

## O IZVORU MOLIBDENA V PRIMARNEM ALUMINIJU ON THE SOURCE OF MOLYBDENUM IN PRIMARY ALUMINIUM

**Matjaž Torkar, Bojan Breskvar, Tatjana Drglin, Mirko Doberšek**

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana, Slovenija  
matjaz.torkar@imt.si

*Prejem rokopisa - received: 2001-11-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-12-17*

V prispevku obravnavamo analizo vključkov v primarnem aluminiju. Poleg kompleksnih vključkov, pri katerih so komponente s kalcijem topne v vodi, je raziskava odkrila v primarnem aluminiju tudi dvofazne vključke, ki vsebujejo okoli 21,5 at. % molibdena. Molibden je potrdila pazljivejša kemijska analiza nečistoč v primarnem aluminiju, zato domnevamo, da najverjetneje izvira iz glinice. Kljub prizadevanju nam ni uspelo dobiti od proizvajalcev podatkov o vsebnosti molibdena v glinici.

Ključne besede: primarni aluminij, kompleksni vključki, glinica, kemijska analiza nečistoč

The results of a study of the inclusions in primary aluminium are presented. Beside complex inclusions, where components with Ca are soluble in water, the research of primary aluminium also revealed the eutectic-like inclusions with 21,5 at. % molybdenum. Careful chemical analysing of trace elements revealed that molybdenum was already present in primary aluminium, so we suppose the most probable source of molybdenum is alumina. Despite efforts, no data could be obtained from alumina producers about the molybdenum content in alumina.

Key words: primary aluminium, complex inclusions, alumina, chemical analysis of trace elements

### 1 UVOD

Primarni aluminij proizvajajo iz glinice v elektroliznih celicah, v katerih teče Hall-Héroultov process elektrolize<sup>1</sup>. Večina nečistoč v primarnem aluminiju izvira iz glinice. Najpogostejše nečistoče so železo, silicij, titan, vanadij, nikelj, galij in cink. Čistota primarnega aluminija je navadno 99,7 %, vendar pa je v najboljših celicah mogoče doseči tudi čistoto 99,9 %<sup>2</sup>.

Na čistoto, vključke in kvaliteto primarnega in tehničnega aluminija pomembno vpliva sestava taline, topnost primesi v aluminiju kot tudi razmere med nadaljnjim taljenjem, legiranjem, ulivanjem in vročo predelavo<sup>3-5</sup>.

Vključki so še posebno pomembni pri izdelavi folij, ki jih izdelujejo iz čistega aluminija. Najtanjše že dosegajo debelino pod 6  $\mu\text{m}$ , zato vključki, ki so večji od debeline folije, pomembno vplivajo na kvaliteto izdelane folije.

Vključki izvirajo iz nečistoč v glinici, nastajajo pri oksidaciji taline, so posledica nečistoč v elektrodah, izvirajo iz dodatkov talini, iz obloge peči, livnih loncev in livnih kanalov, lahko pa izvirajo tudi iz okolja, ki mu je talina izpostavljena. Vključki oksidne kožice ali ostanki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so majhni in ostrih robov, pogosto so povezani v gruče, skupaj z boridi in titanati, zraven pa so tudi različni kompleksni vključki<sup>6-8</sup>. Vključke v aluminijevih zlitinah karakteriziramo glede na količino in vrsto<sup>9,10</sup>. Vsebnosti nekovinskih vključkov, ki so v talini kot posledica proizvodnega procesa brez dodatnih ukrepov, ni mogoče zmanjšati.

Šele dobro poznanje vrste vključkov, ki so v talini, omogoča uvajanje ukrepov za njihovo zmanjšanje.

Namen te raziskave je bil ugotoviti vrsto vključkov, ki se pojavljajo v primarnem aluminiju.

### 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Vzorci taline so bili vzeti neposredno iz elektrolizne celice in uliti v palice trikotnega preseka. Iz palice so bili odrezani vzorci, pri katerih je bila narejena metalografska analiza z optičnim mikroskopom NIKON Microphot FXA, določena je bila velikost in razporeditev vključkov.

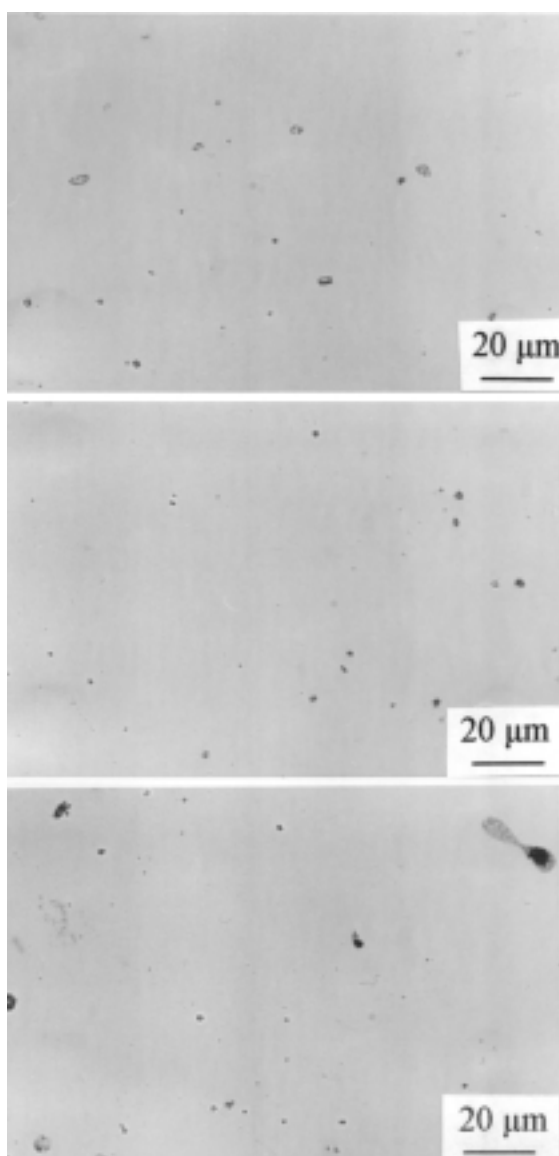
Kvalitativna kemična analiza vključkov je bila narejena z vrstičnim elektronskim mikroanalizatorjem Jeol JSM-35. Analizirali smo vključke, manjše od 10  $\mu\text{m}$ , in tiste z velikostjo med 10 in 50  $\mu\text{m}$ .

Nekaj analiz je bilo opravljenih tudi z Microlab 310 F, visoko ločljivim spektrometrom Augerjevih elektronov (HRAES). Uporabljena je bila vrstična Augerjeva elektronska mikroskopija (SAM) in točkasta analiza. Za analizo je bil uporabljen curek elektronov z energijo 5 keV in 10 keV. Pred analizo HRAES so bili vzorci ionsko jedkani s curkom ionov  $\text{Ar}^+$  s tokom 1,5  $\mu\text{A}$  in energijo 3 keV. Jedkanje za odstranitev adsorbiranega ogljika in kisika je potekalo do izginotja vrha ogljika v AES-spektru.

Kemijska analiza primesi v primarnem aluminiju je bila opravljena s plamensko atomsko absorpcijsko spektroskopijo (FAAS).

**Tabela 1:** Vsebnost elementov v at. % v vključkih v primarnem aluminiju**Table 1:** Content of elements in at. % in inclusions in primary aluminium

Segment	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	2,7		41,2		
Al 1 P2 - osnova		39,9	60,0						
Al 2 P1 - dvofazni vklj.		31,5	44,9	23,5					
Al 2 P2 - dvofazni vklj.		41,7	19,5	28,7	9,9				
Al 2 P3 - osnova		39,6	60,3						
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 4 P1 - dvofazni vklj.		10,6	18,3	20,4	13,5	10,8	4,6		21,5
Al 4 P2 - osnova v dvofaznem vključku		41,9	58,0						
Al 4 P3 - osnova		40,9	59,0						
Al 5 P1 - vključek		24,1	48,6			11,3	15,7		

**Slika 1:** Vključki v primarnem aluminiju**Figure 1:** Inclusions in primary aluminium

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Metalografski posnetek vključkov v primarnem aluminiju je prikazan na **sliki 1**.

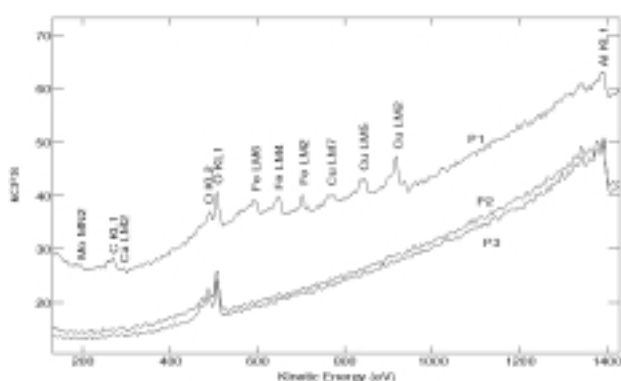
Z elektronskim mikroanalizatorjem opravljena kvalitativna analiza vključkov, manjših od 10 µm, v primarnem aluminiju je pokazala prisotnost različnih elementov. Natančne kemijske sestave s to metodo ni mogoče ugotoviti. Na podlagi ugotovljenih elementov domnevamo, da gre za naslednje vključke:  $Al_4C_3$ ,  $SiAlC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlSiO(C)$ ,  $SiC(O)$ ,  $SiAl(O)C$ . Med vključki z velikostjo od 10 do 55 µm pa so prevladovali naslednje kombinacije elementov:  $CaAlOC$ ,  $CaSiOC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlCaOC$ ,  $CaAlSiOC$ .

Ker smo imeli na razpolago novo napravo HRAES, smo napravili tudi nekaj analiz osnove in vključkov s to metodo. Sestava drobnih vključkov, od katerih so bili nekateri kompleksni, drugi pa v obliki dvofaznih vključkov, je prikazana v **tabeli 1**.

Točkasta analiza je pokazala, da dvofazne vključke sestavlja osnova, verjetno  $Fe_3Al$ , vmes pa je v obliki lamel kombinacija bakra, kalcija, ogljika in molibdena. Prvič so analize pokazale na več mestih povečano koncentracijo bakra ali magnezija. Videti je, da je v vzorcu Al 2 P2 baker skupaj z železo-aluminijevo fazo, ki je tudi v bolj kompleksnih vključkih (vzorci Al 3P1, P3, P4 and Al 4P1). Kompleksni vključki, ki vsebujejo kalcij - njihov izvor je iz obzidave - vsebujejo tudi oksikarbide, v vzorcu Al3 P4 pa sta bila tudi baker in magnezij.

Kisik v osnovi kaže, da ionsko jedkanje ni bilo dovolj dolgo, da bi bil adsorbirani kisik popolnoma odstranjen s površine.

Ugotovljeno je bilo okrog 21,5 at.% molibdena v kompleksnem vključku v primarnem aluminiju. Na voljo ni podatkov o molibdenu v primarnem aluminiju, niti ni poznano, kako vpliva molibden na lastnosti aluminija. Iz literature<sup>2</sup> je poznan podatek, da je topnost molibdena v



**Slika 2:** Spekter kinetične energije za analizirane točke P1, P2 in P3 vzorca Al 4

**Figure 2:** Spectra of kinetic energy for the analyzed points P1, P2 and P3 of segment Al 4

trdni raztopini aluminija 0,25 % oziroma 0,056 at. %. Na voljo je tudi binarni diagram Al-Mo<sup>11</sup>.

Analiza možnih izvirov molibdena kaže, da je najverjetnejše v glinici. Za potrditev molibdena v primarnem aluminiju je bila narejena kemijska analiza, ki je potrdila 0,001 mas. % molibdena. Rezultat kemijske analize nečistoč v primarnem aluminiju je podan v **tabeli 2**.

**Tabela 2:** Vsebnost elementov v sledovih v primarnem aluminiju

**Table 2:** Content of trace elements in primary aluminium

Fe (mas. %)	Si (mas. %)	Zn (mas. %)	Mn (mas. %)	Mg (mas. %)	Cu (mas. %)
0.015	0.018	0.002	0.0005	0.001	0.001
V (mas. %)	Cr (mas. %)	Pb (mas. %)	Sb (mas. %)	Na (mas. %)	Mo (mas. %)
< 0.005	< 0.003	< 0.002	< 0.003	< 0.003	0.001

#### 4 SKLEPI

Kvalitativna kemijska analiza, narejena z vrstičnim elektronskim mikroanalizatorjem, je v kompleksnih vključkih v primarnem aluminiju pokazala naslednje kombinacije elementov: CaAlOC, CaSiOC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlCaOC, CaAlSiOC.

Komponente kompleksnih vključkov, ki vsebujejo kalcij, so vodotopne in jih lahko odstranimo med mokro metalografsko pripravo vzorcev.

HRAES-analiza je odkrila molibden v dvofaznih vključkih v primarnem aluminiju. Analiza možnih izvirov nakazuje, da je njegov izvir najverjetnejše v glinici.

Analiza nečistoč je pokazala, da je bil primarni aluminij z deklarirano čistoto 99,7 % v resnici aluminij s čistoto 99,9 %.

#### ZAHVALA

Izvajanje raziskav je finančno podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport po pogodbi MS 34/97.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> B.J. Welch: Advancing the Hall Héroult Electrolytic Process, JOM-e, 52(2000)8
- <sup>2</sup> J.E. Eklund: On the effect of impurities on the solidification and mechanical behavior of primary and secondary commercial purity aluminium and aluminium alloys, Thesis, Helsinki University of Technology, Report No. 1/91, Otaniemi 1991
- <sup>3</sup> X. Wang: Morphological Aspects of Inclusions in AA 3104 D&I Can Stock Alloy, Proceedings 1997 TMS Annual Meeting, Sesion VII: Metal Treatment - Inclusion removal
- <sup>4</sup> Aluminium: Properties and physical metallurgy, J.E. Hatch, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1983
- <sup>5</sup> Metals Handbook, Metallography and microstructures, American Society for Metals, Part 9, 1985
- <sup>6</sup> B. Breskvar: Report of RSS, Ljubljana, 1976
- <sup>7</sup> B. Breskvar, M. Pristovšek, M. Jakupovič, B. Čeh, Železarski zbornik, 24(1990)1, 29-34
- <sup>8</sup> M. Torkar, B. Breskvar, M. Tandler, M. Doberšek, Đ. Mandrino: Study of inclusions in primary aluminium, Mater. Technol. 34 (2000)3-4, 129-131
- <sup>9</sup> E. Johnson, A. Johansen, U. Dahmen, H. Gabrisch, S. Hagere: Multiphase and multicomponent nanoscale inclusions in aluminium, Journal of Electron Microscopy, 48(1999), 1031-1036
- <sup>10</sup> T. Kitamura, S. Tanimoto, M. Iwatsuki, S. Nishida: Specifications of inclusions in aluminium by x-ray diffraction and fluorescence methods combined with preconcentration by filtration and selective dissolution, Bunseki Kagaku, 47(1998)4, 211-217
- <sup>11</sup> W.G.Moffat: The Handbook of Binary Diagrams, Volume One, General Electric Company, Schenectady, 1981, ISBN 0-931690-00-5