[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23F 3/06 (2006.01)
C23G 1/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804793.4

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100393912C

[22] 申请日 2003.1.20 [21] 申请号 03804793.4

[30] 优先权

[32] 2002. 1.18 [33] AU [31] PS0042

[32] 2002. 1.18 [33] AU [31] PS0043

[86] 国际申请 PCT/AU2003/000053 2003.1.20

[87] 国际公布 WO2003/062492 英 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.27

[73] 专利权人 铸造中心有限公司

地址 澳大利亚昆士兰

[72] 发明人 马 前 戴维·圣约翰

马尔科姆·T·弗罗斯特

[56] 参考文献

EP0103736 A 1984.3.28

FR2601379 A 1988.1.15

SU1678075 A1 1995.11.27

JP10280063 A 1998.10.20

SU1822592 A3 1995.4.30

审查员 马志锋

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

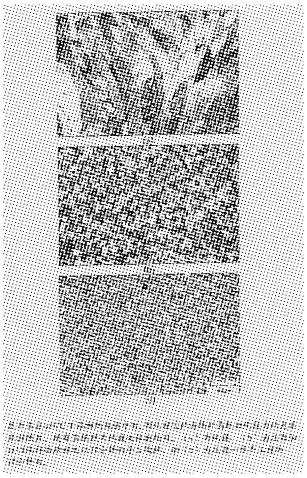
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 11 页

[54] 发明名称

镁－锆合金

[57] 摘要

海绵锆可以通过用氢氟酸进行处理而被化学去钝化，来提高熔融镁/镁合金溶解处理过的海绵锆中的锆的能力、并形成含有基本上均匀分布的锆颗粒的熔体。



1. 一种镁-锆母合金，其含有基本上没有卤化物杂质的溶解锆和锆颗粒，其中 90%的锆颗粒的尺寸小于 5μm。

2. 一种按照权利要求 1 所述的镁-锆母合金，它含有 10-50 重量%锆。

3. 一种按照权利要求 1 所述的镁-锆母合金，它含有 20-40 重量%锆。

4. 一种按照前述权利要求任一项所述的镁-锆母合金，其中 90%的锆颗粒的尺寸小于 3μm。

5. 一种按照权利要求 1 所述的镁-锆母合金，它由包括以下步骤的方法制备:

(a) 把(i)包含锆颗粒团聚物，并且具有一种含有至少部分涂覆至少一些颗粒的含氟化合物的表层的海绵锆与(ii)熔融镁/镁合金混合以形成一种含有溶解锆和锆颗粒的镁-锆熔体；和

(b) 浇铸该镁-锆熔体以固化为镁-锆母合金。

6. 按照权利要求 5 所述的镁-锆母合金，其中含氟化合物为氟化锆的化合物。

7. 按照权利要求 6 所述的镁-锆母合金，其中氟化锆的化合物的化学式为 $Zr_xF_y \cdot nH_2O$ 且 x、y 和 n 为整数。

8. 一种将锆作为合金元素添加到熔融镁/镁合金中的方法，该方法包括：把按照前述权利要求任一项所述的镁-锆母合金与熔融镁/镁合金混合。

9. 一种按照权利要求 8 所述的方法制得的含锆的镁合金。

镁-锆合金

发明领域

本发明涉及向纯镁或镁合金中添加锆，并涉及包括 Mg-Zr 母合金的镁-锆(Mg-Zr)合金的制备。

发明背景

对于含有可忽略量的、能与锆形成稳定化合物的、诸如 Ai、Si、Fe、Ni、Co、Sn 和 Sb 的元素的镁合金，锆是一种有效的晶粒细化剂。向这种镁合金中加入约 1 重量%的锆可容易地导致在通常的冷却速率下，粒径减小 80%或更多。这种特别的晶粒细化能力使锆成为一种不与 Al 和 Si 熔成合金的镁合金的重要的合金元素。例如，诸如 EZ33(Mg-3.3RE-2.7Zn-0.6Zr)和 ZE41(Mg-1.2RE-4.2Zn-0.7Zr)的含锆的 Mg-RE-Zn 合金提供一种高温和室温性能的特定组合，而这对 Mg-Al-Zn 合金是不可达到的。

锆在熔融的纯镁中的溶解度约为 0.6%，其随着熔融温度的增加而略微增加。已有报道：含有大于几十百分数的可溶性锆的镁合金的显微结构的最显著的特征是在大部分镁颗粒中存在富含锆的芯。这种富含锆的芯被认为是包晶固化的产物。为了在大规模生产中获得优异的晶粒细化，在镁的熔体中溶解所有的锆含量(即：约 0.6%)是合乎要求的。

几十年来，已经研究出将锆引入到熔融镁中的各种手段，包括：

(a) 与各种形态的锆金属熔成合金；

(b) 与海绵锆熔成合金；

(c) 与 Zn-Zr 母合金熔成合金；

(d) 与 ZrO_2 熔成合金；

(e) 与各种锆的卤化物或络合卤化物或具有各种诸如 NaCl、KCl、$BaCl_2$、NaF、KF 等的盐的卤化物和/或络合卤化物的混合物一起熔成合金；和

(f) 与 Mg-Zr 母合金熔成合金。

Saunders 和 Strieter(W. P. Saunders 和 F. P. Strieter，“向镁中熔合锆”，美国铸工协会会刊，1952，60 卷，581-594 页)和 Emley(E.F. Emley，“镁工业原

理”，pergamon 出版社，牛津大学，1966，127-155 页）已经详细论述了这些手段中的每一个的优点和缺点。自从大约 1960 年以来，作为与镁熔成合金的锆源，仅有 Mg-Zr 母合金得到了广泛的工业应用。这种富 Zr 的 Mg-Zr 母合金通过基于氟化锆或氯化锆的盐混合物用镁的化学还原而制得。这两种母合金基本上相同并含有约三分之一重量的锆。这两者中的一种，由 Magnesium Elektron 有限责任公司(MEL)在大约 1945 年通过以熔融镁化学还原络合氟化锆而得到，已经长期被称为 Zirmax(商标)。在美国，根据氯化盐的还原过程，开发了一种类似的 Mg-Zr 母合金的品种。

Zirmax 类型的母合金保持用于含锆的镁合金工业生产的基本的锆合金材料。Zirmax 含有约 33%锆和 67%镁，并且大部分锆是以各种大小的锆颗粒形态(主要在亚微米到 10μm 范围内)存在于镁基体中。

在 Zirmax 型母合金成为用于含锆镁合金的标准锆源之前，对与各种形式的锆金属熔成合金进行了研究。

Sauerwald 于 1947 年出版的关于将锆金属粉末熔合到镁中去的工作(V. F. Sauerwald，“Dus Zustandsdiagram Magnesium - Zirkonnium”，zeitschrift fur anorganische Chemie.，1947，255 卷，212-220 页)。在 680 和 1100℃之间的各种温度下、氩气氛中，将 5 重量%锆金属粉末加入到镁中。在所有测试温度下都获得了超过 0.5 重量%的可溶解的锆含量(样品在 HCl 酸中煮解)。同年，Ball 报道了工作(C. J. P. Ball，“Metallurgia”，1947，35 卷，125-129；211 页)，其陈述：在 900-1100℃下、氩气氛中，将金属锆溶于镁中，但这是一种困难而高成本的方法。由于镁的蒸发，这种温度下的操作在大规模生产上是不可行的。Emley 于 1948 年报道了(E. F. Emley，“法拉第学会讨论”，1948-49，47 卷，No.4，219 页)：由于锆金属粉末昂贵而且非常易燃，所以自然地考虑到通过可还原的锆化合物熔成合金的可能性。

在 1952 年，Saunders 和 Strieter 报道了他们的研究，其中研究了在 760℃(1400 F)下，用各种形态的金属锆(即：海绵锆、熔融锆、碘化物分解的延性锆和锆粉)作为用于镁的锆合金添加材料。该熔块锆以 6.35 mm(1/4 英寸)的块状加入到一个小钢水包中，并且用钢条在该钢水包中搅拌。搅拌 30 分钟后，没有出现清晰可见的溶液。该熔体的分析显示了对于 1%锆的加入量，有 0.03%可溶解的锆含量的结果。滚轧到 127-254μm(0.005-0.010 英寸)并切成 6.35mm(1/4 英寸)见方的碘化物法锆片，以类似于使用熔块锆的方式添加。其

在钢水包中搅拌几分钟。发现：在保持温度65分钟后，对于1%锆的加入量，生成的可溶解的锆含量仅仅达到0.1%。通过以不同方式进行添加来评价锆粉的应用，因为锆粉是自燃的，并且不得不应用一些保护粉末以不受氧化的方法。将锆粉与各种粘合剂制成丸状，将锆粉封入到密封的镁胶囊中，将锆粉与镁粉压坯，并以烧结锆粉压坯形式使用锆粉。通常，对于加入到Mg-5Zn熔体中的3%锆的加入量，报道生成物的锆含量在0.7和0.85%之间变化。锆在镁中的溶解度受第三元素的存在的影响。据报导：对于有约3.4%的Zn的存在下，Zr在镁中的溶解度可以从0.6%增加到略微大于0.7%，并且5%的锌使Zr在镁中的溶解度增加到大约0.8%。

根据Saunders和Strieter所说，根据各种金属形态的锆试验，用海绵锆来熔成合金阐明了最有希望的结果。所用的海绵锆通过克罗尔(Kroll)还原法制得：

((a) 用氯气和碳在锆氧化物，例如锆石($ZrSiO_4$)的斜锆石(ZrO_2)上反应而制得四氯化锆

$ZrO_2+2Cl_2+2C(900℃)\rightarrow ZrCl_4+2CO$，或

$ZrSiO_4+4Cl_2+4C(900℃)\rightarrow ZrCl_4+SiCl_4+4CO$;

(b) 生成物四氯化锆通过分馏从三氯化铁(从铁杂质)和四氯化硅(如果存在)中分离出来；和

(c) 该纯化的四氯化锆通过与熔融镁在氩气中反应而还原制得“海绵锆”——$ZrCl_4+2Mg(1100℃)\rightarrow Zr+2MgCl_2$)。

在他们的实验中，该海绵基本上研磨到平均粒度降低到约12.7μm或0.0005英寸。结果表明：对于3%锆的加入量，在3-4分钟搅拌后，海绵锆在Mg-5Zn合金中产生了大约0.62-0.66%的可溶解的锆含量。对于1%海绵锆的加入量，获得了在0.32到0.52%范围内的可溶解的的锆含量。此外，作者发现：由于当颗粒变成更细的粉末时，该材料在其可以浸没在熔体下面之前燃烧殆尽，因此当该海绵碎块的尺寸减少时，熔成合金的效率降低。因此，不得不应用一些保护粉末以防止氧化的方法。

尽管Saunders和Strieter的关于克罗尔还原法的海绵锆的工作中阐明了优异的合金化结果，但是把海绵锆熔成合金到镁中通常限制在实验室规模。正如Saunders和Strieter所意识并指出：“在镁合金领域中工业应用海绵锆的一个重大缺点是：将该材料熔成合金需要相当艰苦的努力”。这种艰苦的努力

显然是针对研磨工艺，由于所应用的熔合方法，即 3-4 分钟的搅拌，是明显简单的。此外，在研磨工艺中出现的不可避免的污染问题是工业应用海绵锆中的另一个重大缺点。

在《镁工艺学原理》中，Emley 对将锆金属熔成合金到镁中进行了类似的评述："以任何途径得到的纯锆金属都是昂贵而且其粉末形态非常易燃，由于这些原因，与其易于结合而使其被氧、氢和氮污染，通过锆金属的途径并不明显最好"。

试验已经表明：在镁合金的大规模生产中，当在大规模有利地添加速率下把 Zirmax 溶解到镁熔体中时，在制得的镁合金的显微结构中可以容易地观测到不溶解的锆颗粒。(Ma Qian，L. Zheng，D. Graham，D. H. StJohn 和 M. T. Frost，"纯镁熔体中不溶解的锆颗粒的沉淀"，轻金属期刊，2001，卷 1，No.3，157-165 页；和 Y. Tamura，N. Kono，T. Motegi 和 E. Sato，"Mg-Zr 合金的晶粒细化机理和铸造结构"，日本轻金属协会期刊，1998，卷 48，No.4，185-189 页)。很多这些残留的(不溶解的)锆颗粒具有约 5μm 的平均粒度。

锆的密度为 6.5gcm^{-3}，而熔融镁的密度为 1.6gcm^{-3}。因此除非强烈搅拌，锆颗粒具有在镁熔体中沉降的强烈倾向。颗粒越大，其沉降到熔体底部就越快。例如，已经发现在 780℃下，一个 15 微米的锆颗粒以约 40 毫米/分钟的速率沉降到镁熔体的底部，并因此在这个温度下难以保持这种颗粒悬浮在熔体中。相反，在相同温度下，当该粒径小于 3 微米时，其可易于悬浮在镁熔体中。

Chambers 科学与技术词典(1991)定义："钝性"为"金属或矿物表面缺少与清洁的、新的暴露表面上发生的化学侵蚀的响应。由于各种因素，包括：通过老化、氧化作用或污染产生的不溶性膜；不连续晶格的表面能减少；吸附层..."。贯穿整个说明书，术语"去钝化"、"被去钝化的"、"在去钝化"被理解为具有从上文"钝性"的定义衍生出的含义。

发明概述

第一方面，本发明提供了一种用于处理锆金属的方法，该方法包括化学去钝化锆金属。该锆金属优选是以形成处理的海绵锆的方法的海绵锆。可以通过用氟离子源处理来化学去钝化该海绵锆。该氟离子源可为氢氟酸。该氟离子源可为氢氟酸和硝酸的混合物。

该氢氟酸优选具有在0.10%和50.0%之间的浓度，更优选在0.50%和5.0%之间，最优选在1.5%和2.5%之间，对于该酸浓度，如本说明书下文所示进行计算。这些酸浓度范围分别对应于0.05-50.0摩尔浓度，0.25-2.63摩尔浓度，和0.76-1.28摩尔浓度，其可近似为0.05-50.0摩尔浓度，0.25-3.0摩尔浓度，和0.75-1.5摩尔浓度。

第二方面，本发明提供了一种处理海绵锆的方法，该方法包括用含有氟离子的溶液处理该海绵锆以形成处理过的海绵锆。

该海绵锆优选为锆颗粒的多孔团聚物。优选地，该海绵通过克罗尔还原法形成。

优选地，该海绵包括锆和不可避免的杂质。铪是锆中的一种普通杂质。相反，Fe、Ni、Al、Si、C、Co、Sn和Sb作为合金化的抑制物而不希望含有，并且它们的总浓度优选小于1%，更优选小于0.5%。

优选地，该海绵锆的物理形状为小颗粒并且每个颗粒具有多孔结构。优选地，这些海绵锆颗粒具有以下性能:

- 该颗粒的平均粒度在0.1到10mm之间，更优选在0.5和5mm之间
- 该颗粒的最小尺寸为0.5mm，更优选1mm，和最大尺寸为10mm，更优选5mm
- 海绵的密度 = 5.2-6.3g/cm^3，更优选5.5-5.8g/cm^3
- 海绵的孔隙率(1-海绵的密度/固体锆的密度) = 0.08-0.2，更优选0.11-0.15。
- 每个海绵锆颗粒的抛光横截面上的孔穴大小通常在5和60μm之间。

第三方面，本发明提供了通过根据本发明第一或第二方面的方法制得的处理过的海绵锆。

与未经处理的(原始样品)海绵锆相比较，已经发现：根据本发明的对海绵锆的处理提高了熔融镁/镁合金溶解锆的能力并形成含有基本上均匀分布的锆颗粒的熔体。

第四方面，本发明提供了包括锆颗粒团聚物的海绵锆，并且其具有至少部分涂覆至少一些颗粒的含有含氟化合物的表层。该含氟化合物优选为锆的氟化物并可以是化学式为$Zr_xF_y \cdot nH_2O$的化合物。

第五方面，本发明提供了一种生产镁-锆母合金的方法，该方法包括以下步骤:

(a) 把根据本发明的第三方面所述的处理过的海绵锆或根据本发明的第四方

面所述的海绵锆与熔融镁/镁合金混合以形成含有溶解锆和锆颗粒的镁-锆熔体；和

(b) 浇铸该镁-锆熔体以固化为镁-锆母合金。

优选地，该海绵通过搅拌而与熔融镁/镁合金混合。

在第六方面，本发明提供了一种通过本发明第五方面的方法制造得到的镁-锆母合金。优选地，该母合金在镁/镁合金中含有 10%-50%，更优选 20%-40%的锆。优选地，在该母合金中至少 90%的锆颗粒的尺寸小于 5μm，更优选小于 3μm。优选地，平均粒度小于 5μm。

在第七方面，本发明提供了一种镁-锆母合金，其含有基本上没有卤化物杂质的溶解锆和锆颗粒，其中 90%的锆颗粒的尺寸小于 5μm，优选小于 3μm。

优选地，浇铸该母合金为坯料，该术语理解为包括坯块、粒料等。

在第八方面，本发明提供了一种将锆作为合金元素添加到熔融镁/镁合金中的方法，该方法包括：把本发明的第三方面的处理过的海绵锆或本发明的第四方面的海绵锆与镁/镁合金混合。

在第九方面，本发明提供了一种将锆作为合金元素添加到熔融镁/镁合金中的方法，该方法包括：把本发明的第六或第七方面所述的镁-锆母合金与熔融镁/镁合金混合。

优选地，添加到熔融镁/镁合金中的锆量大于在该熔体的温度下用锆饱和镁/镁合金所需要的量。

在第十方面，本发明提供了一种通过本发明第八或第九方面的方法制得的含锆的镁合金。

附图简述

为了能够更充分地理解本发明，现将参照下面提及的附图，通过实施例，优选实施方案和其它本发明的要点进行描述。

图 1(a)-(c)为说明当在 730℃下添加到纯镁中时，原始的和未经处理的海绵锆的晶粒细化能力的显微照片。这三张显微照片的放大倍数相同。图 1(a)为纯镁、图 1(b)为在添加 1wt%未经处理的海绵锆后，继之以 30 分钟的手工搅拌、和图 1(c)为在另外添加 1wt%未经处理的海绵锆后再继之以 30 分钟的手工搅拌。

图 2(a)-(c)为说明当在 780℃下添加到纯镁中时，原始的和未经处理的海

绵锆的晶粒细化能力的显微照片。这三张显微照片的放大倍数和图 1(a)-(c)中的相同。图 2(a)为纯镁、图 2(b)为在添加 1wt%未经处理的海绵锆后继之以 2 分钟的手工搅拌，然后在 780℃下保持 30 分钟、和图 2(c)为在 780℃下进一步保持 210 分钟。

图 3(a)-(c)为说明当在 680℃下添加到纯镁中时，本发明的处理过的海绵锆的晶粒细化能力的显微照片。这三张显微照片的放大倍数和上述附图的相同。图 3(a)为纯镁、图 3(b)为在添加 1wt%处理过的海绵锆后继之以 20 分钟的手工搅拌、和图 3(c)为在进一步手工搅拌 10 分钟之后。

图 4(a)-(c)为说明当在 730℃下添加到纯镁中时，本发明的处理过的海绵锆的晶粒细化能力的显微照片。这三张显微照片的放大倍数和上述附图的相同。图 4(a)为纯镁、图 4(b)为在添加 1wt%处理过的海绵锆后继之以 30 分钟的手工搅拌、和图 4(c)为在保持 30 分钟后再进一步手工搅拌 2 分钟。

图 5(a)-(c)为说明当在 800℃下添加到纯镁中时，本发明的处理过的海绵锆的晶粒细化能力的显微照片。所有的显微照片的放大倍数和上述附图的相同。图 5(a)为纯镁、图 5(b)为在添加 1wt%处理过的海绵锆后继之以 30 分钟的手工搅拌、和图 5(c)为在保持 30 分钟后再进一步手工搅拌 2 分钟。

图 6 为表示用于本发明一个实施方案的未经处理的(原始样品)海绵锆的外形的照片。

图 7 为表示图 6 所示的经过本发明的处理后的海绵锆颗粒的典型显微结构的视图的显微照片。

图 8 为显示图 6 所示经过本发明的处理后的海绵锆颗粒的另一显微结构的视图的显微照片。

图 9 为说明添加处理过的海绵锆到熔融镁中的方法的示意图。

图 10 和 11 表示根据本发明制得的母合金的坯料的显微结构的典型示图。

图 12 和 13 表示市售 Zirmax 母合金的典型的示图。

图 14 和 15 表示根据本发明制得的母合金的坯料的显微结构的典型示图。

图 16 为表示留在经过本发明的处理后海绵锆颗粒上的反应产物的显微照片。

实施例

对比试验

选择海绵锆颗粒的物理形状直径大小为 1-10mm 的未经处理的(原始样品)海绵锆。该海绵中的主要杂质为铪。杂质浓度为:

Hf = 约 0.8%

Fe+Cr = 0.1%

C = 0.004%

H = 0.001%

N = 0.002%

不经本发明的处理，分别在 730 和 780℃下把海绵添加到两个熔融镁的样品中。在不同的时间收集圆锥形样品(Φ30 × Φ20 × 25mm)，并检测，表明几乎没有显示出晶粒细化的证据(参见图 1 和图 2)，甚至当该熔体在 780℃下保持 2 到 6 小时时。使用 15% HCl 酸的样品中的可溶解的锆含量的湿法化学分析显示出可忽略的锆含量(< 0.05%)。

处理过的海绵锆的制备

首先将和上述对比试验中所使用的相同的海绵锆浸渍于一种以下述方法制得的酸性溶液中:

混合 45ml 的浓硝酸(68.5%-69.5%)和 45ml 的浓氢氟酸(50%)并在水中稀释到总共 1000ml。这给出一种含约 3%HNO_3和 2%HF 的酸性溶液，其相当于大约 1.1 摩尔浓度的 HF 和 0.5 摩尔浓度的 HNO_3。

把该海绵锆放置在这个酸溶液中 5 分钟。观察到了气泡，这表明该酸可能已经至少部分地除去了 ZrO_2层并正在溶解其下面的一些锆金属。从该酸溶液移出后，在乙醇中清洗该海绵锆，并在加热灯下大约 50℃下干燥 60 分钟。水也被认为是合适的清洗剂。

用于制备图 3-5 中描述的合金的处理过的海绵锆，其通过把海绵锆浸渍于相同于用于对比试验的 HF 溶液 5 分钟、接着在水中清洗并干燥而制得。该 HF 溶液是通过在水中稀释 45ml 浓 HF(50%)到总共 1000ml 而给出约 2.25%HF，其相当于大约 1 摩尔浓度 HF 而制得。

可以成功地使用的可选的酸溶液为 0.07-0.25% HF。这是非常稀的 HF 酸溶液并且容易操作。

处理过的海绵锆是通过把海绵锆浸入相同于用于对比试验的2%HF溶液4分钟、接着在水中清洗并干燥而制得。该处理的反应产物作为图16中的海绵颗粒上的白色相是明显的。

虽然人们认为成功的处理包括从Zr表面溶解或某些物理性清除氧化物，但是我们并不希望被任何关于为什么这种处理有效的理论所束缚。

对处理过的和未经处理的的海绵颗粒的XPS分析给出的结果示于下表1中。把处理过的颗粒浸于0.5%HF溶液中4分钟，用水清洗并干燥。对于给出的每个分析，都从六个不同大小的颗粒的表面上深5纳米或10个原子的层上收集数据。

表1 处理过的和未经处理的海绵颗粒的XPS分析

海绵颗粒	以原子百分数表示的表面组成								
	C	O	Zr	Fe	Si	F	Cl	Mg	Hf
未经处理的	30.5	49.2	16.2	1.1	3.0	0	0	0	0
处理过的颗粒(黑色)	10.3	43.3	14.9	1.3	2.3	27.8	0	0	0
处理过的颗粒(灰色)	26.0	41.1	15.6	1.1	1.7	27.4	0	0	0

根据对每种元素测得的能级，在所有研究的三种情况中，O以ZrO_2的形式存在，并且在处理过的颗粒中测得的F以诸如ZrF_4的$Zr_xF_y \cdot nH_2O$的形式存在。

在进行的全部试验中，观测到：该海绵颗粒的重量随着在酸溶液中处理时间的增加而减小，直到所有的颗粒消失或者HF消耗完。

虽然我们不希望被任何理论所束缚，但目前我们认为：机理为，处理导致每个海绵颗粒上的氧化膜被部分或完全除去，并且在该颗粒上形成一层连续或者不连续的反应产物层(可能为$Zr_xF_y \cdot nH_2O$)。由于在该海绵颗粒上形成$Zr_xF_y \cdot nH_2O$的补片或涂层，所以在处理后，可以防止在这些补片或涂层下的锆的氧化。认为：该补片随后溶解到熔融镁中，留下暴露于该熔融镁的锆表面部分从而为该熔融镁提供新鲜的接触位点。BSE图像已揭示：在每个海绵颗粒中存在许多微小的管道、这为该海绵颗粒的分解提供了解释。

上面提出的机理仅供作为试验结果的可能的解释，并且可能存在其它机理。本发明可与所描述的机理结合，但不能认为被其所限制。

镁-锆合金的制备

在一小片镁锭中加工出一个孔，并如图 9 所示，把处理过的海绵锆的所需碎片放入到该孔中。然后将这片坯料迅速地沉浸到镁熔液表面的下面。这使得处理过的海绵锆直接引入到熔体中，而没有保持在该熔体的表面上的可能性。该方法避免了处理过的海绵在熔渣中被截留，并且避免了处理过的海绵不被熔体润湿。可以用各种其它方式将该海绵加入到熔体中，诸如通过加入一种海绵颗粒的团块，只要其成功地被引入表面的下面。

另外，已经发现：在某种情况下海绵锆颗粒可以直接加入到熔体中。一个实例为：如果镁熔体表面被诸如 1%SF_6(余量：49.5%CO_2 和 49.5%干燥空气)的覆盖气体所保护，并且因而镁熔体的表面上方的氧浓度非常低，那么只要迅速操作，该海绵颗粒可以顺利地直接加入。例如，海绵锆颗粒可以通过钢漏斗在离开熔体表面 800mm 高的地方加入，其中该漏斗的底部被恰好放在该熔体表面上。这使得海绵颗粒迅速地进入到熔体中而不被氧化。这已被证明是一种使细小(< 5mm)海绵锆颗粒添加到镁熔化物中的非常方便的方式。

在处理过的海绵锆以 1 重量%的速度加入之后，该熔体保留几分钟以再加热到正确的温度，然后搅拌 30 分钟。使用了三个温度：680℃、730℃和 800℃。在处理过的海绵锆加入之后，在不同的时间收集圆锥形样品。

图 3-5 分别显示了从这三个试验中获得的颗粒结构的典型的示图。

湿法化学分析的结果汇总在表 2 中，其中列出了取自所有这三个合金试验的样品中的可溶锆含量的湿法化学分析结果。

表 2 通过湿法化学分析得到的样品的可溶解的和总的锆含量(%)

	熔成合金温度					
	680℃ 加入 1 重量%海绵		730℃ 加入 1 重量%海绵		800℃ 加入 1 重量%海绵	
	可溶解的*	总的**	可溶解的	总的	可溶解的	总的
加入前	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
搅拌 30 分钟	0.48	0.93	0.56	0.76	0.54	0.92
进一步保持 30 分钟			0.56	0.85	0.56	0.66
再搅拌 2 分钟			0.56	0.97	0.57	0.74

* 可溶解的：15% HCl　　** 总的：50% HCl + 6% RF

正如所见，在30分钟搅拌之后，在730℃和800℃这两个温度下可溶解的锆含量都达到了0.56%。这非常接近于锆在熔融纯镁中的溶解度极限，即：0.6重量%。已经报道：通过由Zirmax母合金添加相同量的锆而获得的可溶解的锆含量一般小于0.5%，并在720℃下典型地为约0.4%。(参见：Y. Tamura，N. Kono，T. Motegi和E. Sato，"Mg-Zr合金的晶粒细化机理和铸造结构"，日本轻金属协会期刊，1998，卷48，No.4，185-189页)。预处理的海绵锆的应用与Zirmax母合金的应用相比，显示出更好的回收率。

处理过的海绵锆的稳定性

0.4%HF溶液是通过把40ml的10%HF加入到960ml水中而制得。把相同于用于对比试验的海绵锆在室温下浸入0.4%HF中5分钟、然后在水中清洗并干燥。把该干燥的处理过的海绵锆保存在塑料袋中。

在储藏四个星期后，把300g该处理过的海绵锆颗粒在680℃下加入到30kg纯镁中并搅拌。在30分钟搅拌后，和60分钟搅拌之后，将处理过的海绵锆颗粒在加入前浇铸成激冷试棒样品(直径为25mm)。

在搅拌30分钟之后获得了很好的晶粒细化。在搅拌30分钟之后，可溶解的和总的锆含量分别为0.38%和0.69%，在搅拌60分钟之后，其分别增加到0.42%和0.81%。

镁-锆母合金的制备

把共150g、尺寸范围为约1-3mm的处理过的海绵锆颗粒在730℃下加入到550g镁熔体内。锆的标称加入量为约25wt%。分两批加入这些锆颗粒。贯穿整个熔合过程一直进行搅拌。在搅拌60分钟后把该熔体浇铸到钢锭模具中。

图7和8显示了处理过的海绵锆的显微结构的典型示图。由于多孔结构的逐渐溶解，每个海绵锆颗粒将最终分解为大小约2-3μm的许多细小的锆颗粒。一直保持温和搅拌促进了熔体中细小的锆颗粒悬浮液的生成。

可以将如上述制得的镁-锆熔体浇铸到不同的模具中，优选浇铸到冷铸模中。优选每个坯料的高度比500mm不大很多，除非所应用的模具具有优异的激冷效应。如果可能，优选的低的铸造温度，如680℃或更低。在浇铸过程

中必须使用覆盖气体。

图 10 和 11 表示根据上述说明、添加有 25%锆而制得的坯料的显微结构的典型示图。白色的相为锆颗粒。图 12 和 13 表示了 MEL 的 Zirmax 母合金的典型示图。正如所看到的，在本发明的母合金中存在的锆颗粒通常小于存在于 Zirmax 中的。正如早先论述的，小的锆颗粒总是高度优选的。

通过在 700℃、同时缓慢的手工搅拌 90 分钟下，把 440g 处理过的海绵锆颗粒加入到 440g 熔融镁中而制得的含有约 50wt%锆的镁-锆母合金。图 14 和 15 为搅拌完成后铸成的坯料的显微结构的典型示图，其中灰色颗粒为锆，白色的相为镁。

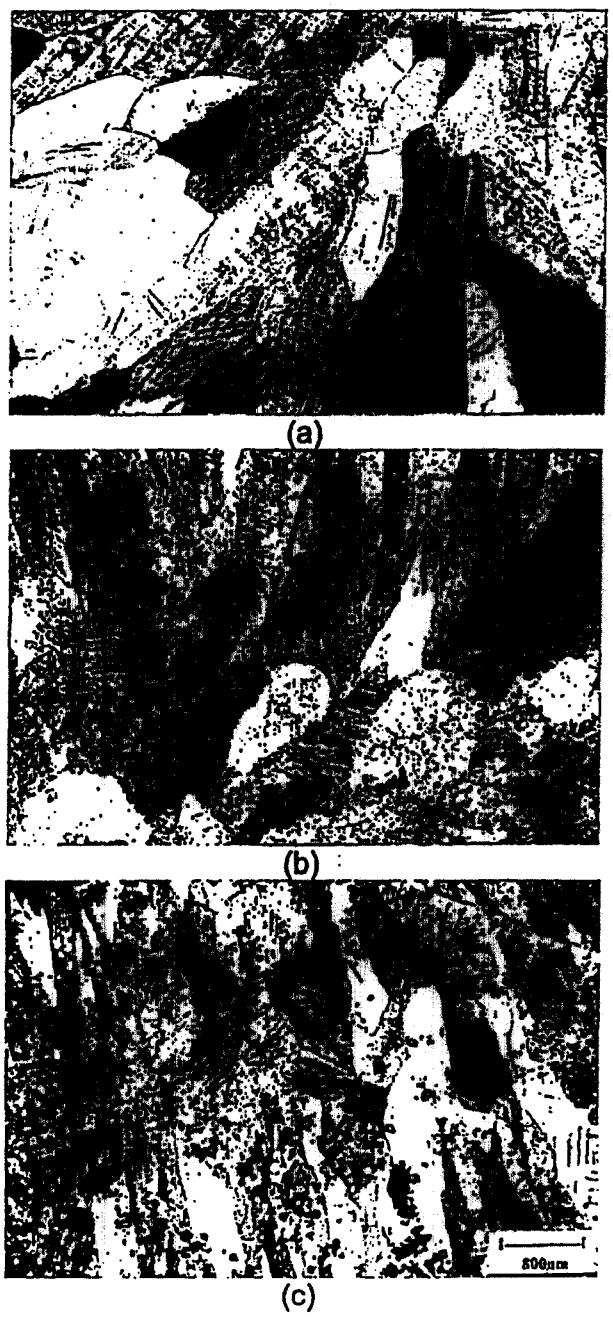
从镁-锆母合金制备镁-锆合金

把含有约 25wt%锆的镁-锆母合金(根据本发明制得)在 730℃下加入到含有 30kg 熔融镁的坩埚中。在加入到坩埚中之前预热该母合金到约 175℃，并且加入足够的母合金以给出约 1wt%的锆的加入量。

在加入母合金之后，用机械搅拌器以 150rpm 搅拌该熔体 5 分钟。其后，该熔体可以放置 15 分钟，然后在 730℃下砂铸成 30mm 厚的板状样品(160mm × 140mm)。在加入母合金之前，也在 730℃下砂铸成纯镁的板状样品。该纯镁的板状样品的平均粒径为大约 10,000μm。在与母合金熔成合金之后，所制得的板状样品的平均粒径为 98μm，可溶解的锆含量为 0.49%，和总的锆含量为 0.58%。

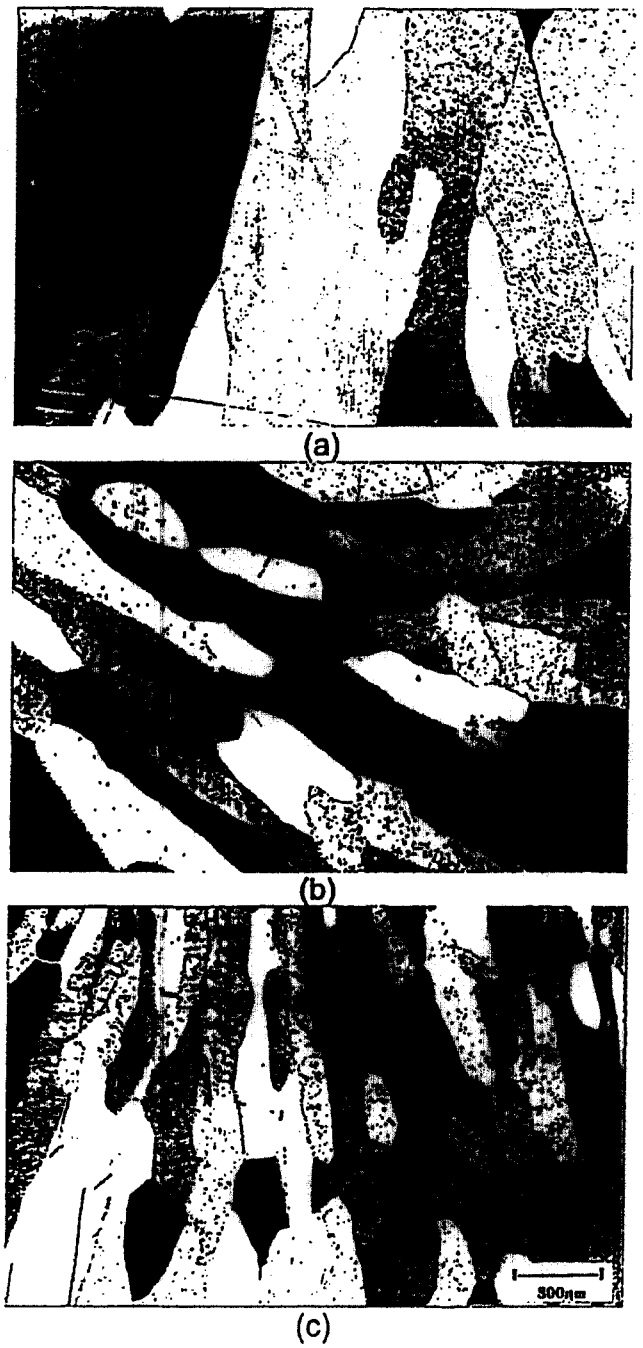
应该理解：在本说明书中使用的术语“包含(comprise)”以及其诸如“包含(comprises)”和“包含(comprising)”的变型，除非上下文需要，否则这种应用是用来暗示包含所述的技术特征，而不用于排除其它技术特征的存在。

在本说明书中对任何现有技术的参考不是、并且也不应该被认为：这种现有技术在澳大利亚或其它地方，形成公知常识的一部分的认识或任何形式的建议。



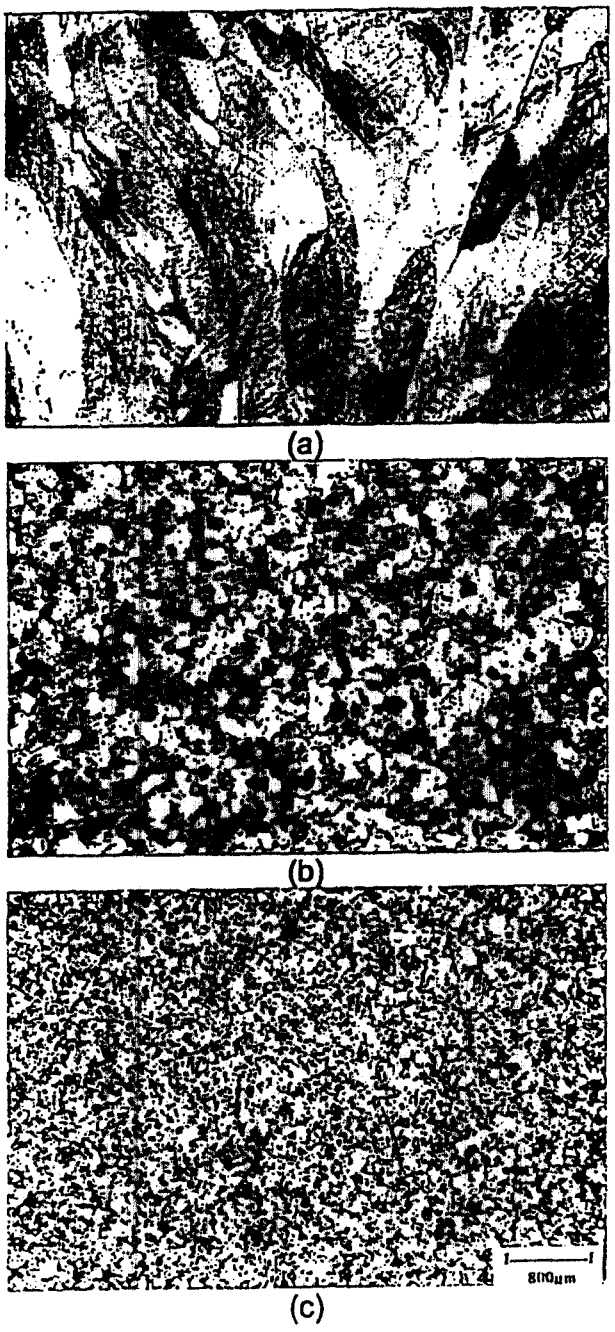
显示当在730℃下添加到纯镁中时,原料海绵的晶粒细化能力的光学显微照片。所有显微照片的放大倍数相同。（a）为纯镁、（b）为在添加1wt%海绵锆后继之以30分钟的手工搅拌、和（c）为在进一步添加1wt%海绵锆后再继之以30分钟的手工搅拌。

图 1



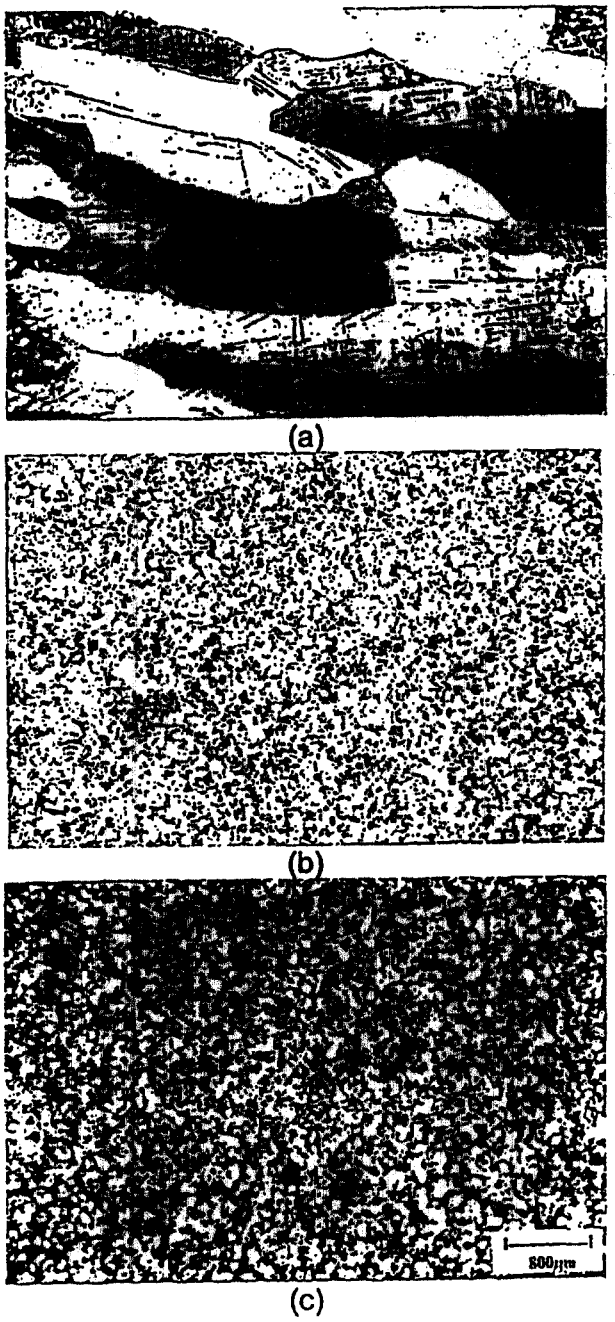
显示当在780℃下添加到纯镁中时,原料海绵的晶粒细化能力的光学显微照片。所有显微照片的放大倍数相同。（a）为纯镁、（b）为在添加1wt%海绵锆后继之以2分钟的手工搅拌、然后在780℃下保持30分钟、和（c）为在780℃下进一步保持210分钟。

图 2



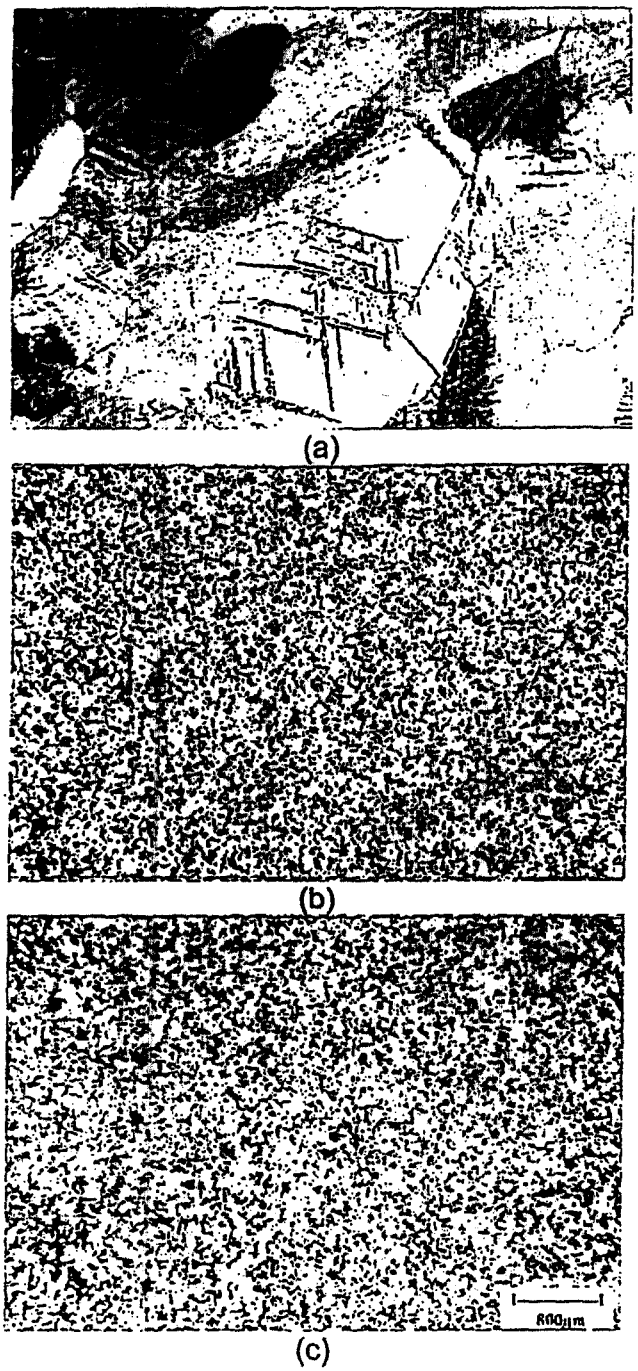
显示当在680℃下添加到纯镁中时,预处理过的海绵的晶粒细化能力的光学显微照片。所有显微照片的放大倍数相同。(a)为纯镁、(b)为在添加1wt%海绵锆后继之以20分钟的手工搅拌、和(c)为在进一步手工搅拌10分钟后。

图 3



显示当在730℃下被添加到纯镁中时,预处理的海绵的晶粒细化能力的光学显微照片。所有显微照片的放大倍数相同。（a）为纯镁、（b）为在添加1wt%海绵锆后继之以30分钟的手工搅拌、和（c）为在（b）后保持30分钟后并再进一步手工搅拌熔体2分钟。

图 4



显示当在800℃下被添加到纯镁中时，预处理过的海绵的晶粒细化能力的光学显微照片。所有显微照片的放大倍数相同。（a）为纯镁、（b）为在添加1wt%海绵锆后继之以30分钟的手工搅拌、和（c）为在（b）后保持30分钟后并再进一步手工搅拌2分钟。

图 5

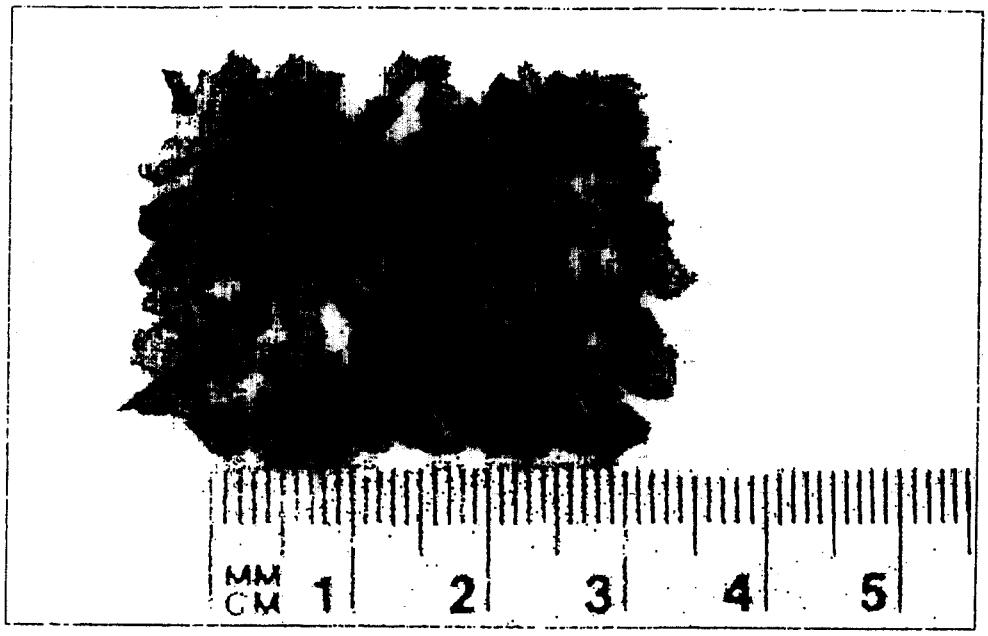


图 6

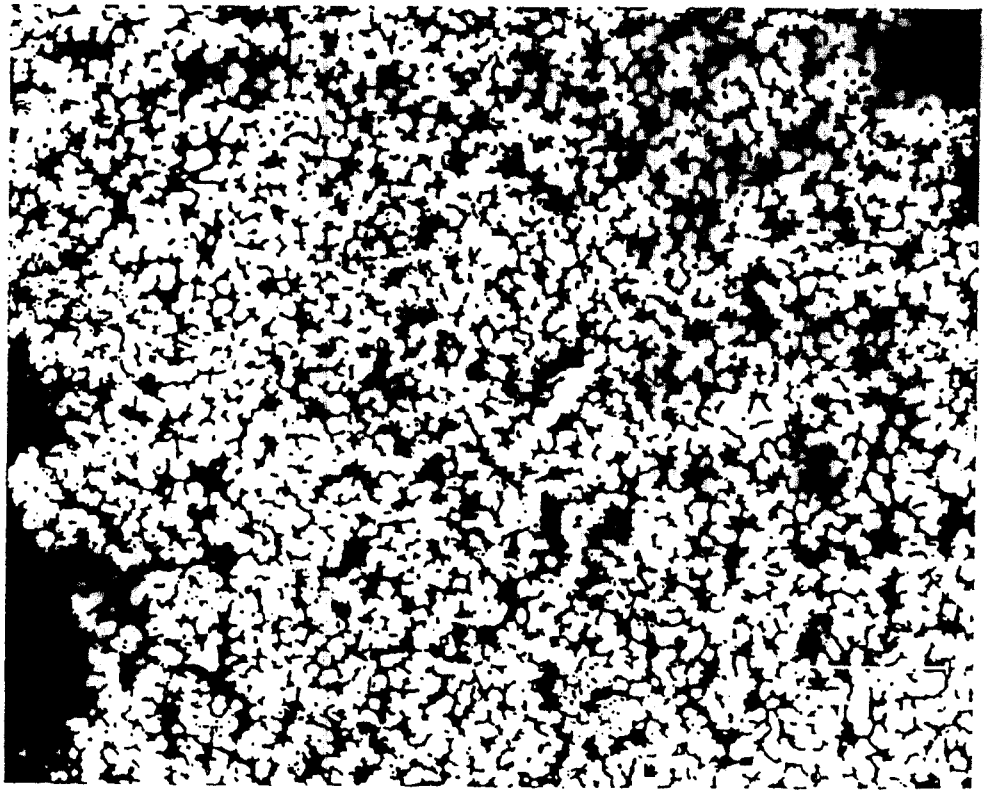


图 7

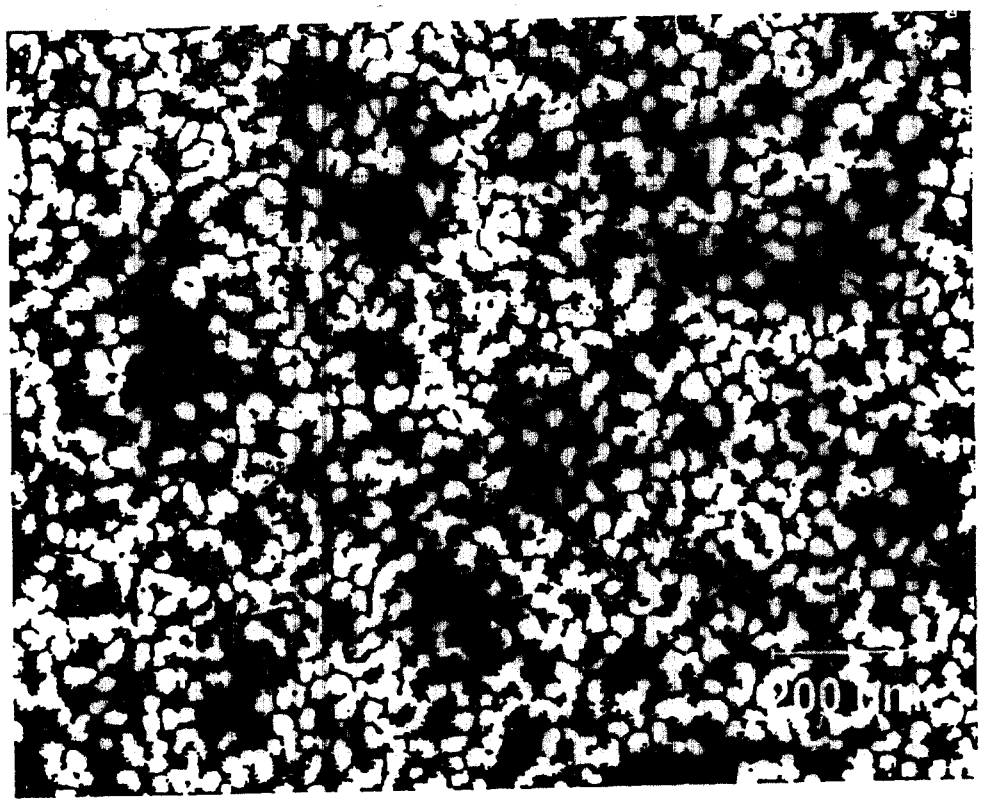


图 8

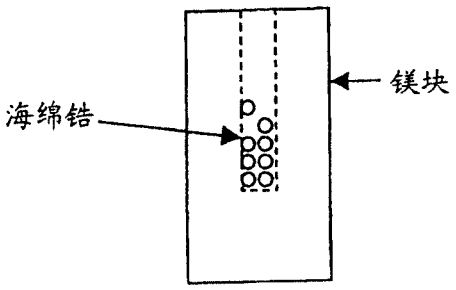


图 9



图 10



图 11

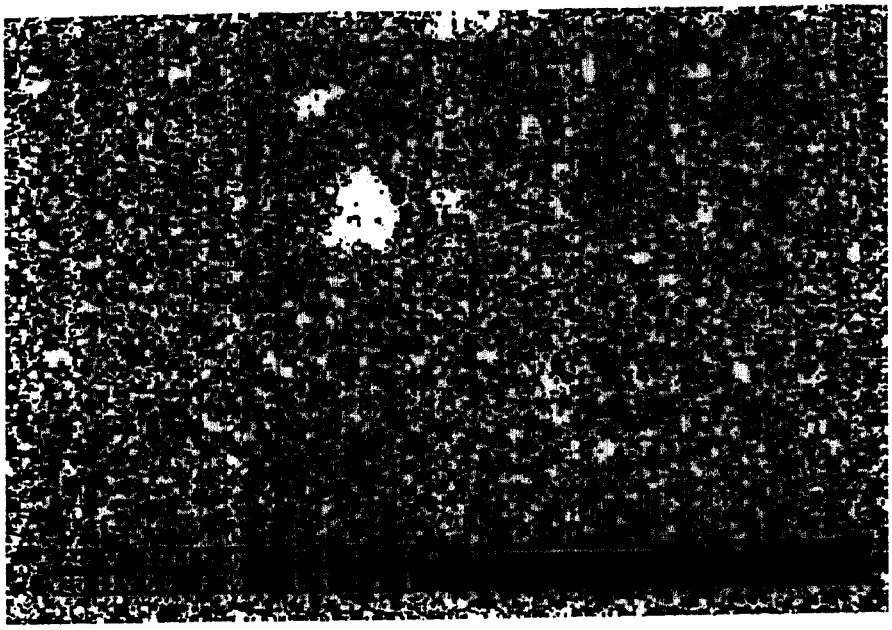


图 12

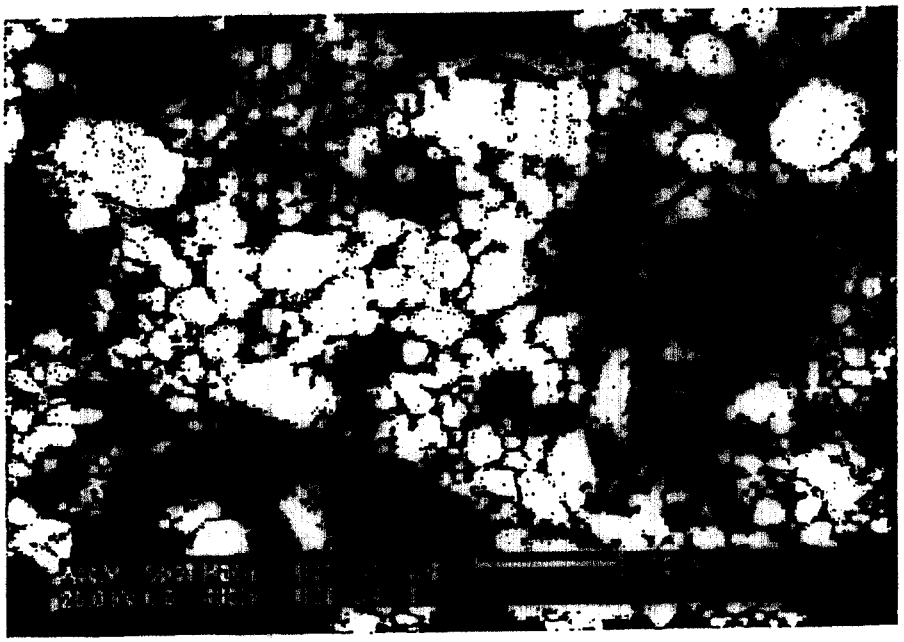


图 13

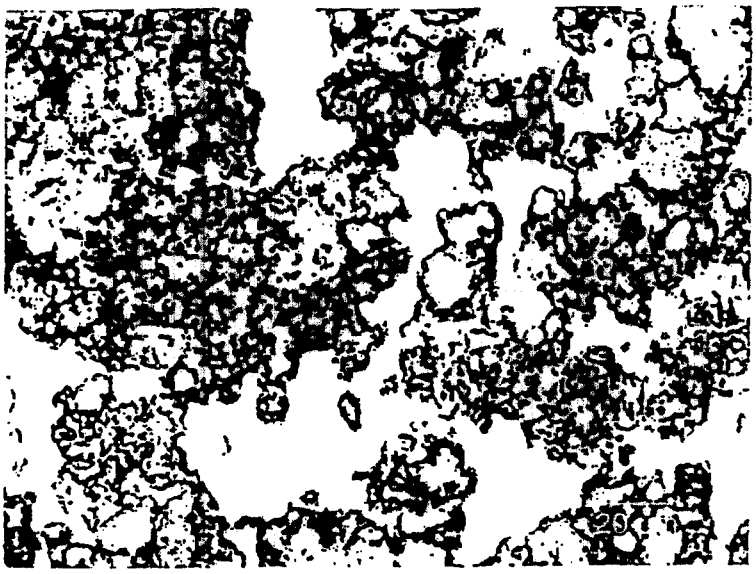


图 14

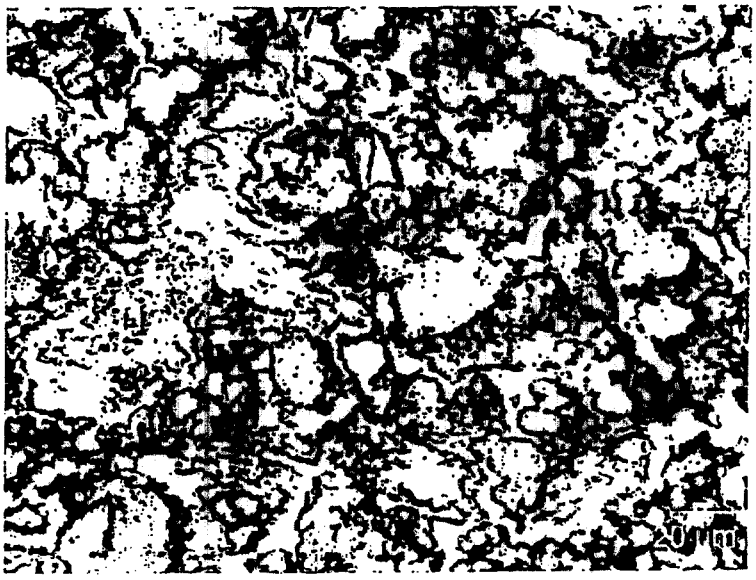


图 15

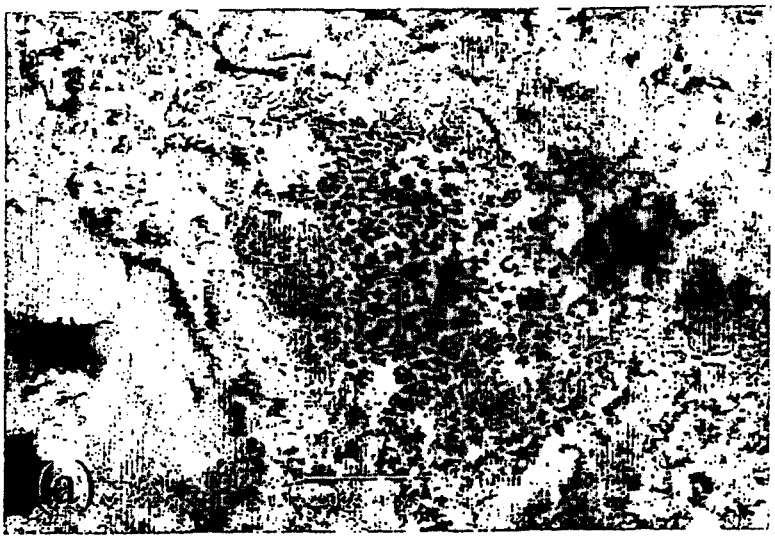


图 16