

# Frakcionirana kristalizacija aluminija

## Fractional Crystallization of Aluminium

B. Breskvar, B. Hertl, A. Osojnik, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*  
*in*

I. Banič-Kranjčević, *TGA Kidričevo, Kidričevo*

*Delo obravnava nadaljni razvoj postopkov frakcionirane kristalizacije aluminija ter vpliv temperatur, hitrosti in izkoristkov. Z legiranjem in spontano kristalizacijo, odlivanjem in stiskanjem, smo pri več kot 50% izkoristku mase dosegli čistost 99.96%, ustreznejše legiranje bora pa omogoča čistost 99.98%. Pridobljeno znanje in izkušnje so omogočili predlog za izdelavo polindustrijske prototipne naprave za frakcionirano kristalizacijo aluminija.*

*The project discusses the further development of the procedures of fractional crystallization, and the influences of temperatures, rates, and yields. Alloying and spontaneous crystallization, pouring off the melt, and squeezing enabled to attain the purities of 99.96% at the yield of over 50%, while more adequate alloying enables even the purities of 99.98%. The obtained knowledge and the two-year experiences result the design of prototype pilot plant for fractional crystallization of aluminium.*

### 1 Uvod

V letu 1989 smo pričeli raziskave postopkov čiščenja tehničnega aluminija s frakcionirano kristalizacijo. Zasnova, izvedba in izpopolnitev razvite laboratorijske naprave, kakor tudi uspešna uskladitev pomembnejših tehnoloških parametrov, je dala vspešne rezultate<sup>1,2</sup>. Tako smo prvi pri nas elektrolizni aluminij z 99.86% Al očistili po prvem čiščenju na čistost večjo kot 99.91%, s ponovnim čiščenjem pa na čistost okrog 99.95%. Dosežena čistost ustreza večji uporabnosti, vendar pa želimo očistiti aluminij na 99.99%, kar omogoča nadaljnje čiščenje s consko rafinacijo do najčistejših kvalit.

Svetovna proizvodnja aluminija večje ali enake čistosti kot 99.999% je po viru<sup>3</sup> okrog 300 ton/leto. Od te količine predelajo ZDA 50%, 40% Japonska in 10% Evropa. Prevladujoča uporabnost<sup>4,5,6</sup> čistejšega aluminija je za: posebne zlitine, katodne in anodne elektrolitske kondenzatorje, povezovalne vodnike pri elektronskih komponentah, elektronsko optiko in hitra računalniška pomnilniška vezja.

### 2 Izhodišča

Razviti<sup>1,2</sup> postopek, naprava in tehnologija so nam omogočili z enostopenjsko ali večstopenjsko frakcionirano kristalizacijo očistiti relativno majhno količino tehničnega aluminija (izkoristek je bil do 30%) pri temperaturah blizu tališča aluminija. Za nadaljnja izpopolnjevanja postopka oz. tehnologije in naprave smo z nekaj poizkusi čiščenja ugotovili vpliv povišanih temperatur taline aluminija na izvedbo in na rezultate čiščenja. Teoretično je povišana temperatura ugodnejša za eksperimentalni razdelitveni koeficient oligoelementov ( $K_v$ ), ki tvorijo z aluminijem evtektik. To pomeni, da iz talin z višjo temperaturo najprej kristalizira čistejši aluminij, odgovor kakšen in koliko, pa smo dobili z eksperimentalnimi rezultati. V začetku smo izvršili preizkusna čiščenja pri povišanih temperaturah z grafitnim<sup>1,2</sup> kristalizatorjem hlajenim z dušikom. Zaradi

premalo intenzivnega odvoda toplote iz taline smo izdelali dva vodno hlajena kristalizatorja, ki sta zagotavljala hitrejši odvod toplote in s tem tudi večje izkoristke očiščenega aluminija.

Delo smo nadaljevali v smeri izboljšanja postopka čiščenja, katerega princip je podoben v več patentnih prijavah<sup>1,2,7</sup>. V loncu s tekočim aluminijem, ki je blizu temperature tališča in ki je ogrevan z zunanje strani, vzbudimo pričetek kristalizacije z ohlajanjem zgornjega dela taline. Drobni kristali padajo na dno in se pri ustreznih temperaturnih razmerah in stiskanju oblikujejo v večje kristale. Ko je večina taline kristalizirana, ločimo očiščeno frakcijo z velikimi kristali od tekoče—kontaminirane, z nagibanjem lonca, stiskanjem in dogrevanjem.

Izjemni rezultati<sup>7</sup> so nam bili vodilo, da smo tudi sami v okviru razpoložljivih možnosti izvedli vrsto poizkusnih čiščenj. Dopolnili smo jih s poskusnimi dolegiranjem bora, ki odstrani oz. veže na intermetalne spojine oligoelemente, ki tvorijo z aluminijem peritektik. Po padajočih koncentracijah v tehničnem aluminiju so to elementi: titan, vanadij, krom, molibden, cirkonij, volfram in niob.

### 3 Delo in rezultati

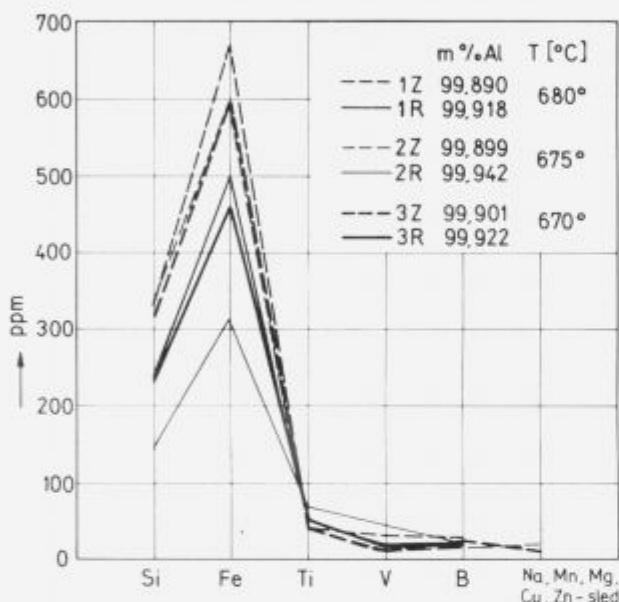
Eksperimentalno delo je potekalo v štirih fazah. Z razvito napravo<sup>1,2</sup> smo s poizkusi opredelili vpliv povišanih temperatur frakcionirane kristalizacije, nato smo z vodno hlajenima kristalizatorjema dopolnili rezultate še z vplivom hitrosti kristalizacije na čistost in količino očiščenega aluminija. Temu so sledili poizkusi spontane kristalizacije v loncu z odlivanjem in stiskanjem preostale taline ter dolegiranja bora.

#### 3.1 Čiščenje pri povišanih temperaturah

Poizkusna čiščenja smo pričeli z napravo in tehnologijo čiščenja, ki je podana v viru<sup>1,2</sup>. Postopoma smo poviševali temperaturo taline tehničnega aluminija ter ustrezno tudi

hlajenje kristalizatorja z dušikom. Ugotovili smo, da hlajenje ni dovolj učinkovito že pri temperaturi taline oziroma čiščenja 680°C, zato smo nadaljne poizkuse opustili.

Rezultate čiščenja podajamo na sliki 1. Hitrost kristalizacije se je gibala med 0.011 do 0.017 kg/min, izkoristki pa okrog 20% pri izhodiščni masi okrog 5 kg aluminija. Rezultati čiščenja na povišanih temperaturah so podobni že doseženim<sup>1,2</sup>, le v primeru čiščenja 675°C izstopajo z največjo stopnjo očiščenja na železa in silicija. Kot pri predhodnih raziskavah se titan in vanadij povečata v očiščenem aluminiju zaradi peritetske reakcije. Rezultati kemičnih analiz so povprečja treh mest ulitega vzorca s kvantometričnimi meritvami 11 elementov, kjer predstavljajo koncentracije pod 10 ppm—sled.



Slika 1. Rezultati frakcionirane kristalizacije pri povišanih temperaturah z grafitnim kristalizatorjem.

Figure 1. Results of fractional crystallization at higher temperatures in a graphite crystallizer.

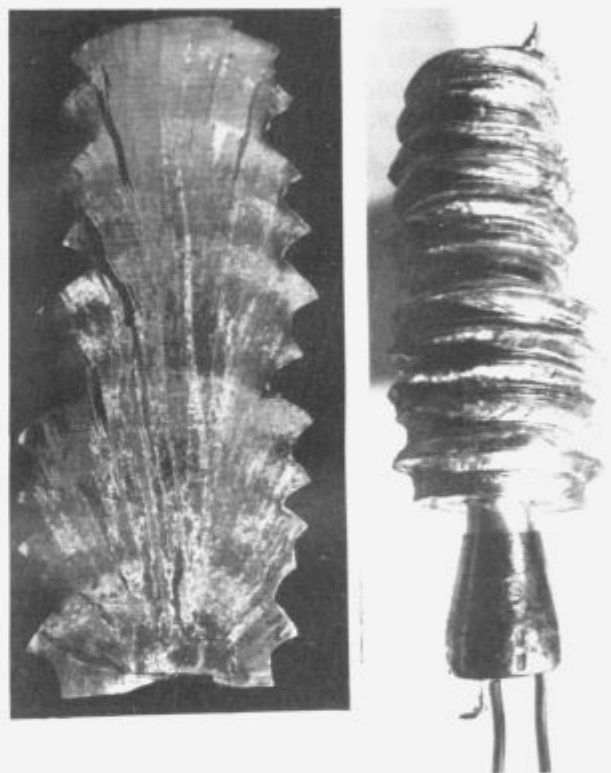
Poizkuse smo nadaljevali z dvema vodno hlajenima kristalizatorjema, pri katerih smo zanko bakrene cevi z notranjim premerom 3 in 5 mm zalili z aluminijem v zgornji tretjini višine obrnjenega priskekanega stožca. Zgornja površina stožca je imela premer 40 mm, višina je bila 50 mm in spodnji premer 20 mm.

Poizkusna čiščenja smo izvršili na isti napravi kot predhodna, samo s to razliko, da smo grafitni kristalizator nadomestili z vodno hlajenim aluminijastim kristalizatorjem. V pripravljeno talino za čiščenje smo v sredini površine potisnili približno 5 mm globoko v talino spodnji del aluminijastega kristalizatorja. Po določenem času smo pričeli preko bakrene cevi z vodo hladiti kristalizator, okoli katerega se je v odvisnosti od temperature taline in hlajenja pri različnih hitrostih kristaliziral v obliki polkrogle čistejši aluminij. Ko je premer kristaliziranega aluminija s časom prenehal naraščati pri konstantnih pogojih, smo kristalizator s kristaliziranim aluminijem dvignili iz taline (za približno polovico premera kristaliziranega aluminija na površini). Dvigovanje kristalizatorja smo ponavljali toliko časa, da smo kristalizirali polovico do tri četrtine mase taline.

Na sliki 2 podajamo enajststopenjsko kristaliziran aluminij in ustrezeni vzdolžni prerez. S kvantometričnimi in metalografskimi analizami površine prereзов glede na doseženo rast vlaknatih kristalov (sl. 2) in čistost smo ugotovili, da so dosežene čistosti predvsem funkcija količine zadržane bolj kontaminirane taline v meddendritskih prostorih čistejših primarnih kristalov aluminija.

$$M = 1 : 2.5$$

$$M = 1 : 1.75$$



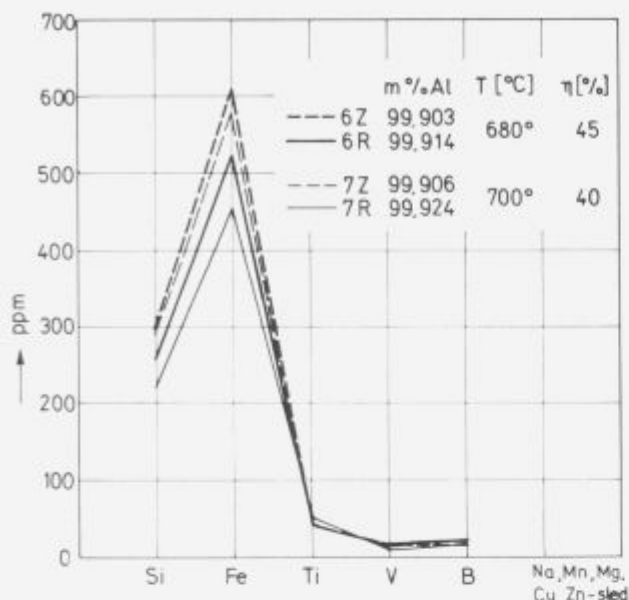
Slika 2. Enajststopenjsko kristaliziran aluminij in vzdolžni prerez jedkanega vzorca pri hitrosti kristalizacije 0.020 kg/min in izkoristku 40%.

Figure 2. In eleven stages crystallized aluminium, and longitudinal section of etched sample at crystallization rate 0.020 kg/min and yield 40%.

Na sliki 3 podajamo rezultate povprečnih koncentracij elementov začetnega in čiščenega aluminija pri dveh temperaturah s približno enako hitrostjo kristalizacije (0.024 kg/min) in uporabo obeh kristalizatorjev. Rezultati kažejo, da z večjimi hitrostmi čiščenja (sl. 3) dosežemo slabšo ali enako čistost kot pri manjših hitrostih (sl. 1). Višja temperatura čiščenja pa daje nekoliko boljše rezultate. Prednost večje hitrosti je samo v večji količini očiščenega aluminija, manj pa v kvaliteti.

### 3.2 Kristalizacija v loncu, odlivanje in stiskanje

Poizkuse spontane kristalizacije smo izvršili v grafitnem loncu<sup>1,2</sup> ogrevanim z indukcijo. Z ohlajanjem v loncu s približno 5 kg taline na temperaturi tališča smo povzročili počasno strjevanje po površini oboda lonca. Z grafitno



Slika 3. Rezultati frakcionirane kristalizacije z vodno hlajenim kristalizatorjem.

Figure 3. Results of fractional crystallization with water cooled crystallizer.

paličico smo strjeni aluminij potisnili v spodnjo talino z višjo temperaturo. Pri padanju kristalov je prišlo do delnega raztapljanja in difuzije v smeri vzpostavitve novega ravnotežja med čistejšimi kristali aluminija in kontaminirano talino z višjo temperaturo. Ko se je nabrala večja količina večjih kristalov na dnu lonca, se je zaradi večjih izgub toplote od dna lonca in preprečitve indukcijskega mešanja, nadaljevala kristalizacija od dna proti vrhu lonca. Z odlivanjem preostale taline smo pričeli, ko se je kristaliziralo približno tri četrtine prostornine začetne taline.

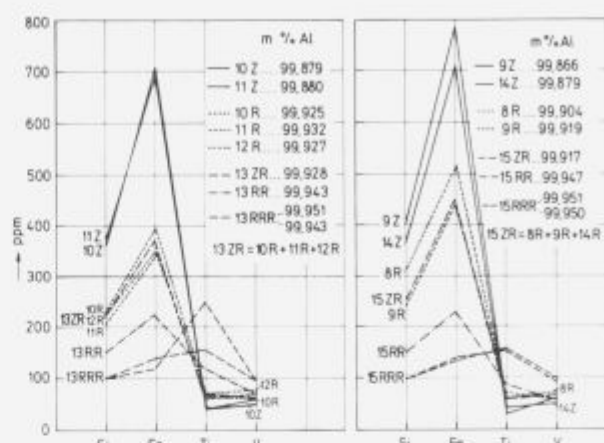
Sledilo je ogrevanje lonca in stiskanje (z drogom) plastične kristalizirane gmote aluminija. S stiskanjem smo dosegli bistveno boljše izcejanje kontaminirane taline kot s samim odlivanjem.

Rezultate posameznih preizkusov začetnega aluminija (Z), enkrat čiščenega (R), dvakrat čiščenega (RR) in trikrat čiščenega (RRR) aluminija podajamo na sliki 4. Po prvem čiščenju smo zmanjšali povprečen delež silicija 1.6 do 1.8 krat in železa za 1.8 do 2.8 kratno. Zmanjšanje silicija po drugem čiščenju je od 1.5 do 1.7 kratno in železa od 1.7 do 2 krat. Po tretjem čiščenju pa se je silicij zmanjšal za 1.5 krat in železo za 1.6 krat.

Peritetski reakciji titana in vanadija z aluminijem ne omogočata zmanjšanja njunih koncentracij, ki absolutno naraščata v očiščenem delu aluminija, ustrežno temu pa se njuna koncentracija zmanjša v preostalem z železom in silicijem bolj kontaminiranim delu.

#### Legiranje bora

Pred čiščenjem smo v talino (700°C) dolegirali bor v obliki predzlitine AlB<sub>2</sub>. Pri šaržah od 20 do 23, smo dolegirali teoretične količine bora, ki so bile potrebne za vezavo 50 ppm titana in 25 ppm vanadija za tvorbo ustreznih intermetalnih spojin. S postopkom spontane kristalizacije, odlivanjem in stiskanjem, smo iz po dveh šarž enkrat očiščenega



Slika 4. Rezultati čiščenja aluminija s spontano kristalizacijo, odlivanjem in stiskanjem pri hitrosti kristalizacije okrog 0.040 kg/min in izkoristku okrog 50%.

Figure 4. Results of refining aluminium by spontaneous crystallization, pouring off, and squeezing at crystallization rate of about 0.040 kg/min and yield 40%.

aluminija izvedli drugo čiščenje (šarži 24 in 25) in nato še tretje čiščenje (šarža 26). Šarža 27 smo poizkusno sestavili iz odtitih ostankov čiščenja šarže 25 in 26 ter prav tako dolegirali bor. S tem smo preverili vpliv učinka dvakratnega dolegiranja bora na kvaliteto očiščenega aluminija.

Rezultate analiz podajamo v tabeli 1 in kažejo, da se deleži titana po dolegiranju bora in enkratnemu očiščenju povečajo le za 10 do 30 ppm. Brez dodatkov bora so ta povečanja od 20 do 40 ppm (razdelek 3.2). Po drugem in tretjem čiščenju, ko nismo dolegirali bora pa titan ustrežno hitreje narašča do največ 150 ppm.

Koncentracije vanadija in bora se po dolegiranju bora in prvem čiščenju bistveno ne spreminjajo, izjemoma le pri šarži 23R, kjer sta se obe povečali skupno s titanom, kar pripisujemo nepravilni kemični analizi. Po drugem čiščenju ostajata koncentraciji vanadija in bora večinoma enaki. Vanadij se bisvetno poveča šele po tretjem čiščenju pri nespremenjeni koncentraciji bora. Da smo se odločili za premajhne količine dolegiranega bora (teoretične) potrjujejo tudi rezultati 27. šarže, čeprav smo dvakrat dolegirali bor. Ti rezultati kažejo, da se je dolegirani bor najverjetneje vezal na krom in druge elemente, ki tvorijo peritektike (ki jih s kvantometrom ne moremo določiti), preostanek pa je vezal manjšo količino titana in vanadija.

#### 3.3 Presoja rezultatov

Presoja rezultatov eksperimentalno razvojnega dela kaže, da smo se približali načrtovanemu cilju. Tako smo začetne rezultate<sup>1,2</sup> oz. ugotovitve dopolnili z ugotovitvijo, da s povišanimi temperaturami čiščenja (do 680°C) lahko z napravo, ki ima z dušikom hlajeni grafitni kristalizator, očistimo tehnični aluminij na podobno čistost, kot s temperaturami blizu tališča (slika 1).

Z razvojem in uporabo vodno hlajenega kristalizatorja, je bilo mogoče povišati temperaturo čiščenja do 700°C, občutno smo izboljšali izkoristke (40 do 45%) ter ugotovili,

**Tabela 1.** Rezultati kemičnih analiz enkratnega, dvakratnega in trikratnega čiščenja aluminija z dolegiranjem bora.

| Vzorec | Koncentracije elementov v masnih % |       |       |       |       |       |        | Izkoristek % |
|--------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------|
|        | Si                                 | Fe    | Ti    | V     | Na    | B     | Al     |              |
| 20 Z   | 0.030                              | 0.096 | 0.003 | 0.004 | sled  | 0.003 | 99.864 | 100          |
| 20 R   | 0.017                              | 0.050 | 0.006 | 0.003 | 0.001 | 0.003 | 99.911 | 47           |
| 21 Z   | 0.018                              | 0.080 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 99.894 | 100          |
| 21 R   | 0.018                              | 0.046 | 0.006 | 0.001 | sled  | 0.003 | 99.926 | 53           |
| 22 Z   | 0.027                              | 0.082 | 0.005 | 0.002 | sled  | 0.002 | 99.882 | 100          |
| 22 R   | 0.017                              | 0.046 | 0.006 | 0.002 | sled  | 0.003 | 99.926 | 61           |
| 23 Z   | 0.025                              | 0.080 | 0.005 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 99.883 | 100          |
| 23 R   | 0.017                              | 0.049 | 0.007 | 0.003 | sled  | 0.004 | 99.920 | 54           |
| 24 ZR  | 0.020                              | 0.062 | 0.004 | 0.002 | sled  | 0.003 | 99.909 | 100          |
| 24 RR  | 0.010                              | 0.024 | 0.009 | 0.003 | sled  | 0.003 | 99.951 | 49           |
| 25 ZR  | 0.016                              | 0.047 | 0.006 | 0.002 | sled  | 0.003 | 99.926 | 100          |
| 25 RR  | 0.008                              | 0.017 | 0.010 | 0.003 | sled  | 0.003 | 99.959 | 46           |
| 26 ZRR | 0.009                              | 0.021 | 0.009 | 0.002 | sled  | 0.003 | 99.956 | 100          |
| 26 RRR | 0.005                              | 0.007 | 0.015 | 0.005 | sled  | 0.003 | 99.965 | 50           |
| 27 Z   | 0.019                              | 0.056 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 99.919 | 100          |
| 27 R   | 0.011                              | 0.029 | 0.003 | 0.002 | sled  | 0.003 | 99.952 | 60           |

Opomba:

$$\begin{aligned}
 24ZR &= 20R + 22R \\
 25ZR &= 21R + 23R \\
 26ZRR &= 24RR + 25RR \\
 27Z &= 25 + 26
 \end{aligned}$$

V vseh vzorcih so koncentracije: mangana, magnezija, cinka in kroma pod mejo zaznavnosti 10 ppm oziroma kot sled.

da višja temperatura in hitrost čiščenja tudi bistveno ne vplivata na dosežene čistosti aluminija. Z rezultati kemičnih in metalografskih analiz prereзов očiščenega aluminija (slike 1, 3 in 4) smo preverili in potrdili, da je dosežena čistost aluminija pravzaprav prvenstveno odvisna od uspešnosti sprotnega odstranjevanja kontaminirane taline iz medendritskih prostorov med procesom kristalizacije—čiščenja aluminija. Zato smo osvojili postopek<sup>7</sup> čiščenja s spontano kristalizacijo v loncu, z odlivanjem in stiskanjem preostale kontaminirane taline aluminija (slika 4). Dosegli smo bistveno boljši izkoristek čiščenja (50 in več %), višja pa je tudi dosežena čistost aluminija. Z dolegiranjem bora pred enkratnim in dvakratnim čiščenjem smo ugotovili, da legirane količine bora ne zagotavljajo dovolj uspešne odstranitve titana in vanadija, ter da bo potrebno še teoretično in praktično opredeliti ustreznejše dodatke bora.

Razviti postopek omogoča (tabela 1) z izkoristki večjimi kot 50%, očistiti tehnični aluminij do čistosti 99.96%, če pa bi dolegirali višje koncentracije bora, pa bi dosegli čistost tudi 99.98% ali višjo.

#### 4 Sklep

Dvoletno delo in rezultati so omogočili postopni razvoj laboratorijskih naprav in osvajanje tehnologij čiščenja tehničnega aluminija s frakcionirano kristalizacijo.

S postopkom dolegiranja bora, spontane kristalizacije aluminija v loncu, odlivanjem in stiskanjem, smo povečali izkoristek očiščene mase aluminija na več kot 50%

in dosegli čistost 99.96%. Večje količine dolegiranega bora pa bi glede na rezultate omogočale čistosti 99.98%. Načrtovana primernejša naprava pa bo najverjetneje omogočila izdelavo aluminija čistosti 99.99%.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> B. Breskvar, I. Banič, V. Rajher, A. Osojnik, M. Debelak: Frakcionirana kristalizacija aluminija, RP: Razvoj novih kovinskih gradiv in tehnologij (02-2661), november 1989
- <sup>2</sup> B. Breskvar, I. Banič, V. Rajher, A. Osojnik, M. Debelak: Čiščenje aluminija, Rudarsko-Metalurški Zbornik, 37, 3, 1990, 277–288
- <sup>3</sup> P.R. Bridenbaugh: "The future of aluminium in the materials marketplace", Aluminium, 65, 1989, 7/8, 771–782
- <sup>4</sup> J. Hermans: "Aluminium-High-Tech für eine bessere Umwelt", Aluminium, 66, 1990, 4, 275
- <sup>5</sup> R. Sudholter: "Hochreines Aluminium für die Elektronik", Aluminium, 66, 1990, 4, 1990, 339–343
- <sup>6</sup> T. Kusel, R. Sudholter: "Die Herstellung von Reinst-Aluminium", Metall 42, 1988, 8, 812–814
- <sup>7</sup> Procédé améliorée de purification de métaux par cristallisation fractionnée, EP 236 238, 9.9.1987, Bulletin 87/37
- <sup>8</sup> C.J. Simensen: "Comments on the Solubility of Carbon in Molten Aluminium", Metallurgical Transactions A, 20A, 1989, 191