

B 对工业纯铝中杂质元素含量和导电性能的影响

郑志凯¹ 肖翔¹ 吴浩¹ 李红英² 陈保安³ 丁一³

(1.中铝材料应用研究院有限公司; 2.中南大学材料科学与工程学院; 3.全球能源互联网研究院有限公司)

摘 要 研究了 B 化处理工艺(B 加入量、B 化处理温度及静置时间)对工业纯铝中杂质元素含量和导电性能的影响。结果表明,采用 Al-3.04B 中间合金,对含过渡元素含量(Ti、V、Cr、Mn) > 0.01% (质量分数)的工业纯 Al 进行 B 化处理,电导率均有一定程度的提高。B 能够与过渡元素反应生成块状的含 Ti、V、Fe 的 B 化物和团絮状含 Ti、V、Fe、Zr 的 B 化物,B 化处理使得 Ti、V 元素脱离固溶状态,形成 B 化物析出最终沉至炉底,从而显著改善熔体的纯净度,有效提高铸锭的导电性能。此外,综合考虑性能和成本,得到试验纯铝最优的 B 化处理工艺:B 加入量为 0.015%~0.020%、B 化处理温度为 760 ℃、静置时间为 60 min,此时工业纯铝中杂质元素含量较低,且电导率能达到 35.88 MS/m。

关键词 B 化处理;电导率;B 化物;杂质元素含量

中图分类号 TG292 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Boron Treatment on the Impurity Element Content and Conductivity of Industrial Pure Aluminum

Zheng Zhikai¹, Xiao Xiang¹, Wu Hao¹, Li Hongying², Chen Baoan³, Ding Yi³

(1.Chinalco Material Application Research Institute Co., Ltd.; 2.School of Materials Science and Engineering, Central South University; 3.Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd.)

Abstract: The effects of boronizing treatment (addition amount of B, boronizing temperature and holding time) on the impurity element content and conductivity of commercial purity aluminum were investigated. The results indicate that the conductivity of the alloy is improved to a certain extent by boronizing treatment on the industrial pure Al containing transition elements (Ti, V, Cr, Mn) > 0.01% (mass fraction) with Al-3.04B as intermediate alloy. B can react with transition elements to form blocky (Ti, V, Fe)B₂ and flocculent (Ti, V, Fe, Zr)B₂. Ti and V are deviated out of the solid solution state by boronizing treatment, resulting in the boride precipitation that finally deposits to the bottom of the furnace, thus significantly improving the melt purity and conductivity of the ingot. In addition, considering the property and cost of industrial pure aluminum, the optimal boronizing treatment process is as follows: the addition amount of boron of 0.015%~0.020%, the boronizing temperature of 760 ℃, and the holding time of 60 min, when the impurity element content of industrial pure aluminum is relatively low, and the electrical conductivity can reach 35.88 MS/m.

Key Words: Boronizing Treatment, Electrical Conductivity, Boride, Impurity Element Content

20 世纪 50 年代,在导电 Al1350E 合金中加入少量(0.02%~0.03%)的 Cu,同时减少 Fe 和 Si 的含量,并加入适量的 B,可使 Al 的电导率提高 10%,并保持其强度不下降^[1,2]。此后,国外在一些电工铝中添加适量的 B,能在很大程度上去除过渡族元素的有害作用^[3,4]。国内对于 B 在导电铝合金中的作用也进行了研究^[5~7],加 B 工艺在国内少数电工铝生产厂家得到应用。B 化处理被认为是降低杂质元素含量的一种重要方法^[8,9],

张强等^[10]通过对含 0.005% 的 V、0.004% 的 Ti 的铝液进行 B 化处理,将原铝中 V、Ti 含量降至 0.002%,B 含量以 0.006%~0.008% 为佳。王桂芹等^[11]研究了 B 化处理对工业纯铝电导率的影响,发现 B 化物为块状或团簇状。一般认为 B 改善铝导电性的作用是由于 B 可以与 Al 中的过渡族杂质元素 Ti、V、Cr、Mn 等反应,使其由固溶态转变为化合态并沉积于熔体底部,进而以炉渣的形式被清除^[3,12,13]。但也有研究者认为 B 与 Al 中

收稿日期:2021-05-17;修改稿收到日期:2021-07-02

基金项目:北京市科委计划资助项目(Z181100005218002)

第一作者简介:郑志凯,男,1989 年出生,工程师,北京(102209),E-mail:zhengzhikai1989@163.com

引用格式:郑志凯,肖翔,吴浩,等. B 对工业纯铝中杂质元素含量和导电性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):51-54.

ZHENG Z K, XIAO X, WU H, et al. Effects of boron treatment on the impurity element content and conductivity of industrial pure aluminum[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):51-54.

Ti、V、Cr、Mn 作用,生成 B 化物^[4],还有研究者认为 B 不能清除 Al 中的 Mn^[14],并且 B 加入量过多,会残留在铝液中,从而降低铝水的电导率。进行 B 化处理时最优的 B 加入量,目前也没有达成共识。本课题通过试验研究了 B 对降低 Ti、V、Cr、Mn 等杂质元素含量作用的影响,并通过杂质元素含量和导电性能检测分析,研究 B 化处理工艺参数对于工业纯铝杂质元素含量和导电性能的影响,最终获得了工业纯铝 B 化处理最优的添加量、B 化温度和保温时间,制备的铸锭具有较高的导电性能。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验材料为工业纯铝(化学成分见表 1)和 Al-3.04B 中间合金。

表 1 试验用工业纯铝成分

Tab.1 Chemical composition of industrial pure aluminum for experiment %

w _B					
Si	Fe	Mn	Cr	Ti	V
0.057	0.098	0.004 5	0.002 5	0.004 8	0.011 6
Zr	B	Cr+Ti+V+Mn			Al
0.000 6	0.000 2	0.023 4			余量

1.2 试验方法

熔铸生产工艺流程为:加入原铝锭→保温熔化→B 化处理→取样进行杂质元素成分分析→加入中间合金→精炼→除气→扒渣→炉前取样→保温静置→浇注。
熔铸具体操作步骤:①将计算配比质量的原铝锭加入坩埚内,加热至不同温度(730~790 ℃)下保温熔化;②按 B 含量 0.01%~0.03% 加入 Al-3.04B 中间合金并保温 30 min,然后充分搅拌 5 min,静置不同时间(30~90 min)后取样分析 Mn、Cr、V、Ti 等杂质元素含量;③加入精炼剂(加入量为总质量的 0.3%~0.5%)进行精炼,精炼结束后通入氩气进行除气,最后进行扒渣;④取样并再次进行成分分析,待降温至 720 ℃保温静置 60 min,最后将合金液浇入金属型中;⑤在炉底处取炉渣成分进行分析。

使用 M12 型直读光谱仪分析各元素的化学成分;制备金相试样,用 JSM-IT100 型扫描电镜进行组织观察,并用能谱仪进行微区成分分析。电导率检测采用 FOERSTER 便携式电导率测量仪 SIGMATEST 2.069。

2 试验结果与分析

2.1 B 化处理对杂质元素的影响

在不同的 B 加入量下,铸锭中 Mn、Cr、V、Ti 含量

总和以及 B 残留量见表 2。可以看出,在铝液中加入 0.01%~0.15% 的 B 后,V 和 Ti 的含量均有所降低;当 B 加入量为 0.02% 时,V 和 Ti 含量减少的幅度变缓,过渡元素的总含量趋于稳定。铸锭中 B 的残留量随 B 加入量的增加而不断增大。B 加入量为 0.02% 时,Mn、Cr、V、Ti 含量总和可以降低到 0.01% 以下,同时在铸锭中能够保持较低的 B 残留量。B 化处理过程中适量的 B 加入量可以有效地降低铝中 V 和 Ti 的含量,但经 B 化处理后,铸锭中 Mn 和 Cr 含量的变化较小。

表 2 不同 B 加入量下铸锭内过渡元素总含量与 B 残留量

Tab.2 Total content of transition elements and residual amount of B in ingot under different B addition %

B 加入量	w _B					
	Mn	Cr	Ti	V	B _{残留}	Cr+Ti+V+Mn
0.01	0.004 01	0.003 11	0.002 9	0.005 2	0.005 62	0.015 22
0.015	0.003 62	0.002 81	0.001 9	0.002 3	0.009 95	0.010 63
0.02	0.003 22	0.002 41	0.000 9	0.001 1	0.013 90	0.007 63
0.025	0.003 15	0.002 39	0.001 0	0.000 9	0.017 60	0.007 44
0.03	0.003 11	0.002 41	0.000 8	0.000 8	0.022 90	0.007 12

在不同的 B 化处理温度下,铸锭中 Mn、Cr、V、Ti 含量总和以及 B 残留量见表 3。可以看出,随着 B 化处理温度的升高,V 和 Ti 含量总和以及 B 自身残留量都在不断降低;当 B 化处理温度在 760~820 ℃ 范围内变化时,V 和 Ti 总含量减少的幅度变缓,过渡元素的总含量趋于稳定,且铸锭中 B 残留量也基本趋于稳定。此外,经不同温度的 B 化处理后,铸锭中 Mn 和 Cr 含量的变化也可以忽略。

表 3 不同 B 化处理温度下铸锭过渡元素总含量与 B 残留量

Tab.3 Total content of transition elements and residual amount of B in ingot at different boronizing temperatures %

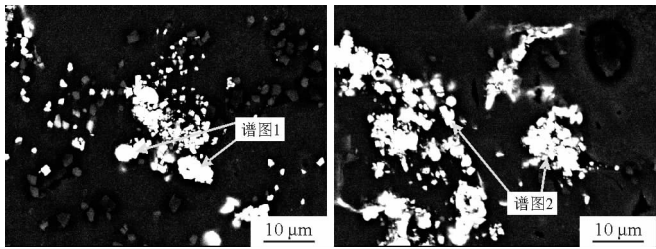
B 化处理温度/℃	w _B					
	Mn	Cr	Ti	V	B _{残留}	Cr+Ti+V+Mn
700	0.004 02	0.002 45	0.004 00	0.009 70	0.018 60	0.020 17
730	0.003 81	0.002 42	0.003 10	0.006 60	0.017 50	0.015 93
760	0.003 22	0.002 51	0.000 90	0.001 10	0.013 90	0.007 73
790	0.003 18	0.002 62	0.000 80	0.001 10	0.013 40	0.007 70
820	0.003 19	0.002 59	0.000 90	0.001 00	0.013 50	0.007 68

在不同的静置时间下,铸锭中 Mn、Cr、V、Ti 含量总和以及 B 在铸锭中的残留量见表 4。可以看出,随着静置时间由 15 min 延长至 60 min,Mn、Cr、V、Ti 总含量以及 B 残留量不断降低;当静置时间由 60 min 继续延长至 90 min 时,Mn、Cr、V、Ti 总含量减少幅度变缓;当静置时间进一步延长至 120 min 时,Mn、Cr、V、Ti 含量总和保持稳定。但铸锭中 B 残留量随静置时间的延长持续降低,这也表明 B 化处理过程形成的 B 化物需要一定的时间在炉内进行沉降,从而使得铸锭中 B 残留量不断降低。

表 4 不同静置时间下铸锭内过渡元素总含量与 B 残留量
Tab.4 Total content of transition elements and residual amount
of B in ingot at different holding time %

静置 时间/ min	w _B					
	Mn	Cr	Ti	V	B 残留	Cr+Ti+ V+Mn
15	0.004 21	0.002 45	0.004 5	0.009 2	0.018 7	0.020 36
30	0.004 01	0.002 43	0.004 2	0.007 2	0.017 7	0.017 84
60	0.003 22	0.002 51	0.000 9	0.001 1	0.013 9	0.007 73
90	0.003 02	0.002 53	0.000 8	0.000 9	0.011 1	0.007 25
120	0.002 99	0.002 49	0.000 8	0.000 8	0.009 8	0.007 08

图 1 为浇注结束后炉底取样的 SEM 图,图 2 为 B 加入量为 0.03% 时炉底处试样的 XRD 分析结果,表 5 为图 1 中谱图 1 和谱图 2 的扫描能谱分析结果。由结果可得,炉底处试样中含有大量的灰色块状和白色团絮状的化合物,灰色颗粒物主要为 Al、Si 化合物,白色化合物主要为团絮状 Ti、V、Zr 的 B 化物。通过 XRD 物相分析结果能够再次验证,在炉底的炉渣试样中含有 Ti 和 Zr 的 B 化物。炉底取样的 XRD 物相分析结果和扫描能谱分析结果均未发现 Mn、Cr 化合物的存在,表明 B 化处理过程对于铸锭中 Mn 和 Cr 的净化作用不明显。此外,由表 3 可以看出,随着 B 加入量由 0.01% 增加至 0.03%,试样组织中的白色 B 化物数量增多,其中 B 化物中 B 含量也增加。由 EDS 和 XRD 分析结果可



(a) 谱图 1 (b) 谱图 2

图 1 B 化处理后炉底取样的 SEM 图

Fig.1 SEM images of f specimens at the bottom of furnace after boronizing treatment

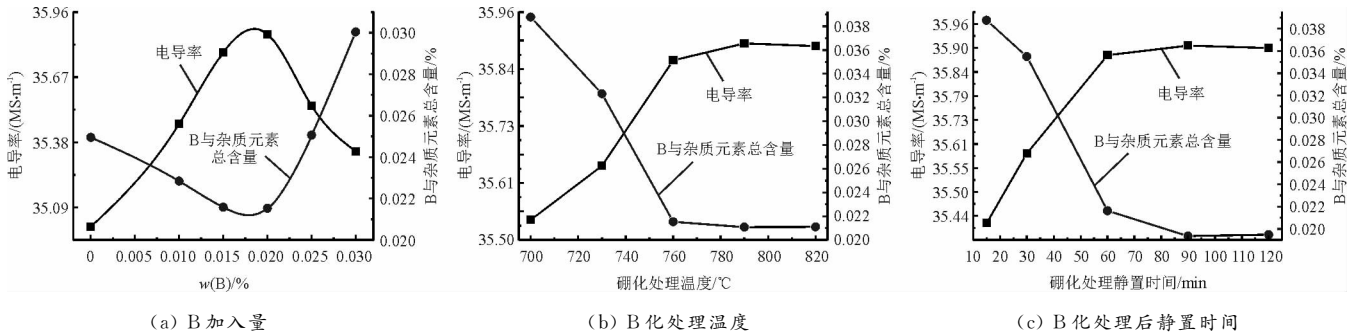


图 3 B 化处理工艺与电导率和 B 残留量与杂质元素总含量的变化关系曲线

Fig.3 The relationship between the boronizing process and the electrical conductivity or the total content of impurity elements and the residual amount of B

与杂质元素含量总和逐渐降低。
铸锭的电导率同 B 残留量与杂质元素含量总和的

知,B 在炉底产生富集,说明 B 参与了 B 化物的形成过程。

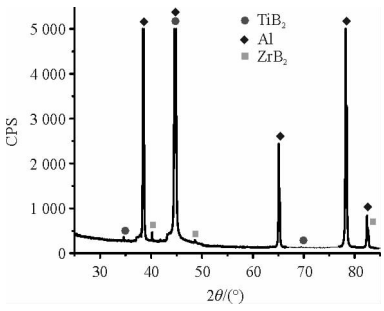


图 2 0.03% 的 B 化处理后炉底取样的 XRD 物相分析结果
Fig.2 XRD phase analysis results of the specimens at the bottom of the furnace after boronizing treatment

表 5 不同 B 加入量下炉底试样的能谱分析结果
(图 1 中两点平均值)

元素	谱图 1		谱图 2	
	w _B /%	x _B /%	w _B /%	x _B /%
B K	14.07	43.50	29.85	71.82
Ti K	0.59	0.41	0.33	0.18
V K	1.56	1.02	0.95	0.49
Fe K	0.30	0.18	1.26	0.59
Zr L	40.59	14.87	41.60	11.86

2.2 B 化处理对导电性的影响

图 3 为 B 化处理工艺参数与铸锭的电导率和 B 残留量与杂质元素含量总和的变化关系。由图 3a 可以看出,随着 B 加入量增多,电导率先增大后减小,在 B 加入量为 0.02% 时电导率达到最大值;随着 B 加入量增多,B 残留量与杂质元素(Mn、Cr、V、Ti)总含量呈先减小后增大的趋势。由图 3b 可以看出,随着 B 化处理温度升高,电导率逐渐提高,B 残留量与杂质元素(Mn、Cr、V、Ti)含量总和逐渐降低。由图 3c 可以看出,随着 B 化处理静置时间延长,电导率逐渐增加,B 残留量

变化趋势正好相反,这主要是由于 B 化处理工艺导致的。随着 B 加入量增加,B 化处理能够使得铸锭中的过

渡杂质元素形成 B 化物沉至炉底,因此铸锭的电导率增加,B 残留量与杂质元素含量总和减小;而随着 B 加入量进一步增加,B 化处理后合金液中的 B 残留量不断增多,导致合金铸锭中 B 残留量不断增多,恶化合金的导电性能,使得电导率降低。随着 B 化处理温度升高,相同的 B 化处理时间内能够形成更多的 B 化物;而随着静置时间延长,过渡杂质元素形成 B 化物能够更充分地沉至炉底,因此随着 B 化处理温度的升高和静置时间的延长,铸锭的电导率会不断增加,B 残留量与杂质元素含量总和也会减小。由以上试验结果的性能和成本方面综合考虑,最优的 B 化加工工艺:B 加入量为 0.015%~0.020%、B 化处理温度为 760 ℃、静置时间为 60 min,此时工业纯铝中杂质元素含量比较低,且铸锭的铸态电导率能达到 35.88 MS/m。

3 结 论

(1)B 能有效降低铝液中杂质元素(V 和 Ti)的含量。在铝液中加入 0.01%~0.15% 的 B 后,Mn、Cr、V、Ti 的含量均有所降低;当 B 加入量为 0.02% 时,进一步增加 B 的加入量,杂质元素含量减少的幅度变缓,过渡元素的含量总和趋于稳定。B 的残留量随 B 加入量的增加而不断增大。

(2)随着 B 化处理温度的增加和静置时间延长,铸锭的电导率会不断增加,B 残留量与杂质元素(Mn、Cr、V、Ti)含量总和也会减小。

(3)炉底处试样中含有大量的白色团絮状的化合物存在,化合物主要为团絮状 Ti、V、Fe、Zr 的 B 化物,但未发现 Mn、Cr 元素的 B 化物存在,表明 B 化处理过程对于铸锭中 Mn 和 Cr 的净化作用不明显。

(4)最优工业纯铝 B 化加工工艺:B 加入量为 0.015%~0.020%、B 化处理温度为 760 ℃、静置时间为 60 min,此时工业纯铝中杂质元素总含量比较低,且电导率能达到 35.88 MS/m。

参 考 文 献

- [1] 栾宝贵,陶学礼,黄崇祺. 用铝液硼化处理提高电工铝杆电导率[J]. 电线电缆, 1984(2): 36-40.
- [2] 王祝堂,王殿楹,王真超. 铝合金的新型合金元素添加剂及其添加方法[J]. 轻合金加工技术, 2000(9): 16-19.
- [3] COOPER P S, KEARNS M A. Removal of transition metal impurities in aluminium melts by boron additives[J]. Materials Science Forum, 1996, 217-222: 141-146.
- [4] 徐彦国. 电工用铝硼化处理的工艺实践[J]. 世界有色金属, 2013(2): 36-37.
- [5] 黄崇祺,储成著,丁关森,等. 铝导体的硼化处理[J]. 上海金属·有色分册, 1987(3): 29-33.

- [6] 沈利,赵洪生,王青亮,等. Al-B 中间合金研究进展[A]. 中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会[C]. 江苏苏州, 2012.
- [7] 王青亮,沈利,赵九洲,等. 高温处理熔体制备 AlB12 型铝硼中间合金[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(12): 2 516-2 522.
- [8] 张虎. 浅谈电解原铝偏析法生产高纯铝用硼除钛、钒[J]. 世界有色金属, 2017(17): 6-6.
- [9] 於国良. 影响连铸连轧法生产电工用铝杆质量因素分析[J]. 上海有色金属, 2002(1): 29-35.
- [10] 张强,郭锋,李志强,等. 硼化处理对导电铝 Ti、V 含量以及性能影响的研究[J]. 铸造技术, 2007, 28(10): 69-71.
- [11] 王桂芹,刘顺华,高洪吾,等. 硼对工业纯 Al 导电性的影响[J]. 金属学报, 2000(6): 597-601.
- [12] WANG G Q, LIU S, LI C, et al. Reaction of boron to transition metal impurities and its effect on conductivity of aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(6): 1 112-1 116.
- [13] KHALIQ A. Thermodynamics and kinetics of transition metals borides formation in molten aluminium[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2014, B45(2): 769-783.
- [14] KHALIQ A, RHAMDHANI M A, BROOKS G A, et al. Thermodynamic Analysis of Ti, Zr, V and Cr Impurities in Aluminum Melt[A]. in Light Metals 2011[M]. German: Springer International Publishing, 2016.

(编辑:栗万仲)

2021 年 1~11 月我国新能源车产量突破 300 万辆

2021 年 12 月初,中国汽车工业协会发布汽车工业经济运行数据。11 月,汽车产销分别完成 258.5 万辆和 252.2 万辆,产销环比分别增长 10.9% 和 8.1%,同比分别下降 9.3% 和 9.1%。其中,新能源汽车产销分别完成 45.7 万辆和 45 万辆,同比分别增长 1.3 倍和 1.2 倍,产销继续刷新新记录。

1~11 月,汽车产销分别完成 2 317.2 万辆和 2 348.9 万辆,同比分别增长 3.5% 和 4.5%。其中,乘用车产销分别完成 1 887.9 万辆和 1 906 万辆,同比分别增长 6.9% 和 7.1%;商用车产销分别完成 429.3 万辆和 442.9 万辆,同比分别下降 9.1% 和 5.3%;新能源汽车产销分别完成 302.3 万辆和 299 万辆,同比均增长 1.7 倍。

中汽协分析指出,随着国家相关政策措施成效不断显现,电力供应紧张情况有所缓解,原材料价格有所回落,制造业景气面有所扩大。目前,消费者对于新能源汽车的接受度越来越高,新能源汽车市场整体态势已经由政策驱动转向市场拉动。

(摘自压铸周刊)