



# 高温处理熔体制备 AlB<sub>12</sub> 型铝硼中间合金

王青亮<sup>1</sup>, 沈利<sup>2</sup>, 赵九洲<sup>3</sup>, 张兴中<sup>1</sup>

(1. 燕山大学 国家冷轧板带装备及工艺工程技术研究中心, 秦皇岛 066004;  
2. 包头铝业有限公司, 包头 014046;  
3. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 对具有不同硼化物分布情况的 AlB<sub>2</sub>型铝硼中间合金熔体(AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体)进行高温处理制备 AlB<sub>12</sub>型铝硼中间合金(AlB<sub>12</sub>型中间合金)。结果表明: 对于硼化物团聚严重, 含有大量尺寸较大硼化物团聚的 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体, 当在高温处理过程中搅拌强度较低时, 所形成的 AlB<sub>12</sub>型中间合金中 AlB<sub>12</sub>团聚严重; 高温处理过程中, 分布于熔体内的硼化物团聚中接触较紧密的 AlB<sub>2</sub>颗粒在转变时会发生凝固, 并形成尺寸较大的 AlB<sub>12</sub>颗粒; 在高温处理过程中, 快速搅拌可有效阻止 AlB<sub>12</sub>团聚的形成, 还可对硼化物团聚中 AlB<sub>2</sub>颗粒的凝固起到一定的破坏作用, 从而有效减小所得 AlB<sub>12</sub>型中间合金中的 AlB<sub>12</sub>颗粒尺寸及尺寸分布范围。

**关键词:** 铝硼中间合金; 高温处理; AlB<sub>12</sub>型; 显微组织

**中图分类号:** TG146

**文献标志码:** A

铝硼中间合金广泛应用于导电铝生产, 向铝熔体中加入铝硼中间合金, 可使铝中的 Fe、Ti、V、Mn等过渡族杂质元素与硼元素反应形成不溶性硼化物, 并以渣的形式沉淀析出, 从而提高铝的导电性<sup>[1-3]</sup>。铝硼化合物包括 AlB<sub>2</sub> 和 AlB<sub>12</sub> 两种稳定形式<sup>[4]</sup>, 根据合金中铝硼化合物的主要存在形式, 铝硼中间合金可分为 AlB<sub>2</sub>型铝硼中间合金(AlB<sub>2</sub>型中间合金)和 AlB<sub>12</sub>型铝硼中间合金(AlB<sub>12</sub>型中间合金)。研究表明<sup>[5-7]</sup>: 这两种铝硼中间合金均能有效提高工业纯铝的导电性, 但对于 AlB<sub>12</sub>型中间合金, 由于 AlB<sub>12</sub>颗粒与杂质元素反应速度较慢, 且反应生成的杂质元素硼化物颗粒更粗大、更致密, 易导致 AlB<sub>12</sub>团聚和粗大的 AlB<sub>12</sub>颗粒未充分反应就和生成的杂质元素硼化物一起沉淀到底部, 造成硼的利用率降低, 影响其净化效果。因此, 作为净化型中间合金, AlB<sub>12</sub>型中间合金中的 AlB<sub>12</sub>颗粒尺寸及空间分布情况需要严格控制。

通过铝硼中间合金对铝熔体进行净化处理时, 通常希望所加入的铝硼中间合金具有较高的硼含量, 这样可以减少中间合金加入量, 进而减少由于加入中间合金而引入的外来杂质。由于 AlB<sub>2</sub>相在铝熔体中通常以长厚比较高的片状颗粒形式存在, 当 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体中硼含量较高时, 熔体黏度很大, 难以制备硼

含量较高的 AlB<sub>2</sub>型中间合金<sup>[8]</sup>。AlB<sub>12</sub>相在铝熔体中则通常以近球形颗粒形式存在, 硼含量较高时对熔体黏度影响不大, 更容易制备高硼含量铝硼中间合金。

目前, 尽管 AlB<sub>12</sub>型中间合金在导电铝生产中已有应用, 但关于其制备方面的研究报告还很少。早期有通过铝与硼酐或硼砂发生铝热还原反应制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金的报告<sup>[9-10]</sup>, 但应用此方法时产物中有大量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且难于去除, 难以获得较为纯净的 AlB<sub>12</sub>型中间合金。赵九洲等<sup>[11]</sup>提出一种高硼含量 AlB<sub>12</sub>型中间合金制备方法, 首先在 750 ℃左右使铝熔体与含硼氟盐反应制备 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体, 然后将合金熔体升温至 1000 ℃以上进行高温处理, 熔体中的片状 AlB<sub>2</sub>颗粒将转变为近球形 AlB<sub>12</sub>颗粒, 熔体黏度显著降低, 而后将熔体降温至 750 ℃左右再次进行加盐反应, 经过反复多次加盐反应后高温处理, 可获得硼含量达 8%的高硼含量 AlB<sub>12</sub>型中间合金。前面已经提到, AlB<sub>12</sub>型中间合金中的 AlB<sub>12</sub>颗粒尺寸及空间分布情况对其使用效果具有很大影响。采用此方法制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金时, 研究如何控制 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体经高温处理后所得合金中的 AlB<sub>12</sub>颗粒尺寸及空间分布情况就显得尤为重要, 目前还未出现关于这方面的研究报告。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51275446)

收稿日期: 2015-10-12; 修订日期: 2016-05-30

通信作者: 王青亮, 讲师, 博士; 电话: 0335-8387652; E-mail: wql\_456@163.com

获得 AlB<sub>2</sub> 型中间合金熔体是采用此方法制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金的前提。由于具有成本低、易操作及合金质量高等优点, 氟盐反应法<sup>[8, 12-17]</sup>已成为制备 AlB<sub>2</sub>型中间合金最常采用的方法, 该方法即通过铝熔体与含硼氟盐(KBF<sub>4</sub>)发生铝热还原反应, 使硼从氟盐中还原出来并以铝硼化合物的形式存在于铝基体中。已有研究报道中, 通常采用的加盐反应方式是将含硼氟盐直接加到铝熔体表面<sup>[8, 13-15]</sup>或压入到铝熔体内部<sup>[16-17]</sup>后进行搅拌反应。研究发现, 反应过程中生成的 AlB<sub>2</sub>颗粒极易形成团聚<sup>[13-16]</sup>, 在反应过程中施加快速搅拌可对团聚起到一定的破坏作用<sup>[15-16]</sup>。本文作者<sup>[18]</sup>在前期研究中提出了一种新型的加盐反应方式—漩涡加盐法, 并与传统的铝箔包裹后压入加盐方式制备效果进行了对比, 发现采用漩涡加盐法制备 AlB<sub>2</sub>型中间合金时可有效阻止硼化物团聚的形成, 合金中 AlB<sub>2</sub>相主要以弥散片状颗粒形式分布于铝基体中。

本文作者将在前期研究基础上, 首先按文献[18]中工艺制备3种具有不同硼化物分布形态的AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体, 而后分别对其进行高温处理以制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金, 在高温处理过程中施加不同强度搅拌, 以研究 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体中硼化物存在形态与所制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金组织的内在联系, 并考察在高温处理过程中施加不同强度搅拌对所制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金组织的影响。

## 1 实验

用于制备 AlB<sub>12</sub>型中间合金的 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体是按照文献[18]中3种不同工艺制备的。3种合金熔体中硼化物分布形态不同, 其中第一种合金熔体内 AlB<sub>2</sub>颗粒团聚严重, 含有大量较大尺寸硼化物团聚, 为表述方便, 将其称为合金熔体1; 第二种合金熔体中 AlB<sub>2</sub>相主要以小尺寸团聚形式存在, 将其称为合金熔体2; 第三种合金熔体中 AlB<sub>2</sub>主要以弥散片状颗粒形式存在, 将其称为合金熔体3。AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体制备完成后分别对其进行高温处理, 高温处理过程中保留合金熔体表面反应生成的熔盐, 以防止合金熔体发生氧化。首先, 将合金熔体以 20 °C/min 的速度升温至 1100 °C, 而后开始保温, 保温过程中施加不同强度搅拌, 搅拌方式分别为用石墨棒缓慢手工搅拌(约 50 r/min)和用石墨棒快速手工搅拌(约 200 r/min)。随着搅拌的进行, 熔体黏度逐渐降低, 在熔体黏度降低过程中用石墨勺对熔体进行快速取样, 取样过程中停止搅拌, 取样完成后马上恢复搅拌, 以减轻取样对搅

拌效果的影响。搅拌进行 10 min 后停止搅拌, 继续保温 2 min, 然后倒出表层熔盐, 将合金熔体浇入铁模中进行凝固。

对所制备合金锭及所取样品进行切割、研磨和抛光, 在光学显微镜下观察其显微组织, 通过装配在扫描电子显微镜(SEM)上的能量散射分析仪(EDS)分析相成分, 并通过图像分析软件 Micro-image Analysis & Process 对 AlB<sub>12</sub>型中间合金样品中 AlB<sub>12</sub>颗粒尺寸进行定量分析, 每个样品至少进行 3 次定量分析, 以此得到样品中 AlB<sub>12</sub>颗粒平均尺寸及尺寸分布情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 高温处理过程中进行缓慢搅拌时的制备效果

图 1 所示为在高温处理过程中进行缓慢搅拌(搅拌速度约 50 r/min)时由不同 AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体转变所得 AlB<sub>12</sub>型中间合金金相显微组织。由图 1 可以看出, 由合金熔体 1 转变所得合金中硼化物团聚严重(见图 1(a))。对图 1(a)所示团聚中灰色相和黑色相进行 EDS 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 灰色相 B 和 Al 的摩尔比约为 14:1。根据铝硼合金相图<sup>[4]</sup>, 铝硼化合物只有两种稳定形式: AlB<sub>2</sub> 和 AlB<sub>12</sub>。同时, 考虑到硼作为一种轻质元素, 在 EDS 分析中会产生一定误差, 可以确定该灰色相是 AlB<sub>12</sub>。黑色相中 F、Al 和 K 的摩尔比接近 4:1:1, 说明其为氟盐, 主要成分是 KAlF<sub>4</sub>。合金中未发现 AlB<sub>2</sub> 相, 说明 AlB<sub>2</sub> 已完全转变。由图 1(a)还可以看出, 合金内 AlB<sub>12</sub> 团聚中 AlB<sub>12</sub> 颗粒尺寸分布很不均匀, 含一些异常粗大颗粒, 有的颗粒直径可达到 50 μm 左右。另外, 有一些氟盐被包裹在 AlB<sub>12</sub> 团聚中, 导致合金中氟盐夹渣含量较高。由图 1(b)和(c)可以看出, 由合金熔体 2 和 3 转变所得合金中 AlB<sub>12</sub> 相均主要以弥散的近球形颗粒形式存在于铝基体中, 合金中氟盐夹渣含量均较低。图 1(c)中可以见到一些不与 AlB<sub>12</sub> 颗粒接触的黑色近球形点状组织, 经过仔细观察发现其为抛光过程中 AlB<sub>12</sub> 颗粒脱落所留下的凹坑。

通过图像分析软件对由合金熔体 2 和 3 转变所得合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒尺寸进行定量分析, 分析过程中将抛光时脱落的 AlB<sub>12</sub> 颗粒计入在内, 其尺寸近似于其脱落所留下的凹坑尺寸。表 1 所列为由合金熔体 2 和 3 转变所得合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒平均尺寸, 两种合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒尺寸分布情况如图 3 所示。由图 3 可以看出, 由合金熔体 2 和 3 转变所得合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒平均直径分别为 7.93 μm 和 6.89 μm, 后者明显小于前

者,由合金熔体3转变所得合金中 $\text{AlB}_{12}$ 颗粒的尺寸分布范围更小,尺寸更均匀。对于由合金熔体3转变所得 $\text{AlB}_{12}$ 型中间合金,在抛光过程中有大量 $\text{AlB}_{12}$ 颗粒脱落可能与其含有大量细小 $\text{AlB}_{12}$ 颗粒有关。

为了说明以上3种 $\text{AlB}_{12}$ 型中间合金组织的形成过程,对合金熔体2在高温处理过程中缓慢搅拌5 min后所取样品进行组织观察,其典型显微组织如图4所示。由图4可看出,合金中已有部分 $\text{AlB}_2$ 相转变为 $\text{AlB}_{12}$ 相,其中含有一些尺寸较大的 $\text{AlB}_{12}$ 颗粒。对周边未转变的 $\text{AlB}_2$ 团聚组织进行观察,可以发现 $\text{AlB}_2$

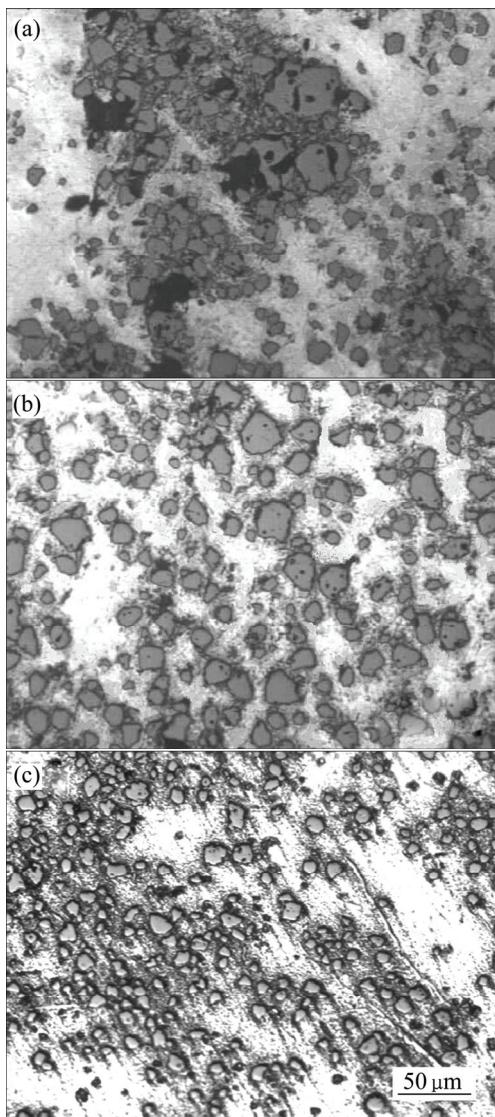


图1 不同 $\text{AlB}_2$ 型中间合金熔体在1100 °C高温处理过程中进行缓慢手工搅拌(搅拌速度约50 r/min)所得 $\text{AlB}_{12}$ 型中间合金的显微组织

**Fig. 1** Microstructures of  $\text{AlB}_{12}$ -type master alloys produced by high temperature treatment of different  $\text{AlB}_2$ -type master alloy melts at 1100 °C during slow manual stirring (stirring speed about 50 r/min): (a) Alloy melt 1; (b) Alloy melt 2; (c) Alloy melt 3

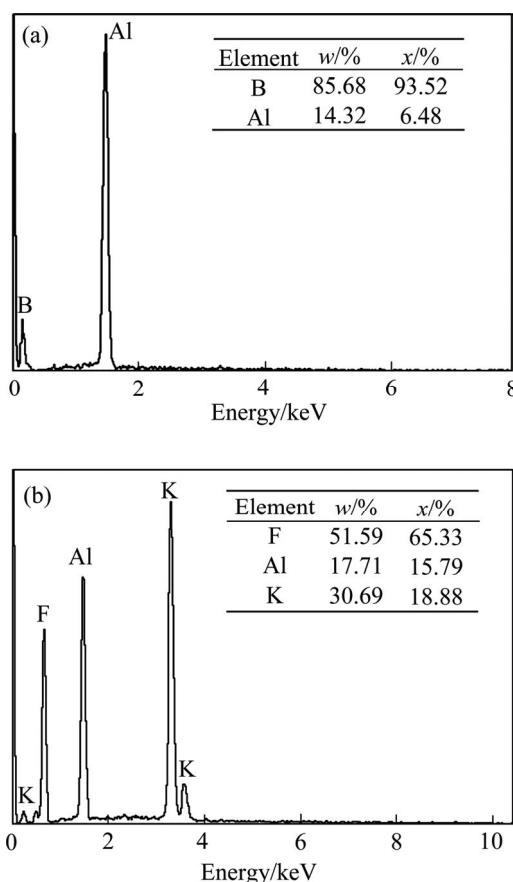


图2 合金熔体1在1100 °C高温处理过程中进行缓慢手工搅拌(搅拌速度约50 r/min)所得 $\text{AlB}_{12}$ 型中间合金中不同相的EDS谱

**Fig. 2** EDS spectra of different phases in  $\text{AlB}_{12}$ -type master alloy produced by high temperature treatment of alloy melt 1 at 1100 °C during manual stirring (stirring speed about 50 r/min): (a) Gray phase; (b) Black phase

表1 不同 $\text{AlB}_2$ 型中间合金熔体在1100 °C高温处理过程中进行不同强度搅拌时所得 $\text{AlB}_{12}$ 型中间合金中 $\text{AlB}_{12}$ 颗粒的平均尺寸

**Table 1** Average sizes of  $\text{AlB}_{12}$  particles in  $\text{AlB}_{12}$ -type master alloys produced by high temperature treatment of different  $\text{AlB}_2$ -type master alloy melts at 1100 °C during different agitation intensities

| Alloy melt | Average diameter/ $\mu\text{m}$ |  |  |
|------------|---------------------------------|--|--|
|            | No.                             | Slow manual stirring<br>(about 50 r/min) | Rapid manual stirring<br>(about 200 r/min) |
| 1          | —                               | —  | 7.1  |
| 2          | 7.93                            | —  | 6.95                                       |
| 3          | 6.89                            | —  | 6.59                                       |

团聚中有部分 AlB<sub>2</sub> 颗粒互相接触较紧密, 尺寸较大的 AlB<sub>12</sub> 颗粒很可能是这些互相接触紧密的 AlB<sub>2</sub> 颗粒在转变过程中发生凝并而形成的。而 AlB<sub>2</sub> 团聚中结合较松散的 AlB<sub>2</sub> 颗粒将转变为小尺寸的 AlB<sub>12</sub> 颗粒。由于原 AlB<sub>2</sub> 团聚尺寸较小, 转变后多个 AlB<sub>12</sub> 颗粒相互接触的几率较小, 不足以形成明显的 AlB<sub>12</sub> 团聚, 故所制备的 AlB<sub>12</sub> 型中间合金中 AlB<sub>12</sub> 相主要以弥散颗粒形式存在(见图 1(b))。由图 4 还可以看出, 刚转变形成的 AlB<sub>12</sub> 颗粒一般圆整度较低, 而制备出的 AlB<sub>12</sub> 型中间合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒普遍圆整度较高(见图 1(b)), 这说明刚转变的 AlB<sub>12</sub> 颗粒在后续高温处理过程中必然经历球化过程。

根据以上分析可以推知, 另外两种 AlB<sub>12</sub> 型中间合金组织的形成过程。对于合金熔体 1, 转变前硼化物团聚严重, 含有大量较大尺寸硼化物团聚, 团聚中

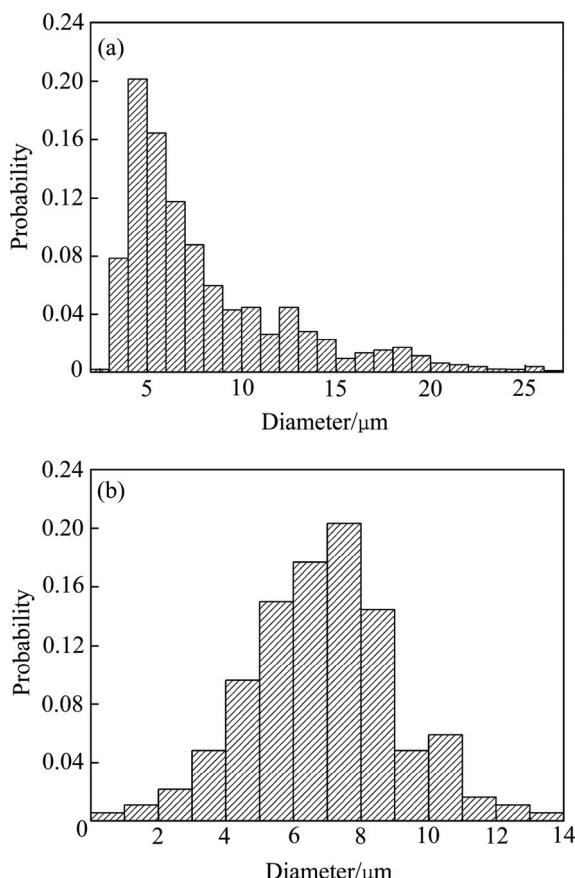


图 3 不同 AlB<sub>2</sub> 型中间合金熔体在 1100 ℃进行高温处理过程中进行缓慢手工搅拌(搅拌速度约 50 r/min)所得 AlB<sub>12</sub> 型中间合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒的粒径尺寸分布

**Fig. 3** Grain size distributions of AlB<sub>12</sub> particles in AlB<sub>12</sub>-type master alloys produced by high temperature treatment of different AlB<sub>2</sub>-type master alloy melts at 1100 ℃ during manual stirring (stirring speed about 50 r/min): (a) Alloy melt 2; (b) Alloy melt 3

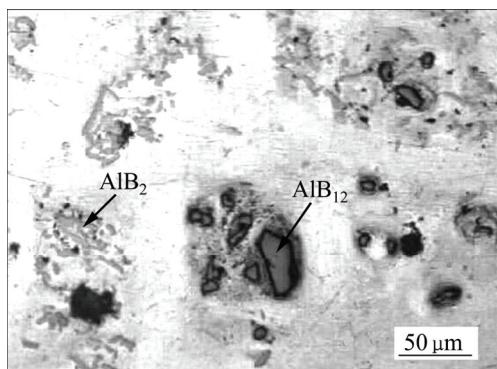


图 4 合金熔体 2 在 1100 ℃进行高温处理并进行缓慢手工搅拌(搅拌速度约 50 r/min)过程中所取样品的显微组织

**Fig. 4** Microstructure of sample taken high temperature treatment of alloy melt 2 at 1100 ℃ and slow manual stirring (stirring speed about 50 r/min)

接触较紧密的 AlB<sub>12</sub> 颗粒在转变过程中发生凝并, 导致一些异常粗大 AlB<sub>12</sub> 颗粒的形成, 较大尺寸硼化物团聚转变后, 其中的 AlB<sub>12</sub> 颗粒与周边多个 AlB<sub>12</sub> 颗粒发生接触的几率较大, 易形成 AlB<sub>12</sub> 团聚组织, 由于高温处理过程中进行缓慢搅拌对 AlB<sub>12</sub> 团聚破坏作用有限, 故所得 AlB<sub>12</sub> 型中间合金中 AlB<sub>12</sub> 团聚严重(见图 1(a)); 而对于合金熔体 3, 转变前 AlB<sub>2</sub> 主要以弥散颗粒形式存在, 高温转变过程中 AlB<sub>2</sub> 颗粒不易发生凝并, 致使所形成的 AlB<sub>12</sub> 型中间合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒尺寸细小且尺寸分布均匀, 另外, 转变后形成的 AlB<sub>12</sub> 颗粒不易与其他颗粒发生接触, 故所得合金中 AlB<sub>12</sub> 相以弥散的近球形颗粒形式存在(见图 1(c))。

## 2.2 高温处理过程中进行快速搅拌对合金组织的影响

图 5 所示为在高温处理过程中进行快速搅拌(约 200 r/min)时不同 AlB<sub>2</sub> 型中间合金熔体转变所得 AlB<sub>12</sub> 型中间合金显微组织。由图 5(a)可以看出, 由合金熔体 1 转变所得合金中 AlB<sub>12</sub> 团聚不明显, 且氟盐夹渣含量较低, 与在高温处理过程中进行缓慢搅拌时所得合金组织存在明显差异, 这说明在高温处理过程中进行快速搅拌可有效阻止合金中 AlB<sub>12</sub> 团聚的形成, 并使原来被硼化物团聚包裹的氟盐得以排出。由图 5(b)和(c)可以看出, 对于合金熔体 2 和 3, 在高温处理过程中, 进行快速搅拌时所得合金中 AlB<sub>12</sub> 相仍主要以近球形颗粒形式弥散分布于铝基体中。

对此 3 种 AlB<sub>12</sub> 型中间合金中 AlB<sub>12</sub> 颗粒尺寸进行定量分析, 其结果如表 1 和图 6 所示。由表 1 和图 6 可以看出, 在高温处理过程中进行快速搅拌时, AlB<sub>2</sub> 型合金熔体中硼化物存在形态对转变后所得 AlB<sub>12</sub> 型

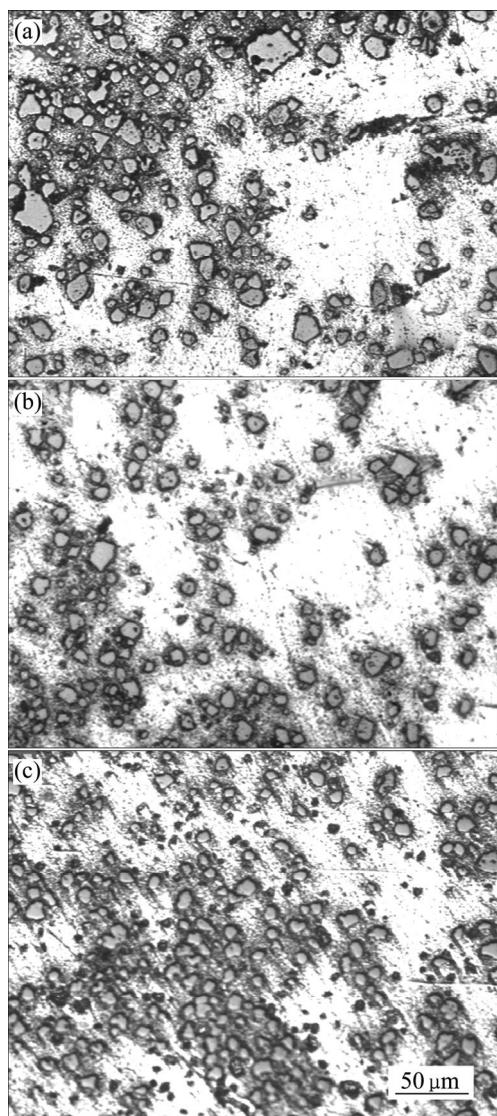


图5 不同AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体在1100℃高温处理过程中进行快速手工搅拌(约200 r/min)时所得AlB<sub>12</sub>型中间合金的显微组织

**Fig. 5** Microstructures of AlB<sub>12</sub>-type master alloys produced by high temperature treatment of different AlB<sub>2</sub>-type master alloy melts at 1100 °C during rapid manual stirring (about 200 r/min): (a) Alloy melt 1; (b) Alloy melt 2; (c) Alloy melt 3

中间合金中AlB<sub>12</sub>颗粒尺寸有明显影响。由合金熔体1转变所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的平均尺寸最大,尺寸分布范围最宽。由合金熔体3转变所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒平均尺寸最小,尺寸分布范围最窄。与在高温处理过程中进行缓慢搅拌时相比,合金熔体2高温处理过程中进行快速搅拌可明显减小所得AlB<sub>12</sub>型中间合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的平均尺寸,而合金熔体3在高温处理过程中进行快速搅拌时所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒平均尺寸只略有下降,变化不明显(见表1)。对于合金熔体2,

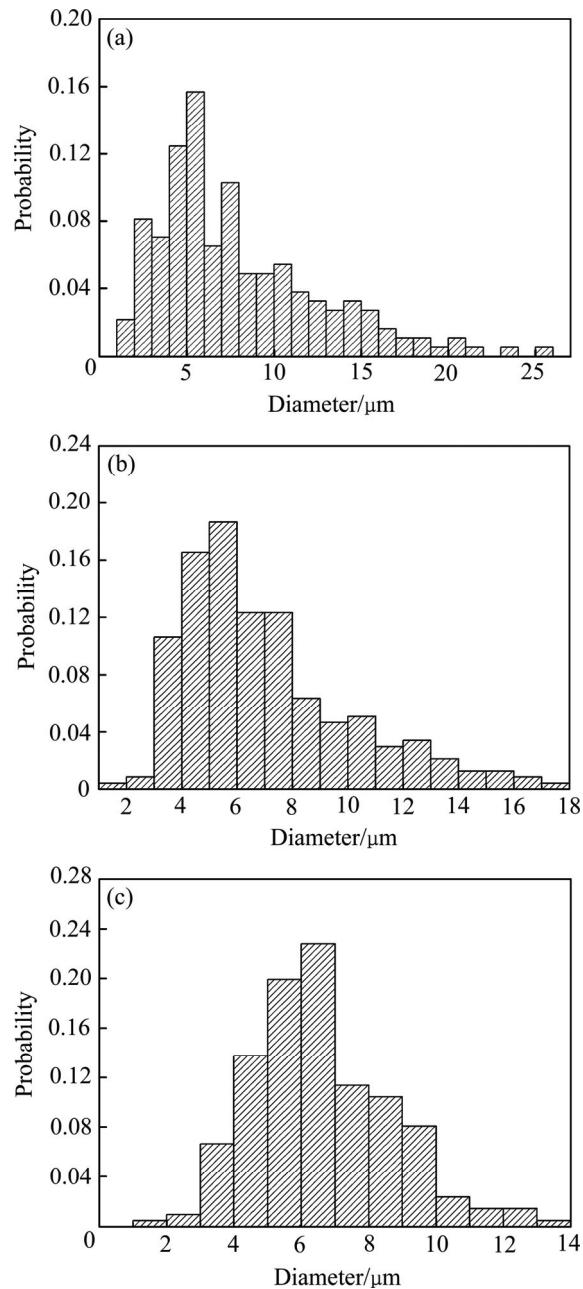


图6 不同AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体在1100℃进行高温处理过程中进行快速手工搅拌(约200 r/min)时所得AlB<sub>12</sub>型中间合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的粒径尺寸分布

**Fig. 6** Grain size distributions of AlB<sub>12</sub> particles in AlB<sub>12</sub>-type master alloys produced by high temperature treatment of different AlB<sub>2</sub>-type master alloy melts at 1100 °C during rapid manual stirring (about 200 r/min): (a) Alloy melt 1; (b) Alloy melt 2; (c) Alloy melt 3

在高温处理过程中进行快速搅拌还可显著减小所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的尺寸分布范围(见图3(a)和6(b));对于合金熔体3,在高温处理过程中进行快速搅拌对所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的尺寸分布范围则无明显影响(见

图3(b)和6(c))。可知: 对合金熔体3进行高温处理最易得到高质量的AlB<sub>12</sub>型中间合金, 且高温处理过程中施加不同搅拌强度对所得合金组织影响不大, 工艺更稳定。

由以上分析可知, 所制备合金中尺寸较大的AlB<sub>12</sub>颗粒很可能是由原硼化物团聚中互相接触紧密的AlB<sub>2</sub>颗粒在转变过程中发生凝并而形成的。对于合金熔体2, 在高温处理过程中进行快速搅拌可对所得AlB<sub>12</sub>型中间合金中的AlB<sub>12</sub>颗粒起到明显细化作用, 并可显著减小所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的尺寸分布范围, 这说明在高温处理过程中进行快速搅拌对硼化物团聚中AlB<sub>2</sub>颗粒凝并会产生一定的破坏作用, 这也间接证明分布于AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体内的硼化物团聚中接触紧密的AlB<sub>2</sub>颗粒在高温处理过程中确实会发生凝并; 对于合金熔体3, 转变前AlB<sub>2</sub>相主要以弥散颗粒形式存在, 熔体中互相接触紧密的AlB<sub>2</sub>颗粒较少, 高温处理过程中, AlB<sub>2</sub>颗粒之间不易发生凝并, 故高温处理过程中进行快速搅拌对所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒平均尺寸及尺寸分布范围无明显影响。

### 3 结论

1) AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体中的硼化物分布形态对其经高温处理后所制备的AlB<sub>12</sub>型中间合金组织分布情况有很大影响。对于硼化物团聚严重, 含大量尺寸较大硼化物团簇的AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体, 若在高温处理过程中进行缓慢搅拌, 所制备的AlB<sub>12</sub>型中间合金中AlB<sub>12</sub>团聚严重; 对于硼化物主要以小尺寸团聚或弥散颗粒形式分布于铝基体中的AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体, 经高温处理后所得合金中的AlB<sub>12</sub>相均主要以弥散的近球形颗粒形式存在, 高温处理过程中的搅拌强度对所得合金中AlB<sub>12</sub>颗粒分布情况无明显影响。

2) 对AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体进行高温处理时, 分布于其中的硼化物团聚中接触紧密的AlB<sub>2</sub>颗粒可发生凝并, 形成尺寸较大的AlB<sub>12</sub>颗粒。刚转变形成的AlB<sub>12</sub>颗粒一般圆整度较低, 在后续高温处理过程中会经历球化过程。

3) 在高温处理过程中进行快速搅拌可对硼化物团聚中AlB<sub>2</sub>颗粒的凝并起到一定的破坏作用, 从而减小所得AlB<sub>12</sub>型中间合金中AlB<sub>12</sub>颗粒的尺寸及尺寸分布范围; 在高温处理过程中进行快速搅拌, 还可有效阻止AlB<sub>12</sub>团聚的形成, 同时起到除渣作用。

4) 对于AlB<sub>2</sub>相主要以弥散颗粒形式存在的AlB<sub>2</sub>型中间合金熔体, 高温处理过程中施加不同强度搅拌

对所得合金组织影响不大, 容易得到高质量的AlB<sub>12</sub>型中间合金。

### REFERENCES

- [1] 张强, 郭峰, 李志强, 鲍永强. 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): 1338–1340.  
ZHANG Qiang, GUO Feng, LI Zhi-qiang, BAO Yong-qiang. Influence of boronization treatment on the contents of Ti and V and properties of electrical aluminum[J]. Foundry Technology, 2007, 28(10): 1338–1340.
- [2] KARABAY S, UZMAN I. A study on the possible usage of continuously cast aluminum 99.6% containing high Ti, V and Cr impurities as feedstock for the manufacturing of electrical conductors[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2005, 20: 231–243.
- [3] 谭喜平, 郑开宏, 宋东福, 张新明. Al-3B中间合金添加量对再生铸造铝合金中杂质铁含量的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1401–1407.  
TAN Xi-ping, ZHENG Kai-hong, SONG Dong-fu, ZHANG Xin-ming. Effects of Al-3B master alloy addition on impurity iron content of recycled casting aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1401–1407.
- [4] MIRKOVIC D, GROBNER J, SCHMID-FETZER R, FABRICHNAYA O, LUKAS H L. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al-B system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 384: 168–174.
- [5] COOPER P S, KEARNS M A. Removal of transition metal impurities in aluminum melts by boron additives [J]. Materials Science Forum, 1996, 217/222: 141–146.
- [6] SETZER W C, BOONE G W. The use of aluminum/boron master alloys to improve electrical conductivity[J]. Light Metals, 1992: 337–343.
- [7] KHALIQ A, RHAMDHANI M A, BROOKS G A, GRANDFIELD J. Analysis of boron treatment for V removal using AlB<sub>2</sub> and AlB<sub>12</sub> based master alloys[C]// Light Metal 2014. TMS, 2014: 963–968.
- [8] AURADI V, KORI S A. Influence of reaction temperature for the manufacturing of Al-3Ti and Al-3B master alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453: 147–156.
- [9] 包亦林, 戴卫国, 高玉峰. 铝硼中间合金的研制及应用[J]. 江苏冶金, 1998(3): 11–13.  
BAO Yi-lin, DAI Wei-guo, GAO Yu-feng. Production and application of Al-B master alloys[J]. Jiangsu Metallurgy, 1998(3): 11–13.
- [10] 王东山, 薛向欣. 合成工艺对粉末冶金法制备AlB<sub>12</sub>粉末的影响[J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(4): 299–303.  
WANG Dong-shan, XUE Xiang-xin. Preparation of AlB<sub>12</sub> powder by powder metallurgy method[J]. Powder Metallurgy

- Technology, 2008, 26(4): 299–303.
- [11] 赵九洲, 王云利, 赵洪生, 王青亮, 兴成尧, 沈利, 栗争光. 一种高硼含量 Al-B 中间合金熔体的获得方法. 中国: ZL200910012841.3[P]. 2011-03-23.  
ZHAO Jiu-zhou, WANG Yun-li, ZHAO Hong-sheng, WANG Qing-liang, XING Cheng-yao, SHEN Li, LI Zheng-guang. One method for obtaining high-boron content Al-B master alloy melts. China: ZL200910012841.3[P]. 2011-03-23.
- [12] 王芳, 王明星, 李云良, 刘志勇, 刘忠侠, 宋天福. Al-B 中间合金对铝合金晶粒的细化机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 974–979.  
WANG Fang, WANG Ming-xing, LI Yun-liang, LIU Zhi-yong, LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu. Grain refining mechanism of Al-B master alloy on Al alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 974–979.
- [13] EI-MAHALLAWY N, TAHAA M A, JARFORS A E W, FREDRIKSSON H. On the reaction between aluminum, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> and KBF<sub>4</sub>[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292: 221–229.
- [14] FJELLSTEDT J, JARFORS A E W. On the precipitation of TiB<sub>2</sub> in aluminum melts from the reaction with KBF<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 413/414: 527–532.
- [15] JACKSON M J, GRAHAM I D. Mechanical stirring of Al-B alloys[J]. Journal of Materials Science Letters, 1994, 13: 754–756.
- [16] ALY I H, OMRAN A M, SHAHEEN M A, BASTAWEESY A. Production of Al-B master alloys from boron-bearing salts using different techniques[C]// Proceedings of the Technical Sessions, 133rd Technical TMS Annual Meeting 2004. Light Metals, 2004: 837–841.
- [17] WANG Xiao-ming. The formation of AlB<sub>2</sub> in an Al-B master alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 403: 283–287.
- [18] WANG Qing-liang, ZHAO Hong-sheng, LI Zheng-guang, SHEN Li, ZHAO Jiu-zhou. Production of Al-B master alloys by mixing KBF<sub>4</sub> salt into molten aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 294–300.

## Preparation of AlB<sub>12</sub>-type Al-B master alloys by high temperature treatment of melts

WANG Qing-liang<sup>1</sup>, SHEN Li<sup>2</sup>, ZHAO Jiu-zhou<sup>3</sup>, ZHANG Xing-zhong<sup>1</sup>

(1. National Engineering Research Center for Equipment and Technology of Cold Strip Rolling,  
Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;  
2. Baotou Aluminum Co., Ltd., Baotou 014046, China;  
3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** AlB<sub>12</sub>-type Al-B master alloys (AlB<sub>12</sub>-type master alloys) were prepared by high temperature treatment of AlB<sub>2</sub>-type Al-B master alloy melts (AlB<sub>2</sub>-type master alloy melts) with different boride distributions. The results show that, when the AlB<sub>2</sub>-type master alloy melt, in which the boride particles are severely segregated and some sizable boride agglomerations exist, is slowly agitated during the high temperature treatment. AlB<sub>12</sub> particles are severely segregated in the produced AlB<sub>12</sub>-type master alloy. During the high temperature treatment, the coalescence phenomenon happens for the AlB<sub>2</sub> particles in close contact with each other in boride agglomerations, resulting in the formation of large AlB<sub>12</sub> particles. The high-speed stirring adopted during the high temperature treatment can effectively prohibit the formation of AlB<sub>12</sub> agglomerations, and also has an effect of preventing the coalescence of AlB<sub>2</sub> particles in boride agglomerations, thereby effectively reduce the size and size distribution range of AlB<sub>12</sub> particles in the produced AlB<sub>12</sub>-type master alloys.

**Key words:** Al-B master alloy; high temperature treatment; AlB<sub>12</sub>-type; microstructure

**Foundation item:** Project(51275446) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2015-10-12; **Accepted date:** 2016-05-30

**Corresponding author:** WANG Qing-liang; Tel: +86-335-8387652; E-mail: wql\_456@163.com

(编辑 李艳红)