



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101787472 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 201010126302.5

(22) 申请日 2010.03.18

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 董杰 郑兴伟 王锋华 周娜

靳丽 丁文江

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 王锡麟 王桂忠

(51) Int. Cl.

C22C 23/00 (2006.01)

C22C 23/06 (2006.01)

C22C 23/04 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

B22D 11/16 (2006.01)

C22F 1/06 (2006.01)

审查员 李清燕

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

耐热锻压镁稀土合金及其制备方法

(57) 摘要

一种金属冶金技术领域的耐热锻压镁稀土合金的制备方法,通过将纯镁预热熔化后依次加入中间合金以及纯 Zn,经过加温混溶后加入 Mg-Zr 合金并搅拌混合;再将合金熔液进行电精炼处理后采用连铸法进行浇注,然后对连铸坯进行预处理;最后将预处理后的连铸坯进行锻压预热处理后进行锻压,制成耐热锻压镁稀土合金。本发明所得镁合金具有比传统商业 AZ31、AZ60 可锻压镁合金优越的室温强度、瞬时高温强度和硬度等力学性能。

1. 一种耐热锻压镁稀土合金的制备方法，该耐热锻压镁稀土合金的组分及质量百分比依次为：0.5 ~ 3.6% Nd、0.2 ~ 1.2% Zr、0.1 ~ 1.2% Zn、0 ~ 0.3% Ce、0 ~ 1.5% Ca、少于 0.02% 的杂质元素、余量为 Mg；所述的杂质元素包括：Si、Fe、Cu 和 Ni，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

第一步、将纯镁预热熔化后依次加入中间合金以及纯 Zn，经过加温混溶后加入 Mg-Zr 合金并搅拌混合，制成合金熔液；

第二步、将合金熔液进行电精炼处理后采用连铸法进行浇注，然后对连铸坯进行预处理；

第三步、将预处理后的连铸坯进行锻压预热处理后进行锻压，制成耐热锻压镁稀土合金；

所述的预热融化处理是指：将纯镁预热至 180 ~ 220℃ 后放入通有 SF₆/CO₂ 气体保护的熔炉中熔化并升温至 710 ~ 730℃；

所述的中间合金是指：经过 180 ~ 220℃ 预热的 Mg-Ca 合金、Mg-Nd 合金、Mg-Ce 合金；

所述的加温混溶是指：将加有中间合金的纯镁升温至 770 ~ 790℃；

所述的电精炼处理是指：将合金熔液控制于 770 ~ 790℃ 下保温 20 ~ 40 分钟后降温至 745 ~ 755℃，电精炼 6 ~ 10 分钟后升温到 770 ~ 790℃ 并静置 20 ~ 40 分钟；

所述的连铸法是指：以 20 ~ 200mm/min 的浇注速度，控制浇注温度为 680 ~ 740℃，二次冷却水流量控制在结晶器周长每毫米在 1500 ~ 4500mm³/min 的环境下进行浇注；

所述的预处理是指以下两种方式中的任意一种：

a) 控制均匀化温度为 380 ~ 420℃，均匀化时间为 0 ~ 8 小时；

b) 采用固溶处理，控制固溶温度为 480 ~ 520℃，固溶处理时间为 4 ~ 12 小时；

所述的锻压预热处理是指：将连铸坯置于 400 ~ 500℃ 的温度下预热 0.5 ~ 4 小时；

所述的锻压的应变率为 0.001 ~ 10S⁻¹。

耐热锻压镁稀土合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种冶金技术领域的稀土合金及其制备方法，具体是一种耐热锻压镁稀土合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 镁合金是目前最轻的金属结构材料，具有高的比强度和比刚度，而且地球表层镁资源丰富。由于能源危机以及环境污染的双重压力下，在航天、航空汽车和电子汽车、火车等交通领域提出了轻量化要求，因此镁合金在上述领域有广泛的应用潜力。

[0003] 目前镁合金主要通过压铸方式成型，但由于压铸过程中容易在铸件中带入气孔等缺陷，因此制备的零件往往不能满足航天航空、军工领域的应用要求。锻压是一种不但可以显著提高合金力学性能，而且具有生产效率高，生产零件的精度高等优点。但是目前开发的大部分镁合金由于塑性比较差严重影响了镁合金二次变形的能力。目前在已开发镁合金中可用于锻压的有合金牌号有 AZ31、AZ60。这些合金具有良好的室温性能，但是由于上述镁合金所含的 $-Mg_{17}Al_{12}$ 在使用温度超过 $200^{\circ}C$ 就会发生分解，使得 AZ 系列的镁合金强度急剧的降低，极大的限制了 AZ 系列镁合金在航天航空领域锻压件的应用。因此开发新型耐热的锻压镁合金对扩大镁合金的应用范围具有重要的意义。目前提高镁合金耐高温性能主要通过添加稀土元素，研究表明稀土元素，尤其是 Y、Nd 等，在提高镁合金强度、耐热性、抗腐蚀能力方面作用显著，如 WE54 和 WE43 等。

[0004] 近年研究中发现重稀土元素如 Gd、Dy、Tb 等，在提高镁合金的强度，特别是耐热性方面，作用强于 Y、Nd 等其它稀土元素。经过对现有技术的检索发现，P.H.Fu 等人在 Mater Sci EngA.2008486 : 183-192 (材料科学工程) 中指出：稀土 Nd 元素在通过镁合金强度、耐热性能以及腐蚀性能的同时，对镁合金延伸率也有一定的提高，在铸态和固溶态室温下延伸率可以分别达到 14% 和 25%。

[0005] 综上所述，现阶段航空航天、军工及其它行业中急需一种高强度、高耐热性和抗腐蚀的镁合金以替代铝合金等材料。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术存在的上述不足，提供一种耐热锻压镁稀土合金及其制备方法，通过添加合金元素 (Nd、Ce、Zn、Zr) 或改变熔炼工艺条件，获得铸态可直接锻造成型的稀土镁合金，使得此类镁合金具有比传统商业 AZ31、AZ60 可锻压镁合金优越的室温强度、瞬时高温强度和硬度等力学性能。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0008] 本发明涉及一种耐热锻压镁稀土合金，其组分及质量百分比依次为：0.5~3.6% Nd、0.2~1.2% Zr、0.1~1.2% Zn、0~0.3% Ce、0~1.5% Ca、少于 0.02% 的杂质元素、余量为 Mg。

[0009] 所述的杂质元素包括：Si、Fe、Cu 和 Ni。

[0010] 本发明涉及上述耐热锻压镁稀土合金的制备方法，包括以下步骤：

[0011] 第一步、将纯镁预热熔化后依次加入中间合金以及纯 Zn，经过加温混溶后加入 Mg-Zr 合金并搅拌混合，制成合金熔液。

[0012] 所述的预热融化处理是指：将纯镁预热至 180~220℃后放入通有 SF₆/CO₂ 气体保护的熔炉中熔化并升温至 710~730℃。

[0013] 所述的中间合金是指：经过 180~220℃预热的 Mg-Ca 合金、Mg-Nd 合金、Mg-Ce 合金；

[0014] 所述的纯 Zn 是指：经过 180~220℃预热的纯 Zn；

[0015] 所述的加温混溶是指：将加有中间合金的纯镁升温至 770~790℃；

[0016] 第二步、将合金熔液进行电精炼处理后采用连铸法进行浇注，然后对连铸坯进行预处理；

[0017] 所述的电精炼处理是指：将合金熔液控制于 770~790℃下保温 20~40 分钟后降温至 745~755℃，电精炼 6~10 分钟后升温到 770~790℃并静置 20~40 分钟；

[0018] 所述的连铸法是指：以 20~200mm/min 的浇注速度控制浇注温度为 680~740℃，二次冷却水流量控制在结晶器周长每毫米在 1500~4500mm³/min 的环境下进行浇注。

[0019] 所述的预处理是指以下两种方式中的任意一种：

[0020] a) 控制均匀化温度为 380~420℃，均匀化时间为 0~8 小时；

[0021] b) 采用固溶处理，控制固溶温度为 480~520℃，固溶处理时间为 4~12 小时。

[0022] 第三步、将预处理后的连铸坯进行锻压预热处理后进行锻压，制成耐热锻压镁稀土合金。

[0023] 所述的锻压预热处理是指：将连铸坯置于 400~500℃的温度下预热 0.5~4 小时；

[0024] 所述的锻压的应变率为 0.001~10S⁻¹。

[0025] 与现有技术相比，本发明采用 Mg-Nd 中间合金间接添加 Nd 元素，能够有效的降低合金的熔炼温度、减少熔炼过程中带来较多夹杂物以及提高稀土的利用率；用 Zr 细化晶粒时，可以细化合金晶粒从而可以有效的减少合金内部溶质的微观偏析；通过添加少量的 Ca 可以有效的提高该合金的阻燃性能，从而有效阻止合金在连铸过程中的燃烧可能性，最终到达减少合金内部夹杂和简化连铸工艺的目的。通过添加少量 Ce 可以减弱镁合金变形过程中织构，从而提高该合金的变形能力以达到铸态可锻的目的，由于本稀土镁合金可以在铸态下直接锻压成型，减少了锻压前合金预处理的环节，因此可以大大降低镁合金锻压成型的成本，通过连铸方法制备的合金可以有效的减少合金内部缩松和缩孔等缺陷，从而有效提高 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金坯料的利用率，利用该方法制备的 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金较常见的商业可锻 AZ60、AZ31 镁合金的力学性能以及耐热性能都明显得到改善，而两者的价格却是差不多。从而可以有效扩大镁合金的应用范围。

具体实施方式

[0026] 下面对本发明的实施例作详细说明，本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0027] 实施例 1

[0028] Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金的熔炼工艺为：(1) 按照合金成分配制好合金，先将纯镁、Mg-Nd、Mg-Ce、Mg-Ca、Mg-Zr 中间合金预热到 200℃，然后将纯镁放入通有 SF₆/CO₂ 气体保护的熔炉中熔化。(2) 待镁液温度升到 720℃后，往镁熔体中加入 Mg-Ca、Mg-Nd、Mg-Ce 中间合金以及纯 Zn，上述中间合金熔化后将镁液温度升到 780℃后再加入的 Mg-Zr 中间合金，待其熔化后撇去表面浮渣，搅拌 2~3 分钟。(3) 再将镁液温度升至 780℃保温 30 分钟后降温至 750℃，不断电精炼 6~10 分钟，精炼后升温到 780℃静置 30 分钟。(4) 为了减少铸锭内部缩松和缩孔，采用连铸浇注方法。连铸的工艺参数为：连铸速度在 20~200mm/min，浇注温度 680~740℃，二次冷却水流量控制在结晶器周长每毫米在 1500~4500mm³/min。

[0029] Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金的在 450℃下预热 2 小时，之后进行锻压。锻压的应变率为 1S⁻¹，然后对锻压合金进行 200℃下人工时效 2 小时，最后得到高强耐热锻压 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 镁合金。

[0030] 铸态可直接锻压成型 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 镁合金连铸态的室温力学性能为：

[0031] 抗拉强度：195MPa，屈服强度：118MPa，延伸率：16.5%。

[0032] 高强耐热锻压镁合金锻压态力学性能为：

[0033] 抗拉强度：279MPa，屈服强度：269MPa，延伸率：12%。

[0034] 高强耐热锻压 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 镁合金 T5 态的力学性能为：

[0035] 抗拉强度：324MPa，屈服强度：318MPa，延伸率：11%。

[0036] 实施例 2

[0037] Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金的熔炼工艺为：(1) 按照合金成分配制好合金，先将纯镁、Mg-Nd、Mg-Ce、Mg-Ca、Mg-Zr 中间合金预热到 200℃，然后将纯镁放入通有 SF₆/CO₂ 气体保护的熔炉中熔化。(2) 待镁液温度升到 720℃后，往镁熔体中加入 Mg-Ca、Mg-Ce、Mg-Nd 中间合金以及纯 Zn，上述中间合金熔化后将镁液温度升到 780℃后再加入的 Mg-Zr 中间合金，待其熔化后撇去表面浮渣，搅拌 2~3 分钟。(3) 再将镁液温度升至 780℃保温 30 分钟后降温至 750℃，不断电精炼 6~10 分钟，精炼后升温到 780℃静置 30 分钟。(4) 为了减少铸锭内部缩松和缩孔，采用连铸浇注方法。连铸的工艺参数为：连铸速度在 20~200mm/min，浇注温度 680~740℃，二次冷却水流量控制在结晶器周长每毫米在 1500~4500mm³/min。

[0038] Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金的固溶处理温度为 520℃，固溶时间为 4 小时，之后将 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 合金的在 450℃下预热 2 小时进行锻压。锻压的应变率为 1S⁻¹，然后对锻压合金进行 200℃下人工时效 4 小时，最后得到高强耐热锻压 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 镁合金。

[0039] 铸态可直接锻造成型 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 镁合金连铸态的室温力学性能为：

[0040] 抗拉强度：195MPa，屈服强度：118MPa，延伸率：16.5%。

[0041] 高强耐热锻压镁合金锻压态力学性能为：

[0042] 抗拉强度：260MPa，屈服强度：245MPa，延伸率：12%。

[0043] 高强耐热锻压 Mg-Nd-Ce-Zn-Ca-Zr 镁合金 T5 态的力学性能为：

[0044] 抗拉强度：335MPa，屈服强度：324MPa，延伸率：11%。