



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107385298 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(21)申请号 201710877120.3

(22)申请日 2017.09.25

(71)申请人 广州宇智科技有限公司

地址 511340 广东省广州市增城区新塘镇
群星村群贤路4号首层102房

(72)发明人 杨长江

(51)Int.Cl.

C22C 23/00(2006.01)

C22C 1/02(2006.01)

C22F 1/06(2006.01)

C22F 1/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种具有阻燃性的Mg-Li-Ge合金及其加工
工艺

(57)摘要

本发明公开了一种可以在大气条件下无保护熔炼的Mg-Li-Ge合金及其加工工艺。按重量百分比计，合金的组成为：Li：6.0—19.0wt.%，Ge：2.0—6.0wt.%，Sr：2.0—8.0wt.%，S：0.8—2.6wt.%，Ce：0.2—0.8wt.%，Ho：0.2—0.6wt.%，Pr：0.2—0.4wt.%，V：0.6—0.8wt.%，余量为镁。本发明通过合金化的方法获得了阻燃效果优异的Mg-Li-Ge阻燃镁合金，且该合金在高温下暴露于大气中时，合金表面会生成一层结构致密和铺展性强的氧化物和氮化物膜。这些膜在高温下为固态且不易挥发，可以提供优良的保护，防止镁合金熔体的进一步氧化，从而实现镁锂合金在大气条件下的无保护熔炼。所得镁锂合金材料具有传统镁锂合金室温下的力学性能，并具有传统镁锂合金不具备的高传热系数：110—120W/m·K，而传统材料的热导系数为80 W/m·K左右。

1. 一种在熔炼时具有抗燃烧性能的Mg-Li-Ge镁锂合金，其特征在于按重量百分比计，合金的化学成分为：Li：6.0-19.0wt.%，Ge：2.0-6.0wt.%，Sr：2.0-8.0wt.%，S：0.8-2.6wt.%，Ce：0.2-0.8wt.%，Ho：0.2-0.6wt.%，Pr：0.2-0.4wt.%，V：0.6-0.8wt.%，余量为镁。

2. 根据权利要求1所述Mg-Li-Ge镁锂合金的制备方法，其特征在于合金的熔炼方法包含如下步骤：将如上配比的原料加入到大气环境下的感应电炉内，并采用碳化硅坩埚；感应加热到680-780度，形成合金溶液，并利用电磁效应充分搅拌10分钟左右；将合金液体在680-780度保温10分钟浇铸到水玻璃模具内进行铸造成型。

3. 根据权利要求1所述Mg-Li-Ge镁锂合金的制备方法，其特征在于包含如下加工步骤：将铸锭在室温下进行变形处理，每道次的轧下量为15-20%；每3道次轧制需要进行一次中间热处理来消除加工硬化，工艺为：270度，1.8个小时；轧制后的最终热处理工艺为：真空固溶处理350度，7.5小时；真空时效处理160度，2.8小时。

一种具有阻燃性的Mg-Li-Ge合金及其加工工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及合金技术领域,具体地说,涉及一种镁锂合金。

背景技术

[0002] 通过向金属镁中添加金属锂,使其具备了低密度、高比刚度、高比强度的优异力学性能和减震、消噪的高阻尼性能以及抗辐射、抗电磁干扰性能,代表了镁合金发展的技术前沿,被称为未来最为绿色环保的革命性材料。镁锂合金是目前最轻的金属结构材料,也被称为超轻镁合金,密度为 $1.3\text{--}1.6 \text{ g/cm}^3$ 。它具有低密度、高比强度和良好的塑性加工性能等优点。根据镁锂合金中锂含量的不同,镁锂合金一般分为3种类型: 锂含量小于5.7wt.%的合金,这类合金以锂在镁中的固溶体为基,具有密排六方结构; 锂含量大于10.3wt.%的合金,这类合金的基体为体心立方组织; 锂含量为5.7-10.3wt.%的合金,这类合金具有两相组织。

[0003] 镁锂合金以其密度小、比强度与比刚度高、导热性好、机械加工性能优良以及产品回收利用率高等优点,在国防工业和民用商业领域,特别是现代新型电子商业领域有着十分广阔的应用前景,被认为是本世纪最有发展前景的金属材料之一。与铝合金相比,同样大小的新型镁锂合金质量仅是铝合金的一半,但其比强度高于铝合金。除具有超轻特性外,还具有良好的减震性能、比普通镁合金更突出的电磁屏蔽性能,另外还改善了镁合金不易进行冷加工的缺点,同时还具有可回收性。因此,镁锂合金是航空航天及武器装备上理想的减重材料。镁锂合金的应用,不仅能够实现结构轻量化,而且还能减振降噪,屏蔽电磁干扰,使航天器、武器装备的机动性、准确性以及安全性和舒适性得到大幅度提高。此外,镁锂合金的阻尼性能优异,是铝合金的十多倍,减震降噪效果好,在屏蔽电磁干扰方面表现突出。在能源紧张的今天,镁锂合金在结构件轻量化要求高的汽车、航空航天工业有着良好的应用前景,同时,在3C产业、通讯、医疗器械等领域也有着巨大的发展潜力。

[0004] 镁锂合金在熔炼和成型过程中极易发生氧化、燃烧甚至爆炸,不仅给零件的成型与性能造成危害,还很容易伤及人体和污染环境。镁锂合金产业化的一个重要方向就是如何阻止其高温下的氧化燃烧。目前冶炼工业中常采用氯化盐熔剂保护法与惰性气体保护法。但是,这两种方法都有其难以避免的缺陷,如易产生有毒气体污染环境和造成熔剂夹杂而损害合金性能。此外,熔炼、浇注设备和工艺复杂,加大了成本。解决镁锂合金在大气中熔炼时产生燃烧的另一个途径是向镁锂合金中添加合金元素,通过合金化的方法达到阻燃目的。合金化阻燃法其机理是在镁锂合金熔炼过程中添加特定的合金元素来影响合金氧化的热力学与动力学过程,形成具有保护作用的致密氧化膜和氮化膜,达到阻止合金剧烈氧化和氮化的目的,并且镁锂合金在后续加工过程中的氧化燃烧的倾向大大降低,从而提高镁锂合金的加工安全性。

[0005] 但是,作为一种结构材料,只具有熔炼时的抗燃烧性能是远远不能满足要求的,更重要的是最终的镁锂合金产品还要同时拥有令人满意的力学强度,至少要能达到常用镁锂合金的力学性能水平。Be和Ca是最早发现的具有良好阻燃效果的合金元素,但含Be和Ca的

阻燃镁锂合金主要瓶颈在于难以解决阻燃效果与力学性能之间的矛盾。当达到一定的阻燃效果时,过量的Be和Ca又会严重损害镁合金的力学性能。此外,Be或Be的化合物有很强的毒性,对人体和环境极为不利。另外,含Ca阻燃镁合金表面保护膜再生能力差,一经破坏,就失去保护作用,而且含Ca镁合金的燃烧速度比纯镁还要快。

[0006] 本专利针对目前高温下镁锂合金在熔炼时需要进行保护熔炼的现状提供了一种新颖材料学的解决方案。通过合金化的方法获得了阻燃效果优异的Mg-Li-Ge阻燃镁合金,实现了镁锂合金在大气条件下的无保护熔炼。当该合金在高温下暴露于大气中时,合金表面会生成一层氧化物和氮化物膜。这些膜结构致密,铺展性强,在高温下为固态且不易挥发,可以提供优良的保护,防止镁合金熔体的进一步氧化。所得镁锂合金材料具有传统镁锂合金室温下的力学性能,并具有传统镁锂合金不具备的高传热系数。该合金的顺利产业化预计会对工业领域的结构件轻量化起到推动作用,也使得相关模块的工作温度因为传热系数的提高可以进一步增加。

发明内容

[0007] 本发明目的在于克服现有技术的不足,提供一种具有阻燃性的Mg-Li-Ge镁锂合金及其加工工艺。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种具有在680-780度之间熔炼时具有抗燃烧性能的Mg-Li-Ge镁锂合金。按重量百分比计,合金的组成为:Li: 6.0-19.0wt.%, Ge: 2.0-6.0wt.%, Sr: 2.0-8.0wt.%, S: 0.8-2.6wt.%, Ce: 0.2-0.8wt.%, Ho: 0.2-0.6wt.%, Pr: 0.2-0.4wt.%, V: 0.6-0.8wt.%, 余量为镁。该镁锂合金在熔炼过程因为挥发和形成炉渣等原因而损失的重量在2.0-4.0wt.%左右。

[0009] 上述镁锂合金的制备方法,包括如下步骤:将如上配比的原料加入到大气环境下的感应电炉内,并采用碳化硅坩埚。感应加热到680-780度形成合金溶液,并利用电磁搅拌效应充分搅拌10分钟左右。将合金液体在680-780度保温静置10分钟后浇铸到水玻璃模具内进行铸造成型。将铸锭在室温下进行变形处理,每道次的轧下量为15-20%。每3道次轧制需要进行一次中间热处理来消除加工硬化,工艺为:270度,1.8个小时。轧制后的最终热处理工艺为:真空固溶处理350度,7.5小时;真空时效处理160度,2.8小时。

[0010] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

(1) 本发明专利针对目前高温下镁锂合金在熔炼时需要进行保护熔炼的现状提供了一种新颖材料学的解决方案。以材料学中的热力学和相图理论为指导,通过优选合金中的主要和次要添加元素,来改变熔体表面生成的氧化膜和氮化膜的类型,成分和含量,从而有效地防止在熔炼状态下镁锂合金发生燃烧现象进行烧损。所生成的氧化膜和氮化膜可以有效地在熔炼温度和熔炼时间内抵抗外部氧气和氮气向溶体内的扩散。

[0011] (2) 该合金具有低的液固相凝固温度范围,可以解决铸造时热裂倾向大,铸造空洞和疏松明显,熔体处理工艺粗放、质量差、热裂倾向大、铸造性能差,制品成品率低、高温强度低、废品料及渣料回用性差等技术难题。

[0012] (3) 该合金具有传统镁锂合金的力学性能:弹性模量为50-70GPa,屈服强度为90-120MPa,抗拉强度为140-160MPa,延伸率为6-18%。并具有传统镁锂合金不具备的高传热系

数:110-120MPa,而传统镁锂合金传热系数为80 W/m.K左右。

[0013] (4)冶炼加工方法简单,生产成本比较低,降低了对设备的要求。该合金在680-780度和5个小时内大气环境下进行搅拌,精炼等熔体处理而不发生明显烧损现象,且该镁锂合金在熔炼过程因为挥发和形成炉渣等原因而损失的重量在2.0-4.0wt.%左右。

[0014] (5)在具备阻燃性的同时,也使得合金的使用寿命和高温下的力学性能有了进一步提高,便于工业化大规模应用。本发明可用于制造在使用温度为100度以下结构件并具有极其显著的轻量化效果。

具体实施方式

[0015] 实施例1

一种具有730度熔炼时抗燃烧性的Mg-Li-Ge镁锂合金。按重量百分比计,合金的化学成分为:Li: 12.6wt.%, Ge: 3.8wt.%, Sr: 6.2wt.%, S: 1.6wt.%, Ce: 0.4wt.%, Ho: 0.3wt.%, Pr: 0.2wt.%, V: 0.6wt.%, 余量为镁。合金的制备方法:将如上配比的原料加入到大气环境下的感应电炉内,并采用碳化硅坩埚。感应加热到730度,形成合金溶液,并利用电磁效应充分搅拌10分钟左右。将合金液体在730度保温10分钟浇铸到水玻璃模具内进行铸造成型。将铸锭在室温下进行变形处理,每道次的轧下量为16%。每3道次轧制需要进行一次中间热处理来消除加工硬化,工艺为:270度,1.8个小时。轧制后的最终热处理工艺为:真空固溶处理350度,7.5小时;真空时效处理160度,2.8小时。该材料具有传统镁锂合金的力学性能:弹性模量为54GPa,屈服强度为98MPa,抗拉强度为149MPa,延伸率为8%。并具有传统镁锂合金不具备的高传热系数:112 W/m.K,而传统材料的热导系数为80 W/m.K左右。该合金在730度和5个小时内之间进行大气环境下搅拌,精炼等熔体处理而不发生明显烧损现象,且材料由于蒸发和形成炉渣的原因而导致的原材料损耗率能控制在2.6wt.%左右。

[0016] 实施例2

一种具有720度熔炼时抗燃烧性的Mg-Li-Ge镁锂合金。按重量百分比计,合金的化学成分为:Li: 9.2wt.%, Ge: 2.8wt.%, Sr: 4.6wt.%, S: 1.2wt.%, Ce: 0.3wt.%, Ho: 0.4wt.%, Pr: 0.3wt.%, V: 0.6wt.%, 余量为镁。合金的制备方法:将如上配比的原料加入到大气环境下的感应电炉内,并采用碳化硅坩埚。感应加热到720度,形成合金溶液,并利用电磁效应充分搅拌10分钟左右。将合金液体在720度保温10分钟浇铸到水玻璃模具内进行铸造成型。将铸锭在室温下进行变形处理,每道次的轧下量为16%。每3道次轧制需要进行一次中间热处理来消除加工硬化,工艺为:270度,1.8个小时。轧制后的最终热处理工艺为:真空固溶处理350度,7.5小时;真空时效处理160度,2.8小时。该材料具有传统镁锂合金的力学性能:弹性模量为54GPa,屈服强度为98MPa,抗拉强度为149MPa,延伸率为8%。并具有传统镁锂合金不具备的高传热系数:114 W/m.K,而传统材料的热导系数为80 W/m.K左右。该合金在720度和5个小时内之间进行大气环境下搅拌,精炼等熔体处理而不发生明显烧损现象,且材料由于蒸发和形成炉渣的原因而导致的原材料损耗率能控制在3.4wt.%左右。

[0017] 实施例3

一种具有690度熔炼时抗燃烧性的Mg-Li-Ge镁锂合金。按重量百分比计,合金的化学成分为:Li: 11.4wt.%, Ge: 3.9wt.%, Sr: 6.1wt.%, S: 1.3wt.%, Ce: 0.3wt.%, Ho: 0.4wt.%, Pr: 0.3wt.%, V: 0.6wt.%, 余量为镁。合金的制备方法:将如上配比的原料加入

到大气环境下的感应电炉内，并采用碳化硅坩埚。感应加热到690度，形成合金溶液，并利用电磁效应充分搅拌10分钟左右。将合金液体在690度保温10分钟浇铸到水玻璃模具内进行铸造成型。将铸锭在室温下进行变形处理，每道次的轧下量为16%。每3道次轧制需要进行一次中间热处理来消除加工硬化，工艺为：270度，1.8个小时。轧制后的最终热处理工艺为：真空固溶处理350度，7.5小时；真空时效处理160度，2.8小时。该材料具有传统镁锂合金的力学性能：弹性模量为54GPa，屈服强度为98MPa，抗拉强度为149MPa，延伸率为8%。并具有传统镁锂合金不具备的高传热系数：112 W/m.K，而传统材料的热导系数为80 W/m.K左右。该合金在690度和5个小时内之间进行大气环境下搅拌，精炼等熔体处理而不发生明显烧损现象，且材料由于蒸发和形成炉渣的原因而导致的原材料损耗率能控制在4.2wt.%左右。