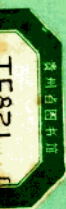


冶金科技资料

国外铝合金精炼工艺

冶金部情报标准研究所

1977年7月



前 言

在毛主席革命路线的指引下,我国铝加工工业获得迅速的发展,为了进一步提高我国铝合金质量,更好地满足国防和国民经济发展的需要,我们编写了本资料,重点概述了目前国外几种较有发展前途的铝及铝合金精炼工艺,供有关同志参考。由于水平有限,文中不妥之处,望批评指正。

目 录

一、概述.....	(1)
二、英国铝公司的 FILD 法.....	(2)
三、美国铝公司的 469 法.....	(6)
四、真空处理.....	(10)

一、概 述

铝及铝合金由于资源丰富和具有重量轻、强度高、易加工、耐腐蚀及外表美观等优良特性，现已广泛应用于飞机、火箭导弹、汽车、火车、建筑、电气和日用轻工业品等领域，其应用之广仅次于钢铁而居第二位，1975年美国的铝及铝合金加工材产量达332万吨，日本96万吨，西德67万吨，英国和法国皆为35万吨。在应用日益广泛、产量迅速增长的同时，国外对提高铝及铝合金的质量都十分重视，生产实践表明，大部分铝加工材的废品主要是由于其中含有较多的气体（特别是氢气）、氧化物夹杂和低熔点元素（如钠等）所造成的。气体将引起铸锭产生针孔和轧制挤压加工品出现气泡等外观缺陷，同时对机械性能也有很大的影响，氢含量对铝的机械性能的影响如图1和图2所示⁽¹⁾，由图可见，当氢气含量超过0.1厘米³/100克铝时，铝及铝合金的强度、延伸率和冲击韧性等机械性能都急剧下降。故应尽可能使铝及铝合金中的氢气含量降低到0.1厘米³/100克铝以下。氧化物夹杂和钠等的存在，也有类似的坏影响。因

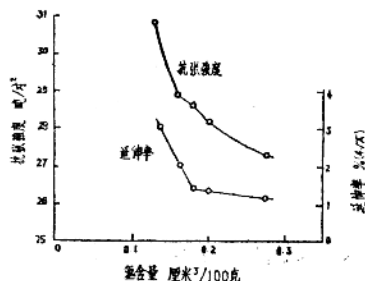


图1 氢含量对铝的抗张强度和延伸率的影响

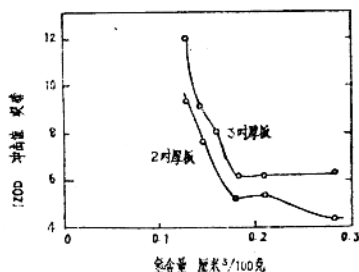


图 2 氢含量对铝的冲击值的影响

而，在铝及铝合金的熔炼铸造过程中尽可能除去铝液中的气体和夹杂，便成为提高铝材质量的重要关键。为此，国外研制了多种多样的净化铝液的精炼工艺，以除去铝液中的气体和夹杂等，目前在铝及铝合金材的工业生产中，常用的方法有气体精炼（氯气精炼、氮气精炼、氮氯混合气体精炼、氩气精炼等）；熔剂精炼（以六氯乙烷为主）；和各种过滤方法（玻璃丝布过滤、金属网过滤，陶瓷管过滤等）。但这些方法存在一些较严重的缺点，由于使用氯气而引起环境污染或需要进行烟害处理，并且，为了保证铝及铝合金产品的质量，往往需要先进行气体精炼，然后再进行专门的过滤，这样工艺复杂，生产率低。为了克服这些缺点，提高铝及铝合金产品的质量，最近几年国外努力发展了一些无污染、可同时除去气体和夹杂的连续精炼工艺，既能保证产品的质量，又不致于污染环境，同时工艺简便、生产效率高和成本低廉。现将一些比较成熟具有发展前途的铝及铝合金精炼工艺概述如下。

二、英国铝公司的FILD法(2,3,4,5)

1970年，英国最大的铝生产厂—英国铝公司首次公布了它研制

的对铝液进行连续脱气和净化的无烟害处理工艺，即 FILD 法。FILD 装置如图 3 所示它，由一个耐火坩埚或耐火砖作内衬的容器所组成，其中使用一耐火隔板将容器分成两个室。从静置炉来的铝液，首先通过液态熔剂进入第一室，在熔剂复盖层下通氮气进行处理，使铝液脱气和除去夹杂，然后，铝液再通过包覆熔剂的粗颗粒氧化铝球过滤床，以完成除去铝液中的夹杂，最后，铝液往上流进第二室，通过未包覆熔剂的氧化铝球过滤床，以除去铝液中带有的熔剂和各种夹杂。FILD 装置需进行加热，以保持铝液在适当的温度下。则在静置炉和铸造机之间安装一台 FILD 设备，便可连续地、无烟害地从铝液中除去气体和夹杂。这样，既不需在熔化炉或静置炉中进行氯气精炼，也不需随后单独进行过滤。

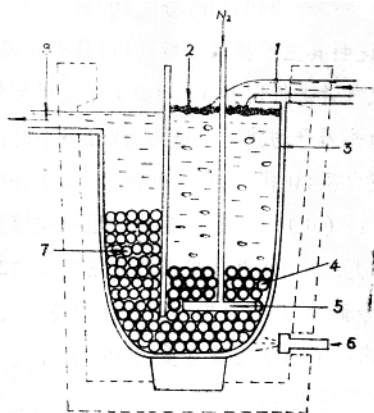


图 3 FILD 装置示意图

1—铝液进入流槽；2—液态熔剂；3—耐火材料坩埚；4—包覆熔剂的直径为 3/4 吋的氧化铝球；5—扩散器；6—气体烧嘴；7—未包覆熔剂的直径为 3/4 吋的氧化铝球；8—铝液出口流槽。

至今，英国铝公司共有17台FILD设备，美国的雷诺和阿纳康达、法国的彼施涅、日本的三菱等十多个国家的大型铝公司都相继从英国引进这一新技术和新设备，並陆续投入工业生产中，据称在世界上用该法处理过的铝及铝合金量已超过100万吨。

在正常生产条件下，经FILD法处理过的铝及铝合金锭中的氢含量少于 $0.1\text{厘米}^3/100\text{克铝}$ ，並且夹杂含量显著减少，一些铝合金在经FILD处理之前和之后的真空凝固试样如图4所示，由图可见，经FILD法处理之后的铝合金试样中未出现气泡和夹杂。选用适宜的熔剂（如含 MgCl_2 的熔盐），可降低铝液中的有害微量元素钠等的含量。经FILD法处理过的铝及铝合金质量完全能满足航空工业等要求较严的场所。

FILD装置现有园形坩埚和耐火砖砌的方形装置两种，有三种标准型号：260公斤/分，340公斤/分，600公斤/分。现以340公斤/分的装置为例，说明其主要技术参数：（1）最大处理能力：340公斤/分（可依通入氮气流进行调整）；（2）保温用加热器最大功率约为45瓩；（3）加热器平均使用电能约为25瓩·小时；（4）电压400伏×3相×50周或电压440伏×3相×60周；（5）每吨铝的氮气使用量为 $0.7\sim 1.1\text{米}^3$ ；（6）每一千吨铝约使用一吨熔盐；（7）坩埚使用寿命约为6个月；（8）氮气扩散器使用寿命约2个月；（9）氧化铝球的使用寿命最低为6个星期；（10）设备总尺寸：直径2000毫米×高1400毫米；（11）设备总重约5000公斤。

FILD法具有下述优点：

（1）对铝液的脱气和净化作用效果极显著，因而显著提高了成品率。该法可处理很脏的、含大量气体的金属，即使来料中废铝比较高，经该法处理后也可得到优质产品，例如采用100%的重熔

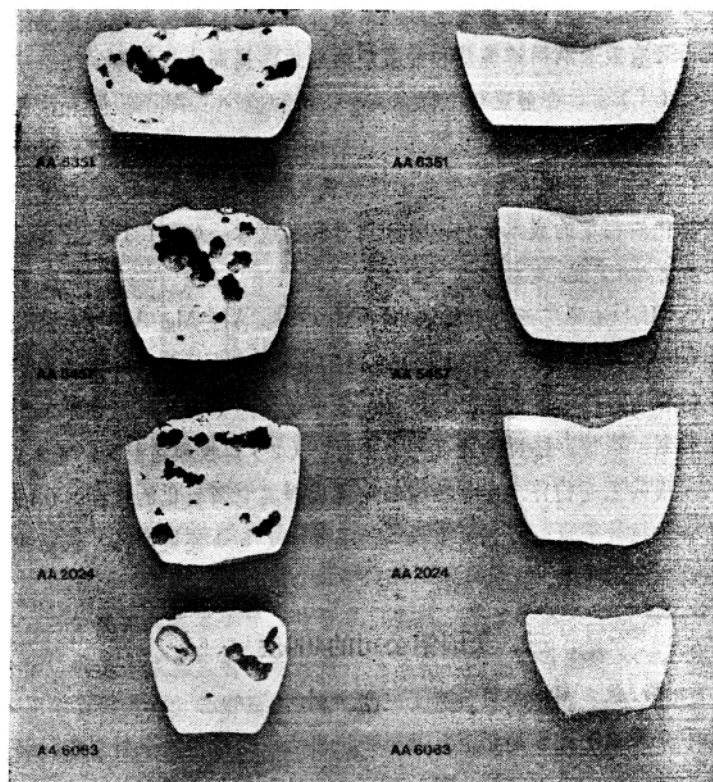


图 4 某些铝合金在经FILD法处理之前(右)和之后(左)的真空凝固试样

合金废料作原料进行熔炼并调整成分，再经FILD法脱气和净化，铸成AA 2024锻坯和AA 5083 轧坯，最终产品按航空材料质量标准检验仍有较高的成品率。

(2) 它不使用有害气体氯气，因而可消除环境污染，不需进行烟害处理。

(3) 既不需要预先在静置炉中进行气体精炼，也不需要再进行

单独的过滤，用该法便可连续地对铝液同时进行脱气和除去夹杂，因而可有效地利用熔炼炉和静置炉的能力，提高生产效率。

(4) 由于在静置炉中很少需要扒渣和减少了氧化等损耗，金属回收率可提高0.2%。

(5) 可降低成本。它比常用的氯气精炼加过滤的处理工艺以获得优质铝锭的成本低2~3倍。前者的总成本一般为1.1美元/吨，而后者达4美元/吨左右。

FILD法可广泛用于处理 Al—Mg—Si、Al—Mg、Al—Zn—Mg 和 Al—Cu 等各种类型的铝合金，近几年来，用 FILD 法处理过的铝及铝合金已用于要求较严的产品，其中包括：(1) 航空和军工用的轧制、锻造和挤压高强度铝合金材；(2) 薄板和箔材等；(3) 汽车用的光亮构件，印刷照相用的薄板和其它阴极化的产品；(4) 具有深拉拔质量，可包覆金属的产品等；(5) 连铸产品，包括拉拔成细丝的盘条。

三、美国铝公司的469法(4, 6)

1974年美国铝公司公布了它所研制的“469法”，其装置如图5所示。其工艺过程是铝液从静置炉流出后，通过由耐火材料作过滤床的过滤装置进行过滤，同时通入由隋性气体和少量氯气组成的混合气体进行精炼，然后铝液再进入铸造机中。

Alcoa 469 法采用双重过滤装置，即一次和二次过滤装置，在它们中分别通入氯气和隋性气体的混合物，其流向与铝液流向相反。一次过滤装置由直径为13~19毫米的氧化铝球组成，其总厚度为51~254毫米，其上覆盖-3+6目薄片状氧化铝。二次过滤装置由直径为13~19毫米的氧化铝球组成，其总厚度为152~381毫米。二次

过滤装置是粗略地净化铝液，铝液进入一次过滤装置后进一步得到净化，一次过滤装置具有较高的效率。在每种过滤装置中，每厘米²有效过滤床面积每小时所过滤的铝液量约为0.71~4.24公斤，该值称为过滤器因素。

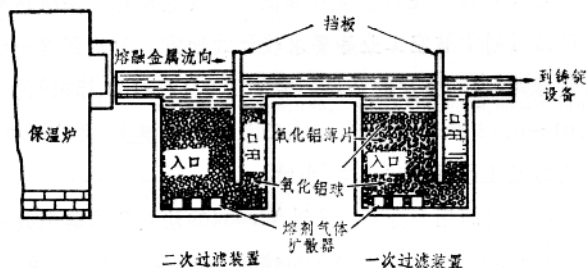


图 5 Alcoa 469 法装置示意图

这两种过滤装置的精炼气体主要是隋性气体和少量氯气的混合物。隋性气体氩、氟、氙、氦和氡等都是适用的，但由于氩气较有效，易获得和成本适宜，故多采用氩气。不采用氮气和二氧化碳气体，以免形成氮化物、氧化物、碳化物和它们的复杂化合物。通过单位面积过滤床的隋性体流量应尽可能大，以便大量除氢，同时铝液表面的搅动很小，一般该流量为 $2.3 \times 10^{-4} \sim 9.2 \times 10^{-4}$ 标米³/小时·厘米²过滤器床。精炼气体中的活性气体最常用的是氯气，因为它较易获得，成本适宜，除气除夹杂的效果较好。在工业生产上所用的氯气量为1~10%，过量的氯气易于与铝或合金中的镁起作用，使金属损耗增大，同时会造成污染。使用少量氯气，可使有害微量元素（如钠等）降到很低的水平，并且不会造成任何烟雾。最好，把精炼气体氯气和氩气进行均匀混合后，再通入过滤装置中，精炼气体必须均匀地通过过滤装置的整个截面。

Alcoa469 法已在美国许多工厂进行了广泛的试验, 结果表明, 它可同时降低氢、夹杂和有害微量元素到很低值, 而且无烟害。该法免除了用氯气或含氯化物的化合物在炉内预先进行精炼的工序。用该法处理过的铝液, 其氢含量可降低到 $0.12 \text{ 厘米}^3/100 \text{ 克铝}$, 钠含量仅为 0.0001% , 夹杂含量可降低到用其它精炼方法所达到的水平, 其产品可用于航空工业等要求较严的地方。为达到这一纯度水平, 通常每处理 455 公斤 的金属, 需使用 $0.12 \sim 1.2 \text{ 标米}^3$ 的隋性气体和 $0.01 \sim 0.12 \text{ 标米}^3$ 的氯气。在工业生产规模上, 用 Alcoa469 法处理铝液的流速已超过 22.7 吨/小时 。

对于最常用的铝合金系, 采用 Alcoa469 法处理的典型效果如下表所示。在所有情况下, 只用 Alcoa469 法对铝合金液进行净化处理, 没有再进行炉内精炼。由表可知, 第 1 组和第 6 组试样仅用一次过滤装置精炼, 生产出氢和夹杂含量都很低的金属。1145 铝合金精炼后, 氢含量为 $0.08 \text{ 厘米}^3/100 \text{ 克铝}$, 其锭可满意地轧到 0.00035 吋 ($8.85 \times 10^{-4} \text{ 厘米}$) 厚的箔材, 通常其针孔数少于 $160/\text{米}^2$ 。7175 铝合金精炼后, 其氢含量为 $0.11 \text{ 厘米}^3/100 \text{ 克铝}$, 其锻造锭坯经超声波探伤表明具有极少的缺陷, 用它制的锻件具有优良的机械性能。箔材、记忆盘和锻材要求使用两台一次型过滤装置, 而不是一台二次和一台一次过滤装置。两台一次过滤装置比通常的过滤装置 (一次和二次) 更有效, 但使用寿命较短。

表中的第 2 组试样表明, 使用少量氯气对 3004 铝合金进行 Alcoa 469 法处理后, 其纯洁度很高。铝液的处理速率为 4555 公斤/小时 , 使用的精炼气体量为: $1.5 \text{ 标米}^3/\text{小时}$ 的氢气和 $0.06 \text{ 标米}^3/\text{小时}$ 的氯气。用这种锭生产的板材质量可与用通常的炉内精炼所得的产品相比美。

Alcoa469法的典型效果

顺序号	合金	金属液流量 (公斤/小时)	过滤器因素 (公斤/小时·厘米 ²)	气体流量 (标米 ³ /小时)					钠含量% (重量)			氢含量(厘米 ³ /100克)		
				二次装置		一次装置			过滤前	在置二次滤装后	在置一次滤装后	过滤前	在置二次滤装后	在置一次滤装后
				氯气	氯气	氯气	氯气	氯气						
1	1145	7875	1.8	1.8	0.15	1.5	0.15	1.5	—	—	—	0.24	0.14	0.08
2	3004	4500	2.8	2.8	0.03	0.7	0.03	0.7	0.0011	0.0003	0.0001	0.25	0.18	0.10
3	5182	8100	0.8	0.8	0.24	2.8	0.09	2.9	0.0014	0.0002	0.0001	0.45	0.25	0.15
4	5182	4500	2.8	2.8	0.08	0.7	0.03	0.7	0.0012	0.0002	0.0001	0.40	0.25	0.12
5	6...	3600	1	1	0.03	1.2	0.03	1.5	0.0015	0.0005	0.0001	0.35	0.23	0.10
6	7175	6750	1.5	0.8	0.06	3	0.06	3	—	—	—	0.30	0.22	0.11

注：1号和6号系采用两台一次过滤装置处理，其它皆采用双重过滤装置；铝液中的氢含量用Telegas仪测定。

第3组和4组试样表明，铝液流动速度对工艺的效果影响很小。

5182铝合金精炼后，其钠含量低达0.0001%，氢含量低达0.15厘米³/100克，其纯净度令人满意。当铝液流速从4555公斤/小时变化到8200公斤/小时，精炼气体的流速从0.1标米³/小时的氯气和1.5标米³/小时的氩气变化到0.33标米³/小时的氯气和5.67标米³/小时的氩气。这些例子也表明，当氯气流速显著超过为除去钠和钙的化学计算要求量时，也显示出该法的无烟害特征。

第5组例子表明用Alcoa 469法精炼挤压铝合金的典型结果。其中的钠、氢和夹杂含量都保持在较低水平上，以使用最快的速度生产其锭和加工产品。实际上，美国铝公司生产的小规格挤压锭都用Alcoa469法处理过。

Alcoa469法的一个特点，是耐火材料过滤床的寿命较长。精炼用的混合气体与夹杂起作用，并连续不断地反向通过过滤床，同时氯化物反应产物清洗金属液面，因而，此时过滤床的寿命比只用惰性气体精炼时长得多。例如，当只用氩气精炼时，过滤床的寿命为

可处理1360吨铝液，而使用氢气和少量氯气精炼时，过滤床的寿命增至可处理3180吨铝液，则过滤床的寿命可提高一倍多。该法所用的两种过滤床在浇注过程停歇时可以修复，这一任务易于完成，需要人力和时间不多，修复了的过滤床的寿命象新的一样长。一般一台过滤床可进行4次修复，然后才更换新的。一般，一台过滤床可处理4550吨铝液，然后才更换新的。

Alcoa 469 法在工业生产上可提高铝及铝合金的纯洁度，不需烟害处理设备，就可满足防止环境污染的要求，安装 Alcoa469 法设备所需投资比安装炉内氯气精炼设备和处理烟害设备所需投资少得多。工厂试验表明，Alcoa469法总处理成本为1.3美元/吨，比常用的氯气精炼加过滤的处理工艺的成本低2倍多。

四、真空处理^(7, 8, 9)

在钢铁工业中，采用真空处理来改善钢的性能（如拉伸性能、韧性、可焊性和使用寿命等），早已为人们所熟知。在铝加工工业中，挪威最大的铝厂阿达尔松达尔公司和西德霍尔斯特公司协作，最先于本世纪六十年代初开始研究采用真空处理来净化铝液，1965年在工业生产中投产了第一台净化铝液的20吨真空处理炉，随后又增设了几台，但这些炉子都是静态真空处理炉，即把盛满铝或铝合金液的浇包放入一真空室中，抽真空达10毫米汞柱进行净化。该法处理时间较长，一般约需2小时，净化效果也不够理想，为了提高生产效率和处理效果，因而于1969年开始发展动态真空处理工艺，并随即投入工业生产，其动态真空处理炉如图6所示，它和混合炉与铸造机的配置情况如图7所示。所谓动态真空处理工艺，即是首先将真空炉抽至真空状态（约10毫米汞柱），将盛满铝或铝

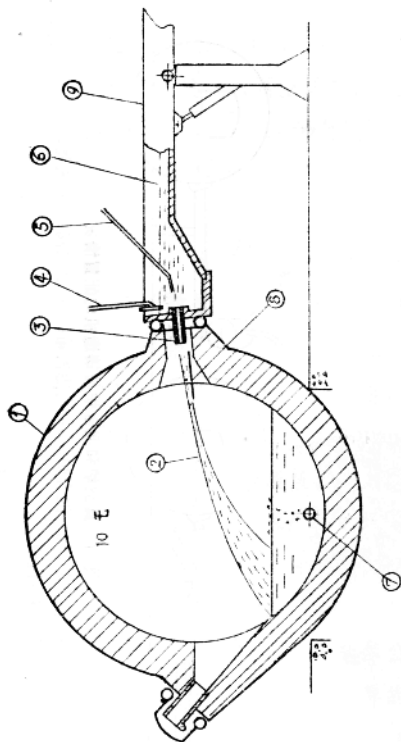


图 6 动态真空处理炉

1—真空炉；2—熔融金属流；3—喷嘴；1—密封板；5—熔剂吸口；
6—金属液面；7—惰性气体；8—分散板；9—流槽

合金液的混合炉或熔化炉倾斜转动到装入金属的位置，金属液流入混合炉和真空炉间的移动流槽，当铝液达到一定液面位置时，取掉真空炉入口处的密封盖，在这一瞬间金属液被吸进真空炉中而分散成为细小液滴，此时，金属内部的氢被除去，钠被蒸发燃烧掉，夹杂聚集在铝液的表面而易于除去。在20~30吨级的动态真空处理炉中，铝液以1~1.5吨/分的速度流入真空炉中，真空处理仅用15~20分钟就可完成。真空处理后，炉内回复到大气状态，同时完成铸造机的准备工作，将真空炉倾斜转动，把铝液注入铸造机中。

动态真空处理法的优点：（1）防止环境污染。此法完全不用氯气，故不会出现因氯气而产生的环境污染问题；（2）提高质量。除去氢、钠和非金属夹杂的效果显著。图8、9和10示出工业纯铝和某些铝合金在动态真空处理前后的质量数据，由图可知，氢含量平均降低45%，低于0.12厘米³/100克铝，钠和非金属夹杂的含量都显著降低。据称氧的含量也降低50%，低至6ppm。合金成分稳定，镁的损耗在测定误差范围内。形成的渣量极少。则经动态真空处理后，产品质量完全满足航空工业等要求严格的场所；（3）增加产量。真空处理时间大大缩短，只需20分钟左右，设备生产率提高1.5~2倍。

由于该法具有上述优点，挪威阿达尔松达尔公司所生产的铝及铝合金锭已全部采用动态真空处理，並已有六年的生产经验。该厂每年约生产12万吨铝及铝合金锭，其中有10~10.5吨是采用水冷半连续铸造生产的，在浇注之前铝及铝合金液全都只经过动态真空处理。该厂共有三台水冷半连续铸造机，每台铸造机与两台真空炉相连，共用了6台动态真空处理炉，每台炉子的处理能力为20吨，年生产能力达10.5万吨，实际上使用两台半铸造机和5台真空炉就可

完成任务, 如果充分利用设备, 使用两台铸造机和四台真空炉就可完成任务。所处理的产品品种大部分(约70%)是铝合金, 合金范围从AlMn1到AlZnMgCu(AA7001), 主要牌号是AlMgSi0.5(AA6063), AlZnMgZr, AlMg1和AlMn1。某些AlZn4Mg合金是以光亮产品供应的。工业纯铝锭的大部分(约三分之二)是供给印刷术和

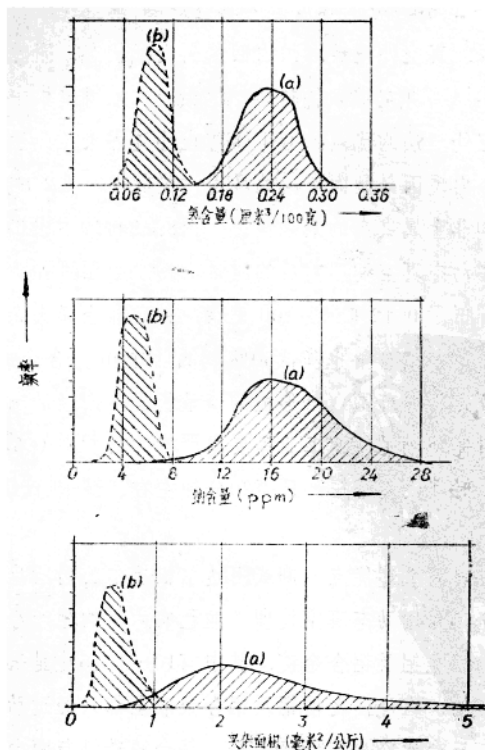


图 8 工业纯铝(99.5%Al)在真空处理之前(a)和之后(b)的氢、钠和氧化物与碳化物夹杂含量的频率分布
真空度: 1~10 μ 处理速率: 0.9吨/分