

# 镁合金的保护气体介质熔炼

俄罗斯航空材料研究院

穆辛娜 И. Ю 沙勒琪辛 Н. А

至今在镁合金熔炼和铸造中采用的熔剂按其用途可分为三类：复盖熔剂、精炼熔剂和复盖—精炼（通用）熔剂。

现在工业中采用的熔剂一般在成分中都含有碱和碱土金属盐混合物。熔剂虽能防止金属氧化，也能落入铸件中成为熔剂夹杂。而且，在铸件表面上的氯化物熔剂夹杂会引起强烈的熔剂腐蚀和导致经机械加工的铸件成为废品。因而为了以先进工艺装备镁合金车间就需全部或部分取消熔剂的使用，建议应用保护气体介质。

在保护气体介质中熔炼和铸造镁合金需重新解决镁合金的保护、变质和精炼问题。

为了推行镁合金无熔剂熔炼工艺过程，采用各种保护气体混合物：

- (1)  $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ ;
- (2)  $\text{SF}_6 + \text{CO}_2 + \text{空气}$ ;
- (3)  $\text{SF}_6 + \text{空气}$ ;
- (4)  $\text{SF}_6 + \text{氩}$ ，其中  $\text{SF}_6 = 0.5\%$ 。

在以上气体混合物中可以防止熔融合金氧化。气体混合物主要使用  $\text{SF}_6$  防止熔融合金的氧化。

当六氟化硫与镁相互作用时形成下列成分的保护膜： $\text{MgS}$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ， $\text{MgF}_2$ 。这种保护膜阻止空气中氧的进入和防止金属燃烧。由于六氟化硫的比重比空气大四倍，所以在使用上述任何一种气体混合物时不需要密封熔炼炉，这样就有可能利用稍加改造的现有熔炼设备。

六氟化硫是一种无色的、不导电的惰性气体。

现在，保护气体介质熔炼工艺过程已成功地用于不同系镁合金的熔炼和铸造，例如 MJ15，MJ15n4 和镁锆合金。

根据异型铸造的规模，采用几种无熔剂制备镁合金过程：

(1) 在固定或移动式坩埚内熔炼，熔化和制备合金均在一个坩埚内进行。

(2) 综合过程，在感应炉内熔化和在分配炉内补充处理熔融金属。在感应炉内熔炼的综合过程中，可以采用 BI12 等熔剂防止 MJ15 合金和 MJ15n4 高纯度合金的氧化。随后的补充处理（用惰性气体精炼）可利用任何一种保护气体混合物在分配炉内进行，这时将保护气体混合物通至熔融金属表面上。混合物中起保护作用的是六氟化硫（ $\text{SF}_6$ ）。通入保护气体可以是固定的，也可以间隔一段时间。

对保护气体介质熔炼过程的工艺要求如下：

在全部工艺循环过程中在  $400 \sim 820^\circ\text{C}$  温度范围内可靠地防止固体炉料和液体合金氧化和烧损，方法是在

炉内保持可控气体气氛，由于气氛与合金相互作用在其表面上瞬时形成化合物（保护膜），阻止了镁的蒸发和氧、氮和其它气体到达合金。

保护气体介质对设备材料没有破坏作用或作用极弱。

炉子装料及其设备的使用是方便的。能自由到达熔化的炉料和熔融金属，在全部工艺循环中能方便地进行工艺操作—精炼，变质和搅拌。在保持最小的熔池镜面时熔槽有较大的深度。

在最少改造情况下尽可能地利用车间现有设备。在使用新的熔炼设备时简单而方便，不需要真空和气压设备。可以由熔炼炉或分配炉通过管道或浇包直接进行铸型的机械化浇注。

工艺过程的生产率高，不低于熔剂下熔炼的生产率。

该工艺应保证：

— 由于烧损、过滤网损失和浇道损失而引起的金属损失小；

— 熔融金属质量高，符合规定化学成分，金属杂质沾污小，非金属夹杂小，氢含量小，无熔剂夹杂，铸件晶粒细小，力学性能高；

最后，合金的制备过程应不比现有过程昂贵。

当异型铸造生产的规模不大时，熔融金属的熔化和补充处理均在一个坩埚内进行，这时可使用不同加热方式：气体加热，电加热等。

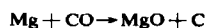
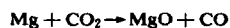
熔炼可采用带罩钢坩埚，不需要密封。在熔炼过程中为了将保护气体混合物通入坩埚，同时也为了通入气体进行熔融金属的精炼和变质，安装带减压器和转子流量计的气瓶。

当正确通入气体时，在坩埚内的熔炼平静地进行，不产生燃烧源。

Mg—Al—Zn—Mn 系合金（MJ15，MJ15n4）必须仔细地精炼和变质。

在无熔剂熔炼时为了细化晶粒采用含碳气体或金属中间合金。采用菱镁矿（ $\text{MgCO}_3$ ）作为变质剂导致形成大量氧化物。形成氧化物的方式如下：

菱镁矿加热时的分解反应



这就使合金被氧化物污染。

无熔剂浇注的试样和铸件的力学性能试验结果符合技术条件要求。无熔剂熔炼获得的铸件具有高的致密性，含氢量低。熔剂下熔炼时的气体含量为  $25 \sim 30 \text{ cm}^3/$

100g, 而无熔剂熔炼时为 12~13cm<sup>3</sup>/100g。

符合标准要求的 MJ15n4 合金的杂质含量应该是: Fe ≤0.007%, Si≤0.08%, Cu≤0.05%, Ni≤0.001%。MJ15n4 合金的制备要求具备一定的生产文明。上述杂质中对耐腐蚀性特别不利的是铁和镍, 因此, 对铁和镍杂质更要严格加以控制。

为了减少熔炼用坩埚材料中铁杂质溶入合金中, 在坩埚内壁和熔炼工具的表面上涂一层专门的熔炼涂料。而且, 在使用熔剂的批量熔炼工艺中合金的铁含量会增加。在操作时, 特别是在违反工艺过程时也会有铁杂质落入合金中。

在使用小容量坩埚熔炼时, 铁含量增加的程度也很大, 因为坩埚壁接触表面与单位容积之比加大。

在保护气体介质中进行无熔剂熔炼法制备的 MJ15n4 合金, 可使合金中的氯离子量降低数倍, 而这时铁杂质质量或者降低, 或者保持在原炉料水平, 从而简化了合金的制备过程。

添加铈、铈、铈的镁铝合金的制备也可采用保护气体气氛。

当通入相应气体时, 以出现沸腾气泡和由熔融金属表面逃逸的形式进行氢和氧化镁的吸收 (H<sub>2</sub>-MgO 络合物)。

在采用六氟化硫代替熔剂时, 铈、铈和其它稀土金属的损失大大降低。在熔剂熔炼时铈的损失为 35~50%, 铈为 10~15%。

表 1 列出了保护气体介质熔炼的技术经济指标及其与熔剂熔炼的比较。

镁合金的保护气体气氛熔炼和浇铸工艺是一种节约

资源的工艺。它可以减少金属烧损、稀土金属损失、电能消耗和熔炼时间, 因此为一吨合格铸件可获得一定的经济效益。

表 1 保护气体介质熔炼的技术经济指标

序号	1 吨合格铸件指标	熔剂熔炼	保护气体熔炼	效果
1	液体合金消耗, t	5.0	4.5	降低 10%
2	坩埚剩余量, %	15~20	5~10	降低 1/2~1/3
3	熔炼合金烧损, %	2.5~3.5	2.0~3.0	降低 10~20%
4	熔炼天然气消耗, m <sup>3</sup>	10000	8000	降低 20%
5	熔炼电消耗, kW/h	5000	4000	降低 20%
6	辅助材料消耗, kg			
	六氟化硫	—	1.8~2.7	
	二氧化碳	—	0.9~1.3	
	菱镁矿	5	—	
	熔 剂	150~250	—	

熔炼时不再使用熔剂(仅使用洗涤熔剂)可以消除熔剂腐蚀和提高合金的耐腐蚀性。

本工艺可获得具有高力学性能的任何镁合金铸件。  
(郝应其译 赵致远校)

\*\*\*\*\*

(上接 42 页)  
(续表 1)

GBn175			ГОСТ5632			AMS2269		
元素	含量范围	允许偏差正或负	元素	含量范围	允许偏差正或负	元素	含量范围	允许偏差正或负
Nb	≤5.0	0.02	Nb	≤5.0	0.02	Nb	≤1.50	0.05
	>5.0	0.10		≤5.0	0.10		>1.50~3.00	0.10
				>5.0	0.10		>3.00~5.00	0.15
							>5.00~7.00	0.20
W	≤5.0	0.05	W	≤5.0	0.05		>7.00~10.00	0.25
	>5.0	0.10		≤5.0	0.10	W	>1.00~3.00	0.10
				>5.0	0.10		>3.00~5.00	0.15
							>5.00~10.00	0.20
Mo	≤5.0	0.02	Mo	≤5.0	0.02		>10.00~20.00	0.25
	>5.0	0.10		≤5.0	0.10	Mo	>1.00~3.00	0.05
				>5.0	0.10		>3.00~5.00	0.10
							>5.00~20.00	0.15
							>20.00~30.00	0.25