

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610088097.1

[51] Int. Cl.

C22C 23/02 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

B22D 11/18 (2006.01)

B22D 17/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月13日

[11] 公开号 CN 1876872A

[22] 申请日 2006.6.27

[21] 申请号 200610088097.1

[71] 申请人 陈继忠

地址 214423 江苏省江阴市周庄镇澄鹿路 273 号

[72] 发明人 陈继忠

[74] 专利代理机构 江阴市同盛专利事务所

代理人 唐纫兰

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

镁铝硅 - 锂稀土合金及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种镁铝硅 - 锂稀土合金, 其组成为含有以下质量百分数的元素: Al: 10 - 11.5、Mn: 0.1 - 1.0、La: 0.1 - 0.8、Li: 1 - 2、Ce: 0.1 - 0.8、Pr: 0.05 - 0.3、Zn: 0.1 - 0.5、Sr: 0.2 - 1.5、Si: 0.08 - 0.1, 余量为 Mg 和不可避免的杂质, 其原料为: Mn 采用 Al - Mn 中间合金, La、Pr、Ce 采用稀土含量为 15 - 25% 的 Mg - 富 La, Mg - 富 Pr, Mg - 富 Ce 和 Mg - 富 LaPrCe 的中间合金, 且 Mg - 富 LaPrCe 中间合金中 La : Ce : Pr = 5.5 - 6.5 : 2.5 - 3.5 : 1。该方法的具体工艺过程为: 在保护气氛 $CO_2 : N_2 = 1.3 - 1.7 : 1$ 的熔炼炉中, 先熔化 Mg、Al、Li 和 Si, 再加入 Mg - La、Mg - Pr、Mg - Ce 和 Mg - LaPrCe 的中间合金, Al - Mn 中间合金和 Zn, 最后加入金属 Sr, 温度降至 $710^\circ C \pm 10^\circ C$, 扒渣, 铸锭或压铸。本发明合金具有优良的耐蚀性能。

1、一种镁铝硅-锂稀土合金，其特征在于其组成为含有以下质量百分数的元素：Al：10-11.5、Mn：0.1-1.0、La：0.1-0.8、Li：1-2、Ce：0.1-0.8、Pr：0.05-0.3、Zn：0.1-0.5、Sr：0.2-1.5、Si：0.08-0.1，上述镁合金的剩余部分由 Mg 和不可避免的杂质组成，其原料为：Mg、Al、Zn、Li 和 Si 采用工业纯金属，Mn 采用 Al-Mn 中间合金，La、Pr、Ce 采用稀土含量为 15-25%的 Mg-富 La，Mg-富 Pr，Mg-富 Ce 和 Mg-富 LaPrCe 的中间合金，Sr 采用工业纯 Sr，且 Mg-富 LaPrCe 中间合金中 La：Ce：Pr=5.5-6.5：2.5-3.5：1。

2、一种如权利要求 1 所述的镁铝硅-锂稀土合金的制备方法，其特征在于该方法的具体工艺过程为：在保护气氛 CO_2 ： $\text{N}_2=1.3-1.7$ ：1 的熔炼炉中，先熔化 Mg、Al、Li 和 Si，待 Mg、Al、Li 和 Si 熔化后，再加入 Mg-La、Mg-Pr、Mg-Ce 和 Mg-LaPrCe 的中间合金，Al-Mn 中间合金和 Zn，最后加入金属 Sr，熔炼温度为 $700^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，待合金元素全部熔化后，升温至 $740^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，静置 30 ± 10 分钟，然后使合金液温度降至 $710^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，扒渣，铸锭或压铸。

3、根据权利要求 2 所述的一种镁铝硅-锂稀土合金的制备方法，其特征在于：进行铸锭时，合金的浇注温度为 $680-720^\circ\text{C}$ 。

4、根据权利要求 2 所述的一种镁铝硅-锂稀土合金的制备方法，其特征在于：进行压铸时，合金液温度控制在 $700^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 。

5、根据权利要求 2、3 或 4 所述的一种镁铝硅-锂稀土合金的制备方法，其特征在于：熔炼炉炉体材料使用多晶体耐高温纤维制品压制而成。

镁铝硅-锂稀土合金及其制备方法

技术领域:

本发明涉及一种建筑用铝镁硅-锂稀土合金及其制备方法。属于铝-镁合金技术领域。

背景技术:

传统的铝合金有航空航天、汽车用铝-锂合金和建筑用铝-镁合金等。

锂的原子序数为 3，密度 0.53g/cm^3 ，是金属中最轻的。铝-锂合金（Al-Li-Cu-Zr 系合金）含有 1%~2%的锂，可使合金密度降低 5%~6%，刚性增加 13%，比钢性增加 15%~20%。铝-锂合金比钢性、比强度大，尤其显著提高了铝-镁合金在铝含量较高时的合金耐腐蚀性能，特别引人注目的是比钢性较其他硬铝合金系、钛合金、钢铁材料的高，这对要求高钢性的结构材料来说是非常合适的。在航空航天、汽车和领域获得了越来越广泛的应用。但是由于锂元素极为活泼，在大气中极易氧化甚至燃烧，与氢的结合力也极强，并且容易与炉衬材料发生反应，侵蚀坩埚，形成的大量夹渣卷入铸锭中。同时熔铸过程中锂本身极易偏析，铸造时用水冷却还有爆炸的危险，因此合金的生产难度很大，铝锂合金根本不能按常规方法熔炼铸造。

但是由于建筑用铝-镁合金通常采用挤压成形加工，要求合金有较高的

流动性和铸造性能，从铸造性能和力学性能考虑，最常用的铸造镁合金是含Al达9%的AZ91型镁合金(其主成分范围是:Al:8.5-9.5%;Mn:0.17-0.4%;Zn:0.45-0.9%;Si:<0.05%;杂质:<0.01%)。从压铸成形高成品率所要求的合金高流动性和铸造性能考虑合金的含Al量越高越好，所以镁合金的含Al量要求 $\geq 9\%$ 。

发明内容:

本发明的目的在于针对镁铝合金的耐蚀性需求，提供Li含量在1-2%的高Al含量范围内，耐蚀镁铝硅-锂稀土合金及其制备方法。

本发明的目的是这样实现的：一种镁铝硅-锂稀土合金，其特征在于其组成为含有以下质量百分数的元素:Al:10-11.5、Mn:0.1-1.0、La:0.1-0.8、Li:1-2、Ce:0.1-0.8、Pr:0.05-0.3、Zn:0.1-0.5、Sr:0.2-1.5、Si:0.08-0.1,上述镁合金的剩余部分由Mg和不可避免的杂质组成,其原料为:Mg、Al、Zn、Li和Si采用工业纯金属，Mn采用Al-Mn中间合金，La、Pr、Ce采用稀土含量为15-25%的Mg-富La,Mg-富Pr,Mg-富Ce和Mg-富LaPrCe的中间合金，Sr采用工业纯Sr，且Mg-富LaPrCe中间合金中La:Ce:Pr=5.5-6.5:2.5-3.5:1。

该镁合金中不可避免的杂质元素主要是：Cu、Fe、Ni。其含量为： $Cu \leq 0.004\%$ ； $Ni \leq 0.002\%$ ； $Fe \leq 0.004\%$ 。

镁铝硅-锂稀土合金的制备方法，该方法的具体工艺过程为：在保护气氛 $CO_2:N_2=1.3-1.7:1$ 的熔炼炉中，先熔化Mg、Al、Li和Si，待Mg、Al、Li和Si熔化后，再加入Mg-La、Mg-Pr、Mg-Ce和Mg-LaPrCe的中间合金，

Al-Mn 中间合金和 Zn，最后加入金属 Sr，熔炼温度为 $700^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，待合金元素全部熔化后，升温至 $740^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，静置 30 ± 10 分钟，然后使合金液温度降至 $710^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，扒渣，铸锭或压铸。

本发明提供的合金具有优良的耐蚀性能，其盐雾试验的腐蚀率为 0.1 毫克/厘米²·天左右。（见表 1）

a、盐雾试验的腐蚀率

合金的耐蚀性采用通用的盐雾试验的腐蚀率测定。合金在 5%NaCl 的盐雾， 35°C 下腐蚀 100 小时后，测定腐蚀前后的失重计算腐蚀率。本发明提供的合金与对比合金 AZ91 (Mg-9Al) 和 Mg-9Al-1Re 合金的腐蚀率如表上所示。

b、电化学交流阻抗测定

电化学交流阻抗测定的极化电阻 R_p 值代表腐蚀阻力（其倒数即为腐蚀率）， R_p 值越大，表示合金越耐腐蚀。本发明实施例与对比合金的 R_p 值如表 2 所示。

表 1. 本发明实施例提供的合金与对比合金 Mg-9Al 和 Mg-9Al-1Re (Re 为 Ce 含量约为 50%的混合稀土) 在 5% NaCl 35°C 盐雾试验的腐蚀率。

合金	腐蚀率 (毫克/厘米 ² ·天)
对比合金 AZ91 (Mg-9Al)	>10
本发明	0.06

表 2. 本发明提供的镁铝合金与对比合金电化学阻抗测定的 R_p 值

合金	交流阻抗 (R_p) 值 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
对比合金 Mg-9Al 合金	263
本发明	1356

从表 2 可以看出：本发明提供的合金的 Rp 值明显高于对比的 AZ91 合金 (Mg-9Al)。因此本发明提供的合金具有更强的耐蚀性。

因此，本发明提供的合金的耐蚀性显著超过通用的 AZ91 合金，它是具有优异耐蚀性的 Mg-Al 合金。

此外，本发明提供的合金和对比合金 (AZ91) 的机械性能如表 3 所示。

表 3. 本发明提供的合金和对比合金 (AZ91) 的机械性能

合金	室温抗拉强度 σ_b (MPa)	延伸率 (δ %)	冲击韧性 Ak (J 焦耳)
本发明	>270	>8	>4
对比合金 AZ91	>160	>3	>4

因此，本发明提供的高铝含量锂铝合金与 AZ-91 等镁合金对比具有极好的耐蚀性。

(本发明与传统的-Al-Li-Cu-Zr 系合金相比，疲劳极限提高 8%，名义门槛值提高 30%，本征门槛值提高 50%，拉伸塑性提高 1/3~1/2，断裂韧性提高 20MPa/m，持久寿命提高 2 倍。)

具体实施方式：

下面通过具体实施例，进一步阐明本发明实质性特点和显著进步，但本发明决非仅局限于实施例。

实施例 1：

合金配制成分 (质量百分比) 为：Al: 11%, La: 0.8%, Ce: 0.8%, Li: 1.4%, Pr: 0.30%, Mn: 0.5%, Zn: 0.4%, Sr: 1.5%, Si: 0.08%。不可避免的杂质元素限制为：Cu \leq 0.004%, Ni \leq 0.002%, Fe \leq 0.004%, 其余为 Mg。

采用工业纯 Mg, 工业纯 Al, 工业纯 Li, 工业纯 Si, Mg-LaPrCe 中间合金 (LaPrCe 的总量占 20%, 其中 La: Ce: Pr=6: 3: 1), Mg-Ce 中间合金 (Ce: 20%), Mg-Pr 中间合金 (Pr: 10%), Al-Mn 中间合金, 工业纯锌, 金属 Sr, 按上述成分配制合金。在保护气氛 ($\text{CO}_2: \text{N}_2=150: 100$) 中镁合金熔炼炉中, 先熔化 Mg、Al、Li 和 Si, 待 Mg、Al、Li 和 Si 熔化后, 再加入 Mg-LaPrCe, Mg-Ce, Mg-Pr, Al-Mn 中间合金和 Zn, 最后加入金属 Sr, 待合金元素全部熔化后, (约为 710°C), 升温, 至 730°C , 静置 30 分钟, 控制温度不超过 750°C , 然后使合金液温度降至 710°C 左右, 扒渣, 铸锭或压铸。进行铸锭时, 合金的浇注温度为 $680\text{--}720^\circ\text{C}$ 。进行压铸时, 将合金液温度控制在 $690\text{--}710^\circ\text{C}$ 进行高压铸造成镁合金制品。本实施例合金在 5%NaCl 盐雾试验的腐蚀率为 0.05 毫克/厘米²·天, 其室温抗拉强度为 276MPa , 延伸率为 9%, 冲击韧性为 6J。

实施例 2:

合金配制成分 (质量百分比) 为: Al: 11.5%, La: 0.8%, Ce: 0.8%, Li: 1.8%, Pr: 0.30%, Mn: 0.5%, Zn: 0.4%, Sr: 0.08%, Si: 0.08%。不可避免的杂质元素限制为: $\text{Cu}\leq 0.004\%$, $\text{Ni}\leq 0.002\%$, $\text{Fe}\leq 0.004\%$, 其余为 Mg。采用工业纯 Mg, 工业纯 Al, 工业纯 Li, 工业纯 Si, Mg-LaPrCe 中间合金 (LaPrCe 的总量占 20%, 其中 La: Ce: Pr=6: 3: 1), Mg-Ce 中间合金 (Ce: 20%), Mg-Pr 中间合金 (Pr: 10%), Al-Mn 中间合金, 工业纯锌, 金属 Sr, 按上述成分配制合金。在保护气氛 ($\text{CO}_2: \text{N}_2=150: 100$) 中镁合金熔炼炉中, 先熔化 Mg、Al、Li 和 Si, 待 Mg、Al、Li 和 Si 熔化后, 再

加入 Mg-LaPrCe, Mg-Ce, Mg-Pr, Al-Mn 中间合金和 Zn, 最后加入金属 Sr, 待合金元素全部熔化后, (约为 710℃), 升温, 至 730℃, 静置 30 分钟, 控制温度不超过 750℃, 然后使合金液温度降至 710℃左右, 扒渣, 铸锭或压铸。进行铸锭时, 合金的浇注温度为 680-720℃。进行压铸时, 将合金液温度控制在 690~710℃进行高压铸造成镁合金制品。本实施例合金在 5%NaCl 盐雾试验的腐蚀率为 0.03 毫克/厘米²·天, 其室温抗拉强度为 283MPa, 延伸率为 8%, 冲击韧性为 7J。