



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106834846 B

(45)授权公告日 2018.08.17

(21)申请号 201611206714.3

G22C 1/03(2006.01)

(22)申请日 2016.12.23

审查员 刘永康

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106834846 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 吉林大学

地址 130000 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 刘国军 王慧远 查敏 王琨

杨治政 罗丹 荣建

(74)专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理

事务所(普通合伙) 11369

代理人 周明飞

(51)Int.Cl.

G22C 23/02(2006.01)

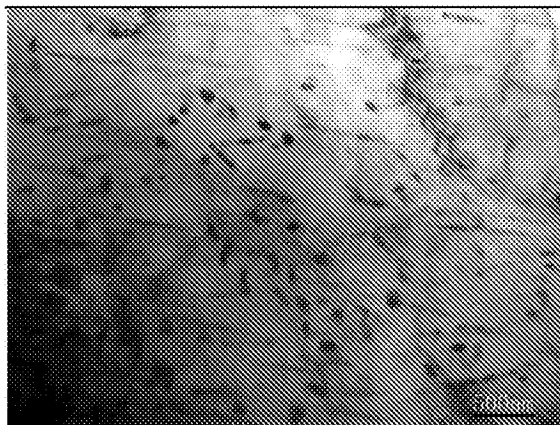
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

一种多元耐热耐蚀镁合金及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种多元耐热耐蚀镁合金及制备方法,合金以质量百分比计包括:5.8~7.8%Al,2.2~3.2%Sn,0.2~1.0%Zn,0.2~2.0%RE,0.1~0.3%Mn,剩余部分为Mg和不可避免的总量 $\leq 0.2\%$ 的杂质。在镁铝基底材料内加入锡、钨和/或钐形成高熔点颗粒相Nd₅Sn₃和Sm₅Sn₃,并通过锌的加入进一步细化高熔点颗粒相,提高合金的强塑性、耐热性和耐蚀性;同时剩余锡与镁结合生成Mg₂Sn,进一步改善合金性能;添加锰减小杂质元素的危害,提高合金的耐蚀性,通过调整元素间的配比得到耐热耐蚀镁合金。



1. 一种多元耐热耐蚀镁合金的制备方法,制备多元耐热耐蚀镁合金,其以质量百分比计包括:

5.8~7.8%Al,2.2~3.2%Sn,0.2~1.0%Zn,0.2~2.0%RE,0.1~0.3%Mn,剩余部分为Mg和不可避免的总量 \leq 0.2%的杂质;

其特征在于,包括:

熔炼炉中通入保护气氛,放入镁锭并加热至完全熔化,在670~690℃加入铝锭、锌锭和锡锭,完全溶解并搅拌后升温至700~720℃,再依次加入Mg-Mn中间合金、Mg-Sm中间合金、Mg-Nd中间合金,再升温至730~750℃使合金熔体成分均匀,再降温至680~700℃并向熔体内吹氩气精炼1~5分钟,扒渣后的合金熔体在720~750℃保温静置10~30分钟,将合金熔体浇铸到预热温度为200~300℃的模具中;所述氩气流速为5-20毫升/分钟;

将铸件放入通有保护性气氛的电炉中进行固溶处理,在410~430℃保温18~24小时,然后随炉以10~20℃/min的加热速率升温至500~540℃并保温1~3小时,然后淬入水中;

将固溶处理后的铸件放入时效处理炉中,升温至175~240℃并保温36~84小时,然后取出空冷。

2. 根据权利要求1所述的多元耐热耐蚀镁合金的制备方法,其特征在于:镁锭的纯度 \geq 99.99%、铝锭的纯度 \geq 99.99%、锌锭的纯度 \geq 99.99%、锡锭的纯度 \geq 99.99%、Mg-Nd、Mg-Sm和Mg-Mn中间合金的杂质含量 \leq 0.1%。

3. 根据权利要求2所述的多元耐热耐蚀镁合金的制备方法,其特征在于:合金熔铸步骤中的保护性气氛为SF₆和CO₂的混合气体,所述SF₆和CO₂气体的体积比为1:90~110。

4. 根据权利要求3所述的多元耐热耐蚀镁合金的制备方法,其特征在于,还包括原料预热:将原材料放入90~135℃的烘箱中放置0.5~1小时。

一种多元耐热耐蚀镁合金及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及轻金属材料及冶金技术领域。更具体地说,本发明涉及一种多元耐热铸造镁合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着能源紧缺和环境污染问题日益加剧,交通领域轻量化已不可避免,作为环境友好的轻质材料引起了广泛的关注。镁合金作为目前可应用的最轻金属结构材料,具有较高的比强度和比刚度、良好的抗磁干扰性、优异的阻尼减震性能、高导热性和易回收等优点,在航空航天、交通运输设备制造、家电仪表、电子通讯、生物医学等领域有着显著的应用价值和巨大的应用前景,已成为21世纪最具有发展潜力的金属材料之一。迄今为止,现有的商用镁合金仍然以AZ91、AM50的Mg-Al系镁合金为主,约占镁合金总量的90%。

[0003] Mg-Al系镁合金的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相主要以离异共晶网状形式分布于晶界,恶化了合金的耐腐蚀性能和高温强度。为此,广大科研工作者从合金成分设计(合金化)和热处理(T6处理)等方面对Mg-Al系镁合金开展研究,旨在改善其力学性能和耐腐蚀性能。

[0004] 适量的Sn添加Mg-Al镁合金中能够降低镁的层错能进而有利于实现超塑性,同时具有一定的固溶强化效果;但是Sn的含量较高时,大尺寸的 Mg_2Sn 聚集在晶界降低了合金的性能;单一添加Sn对合金的耐蚀性能改善不明显。RE元素在Mg-Al镁合金中的作用主要是通过形成Al-RE相并通过热处理来改善合金的力学性能,但是Al-RE相极易在合金晶界富集进而尺寸较大,降低了合金的沉淀强化效果。Zn元素是镁合金中常用的合金化元素之一,主要用来改善合金的力学性能,但是,过多Zn的加入,会降低合金的耐蚀性能。Mn元素的添加可以降低杂质元素Fe的危害作用,同时在晶界生成的Al-Mn化合物与 $Mg_{17}Al_{12}$ 相相比,更容易钝化,改善镁合金的耐蚀性能。以上表明,单一添加合金元素到Mg-Al合金中,很难实现具有一定力学性能的耐热耐蚀的镁合金。多数研究侧重于Al-RE相的形成和改性,并没有考虑到合金元素锡与钷或钆形成高熔点的第二相,这些高熔点的第二相有助于合金的耐热性能的改善。

[0005] 中国专利“一种高强度铸造镁合金及其熔制方法”【申请号:200810230077.2】公开了一种高强度铸造镁合金,其各组成成份的质量百分含量分别是:Gd:8.1~11.5%,Y:1.0~4.5%,RE:0.01~3.0%,Zn:0.01~0.2%,Mn:0~0.18%,Zr \leq 1.0%,且(Gd+Y+RE) \leq 15.5%;Mg及杂质:余量,该合金的稀土含量高,并且通过添加合金元素Zr进一步细化合金的晶粒尺寸,提高了合金制备成本,该合金不含有相对廉价的合金元素Al和Sn。

[0006] 中国专利“一种高强度的耐热镁合金及其熔炼方法”【申请号:200610112622.9】公开一种高强度的耐热镁合金,其成份含量为:Y为4.5~10wt%,Gd为0~8wt%,Dy为0~5wt%,Tb为0~5wt%,Ho为0~5wt%,Er为0~5wt%,Tm为0~5wt%,Nd为2~4.5wt%,Sm为0~3.5wt%,其余为Mg,该合金可以作为变形镁合金,也可以作为铸件使用。该合金含有高含量的稀土增加了合金制备成本,不含合金元素Al、Zn、Sn和Mn,同时也没有进行相关的耐蚀性能的检测。

[0007] 中国专利“一种耐热镁基稀土合金及其制备方法”【申请号:200610131696.7】提出的合金组成及重量百分比为:6~8%Gd,1~5%R,0.3~0.6%Zr,杂质元素Ni、Cu、Fe、Si和Al的总量不大于0.05%,其余为Mg;组成通式为:Mg-(6~8%)Gd-(1~5%)R-(0.3~0.6%)Zr。其中,R代表Nd或Sm或MY或Dy或Ho或Er;该合金中的稀土含量范围控制在7%~13%。该合金的稀土含量较高,增加了合金制备成本,同时大量的稀土相增加了合金后续热处理成本,该合金没有添加元素Al、Zn、Sn和Mn。

[0008] 中国专利“一种Mg-Sn-Al变形镁合金及其制备方法”【申请号:CN201310071667.6】公开了其原料组分及质量百分含量为:工业纯锡:4.00%~10.00%;工业纯铝:1.00%~6.00%;锰:0.01%~1.00%;其余为工业纯镁和不可避免的杂质,所述工业纯镁、工业纯铝以及工业纯锡纯度都在99%以上;锌纯度在99.5%以上;锰是以4%的镁锰中间合金的形式添加。该合金的Sn含量较高,作为变形镁合金使用,没有添加稀土元素。

[0009] 专利201110032706.1公开了一种高强韧耐热耐蚀稀土镁合金及其制备方法,其质量百分组成为:3-6%的铝;0.2-0.5%的锰,1.0-2.5%的稀土,0.6-1.2%的铈,0.3-0.8%的镧,其余为镁,所述的稀土为商业化富铈混合稀土(RE),所述的商业化富铈混合稀土(RE)的元素组成的质量百分比为:25-35%的镧(La),60-72%的铈(Ce),3-8%的镨(Pr),0-3%的钕(Nd)。制备方法:按上述配比的合金材料,在体积分数为0.5%的SF₆+CO₂混合气体保护熔炼条件下将镁在坩锅中熔化后,在660-680℃,以工业纯铝、铝锰中间合金、Mg-RE中间合金形式加入合金化元素,待加入的炉料完全溶解成合金熔液后,将温度升高,再将工业纯铈和纯镧由钟罩压入合金熔液内,搅拌混合均匀并继续升温,加入精炼剂精炼镁合金液精炼,静置后浇注,得到本产品。优点:提高合金的强韧性和室温及高温力学性能;使合金的强韧性、耐热和耐蚀性能高于现有的AE系镁合金。

发明内容

[0010] 本发明目的是提供一种镁合金,在镁铝基底材料内加入锡、钕和/或钐形成高熔点颗粒相Nd₅Sn₃和Sm₅Sn₃,并通过锌的加入进一步细化高熔点颗粒相,提高合金的强塑性、耐热性和耐蚀性,并调整元素间的配比得到耐热耐蚀镁合金。

[0011] 本发明还有一个目的是提供一种镁合金的制备方法,控制氩气流速、吹氩气时的熔体温度、吹氩气的时间以及吹氩气头在熔体中的搅拌速度等参数,最大程度减少组织中渣的含量,进而有利于提高合金性能。

[0012] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点,提供了一种多元耐热耐蚀镁合金,以质量百分比计包括:5.8~7.8%Al,2.2~3.2%Sn,0.2~1.0%Zn,0.2~2.0%RE,0.1~0.3%Mn,剩余部分为Mg和不可避免的总量≤0.2%的杂质。

[0013] 优选的是,所述RE为Nd和/或Sm。

[0014] 优选的是,所述杂质中Si≤0.1%。

[0015] 优选的是,包括:7.0~7.8%Al,2.5~3.0%Sn,0.5~1.0%Zn,0.8~1.6%RE,0.1~0.3%Mn,剩余部分为Mg和不可避免的总量≤0.2%的杂质。

[0016] 优选的是,所述RE为0.6~1.4%Nd和/或0.3~0.6%Sm。

[0017] 本发明的目的还通过一种多元耐热耐蚀镁合金的制备方法来实现,包括以下步骤:

[0018] 原料预热；

[0019] 熔炼炉中通入保护气氛，放入镁锭并加热至完全熔化，在670~690℃加入铝锭、锌锭和锡锭，完全溶解并搅拌后升温至700~720℃，再依次加入Mg-Mn中间合金、Mg-Sm中间合金、Mg-Nd中间合金，再升温至730~750℃使合金熔体成分均匀，再降温至680~700℃并向熔体内吹氩气精炼1~5分钟，扒渣后的合金熔体在720~750℃保温静置10~30分钟，将合金熔体浇铸到预热温度为200~300℃的模具中；

[0020] 将铸件放入通有保护性气氛的电炉中进行固溶处理，在410~430℃保温18~24小时，然后随炉以10~20℃/min的加热速率升温至500~540℃并保温1~3小时，然后淬入水中；

[0021] 将固溶处理后的铸件放入时效处理炉中，升温至175~240℃并保温36~84小时，然后取出空冷。

[0022] 优选的是，镁锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、铝锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、锌锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、锡锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、Mg-Nd、Mg-Sm和Mg-Mn中间合金的杂质含量 $\leq 0.1\%$ 。

[0023] 优选的是，合金熔铸步骤中的保护性气氛为SF₆和CO₂的混合气体，所述SF₆和CO₂气体的体积比为1:90~110。

[0024] 优选的是，所述精炼的氩气流速为5-20毫升/分钟。

[0025] 优选的是，所述原料预热包括：原材料放入90~135℃的烘箱中放置0.5~1小时。

[0026] 本发明至少包括以下有益效果：

[0027] 1、本发明的合金成分设计原则是多元合金化，而非单独使用某一合金元素。比如，在Mg-Al-Sn合金中，优先形成的是Mg₂Sn相，但是当稀土(RE)元素加入后，由于Sn、RE之间的电负性差值较Sn、Mg之间的大，则优先形成RE₅Sn₃相而非Mg₂Sn相，剩余的部分Sn与Mg反应生成Mg₂Sn相；由于合金中添加的合金元素Sn和RE的含量较少，生成的第二相尺寸较小，当合金元素Zn加入之后，RE₅Sn₃相和Mg₂Sn相会进一步得到细化，更加弥散的分布在晶界，为后续的固溶处理和时效处理提供了第二相尺寸的保障，相应地提高了合金的耐热性能和耐蚀性能。Mn元素的添加进一步改善了合金的耐蚀性能。

[0028] 2、第二相RE₅Sn₃和Mg₂Sn细化了Mg₁₇Al₁₂相，当合金凝固时，第二相RE₅Sn₃和Mg₂Sn优先于Mg₁₇Al₁₂相在晶界处生成，则大尺寸、连续的Mg₁₇Al₁₂相无法在晶界形成，当合金进行时效处理时，有利于Mg₁₇Al₁₂相的小尺寸析出，进而提高合金的强度、耐热性能和耐蚀性能。同上，Zn元素的加入，使得这种效果更加明显。

[0029] 3、合金制备方法中，尤其是熔铸方法中的吹氩气精炼步骤，目的是去除合金熔体中的渣，其氩气流速、吹氩气时的熔体温度、吹氩气的时间以及吹氩气头在熔体中的搅拌速度等参数决定了合金凝固时的铸态微观组织中渣的含量，合适的工艺参数有利于最大程度减少组织中渣的含量，进而有利于提高合金性能；比如：氩气流速过快，则使合金进一步氧化，或氩气流速过慢，会有残余的渣留在合金组织中，这两种都不利于合金的微观组织，恶化了合金的强度、耐热性能和耐蚀性能。合金制备方法中固溶处理和时效处理的温度、时间等参数的优选进一步保证了析出强化的效果。

[0030] 通过多元合金化的成分设计，合金凝固时的获得了弥散分布的高温第二相，实现了固溶强化、细晶强化和第二相强化；进一步通过热处理，实现了时效强化，提高了合金的耐热性能，同时明显提高了合金的耐蚀性能。

[0031] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

附图说明

[0032] 图1是本发明的多元耐热耐蚀镁合金的析出相形貌图。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0034] 应当理解,本文所使用的诸如“具有”、“包含”以及“包括”术语并不配出一个或多个其它元件或其组合的存在或添加。

[0035] 本发明提供了一种多元耐热耐蚀镁合金,以质量百分比计包括:5.8~7.8%Al, 2.2~3.2%Sn,0.2~1.0%Zn,0.2~2.0%RE,0.1~0.3%Mn,剩余部分为Mg和不可避免的总量 \leq 0.2%的杂质,其中,所述RE为Nd或Sm或Nd和Sm的混合,所述杂质中Si \leq 0.1%。

[0036] 在另一实施例中,所述多元耐热耐蚀镁合金包括:7.0~7.8%Al,2.5~3.0%Sn,0.5~1.0%Zn,0.8~1.6%RE,0.1~0.3%Mn,剩余部分为Mg和不可避免的总量 \leq 0.2%的杂质,其中,所述RE为0.5~1.0%Nd和/或0.3~0.6%Sm,所述杂质中Si \leq 0.1%。

[0037] Mg合金耐热耐蚀性能优化过程为:

[0038] 1、Mg-Al合金基底

[0039] 在镁内添加铝元素以提升合金的固溶强化效果,当Al与Mg的质量为1:11~15.5能够提高镁合金的铸造性能和耐腐蚀性能,实现合金轻量化。但Mg₁₇Al₁₂相恶化了合金的耐腐蚀性能和高温强度。

[0040] 2、Mg-Al-Sn合金:

[0041] Mg-Al合金基底中添加元素Sn,其中,基于质量Al:Mg:Sn=1:11~15.5:0.38~0.41,Sn、Al共掺有利于塑性的改善。

[0042] 表一Mg-Al-Sn合金的质量分数配比

[0043]

实施例	Mg (wt%)	Al (wt%)	Sn (wt%)
1	91.48	6.0	2.4
2	90.77	6.5	2.6
3	90.06	7.0	2.8
4	89.35	7.5	3
5	88.62	8.0	3.2

[0044] 实施例1-5得到的合金进行室温拉伸试验、高温(175℃)拉伸试验和腐蚀全浸试验,其中,耐腐蚀性能的试验数据根据GB10124-1988金属材料试验室均匀腐蚀全浸试验方法获得的,并将试验结果汇总于表二。

[0045] 表二Mg-Al-Sn合金的质量分数配比

实 施 例	拉伸性能				耐蚀性能
	室温		175°C		
	抗拉强度 MPa	延伸率 %	抗拉强度 MPa	延伸率 %	(mm/a)
[0046] 实施例 1	205	5	94	11.9	2.455
实施例 2	210	5.7	99	11.2	2.521
实施例 3	207	6.2	96	9.9	2.578
实施例 4	219	7.8	114	15.4	2.601
实施例 5	206	6.6	107	12.6	2.689

[0047] 由表二可见,随着Sn含量由2.4%增加至3.0%,合金的常温、高温拉伸性能和耐蚀性能得到提高,但增加至3.2%,合金的机械性能反而下降。原因如下:Mg-Al-Sn合金较Mg-Al合金的晶粒进一步得到细化,由于Sn在Mg中的扩散速度慢,不易于过时效导致沉淀相晶粒长大,是因为在合金熔体凝固过程中,部分Sn优先与Mg结合形成高熔点弥散分布的Mg₂Sn相,该相可作为离异共晶Mg₁₇Al₁₂相异质形核核心,可以起到固溶强化、细化镁合金晶粒和细化Mg₁₇Al₁₂相的效果,在合金高温变形时,还能够阻碍位错的运动,提高合金的高温强度与塑性。Sn元素含量高时,形成的Mg₂Sn相会粗化,对基体产生割裂作用进而降低了合金的力学性能。

[0048] 3、Mg-Al-Sn-RE合金:

[0049] Mg-Al-Sn合金中添加元素RE,实验如下表所示,:

[0050] 表三正交试验条件

因素 水平	A Sn (wt%)	B Al (wt%)	C Nd (wt%)	D Sm (wt%)
[0051] 1	2.1	6.8	0.1	0.3
2	2.3	7.1	0.4	0.4
3	2.5	7.4	0.8	0.5
4	2.7	7.7	1.2	0.6

[0052] 表四正交试验表

[0053]

	A	B	C	D
6	A (1)	B (1)	C (1)	D (1)
7	A (1)	B (2)	C (2)	D (2)
8	A (1)	B (3)	C (3)	D (3)
9	A (1)	B (4)	C (4)	D (4)
10	A (2)	B (1)	C (2)	D (3)
11	A (2)	B (2)	C (1)	D (4)
12	A (2)	B (3)	C (4)	D (1)
13	A (2)	B (4)	C (3)	D (2)
14	A (3)	B (1)	C (3)	D (4)
15	A (3)	B (2)	C (4)	D (3)

16	A (3)	B (3)	C (1)	D (2)
17	A (3)	B (4)	C (2)	D (1)
18	A (4)	B (1)	C (4)	D (2)
19	A (4)	B (2)	C (3)	D (1)
20	A (4)	B (3)	C (2)	D (4)
21	A (4)	B (4)	C (1)	D (3)

[0054] 将表四中实施例6-21不同配比的镁合金进行测试,测试项目包括室温拉伸试验、高温(175℃)拉伸试验和腐蚀全浸试验,其中,耐腐蚀性能的试验数据根据GB10124-1988金属材料试验室均匀腐蚀全浸试验方法获得的。

[0055] 表五性能测试汇总表

实 施 例	拉伸性能				耐蚀性能
	室温		175℃		
	抗拉强度 MPa	延伸率 %	抗拉强度 MPa	延伸率 %	(mm/a)
6	223	11.146	111	19.846	2.956
7	229	10.716	124.8	20.116	2.751
8	240	10.186	121.4	18.786	2.655
9	241	10.863	135.9	19.363	2.126
[0056] 10	229	11.243	132.2	18.543	2.355
11	231	10.223	108.1	18.623	2.721
12	237	11.603	127.5	13.003	2.706
13	248	11.283	142	16.783	2.678
14	238	12.157	123.3	17.257	2.341
15	229	10.542	119.9	15.742	2.564
16	242	11.027	119.3	19.827	2.626
17	233	12.212	109.2	15.512	2.032
18	231	13.097	112.4	19.097	2.358
19	230	11.082	121.3	18.582	2.301
20	235	11.451	127.1	22.051	2.271
[0057] 21	231	12.701	110.5	16.801	2.128

[0058] 对正交试验中高温拉伸强度和耐蚀性能进行极差分析,分析数据汇总与表六。

[0059] 表六极差分析数据汇总

[0060]

	175℃抗拉强度				耐蚀性能			
	Y ₃₁	Y ₃₂	Y ₃₃	Y ₃₄	y ₃₁	y ₃₂	y ₃₃	y ₃₄
Y ₃₁	493.10	478.90	448.90	469.00	10.49	10.01	10.43	10.00
Y ₃₂	509.80	474.10	493.30	498.50	10.46	10.34	9.41	10.41
Y ₃₃	471.70	495.30	508.00	484.00	9.56	10.26	9.98	9.70
Y ₃₄	471.30	497.60	495.70	494.40	9.06	8.96	9.75	9.46
y ₃₁	123.8	119.73	112.23	117.25	2.62	2.50	2.61	2.50
y ₃₂	127.45	118.53	123.33	124.63	2.62	2.58	2.35	2.60
y ₃₃	117.93	123.83	127.00	121.00	2.39	2.56	2.49	2.43
y ₃₄	117.83	124.40	123.93	123.60	2.26	2.24	2.44	2.36
R ₃	9.63	5.88	14.78	7.38	0.35	0.34	0.26	0.24

[0061] 由表六可见,对于高温机械性能的最优配比为C3A1D2B4,即合金中Mg-Al-Sn-RE的质量分数为7.7%Al,2.1%Sn,1.2%RE(0.8%Nd和0.4%Sm),剩余部分为Mg和不可避免的总量≤0.2%的杂质。添加一定量的稀土元素,当合金元素Sn与RE(Nd和Sm)共同加入合金熔体时,由于Sn与RE(Nd和Sm)化合物的形成焓远小于Sn与Mg的形成焓以及Sn、Nd、Sm和Mg之间的电负性关系,Sn优先与RE(Nd和Sm)结合形成RE₅Sn₃高熔点弥散分布的第二相,剩余部分Sn与Mg结合形成Mg₂Sn相以及Sn的部分固溶于镁合金基体,采用Nd、Sm配合Sn大幅提升合金高温性能,并调整配比,形成的RE₅Sn₃相会增强时效硬化效应,大幅提升合金高温性能不但有效地改善合金铸造性能,而且RE₅Sn₃的形成既减少了Mg₁₇Al₁₂相的含量、细化了合金组织,使Mg₁₇Al₁₂相得以细小弥散形态分布,提高了合金的高温性能。稀土元素钕、钐与镧、铈和镨相比,在镁合金中的强化作用更强,但是高含量稀土元素的加入会提高镁合金的成本,过多的RE₅Sn₃相会聚集粗化,有害于合金的力学性能。

[0062] 通过比对表六、表二可见,添加稀土元素对合金的耐腐蚀性能会有一些的提升,但是影响有限。

[0063] 3、Mg-Al-Sn-RE-Zn

[0064] 在Mg-Al-Sn-RE合金最优配比质量分数为的基础上,添加一定量的Zn,通过正交试验讨论Zn对合金机械性能和细化RE₅Sn₃相的效果:

[0065] 表七正交试验条件

因素 水平	A Sn (wt%)	B Al (wt%)	C Nd (wt%)	D Sm (wt%)	E Zn (wt%)
1	2.1	6.8	0.1	0.3	0.6
2	2.3	7.1	0.4	0.4	0.8
3	2.5	7.4	0.8	0.5	1.0
4	2.7	7.7	1.2	0.6	1.2

[0067] 表八正交试验表

[0068]

	A	B	C	D	E
6	A(1)	B(1)	C(1)	D(1)	E(1)
7	A(1)	B(2)	C(2)	D(2)	E(2)

8	A (1)	B (3)	C (3)	D (3)	E (3)
9	A (1)	B (4)	C (4)	D (4)	E (4)
10	A (2)	B (1)	C (2)	D (4)	E (3)
11	A (2)	B (2)	C (1)	D (3)	E (4)
12	A (2)	B (3)	C (4)	D (2)	E (1)
13	A (2)	B (4)	C (3)	D (1)	E (2)
14	A (3)	B (1)	C (3)	D (2)	E (4)
15	A (3)	B (2)	C (1)	D (1)	E (3)
16	A (3)	B (3)	C (4)	D (4)	E (2)
17	A (3)	B (4)	C (2)	D (3)	E (1)
18	A (4)	B (1)	C (4)	D (3)	E (2)
19	A (4)	B (2)	C (3)	D (4)	E (1)
20	A (4)	B (3)	C (2)	D (1)	E (4)
21	A (4)	B (4)	C (1)	D (2)	E (3)

[0069] 将表四中实施例6-21不同配比的镁合金进行测试,测试项目包括室温拉伸试验、高温(175℃)拉伸试验和腐蚀全浸试验,其中,耐腐蚀性能的试验数据根据GB10124-1988金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法获得的。

[0070] 表九性能测试汇总表

实	拉伸性能				耐蚀性能	
	室温		175℃			
[0071]	施	抗拉强度	延伸率	抗拉强度	延伸率	耐蚀性能 (mm/a)
	例	MPa	%	MPa	%	
	6	227.76	12.21	114.56	20.79	
	7	233.82	11.82	128.42	21.12	
	8	244.88	11.33	125.08	19.85	
	9	245.94	12.04	139.64	20.48	
	10	234.00	12.46	136.00	19.72	
	11	236.06	11.48	111.96	19.86	
[0072]	12	242.12	12.90	131.42	14.30	
	13	253.18	12.62	145.98	18.14	
	14	243.24	13.54	127.34	18.68	
	15	234.30	11.96	124.00	17.22	
	16	247.36	12.49	123.46	21.37	
	17	238.42	13.71	113.42	17.11	
	18	236.48	14.64	116.68	20.76	
	19	235.54	12.66	125.64	20.30	
	20	240.60	13.07	131.50	23.83	
	21	236.66	14.36	114.96	18.64	

[0073] 表九对比表五可见,Zn加入对合金的常温、高温下的机械性能都有所提高,对合金的耐腐蚀性能有所提升。

[0074] 表十极差分析数据汇总

[0075]

	175℃抗拉强度					耐蚀性能				
	Y ₁₁	507.70	494.58	465.48	516.04	485.04	10.09	9.62	9.98	10.08
Y ₁₂	525.36	490.02	509.34	502.14	514.54	10.07	9.94	9.02	9.53	10.02
Y ₁₃	488.22	511.46	524.04	467.14	500.04	9.17	9.86	9.58	9.37	9.31
Y ₁₄	488.78	514.00	511.20	524.74	510.44	8.66	8.57	9.42	9.01	9.07
y ₁₁	126.93	123.65	116.37	129.01	121.26	2.52	2.40	2.49	2.52	2.40
y ₁₂	131.34	122.51	127.34	125.54	128.64	2.52	2.49	2.25	2.38	2.50
y ₁₃	122.06	127.87	131.01	116.79	125.01	2.29	2.47	2.40	2.34	2.33
y ₁₄	122.20	128.50	127.80	131.19	127.61	2.17	2.14	2.36	2.25	2.27
R _j	9.29	6.00	14.64	14.40	7.38	0.36	0.34	0.24	0.27	0.24

[0076] 如表九和表十可见,对于提高合金的机械性能,最优组合为C3D4A2E2B4,是因为:
 ①Zn的添加能细化RE₅Sn₃相,对试样进行扫描电镜扫描并示出在图1中,合金晶粒得到细化;
 ②还具有固溶强化作用,提高合金机械性能;对比实施例6-21的最优配比C3A1D2B4,可见,Zn通过细化RE₅Sn₃相,使Sm对合金机械性能影响超过元素Sn,提升稀土元素对合金的机械性能的影响。进一步的是,对于提高合金的耐蚀性能最优的组合为:A1B2D1C1F2,可见,在Mg-Al-Sn-RE-Zn合金,机械性能和耐蚀性能不可兼得,为保证合金在优良的机械性能的同时,还具有较高的耐蚀性能,在Mg-Al-Sn-RE-Zn合金添加Mn。

[0077] 4、Mg-Al-Sn-RE-Zn-Mn合金:

[0078] 在Mg-Al-Sn-RE-Zn合金最优机械配比的基础上,减少Mg含量,添加Mn提高合金的耐腐蚀性能,详见表十一。

[0079] 表十一添加锰的合金耐蚀性能测试数据汇总表

[0080]

实施例	Al	Sn	Zn	RE		Mn	耐蚀性能 (mm/a)
				Nd	Sm		
22	7.7	2.3	0.8	0.8	0.6	0.1	2.364
23	7.7	2.3	0.8	0.8	0.6	0.2	1.678
24	7.7	2.3	0.8	0.8	0.6	0.3	1.68

[0081] 如表十一所示,添加锰能提高合金的耐蚀性能,通过对比表九,当Mn含量为0.1-0.3%时能显著提高合金的耐蚀性能,Mn元素能够降低杂质中Fe元素的易蚀性能,但含量过高时会对合金的高温性能有一定的影响,优选为质量分数为0.2%。

[0082] 以上可见,在镁铝基底材料内加入锡、钕和/或钐形成高熔点颗粒相Nd₅Sn₃和Sm₅Sn₃,并通过锌的加入进一步细化高熔点颗粒相,提高合金的强塑性、耐热性和耐蚀性;同时剩余锡与镁结合生成Mg₂Sn,进一步改善合金性能;添加锰减小杂质元素的危害,提高合金的耐蚀性,通过调整元素间的配比得到耐热耐蚀镁合金,当质量配比7.7%Al,2.3%Sn,0.8%Zn,1.4%RE(其中0.8%Nd、0.4%Sm),0.2%Mn、不可避免的总量0.16%的杂质和剩余的Mg时,获得具有良好机械性能和耐蚀性能的Mg合金。

[0083] 本发明还公开了一种多元耐热耐蚀镁合金制备方法,包括以下步骤:

[0084] 1) 原料准备

[0085] 按设计合金的化学组成及质量百分比称取纯镁、纯铝、纯锌、纯锡、Mg-Nd中间合金、Mg-Sm中间合金、Mg-Mn中间合金作为原材料；其中，镁锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、铝锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、锌锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、锡锭的纯度 $\geq 99.99\%$ 、Mg-Nd、Mg-Sm和Mg-Mn中间合金的杂质含量 $\leq 0.1\%$ 。

[0086] 将上述各组分原材料放入 $90\sim 135^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中预热 $0.5\sim 1$ 小时；

[0087] 2) 合金熔铸

[0088] 首先，将纯镁锭放入通入体积比为 $1:90\sim 110$ 的 SF_6 和 CO_2 混合保护气体中，保护气氛的熔炼炉中加热至完全熔化，在 $670\sim 690^{\circ}\text{C}$ 加入铝锭、锌锭、锡锭，待合金完全溶解并充分搅拌后，升温至 $700\sim 720^{\circ}\text{C}$ ，依次加入Mg-Mn中间合金、Mg-Sm中间合金、Mg-Nd中间合金，升温至 $730\sim 750^{\circ}\text{C}$ ，待所加合金料全部熔化后进行搅拌，使合金熔体成分均匀，再降温至 $680\sim 700^{\circ}\text{C}$ 并向熔体内吹氩气，其中，氩气为经过无水 CaCl_2 干燥的高纯氩气($\geq 99.99\%$)，氩气流速为 $5\sim 20$ 毫升/分钟，精炼 $1\sim 5$ 分钟后扒渣，而后合金熔体在 $720\sim 750^{\circ}\text{C}$ 保温静置 $10\sim 30$ 分钟，将合金熔体浇铸到预热温度为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的纯铜模具或铸铁模具中。

[0089] 3) 固溶处理T6

[0090] 将铸件放入通有体积比为 $1:90\sim 110$ 的 SF_6 和 CO_2 混合保护气体的电炉中，在 $410\sim 430^{\circ}\text{C}$ 保温 $18\sim 24$ 小时，然后随炉以 $10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 $500\sim 540^{\circ}\text{C}$ 并保温 $1\sim 3$ 小时，然后淬入水中。

[0091] 4) 时效处理

[0092] 将固溶处理后的铸件放入时效处理炉中，升温至 $175\sim 240^{\circ}\text{C}$ 并保温 $36\sim 84$ 小时，然后取出空冷，获得高强耐热耐蚀镁合金。

[0093] 实施例25

[0094] 按照质量分数为 $7.3\% \text{Al}$ 、 $3.0\% \text{Sn}$ 、 $0.8\% \text{Zn}$ 、 $1.2\% \text{RE}$ ($0.8\% \text{Nd}$ 和 $0.4\% \text{Sm}$)和 0.2% 的Mn，剩余为Mg和不可避免的总量 $\leq 0.2\%$ 的杂质进行配料，配料放入 120°C 的烘箱中烘烤50分钟，然后将纯镁锭放入电阻坩埚炉中，在 $\text{SF}_6:\text{CO}_2$ 体积比为 $1:100$ 的保护下加热至完全熔化后升温至 680°C ，加入纯铝、纯锌、纯锡，溶解后充分搅拌合金液，在 700°C 下加入Mg-Nd、Mg-Sm和Mg-Mn中间合金，合金完全熔化后充分搅拌合金液，降温至 680°C 进行氩气精炼2分钟，捞去表面浮渣，氩气流速为 8 毫升/分钟，再升至 745°C 静置20分钟后浇铸到 200°C 铸铁模具；再将铸件放入通有干燥高纯氮气气氛的电炉中，在 420°C 保温20小时，然后随炉以每分钟 10°C 的加热速率升温至 510°C 并保温3小时，然后淬入水中；然后将固溶处理后的铸件放入 225°C 的时效处理炉中并保温72小时，然后取出空冷，获得优异的多元高强耐热耐蚀镁合金。

[0095] 将实施例25制得的镁合金进行测试，测试项目包括室温拉伸试验、高温(175°C)拉伸试验和腐蚀全浸试验，其耐蚀性能为 2.679 (mm/a)，制得的合金具有优异的耐热耐蚀性能。

[0096] 实施例26

[0097] 按照质量分数为 $7.3\% \text{Al}$ 、 $3.0\% \text{Sn}$ 、 $0.8\% \text{Zn}$ 、 $1.2\% \text{RE}$ ($0.8\% \text{Nd}$ 和 $0.4\% \text{Sm}$)和 0.2% 的Mn，剩余为Mg和不可避免的总量 $\leq 0.2\%$ 的杂质进行配料，配料放入 120°C 的烘箱中烘烤50分钟，然后将纯镁锭放入电阻坩埚炉中，在 $\text{SF}_6:\text{CO}_2$ 体积比为 $1:100$ 的保护下加热至完全熔化后升温至 680°C ，加入纯铝、纯锌、纯锡，溶解后充分搅拌合金液，在 710°C 下加入Mg-

Nd、Mg-Sm和Mg-Mn中间合金,合金完全熔化后充分搅拌合金液,降温至690℃进行氩气精炼3分钟,捞去表面浮渣,氩气流速为15毫升/分钟,再升至745℃静置20分钟后浇铸到200℃铸铁模具;再将铸件放入通有干燥高纯氮气气氛的电炉中,在420℃保温20小时,然后随炉以每分钟15℃的加热速率升温至520℃并保温2小时,然后淬入水中;然后将固溶处理后的铸件放入240℃的时效处理炉中并保温72小时,然后取出空冷,进获得优异的多元高强耐热耐蚀镁合金。

[0098] 实施例27

[0099] 按照质量分数为7.3%Al、3.0%Sn、0.8%Zn、1.2%RE (0.8%Nd和0.4%Sm) 和0.2%的Mn,剩余为Mg和不可避免的总量≤0.2%的杂质进行配料,配料放入120℃的烘箱中烘烤50分钟,然后将纯镁锭放入电阻坩埚炉中,在SF₆:CO₂体积比为1:100的保护下加热至完全熔化后升温至680℃,加入纯铝、纯锌、纯锡,溶解后充分搅拌合金液,在720℃下加入Mg-Nd、Mg-Sm和Mg-Mn中间合金,合金完全熔化后充分搅拌合金液,降温至700℃进行氩气精炼5分钟,捞去表面浮渣,氩气流速为20毫升/分钟,再升至745℃静置20分钟后浇铸到200℃铸铁模具;再将铸件放入通有干燥高纯氮气气氛的电炉中,在420℃保温20小时,然后随炉以每分钟15℃的加热速率升温至520℃并保温2小时,然后淬入水中;然后将固溶处理后的铸件放入180℃的时效处理炉中并保温84小时,然后取出空冷,进获得优异的多元高强耐热耐蚀镁合金。

[0100] 本发明的镁合金的制备方法,尤其是熔铸方法中的吹氩气精炼步骤,控制氩气流速、吹氩气时的熔体温度、吹氩气的时间以及吹氩气头在熔体中的搅拌速度等参数,合适的工艺参数有利于最大程度减少组织中渣的含量,目的是去除合金熔体中的渣,其决定了合金凝固时的铸态微观组织中渣的含量,进而有利于提高合金性能。合金制备方法中固溶处理和时效处理的温度、时间等参数的优选进一步保证了析出强化的效果。

[0101] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用。它完全可以被适用于各种适合本发明的领域。对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改。因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的图例。

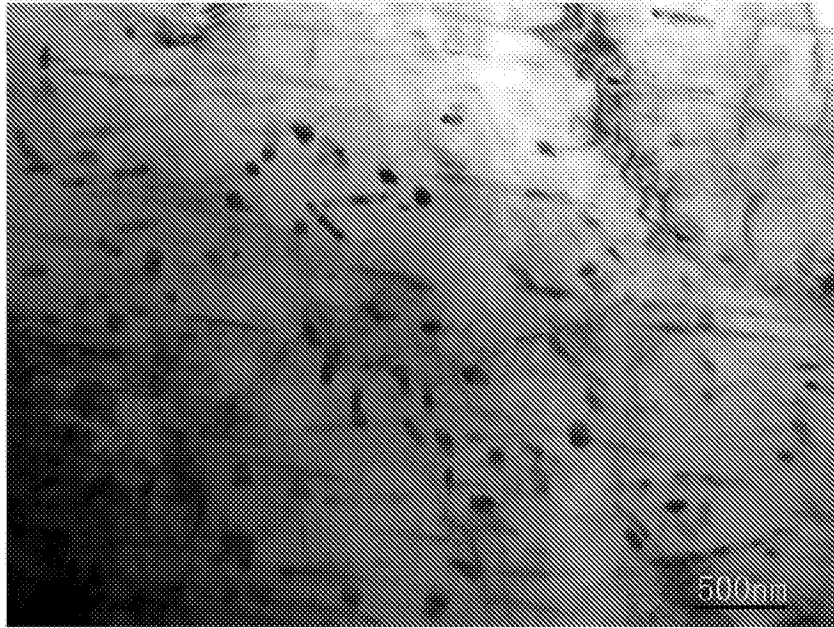


图1