

文章编号:1671-6833(2014)05-0112-04

哈兹列特连铸连轧 AA5052 铝合金铸嘴挂渣成分及形成机理研究

卢广玺, 王 鹏, 关绍康, 周 崇, 贾志翔, 辛萧洋

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:采用 SEM、EDS、XRD 等方法研究了哈兹列特连铸连轧 AA5052 铝合金过程中铸嘴挂渣的成分和机理, 并利用热力学吉布斯自由能计算了形成铸嘴挂渣结合物的驱动力, 分析了挂渣结合物的反应形成过程. 研究发现, 铸嘴挂渣的主要成分为尖晶石、镁橄榄石、硅酸镁等. 铸嘴中的 SiO_2 或 Al_2O_3 与 AA5052 合金熔体中的 Al、Mg 和 MgO 等在铸造过程中长时间接触发生反应, 生成尖晶石、镁橄榄石、硅酸镁等, 其中主要是尖晶石成分, 最终导致铸嘴挂渣.

关键词:哈兹列特连铸连轧; AA5052; 铸嘴挂渣; 尖晶石

中图分类号: TG249.3 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.05.026

0 引言

哈兹列特连铸连轧工艺通过哈兹列特连续铸造机及后接多机架热连轧设备直接生产铝合金薄板带坯, 具有短流程, 节能降耗, 生产成本低等工艺优势^[1]. 哈兹列特连铸连轧工艺经过半个世纪的实际生产和技术革新已成为一种高科技含量的铝板带生产工艺, 同时也是当前世界上唯一的真正商业化的铝板带连铸连轧工艺^[2]. 目前全球正在运转的哈兹列特铝板带生产线共有 13 条. 哈兹列特工艺产能大(效率约为双辊铸轧的 10 倍), 生产合金范围广.^[3] 生产 AA5052 时, 由于哈兹列特工艺铝合金熔体在铸嘴处的流量大、镁元素的

存在, 在铸嘴处时有挂渣, 甚至阻塞铸嘴口, 对在线铝熔体温度场的控制、板材的表面质量和哈兹列特工艺的连续生产有直接的影响. 目前关于哈兹列特工艺铸嘴挂渣的研究很少, 笔者通过在哈兹列特工艺生产线现场取样, 现场生产与理论计算相结合, 研究了哈兹列特工艺生产 AA5052 铝合金过程中铸嘴挂渣的成分和形成机理.

1 实验

1.1 材料

铸嘴(主要原料为 Al_2O_3 和 SiO_2 纤维, 粘结剂为氮化硼^[4]), AA5052 铝锭(光谱成分见表 1), 铸嘴挂渣结合物.

表 1 AA5052 合金光谱成分
Tab.1 Spectral composition of AA5052 alloy

成份	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
含量	0.19	0.23	0.005 3	0.010 7	2.226 2	0.182 9	0.009 8	0.008 9	其余

1.2 实验方法

哈兹列特生产 AA5052 合金板的铸造设备由 4 台熔炼炉、一套 SNIF 在线除气设备、陶瓷泡沫过滤板和一台哈兹列特铸造机组成. 在混合炉中配置 AA5052 合金, 一次铸造 4 炉合金, 每炉 100 t

熔体, 混合炉中进行 HD2000 精炼, 倾炉后进行 SNIF 在线除气, 加入细化剂后进行陶瓷过滤板过滤, 合金熔体流入前箱, 从前箱处通过铸嘴流入哈兹列特铸机开始连铸连轧工艺. 铸造时间约 10 h, 前箱处合金熔体的温度约为 700 ℃, 铸造结束后,

收稿日期:2014-05-30;修订日期:2014-07-19
基金项目:河南省重大科技专项资助项目(111100310500)
作者简介:卢广玺(1966-)男,河南长垣人,郑州大学副教授,主要从事铝合金新型加工、焊接方面研究,E-mail: lugxi@zzu.edu.cn.

对 AA5052 合金成分做光谱分析,取铸嘴处挂渣进行进行 SEM、EDS 分析,对铸嘴挂渣进行研磨获得粉状颗粒物,对粉状颗粒进行 XRD 检测。

扫面电子显微镜 (SEM): 菲利普公司的 Quanta-250 型电镜;X 射线衍射分析 (XRD): 菲利普公司的 X - Pert 型 X 射线衍射分析仪,测试速度为 4°/min;光谱仪: 德国布鲁克高端立式真空型直读光谱仪。

2 实验结果与形成机理分析

2.1 物相分析与显微组织

图 1 是在 700 ℃ 温度下浇筑 8 h 后,铸嘴材料和 AA5052 铝合金熔体的结合物粉末 X 射线衍射分析图。XRD 分析表明,铸嘴挂渣成分主要由镁铝尖晶石、硅酸镁、镁橄榄石、莫来石 4 种相组成,其中尖晶石含量最多,此外还含有少量氧化镁。

图 2 是对结合区域不同位置的 SEM 和 EDS 图。SEM 分析表明,AA5052 铝液凝固后形成一层

较为致密的材料,未发现气孔,局部有裂纹,组织形貌和颜色分布不均匀。对 SEM 照片中不同的形貌区域进行 EDS 区域分析,结果表明结合面的主要存在元素为镁、铝、硅、氧等,镁和氧元素的含量最高,一些少量元素,如氟、硫和碳是铸嘴中的杂质引入,判断结合区域的材料成分主要是 $MgAl_2O_4$ 、 $MgSiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 Al_2SiO_5 。

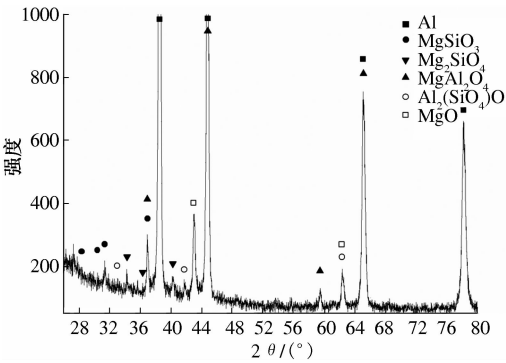


图 1 铸嘴结合物的 XRD 图
Fig. 1 XRD diagram of nozzle conjugate

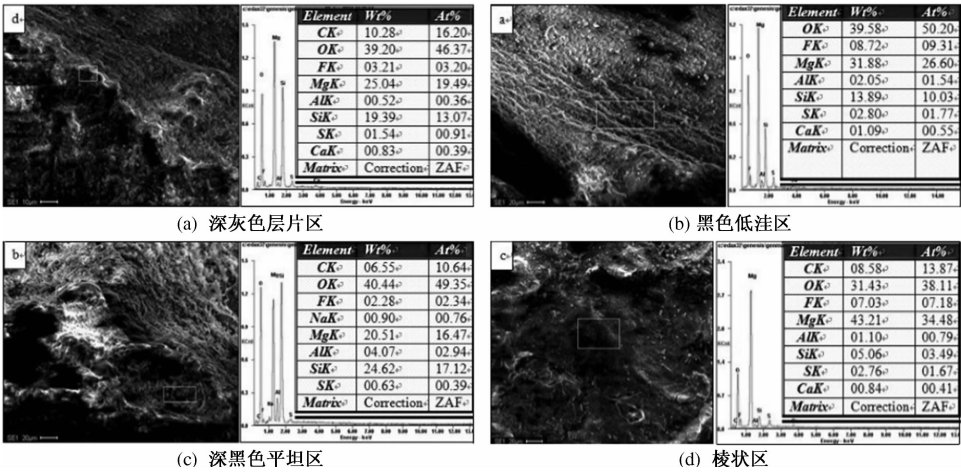
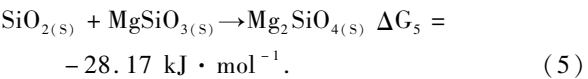
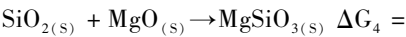
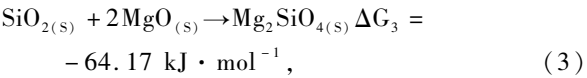
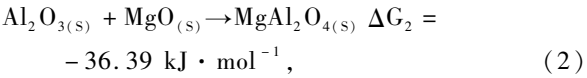
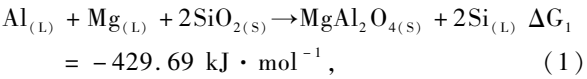


图 2 不同位置结合表面的 SEM 和 EDS 图谱
Fig.2 SEM and EDS diagrams of different conjugate positions

2.2 挂渣机理分析

哈兹列特铸嘴的主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 , AA5052 熔体的接触面主要是 Al、Mg、MgO 和少量 Al_2O_3 。

根据热力学手册计算^[5],在 1 000 K 的条件下,反应式的吉布斯自由能如下:



以上 5 个反应的吉布斯自由能均为负值,因此均能发生,且 $\Delta G_1 < \Delta G_3 < \Delta G_2 < \Delta G_4 < \Delta G_5 < 0$ 。从图 1 可知结合生成物尖晶石的含量是最多的,式(1)和式(2)为在这个体系中反应生成尖晶石的两种途径, ΔG_1 要远远小于 ΔG_2 ,也就是说,在热力学上式(1)发生反应远比式(2)容易得多。据 V. M. Ust'yantsev, A. F. Bessonov 和 S. G. Bepamyatnykh 报道^[6],当 Al_2O_3 和 MgO 的摩尔比是 1:1 时,采用 X 射线衍射分析,在约 780 ℃ 时才检测到尖晶石的存在,随温度升高尖晶石的含

量逐渐增加,如图 3 所示. 但本实验是在约 700 ℃ 条件下发生的,在此条件下判断按照式(2)反应生成尖晶石的含量会很少或者没有. R. J. BRATTON^[7]在热力学上也证实了这一点,当镁含量大于 1.5% 时,在 750 ℃ 的铝镁合金熔体中,MgO 在热力学上是可以稳定存在的,如图 4 所示. 式(1)的吉布斯自由能小,即有较大的尖晶石形成能,是在铸嘴挂渣反应中生成尖晶石的主导反应. 随 SiO₂ 含量的增加,MgO 由相对稳定变为不稳定,而尖晶石则由不稳定变为稳定^[8],铸嘴材料中的 SiO₂ 含量较高,这与式(1)反应生成尖晶石的热力学条件相吻合,据李国彬等人报道式(1)在 620 ℃ 即可发生反应生产尖晶石. 不稳定的 MgO 会与剩余的 SiO₂ 按照式(3)~(5)反应得到 Mg₂SiO₄ 和 MgSiO₃,其中式(3)的 ΔG 最小,反应最有利,而且 MgSiO₃ 在足量 MgO 的条件下还有变为 Mg₂SiO₄ 的趋势,因此 Mg₂SiO₄ 的含量要高于 Mg-SiO₃. 如图 2(a) 深灰色的层片区的 EDS 分析结果,深灰色层片区主要由 Mg、Si 与 O 构成,根据 O 元素与 Mg、Si 元素的自由能关系及成分来看,判断此区域形成 Mg₂SiO₄. 铸嘴挂渣形成机理:在连续铸造过程中,铸嘴中的 SiO₂ 或 Al₂O₃ 与 AA5052 熔体中的 Al、Mg 和 MgO 等长时间接触发生反应,生成尖晶石、镁橄榄石、硅酸镁等,其中主要是尖晶石成分,最终导致铸嘴挂渣.

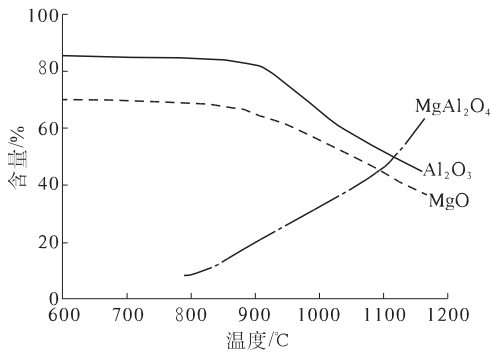


图 3 Al₂O₃、MgO 和 MgAl₂O₄ 在不同温度下含量的变化关系

Fig. 3 Relationship between intensity of lines and temperature characterizing the phase changes in mixtures (Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄)

3 结论

(1) 哈兹列特工艺生产 AA5052 铝合金铸嘴挂渣的主要成分为尖晶石、镁橄榄石、硅酸镁等,

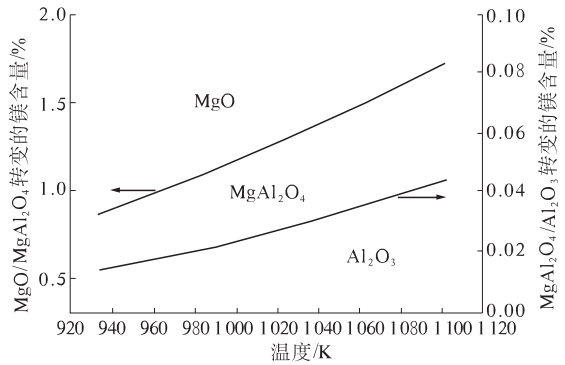


图 4 Al₂O₃ 和 MgO 在液态铝镁合金中的热力学稳定图
Fig. 4 Thermodynamic stability of Al-Mg oxides in liquid Al-Mg alloys

尖晶石的含量最多,镁橄榄石次之.

(2) 铸嘴中的 SiO₂ 或 Al₂O₃、AA5052 熔体中的 Al、Mg、MgO 之间在连铸连轧过程中发生反应,生成尖晶石、硅酸镁、镁橄榄石等导致铸嘴挂渣.

参考文献:

[1] 马道章. 连铸连轧—降低汽车用铝材高成本的好工艺[J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(6): 6-7.
[2] 马道章. 哈兹列特连铸连轧工艺的技术进步与铝板带产品的品种和应用[C]. 中国首届铝加工技术创新论坛论文集, 2007: 136-140
[3] 关绍康. 铝合金板带连铸连轧节能新工艺关键技术研究[C]. 铝冶炼节能新技术研讨会论文集, 2011: 1-26.
[4] 马道章. 哈兹列特工艺在铝板带连铸连轧应用中的若干问题的探讨[J]. 铝加工, 2005(3): 18-24.
[5] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
[6] UST'YANTSEV V M, BESSONOV A F, BESPAMYAT-NYKH S G. Phase inversions in mixtures of spinel MgAl₂O₄ and magnesia, alumina and silica, Refractories[J]. 1966, 7(7/8), 465-468.
[7] MCLEOD A D, GABRYEL C M. Kinetics of the growth of spinel, MgAl₂O₄, on alumina particulate in Aluminum Alloys Containing Magnesium, Metallurgical transactions A [J]. 1992(23A): 1279-1283.
[8] 李国彬, 孙继兵, 郭全梅. 等. 20SiO₂/Al-Mg 复合材料的界面反应及其微结构[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 41-46.

Study on Composition and Mechanism of Nozzle Cavity Slag
of Hazelett Continuous Casted and Rolled AA5052 Aluminum Sheet

LU Guang-xi, WANG Peng, GUAN Shao-kang, ZHOU Chong, JIA Zhi-xiang, XIN Xiao-yang

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: This paper studied the dross composition and dross Mechanism of nozzle cavity on Hazelett continuous casted and rolled AA5052 aluminum alloy by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), etc. Using The Gibbs free energy thermodynamic function calculated driving forces of forming dross compound of nozzle cavity and analyzed formation on reaction of dross compound of nozzle cavity. The results showed that dross compound of nozzle cavity consisted of spinel, forsterite, Florisil, etc. The SiO₂ or Al₂O₃ in nozzle cavity reacted with Al, Mg and MgO in AA5052 aluminum alloy melt to MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, MgSiO₃, which were mainly spinel composition during casting process, eventually leading to dross of nozzle cavity.

Key words: Hazelett continuous casting and rolling; AA5052 aluminum alloy; dross of nozzle cavity; spinel

(上接第 111 页)

Effects of Al-P Master Alloy Modification on Microstructure and Machinability
in Hypereutectic Al-Si Alloys

ZHAO Hong-liang¹, DING Zi-yang¹, LI Huai-wu², REN Shu-qing², ZHANG Yang¹

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Yinhu Aluminum Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The hypereutectic Al-Si alloys were modified with Al-P master alloy and evaluation of machinability by comparing the tool life and surface quality at room temperature. The experimental results show that after Al-P master alloy modification, primary silicon becomes small, scattered and round passivation, the tool life is 1.75 times than before, friction-time curve becomes smooth and weight loss becomes small, and those results show that materials hard particles for tool wear become smaller and modification improves machinability.

Key words: hypereutectic Al-Si alloys; primary silicon; modification; microstructure; machinability