



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 129 A5

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: C 22 B 21/06

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

|                                  |                       |               |                                                   |
|----------------------------------|-----------------------|---------------|---------------------------------------------------|
| ⑮① Gesuchsnummer:                | 6160/83               | ⑦③ Inhaber:   | Alcan International Limited, Montreal/Quebec (CA) |
| ⑮② Anmeldungsdatum:              | 16.11.1983            |               |                                                   |
| ⑮③ Priorität(en):                | 16.11.1982 GB 8232661 | ⑦② Erfinder:  | Dubé, Ghyslain, Arvida/Jonquiere/Quebec (CA)      |
| ⑮④ Patent erteilt:               | 27.03.1986            |               |                                                   |
| ⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht: | 27.03.1986            | ⑦④ Vertreter: | E. Blum & Co., Zürich                             |

⑤④ **Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus geschmolzenem Aluminium.**

⑤⑦ Titanverunreinigungen und Vanadinverunreinigungen werden von geschmolzenem Aluminium entfernt, indem man ein Bor enthaltendes Material zusetzt und das Aluminium in Anwesenheit eines dispergierten Chlorides und/oder Fluorides rührt, welches als Flussmittel oder Verschlackungsmittel wirksam ist, um die gebildeten Teilchen aus  $(\text{Ti,V})\text{B}_2$  zu verschlacken. Es ist vorzuziehen, dieses Arbeitsverfahren durchzuführen, indem man das geschmolzene Aluminium rührt, sodass ein Wirbel erzeugt wird, in welchen das Aluminiumfluorid als Flussmittel oder Zuschlagstoff eingeführt wird, welcher mit irgendwelchen Alkalimetallverunreinigungen reagiert, die in dem geschmolzenen Metall anwesend sind. Das so gebildete Alkalimetall-fluoraluminat wirkt als Flussmittel oder Verschlackungsmittel für das gebildete  $(\text{Ti,V})\text{B}_2$  in der gleichen Weise, wie dies auch irgendein aus der Elektrolysezelle mitgenommener Elektrolyt tut, der in dem geschmolzenen Aluminium anwesend ist.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Entfernung von geschmolzenen Titan- und Vanadin-Verunreinigungen aus geschmolzenem Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Masse aus geschmolzenem Aluminium mit einem Bor enthaltenden Material in Anwesenheit einer wirksamen Menge eines Metallchlorid- und/oder Metall-fluorid-materiales, das die Wirksamkeit besitzt, das in der Schmelze gebildete (Ti, V)B<sub>2</sub> zu verschlacken, zusammenbringt und dass man dieses geschmolzene Aluminium unter Bedingungen rührt, die wirksam sind, dieses Material in Teilchenform in der gesamten Masse an geschmolzenem Aluminium zu dispergieren, wobei das Bor enthaltende Material in einer Menge zugesetzt wird, die ausreichend ist, um mindestens einen Hauptteil der gelösten Titan- und Vanadin-Verunreinigungen in unlösliche (Ti, V)B<sub>2</sub>-Komplextailchen umzuwandeln und wobei man das Rühren des geschmolzenen Metalles während einer ausreichenden Zeit fortsetzt, damit eine Ansammlung eines Hauptteiles der Teilchen des Diboridkomplexes durch die dispergierten Teilchen des Verschlackungsmateriales erreicht wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verschlackungsmaterial Aluminiumfluorid und/oder ein Alkalimetall-fluoraluminat enthält.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Verschlackungsmateriales in situ hergestellt wird, indem man Aluminiumfluorid zur Umsetzung mit den Alkalimetallverunreinigungen oder Erdalkalimetallverunreinigungen, die im geschmolzenen Aluminium anwesend sind, zugibt.
4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rühren der Masse des Aluminiums durchführt, indem man in dieser einen Wirbel erzeugt.
5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bor enthaltende Material eine Aluminium-Bor-Vorlegierung ist.
6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bor enthaltende Material in einer Menge zugesetzt wird, die höher ist als die stöchiometrische Menge, die für die Reaktion mit dem gesamten in dem geschmolzenen Aluminium anwesenden Titan und Vanadin nötig ist, wobei jedoch die zugegebene Menge an dem Bor enthaltenden Material nicht ausreichend ist, um einen Gehalt an freiem Bor in dem Aluminium nach dieser Behandlung hervorzurufen, der über 200 p.p.m. liegt.
7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1, 2, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Verschlackungsmateriales aus dem cryolitischen Elektrolyten besteht, der in dem geschmolzenen Aluminium anwesend ist, wenn dieser aus der Zelle zur Durchführung der elektrolytischen Reduktion abgezogen wird.
8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bor enthaltende Material in einer Menge zugesetzt wird, so dass 0,005-0,020% Bor in dem geschmolzenen Aluminium vorhanden sind.
9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 3-8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumfluorid in einer Menge von 0,02-0,2%, bezogen auf das geschmolzene Aluminium, zugegeben wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Entfernung von metallischen Verunreinigungen aus geschmolzenem Aluminium.

Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Titan, Vanadin, Chrom und Zirkon in fester Lösung einen nachteiligen Ein-

fluss auf die Eigenschaften von Aluminium ausüben. Diese Elemente vermindern stark die elektrische Leitfähigkeit und sie haben ausserdem einen nachteiligen Einfluss auf die Kaltbearbeitungseigenschaften. Deshalb werden Anstrengungen unternommen, verunreinigende Mengen an diesen Metallen zu entfernen, bevor ein Ansatz an Aluminium der für elektrische Leiter geeigneten Qualität vergossen wird.

Bei bisher bekannten Verfahren wird der Ansatz an geschmolzenem Metall mit einem Bor enthaltenden Material behandelt, üblicherweise einer Aluminium Borvorlegierung, und zwar zu demjenigen Zwecke, dass der Titangehalt und der Vanadinhalt des Metalles in Diboride umgewandelt wird, die deutlich unlöslich in dem geschmolzenen Aluminium sind. Man lässt dann die Diboridteilchen ausfallen, ehe man das Gießen vornimmt und dieses Arbeitsverfahren ist immer zeitraubend und es vermindert die Produktionskapazität eines Gusszentrums.

Ferner ist es zur Bildung von derartigen Boriden in dem Ofen nötig, dass der Ofen häufig gereinigt wird, damit verhindert wird, dass das Metall von nachfolgenden Ansätzen durch Einschlüsse von nichtmetallischen Boridpartikeln verunreinigt wird. Eine derartige Verunreinigung kann nämlich einen nachteiligen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des aus dem Gussmetall hergestellten Produktes haben.

Obwohl Titanborid in Form von extrem feinen Teilchen häufig zu geschmolzenem Aluminium zugesetzt wird, ehe man dieses giesst, um Kerne zur Einstellung der Korngrösse zur Verfügung zu stellen, sind dennoch die Komplexe aus Titan-Vanadin-Diboriden, die durch die Behandlung mit einem Bor enthaltenden Material zur Entfernung von verunreinigenden Mengen an Titan und Vanadin aus der Lösung des geschmolzenen Metalles gebildet werden, zu grob, um eine effektive Wirkung bezüglich einer Verfeinerung des Kornes hervorzurufen.

Es wurde bereits vorgeschlagen, Bor zu geschmolzenem Aluminium zuzusetzen, indem man eine Aluminium-Bor-Vorlegierung in Stabform in das geschmolzene Aluminium in der Abflussrinne zugibt, die vom Ofen zur Giessform führt. Obwohl dieses Arbeitsverfahren wirksam ist bezüglich der Verminderung der Gehalte an Titanverunreinigungen und Vanadinverunreinigungen in der festen Lösung in den Gussbarren, so ist es nicht möglich, die Diboridteilchen aus dem geschmolzenen Metall abzutrennen und diese bleiben in dem Barren dispergiert und dementsprechend können sie einen nachteiligen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Produktes ausüben.

Andere Methoden zur Verminderung von Titanverunreinigungen und Vanadinverunreinigungen umfassen die Einführung einer Bor enthaltenden Verbindung, beispielsweise Borax, in den Elektrolyten in der Reduktionszelle, so dass das geschmolzene Metall, welches aus der Zelle abgezogen wird und in das Gusszentrum befördert wird, einen sehr stark verminderten Gehalt an gelöstem Titan, Vanadin, Chrom und Zirkon aufweist und einen Überschuss an Bor enthält, das in dem Aluminium zurückbleibt. Bei diesem Verfahren besteht der Nachteil darin, dass die Diboridteilchen die Neigung besitzen, sich als Schlamm am Boden der Reduktionszelle anzusammeln. Der Überschuss an Bor kann nachteilige Einflüsse auf die Kornverfeinerung ausüben, weil er zur Verfügung steht, um mit freiem Titan zu reagieren, das mit den meisten käuflich erhältlichen Kornverfeinerungsmitteln mit eingeschleppt wird.

Bei noch anderen Arbeitsverfahren wird eine zersetzliche Borverbindung, wie zum Beispiel KBF<sub>4</sub> in das geschmolzene Metall eingebracht, und zwar entweder in dem Mischofen oder in dem Schmelztiegel für den Transport oder der Schmelzrinne. Diese Borverbindung reagiert mit dem geschmolzenen Aluminium, wobei sich Aluminiumborid und

eine komplexe Salzmischung bildet, die Kalium-Aluminium-Fluorid der Formel  $KF \cdot AlF_3$  enthält. Das so gebildete Aluminiumborid reagiert mit dem Titan und dem Vanadin in dem geschmolzenen Aluminium und die so erhaltenen Diboridpartikeln lässt man ausfallen, wie dies auch bei anderen Arbeitsweisen, die bereits weiter oben beschrieben sind, der Fall war. Doch bei diesem zuletzt besprochenen Arbeitsverfahren benötigt man in gleicher Weise, wie bei den weiter oben beschriebenen Arbeitsverfahren, eine wesentliche Zeit für das Ausfallen und für die Abtrennung der Diboridteilchen aus dem Ansatz des geschmolzenen Metalles. Das Kaliumaluminiumfluorid bleibt auf der Oberfläche des geschmolzenen Aluminiums zurück, weil dieses weniger dicht ist und es führt zu keinem Entschlackungseffekt auf das ausgefallte Diborid.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine wesentlich verbesserte Abtrennung der Diboridteilchen aus dem geschmolzenen Aluminium erreicht werden kann, wobei die Behandlungszeiten wesentlich verkürzt werden können, indem man eine Masse aus geschmolzenem Aluminium mit einem Bor enthaltenden Material in Anwesenheit einer wirksamen Menge eines Metallchloridmaterials und/oder Metallfluoridmaterials, das die Wirkung besitzt, den Titan-Vanadin-Diboridkomplex der Formel  $(Ti, V)B_2$  zu verschlacken, in Berührung bringt und dass man dieses geschmolzene Aluminium unter solchen Bedingungen rührt, dass das Verschlackungsmaterial in Teilchenform über die gesamte Masse an geschmolzenem Aluminium verteilt wird. Aufgrund dieses Rührens wird die Umwandlungsgeschwindigkeit des freien Titanes und Vanadines in die Diboridkomplexe stark erhöht und die Teilchen des Verschlackungsmaterials wirken als Kollektoren für die Diboridpartikeln, die unter den vorherrschenden Bedingungen aufgrund des Rührens in einer raschen Reaktion gebildet werden.

Das Bor enthaltende Material wird in einer ausreichenden Menge zugesetzt, damit mindestens der Hauptteil der gelösten Titanverunreinigungen und Vanadinverunreinigungen in unlösliche Komplexeilchen der Formel  $(Ti, V)B_2$  umgewandelt werden. Das Rühren des Metalles wird während einer ausreichenden Zeit fortgesetzt, damit ein Hauptanteil der Teilchen des Diboridkomplexes durch die dispergierten Teilchen des Verschlackungsmittels mitgenommen wird.

In den meisten Fällen wird mindestens ein Teil des Verschlackungsmittels in dem geschmolzenen Material in situ hergestellt, indem man eine Reaktion von zugesetztem  $AlF_3$  mit den Alkalimetallverunreinigungen in dem geschmolzenen Metall vornimmt. Ein Teil des Verschlackungsmittels oder die gesamte Menge des Verschlackungsmittels kann auf den kryolithischen Elektrolyten zurückgeführt werden, der aus der Reduktionszelle zusammen mit dem geschmolzenen Metall abgezogen wird.

In den europäischen Patentanmeldungen Nr. 82 302 448.4 und Nr. 82 305 965.4 wird ein Verfahren zur Entfernung von Lithium und anderen Alkalimetallen und Erdalkalimetallen aus geschmolzenem Aluminium beschrieben, bei dem ein Wirbel mit Hilfe eines Rührers in einer Masse an geschmolzenem Metall erzeugt wird, beispielsweise in einem Transport-Schmelztiegel und ein Material, welches  $AlF_3$  enthält, wird auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles aufgebracht und so darin dispergiert und durch das geschmolzene Metall durch die Strömungen bewegt, die durch die Erzeugung des Wirbels hervorgerufen werden. Als Ergebnis dieses Rührvorganges zur Erzeugung des Wirbels werden Strömungen in dem geschmolzenen Metall am Boden des Schmelztiegels erzeugt, die radial nach auswärts gerichtete Komponenten besitzen und es werden ferner Strömungen mit nach aufwärts gerichteten Komponenten in dem Bereich der peripheren Wände des Schmelztiegels hervorgerufen. Im oberen Teil des

geschmolzenen Materials liegen Strömungen vor, die nach innen zu dem Wirbel führen.

Bei diesem Arbeitsverfahren werden die Alkalimetallverunreinigungen und Erdalkalimetallverunreinigungen, die auf Komponenten in dem Elektrolyten in der Elektrolysezelle durchzuführen sind, in Fluoraluminate umgewandelt, und zwar durch Reaktion mit dem zugegebenen oder in situ gebildeten Aluminiumfluorid. Zu dem Aluminiumfluorid gehören auch Doppelfluoride, die einen hohen Anteil an  $AlF_3$ , bezogen auf das Gewicht, aufweisen. Die so gebildeten Fluoraluminatreaktionsprodukte sind wirksame Verschlackungsmittel, die als Aufsammler oder Kollektoren für die festen Partikeln des Titan-Vanadin-Diborides dienen, welche festen Teilchen durch die Behandlung des geschmolzenen Aluminiums unter den Bedingungen einer starken Bewegung nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurden. Typischerweise haben die aktiven kryolithischen Verschlackungsmittelteilchen eine geringere scheinbare Dichte als das flüssige Aluminium, und zwar selbst dann, nachdem diese Teilchen die dichteren Diboridteilchen aufgenommen haben, so dass sich die fraglichen Teilchen relativ leicht von dem geschmolzenen Metall abscheiden und üblicherweise eine Abscheidung in der feuerfesten Wand des Schmelztiegels bilden oder eine über dem geschmolzenen Metall liegende Schicht bilden. In beiden Fällen ist eine leichte Entfernung entweder durch Abschöpfen der darüber liegenden Schicht oder durch Reinigung des Schmelztiegels möglich.

Das  $(Ti, V)B_2$  bildet sich in Form von feinen Teilchen, von denen die meisten in einem Grössenbereich bis zu 10 Mikron vorliegen, wobei jedoch ein relativ kleiner Anteil der Teilchen in einem Grössenbereich bis zu 50 Mikron oder in Form von sogar noch grösseren Teilchen vorliegen. Die Verschlackungsmittelteilchen, die in dem geschmolzenen Metall anwesend sind, haben typischerweise eine Grösse im Bereich von 50–250 Mikron und vorzugsweise benetzen sie die Diboridteilchen, welche selbst fest bleiben.

Die Agglomerate, die durch die Verschlackungsmittelteilchen gebildet werden und die feineren Diboridteilchen besitzen die Neigung, an der üblichen feuerfesten Auskleidung des Schmelztiegels oder anderer Gefässe festzuhaften. Dies ist auf die Benetzung des feuerfesten Materials durch das Verschlackungsmittel, welches somit ein Flussmittel ist, zurückzuführen.

Man sieht aus diesem Sachverhalt, dass das erfindungsgemässe Verfahren sehr leicht im Zusammenhang mit der Behandlung des geschmolzenen Metalles mit einem Aluminiumfluorid enthaltenden Material zur Entfernung von Lithium oder anderen Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen durchgeführt werden kann. Ein derartiges Arbeitsverfahren ist normalerweise nur dort nötig, wo Lithiumfluorid eine kleinere Komponente in dem Elektrolyten der Reduktionszelle darstellt.

In anderen Fällen, wo eine Behandlung zur Entfernung von Lithium unnötig ist, kann man sich darauf verlassen, dass die geschmolzenen Teilchen des Fluoraluminatverschlackungsmittels die festen Diboridteilchen aufsammeln und so ihre Entfernung aus dem System erfolgt. In demjenigen Fall, wo ein geschmolzenes Metall aus einer Reduktionszelle abgezogen wird, ist es unvermeidbar, dass Tröpfchen des kryolithischen Elektrolyten von dem geschmolzenen Metall mitgenommen werden und diese dienen dann zum gleichen Zweck.

In anderen Fällen, wo ein Ansatz an geschmolzenem Metall durch Wiederschmelzung erhalten wird, können ein Fluoraluminat oder andere geeignete Verschlackungsmittel oder Flussmittel in bequemer Weise entweder im Schmelzofen oder im Aufbewahrungsofen oder in einem Transport-schmelztiegel oder in einer anderen Vorrichtung zugesetzt werden.

Alle variierenden Formen an Apparaturen, die in den oben erwähnten Europäischen Patentanmeldungen beschrieben sind, können zum vorliegenden Zweck eingesetzt werden, und zwar unabhängig davon, ob eine Zugabe von Aluminiumfluorid erfolgt oder eine getrennte Menge an Fluoraluminatverschlackungsmittel verwendet wird oder ob ein vom geschmolzenen Aluminium mitgenommener kryolithischer Elektrolyt das einzige Material darstellt, das als Verschlackungsmittel wirkt.

Wenn keine getrennte Zugabe eines Verschlackungsmittels oder Flussmittels durchgeführt wird, dann kann das Diboridreaktionsprodukt in dem geschmolzenen Metall dispergiert werden, damit es mit den Teilchen des Fluoraluminatverschlackungsmittels in Berührung kommt. Diese Dispergierung kann durch irgendwelche Rührsysteme erreicht werden, wie zum Beispiel mit Hilfe einer elektromagnetischen Rührung, durch Einblasen von Gas oder durch eine übliche mechanische Rührung.

Die Zugabe des Bor enthaltenden Materials zu dem Schmelztiegel, in dem die Behandlung durchgeführt werden soll, wird am einfachsten dadurch erreicht, dass man eine Aluminium-Bor-Vorlegierung zusetzt. Diese Legierungen enthalten tatsächlich eine Dispersion von feinen Aluminiumboridteilchen in einem Aluminium-Grundgerüst, so dass die Zugabe einer derartigen Vorlegierung in wirksamer Weise einen Zusatz von Aluminiumborid bewirkt, weil nach der Zugabe das Aluminiumgrundgerüst weggeschmolzen wird.

Je nach der Art, wie derartige Vorlegierungen hergestellt wurden und je nachdem, wie gross der Borgehalt derartiger Vorlegierungen ist, liegt das Bor in überwiegender Form entweder als Aluminiumdiborid der Formel  $AlB_2$  oder als Aluminium-Dodecarborid der Formel  $AlB_{12}$  vor.

Ein anderer Weg zur Zugabe von Bor zu dem geschmolzenen Metall besteht darin, dass man als Bor enthaltendes Material ein Kaliumborfluorid der Formel  $KBF_4$  zugibt, welches in dem geschmolzenen Aluminium in situ Aluminiumborid durch Reaktion mit dem geschmolzenen Metall bildet. In diesem Fall nimmt man an, dass das erhaltene Borid aufgrund der Temperaturen des geschmolzenen Materials zum Grossteil in Form des Aluminiumdiborides der Formel  $AlB_2$  vorliegt.

In denjenigen Fällen, wo eine Behandlung zur Entfernung von Lithium angewandt wird, können  $KBF_4$ -Teilchen und  $AlF_3$ -Teilchen in dem Schmelztiegel in Form einer Mischung dieser beiden Teilchen miteinander zugegeben werden oder es kann  $KBF_4$  alleine zugesetzt werden, weil dieses dann durch die Reaktion mit dem im Schmelztiegel vorliegenden Aluminiummetall auch das  $AlF_3$  bildet.

Beim erfindungsgemässen Verfahren ist es wünschenswert, dass die Behandlungszeit, die benötigt wird, um den Titangehalt und den Vanadinegehalt auf den erwünschten niedrigen Spiegel zu bringen, relativ kurz und in Übereinstimmung mit der Behandlungszeit ist, die benötigt wird, um eine Reduktion des Lithiumgehaltes durch eine Behandlung mit Aluminiumtrifluorid der Formel  $AlF_3$  zu erreichen. Bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens soll der Titangehalt und der Vanadinegehalt des Aluminiums auf einen so niedrigen Wert gebracht werden, dass weniger als 10–20 p.p.m. jedes dieser Elemente im Aluminium zurückbleiben. Diese niedrigen Gehalte an Titan und Vanadin erlauben es, das Metall als Aluminium einer Reinheit für elektrische Zwecke zu verwenden.

Es zeigte sich, dass zur Erreichung der gewünschten niedrigen Gehalte an Titan und Vanadin in einer kurzen Behandlungszeit, beispielsweise einer Behandlungszeit von zehn Minuten, es bevorzugt ist, das Bor im allgemeinen in Form einer Aluminiumborvorlegierung in einer solchen Menge zuzusetzen, die oberhalb der stöchiometrischen Menge liegt,

welche benötigt wird, um das freie Titan und das freie Vanadin in die Diboride umzuwandeln. In diesem Falle werden in rascher Zeit sehr gute Ergebnisse erzielt. Bei der Berechnung der Bormenge, die zugegeben werden soll, kann der Chromgehalt und der Zirkongehalt normalerweise ausser Betracht gelassen werden, denn die Menge an diesen Elementen im Grundmetall, das aus der elektrolytischen Reduktionszelle abgezogen wurde, ist üblicherweise in der Grössenordnung von 10 p.p.m. oder geringer. Falls in irgendwelchen Fällen grössere Mengen an Chrom und Zirkon anwesend sind, dann wäre es nötig, diese in Betracht zu ziehen, denn auch Chrom und Zirkon wird in Form von unlöslichen Diboriden ausgefällt.

Die Obergrenze für den gewünschten Überschuss an Bor wird sowohl durch ökonomische Betrachtungen, nämlich die Kosten der Aluminium-Bor-Vorlegierung hervorgerufen und auch durch den maximal zulässigen Gehalt an freiem Bor in dem schliesslich aus dem Metall herzustellenden Produkt. Diese Faktoren beschränken tatsächlich die annehmbare Obergrenze für die zuzugebende Menge an Bor. Der Gehalt an Bor in dem als Produkt gebildeten Metall soll nämlich nicht höher liegen als 200 p.p.m. und vorzugsweise weniger betragen als 100 p.p.m.

In den meisten Fällen wird eine Bor enthaltende Substanz in einer Gesamtmenge zugesetzt, so dass 0,005–0,020% Bor in dem geschmolzenen Aluminium vorliegen. Wenn man Aluminiumtrifluorid der Formel  $AlF_3$  zugibt, dann erfolgt diese Zugabe üblicherweise in einer Menge von 0,02–0,2%, bezogen auf das geschmolzene Aluminium, d.h. es werden 0,2–2 kg an Aluminiumtrifluorid pro Tonne Aluminium zugesetzt.

#### Beispiel 1

In einer Reihe von Versuchen wurde Bor in Form einer Aluminium-Bor-Vorlegierung mit einem Borgehalt von 4% zu einem Ansatz von geschmolzenem Aluminium zugesetzt, das aus einer elektrolytischen Reduktionszelle abgezogen wurde. Die Vorlegierung wurde an der Oberfläche des Ansatzes an geschmolzenem Aluminium, das sich in dem Transport-Tiegel befand, geschmolzen. Dann wurde in dem geschmolzenen Metall ein Wirbel erzeugt, indem man einen exzentrisch angeordneten Rührer verwendete, der in gleicher Weise konstruiert und angeordnet war, wie dies in der europäischen Patentanmeldung Nr. 82 302 448.4 beschrieben ist. Das in Teilchenform vorliegende Aluminiumfluorid wurde dann in den Schmelztiegel in Mengen von 0,5 kg bzw. 1 kg pro Tonne Aluminium eingebracht. Das Rühren mit Hilfe des Rührers wurde während 10 Minuten fortgesetzt. Diese Zeit war nämlich ausreichend um die Gehalte an Lithium, Natrium und Kalzium in dem geschmolzenen Metall auf einen annehmbaren Wert zu senken.

Bei dieser Reihe von Versuchen wurden unterschiedliche Mengen an der Aluminium-Bor-Vorlegierung mit einem Borgehalt von 4% zugegeben und es wurden auch unterschiedliche Mengen an Aluminiumfluorid zugesetzt. Die Temperatur der Schmelze vor der Behandlung und nach der Behandlung wurde gemessen und der Gehalt an freiem Titan, Vanadin und Bor vor der Behandlung und nach der Behandlung wurde nach den spektrometrischen Arbeitsverfahren bestimmt, die zum Stande der Technik gehören.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1  
Behandlungszeit: 10 Min. in einem Schmelztiegel eines  
Fassungsvermögens von 4800 kg

| Test<br>Nr. | Temp. in °C |         | %     | AlF <sub>3</sub> in<br>kg/Tonne | Ti (ppm) |         |
|-------------|-------------|---------|-------|---------------------------------|----------|---------|
|             | vorher      | nachher |       |                                 | vorher   | nachher |
| 1           | 822         | 793     | 0,014 | 0,5                             | 34       | < 10    |
| 2           | 757         | 736     | 0,007 | 1,0                             | 42       | 10      |
| 3           | 888         | 869     | 0,010 | 0,5                             | 42       | < 10    |
| 4           | 843         | –       | 0,010 | 0,5                             | 46       | < 10    |
| 5           | 820         | 795     | 0,014 | 1,0                             | 41       | < 10    |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Test<br>Nr. | V (ppm) |         | B (ppm) |         | Mengenverhältnis der<br>Borzugabe zu der<br>stöchiometrisch<br>erforderlichen Menge |
|-------------|---------|---------|---------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|             | vorher  | nachher | vorher  | nachher |                                                                                     |
| 1           | 28      | < 10    | < 10    | 50      | 5,05                                                                                |
| 2           | 55      | 10      | < 10    | < 10    | 1,63                                                                                |
| 3           | 52      | 10      | < 10    | 40      | 2,40                                                                                |
| 4           | 59      | < 10    | < 10    | 40      | 2,15                                                                                |
| 5           | 60      | < 10    | < 10    | 60      | 3,13                                                                                |

Das behandelte Produkt wurde untersucht um die Grösse und die Anzahl an in ihm verbleibenden Teilchen des Komplexes der Formel (Ti, V)B<sub>2</sub> festzustellen. Diese Ergebnisse wurden mit typischen Resultaten verglichen, die erhalten wurden, wenn bisher übliche Verfahren zur Senkung der Gehalte an Titan und Vanadin in Aluminium durchgeführt wurden. Beim erfindungsgemässen Verfahren wird durch die aufsammelnde Wirkung des als Verschlackungsmittel oder Flussmittel zugegebenen Aluminiumtrifluorides eine wesentlich verbesserte Reinheit der Schmelze erreicht.

Die entsprechenden Ergebnisse, die das Aluminium der Tests 2–5 der vorangehenden Tabelle 1 lieferte, wurden mit Aluminiumproben zu Vergleichszwecken verglichen.

Die Probe A ist eine Aluminiumprobe zu Vergleichszwecken, bei der eine Absetzung im Ofen erreicht wurde, indem man eine Aluminium-Bor-Vorlegierung mit einem Borgehalt von 4% in einer solchen Menge zusetzte, dass 90 p.p.m an Bor beigegeben wurden.

Die Vergleichsprobe B ist eine Aluminiumprobe, die hergestellt wurde, indem man einen Stab einer Aluminium-Bor-Vorlegierung mit einem Borgehalt von 3% in einer solchen Menge zusetzte, dass der Borgehalt 90 p.p.m betrug.

Tabelle 2

Grösse der Teilchen und Anzahl der Teilchen des Komplexes der Formel (Ti-V)B<sub>2</sub> pro cm<sup>2</sup>

| Test<br>Nr.           | < 5<br>µm |    | 6–10 µm | 11–20 µm | 21–30 µm | 31–50 µm | > 50 | insge-<br>samt |
|-----------------------|-----------|----|---------|----------|----------|----------|------|----------------|
|                       |           |    |         |          |          |          |      |                |
| 2                     | 18        | 15 |         | 4        | 1        | 2        | 0,1  | 40,1           |
| 3                     | 9         | 6  |         | 2        | 0,2      | 0,2      | 0,06 | 17,5           |
| 4                     | 25        | 12 |         | 3        | 1        | 1        | 0,4  | 42,4           |
| 5                     | 42        | 11 |         | 4        | 2        | 0,5      | 0,4  | 59,9           |
| Vergleichs-<br>proben |           |    |         |          |          |          |      |                |
| A                     | 145       | 35 |         | 40       | 20       | 7        | 1    | 248            |
| B                     | 160       | 90 |         | 51       | 16       | 2        | 1    | 320            |

Geschmolzenes Aluminium, das nach diesem Verfahren behandelt wurde, bei dem sowohl Aluminiumtrifluorid als auch ein Bor enthaltendes Material zugesetzt wurde, ist tatsächlich frei von Lithium, Natrium und Kalzium und es enthält sehr geringe Mengen an Titan oder Vanadin in Lösung und sehr kleine Mengen an dem Komplex der Formel (Ti, V)B<sub>2</sub> in Form von kleinen Einschlüssen. Ferner ist das Metall auch von Aluminium-Carbid, Oxiden oder anderen festen nicht-metallischen Einschlüssen gereinigt, und zwar aufgrund der hervorragenden Entschlackungseigenschaften bzw. Fliessmitteleigenschaften des aktiven Aluminiumfluoridgehaltes dieses an Kryolith reichen Materials.

Da die Behandlungszeit rasch ist und nur etwa 5–10 Minuten beträgt und da ferner alle Arbeitsvorgänge direkt im gleichen Schmelztiegel durchgeführt werden können, führt das erfindungsgemässe Verfahren zu wesentlichen wirtschaftlichen Vorteilen. Das erfindungsgemässe Verfahren kann auch in ein existierendes System zur Behandlung von heissem Metall mit minimalen zusätzlichen Kosten eingebaut werden.

In den meisten Fällen liegt aufgrund der Einschleppung von Elektrolyt aus der Reduktionszelle eine geeignete Menge an Fluoraluminat-Verschlackungsmittel in dem Schmelztiegel vor, mit Hilfe welcher die ausgefallenen Diboridpartikel aufgefangen werden und auch um das Metall von den oben erwähnten nicht-metallischen Verunreinigungen zu reinigen.

Falls jedoch das erfindungsgemässe Verfahren angewandt wird, um wieder aufgeschmolzene Gussbarren zu reinigen, dann ist es vorzuziehen, dass das Fluoraluminat-Verschlackungsmittel in einer Menge von 0,2 kg/t Metall zugesetzt wird.

#### Beispiel 2

Geschmolzenes Aluminium, das zwischen 40–50 p.p.m an Titan und 90–110 p.p.m an Vanadin enthält, wurde direkt in einem zum Abziehen aus der Reduktionszelle dienenden 3,5 Tonnen fassenden Schmelztiegel behandelt, ehe das Material in einen 45 Tonnen fassenden stationären Aufbewahrungsofen übergeführt wurde. Eine Aluminiumbor-Vorlegierung wurde zu dem Schmelztiegel in einer solchen Menge zugesetzt, dass eine Borkonzentration von 0,012% Bor erreicht wurde. Ein Wirbel wurde in dem geschmolzenen Aluminium erzeugt, indem man das gleiche Rührsystem verwendete, wie im Beispiel 1 und es wurden 1,5 kg Aluminiumtrifluorid der Formel AlF<sub>3</sub> pro Tonne Aluminium in den Schmelzbehälter gegeben. Das Rühren wurde während sechs Minuten fortgesetzt. Nachdem das Material in dem Schmelztiegel in der angegebenen Weise behandelt worden war, wurde es in den Schmelzofen zur Aufbewahrung eingebracht und der Schmelztiegel mit neuem Material aus der Reduktionszelle gefüllt und die gleiche Behandlung wiederholt. Sobald der Aufbewahrungsofen geladen war, wurde der Inhalt des Ofens gegossen, indem man ein übliches direkt abschreckendes Gussverfahren anwandte, ohne dass eine Absetzperiode abgewartet wurde. Das Giessen erfolgte mit einer Durchströmgeschwindigkeit von 400 kg/min. Proben des Metalles wurden in dem Trog entnommen, der sich zwischen dem Aufbewahrungsofen und der Giessform befand. Die Probenentnahme erfolgte während des Giessvorganges und anschliessend wurden die Proben analysiert.

Der Titangehalt der Proben war weniger als 10 p.p.m. und der Vanadinegehalt variierte zwischen weniger als 10 p.p.m und 20 p.p.m.

Das gegossene Produkt wurde mikroskopisch überprüft, um die Reinheit des Metalles zu bestimmen. Das Metall enthält nur eine Spur von restlichem Komplex der Formel (Ti, V)B<sub>2</sub> und es war im wesentlichen frei von Oxiden, Aluminiumkarbid und anderen nicht-metallischen Einschlüssen.

und 850 °C. Das Bor wurde dem geschmolzenen Metall unter Verwendung einer Aluminiumbor-Vorlegierung mit einem Borgehalt von 3% vor dem Rühren zugesetzt, und zwar in Konzentrationen, die einer Menge von 0,006% Bor bzw. 0,008% Bor entsprach.

In der nachfolgenden Tabelle 3 ist die Titankonzentration und die Vanadinkonzentration in % vor und nach der Behandlung unter Rühren angegeben und die Versuche, bei denen Aluminiumtrifluorid der Formel  $\text{AlF}_3$  zugesetzt wurde, und Versuche, wo kein Aluminiumtrifluorid beigegeben wurde.

Tabelle 3

| %     | keine Zugabe von $\text{AlF}_3$ |                    | Zugabe von 1,5 kg $\text{AlF}_3$ /t |                    |
|-------|---------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|
|       | Borzu-<br>gabe                  | nach dem<br>Rühren | vor dem<br>Rühren                   | nach dem<br>Rühren |
| 0,006 | Ti = 0,005<br>V = 0,009         | < 0,001<br>0,002   | Ti = 0,005<br>V = 0,009             | < 0,001<br>0,002   |
| 0,008 | Ti = 0,005<br>V = 0,009         | < 0,001<br>0,002   | Ti = 0,005<br>V = 0,009             | < 0,001<br>0,002   |

In demjenigen Beispiel, wo kein Aluminiumtrifluorid zugesetzt wurde, diente das restliche Elektrolytmaterial als reinigendes Verschlackungsmittel zur Entfernung von nicht-metallischen Einschlüssen aus dem flüssigen Aluminium. Nach dem Rühren ohne Zugabe von Aluminiumtrifluorid waren jedoch die Konzentrationen an Alkalimetallelementen und Erdalkalimetallelementen, sowie auch die Konzentrationen an Aluminiumkarbideinschlüssen höher, verglichen mit einer Behandlung, bei der in Anwesenheit von Aluminiumtrifluorid Verschlackungsmittel gerührt wurde.

Die Menge an kryolitischen Elektrolyten, der in dem Metall anwesend ist, das aus der Reduktionszelle abgezogen wird, wurde auf 0,1 bis 1,0 Gew.-% eingeschätzt.

In der vorliegenden Beschreibung beziehen sich alle Prozentsätze auf das Gewicht.

In der vorliegenden Beschreibung sind diejenigen Materialien, die zur Verschlackung der  $(\text{Ti}, \text{V})\text{B}_2$  Teilchen genannt sind, Aluminiumtrifluorid der Formel  $\text{AlF}_3$  und Natriumfluoraluminat, welches Natriumfluorid der Formel  $\text{NaF}$  und Aluminiumtrifluorid der Formel  $\text{AlF}_3$  in solchen Mengenverhältnissen enthält, die typisch für den Elektrolyten sind, der in einer elektrolytischen Reduktionszelle zur Herstellung von Aluminium eingesetzt wird.

Wie es jedoch aus dem Stande der Technik bekannt ist, können viele unterschiedliche Salzzusammensetzungen eingesetzt werden, um als Flussmittel oder Verschlackungsmittel in geschmolzenem Aluminium zu dienen und alle diese Materialien wären auch zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet. Dementsprechend können Mischungen aus Alkalimetall- und Erdalkalimetall-chloriden und/oder -fluoriden angewandt werden. In den Fällen, wo man Mischungen aus Chloriden und Fluoriden einsetzt, soll der Fluoridgehalt vorzugsweise unterhalb von 50% gehalten werden. Auch Mischungen aus einem oder mehreren Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetall-Chloriden mit einem Gehalt an Aluminiumchlorid, der bis zu 40% beträgt, können verwendet werden.

Als weitere Alternative können auch andere Alkalimetallfluoraluminate statt der Natriumfluoraluminate eingesetzt werden. In denjenigen Fällen, wo ein Fluoraluminat verwendet wird, können ein oder mehr Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetall-Chloride oder -Fluoride, zusammen mit diesen Fluoraluminaten verwendet werden.

Dies ist auf die gute Reinigungswirkung der Behandlung mit dem Aluminiumfluorid zurückzuführen.

### Beispiel 3

Geschmolzenes Aluminium wurde aus der Reduktionszelle abgezogen und direkt in einem 3,5 Tonnen fassenden Syphon-Schmelztiegel behandelt, indem man eine Vorrichtung verwendete, die identisch mit derjenigen war, die im Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Behandlung dauerte sechs Minuten. Die Temperatur des Metalles variierte zwischen 725