



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104532093 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201510018019.3

G22F 1/06(2006.01)

(22)申请日 2015.01.14

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101033519 A,2007.09.12,

申请公布号 CN 104532093 A

CN 101033519 A,2007.09.12,

(43)申请公布日 2015.04.22

CN 103266247 A,2013.08.28,

(73)专利权人 湖南大学

CN 103180472 A,2013.06.26,

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路2号

JP 2011084791 A,2011.04.28,

JP H11509581 A,1999.08.24,

专利权人 波音(中国)投资有限公司

JP 2005187894 A,2005.07.14,

CN 103290290 A,2013.09.11,

(72)发明人 陈鼎 陈振华

审查员 余姣姣

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所

43114

代理人 颜勇

(51)Int.Cl.

G22C 23/00(2006.01)

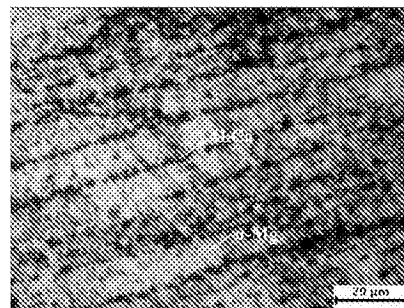
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种Mg-Ca-Al合金及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高Ca/Al比的Mg-Ca-Al合金及制备方法,合金成分质量百分组成为:Ca=4-12%,Al=5-10%,余者为Mg或镁的固溶体,且Ca/Al质量比=0.8-1.2。该合金通过直接水冷半连续铸造模或急冷铸造模进行铸造,获得含网状Al<sub>2</sub>Ca结构的显微组织,采用挤压将Al<sub>2</sub>Ca的网状结构充分破碎成微米和亚微米的颗粒,同时晶粒进一步细化得到Mg-Al<sub>2</sub>Ca复合材料。本发明制备的Mg-Ca-Al合金具有良好的力学性能、很高的燃烧温度、很高的抗腐蚀性能和超塑性,克服了现有镁合金易腐蚀、易燃烧、难于热加工,严重地影响了镁合金应用等缺陷。该合金发明在某种程度上解决了镁合金易腐蚀、易燃烧、难于热加工的难题,可有效拓展镁合金在工业上的应用价值。



1. 一种Mg-Ca-Al合金,包括下述组分,按质量百分比组成:

Ca 4-12 %,

Al 5-10 %,余量为Mg或Mg的固溶体,且合金组分中Ca/Al质量比=0.8-1.2;

Mg-Ca-Al合金基体中均匀分布有Al<sub>2</sub>Ca颗粒,Al<sub>2</sub>Ca颗粒的粒度为0.07-2微米;挤压态合金屈服强度 $\geq$ 300MPa,伸长率为4-5%;静态燃烧温度达1070℃;

Mg的固溶体中的固溶元素为Li、Be、Mn、稀土、Zr中的至少一种。

2. 制备如权利要求1所述Mg-Ca-Al合金的方法,包括下述步骤:

第一步:按设计的合金组分配比,配取Al、Ca及Mg或Mg与固溶元素;通过直接水冷半连续铸造或急冷铸造,制得Mg-Ca-Al合金铸锭;

第二步:将Mg-Ca-Al合金铸锭车去外表面氧化皮后,加热至380-420℃保温6-12小时,进行均匀化处理;

第三步:将均匀化处理后的铸锭在预热至400-450℃的挤压筒内挤压,得到棒材;

挤压速度为0.5-2.5m/min,挤压比为15-40。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:水冷半连续铸造或急冷铸造时的冷却速度为50-120℃/s。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:Mg-Ca-Al合金基体中,Al<sub>2</sub>Ca颗粒沿铸态Mg-Ca-Al合金基体中形成的Al<sub>2</sub>Ca网状结构原位分布,Al<sub>2</sub>Ca颗粒的粒度为0.07-2微米,Mg-Ca-Al合金基体晶粒大小为2-5微米。

## 一种Mg-Ca-Al合金及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明公开了一种Mg-Ca-Al合金及制备方法,特别是指一种高Ca/Al比的Mg-Ca-Al合金及制备方法;属于镁合金和/或镁基复合材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 镁合金具有高比强度、尺寸稳定性高、机械加工性好以及易于回收利用等特点。在汽车、航空航天、电子等行业有广阔的应用前景。然而镁合金易腐蚀、易燃烧、难于热加工成型,使得镁合金的大规模的工业化应用受到了限制,因此改善镁合金加工性能、提高抗腐蚀性能和燃烧温度一直是镁合金研究的一个重要课题。大多数现有镁合金的燃烧温度并不高,为提高镁合金的燃烧温度,通常在合金基体中添加稀土元素,如向AZ91合金中加入0.3wt%Be后燃点达到750℃,加入1wt%Ce后燃点达到724℃;向ZM5镁合金中加入1wt%La合金的燃点达到711℃,加入0.12wt%混合稀土燃点达到820℃。

[0003] 在Mg-Al系合金中Mg-Al-Ca合金早就已被很多国内外学者关注。在上世纪60年代研究者就发现Mg-Al合金中加入Ca元素有利于提高合金的蠕变性能。钙在镁中的固溶度小,最大值为0.82 at.%,在Mg-(3~5%)Al镁合金中加入Ca可出现Al<sub>2</sub>Ca相,当Ca/Al比超过0.8时, $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>消失,生成网状的Al<sub>2</sub>Ca相。但由于Al<sub>2</sub>Ca是硬脆相,Ca的添加量过多会引起铸造镁合金力学性能的严重下降,如强度和塑性都较低,严重影响其使用,如Mg-5Ca-5Al合金铸态屈服强度为105MPa,抗拉强度为110MPa,延伸率小于或等于1.5%;至今为止,高Ca/Al比的Mg-Al合金国内外均无合金牌号,也没有人进行深入研究。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提高一种强度高、抗腐蚀性能好、燃烧温度高、具有超塑性的高钙铝比的镁钙铝合金。

[0005] 本发明另一目的在于提高一种高钙铝比的镁钙铝合金的制备方法。

[0006] 本发明一种Mg-Ca-Al合金,包括下述组分,按质量百分比组成:

[0007] Ca 4-12%,

[0008] Al 5-10%,余量为Mg或Mg的固溶体,且合金组分中Ca/Al质量比 $\geq 0.8$ 。

[0009] 本发明一种Mg-Ca-Al合金,合金组分中,Ca/Al质量比=0.8-1.2。

[0010] 本发明一种Mg-Ca-Al合金,Mg的固溶体中的固溶元素为Li、Be、Mn、稀土、Zr中的至少一种,本领域人员应该知道,固溶元素的加入量,应确保加入的固溶元素在基体中无析出物。

[0011] 本发明一种Mg-Ca-Al合金,Mg-Ca-Al合金基体中均匀分布有细小的Al<sub>2</sub>Ca颗粒,Al<sub>2</sub>Ca颗粒的粒度为0.07-2微米。

[0012] 本发明一种Mg-Ca-Al合金的制备方法,包括下述步骤:

[0013] 第一步:按设计的合金组分配比,配取Al、Ca及Mg或Mg与固溶元素;通过直接水冷半连续铸造或急冷铸造,制得Mg-Ca-Al合金铸锭;

[0014] 第二步:将Mg-Ca-Al合金铸锭车去外表面氧化皮后,加热至380-420℃保温6-12小时,进行均匀化处理;

[0015] 第三步:将均匀化处理后的铸锭在预热至400-450℃的挤压筒内挤压,得到棒材。

[0016] 本发明一种Mg-Ca-Al合金的制备方法,水冷半连续铸造或急冷铸造时的冷却速度为50-120℃/s,优选为70-120℃/s,更优为95-120℃/s。

[0017] 本发明一种Mg-Ca-Al合金的制备方法,挤压速度为0.5-2.5m/min,挤压比为15-40;优选为:挤压速度为0.5-2.0m/min,挤压比为18-40;更优为:挤压速度为0.5-1.5m/min,挤压比为25-40。

[0018] 本发明一种Mg-Ca-Al合金的制备方法,Mg-Ca-Al合金基体中,Al<sub>2</sub>Ca颗粒沿铸态Mg-Ca-Al合金基体中形成的Al<sub>2</sub>Ca网状结构原位分布,Al<sub>2</sub>Ca颗粒的粒度为0.07-2微米,Mg-Ca-Al合金基体晶粒大小为2-5微米。

[0019] 本发明采用Ca/Al质量比=0.8-1.2的组分配比,采用半连续铸造或急冷铸造,提供极快冷却速度,制得具有细小等轴晶粒的Mg-Ca-Al合金铸锭,合金基体组织中存在网状的Al<sub>2</sub>Ca相,然后利用挤压加工手段,一方面,使合金基体晶粒更加细小;另一方面,充分破碎高钙铝比合金的网状结构,将其破碎为微米和/或亚微米颗粒,使镁-钙-铝合金成为Mg( $\alpha$ -Mg)-Al<sub>2</sub>Ca原位生成的复合材料,大大地提高了该材料的屈服强度、伸长率、燃烧温度、抗腐蚀性能及加工性能。

[0020] 与现存技术相比,本发明的有益效果为:

[0021] 本发明制备的Mg-Ca-Al挤压态合金屈服强度 $\geq 300$ MPa,伸长率为4-5%;静态燃烧温度约为1070℃;在300℃开始具有超塑性,变形速率为 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 时伸长率为122%,在350℃变形速率为 $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 时伸长率为218%,在400℃变形速率为 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 时伸长率为570%。该材料有良好的抗腐蚀性能,在30℃温度下3.5%NaCl溶液的全浸试验中,腐蚀速率为 $1.9 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,同等条件下AZ31的腐蚀速率为 $2 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0022] 本发明制备的Mg-Ca-Al合金具有良好的力学性能、很高的燃烧温度、很高的抗腐蚀性能和超塑性,克服了现有镁合金易腐蚀、易燃烧、难于热加工,严重地影响了镁合金应用等缺陷。该合金发明在某种程度下解决了镁合金易腐蚀、易燃烧、难于热加工的难题,可有效拓展镁合金在工业上的应用价值。

[0023] Mg-Ca-Al合金成为Mg-Al<sub>2</sub>Ca复合材料。该材料挤压态的屈服强度 $\geq 300$ MPa,伸长率 $\geq 4-5\%$ ;静态燃烧温度约为1070℃;在300℃具有超塑性,变形速率为 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 时伸长率为122%,在350℃变形速率为 $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 时伸长率为218%,在400℃变形速率为 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 时伸长率为570%。该材料有良好的抗腐蚀性能,在30℃温度下3.5%NaCl溶液的全浸试验中,腐蚀速率为 $1.9 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,同等条件下AZ31的腐蚀速率为 $2 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。该合金发明在某种程度下解决了镁合金易腐蚀、易燃烧、难加工的难题。

## 附图说明

[0024] 附图1为本发明实施例1采用半连续铸造法制备的Mg-5Ca-5Al铸锭的显微组织。

[0025] 附图2为实施例1的铸锭经过挤压后的显微组织。

[0026] 附图3为实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金的高温拉伸性能曲线。

[0027] 附图4为实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金与AZ31合金的全浸试验后的样品

形貌图。

[0028] 附图5为实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金与AZ80合金的燃点试验的温度-时间曲线。

[0029] 从附图1可以看出,铸态Mg-5Ca-5Al合金的微观组织中有大量脆性高硬相 $Al_2Ca$ 沿晶界连续析出(图中黑色网状部分为高硬 $Al_2Ca$ 相),割裂了镁合金基体。

[0030] 从附图2可以看出,挤压态Mg-5Ca-5Al合金的微观组织中, $Al_2Ca$ 被挤压充分破碎,在镁基体上的分布变得均匀(图中黑色条状为 $Al_2Ca$ 颗粒,白色为合金基体)。

[0031] 从附图3可以看出:实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金在 $300^{\circ}C$ 开始产生超塑性,变形速率为 $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时伸长率为122%;在 $350^{\circ}C$ ,变形速率为 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 时伸长率为218%,在 $400^{\circ}C$ ,变形速率为 $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时伸长率为570%。

[0032] 附图4为实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金与AZ31合金在 $30^{\circ}C$ 下于3.5%NaCl溶液中全浸试验后的样品的外观形貌,从附图4可以看出,实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金耐腐蚀性较AZ31合金的好。

[0033] 附图5中,实施例1制备的挤压态Mg-5Ca-5Al合金的燃点试验的温度-时间曲线显示其燃点为 $1071^{\circ}C$ ,AZ80合金的燃点试验的温度-时间曲线显示其燃点为 $566^{\circ}C$ 。

### 具体实施方式

[0034] 本发明实施例采用以下制备方法及检测手段:

[0035] 原材料为纯镁锭、纯铝锭,采用半连续铸造获得直径为170mm的高Ca/Al比的Mg-Ca-Al铸锭。

[0036] 挤压试验在XJ1250型卧式挤压机上进行,将镁合金铸锭车去外表面氧化皮,获得 $\phi 160mm \times 250mm$ 的锭子,待挤压锭子在 $420^{\circ}C$ 电炉内均匀化处理12h,随后在预热至 $400-450^{\circ}C$ 的挤压筒内挤压,获得直径40mm的棒材,挤压速度为0.5-2.5m/min,挤压比为15-40。

[0037] 对铸态和挤压态镁合金分别进行取样,打磨和抛光后用配制的腐蚀剂腐蚀,腐蚀剂成分为10mL乙酸+4.2g苦味酸+10mL蒸馏水+70mL乙醇,然后在金相显微镜和扫描电镜下观察显微组织。

[0038] 采用带有能谱分析的Quanta-200型扫描电子显微镜对金相样品进行微观形貌分析和相成分分析。

[0039] 采用Instron 3382万能材料试验机进行拉伸性能测试,拉伸试样为横截面 $2mm \times 6mm$ ,标距15mm的片状试样,试验拉伸速率为0.5mm/min。

[0040] 采用坩埚电阻炉对加工成边长10mm的Mg-Ca-Al铸锭进行燃点试验,同时对AZ80镁合金进行燃点试验以作对比。

[0041] 将Mg-Ca-Al样品在 $30^{\circ}C$ 下3.5%NaCl溶液中进行全浸试验,同时对AZ31镁合金做同样试验以作对比。

[0042] 实施例1

[0043] 铸态和挤压态Mg-5Ca-5Al合金的室温拉伸性能如表1所示,其样品的显微组织如图1和2所示,铸态样品的拉伸性能较差,这是由于大量脆性高硬相 $Al_2Ca$ 沿晶界连续析出,割裂了镁合金基体,导致拉伸性能降低。挤压态组织中的 $Al_2Ca$ 被挤压充分破碎,在镁基体上的分布变得均匀,从而提高了拉伸性能。力学性能如表1所示;本实施例的挤压工艺参数

为挤压比16,挤压温度420℃,挤压速率0.5-2.5m/min,由于挤压比为16,力学性能没有充分体现,若增加挤压比到20-40,则上述性能还能大幅提高。

[0044] 表1铸态和挤压态Mg-5Ca-5Al合金的室温拉伸性能

Mg-5Ca-5Al	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)
[0045] 铸态	105	110	1.5
挤压态	310	333	3
挤压态固溶处理	300	310	4-5

[0046] 实施例2

[0047] 挤压态Mg-4Ca-5Al,挤压比18,挤压温度410℃,挤压速率0.5-2.5m/min,的屈服强度和抗拉强度分别为305MPa和320MPa,延伸率为3%。

[0048] 对比例1

[0049] 铸态Mg-4Ca-5Al合金的屈服强度和抗拉强度分别为121MPa和109MPa,延伸率为2.1%。

[0050] 实施例3

[0051] 挤压态Mg-5Ca-5Al合金的高温拉伸性能如表2和图3所示,在300℃开始产生超塑性,这种挤压坯锭的超塑性产生,大大改进Mg-Ca-Al合金的后续加工。对加工各种复杂的镁合金部件,具有很大的实用价值。

[0052] 表2挤压态Mg-5Ca-5Al合金的高温拉伸性能

温度 (°C)	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)	应变速率 (s <sup>-1</sup> )
100	199	229	9.6	1×10 <sup>-4</sup>
175	136	156	25.7	1×10 <sup>-4</sup>
200	104	118	32.5	1×10 <sup>-4</sup>
[0053] 250	69	83	89.9	1×10 <sup>-4</sup>
300	32	44	121.9	1×10 <sup>-4</sup>
350	12	19	335.1	1×10 <sup>-4</sup>
400	6	9	571.6	1×10 <sup>-4</sup>
300	59	76	70	1×10 <sup>-3</sup>
350	23	33	218.2	1×10 <sup>-3</sup>

[0054] 实施例4

[0055] 图4为Mg-5Ca-5Al和AZ31在30℃下3.5%NaCl溶液中经过全浸试验后的试样形貌，表3为全浸试验结果。可以看出Mg-5Ca-5Al的腐蚀速率约为AZ31的1/10，其原因主要是Mg-5Ca-5Al组织中形成了大量Al<sub>2</sub>Ca相，使镁合金的自腐蚀电位升高，腐蚀电流密度降低，从而阻碍了镁合金的腐蚀。另外纯镁和镁固溶体也改善了其抗腐蚀性能。

[0056] 表3 Mg-5Ca-5Al和AZ31的全浸试验结果

[0057]

腐蚀时间 (h)	腐蚀速率 (g·mm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	Mg-5Ca-5Al	AZ31
2	8.8879×10 <sup>-7</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
10	2.1536×10 <sup>-7</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
24	1.9038×10 <sup>-7</sup>	2×10 <sup>-6</sup>

[0058] 实施例5

[0059] 图5为AZ80和Mg-5Ca-5Al的燃点试验曲线，可以看出AZ80和Mg-5Ca-5Al的燃点分别为566℃和1071℃，高Ca/Al比的Mg-Ca-Al合金燃点和Al<sub>2</sub>Ca的熔点非常接近，具有优异的阻燃性能，其原因因为组织中含有大量的高熔点稳定相Al<sub>2</sub>Ca(熔点1079℃)阻碍了镁的燃烧。Mg-4Ca-5Al和Mg-9Ca-9Al的静态燃点都为1071℃。

[0060] 通过以上实施例的数据可以看出：本发明制备的Mg-Ca-Al合金具有良好的力学性能、很高的燃烧温度、很高的抗腐蚀性能和超塑性，克服了现有镁合金易腐蚀、易燃烧、难于热加工，严重地影响了镁合金应用等缺陷。

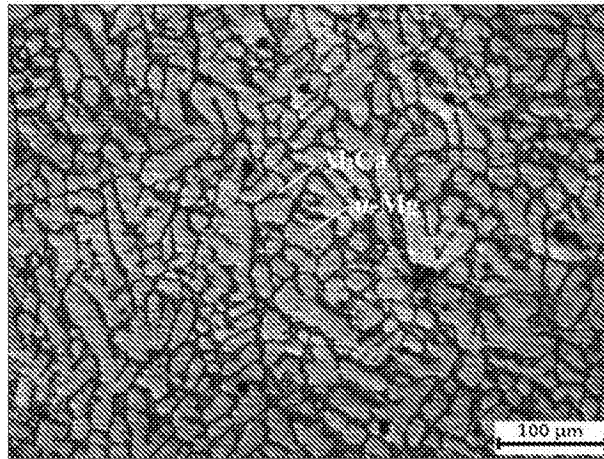


图1

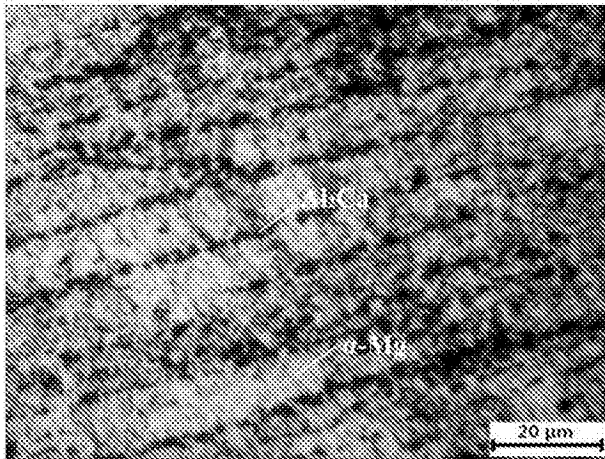


图2

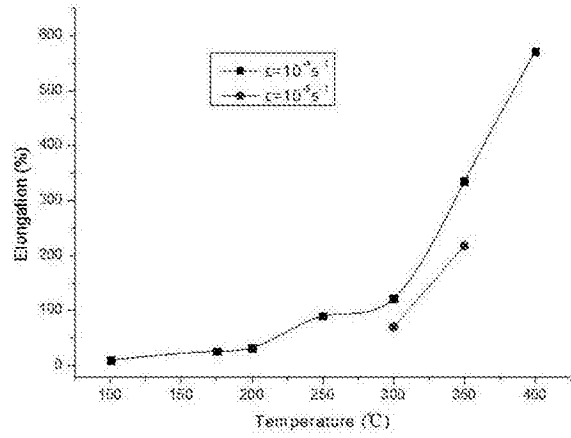


图3





图4

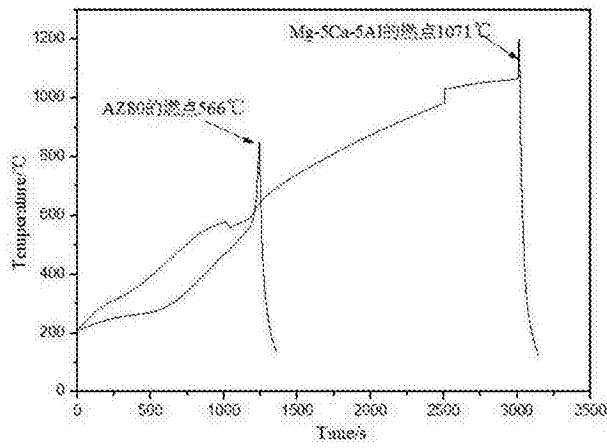


图5