



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113976841 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(21) 申请号 202111594012.8

B22D 21/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.24

(71) 申请人 河北钢研德凯科技有限公司北京分公司

地址 100082 北京市海淀区大柳树南村19号

申请人 河北钢研德凯科技有限公司

(72) 发明人 邵冲 吴海龙 杨武强 朱小平  
邢长勇 张国驰 王子阳 莫雪妍  
贾林玥 王凯

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463

代理人 程晓

(51) Int. Cl.

B22D 1/00 (2006.01)

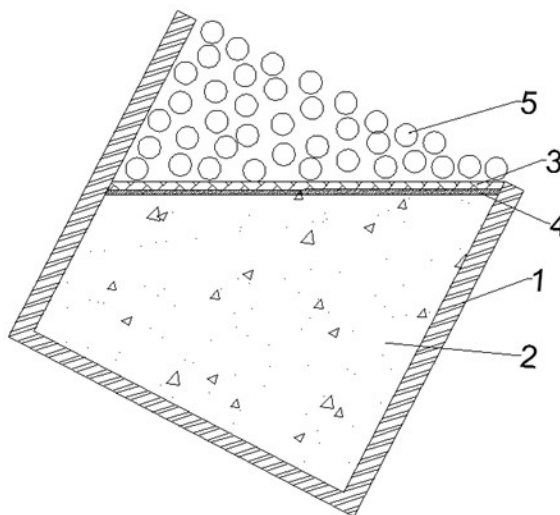
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种镁合金熔体浇注用保护剂和镁合金铸件及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于镁合金技术领域,具体涉及一种镁合金熔体浇注用保护剂和镁合金铸件及其制备方法,所述镁合金熔体浇注用保护剂包括硼酐和硫磺,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的30-60%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的40-70%。本发明的保护剂,不仅提高了浇注时形成的多层保护层的厚度,还提高了单一保护层的致密性,从而对镁合金熔体进行了很好的保护,进而保证了其制得的镁合金铸件的纯净度,提升了镁合金铸件的性能,冶金质量优;且能够避免镁合金氧化燃烧。



1. 一种镁合金熔体浇注用保护剂,其特征在于,包括硼酐和硫磺,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的30-60%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的40-70%。
2. 根据权利要求1所述的保护剂,其特征在于,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的35-55%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的45-65%。
3. 根据权利要求2所述的保护剂,其特征在于,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的35-50%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的50-65%。
4. 根据权利要求1所述的保护剂,其特征在于,所述硼酐和所述硫磺的质量比为1:1-1.3。
5. 根据权利要求1所述的保护剂,其特征在于,所述保护剂中不含硼酸。
6. 一种镁合金铸件的制备方法,包括将镁合金熔体进行浇注,其特征在于,在所述浇注之前和/或浇注过程中,引入权利要求1-5中任意一项所述的保护剂。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,在所述浇注中,所述保护剂在所述镁合金熔体表面形成多层保护层,所述多层保护层包括致密膜、玻璃熔体层和气体层。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述玻璃熔体层厚度为0.1-0.5mm。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述致密膜含有氧化镁、硫化镁和单质硼。
10. 一种镁合金铸件,其特征在于,通过权利要求6-9中任意一项所述的方法制备得到。

## 一种镁合金熔体浇注用保护剂和镁合金铸件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于镁合金技术领域,具体涉及一种镁合金熔体浇注用保护剂和镁合金铸件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 镁合金的熔炼制备工艺,一般分为几个阶段:装料熔化、变质处理、精炼、断口检查和浇注以及凝固成型。而由于镁合金非常活泼,其在熔融状态下容易和氧产生氧化反应放热,形成氧化夹渣,反应产物氧化镁为非致密膜,使镁和氧的反应持续发生;因此,需要在镁合金熔化、精炼和浇注阶段分别对镁合金进行保护。而在熔化阶段,通常加入RJ系列(如RJ-2)熔剂;在精炼阶段,通常加入含氯化钠、氯化钙等低熔点化合物的精炼熔剂;其能在相对静态的镁合金熔体表面进行阻隔氧气。

[0003] 而在浇注阶段,由于镁合金熔体为多动态的流动状态,保护膜容易被破坏,对保护剂(或称阻燃剂)的保护力度要求较高,且还需要保证镁合金质量,尤其是纯度。常规的熔化或精炼阶段的保护剂无法用于浇注,这是由于,一方面,容易产生溶剂夹杂,严重影响镁合金纯度;另一方面,其在多动态情况下所形成的保护膜容易被破坏,从而根本无法在浇注阶段进行有效保护。

[0004] 在镁合金熔体浇注过程中,一般采用两种方式对镁合金熔体进行保护:

1、加入溶剂(主要是盐类)隔绝保护,因溶剂会形成溶剂夹渣产物,容易污染,致使镁的耐蚀性能大大降低;

2、用气体( $SO_2$ )保护,形成致密层,但是效果一般,且需要在浇注时加入硫磺和硼酸的混合物,但是,因硼酸和镁反应产生氢气,容易爆燃,使镁液产生飞溅,造成安全事故,且会逸散,危险;还容易导致铸件中出现气孔,影响铸件质量。

[0005] 因此,在镁合金熔体浇注阶段,亟需一种能进行有效保护且能保证镁合金质量的保护剂。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的浇注用保护剂无法对镁合金进行有效保护,而导致成型镁合金铸件性能降低的缺陷,提供一种镁合金熔体浇注用保护剂和镁合金铸件及其制备方法,该保护剂用于镁合金铸件的制备中,能够形成致密性的多层保护,从而进行有效保护;且能避免镁合金氧化燃烧;还能保证其制得的镁合金铸件的纯净度,提升了镁合金铸件的性能,尤其是镁纯度。

[0007] 为了实现上述目的,第一方面,本发明提供一种镁合金熔体浇注用保护剂,包括硼酐和硫磺,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的30-60%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的40-70%。

[0008] 在一些优选实施方式中,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的35-55%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的45-65%。

[0009] 在一些优选实施方式中,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的35-50%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的50-65%。

[0010] 在一些优选实施方式中,所述硼酐和所述硫磺的质量比为1:1-1.3。

[0011] 在一些优选实施方式中,所述保护剂中不含硼酸。

[0012] 第二方面,本发明提供一种镁合金铸件的制备方法,包括将镁合金熔体进行浇注,在所述浇注之前和/或浇注过程中,引入第一方面所述的保护剂。

[0013] 在一些优选实施方式中,在所述浇注中,所述保护剂在所述镁合金熔体表面形成多层保护层,所述多层保护层包括致密膜、玻璃熔体层和气体层。

[0014] 更优选地,所述玻璃熔体层厚度为0.1-0.5mm。

[0015] 更优选地,所述致密膜含有氧化镁、硫化镁和单质硼。

[0016] 第三方面,本发明提供一种镁合金铸件,通过第二方面所述的方法制备得到。

[0017] 本发明采用加入适宜量的硼酐和硫磺作为镁合金熔体浇注用保护剂,至少存在以下优点:

第一方面,适宜量硼酐在高温下(大于420℃)能形成适宜厚度的玻璃态熔融物铺散在镁合金熔体表面,其具有适宜厚度,阻止镁液和氧反应,且硼酐和镁产生反应生成氧化镁和单质硼;同时,适宜量硫磺,一方面其能生成硫化镁,硫化镁与氧化镁、单质硼形成的膜,相比于氧化镁膜,为致密氧化膜,可以阻止镁和氧气进一步反应,另一方面其还能和氧产生反应生成二氧化硫,形成气体层;从而形成多层协同保护,保护性更好;

第二方面,玻璃态熔融物的密度小于镁合金熔体,即便在动态情况下,也能始终覆盖在镁合金熔体表面,与气体层,始终能形成连续的、致密的多层保护层;

第三方面,本发明的保护剂中可以无需加入硼酸,能避免镁合金氧化燃烧。

[0018] 总之,本发明不仅提高了浇注时形成的多层保护层的厚度,还提高了单一保护层的致密性,从而对镁合金熔体进行了很好的保护,进而保证了其制得的镁合金铸件的纯净度,提升了镁合金铸件的性能,冶金质量优;且能够避免镁合金氧化燃烧,不会产生氢气。

## 附图说明

[0019] 图1是本发明保护剂在工作状态下的保护示意图。

[0020] 图2是本发明镁合金铸件的实物图。

[0021] 附图标记说明

1-坩埚,2-镁合金熔体,3-玻璃熔体层,4-致密膜,5-气体层。

## 具体实施方式

[0022] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0023] 为了防止现有浇注用保护剂引起的溶剂夹渣产物,和/或,产生氧化燃烧等情况导致的不利影响,第一方面,本发明提供一种镁合金熔体浇注用保护剂,包括硼酐和硫磺,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的30-60%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的

40-70%。

[0024] 在本发明的上述方案中,硼酐能够在浇注时形成适宜厚度的连续的玻璃态熔融物铺散在镁合金熔体表面,形成一层玻璃熔体层;同时,硼酐和镁产生反应,还生成氧化镁和单质硼的致密膜;所述致密膜位于所述玻璃熔体层下方,能够协同、有效防止镁合金熔体中的镁的氧化反应,防止其燃烧,从而保证了镁合金铸件的质量,尤其是耐蚀性能和纯度。而发明人还发现,在相同条件下,若硼酐的量不适宜,具体的,量过小,主要起到“玻璃黏结的作用”,即硼酐变成玻璃态后,变成黏结剂,无法形成足够厚度的呈层的玻璃态熔融物,在浇注的多动态场景下容易被破坏,出现防护坏点,无法形成有效保护。

[0025] 而且,硫磺和氧产生反应生成二氧化硫,二氧化硫和镁反应生成硫化镁和氧化镁,形成更致密的致密膜,进一步提高其致密性,增强保护能力;同时二氧化硫形成气体层,进行协同性多层保护。而发明人还发现,在相同条件下,若不含硫磺,仅硼酐作为保护剂,其仍会出现少量夹渣,以及部分氧化燃烧现象。

[0026] 本发明的保护剂在使用时形成的多层保护如图1所示,在处在坩埚1内的镁合金熔体2的上方,由下到上依次形成致密膜4、玻璃熔体层3和气体层5;其保护性优。

[0027] 在一些优选实施方式中,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的35-55%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的45-65%。

[0028] 在一些优选实施方式中,所述硼酐的质量含量为所述保护剂总量的35-50%,所述硫磺的质量含量为所述保护剂总量的50-65%。该优选方案下,更利于形成适宜厚度和适宜比例的多层保护层,保护能力更好,所浇注成型的镁合金铸件质量更优。

[0029] 在一些优选实施方式中,所述硼酐和所述硫磺的质量比为1:1-1.3。在该优选方案中,所形成的多层保护层中的各层的厚度具有适宜比例,能够使得保护协同性发挥最大化。

[0030] 在一些优选实施方式中,所述保护剂中不含硼酸。该优选方案中,本发明无需加入硼酸,即可获得有效的多层保护,防止镁合金氧化燃烧。

[0031] 本发明提供的镁合金熔体浇注用保护剂,尤其适用于多动态场景的浇注过程,能够适应多种场景而不被破坏,仍能形成连续的、持续的、较强的保护作用,有效保证成型镁合金铸件的质量。

[0032] 本发明的保护剂能适用于任何领域的铸件的浇注,能满足航空标准HB7780-2005I类对铸件的要求。

[0033] 第二方面,本发明提供一种镁合金铸件的制备方法,包括将镁合金熔体进行浇注,在所述浇注之前和/或浇注过程中,引入第一方面所述的保护剂。

[0034] 本发明的保护剂可以根据实际需求,在所述浇注之前和/或浇注过程中引入,只要能利于对镁合金熔体进行保护即可,以保证镁合金铸件的质量。优选地,在所述浇注之前引入大部分保护剂,在浇注过程中引入适量保护剂。

[0035] 可以理解的是,由于镁合金熔体具有较高温度(一般在700℃左右),所述保护剂引入后会很快熔化,形成保护层。

[0036] 本发明对在所述浇注之前加入的时间没有任何限制,只要能够利于保护、快速熔化即可。示例性的,在所述浇注至少5min之前,引入所述保护剂。

[0037] 在本发明所述浇注中,所述保护剂在所述镁合金熔体表面形成多层保护层,如图1所示,所述多层保护层包括致密膜4、玻璃熔体层3和气体层5。

- [0038] 在一些具体实施方式中,所述致密膜4含有氧化镁、硫化镁和单质硼。
- [0039] 在一些具体实施方式中,所述玻璃熔体层3的厚度为0.1-0.5mm。
- [0040] 第三方面,本发明提供一种镁合金铸件,通过第二方面所述的方法制备得到。
- [0041] 本发明提供的镁合金铸件,如图2所示,表面光洁,无黑色氧化产生,质量好,且耐腐蚀性能优,冶金质量能达到航空标准HB7780-2005I类铸件要求。
- [0042] 下面结合实施例对本发明进行更详细的阐述。
- [0043] 实施例1  
采用本发明的保护剂浇铸ZM5合金航空用支座。
- [0044] 材料成分为ZM5合金,其具体如表1所示。
- [0045] 表1

ZM5 合金	主要成分, wt%				杂质, wt%					
	Mg 余量	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Ni	Cu	Be	Zr
	8.3-8.5	0.25-0.4	0.3-0.4	≤0.15	≤0.05	≤0.005	≤0.05	≤0.001	≤0.005	

采用上述材料进行如下熔炼:

#### 1、装料熔化

将坩埚预热至暗红色,炉料(即上述材料)预热至200℃以上,熔剂(RJ-2)和变质剂(六氯乙烷)经140℃烘干1.5h。

[0046] 在坩埚底部撒上RJ-2熔剂,加入预热的炉料中的母合金锭、镁锭、回炉料等,升温熔化。

[0047] 炉料全熔后,温度调整至720℃,加入炉料中的中间合金、锌锭,待全熔后搅拌5min。

#### [0048] 2、变质处理

将温度调整为750℃,加入0.7wt%的六氯乙烷进行变质处理;具体的,将变质剂用铝箔包好置于预热的钟形罩中,用钟形罩将变质剂缓慢压入合金液中1/2-2/3深处,平稳地作水平移动,直至变质剂完全分解。变质持续时间不少于5min。

[0049] 合金液表面燃烧处,可用熔剂覆盖熄灭。

[0050] 清除液面熔渣,撒上一层熔剂。

#### [0051] 3、精炼

将温度调整至740℃,用搅拌勺或机械搅拌器沉入金属液2/3处,激烈地由上到下垂直搅拌合金液10min,直至合金液面呈镜面为止。

[0052] 搅拌过程中,在液面均匀而不断地撒上精炼溶剂(RJ-2),熔剂消耗量约为炉料总重的1.5%。

#### [0053] 4、断口检查

清除浇嘴、挡板(指坩埚上设置的挡板)、坩埚壁和合金液表面上的熔渣,撒上RJ-2熔剂,将温度调整至760℃,静置13min。

[0054] 浇注断口试样,检查断口。在舀取金属液后散入本发明的保护剂(即硫磺和硼酐质量比为55:45)进行保护,加入用量使得至不见镁液剧烈氧化燃烧为止。

[0055] 期间,断口不合格时,允许重复变质和精炼,但总数不超过3次。

[0056] 5、浇注

断口合格后,将温度调整至浇注温度750℃出炉浇注。浇注5min之前加入本发明的保护剂(即硫磺和硼酐质量比为55:45),进行阻燃保护。所述玻璃熔体层厚度为0.1-0.5mm。

[0057] 其中,合金变质处理后1h内浇注完毕,否则重新检查断口,合格后方法继续浇注,如断口不合格,允许重新进行变质和精炼处理。

[0058] 浇注完成后进行凝固成型,得到镁合金铸件。

[0059] 所得镁合金铸件,如图2所示,铸件表面光洁,熔炼过程中无氧化燃烧现象。经测试,冶金质量达到航空标准HB7780-2005I类铸件要求,X光透视无任何夹杂(渣)。

[0060] 对比例1

按照实施例1进行,不同的是,所用保护剂的配比均不同,具体的,硫磺和硼酐质量比为90:10,其他同实施例1。

[0061] 所得镁合金铸件表面光洁,熔炼浇铸过程中有氧化燃烧现象。经测试,冶金质量低于航空标准HB7780-2005I类铸件要求,X光透视有较大面积夹杂(渣)。

[0062] 对比例2

按照实施例1进行,不同的是,所用保护剂配方不同,保护剂为硼酐(即不含硫磺)。

[0063] 所得镁合金铸件表面有黑色氧化物,熔炼浇铸过程中有氧化燃烧现象。经测试,冶金质量低于航空标准HB7780-2005I类铸件要求,X光透视有较大面积夹杂(渣)。

[0064] 实施例2

按照实施例1进行,不同的是,所用保护剂的配比均不同,具体的,硫磺和硼酐质量比为50:50,其他同实施例1。

[0065] 所得镁合金铸件表面光洁,熔炼过程中无氧化燃烧现象。经测试,冶金质量达到航空标准HB7780-2005I类铸件要求,X光透视无任何夹杂(渣)。

[0066] 实施例3

按照实施例1进行,不同的是,所用保护剂的配比均不同,具体的,硫磺和硼酐质量比为40:60,其他同实施例1。

[0067] 所得镁合金铸件表面光洁,熔炼过程中无氧化燃烧现象。经测试,冶金质量经过X光透视有微小夹杂(渣),但达到航空标准HB7780-2005I类铸件要求。

[0068] 从上述实施例和对比例可知,采用本发明适宜组成的保护剂,保护效果明显更优,冶金质量更好;而保护剂组成不合适,无法避免铸件夹渣和氧化燃烧现象。进一步的,通过实施例1和实施例3可知,采用本发明优选的适宜组成的保护剂,能发挥更好的保护作用,冶金质量更高。

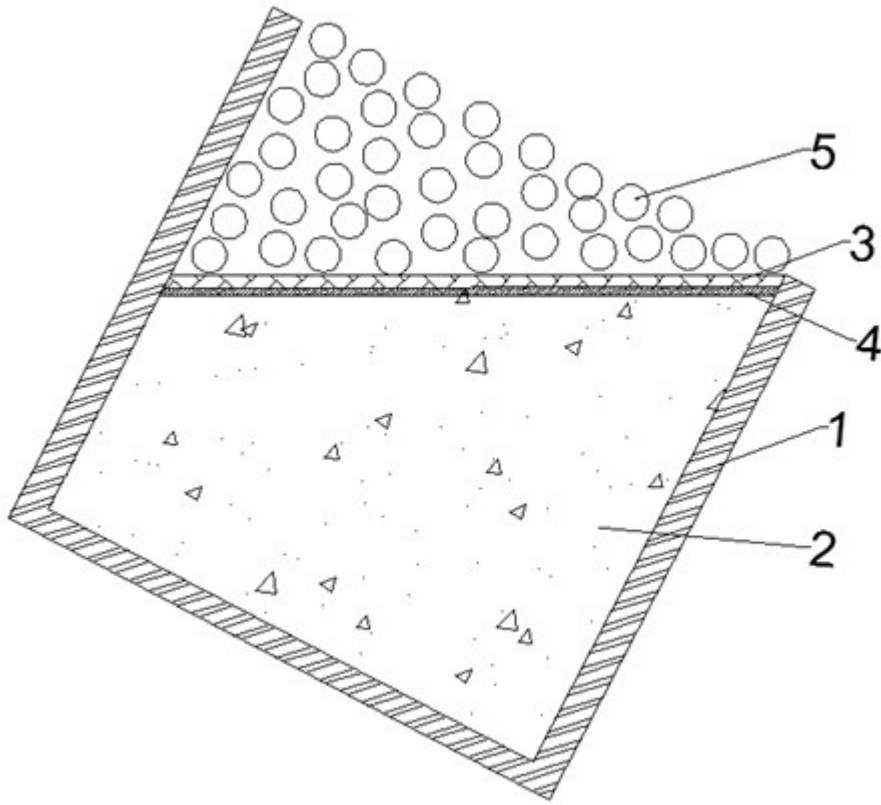


图1



图2