

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.07.020

# 镁合金熔体净化技术研究进展

喻兵<sup>1</sup>, 贾征<sup>1,2</sup>, 李又佳<sup>1</sup>, 付丽<sup>1,2</sup>, 王彤<sup>2</sup>, 乐启焱<sup>2</sup>, 崔建忠<sup>2</sup>

(1. 沈阳大学机械工程学院焊接工程系, 辽宁沈阳 110044; 2. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:** 镁合金在熔炼过程中极易氧化燃烧而产生大量夹杂物、大量吸氢而导致疏松及气孔产生, 这都严重影响铸锭力学性能及耐腐蚀性能, 因此镁合金熔体的净化是必须解决的问题之一。总结了熔体净化的方法, 对比了每种方法的优缺点。最后, 对镁合金熔体净化的未来方向进行了展望。

**关键词:** 镁合金熔体; 夹杂物; 氢; 净化

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2021)07-0635-10

## Research Progress of Purification Technology in Magnesium Alloy Melt

YU Bing<sup>1</sup>, JIA Zheng<sup>1,2</sup>, LI Youjia<sup>1</sup>, FU Li<sup>1,2</sup>, WANG Tong<sup>2</sup>, LE Qichi<sup>2</sup>, CUI Jianzhong<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** In the melting process, magnesium alloy is easy to oxidize and burn, resulting in large amount of inclusions, large amount of hydrogen absorption, which results in porosity and pores, which seriously affect the mechanical properties and corrosion resistance of ingot. Therefore, the purification of magnesium alloy melt is one of the problems that must be solved. The methods of melt purification were reviewed and the advantages and disadvantages of each method were compared. Finally, the future direction of magnesium alloy melt purification is prospected.

**Key words:** magnesium alloy melt; inclusions; hydrogen; purification

21 世纪以来, 随着铝、铜等金属矿产资源的日益枯竭, 镁以其资源丰富而日益受到重视, 目前镁合金材料的研究已成为世界热点之一。在常用的结构金属材料中, 镁的密度最小, 仅为  $1.74 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , 分别比铝和钢铁小 1/3 和 3/4, 同时镁合金具有很高的比强度、比刚度、良好的传热导电性、优异的阻尼性能、良好的电磁屏蔽性能、易成形加工和易回收等特点而得到了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。

一般来说, 镁合金制品都要经历熔炼过程, 该过程控制的好坏直接影响后续制品的质量。镁合金在熔炼中极易与大气中的水蒸气产生化学反应, 生成大量氢溶解在熔体中, 随着冷却过程的进行氢原子

不断析出, 这些氢原子一部分结合成氢气浮出液面而消失, 一部分固溶在镁合金基体中, 一部分形成氢化物, 还有一部分形成疏松和气孔保留在铸锭中形成缺陷。同时, 镁合金也与空气中的氧、氮及水气等发生剧烈的化学反应, 产生大量夹杂物, 气孔和夹杂物的存在严重影响了镁合金的性能与品质, 在很大程度上限制了镁合金产品在工程中的实际应用。因此, 熔体净化是高质量镁合金铸锭必须要解决的关键问题之一。到目前为止, 镁合金熔体净化可分为物理净化、化学净化及复合净化 3 种方法。

其中物理方法主要包括过滤净化法、吹气净化法、真空净化法、沉降净化法、电解法除气、电磁净化法及超声净化法; 化学方法主要指使用稀土或添加合金元素净化和使用熔剂来净化, 从而提升其纯净度; 复合净化法是指两种或两种以上的方法结合起来进行净化的方法, 使用复合净化的方法能够有效克服单一净化方法所存在的不足, 从而达到更好的净化效果<sup>[5-7]</sup>。镁合金熔体的净化问题主要包括去除夹杂物和除氢两部分。目前, 净化主要集中在去除夹杂物部分, 而对除氢研究的比较少。因此, 本文作者阐述了镁合金熔体净化(除夹杂物和除氢)研究的现状, 对比了每种方法的优缺点, 最后指出了未来镁合

收稿日期: 2021-05-05

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51901037); 中国博士后科学基金(2019M661122); 辽宁省博士启动基金项目(2019-BS-083; 2019-BS-168); 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0561, 2019-ZD-0544)

**作者简介:** 喻兵(1998—), 贵州毕节人, 硕士生, 研究方向: 镁合金成形工艺。

**通讯作者:** 贾征(1982—), 辽宁沈阳人, 副教授, 博士后, 研究方向: 铝、镁、铜合金成形技术研究。

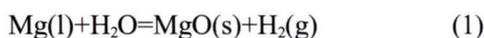
Email: jz140@163.com

金熔体净化的发展趋势。

## 1 镁合金中夹杂物及氢的来源

镁合金中的夹杂物主要来源于几个方面:首先,镁合金熔体很容易与氧气发生反应生成 MgO,研究表明<sup>[8]</sup>,MgO 夹杂物占镁合金熔体中总夹杂物的 80%左右;其次,镁合金熔体极易与空气中水蒸气发生反应形成 MgO 和 H<sub>2</sub>;另外,熔体还与空气中的 N<sub>2</sub> 发生反应,形成 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,但是该反应进行的非常缓慢;镁合金熔剂产生的夹杂物,由于镁合金熔剂主要包括 MgCl<sub>2</sub>、KCl、NaCl 3 种盐,而 BaCl<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> 等盐类属于选择性加入。其中 MgCl<sub>2</sub> 的熔点是 718 °C,因此加入熔体中后多以为液态形式出现,并且液态 MgCl<sub>2</sub> 密度与镁合金熔体密度非常接近,所以 MgCl<sub>2</sub> 极易残留在镁合金熔体中,形成熔剂夹杂。

镁合金中夹杂物可将其分为非金属夹杂物和金属夹杂物。其中,非金属夹杂物包括镁的氮和氧化物,如 MgO 和 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>;氯化物包括 MgCl<sub>2</sub>、NaCl、CaCl<sub>2</sub> 和 KCl 等;镁的硫化物及氟化物,如 MgS、MgF<sub>2</sub> 等;硅化物及硅的氧化物,如 Mg<sub>2</sub>Si、SiO<sub>2</sub> 等;金属夹杂物包括 α-Fe 粒子、锰-铁金属化合物,如 MnAl<sub>6</sub>、Fe<sub>2</sub>(Si, B)、Fe<sub>3</sub>(Al, Si)、(Fe, Mn)<sub>3</sub>Si、(Fe, Mn)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 等,还有 Ni、Cu、Zn 及 RE 等与镁的金属化合物等。可见,镁合金中夹杂物种类多并且复杂,不同的合金夹杂物差别也较大,夹杂物尺寸也各不相同,这给研究带来了一定难度。因此,要根据具体的合金种类和具体实验条件来进行分析。另外,关于镁合金熔体中氢的产生,有如下的反应:



上述反应生成的原子态氢直接溶解于熔体,所以镁合金熔体中氢主要以溶解型氢原子存在,并且氢还和镁形成 MgH<sub>2</sub> 化合物;氢在镁液中的溶解度很大(730 °C 时氢的溶解度大约是 30 mL/100 g,为铝合金的几十倍<sup>[8]</sup>)。有文献[9,10]表明,镁合金熔体中的氢不仅在后续凝固过程中容易形成气孔、疏松等缺陷,而且形成的 MgH<sub>2</sub> 对铸件的耐蚀性影响很大。但是,这方面关注的很少。

## 2 镁合金的物理方法净化

### 2.1 过滤净化法

金属过滤技术是 20 世纪 70 年代开发出来的,至今已经 50 多年的历史,其净化机理主要是过滤作用、沉淀作用及吸附作用<sup>[11]</sup>。所谓过滤作用是指利用过滤网的每个洞口来遮挡夹杂物达到净化的效果;沉淀作用是指金属熔体通过过滤网时比较细小

的夹杂物颗粒沉淀于过滤网的角落处而达到净化的效果;吸附作用指的是泡沫陶瓷过滤网内壁对固态微细夹杂或液态夹杂可起到吸附作用而去除。综上,这些机制的综合作用可使泡沫陶瓷过滤达到极好的效果,不但可以滤掉合金熔体中小到 10~20 μm 的微细夹杂物颗粒,而且能滤掉用一般过滤介质难以滤除的液态熔剂夹杂。但是,金属液体通过泡沫陶瓷过滤片时,泡沫陶瓷纤细的枝干受到高温合金液的包围与冲刷。因此,对泡沫陶瓷过滤器的性能有一定的要求<sup>[12]</sup>:①足够的力学强度;较高的耐热冲击性能与高温强度;②合适的孔径及厚度:过滤片孔径过小有可能造成堵塞而使浇注失败,孔径过大则去除夹杂效果不明显。常规重力铸造镁合金用泡沫陶瓷过滤片孔隙一般在 10×10<sup>-4</sup>%~20×10<sup>-4</sup>%;过滤片应有一定的厚度以保证足够的强度并且能耐较大量高温金属液流冲击,一般中小型铸件可选 12~15 mm、大型铸件可用 20~25 mm 厚的泡沫陶瓷过滤片;③高温下不与合金液或熔渣反应,这对镁合金的过滤净化尤其重要,常用的泡沫陶瓷过滤器的材质为 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 及 MgO 等。

上海交通大学吴国华等<sup>[13-14]</sup>研究发现,采用 MgO 泡沫陶瓷过滤器对 AZ91 废料熔体净化后,合金的抗拉强度和伸长率都有明显提高;王玮[15]研究了泡沫陶瓷过滤净化对于 Mg-Gd-Y 系稀土镁合金的影响。研究表明过滤净化后合金的力学性能会随过滤器材质的不同而有所改变:20ppiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过滤器过滤后,合金铸态下抗拉和伸长率分别为 201.93 MPa 和 1.62%,而经 10×10<sup>-4</sup>%MgO 泡沫陶瓷过滤器过滤净化后,合金铸态下抗拉强度和延伸率分别为 216.53 MPa 和 1.84%;乐启焱等<sup>[16]</sup>研究发现采用在底流式镁合金熔炼炉中施加不锈钢丝网过滤的方法在半连续铸造工艺中实现镁合金熔体净化,以达到提高镁合金锭坯质量的目的。研究表明该方法可以实现良好的净化效果,不仅过滤了绝大多数粗大夹杂物,而且对减少显微缩孔十分有效。采用低温铸造工艺不仅减少了熔体氧化趋势,同时有利于增强过滤效果。采用此法过滤镁合金熔体在铸造开始和结束阶段效果较差。

黄伯杰等<sup>[17]</sup>研究使用 13~15×10<sup>-4</sup>%MgO 泡沫陶瓷过滤净化后,由于去除了表面熔剂及大量夹杂,使得浇注的飞机发动件外壳铸件合格率由零提高到 70%;王薇薇<sup>[18]</sup>等采用 MgO 泡沫陶瓷过滤 AZ81 合金后,净化后合金的力学性能得到了不同程度的提高,其中伸长率提高了 82%;文献[12]研究了不同孔径及不同厚度泡沫陶瓷过滤净化对 AZ91 镁合金力

学性能的影响。结果表明,随着过滤片厚度的增加,铸锭的抗拉强度提高至 189.3 MPa。

泡沫陶瓷过滤净化法具有操作方便、成本较低及过滤效果好等优点,是镁合金铸件生产中应用较多的一种过滤净化方法,且使用该方法除渣效果较好,缺点在于过滤片及过滤网需要定期更换,当陶瓷过滤片中含有 SiC 时,镁合金熔体会与其发生反应生成杂质  $Mg_2Si$ ,恶化镁合金组织,降低镁合金的力学性能,且对于除气的作用也不是很明显;但是,由于渣-气共生道理,夹杂物少了则气泡形核场所随之减少,所以也在一定程度上也降低了熔体中含氢量。

## 2.2 吹气净化法

此种方法按气体导入方法可分为:单管吹气法、多孔喷头吹气法、固定喷吹法和旋转喷吹法等<sup>[18-19]</sup>,按吹气类型可分惰性气体吸附除气( $Ar$ 、 $N_2$ 等)和活性气体除气( $Cl_2$ )。该方法工艺原理是:通入气体后在镁液内产生大量外来的气泡;由于气泡中氢分压为 0,镁液中的氢将扩散进入气泡,这个过程持续直到气泡中氢分压与镁液中氢浓度符合关系时才达到平衡;气泡浮出液面后,气泡中的氢即逸入大气。气泡表面所吸附的夹杂物也随着上浮而排除,同时也去除了吸附在夹杂物表面上原有的小气泡。其示意图如图 1。

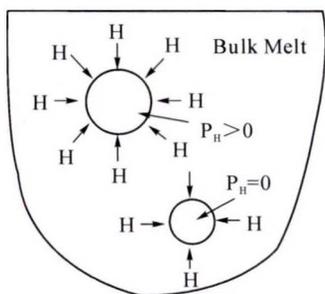


图 1 熔体中的氢向惰性气体扩散示意图<sup>[19]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen diffusing towards inert gas in melt

该法除气效果一方面取决于气体的性质及纯度,另一方面取决于气泡分散的均匀程度、气泡的大小、气泡滞留时间等。气泡越小、分散越均匀、上浮速度越慢,则除气率越高<sup>[20]</sup>。到目前为止,旋转喷吹法是吹气法中除气效果最好的方法<sup>[21]</sup>。其原理是通过喷头向合金熔体内部喷吹惰性气体(如  $Ar$  气),在喷头出口处形成气泡,这些气泡会被转杆带动下高速旋转的喷头切割成无数的小气泡,并随着熔体运动均匀地分散其中,由于分压差的存在,熔体内部存在的氢会扩散进入气泡,并随着气泡上浮出液面,上浮过程中气泡还会吸附熔体中的一些细

小夹杂,达到除氢及除渣双重效果<sup>[22-23]</sup>。在镁合金的非熔剂净化工艺中,旋转喷吹净化法因其去气效率高,兼有一定的除杂功能而备受关注。

哈尔滨工业大学胡中潮等<sup>[24-25]</sup>研究了旋转喷吹技术在 AZ91 镁合金熔体除气净化处理上的应用,经过 30 min 旋转喷吹除气处理后镁合金中的含气量显著减低,合金的力学性能明显提高;东北大学贾征等<sup>[7]</sup>研究了浮游气体( $Ar$ )除气在 AZ91 镁合金中的应用,结果表明,730 °C 熔体通氩流量 0.5 L/min,处理时间 10 min,含氢量可降低到 7.3  $cm^3/100 g$ ,铸锭抗拉强度和屈服强度比未除气时分别提高 24.2% 和 5.8%;华中科技大学的许四祥<sup>[26]</sup>也对带搅拌  $Ar$  除气工艺进行了优化,得到最佳除气工艺参数为:通  $Ar$  流量 1~1.5 L/min,通  $Ar$  时间 20~25 min,镁液温度 725~750 °C,该规范下的除气率为 50.2%;陈广告<sup>[27]</sup>也根据正交水平分析方法,得出提高镁合金熔体质量及综合力学性能的最佳工艺为:吹气量为 10 L/min、氩气吹 30 min、240 r/min、泡沫陶瓷过滤、加入 0.5% 的  $MgCO_3$  变质的精炼处理结合 350 °C 固溶 14 h、180 °C 时效 24 h 热处理,合金抗拉强度达到 235 MPa,比铸态提高了近 30%;梅俊<sup>[28]</sup>以  $Mg-10Gd-3Y-0.5Zr$  合金为研究对象,优化旋转喷吹气体熔体处理的工艺参数,开发出了 JDMJ 熔剂复合旋转喷吹的熔体复合处理工艺,当 JDMJ 添加量为 1% 时,熔体净化效果甚至优于传统的 2% JDMJ 熔剂净化。

对于旋转喷吹镁合金除气所用气体,一般都是  $Ar$  气而不用  $N_2$ ,这是由于  $N_2$  容易产生  $Mg_3N_2$  夹杂物;而对于活性气体,一般在 740~760 °C 通入氯气,除气效果较好。如果温度低于 740 °C,反应所生成的固态  $MgCl_2$  悬浮于镁液表面,使表面不能形成密覆盖层,镁液容易燃烧;若温度高于 760 °C,则氯气与镁之间的反应加剧,生成大量的  $MgCl_2$  夹杂,通常通入氯气的量控制在使镁液中的氯含量低于 3%,流量以 2.5~3.0 L/min 为宜。文献[29]采用  $C_2Cl_6$  对镁熔体除气,显著减少铸锭横截面气孔面积分数,效果非常好;东北大学贾征<sup>[7]</sup>对  $C_2Cl_6$  添加量对 AZ91 合金含氢量和除气率的影响进行研究,其结果表明随着  $C_2Cl_6$  添加量增加,铸锭的含氢量降低,当  $C_2Cl_6$  添加量达到 3% 时,含氢量可从未处理时的 19.4  $cm^3/100 g$  降至 11.3  $cm^3/100 g$ ,除气率可达 41.8%。

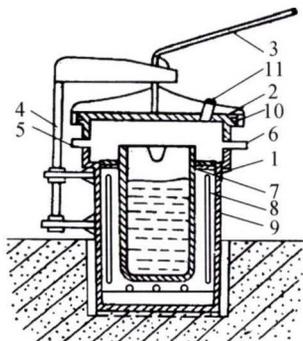
日本的渡边哲男<sup>[30]</sup>认为通  $Cl_2$  法是除去镁液中的氢最有效的一种除气方法,能将镁中的含氢量降低到 2  $cm^3/100 g$ 。虽然氯气除气效果良好,但氯气是

剧毒气体,对人体健康有害,而且对厂房、设备、铁管等具有强烈的腐蚀作用,所以未得到工业的广泛应用。

综上,除气方法中,旋转喷吹除气法对镁合金是一种良好的除气方法,绿色环保经济是其代表性特点,兼有除杂的功能,是一种不可多得的镁合金熔体净化方法;但对于一些要求高的军工镁合金来说,要想达到熔体深度除氢此法不容易满足要求,还需进一步完善。

### 2.3 真空净化法

真空处理法是一种非吸附除气法,即是物理净化法<sup>[31-33]</sup>。在真空中镁液的吸气倾向趋于零,而从镁液中析出氢的倾向很强烈,导致已溶于镁液中的氢不断析出,在氢气泡上浮的过程中也带走了非金属夹杂物,从而使镁液净化,设备示意图如图2所示。



1- 真空罐;2- 盖子;3- 手柄;4- 转动轴;5- 紧气管;6- 抽气管;7- 坩埚  
8- 电加热器;9- 石棉垫板;10- 真空橡皮

图2 镁液真空处理装置示意图<sup>[9]</sup>  
Fig.2 Schematic vacuum treatment equipment of magnesium melt

渡边哲男等也<sup>[30]</sup>考察了真空除气法的效果,其研究表明,在10~100Torr时能使镁液含氢量从20 cm<sup>3</sup>/100 g降低到5~9 cm<sup>3</sup>/100 g。此法具有以下优点:①微孔率显著下降,一般可以降低二级左右,力学性能普遍提高10%左右;②可以在变质后进行净化,不会破坏变质作用,避免变质过程中的二次吸氢、氧化;③不会污染金属液。虽具有以上优点,但并没有在生产中获得广泛的应用,因为熔体在净化过程中温度会下降,不容易满足浇注温度的要求;当熔体深度过大时,除气效果会显著降低。另外,要求有一套真空设备,熔炼、浇注、维修的要求较高<sup>[34-36]</sup>。

该方法虽然优点很多,但是没有在生产中获得大规模的应用,因为熔体在净化过程中温度会下降,不容易满足浇注温度的要求;当熔体深度过大时,除气效果会显著降低;对于饱和蒸气压较高的镁元素,真空熔炼时极易蒸发损失,从而造成金属

损失及合金成分的波动;另外,要求有一套真空设备,熔炼、浇注、维修的要求较高。

### 2.4 沉降净化法

沉降净化的原理是利用金属熔体与夹杂物之间密度的不同,在自然静置沉降过程中达到夹杂物与金属液分离的目的<sup>[37-38]</sup>。

张军等<sup>[39]</sup>研究了镁合金再生过程中熔体内夹杂物含量、尺寸与静置时间的关系、主要合金成分和杂质元素含量的变化规律。他应用Stokes公式模拟了夹杂物沉降距离与静置时间的关系,分析了影响夹杂物沉降速度的因素。结果表明:在镁合金废料完全熔解后静置5~10 min,可以将熔体内夹杂物的含量降至0.5%以下,夹杂颗粒尺寸小于0.3 mm,234熔剂的精炼效果好于RJ-1熔剂,经234熔剂精炼后静置8 min,镁合金熔体中的夹杂物含量降至0.02%以下,夹杂颗粒尺寸小于10 μm。夹杂物沉降速度与夹杂半径的平方、夹杂密度成正比,与镁合金液粘性系数及镁合金液密度和夹杂密度的比值成反比。

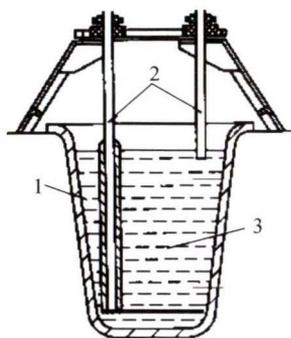
但是此法只能去除熔体中的较大夹杂物,没有除氢效果<sup>[40]</sup>,相反会造成氢含量升高,且需要时间很长,效率很低,熔体静置时间过长也容易导致熔体氧化而产生更多的夹杂物,因此在工业生产中不太实用,也很少以沉降法为主净化镁合金熔体。

### 2.5 电解法除气

在合金熔体中,由于在直流电流的作用下,在正极产生正离子,即[H]—e→H<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>向负极移动;而在负极上H<sup>+</sup>+e→H<sub>2</sub>,生成的氢分子逸出液面,从而达到除气的目的。实践表明,将石墨坩埚中容量为100 kg的ZL102合金熔体,通入直流电250~300 A,以及容量为150 kg的ZL105合金熔体,通入的电流密度为0.5~0.7 A/cm<sup>2</sup>,通电时间为20~40 min,则氢含量减少28%~30%(质量分数)。如果将电极改为海绵钛,能进一步提高除气率,并使得熔体内残留有钛,兼有细化的作用。实验装置如图3所示<sup>[9]</sup>,该方法也可以进一步应用到镁合金熔体中,但是用此方法在镁合金除气的报道尚未见报道。该方法的优点是绿色、环保且设备不复杂;但是缺点是需要消耗大量的电能,耗能较高,且除氢效率也不算太高。

### 2.6 电磁净化法

磁场净化的原理是利用金属与非金属的导电性差异分离液态金属中非金属杂质的技术。根据电磁场施加方式的不同,金属熔体电磁净化技术有行波磁场、旋转磁场、高频磁场、交变磁场、交流电场、直流电场等形式<sup>[41-42]</sup>。其中高频磁场是目前研究及应用



1-坩埚;2-电极;3-熔体

图3 电迁移熔体净化示意图<sup>[19]</sup>

Fig.3 Schematic of melt purification by electromigration

最为广泛的一种方法。其基本原理是金属液置于高频磁场中,在液态金属内将感生出频率与高频磁场一致的感生电流,感生电流与磁场相互作用而产生指向中心的电磁体积力(EMF)。由于液态金属中非金属夹杂物的电导率远远小于金属液,夹杂物中的感生电流接近于零,故不受电磁体积力的作用。相对于金属熔体,夹杂物受到一个与电磁体积力方向相反的力的作用,称之为电磁挤压力。最终,夹杂物在电磁挤压力的作用下运动到熔体边部,采用一定的措施即可排除。

李英虹等<sup>[43]</sup>对无磁场与静磁场作用下 AZ61 镁合金的凝固组织进行了研究。结果发现,静磁场作用下的镁合金凝固组织中夹杂物明显减少或呈球状分布,说明静磁场对 AZ61 镁合金熔体具有净化的作用;郭庆涛<sup>[44-46]</sup>等通过高频电磁净化实验,发现电磁挤压力对单个尺寸在 100、50、10  $\mu\text{m}$  的非金属夹杂物的去除效果明显;施加磁感应强度为 0.1 T 的电磁场 30 s,电磁排斥力对单个尺寸在 5  $\mu\text{m}$  左右的非金属夹杂物有明显的净化效果。此外,还建立了高频磁场电磁净化体积力模型,从理论上研究讨论了电磁净化的规律。

近些年来,电磁净化技术由于具有高效、清洁、可精确设计及可控性强等优点,符合可持续发展的要求,正在被越来越广泛的研究和应用。但电磁净化技术目前也存在一定问题,由于电磁场的集肤效应,电磁力只集中于熔体表层,对中心非金属固相颗粒的作用力较小,因此对大尺寸构件净化效果不理想;净化过程中的电磁搅拌作用导致固相颗粒运动路径发生改变,影响其净化效果;净化时间的控制对最终效果影响明显,必须精确控制时间才能达到预期的效果。对于不同合金来说,工艺窗口比较窄,综上所述,电磁净化技术仍处于一个不断发展和改进的阶段<sup>[47-48]</sup>。

## 2.7 超声净化法

超声净化作为一种环保高效的净化方法已得到的广泛的研究应用。20 世纪 90 年代初期, Eskin G. I.<sup>[49]</sup>研究了超声除气的空化效应机理,分析了超声空化效应降低熔体含气量的原因。试验中,在超声处理铝熔体后发现超声波除气率与超声波声强之间存在 3 个区域:一是预空化区域,几乎不具备除气效果;二是空化发展区域,除气率显著上升并趋于稳定;三是空化激烈区域,随着超声声强的增加,除气率呈线性上升,是一种最佳的除气状态。如图 4 所示<sup>[49]</sup>,其中 1 是商用 A7 级铝锭,2 是工业 Al-6%Mg 合金。I 是未出现空化效应阶段,II 是空化效应临界阶段,III 是空化效应作用阶段。

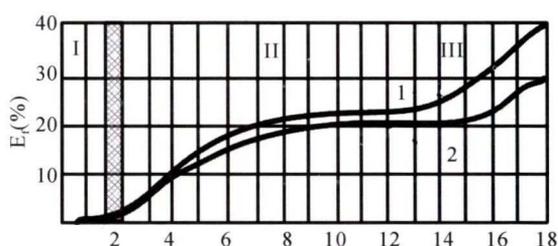


图4 超声强度对除气率的影响

Fig.4 The effect of ultrasonic intensity on degassing rate

目前关于超声除气的研究主要针对铝合金<sup>[50-55]</sup>,但针对镁合金的研究报道较少。东北大学贾征等<sup>[7-8,56]</sup>对镁合金的超声除气工艺进行了系统的研究。结果表明,超声处理镁合金比  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  处理具有更好的除气效果,有明显的组织细化效果,且共振状态下的超声除气效果明显好于非共振状态。对 Mg-3.03Ca、Mg-6.04Zn-1.17Ca 和 AZ91 等合金,超声处理的最高除气率可分别达 53.8%、67.5%和 50.5%,抗拉强度和屈服强度比未除气时分别提高 27.6%和 6.4%。超声空化效应对产生大量的空化泡起着关键作用,空化气泡的“表面效应”和“壳层效应”在超声除气过程中起着决定作用;江南大学的李军文<sup>[57]</sup>也研究了超声处理对工业纯镁的影响,结果发现适当时间的超声处理可对纯镁有一定的细化和除气作用;东北大学的邵志文<sup>[58]</sup>通过数值模拟研究了超声净化的效果,发现较低的超声频率、较高的声压幅值以及接近于共振尺寸的空化泡初始平衡半径有利于超声空化效应,为获得更好的空化效果,超声熔体细化处理时应采用的超声频率范围为 20~22 kHz,声压幅值范围为 0.5~2.0 MPa,空化核尺寸范围为 0.3~12.0  $\mu\text{m}$ ;东北大学贾征<sup>[59]</sup>和李浩宇<sup>[60]</sup>通过对 AZ80 及 AZ31 镁合金超声净化实验发现,合适的功率配合适当的处理时间和静置时间可有效净化镁合金熔体,并通过与邵志文的模拟相结合得

知,形成超声驻波场是镁合金熔体超声凝聚净化的前提;对AZ80和AZ31镁合金熔体较好的超声凝聚净化条件分别为80 W×60 s和35 W×30 s。可以看出,超声处理镁合金熔体具有良好的去除夹杂物及良好的除气效果,但由于其衰减性,使该法很难处理大量熔体,限制其在工业上的应用。

### 3 镁合金的化学方法净化

#### 3.1 稀土或添加元素净化

稀土元素由于具有独特的核外电子排布,添加到镁合金中发挥着诸多独特的作用,可以增加合金的流动性,降低微孔率,提高气密性,显著改善热裂和疏松现象,细化合金组织、形成新的强化相,促进合金表面氧化膜由疏松变为致密,降低合金在液态和固态下的氧化倾向,从而显著提升传统镁合金的强度和耐热温度,改善镁合金的高温力学性能<sup>[61-63]</sup>。主要原因是稀土元素由于具有:①对碳、氮、氧、硫的其它夹杂元素的高度亲和力;②大的原子尺寸,有利于晶粒细化;③蒸气压低;④有形成合金的能力等特点,稀土元素与镁在富镁端形成金属间化合物(共晶或包晶),与此同时,还可以降低碳、氮、氧、硫等有害杂质的影响,减少气孔、降低气孔率,对镁合金具有很好的熔体净化作用,提高铸态合金的质量<sup>[64]</sup>。

因此,使用稀土与氢具有较大的亲和力,在镁熔体中可形成稳定的化合物,从而降低熔体中原子和分子态的氢,起到固氢作用,显著减少针孔。镁合金熔体中加入RE可形成RE<sub>m</sub>H<sub>n</sub>化合物,可有效地去除熔体中的氢;但与主要成分为MgCl<sub>2</sub>的熔剂发生交互作用则降低了溶液中的稀土含量<sup>[65]</sup>;在纯镁以及AZ91镁合金中加入Sr,会形成SrH<sub>2</sub>化合物,也能有效地去除熔体中的氢<sup>[66]</sup>。该法操作简单,不产生污染,精炼效果好,但稀土价格较高,推广起来较为困难;添加合金元素如Sr等虽然有一定净化效果,但是元素也比较昂贵,另外,在合金成分不能改变的情况下显然该方法不能适用。

#### 3.2 熔剂净化法

熔剂在镁合金熔炼过程中起着极其重要的作用,主要有以下两个方面<sup>[67]</sup>。第一:覆盖作用。熔融的熔剂借助表面张力作用,在镁熔体表面形成一层连续、完整的覆盖层,隔绝空气和水蒸汽,防止镁的氧化并抑制镁的燃烧;第二:精炼作用。熔融的熔剂对非金属夹杂物具有良好的润湿、吸附能力,并利用熔剂与金属熔体的密度差,把非金属夹杂物随同熔剂一起从熔体中排除。在镁合金的纯净化方法中,熔剂净化由于成本低、操作简便,净化效果好而得到广泛

应用。其原理是利用熔剂润湿夹杂物,使夹杂物团聚并与熔剂结合形成沉淀,沉降于熔体底部<sup>[68-70]</sup>,从而达到除渣的目的。但是,由于镁合金精炼剂中的主要组分MgCl<sub>2</sub>会与稀土发生反应:



从而导致昂贵稀土的大量损耗<sup>[71-73]</sup>,使熔剂净化在含稀土镁合金中的应用受到限制。一般熔剂都是由MgCl<sub>2</sub>、KCl、NaCl、CaCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>和MgO等组成的混合物。根据精炼不同成分的镁合金,调整其配比<sup>[74]</sup>。

目前,国内外关于镁合金精炼熔剂种类繁多<sup>[75-76]</sup>,如原苏联有BN-1(标准)、BN-2(加重)和BN-3(钡熔剂)等;美国有M-318、M-230、M-130和M-70等;日本使用DOW230熔剂;法国有E-0#和E-18#熔剂等;英国使用的熔剂主要牌号为B-1、B-2和B-3等。这些熔剂都是各国在工业生产中针对本国的粗镁而制定的,原苏联、美国、英国的熔剂主要是用于电解法制备的镁及镁合金的熔炼和精炼;日本和法国主要是针对硅热法制备的镁及镁合金。国内目前主要采用钙熔剂(RJ-2#熔剂)<sup>[77]</sup>。然而采用这种熔剂精炼镁时,精炼效果不强,且回收率低,如一般敞口固定外热式坩埚熔剂精炼的回收率为92%左右,而日本、加拿大熔剂精炼的回收率为95%左右。此外,该熔剂还有较大的毒性<sup>[78]</sup>。

徐日瑶等人<sup>[79-81]</sup>通过试验研究来寻求一种精炼性好、消耗量低、经济的熔剂作为电解镁和我国硅热法炼镁的精炼熔剂或作为电解镁和镁基合金精炼的熔剂,最后得出熔剂最佳组分为7.5% BaCl<sub>2</sub>、5% NaCl、2.5% CaF<sub>2</sub>、47.67% MgCl<sub>2</sub>、37.33% KCl。该熔剂精炼效果好,且不含吸水性极强的CaCl<sub>2</sub>,易于保存;甘启民等<sup>[82-83]</sup>研究发现对Mg-9Al-6Ti-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金进行熔剂净化研究,采用单因素优选法与正交试验法获得该合金最佳的熔剂净化方案。结果表明,最佳净化方案净化后Mg-9Al-6Ti-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金的力学性能得到改善,抗拉强度为248.7MPa、屈服强度为188.2 MPa、伸长率为7.5%。通过显微分析,发现经过净化后的合金夹杂物和气孔明显减少,晶粒与β(Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>)得到有效细化,合金微观组织结构的致密度、均匀度得到显著改善;翟春泉等<sup>[84]</sup>通过对几种镁合金熔剂的物理性能和使用性能的测定对比,表明:JDMF、JDMJ是一种性能优良的无公害镁合金覆盖剂和精炼剂。同时研制出两种新型镁合金除铁复合净化熔剂JDFe-1和JDFe-2,发明了镁合金双活性加硼除铁技术;高洪涛等<sup>[85]</sup>对含硼化B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的镁合金净化熔剂进行研究,发现硼化物

熔剂处理镁合金液后,铁含量有大幅度降低,夹杂也有明显减少。镁合金的抗腐蚀性能和力学性能得到提高。但是含  $B_2O_3$  熔剂具有较高的粘度使其净化效果相对较差,因此迫切需要开发针对含稀土镁合金的专用熔剂,同时解决除杂抑制稀土元素损耗的问题。

上海交通大学在保证精炼效果的前提下(即不减少  $MgCl_2$  含量),通过在精炼剂中添加稀土化合物,对稀土镁合金的熔剂净化做了系统的研究,取得了显著的成果:高洪涛<sup>[98]</sup>采用含  $CeCl_3$  的净化熔剂对含 Ce 的 AZ91 镁合金进行精炼,研究了  $CeCl_3$  对合金 Ce 损耗量的影响规律,并且利用熔盐离子模型结合热力学分析探讨了熔剂与镁液的作用机理。结果表明:在熔剂中添加 15% 含量的  $CeCl_3$ ,合金中的 Ce 损失仅为 4.5%,远远低于未加  $CeCl_3$  熔剂时 Ce 损耗的 27.7%。继续增加  $CeCl_3$  含量,Ce 的收得率会有一定提高,但过多的  $CeCl_3$  会在合金中引入熔剂夹杂,反而使力学性能恶化;郑韞<sup>[99]</sup>系统研究了 JDRJ 精炼剂中不同  $GdCl_3$  添加量对 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 镁合金性能的影响,结果表明在 JDRJ 熔剂中添加  $GdCl_3$  能明显抑制 Gd 元素的损耗;文献[91-93]进一步表明熔剂中添加适量的  $GdCl_3$  或  $YCl_3$ ,还能不同程度地提高 JDMJ 和 RJ<sub>6</sub> 熔剂的净化能力。

经过学者的不断改进和研制,熔剂净化法去除夹杂物效果比较好,但是熔剂净化法熔剂组部分含有毒物质、产生熔剂夹杂、有害气体、钠脆现象、金属损耗增加等问题<sup>[94]</sup>,至今没有较好的解决方案,而且文献表明<sup>[95]</sup>熔剂净化除氢效果一般,未来发明无公害、净化效果好,无金属损耗的熔剂是一种趋势。

## 4 镁合金的复合方法净化

复合净化是指同时使用两种或两种以上的净化方法达到既除气又去夹杂的目的,尽可能提高镁合金的内在质量。使用复合净化的方法能够有效克服单一净化方法所存在的不足,从而达到更好的净化效果。复合净化为当前研究热点,具有多种组合来达成不同的目的。比如刘轩及乐启炽等<sup>[96]</sup>采用了氩气/超声复合去除 AZ91 镁合金熔体中的氢,结果发现,复合比单一方法去除氢含量更有效;刘文才等<sup>[97]</sup>采用旋转喷吹氩气结合熔剂净化方法来分析和测试砂型铸造 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 镁合金处理后的显微组织和室温力学性能并讨论复合处理方法净化机理。结果表明,熔体经过复合净化处理后,夹杂物体积分数从 0.47% 降低到 0.28%,抗拉强度和伸长率从

245 MPa 和 0.7% 分别提高 312 MPa 和 4.5%;1% 熔剂复合旋转喷吹气体净化效果甚至更优于传统的 2% 熔剂净化效果,熔剂的使用量减少了 50%,显著提高了净化效率,并缓和了熔剂净化带来的环境污染问题;吴国华等<sup>[98]</sup>研究表明,AZ31 镁合金在 730 °C 经旋转喷吹氩气 30 min 并结合不同孔径  $MgO$  和  $Al_2O_3$  泡沫陶瓷过滤后,合金的拉伸力学性能明显提高;同时经孔径为 1.27 mm 的  $MgO$  泡沫陶瓷过滤网净化后,合金的  $\sigma_b$  和  $\delta$  分别从 144.6 MPa 和 5.21% 提高至 180.8 MPa 和 9.06%;卢晨<sup>[99]</sup>研究表明,采用熔剂、吹氩和过滤的复合净化处理工艺可以有效清除镁熔体中的夹杂物和气孔,使合金性能得到极大的提高;王杰等<sup>[100]</sup>利用真空净化和不锈钢过滤网对 Mg-Gd-Y-Zr 镁合金熔体进行了复合净化,结果表明,经上述净化处理后,合金组织中的夹杂物平均尺寸从 12.7  $\mu m$  减至 2.0  $\mu m$ ,同时合金的耐蚀性能也得到了大幅度的提高;王玮<sup>[15]</sup>成功开发出综合性能较好的专用于 GW103K 镁合金的 JDMJ+5%  $GdCl_3$  高效除杂熔剂;针对 GW103K 合金成功开发出稀土熔剂结合泡沫陶瓷过滤复合净化工艺,达到了熔剂高效除杂和泡沫陶瓷吸附去除液态熔剂夹杂的双重目的,处理后的金属铸锭力学性能及耐蚀性能得到大幅度提高。

## 5 展望

进入 21 世纪 20 年代,我国早已成为镁产品大国,但不是镁合金强国,原因之一是熔体净化理论与工艺仍有待于进一步研究。钢铁、铝合金及铜合金加工业中较为成熟的净化技术非常值得借鉴。为进一步提高镁合金的洁净度,提升镁合金产品品质,需加强以下方面的研究:

(1) 进一步深入研究镁合金净化的理论基础,这有助于开发更新的净化方法,并应建立镁合金熔体洁净度(包括气与渣)的评价标准。

(2) 对于镁合金熔体的净化来说,去除夹杂物和除氢同等重要,但是从文献看除氢问题重视不足;另外,对比镁合金熔体的净化来说,物理方法中:过滤净化除氢效果不明显,吹气净化对去除夹杂物效率不高且达到深度除氢不易;真空净化及电解法除气成本过高;沉降净化效率过低;电磁净化和超声净化不太适用于大规模生产;化学方法中:稀土添加元素方法显然不能满足所有合金;而熔剂净化方法虽然已经广泛使用,但是存在污染大、容易产生熔剂夹杂等问题。因此,复合净化法是一种未来的必然趋势,虽然开发出一些复合净化方法,但是推广到实际

应用还有一定距离并且复合方法也较少。因此,可以尝试开发超声/氩气复合、超声/熔剂复合、超声/真空复合、超声/电磁复合、电磁/熔剂复合、稀土/熔剂复合、真空/旋转喷吹除气及旋转喷吹除气/熔剂/超声复合等多种方法作为镁合金熔体除气的新方法为工业生产所使用。

### 参考文献:

- [1] 贾征,乐启焱,张志强,等. 超声场作用下 Mg-3Ca 合金除气及细化的工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(5): 914-919.
- [2] MORDIKE B I, EBERT T. Magnesium properties-applications-potential [J]. Materials Science & Engineering, 2001, A302: 37-45.
- [3] 闫蕴琪,张廷杰,邓炬,等. 耐热镁合金的研究现状与发展方向[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(6): 561-565.
- [4] 邱玮,余容众,周兵,等. 铸造镁合金晶粒细化研究进展[J]. 铸造技术, 2020, 41(11): 1077-1087.
- [5] 王哲, 曾凡毅. 功率超声及其复合场在金属熔体处理中的应用研究[J]. 铸造技术, 2017, 38(3): 510-512, 516.
- [6] 刘勇,陈乐平,周全. 物理场细化镁合金凝固组织研究新进展[J]. 铸造技术, 2014, 35(8): 1769-1772.
- [7] 贾征. 几种镁合金与铝合金熔体的除氢工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [8] 贾征,张志强,乐启焱,等. 铝合金和镁合金除氢方法及进展[J]. 铸造, 2011, 60(7): 635-640.
- [9] 胡中潮,张二林,曾松岩. AZ91 镁合金旋转喷吹除气理论分析及实验研究[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1622-1627.
- [10] 胥珊珊. 合金元素对镁腐蚀行为的作用及其性能的影响研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2012.
- [11] 刘汪涵博,戚文军,黄正华. 镁合金熔体净化技术的研究进展[J]. 铸造, 2015, 64(6): 521-527.
- [12] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [13] 郑韞. Mg-Gd-Y-Zr 合金净化熔剂研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [14] WU G H, XIE M, ZHAI C Q, et al. Purification technology of AZ91 magnesium alloy wastes [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(6): 1260-1264.
- [15] 王玮. Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 合金复合净化行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [16] 乐启焱,崔建忠,赵晓红. 镁合金熔体过滤净化工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(6): 333-334.
- [17] 黄伯杰,王耀臣,聂邦盛,等. 泡沫陶瓷过滤器在高标准镁合金铸件生产中的应用研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 1995, 2, 19-21.
- [18] 王薇薇,徐文文,曹达富. 用纯氧化镁泡沫陶瓷过滤器过滤铸造镁合金的研究, 铸造技术, 1991, 6, 15-18.
- [19] 马幼平,许云华. 金属凝固原理及技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [20] CLEGG A. Aluminum Degassing Practice. (Retroactive Coverage) [J]. Molten Aluminum Processing, 1986: 369-380.
- [21] 巴静静. AZ91 镁合金旋转喷吹净化工艺的模拟与实验研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [22] 米国发, 齐守平. 旋转喷吹除气法的影响因素分析及其水模拟实验研究[J]. 热加工工艺, 2009, 38(5): 25-29.
- [23] 张承甫,龚建森,黄杏蓉,等. 液态金属的净化与变质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.
- [24] HU Z C, ZHANG E L, ZENG S Y. Degassing of magnesium alloy by rotating impeller degasser: Part 1-Mathematical modelling[J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(11): 1304-1308.
- [25] ZHANG E, WANG G J, HU Z C. Degassing of magnesium alloy by rotating impeller degasser Part 2-effect on microstructure and mechanical properties[J]. Materials Science and Technology, 2010, 26(10): 1253-1258.
- [26] 许四祥. 镁合金熔液含氢量测试系统及除氢工艺的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [27] 陈广告. AZ91 镁合金无熔剂冶炼工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2009.
- [28] 梅俊. GW103K 稀土镁合金熔体复合处理行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [29] THOMSON J, LIU P, SADAYAPPAN M, et al. Effect of C2Cl6 on Mechanical Properties and Microstructure of Gravity Permanent Mold Cast AZ91E [C]. Transactions of the American Foundry Society and the One Hundred Eighth Annual Metalcasting Congress, 2004: 995-1006.
- [30] 渡辺哲,黄燕,小松龍,等. マグネシウム溶湯の脱ガス処理に関する研究[J]. 1976, 26(6): 266-272.
- [31] 梁立达,程骥,方大成,等. 铜液真空处理的研究[J]. 大连工学院学报, 1985, 24(3): 1-6.
- [32] 梁立达,方大成,程骥,等. 铜液真空除气及其热力学和动力学分析[J]. 热加工工艺, 1987(7): 4-8.
- [33] 梁立达,程骥,方大成,等. 铜液真空处理的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1985(5): 12-16.
- [34] 濮雍,李军文. 纯铜及铜合金熔体除气现状及发展趋势[J]. 科技论坛, 2013, 22: 220-221.
- [35] 曾月梅,汤铁装,周剑,等. 劣质高废镁真空蒸馏回收[J]. 铸造, 2012, 61(2): 219-222.
- [36] XU H B, Thomas T. Meek, HAN Q Y. Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy [J]. Materials Letters, 2007(61): 1246-1250.
- [37] 王雪. 镁合金熔体的超声净化研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [38] 张海峰. 镁合金熔体 15 kHz 超声净化工艺及超声凝固的物理模拟[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [39] 张军,何良菊,李培杰. 镁合金熔体净化工艺的研究[J]. 铸造, 2005, 54(7): 665-669.
- [40] 李浩宇. 镁合金熔体除氢及其对组织与性能的影响[D]. 沈阳: 东北大学硕士学位论文, 2015.
- [41] 胡绍洋,戴晓天,那贤昭. 电磁净化技术研究进展与展望[J]. 铸造技术, 2018, 39(2): 474-477.
- [42] KOLIN A. An Electromagnetokinetic phenomenon involving migration of neutral particles[J]. Science, 1953. 117(3032): 134-137.
- [43] 李英虹, 许光明, 崔建忠. 电磁场对镁合金熔体的净化作用[J]. 轻合金加工技术, 2008(7): 19-22.
- [44] 郭庆涛,金俊泽,李廷举. 高频磁场电磁净化体积力模型建立[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(5): 849-852.
- [45] 郭庆涛,金俊泽,李廷举. 高频磁场电磁净化模拟[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1112-1117.
- [46] 郭庆涛. 金属熔体高频电磁净化的研究 [D]. 大连: 大连理工大学

- 学,2007.
- [47] 黄元春,雒晓宇,刘良春.一种镁合金电磁搅拌除渣方法:中国专利:201811635197[P]. 2018-12-29.
- [48] 杨定国.交替复合磁场金属熔体净化技术研究[D].北京:清华大学,2013.
- [49] ESKIN G I. Ultrasonic treatment of light alloy melts[M]. New Delhi: Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [50] ABRAMOV O V. Ultrasound in liquid and solid metals [M]. Boca Raton: CRC press, 1994.
- [51] XU H, JIAN X, MEEK T T, et al. Degassing of molten aluminum A356 alloy using ultrasonic vibration [J]. Materials Letters, 2004, 58(29): 3669-3673.
- [52] 李军文,付莹,桃野正.超声波处理时间对铝合金铸锭内的气孔生成及细化的影响[J].铸造技术,2006,27(10):1063-1066.
- [53] 李晓谦,陈铭,赵世璇,等.功率超声对7050铝合金除气净化作用的试验研究[J].机械工程学报,2010,46(18):41-45.
- [54] LI J W, FU Y, Momono Tadashi. Method of fast, effective ultrasonic degassing by forced cooling[J]. Materials Research Innovations, 2010, 14(3):210-215.
- [55] WU S S, Lü S L, AN P, et al. Microstructure and property of rheocasting aluminum-alloy made with indirect ultrasonic vibration process[J]. Materials Letters, 2012, 73: 150-153.
- [56] Jia Zheng, Zhang Wenming, Yang Fu, et al. Effect of ultrasonic melt treatment on degassing of Mg-6Zn-1Ca alloy [J]. China Foundry, 2015, 12(1): 15-19.
- [57] 何丽娜,李军文.超声波功率对工业纯镁凝固组织及除气的影响[J].特种铸造及有色合金,2013,33(2):182-185.
- [58] 邵志文.镁合金熔体超声处理的物理场 [D].沈阳:东北大学,2011.
- [59] 贾征,张志强,乐启焱,等.超声场对AZ80镁合金熔体净化的影响[J].稀有金属材料与工程,2011,40(10):1780-1784.
- [60] 李浩宇,乐启焱,张志强,等.AZ31镁合金熔体超声净化处理[J].特种铸造及有色合金,2015,35(12):1333-1336.
- [61] 张虎.稀土镁合金中稀土相形态对性能的影响[D].太原:太原科技大学,2011.
- [62] 罗治平,张少卿,汤亚力.稀土在镁合金溶液中作用的热力学分析[J].中国稀土学报,1995,13(2):119-122.
- [63] 张津,章宗和.镁合金及应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [64] CAO H X, HUANG M T, WANG C C, et al. Research status and prospects of melt refining and purification technology of magnesium alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019,7: 370-380.
- [65] 刘轩.AZ系镁合金熔体变质与除气研究[D].东北大学博士学位论文,2016.
- [66] VRELID E, FLØISTAD G, ROSENQVIST T, et al. The effect of Sr addition on the hydrogen solubility and hydride formation in pure Mg and the alloy AZ91 [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1998, 27(3): 133-140.
- [67] KURZE P, FRIEDRICH H, MORDIKE B. Magnesium technology: metallurgy, design data, applications [M].Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [68] 刘正,张奎.镁基轻质合金理论基础及其应用[M].北京:机械工业出版社,2002.
- [69] 霍春泉,丁文江,徐小平,等.新型无公害镁合金熔剂的研制[J].特种铸造及有色合金,1997,46(4):48-51.
- [70] 吴国华,卢晨,王玮,等.镁合金熔剂净化研究现状与展望[J].铸造工程,2007(2):25-30.
- [71] WANG W, WU G H, SUN M, et al. Effects of flux containing  $YCl_3$  on the yttrium loss, mechanical and corrosion properties of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(6): 1510-1515.
- [72] 孙明,吴国华,王玮,等.镁合金纯净化研究现状与展望[J].材料导报,2008,22(4):88-92.
- [73] 孔德强.镁合金熔体纯化工艺研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [74] 韩英芬.镁合金熔体纯化工艺研究 [D].西安:西北工业大学,2006.
- [75] 查吉利.镁熔体无熔剂连续精炼理论及关键技术研究[D].重庆:重庆大学,2018.
- [76] 翟春泉,丁文江,徐小平,等.新型无公害镁合金熔剂的研制[J].特种铸造及有色合金,2002,S1:284-286.
- [77] 曹永强.熔剂与镁合金中夹杂物的相互作用和精炼工艺分析 [D].长春:吉林大学,2006.
- [78] 黄宪章,马会宣,黄解宇.二号熔剂(钡熔剂)生产原理及工艺研究[J].化学世界,1997(6):298-300.
- [79] 徐日瑶,诸天柏.结晶镁精炼熔剂的研究(II)熔剂的选优、添加剂对熔剂精炼效果[J].轻金属,1994(7):39-43.
- [80] 徐日瑶,刘宏专.用新熔剂精炼碎结晶镁或回收精炼渣中镁的方法[J].轻金属,1997(6):46-50.
- [81] 徐日瑶,刘宏专.用粗镁或精镁熔炼镁基合金的方法 [J].轻金属,1997(12):34-37.
- [82] 甘启民,卜乐平,范久田,等.Mg-9Al-6Ti-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金熔剂净化研究[J].铸造设备与工艺,2017(4):42-48.
- [83] 甘启民.Mg-9Al-6Ti-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Mg-6RE-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金熔剂净化行为研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2017.
- [84] 翟春泉,曾小勤,丁文江,等.镁合金的开发与应用[J].机械材料,2001,25(1):6-10.
- [85] 高洪涛,吴国华,丁文江,等.硼化物对镁合金净化效果影响的研究[J].铸造技术,2004,25(9):667-669.
- [86] K Suseelan Nair, MITTAL M C. Rare earths in magnesium alloys [J]. Materials Science Forum, 1988, 30, 89-104.
- [87] 张承甫.液态金属的净化与变质 [M].上海:上海科学技术出版社,1989.
- [88] EMLEY E F. Principles of magnesium technology [M]. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [89] 高洪涛,吴国华,樊昱.CeCl<sub>3</sub>对含Ce镁合金精炼过程中Ce损耗量的影响[J].中国有色金属学报,2006,15(12):2003-2008.
- [90] 郑韞,吴国华,侯正全.精炼剂中GdCl<sub>3</sub>含量对GW103K镁合金性能的影响[J].铸造,2010,59(1):7-11.
- [91] WANG W, WU G H, SUN M, et al. Effects of flux containing  $YCl_3$  on the yttrium loss, mechanical and corrosion properties of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(6): 1510-1515.
- [92] WANG W, WU G H, WANG Q D, et al. Investigation of flux containing GdCl<sub>3</sub> on recycling Mg-Gd-Y-Zr scraps[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 292-298.
- [93] WEI W, YU G H, GUOHUA W, et al. Influence of flux containing  $YCl_3$  additions on purifying effectiveness and properties of

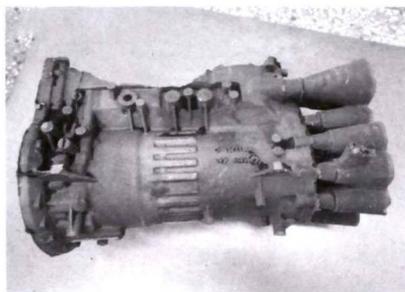


图5 (a)法士特集团公司某型号铝合金变速箱和(b)西仪管道技术有限责任公司的波纹管  
Fig.5 (a) Aluminum alloy gearbox of Fast Group Company and (b) bellows of Xiyi Pipeline Technology Co., Ltd.

改造。

### 4 结论

我院瞄准“两机”关键零部件的产业需求和专业技术,立足职教特色,针对结构短板,通过构建合作平台和信息平台,实施核心能力、高端人才、优质资源和金牌塑造4项能力培育工程,全面提升智能成型领域人才培养能力和社会服务能力,弥补高等教育人才技术技能短板,促进职教改革的落地实施,同时为区域内产业智能化升级改造提供基础保障。

### 参考文献:

[1] 江苏亚太霍夫曼金属金属有限公司. 推进供给侧结构性改革提升制造业整体水平航空发动机和燃气轮机关键零部件产业发展潜力巨大[J]. 表面工程与再制造, 2016, 87(2):40.  
 [2] 张文毓. 钛合金技术发展现状及趋势 [J]. 中国有色金属, 2010, 000(1):76-77.  
 [3] 葛道凯. 为全国发展探路树职业教育品牌 [J]. 江苏教育, 2020 (4):6-10.  
 [4] 张玉珍,姚玉兵,何森. 关于高职院校职业技能提高与职业精神培养过程中师资队伍建设的思考 [J]. 国际教育论坛, 2021, 2 (12):21-22.

(上接第 643 页)

Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy [J]. 2009, 480(2): 386?391.  
 [94] 高洪涛. 镁合金熔剂净化行为及理论研究[D] 上海:上海交通大学, 2006.  
 [95] 陈振华. 耐热镁合金[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.  
 [96] XUAN L, ZHI Q Z, WEN Y H, et al. Study on hydrogen removal of AZ91 alloys using ultrasonic argon degassing process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 26: 73-80.  
 [97] 刘文才,吴国华,梅俊,等. 镁合金熔体复合处理净化方法:中国专利:201310724030[P]. 2014-04-16.

[98] WU G H, KANG S H, YOU B S, et al. Effects of non-flux purification on the microstructure and mechanical properties of AZ31+xCa Mg alloy [J]. Materials Science Forum, 2007, 546:217-220.  
 [99] 卢晨,吴国华,蔡超,等. 镁合金净化技术研究[J]. 金属成形工艺, 2002, 20(5):5-7.  
 [100] WANG J, YANG Y S, TONG W H. Effect of purification treatment on corrosion resistance of Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4):945-954.

**技术资料邮购**

### 《铸造实用生产技术集锦》

《铸造实用生产技术集锦》本书由李德臣教授级高工编著。共七章：1 重大铸件生产技术；2 耐热耐磨产品生产技术；3 耐蚀耐磨产品生产技术；4 耐磨产品生产技术；5 铸造工艺设计；6 铸造用辅助产品生产技术；7 铸造与哲学。特快专递邮购价：97元。

邮购咨询：李巧凤 电话/传真：029-83222071