

## ŠTUDIJ VKLJUČKOV V PRIMARNEM ALUMINIJU

### STUDY OF INCLUSIONS IN PRIMARY ALUMINIUM

**Matjaž Torkar, Bojan Breskvar, Marko Tandler, Mirko Doberšek,  
Đorđe Mandrino**

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 2000-01-21; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-03-21*

Vključki v primarnem aluminiju so endogenega in eksogenega izvora. Vzorci, odvzeti iz elektrolizne celice, so bili analizirani z Augerjevo elektronsko spektrometrično analizo z visoko ločljivostjo HRAES. Rezultati so pokazali, da je metoda izredno občutljiva in da je pomembna priprava vzorcev, to je dovolj dolgo ionsko jedkanje, da se očisti okside na površini. V primarnem aluminiju so bili ugotovljeni elementi, kot so magnezij, baker in molibden, o katerih v literaturi ni najti podatkov.

Ključne besede: primarni aluminij, vključki, Augerjeva spektrometrija, ionsko jedkanje

The inclusions in primary aluminium by origin are endogenous and exogenous. Samples were taken from electrolytic cell and analysed with high resolution Auger electron spectrometry HRAES. Results showed importance of preparation of sample, especially sufficient ion etching for removing of surface oxides. In primary aluminium analyses confirmed the presence of elements like magnesium, copper and molybdenum which is unknown from the literature.

Key words: technical aluminium, inclusions, Auger spectrometry, ionic etching

#### 1 UVOD

Že v primarnem aluminiju so nekovinski vključki, kot na primer oksidi, karbidi, fluoridi, kovinski vključki v obliki različnih faz ter plini, ki so neizogibna posledica proizvodnega procesa<sup>1</sup>. Količina, vrsta, velikost in porazdelitev vključkov<sup>1,2,3</sup> se v nadaljnjih fazah tehnološke izdelave Al in Al-zlitin spreminja in vpliva na preoblikovalne in mehanske lastnosti.

Kvaliteta aluminija je torej odvisna tudi od vrste in količine vključkov<sup>4,5,6,7</sup>, za njihovo obvladovanje pa je treba poznati njihov izvor in njihove značilnosti.

Zmanjšanje števila nekovinskih in kovinskih vključkov oziroma njihovo odstranjevanje je mogoče s primernimi ukrepi, ki temeljijo na poznanju njihove narave in sestave. Vendar pa vključkov velikosti pod 5  $\mu\text{m}$  zaradi njihove drobnosti in pogosto kompleksne sestave, ki je posledica aglomeracije sestavin, ni mogoče zanesljivo določiti s starejšimi mikroanalizatorji.

V tem delu so predstavljeni rezultati analiz sestave vključkov v primarnem aluminiju. Analize so bile izvršene z Augerjevo elektronsko spektrometrično analizo z visoko ločljivostjo (HRAES).

#### 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci primarnega aluminija (99,7%) so bili vzeti iz elektrolizne celice, uliti v palice s trikotnim presekom. Iz ulite palice so bili odrezani vzorci za analize. Metalografski vzorci so bili pripravljani po normalni mokri metodi. Z optično mikroskopijo izbrani vključki so bili analizirani z napravo HRAES Microlab 310F. Velikost analizirane površine je bila okrog 2nm, energiji

žarka sta bili 5 keV in 10 keV. Uporabljene so bile povečave 2500-, 5000- in 15000-krat.

V posameznih segmentih so bili analizirani vključki, manjši od 10  $\mu\text{m}$ , analiza pa je bila izvršena tudi v osnovi, stran od vključka. Pri petih različnih vzorcih z oznako od Al 1 do Al 5 so bili iz spektrov kinetične energije določeni posamezni elementi, ki so v preiskovanih vključkih ali v osnovi. Pri vsakem vzorcu so bile analize izvršene v več točkah z oznakami od P1 do P5.

#### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Položaj analiziranih segmentov prečnega preseka trikotne palice je prikazan na **sliki 1**. Rezultati analiz, to je sestava vključkov in faz v atomskih odstotkih, so navedeni v **tabeli 1**.

Glavna skupna ugotovitev je, da pred analizami ionsko jedkanje ni bilo zadostno za popolno odstranitev oksidirane površine (kisika). Dokaz za to je kisik na vseh izmerjenih mestih, tudi v osnovi, stran od vključka, kjer bi moral biti samo aluminij. Izmerjene sestave osnove v vseh vzorcih so v razponu koncentracij od 38,4 do 46,2 at.% aluminija in od 53,7 do 61,5 at.% kisika. Presemetljiva je prisotnost molibdena v fazi, ki ima obliko evtektika v vzorcu Al4 P1 (**sliki 2 in 3**). Na podlagi analiz dveh mest (vzorec Al 4 P1 in Al 4 P2) sklepamo, da gre verjetno za večfazni evtektik ali kompleksen vključek, ki je sestavljen iz osnove (P2) in najverjetneje iz FeAl<sub>3</sub>, združen s kombinacijami bakra, kalcija, ogljika in molibdena. Na videz enak sestavljen vključek v vzorcu Al 1 P1 pa ima popolnoma drugačno sestavo in v njem ni bakra, ogljika in molibdena, je pa kalcij.

**Tabela 1:** Vsebnosti elementov v at.% v različnih točkah na vzorcih iz primarnega aluminija**Table 1:** Content of elements in at.% in different points of the sample of primary aluminium

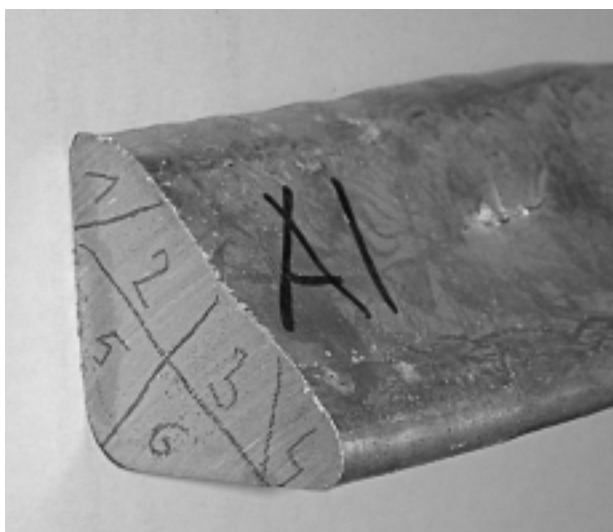
Vzorec	Al at%	O at%	Fe at%	Cu at%	C at%	Ca at%	Mg at%	Mo at%
Al 1 P1 - vključek	19,1	28,5	8,3			41,2		
Al 1 P2 - osnova	39,9	60,0						
Al 1 P3 - osnova	41,3	58,6						
Al 2 P1 - evtektik	31,5	44,9	23,5					
Al 2 P2 - evtektik	41,7	19,5	28,7	9,9				
Al 2 P3 - osnova	39,6	60,3						
Al 2 P4 - osnova	43,6	56,3						
Al 2 P5 - osnova	39,3	60,6						
Al 2 P6 - osnova	46,2	53,7						
Al 3 P1 - vključek	28,7	26,7	20,0	13,6	10,8			
Al 3 P2 - osnova	42,6	57,3						
Al 3 P3 - vključek	14,6	31,6	30,7	7,4	15,4			
Al 3 P4 - vključek	14,1	20,0	12,1	2,9	13,6	31,6	5,4	
Al 3 P5 - osnova	43,6	56,3						
Al 4 P1 - evtektik	10,6	18,3	20,4	13,5	10,8	4,6		21,5
Al 4 P2 - osnova v evtekt.	41,9	58,0						
Al 4 P3 - osnova	40,9	59,0						
Al 5 P1 - vključek	24,1	48,6			11,3	15,7		
Al 5 P2 - osnova	39,4	60,5						
Al 5 P3 - osnova	38,4	61,5						

S temi analizami smo prvič v več primerih ugotovili povečane koncentracije bakra in v enem primeru tudi magnezija. Očitno je, da baker nastopa skupaj z železo-aluminijevo fazo (vzorec Al 2 P2), ki je v preostalih kompleksnejših sestavah (vzorci Al 3 P1, -P3, -P4 in Al 4 P1). Tam so tudi vključki s kalcijem in magnezijem. Izvir kalcija je obloga peči. Rezultati pri vzorcu Al 3 P4

pa kažejo, da sta v vključku poleg železa in kalcija še baker in magnezij.

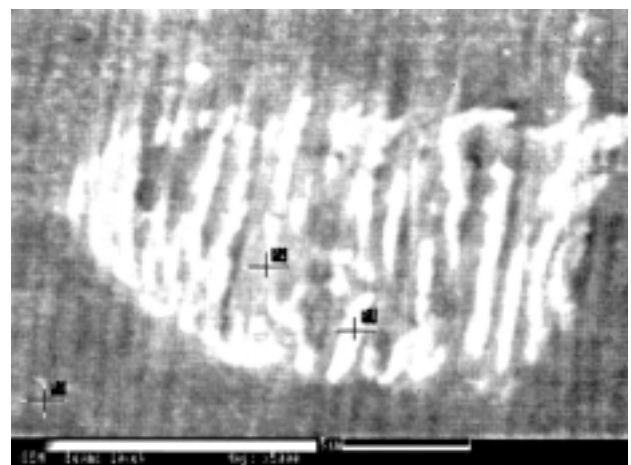
#### 4 SKLEPI

Preliminarne raziskave vključkov v primarnem aluminiju z analizami HARES so pokazale izredno občutljivost naprave Microlab 310F za kvalitativne in kvantitativne analize zelo majhnih površin in opozorilo



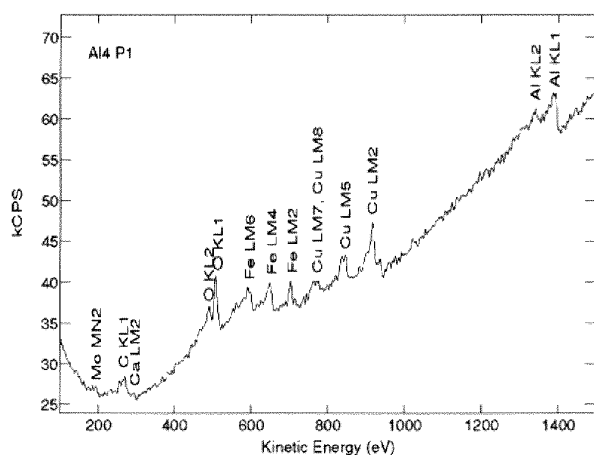
**Slika 1:** Ulita palica iz elektroliznega Al z oznako analiziranih segmentov od Al 1 do Al 6

**Figure 1:** As cast bar of electrolytic Al with sample marks Al 1 to Al 6



**Slika 2:** SEM AES-posnetek evtektika v primarnem Al; vzorec Al 4 z analiziranimi točkami P1-P3

**Figure 2:** SEM AES picture of eutectic in primary Al, sample Al 4 with analyzed points P1-P3



**Slika 3:** Spekter kinetične energije v vzorcu Al 4 P1 s slike 3. V eutektiku so Mo, C, Ca, O, Fe, Cu in Al

**Figure 3:** Spectrum of kinetic energy in sample Al 4P1 from figure 3. In eutectic Mo, C, Ca, O, Fe, Cu and Al are present

na pomembnost priprave vzorcev oziroma površin za tovrstne analize, kakor tudi pomembnost izbire ustrezno velike analizirne površine vključkov.

Metalografske vzorce je treba pred analizo ionsko jedkati toliko časa, da analiza v osnovi pokaže samo aluminij.

Rezultati analiz so pokazali zelo pestro vsebnost elementov v analiziranih vključkih in nekaj elementov,

katerih zastopanost v navedenih kombinacijah do sedaj ni bila poznana.

## ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki sofinancira projekt COST 517, "Cleaner metals for industrial application", po pogodbi št. MS 34/97.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> Bergsmark E., Simensen C. J., Kofstad P.: Oxidation of molten aluminium, *Materials Science & Engineering A: Structural Materials, Properties, Microstructures and Processing, Part 1*, **1989**, 91-95
- <sup>2</sup> E. Bathen: Investigations of inclusions in aluminium melt by image analysis, *Aluminium Verlag GmbH, Düsseldorf*, **1985**, 173-191
- <sup>3</sup> Roberge J. L., Richard M.: Instantaneous evolution of inclusions quantity of liquid aluminium alloys, *Material Science Forum*, 217-222 (**1996**) 1, 135-140
- <sup>4</sup> B. Breskvar, B. Čeh, Report MIL 86-062, Ljubljana **1987**
- <sup>5</sup> Juhani E. Eklund: On the effects of impurities on the solidification and mechanical behaviour of primary and secondary commercial purity aluminium and aluminium alloys, Report No. 1/91, Helsinki University of Technology, Otaniemi **1991**
- <sup>6</sup> Aluminium: Properties and physical metallurgy, ed. Hatch J.E., American Society for Metals, Metals Park Ohio, **1983**
- <sup>7</sup> Aluminium von innen betrachtet, ed. Altenpohl D., 5. Edition, Aluminium Verlag, Düsseldorf, **1993**