

## Uporaba in izdelava primarnih referentnih materialov vrste AlSi12 in AlSi12Cu

### Use and Elaboration of Primary Reference Materials Type of AlSi12 and AlSi12Cu

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

*Primarni referentni materiali ali primarni standardi so materiali, s katerimi umerjamo merilne naprave, namenjene za kvalitativne in kvantitativne kemijske analize. Natančnost kemijskih analiz pogojujejo kvalitetni primarni standardi, izdelani tako, da zagotavljajo največjo možno homogenost in preverjeno kemijsko sestavo.*

*Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije smo na podlagi preiskav in preizkusov osvojili tehnologijo izdelave primarnih standardov vrste AlSi12 in AlSi12Cu, ki po kvaliteti dosegajo podobne primarne standarde izdelane v tujini.*

*Ključne besede: primarni referentni materiali, homogenost, spektrometer*

*Primary reference materials, called primary standards, are materials used for calibrating different types of spectrometers used in qualitative and quantitative chemical analysis. Precision of chemical analysis depends on the quality of primary standards which must be manufactured so, that the highest possible homogeneity and verified chemical composition are assured.*

*As the result of extensive research and testing at the Institute of Metals and Technologies, technology needed to manufacture the primary standards was developed. Our two series of AlSi12 and AlSi12Cu primary standards meet the quality of adequate foreign standards.*

*Key words: primary reference materials, homogeneity, spectrometer*

#### 1 Uvod

Tehnološki napredek razvitih držav temelji na razvoju sodobnih proizvodnih postopkov, med drugim tudi kovinskih gradiv. Postopki morajo zagotavljati konkurenčnost in kvaliteto izdelka. Osnova proizvodnje kvalitetnih kovinskih materialov je kontrola kvalitete surovin, polizdelkov in končnih izdelkov. Za kvalitetno kontrolo uporabljamo različne analize instrumente in naprave, med drugim tudi emisijski spektrometer (kvantometer), s katerim lahko hitro in zanesljivo analiziramo več elementov hkrati. Pred kvantitativnim določanjem elementov v analiziranem vzorcu moramo napravo umeriti. V ta namen uporabljamo primarne standarde preverjene kemijske sestave, ki po svoji vsebnosti elementov pokrivajo koncentracijsko področje merjenega vzorca<sup>1-2</sup>.

#### 2 Izhodišča

Za umerjanje kvantometra, s katerim kontroliramo kvaliteto zlitin vrste AlSi12 in AlSi12Cu, sta predvidena dva seta petih standardov, ki pokrivata kompletno koncentracijsko območje omenjenih zlitin, **tabela 1**.

Primarni standardi so odliti v obliki gobic (slika 1a) ali v obliki valjčkov, ki se v praksi vse bolj uporabljajo (slika 1b). Kvaliteta se preverja v najmanj treh ali več pooblaščenih kemijskih laboratorijih. Dejanske kemijske sestave vedno nekoliko odstopajo od načrtovanih vrednosti. Odstopanja bistveno ne vplivajo na kvaliteto standardov, kadar ti obdržijo razpon in trend naraščanja ali padanja posameznih vsebnosti elementov. Pri kvalitetni izdelavi

primarnih standardov je potrebno zagotoviti ponovljivost parametrov litja. Eden najpomembnejših parametrov je hitrost ohlajanja, kar pomeni, da s hitrim in enakomernim odvodom toplote preko sten kokile zagotovimo homogeno mikrostrukturo odlitkov.



**Slika 1.** Oblike ulitkov: a) gobica b) valjček c) mehansko obdelan valjček

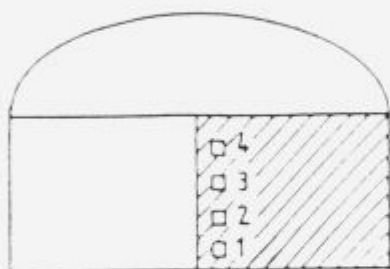
**Figure 1.** Shapes of castings a) reverse mushroom b) cylinder c) machined cylinder

Z metalografskimi preiskavami smo primerjalno ocenili homogenost izdelanih vzorcev, na elektronskem mikroanal-

**Tabela 1.** Teoretično načrtovana kemijska sestava tujih standardov\* vrste AlSi12 in AlSi12Cu (m.%), ter ustrezne oznake izdelanih vzorcev

Vrsta standarda	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Cr	izdelani vzorci
AlSi12/1	0.60	0.60	9.0	1.0	0.01	0.60	0.60	0.12	0.13	0.24	0.15	(A)
AlSi12/2	0.45	0.45	10.0	0.75	0.20	0.45	0.45	0.16	0.16	0.18	0.12	(B)
AlSi12/3	0.30	0.30	11.2	0.50	0.40	0.30	0.01	0.08	0.09	0.12	0.08	(C)
AlSi12/4	0.15	0.15	12.5	0.25	0.60	0.15	0.15	0.04	< 0.01	0.06	< 0.01	(D)
AlSi12/5	< 0.01	0.01	13.7	0.01	0.80	< 0.01	0.30	< 0.01	0.05	< 0.01	0.05	(E)
AlSi12Cu/1	1.45	1.8	9.0	1.00	0.01	1.6	0.45	0.24	0.24	0.25	0.12	(F)
AlSi12Cu/2	1.10	1.3	10.0	0.80	0.20	1.3	0.60	0.18	0.18	0.20	0.09	(G)
AlSi12Cu/3	0.85	1.0	11.0	0.60	0.40	1.0	0.30	0.12	0.12	0.15	0.06	(H)
AlSi12Cu/4	0.60	0.75	12.5	0.40	0.60	0.8	0.15	0.06	0.06	0.10	0.03	(I)
AlSi12Cu/5	0.35	0.50	13.5	0.20	0.80	0.5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05	< 0.01	(J)

\* tuje standarde je izdelala firma Tekmeld Ltd. iz Anglije



Slika 2. Merilna mesta 1–4 na prerezu standardov.

Figure 2. Control spots 1 to 4 on the standard cross section.

izatorju pa smo s kvantitativno specifično vrstično analizo ocenjevali homogenost standardov glede na koncentracijsko porazdelitev elementov po izbranih površinah<sup>3</sup>.

### 2.1 Kvantitativna vrstična analiza

Po višini analizirane površine smo določili štiri merilna mesta, ki predstavljajo različne pogoje strjevanja v vzorcu (slika 2). Z njimi smo zajeli razlike v homogenosti in s tem koncentracijska odstopanja elementov v standardu. Največjo razliko smo pričakovali na področju mest ena in štiri. Na izbranih mestih smo izmerili in določili povprečna relativna nihanja koncentracij analiziranih elementov po višini vzorca. Ena meritev je trajala štirideset sekund na področju približno enega kvadratnega milimetra. Na vsakem merilnem mestu smo iz petih meritev izračunali relativno koncentracijo merjenih elementov. Od povprečja vseh štirih merilnih mest smo nato izračunali relativna koncentracijska odstopanja za posamezno merilno mesto. Pri meritvah so odstopanja relativnih odstotkov vsebnosti elementov primerljiva le kadar analiziramo vzorce podobne mikrostrukture in sestave. Med delovanjem elektronskega mikroanalizatorja moramo zagotoviti stabilnost pogojev analize.

### 3 Delo in rezultati

V indukcijski peči smo v grafitnem loncu raztalili aluminij (99.8%) in ob indukcijskem premešavanju taline dolegi-

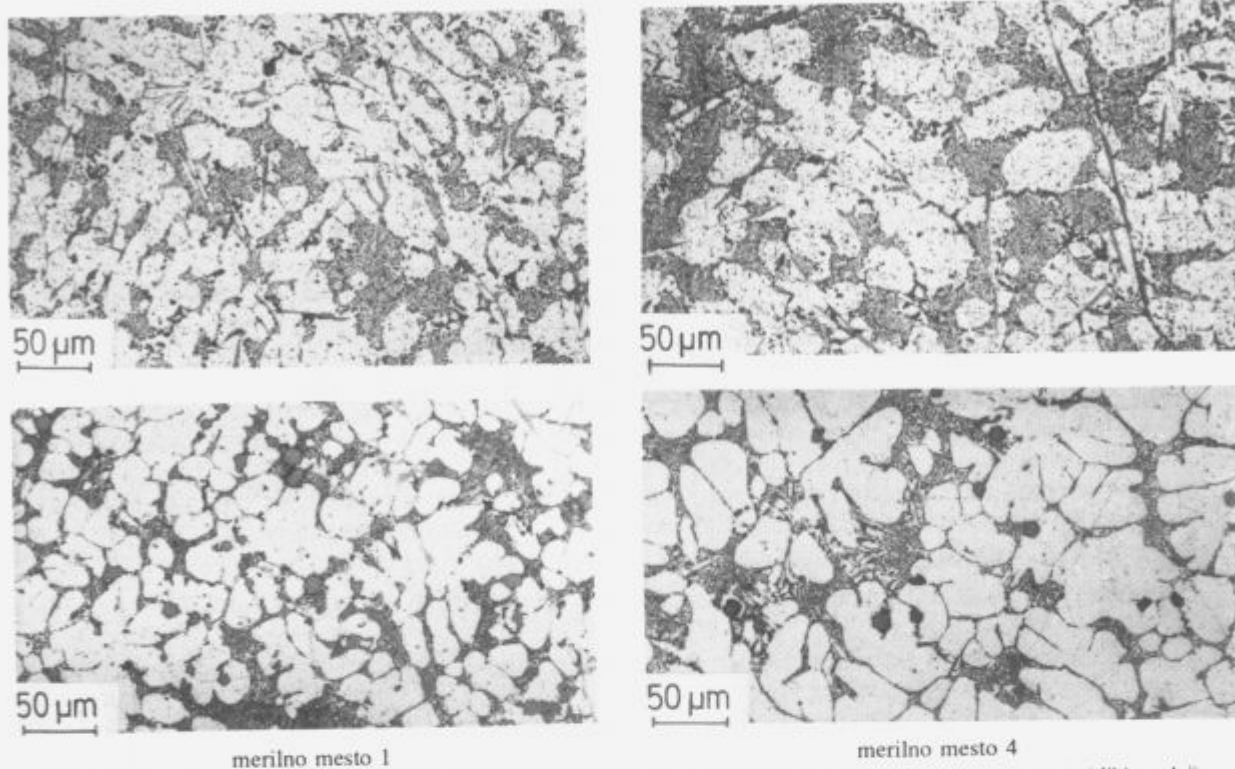
rali potrebne elemente v obliki čistih komponent. Zaščitne žilindre nismo uporabljali zaradi neželjene kontaminiranosti odlitkov. Po legiranju smo degazirano talino modificirali s stroncijem. Odlivali smo direktno v vodnohlajeno bakreno kokilo<sup>3</sup>, ki omogoča preverjeno ponovljivost parametrov litja in ohlajevalno hitrost približno 10 K/sek. Vse odlite valjčke smo mehansko obdelali na standardne dimenzije  $\phi 40 \times 15$  mm (slika 1c).

Kvaliteto naših vzorcev smo primerjali z ekvivalentnimi tujimi primarnimi standardi. Za primerjavo mikrostruktur in prikaz rezultatov smo izbrali po en primer podevtektiske sestave tujih in doma izdelanih standardov vrste AlSi12 in AlSi12Cu. Največje mikrostrukturne razlike nastopajo pri obeh kvalitetah na merilnih mestih ena in štiri (sliki 3 in 4). Rezultati kažejo, da smo z izvajano tehnologijo dosegli homogeno porazdelitev nastopajočih faz v primerjavi s tujimi standardi. Ugotovitev potrjujejo rezultati vrstičnih analiz, kjer so relativna koncentracijska odstopanja merjenih elementov po merilnih mestih od ena do štiri v približno enakem velikostnem razponu, tako pri tujih, kot pri doma izdelanih vzorcih (slika 5). V primerjavi s tujimi vzorci smo dosegli ugodno razporeditev elementov, ki lahko glede na koncentracijo in razporeditev nastalih faz bistveno vplivajo na homogenost standarda. Ti elementi so silicij, magnezij, železo in pri standardih vrste AlSi12Cu tudi baker.

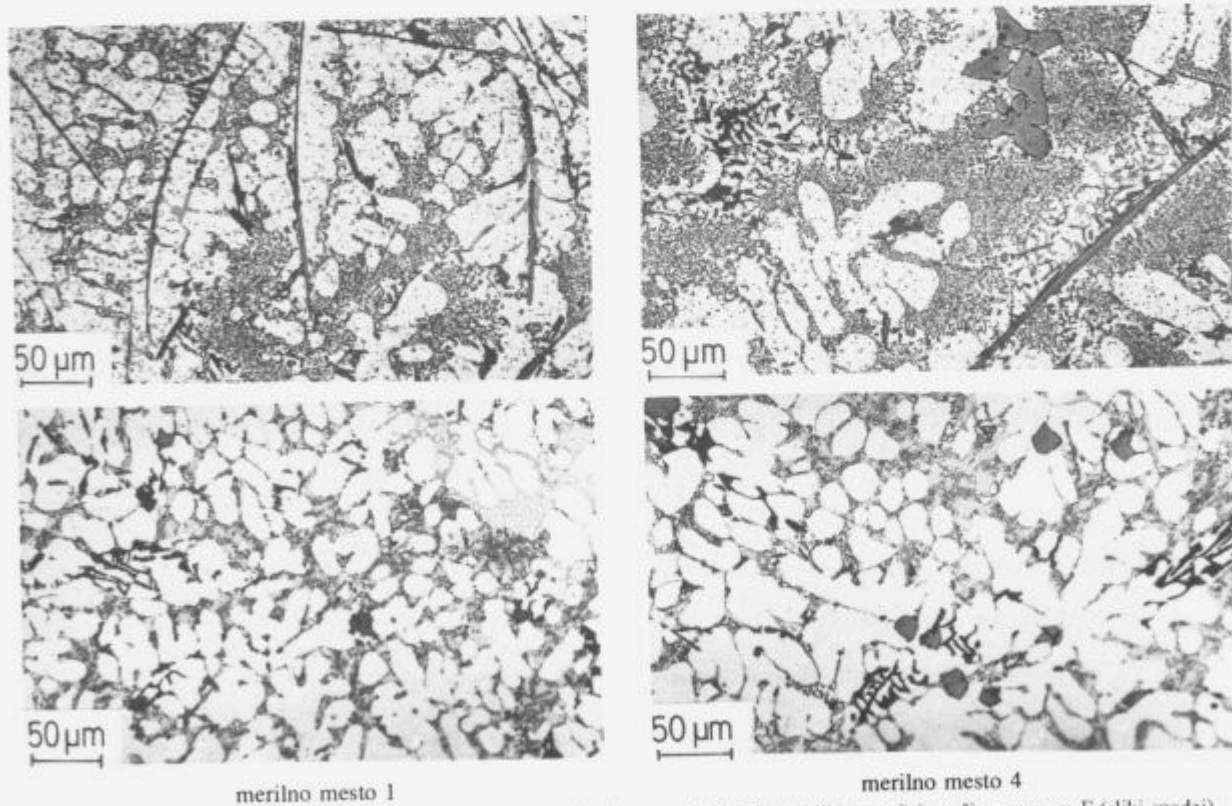
Relativna napaka meritev je pri večji vsebnosti silicija manjša, kot pri preostalih analiziranih elementih, kar je razumljivo ob upoštevanju desetkrat večjih vsebnosti silicija. Vsaka mikroskopska napaka (mikroporoznost, mikro-razpoke) bi se odražala pri meritvah v razponu od 50 do 100 in več relativnih odstotkov.

### 4 Zaključki

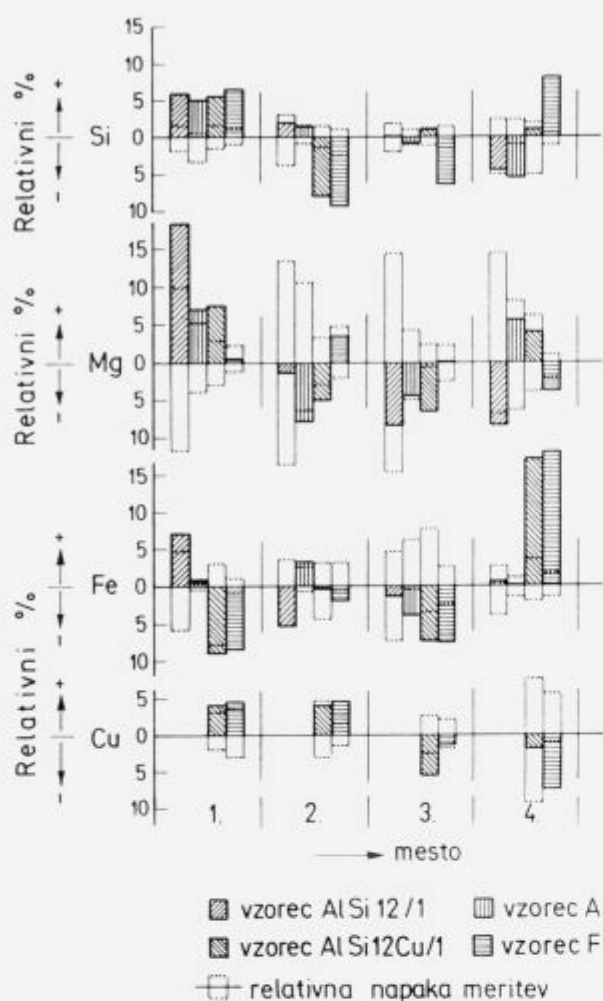
Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije smo osvojili tehnologijo izdelave primarnih standardov vrste AlSi12 in AlSi12Cu. Razvili smo tudi metodiko določevanja homogenosti s specifično kvantitativno vrstično analizo. Ta omogoča ob upoštevanju možnih napak (inštrumenta, meritev in neoptimalnih parametrov glede na različne koncentracije merjenih elementov) preverjanje homogenosti izdelkov glede na verificirane primarne standarde.



**Slika 3.** Primerjava mikrostruktur med tujim primarnim standardom vrste AlSi12/I (sliki zgoraj) in našim vzorcem A (sliki spodaj). (glej tabelo 1).  
**Figure 3.** Comparison of microstructures between the foreign primary standard of AlSi12/I type (above) and our specimen A (below). See Table 1.



**Slika 4.** Primerjava mikrostruktur med tujim primarnim standardom vrste AlSi12Cu/I (sliki zgoraj) in našim vzorcem F (sliki spodaj). (glej tabelo 1).  
**Figure 4.** Comparison of microstructures between the foreign primary standard of AlSi12Cu/I type (above) and our specimen F (below). See Table 1.



Slika 5. Primerjava relativnih odstopanj elementov med tujimi in doma izdelanimi standardi podevtektске sestave na merilnih mestih od 1-4.

Figure 5. Comparison of relative deviation of single elements between foreign and home made standards of hypoeutectic composition on the control spots.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> K. Slickers: "Automatic emission spectroscopy", interna skripta 1988, str. 6-151
- <sup>2</sup> J.D. Winefordner: "Trace Analysis — Spectroscopic Methods for Elements", Report of Chemistry University of Florida 1976, Chemical Analysis Series, Volume 46, str. 123-152
- <sup>3</sup> B. Hertl: "Primarni referentni materiali vrste AlSi12", diplomska naloga, 1989