



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104152772 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410364955.5

(22)申请日 2014.07.29

(73)专利权人 李克杰

地址 318000 浙江省台州市椒江区学院路
788号台州职业技术学院

专利权人 台州职业技术学院

(72)发明人 李克杰 黄圣楠 唐杰

(74)专利代理机构 台州市方圆专利事务所(普
通合伙) 33107

代理人 蔡正保 朱新颖

(51)Int.Cl.

G22C 23/06(2006.01)

审查员 李娇

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种含银铈稀土高强耐热镁合金及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种含银铈稀土高强耐热镁合金及其制备方法,属于合金材料技术领域。解决的问题是实现合金高温时的强度性能效果。一种含银铈稀土高强耐热镁合金及其制备方法,该镁合金包括以下成分的质量百分数:Gd:7.0wt%~11wt%;Sm:1.5wt%~3.5wt%;Nd:0.8wt%~1.5wt%;Sr:0.2wt%~0.4wt%;Ag:0.6wt%~1.6wt%;Zr:0.5wt%~1.0wt%;余量为Mg;该方法包括原料的预热、熔化和热处理,得到相应的含银铈稀土高强耐热镁合金。本发明的镁合金具有强高温强度性能高和热稳定性好的优点。

1. 一种含银锆稀土高强耐热镁合金,其特征在于,该镁合金包括以下成分的质量百分数:

Gd:7.0wt%~11wt%;Sm:1.5wt%~3.5wt%;Nd:0.8wt%~1.5wt%;Sr:0.2wt%~0.4wt%;Ag:0.6wt%~1.6wt%;Zr:0.5wt%~1.0wt%;余量为Mg。

2. 根据权利要求1所述含银锆稀土高强耐热镁合金,其特征在于,所述Ag的质量百分数为0.85wt%~1.0wt%。

3. 根据权利要求1所述含银锆稀土高强耐热镁合金,其特征在于,所述Sr的质量百分数为0.25wt%~0.3wt%。

4. 根据权利要求1-3任意一项所述含银锆稀土高强耐热镁合金,其特征在于,所述Sm的质量百分数为2.0wt%~3.0wt%。

5. 根据权利要求1所述含银锆稀土高强耐热镁合金,其特征在于,所述Ag/Sr的质量百分数比为3.3~4.0。

6. 根据权利要求1所述含银锆稀土高强耐热镁合金,其特征在于,所述Ag/(Gd+Sm+Nd)的质量百分数比为0.06~0.08。

7. 一种含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法,其特征在于,该镁合金包括以下成分的质量百分数:

Gd:7.0wt%~11wt%;Sm:1.5wt%~3.5wt%;Nd:0.8wt%~1.5wt%;Sr:0.2wt%~0.4wt%;Ag:0.6wt%~1.6wt%;Zr:0.5wt%~1.0wt%;余量为Mg;

上述的镁合金的制备方法包括以下步骤:

A、将纯镁、中间合金Mg-Nd、Mg-Gd、Mg-Sm、Mg-Sr和Mg-Zr进行预热;

B、将纯镁放入熔炉中进行熔化后,再升温至710℃~730℃加入中间合金Mg-Nd、Mg-Gd、Mg-Sm、Mg-Sr和纯银,然后,再升温至740℃~775℃加入中间合金Mg-Zr进行熔化;

C、待熔化后,去除表面浮渣、精炼、浇铸后,得到铸态合金,将铸态合金进行热处理,得到含银锆稀土高强耐热镁合金。

8. 根据权利要求7所述含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法,其特征在于,步骤A中所述预热的温度为120℃~155℃。

9. 根据权利要求7或8所述含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法,其特征在于,步骤C中所述浇铸的温度为686℃~712℃。

10. 根据权利要求7或8所述含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法,其特征在于,步骤C中所述热处理具体为:

将所述铸态合金在495℃~565℃的温度条件下进行固溶化处理,然后再在197℃~243℃的温度下条件下进行时效处理。

一种含银铈稀土高强耐热镁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含银铈稀土高强耐热镁合金及其制备方法,属于合金材料技术领域。

背景技术

[0002] 镁合金是目前比较轻的金属材料,具有较高的比强度和比刚度,良好的抗磁性、电负性、导热性、消震性和切削加工性能等优点,但是,镁合金强度的不足和耐热性的不佳严重阻碍了镁合金在航空航天、军工及其它行业中替代铝合金等材料的步伐。

[0003] 现有的耐热镁合金的性能无法超过铝合金,一方面与镁的本身性能有关,另一方面是镁材料的耐热性能有待发掘。现有的耐热镁合金主要从限制位错运动和强化晶界入手。主要通过下述手段来实现提高镁合金热强性和高温蠕变抗力的目的:(1)引入热稳定性高的第二相;(2)降低元素在镁基体中的扩散速率;(3)改善晶界结构状态和组织形态。在所有合金元素中,稀土是提高镁合金耐热性能最有效的合金元素,主要原因是合适的稀土元素在镁合金中除了除气、除杂、提高铸造流动性、耐蚀性能外,同时大部分稀土元素在镁中具有较大的固溶度极限,而且随温度下降,固溶度急剧减少,可以得到较大的过饱和度,从而在随后的时效过程中析出弥散的、高熔点稀土化合物相。稀土元素不仅可以细化晶粒、提高室温强度,而且分布在晶内和晶界(主要是晶界)的弥散的、高熔点稀土化合物,在高温时仍能钉扎晶内位错和晶界滑移,从而提高了镁合金的高温强度,同时RE(其中RE为稀土元素)元素在镁基体中的扩散速率较慢,这使得Mg-RE合金适于在较高温度环境下长期工作。例如Mg-Gd系合金是重要的耐热合金系,具有较高的高温强度和优良的蠕变性能,当前于200~300℃下长期工作的镁合金零部件均为Mg-RE系合金。但是现有的耐热合金中稀土(主要是重稀土Gd)的含量普遍偏高,导致了耐热镁合金的价格昂贵,一定程度上影响了其推广应用,且现有的主要考虑到稀土元素对镁的强化作用,更多的考虑稀土元素在镁中的固溶化强度和细化效果。如中国专利申请(公开号:CN1962914A)公开了一种含稀土铸造镁合金,该稀土铸造镁合金包括6wt%~15wt%Gd;2wt%~6wt%Sm;0.35wt%~0.8wt%Zr;余量为镁及杂质,杂质Si、Fe、Cu和Ni的总含量小于0.02%。其虽然具有一定的耐热性,但其随着温度的升高耐热强度也随着降低,高温时强度效果不佳。又如中国专利(授权公告号:101532106B)公开了一种耐热铸造稀土镁合金,该镁合金包括7~14%Gd,2~5%Y,0.3~5%Sm,0.2~0.6%Zr,杂质元素Si、Fe、Cu和Ni总量小于0.02%,余量为Mg。其虽然具有较好的耐热性能,但其中的重稀土元素Gd的含量过高(最高达到14%)导致成本过高的问题,且其主要是利用Gd在镁中的固溶体中的时效强化和固溶强化效果,并通过加入稀土Y和Sm与镁形成的平衡相,从而达到室温及高温力学性能的强化效果。

发明内容

[0004] 本发明针对以上现有技术中存在的问题,提供含银铈稀土高强耐热镁合金及其制备方法,解决的技术问题实现合金高温时强度性能高的效果。

[0005] 本发明的目的之一是通过以下技术方案得以实现的,一种含银锆稀土高强耐热镁合金,该镁合金包括以下成分的质量百分数:

[0006] Gd:7.0wt%~11wt%;Sm:1.5wt%~3.5wt%;Nd:0.8wt%~1.5wt%;Sr:0.2wt%~0.4wt%;Ag:0.6wt%~1.6wt%;Zr:0.5wt%~1.0wt%;余量为Mg。

[0007] 本发明的含银锆稀土高强耐热镁合金,采用Gd为第一组分,Gd在200℃时在Mg固体中的固溶度为3.8%,为了保证合金的时效强化和固溶强化效果,Gd的含量不低于7%,但是为了避免合金成分和密度增加太多以及合金脆化的问题,Gd的加入量不高于11wt%,采用Sm为第二组分,Sm降低Gd在Mg中的固溶度,增加了Gd的时效析出强化效应,且Sm与镁生成的平衡相为Mg₄₁Sm₅(熔点为542℃),使基体的强化作用能够保持到较高的温度;另一方面,Sm的加入量还考虑到加入的非稀土元素Ag元素,Ag的原子半径与Mg相差11%,固溶于Mg中后,能够提高强化固溶效果,镁基体晶格畸变较大,且Ag元素的加入是为了使合金形成弥散析出的热稳定性好(T_m=1245℃)的六方结构Ag₃Sm₂相,提高合金的耐高温强度,同时,加入的Ag元素能够固溶于β'析出强化相中,增加β'相高温稳定性,有效提高合金高温强度,因此稀土元素Sm的加入量与Ag元素的加入是相辅相成的,两者相互之间能够起到协同作用。另一方面,通过加入Sr元素,能够与Ag元素形成Ag₄Sr相,具有高熔点的效果,且能够作为先共析相,细化合金,阻碍位错运动,实现提高合金的强度性能,本发明的各元素之间起到了较好的协同作用,从而实现本发明的合金的耐高温强度性能。Zr元素的加入是作为晶粒细化剂,用于提高合金的韧性和改善合金的工艺性能,且本发明通过加入Nd元素与Ag元素之间也能够起到协同作用,从而实现提高合金的耐高温强化效果,Mg₁₂Nd相趋于弥散分布。上述镁合金中杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0008] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金中,作为优选,所述Ag的质量百分数为0.85wt%~1.0wt%。

[0009] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金中,作为优选,所述Sr的质量百分数为0.25wt%~0.3wt%。

[0010] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金中,作为优选,所述Sm的质量百分数为2.0wt%~3.0wt%。

[0011] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金中,作为优选,所述Ag和Sr的质量百分数比为Ag/Sr=3.3~4.0。能够使本发明的合金材料具有更好的耐高温强度高的效果,尤其能够使本发明的合金在250℃和300℃时的耐高温强度性能。

[0012] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金中,作为优选,所述Ag/(Gd+Sm+Nd)的质量百分数比为0.06~0.08。通过控制Ag与稀土元素Gd+Sm+Nd三种稀土的总和的质量百分比,能够进一步保证本发明的合金的耐高温强度性能。

[0013] 本发明的目的之二是通过以下技术方案得以实现的,一种含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法,该镁合金包括以下成分的质量百分数:

[0014] Gd:7.0wt%~11wt%;Sm:1.5wt%~3.5wt%;Nd:0.8wt%~1.5wt%;Sr:0.2wt%~0.4wt%;Ag:0.6wt%~1.6wt%;Zr:0.5wt%~1.0wt%;余量为Mg。

[0015] 上述的镁合金的制备方法包括以下步骤:

[0016] A、将纯镁、中间合金Mg-Nd、Mg-Gd、Mg-Sm、Mg-Sr和Mg-Zr进行预热;

[0017] B、将纯镁放入熔炉中进行熔化后,再升温至710℃~730℃加入中间合金Mg-Nd、

Mg-Gd、Mg-Sm、Mg-Sr和纯银,然后,再升温至740℃~775℃加入中间合金Mg-Zr进行熔化;

[0018] C、待熔化后,去除表面浮渣、精炼、浇铸后,得到铸态合金,将铸态合金进行热处理,得到含银锆稀土高强耐热镁合金。

[0019] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法中,作为优选,步骤A中所述预热的温度为120℃~155℃。

[0020] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法中,作为优选,步骤C中所述浇铸的温度为686℃~712℃。

[0021] 在上述的含银锆稀土高强耐热镁合金的制备方法中,作为优选,步骤C中所述热处理具体为:

[0022] 将所述铸态合金在495℃~565℃的温度条件下进行固溶化处理,然后再在197℃~243℃的温度下条件下进行时效处理。

[0023] 综上所述,本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0024] 本发明的含银锆稀土高强耐热镁合金,通过加入Ag元素、Sr元素和稀土元素各元素之间能够起到协同作用,通过加入Ag元素和Sr元素复合加入镁合金中,能够有效的强化合金在室温和高温时的强度性能,加入的Ag元素能够使合金形成弥散析出的热稳定性好($T_m=1245^\circ\text{C}$)的六方结构 Ag_3Sm_2 相,提高合金的耐高温强度,同时,加入的Ag元素能够固溶于 β' 析出强化相中,增加 β' 相高温稳定性,同时,加入的Ag元素能够与Sr形成 Ag_4Sr 相,各元素之间相互协同作用,有效提高合金高温强度。且本发明通过对合金成分及含量的改进,既提高了合金的性能又能够降低成本。本发明的方法具有工艺简单、操作方便的优点。

具体实施方式

[0025] 下面通过具体实施例,对本发明的技术方案作进一步具体的说明,但是本发明并不限于这些实施例。

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例的含银锆稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成:

[0028] Gd:7.0wt%;Sm:1.5wt%;Nd:0.8wt%;Sr:0.3wt%;Ag:1.2wt%;Zr:0.5wt%;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0029] 上述含银锆稀土高强耐热镁合金可以采用以下方法制备得到:

[0030] 按照上述成分配制合金原料,其熔铸工艺为:采用刚玉坩埚炼制合金。

[0031] 先将纯镁、中间合金Mg-Gd、Mg-Nd、Mg-Sm、Mg-Sr和Mg-Zr预热到128℃;然后,将经过预热的纯镁放入有 CO_2/SF_6 气体保护的熔炉中熔化,待镁熔化后,控制温度在725℃时加入Mg-Gd中间合金进行熔化,Mg-Gd熔化后,待镁液温度回升至730℃时再加入Mg-Sm、Mg-Nd、Mg-Sr中间合金和纯银,全部熔化后去除表面浮渣,然后加入精炼剂,升温到760℃保温8分钟进行精炼,然后,再升温到775℃加入Mg-Zr中间合金熔化,熔化后,静置,待金属液降温至695℃后进行浇铸,浇铸采用水冷模具,得到铸态合金Mg-Gd-Sm-Nd-Sr-Ag-Zr,再将得到的铸态合金进行热处理,所述合金的热处理工艺为:在518℃进行固溶处理10小时,然后再在218℃进行等温时效处理20小时,得到本发明的含银稀土高强耐热镁合金。

[0032] 本实施例得到的含银锆稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为288MPa,200℃的抗拉强度为302MPa,250℃的抗拉强度为325MPa,300℃的抗拉强度为261MPa。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例的含银锆稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成：

[0035] Gd:11wt% ;Sm:3.5wt% ;Nd:1.5wt% ;Sr:0.3wt% ;Ag:1.0wt% ;Zr:1.0wt% ;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0036] 上述含银锆稀土高强耐热镁合金可以采用以下方法制备得到：

[0037] 按照上述成分配制合金原料,其熔铸工艺为:采用刚玉坩埚炼制合金。

[0038] 先将纯镁、中间合金Mg-Gd、Mg-Nd、Mg-Sm、Mg-Sr和Mg-Zr预热到120℃;然后,将经过预热的纯镁放入有CO₂/SF₆气体保护的熔炉中熔化,待镁熔化后,控制温度在730℃时加入Mg-Gd中间合金进行熔化,Mg-Gd熔化后,待镁液温度回升至725℃时再加入Mg-Sm、Mg-Nd、Mg-Sr中间合金和纯银,全部熔化后去除表面浮渣,然后加入精炼剂,升温到760℃保温8分钟进行精炼,然后,再升温到775℃加入Mg-Zr中间合金熔化,熔化后,静置,待金属液降温至712℃后进行浇铸,浇铸采用水冷模具,得到铸态合金Mg-Gd-Sm-Nd-Sr-Ag-Zr,再将得到的铸态合金进行热处理,所述合金的热处理工艺为:在565℃进行固溶处理8小时,然后再在243℃进行等温时效处理18小时,得到本发明的含银稀土高强耐热镁合金。

[0039] 本实施例得到的含银锆稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为305MPa,200℃的抗拉强度为314MPa,250℃的抗拉强度为328MPa,300℃的抗拉强度为268MPa。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例的含银锆稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成：

[0042] Gd:8.0wt% ;Sm:3.0wt% ;Nd:1.0wt% ;Sr:0.25wt% ;Ag:0.85wt% ;Zr:0.8wt% ;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0043] 上述含银锆稀土高强耐热镁合金可以采用以下方法制备得到：

[0044] 按照上述成分配制合金原料,其熔铸工艺为:采用刚玉坩埚炼制合金。

[0045] 先将纯镁、中间合金Mg-Gd、Mg-Nd、Mg-Sm、Mg-Sr和Mg-Zr预热到155℃;然后,将经过预热的纯镁放入有CO₂/SF₆气体保护的熔炉中熔化,待镁熔化后,控制温度在710℃时加入Mg-Gd中间合金进行熔化,Mg-Gd熔化后,待镁液温度回升至705℃时再加入Mg-Sm、Mg-Nd、Mg-Sr中间合金和纯银,全部熔化后去除表面浮渣,然后加入精炼剂,升温到730℃保温8分钟进行精炼,然后,再升温到740℃加入Mg-Zr中间合金熔化,熔化后,静置,待金属液降温至686℃后进行浇铸,浇铸采用水冷模具,得到铸态合金Mg-Gd-Sm-Nd-Sr-Ag-Zr,再将得到的铸态合金进行热处理,所述合金的热处理工艺为:在495℃进行固溶处理12小时,然后再在197℃进行等温时效处理24小时,得到本发明的含银稀土高强耐热镁合金。

[0046] 本实施例得到的含银锆稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为300MPa,200℃的抗拉强度为310MPa,250℃的抗拉强度为330MPa,300℃的抗拉强度为272MPa

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例的含银锆稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成：

[0049] Gd:9.0wt% ;Sm:2.7wt% ;Nd:0.8wt% ;Sr:0.3wt% ;Ag:1.0wt% ;Zr:0.6wt% ;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0050] 上述含银锆稀土高强耐热镁合金的具体制备方法同实施例1一致,这里不再赘。

[0051] 本实施例得到的含银锆稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为303MPa,200℃的抗拉强度为315MPa,250℃的抗拉强度为331MPa,300℃的抗拉强度为270MPa。

[0052] 实施例5

[0053] 本实施例的含银锆稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成：

[0054] Gd:10wt% ;Sm:2.5wt% ;Nd:1.0wt% ;Sr:0.2wt% ;Ag:0.6wt% ;Zr:0.7wt% ;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0055] 上述含银锆稀土高强耐热镁合金的具体制备方法同实施例1一致,这里不再赘。

[0056] 本实施例得到的含银锆稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为296MPa,200℃的抗拉强度为305MPa,250℃的抗拉强度为321MPa,300℃的抗拉强度为260MPa。

[0057] 实施例6

[0058] 本实施例的含银锆稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成：

[0059] Gd:7.5wt% ;Sm:2.4wt% ;Nd:0.8wt% ;Sr:0.4wt% ;Ag:1.6wt% ;Zr:1.0wt% ;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0060] 上述含银锆稀土高强耐热镁合金的具体制备方法同实施例1一致,这里不再赘。

[0061] 本实施例得到的含银锆稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为295MPa,200℃的抗拉强度为307MPa,250℃的抗拉强度为320MPa,300℃的抗拉强度为264MPa。

[0062] 比较例1

[0063] 本比较例的含银稀土高强耐热镁合金由以下成分的质量百分数组成：

[0064] Gd:9.0wt% ;Sm:2.0wt% ;Nd:0.8wt% ;Ag:1.0wt% ;Zr:0.6wt% ;余量为Mg及不可避免的杂质,其杂质元素Si、Fe、Cu和Ni的总量小于0.03%。

[0065] 上述含银稀土高强耐热镁合金的具体制备方法同实施例1一致,这里不再赘。

[0066] 本实施例得到的含银稀土高强耐热镁合金的室温抗拉强度为301MPa,200℃的抗拉强度为312MPa,250℃的抗拉强度为315MPa,300℃的抗拉强度为220MPa。

[0067] 本发明中所描述的具体实施例仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

[0068] 尽管对本发明已作出了详细的说明并引证了一些具体实施例,但是对本领域熟练技术人员来说,只要不离开本发明的精神和范围可作各种变化或修正是显然的。