1.4 米

/分钟~1.8米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。合金性能见表1和表2。

[0022] 实例2:AZ31+富Y(Er、Ho)(Y=0.9%,Er=0.1%,Ho=0.05%)合金含富钇稀土高强耐蚀Mg-Al-Zn-RE挤压镁合金,其重量百分比配比为:铝:3.0%,锌:1.2%,Y:0.9%,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。将所述镁合金铸锭经电阻炉加热至 $340^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$,保温3~5小时,在卧式挤压机上进行挤压生产,模具温度 $400 \sim 420^{\circ}\text{C}$,挤压速度为1.2米/分钟~1.5米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。合金性能见表1和表2。

[0023] 实施例3:AZ31+富Y(Er、Ho、Gd)(Y=1.5%,Er=0.12%,Ho=0.08%,Gd=0.1%)合金含富钇稀土高强耐蚀Mg-Al-Zn-RE挤压镁合金,其重量百分比配比为:铝:3.2%,锌:0.6%,Y:1.5%,Er:0.12%,Ho:0.08%,Gd: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。将所述镁合金铸锭经电阻炉加热至 $340^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$,保温3~5小时,在卧式挤压机上进行挤压生产,模具温度 $400 \sim 420^{\circ}\text{C}$,挤压速度为1.2米/分钟~1.4米/分钟,并经拉伸校直处理,得到含富钇稀土的高强耐蚀镁合金热挤压型材。合金性能见表1和表2

[0024] 表1本发明实施例1、2、3的室温力学性能与AZ31的对比表

[0025]

合金	拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)
AZ31	230	195	8
实施例1	280	240	11
实施例2	292	251	12
实施例3	286	235	10

[0026] 表2本发明实施例1、2、3的耐腐蚀性能与AZ31的对比表

[0027]

合金成分	腐蚀速度 ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{day}$)
AZ31	4.50
实施例1	1.05
实施例2	1.12
实施例3	0.98

[0028] 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。

[0029] 本发明的特点:

[0030] 1、新型富钇稀土在镁合金熔炼过程中,除去杂质,收到除气(比如 H_2)、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、耐蚀性能和挤压加工性能。

[0031] 2、新型富钇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、添加稀土显著合金组织，在凝固过程中富钇稀土富集因液界面前沿，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，富钇稀土（包含钇、铈、铟、钆等元素）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。

[0032] 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，由于钇的活性较强，有效地遏制了合金中 Mg O 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，加入富钇稀土后，合金的起燃温度提高了 70℃，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。

[0033] 4、本发明采用新型富钇稀土为添加剂，所研发的稀土镁合金，好处是：一是降低了合金的成本，用低成本的新型富钇混合稀土取代含有 Tb、Dy、Tu、Lu 等高价富钇混合稀土，可使稀土原料成本降低 50%，同时节省了紧缺的 Tb、Dy、Tu、Lu 等资源。二是为分离除去 Sm、Eu、Dy、Tb、Tu、Lu 之后剩余的大量积压的新型富钇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。