

## Die spektrographische Betriebsanalyse von Aluminium und seinen Legierungen<sup>1</sup>

Von G. Winkler, dipl. Ing.-Chem., Chippis

Die Erzeugung von Aluminium hat in den letzten Jahrzehnten eine allmähliche Steigerung, verbunden mit einer teilweisen Umlagerung von Reinmetall zu Leichtlegierungen, erfahren. Im Zusammenhang damit trat in allen Betriebslaboratorien der Aluminiumindustrie eine erhebliche Mehrbelastung für die chemische Kontrolle der Metallproduktion ein, welche dazu führte, immer mehr physikalische Analyseverfahren beizuziehen. Unter diesen spielt heute die Spektrographie, neben Kolorimetrie und anderen Verfahren, eine ganz besondere Rolle.

Die spektrographische Analyse wurde vor etwa sieben Jahren von den Betriebslaboratorien der Aluminium-Industrie AG., Neuhausen und Chippis, übernommen und in stetiger Entwicklung zu einem beachtenswerten Stand geführt. Abb. 1 zeigt den prozentualen Einsatz der Spektrographie für die Metallanalysen im Werk Chippis. Die erste Etappe von 1940 bis 1941 spiegelt die Anwendung der Spektrographie für die Analyse von Roh- und Reinmetall wider. Ab 1942 folgen schrittweise verschiedene Legierungen sowie Raffinal. Im Jahre 1946 bewältigte die Spektrographie im Laboratorium in Chippis 83,3 % aller Metallanalysen. Sie hat damit ein Ausmaß erreicht, welches mit den bestehenden Apparaten und Verfahren schwerlich überboten werden kann.

Für den Einsatz der Spektrographie im Betriebslaboratorium der Al-Hütte bestehen besonders günstige Vorbedingungen, nämlich:

<sup>1</sup> Referat, gehalten vor der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse am 5. Mai 1947 in Thun.

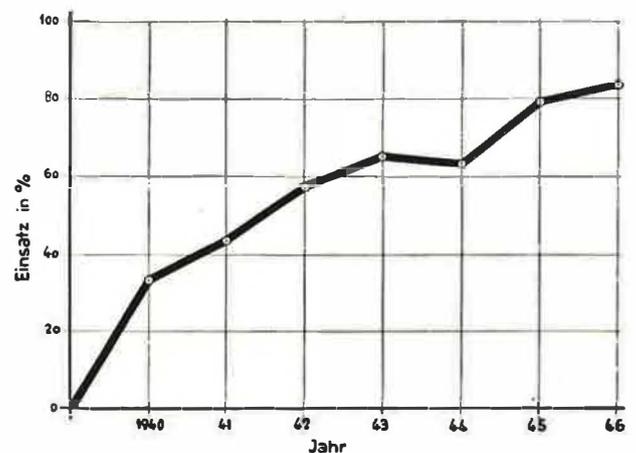


Abb. 1

1. Das linienarme Spektrum des Grundmetalles bildet eine wesentliche Erleichterung der Arbeitsmethode, speziell hinsichtlich Erfassung der Verunreinigungen im Rohmetall. Es ermöglicht auch die Anwendung einfacherer Apparate mit mäßiger Dispersion, wie z. B. des Zeiß-Spektrographen Mod. III.
2. Die Produktionsverhältnisse in der Aluminiumhütte bedingen einen regelmäßigen und großen Anfall von Rohmetall- und einfachen Legierungsproben, welche die wirtschaftliche Basis der spektrographischen Analyse sicherstellen. Leider existieren auch negative Argumente, so die Seigerungstendenz gewisser Legierungskomponenten.

ten, welche das hauptsächlichste Hindernis für die totale Anwendung der Spektrographie auf alle Leichtlegierungen bildet.

Aus technischen und organisatorischen Erwägungen haben sich in unseren Laboratorien im Laufe der letzten Jahre einige bevorzugte Arbeitsverfahren herausgebildet, welche nachstehend kurz skizziert werden sollen.<sup>2</sup>

**Das Verfahren Nr. I** dient für die Analyse von Roh- und Reinmetall üblicher Handelsqualität.<sup>3</sup> Die Aufnahme erfolgt mit dem kondensierten Hochspannungsfunken, mit einem einzigen Spektrogramm je Analyse. Gleichzeitig wird die nachfolgende Analysenprobe auf dem Wechselstativ<sup>4</sup> vorgefunkt. Quantitativ bestimmt werden die Hauptverunreinigungen Si und Fe zwischen 0,05—1,0 % sowie die Nebenelemente Cu-Mn-Ti-Ni-Cr-Mg-Zn-Pb-Sn zwischen etwa 0,02—0,25 %. Die Auswertung erfolgt nach dem Leitprobenverfahren oder aber leitprobenfrei, wenn Photoplatten mit bekannter Gradations- und Verfahrenseichung vorliegen. Das gleiche Verfahren gilt auch für die genaue Bestimmung von Cu, Mn und Ti im Rohmetall unterhalb 0,02 %, bis auf den Minimalwert von etwa 0,002 %, mit Verwendung spezieller Standardproben.

*Aufnahmedaten für Zeiß-Spektrographen  
Mod. III oder Q 24*

Elektroden	N = 5 mm Ø, plan gedreht und abgekantet, Distanz = 2 mm
Zwischenabbildung	nach Zeiß für 2900 Å
Zwischenblende	nach Photoplatte, Spalt: 0,04/0,9 mm
Anregung	FF 3—4, C = 3000 cm, L = 800 000 cm, Rprim = 70 Ω
Exposition	1 min; Vorfunklen: C = 7 500 cm L = 50 000 cm
Analysenlinien	Si 2882; Fe 2756; Cu 3248; Mn 2949; Ti 3349; Ni 3525; Cr 2836; Mg 2852; Zn 3346; Pb 2833; Sn 3262; alle gegen Al 2669
Photoplatten	Agfa-Phototechnisch B, Gevaert-Process, Ilford half-tone Agfa-Positivfilm, Gevaert normal, Ilford ordinary

Das Verfahren Nr. I wurde ebenfalls als Schnellanalyse ausgearbeitet<sup>5</sup> unter Verwendung von Agfa-Positivfilm und mit leitprobenfreier Auswertung der Spektren. Die Verwendung von Filmen statt Platten ermöglicht eine wesentliche Beschleunigung der photographischen Operationen. Die Dauer einer Einzelanalyse kann derart auf etwa fünfzehn Minuten gesenkt werden.

<sup>2</sup> Die Arbeitsverfahren wurden in Neuhausen, im spektrographischen Laboratorium des Forschungsinstitutes der AIAG., ausgearbeitet.

<sup>3</sup> A. v. ZEERLEDER u. F. ROHNER, Helv. Chim. Acta **23**, 1287 (1940).

<sup>4</sup> A. v. ZEERLEDER u. F. ROHNER, Aluminium, Okt. **1940**; Spectrochim. Acta I, 400 (1940).

<sup>5</sup> F. ROHNER, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **11**, 10 (1945).

**Das Verfahren Nr. II** gilt für Anticorodal und ähnliche Cu-freie Legierungen. Die Aufnahme erfolgt ebenfalls mit dem Funken, aber in zwei sukzessiven Spektrogrammen je Analyse. Im Spektrum A werden Si und Fe sowie die Verunreinigungen bestimmt, im Spektrum B nur Mn und Mg. Das Wesentliche des Verfahrens liegt darin, daß die Funkdauer des Spektrums A als Vorfunkzeit für das Spektrum B gilt. Nach dem gleichen Verfahren werden zuweilen auf der gleichen Photoplatte einzelne Proben nur mit dem Spektrum A, also nur für die Si- und Fe-Bestimmung, gefunkt.

*Aufnahmedaten:* Apparate, Elektroden, Zwischenabbildung, Blende und Spalt wie Verfahren Nr. I

Anregung	C = 6000—8000 cm; L = 240 000 cm; Rprim = 50 Ω
Exposition	Sp A = 2 min; Vorfunklen: C = 7 500 cm Sp B = 1 min; L = 50 000 cm
Analysenlinien	Si 2882; Fe 2756; Mn 2933; Mg 2791; Cu 3248; Ti 3349; alle gegen Al 3050
Photoplatten	Agfa-Autolith und Agfa-Phototechnisch B, Gevaert-Process, Ilford half-tone

**Das Verfahren Nr. III** wird für Avional und ähnliche Cu-haltige Legierungen angewendet. Es ist dem Verfahren Nr. II sehr ähnlich, arbeitet ebenfalls mit zwei Spektren, aber mit etwas veränderter Funkdauer sowie mit anderen Standardproben und härteren Photoplatten.

*Aufnahmedaten:* Apparate usw. wie oben

Anregung	C = 6000—8000 cm; L = 240 000 cm; Rprim = 50 Ω
Exposition	Sp A = 2 m 20 s für Si + Fe } Vorfunklen Sp B = 40 s für Mn + Mg } wie oben
Analysenlinien	Si 2882; Fe 2756; Ti 3349, gegen Al 3050 Mn 2933; Mg 2791, gegen Al 3057
Photoplatten	Agfa-Autolith, Gevaert-Process Extra

**Das Verfahren Nr. IV** dient für die Analyse von Raffinal sowie für die Bestimmung geringster Verunreinigungen in Rohmetall und arbeitet mit dem Wechselstrom-Abreibbogen nach PFEILSTICKER. Wegen der verschiedenen Empfindlichkeit der Cu-, Si- und Fe-Linien wird entweder über ein Stufenfilter oder über zwei Spektren mit abgestufter Funkdauer aufgenommen.

*Aufnahmedaten:* Spektrograph Q 24, Elektroden, Zwischenabbildung, Blende und Spalt wie oben

Anregung	FF 3—4; C = 600—1000 cm; L = 0; Rprim = 70 Ω für den Zündfunken; I = 2,5 A für den Bogen
Exposition	Sp A = 10 s für Cu } Vorbogen in Sp B = 50 s für Si + Fe } Serie m. Bogen
Analysenlinien	Si 2516; Fe 2483, gegen Al 2669, Cu 3248 gegen Al 3066
Photoplatten	Agfa-Phototechnisch B; Gevaert-Process

Mit diesen Verfahren wird heute alles Roh- und Reinmetall sowie Raffinal analysiert. Bei den Legierungen bestehen Schwierigkeiten für Si, Cu und Mg > 1 %. Die entsprechenden Bestimmungen in den handelsüblichen Legierungen, wie Anticorodal, Per-aluman und Avional, müssen chemisch oder kolorimetrisch erfolgen.

Die Genauigkeit der spektrographischen Betriebsanalyse beträgt:

für Si, Fe und übrige Verunreinigungen in Rohmetall und Legierungen: etwa 3—5 % des Wertes,  
für Mn in Legierungen: etwa 2 % des Wertes,  
für Mg in Legierungen: etwa 5—10 % des Wertes.

Als Photoplatten für die Aufnahme der Spektren verwendet man in der Regel gewöhnliche, graphische Platten des Handels, ohne UV-Sensibilisierung. Bei großem Analysenbereich, wie z. B. für Verfahren Nr. I, werden Platten mit normaler Gradation vorgezogen. Für engen Analysenbereich dagegen wählt man mit Vorliebe harte Photoplatten mit steiler Gradation. Eine Zwischenstellung nehmen die Platten mit mäßig steiler Gradation, wie Agfa-Phototechnisch B, ein, welche sich für verschiedene Verfahren eignen.

Für die richtige Beurteilung des Einsatzes der Spektrographie im Gegensatz zu den anderen Analysenverfahren müssen die wirtschaftlichen Kriterien aller Methoden berücksichtigt werden. Bei serienweiser Ausführung ist der Arbeitsaufwand für eine spektrographische Metallbestimmung etwa 6—8mal geringer als bei rein chemischer Ausführung und etwa 3—4mal geringer als für kolorimetrische Bestimmungen. Die Schlußfolgerung daraus ist für den Betriebschemiker eindeutig und zwingend im Sinne einer umfassenden Anwendung der Spektrographie, soweit die erreichbare Genauigkeit der spektrographischen Resultate befriedigt.

Neben den normalisierten Verfahren werden vereinzelt verschiedene andere spektrographische Methoden angewendet, so z. B. das Funken von Lösungen auf Kohle oder vorgefunktem Raffinal als Trägerelektrode; ferner das Funken von diversen Metallen als qualitative, orientierende Analyse, mit Kohle oder Raffinal als Gegenelektrode, sowie ausgesuchte Verfahren für die Bestimmung spezieller Verunreinigungen.<sup>6</sup> Letztere Methoden bleiben meist außerhalb des Arbeitsgebietes der Betriebslaboratorien und sollen hier nicht näher erörtert werden.

Als Ergänzung der vorgehenden Übersicht über die spektrographische Analyse von Aluminium und Leichtlegierungen folgen einige Hinweise auf die weitere Entwicklung der spektrographischen Analysemethoden. Diese wird an zwei Punkten einsetzen, nämlich:

- a) bei der Anregung der Spektren,
- b) bei ihrer Registrierung und Auswertung.

<sup>6</sup> F. ROHNER, Helv. Chim. Acta 27, 572 (1944).

Bisher wurden hauptsächlich zwei wesentlich verschiedene Anregungsarten angewendet: einerseits der kondensierte, mechanisch gesteuerte Hochspannungsfunken<sup>7</sup>, andererseits der Gleich- oder Wechselstrombogen, letzterer vornehmlich mit Hochfrequenzzündung nach PFEILSTICKER<sup>8</sup>. In den letzten Jahren sind verschiedene andere Anregungsarten bekanntgeworden, worunter ein amerikanischer Vorschlag, welches bereits kommerziell ausgebeutet wird, spezielles Interesse verdient. Es handelt sich um das *Multisource-Unit* von ARL-Dietert<sup>9</sup>, welches sowohl den ausgesprochenen Funken wie auch den Bogen erzeugt, dazu aber eine kontinuierliche Reihe von Übergangsstadien zwischen Funken und Bogen. Die elektrischen Dimensionen des Funkenaggregates, hauptsächlich Spannung und Kapazität, sind ganz andere als beim bisher üblichen FEUSSNER-Funken-generator. Der Funken ist viel kräftiger und intensiver und die Konstanz der Anregung wird dadurch wahrscheinlich verbessert. Der Apparat vereinigt alle Haupt- und Nebengeräte, Meßinstrumente und Schaltungen in einem einzigen Gehäuse und kostet gegenwärtig etwa 5000 Dollar.

Die Aufnahme der Spektren auf Photoplatten und ihre photometrische Auswertung war in den Betriebslaboratorien bisher allgemein üblich. Es fehlte allerdings nicht an Vorschlägen für eine direkte, photoelektrische Registrierung der Spektren<sup>10</sup>, welche aber nur vereinzelt angewendet wurde. Durch die amerikanischen Fachzeitschriften sind nach Kriegsende neue, automatisch registrierende Spektrometer bekanntgeworden, welche auf drei verschiedenen Konstruktionsprinzipien beruhen. Zwei Apparate existieren anscheinend nur als Prototypen, der dritte wird bereits im Handel angeboten.

Der Apparat nach SAUNDERSON<sup>11</sup> wurde von der *Dow Chemical* für die Serienanalyse von Mg-Legierungen gebaut und hat seine Leistungsprüfung anscheinend gut bestanden<sup>12</sup>. Dieser Apparat wird neuerdings von der *Baird Associates* in den Handel gebracht. Sein Aufbau ist folgender:

Ein 2 m-Gitterspektroskop mit 8 Å/mm Dispersion trägt auf dem ROWLAND-Kreis zwölf Schlitze zur Ausblendung von elf Analysenlinien und einer Bezugslinie. Diese fallen direkt oder über Spiegel auf Photozellen. Der Photostrom lädt einen Kondensator auf, welcher sich nach beendeter Emission über einem Widerstand entlädt und bei Erreichung eines

<sup>7</sup> H. KAISER u. H. WALLRATT, Ann. Physik 34, 297—339.

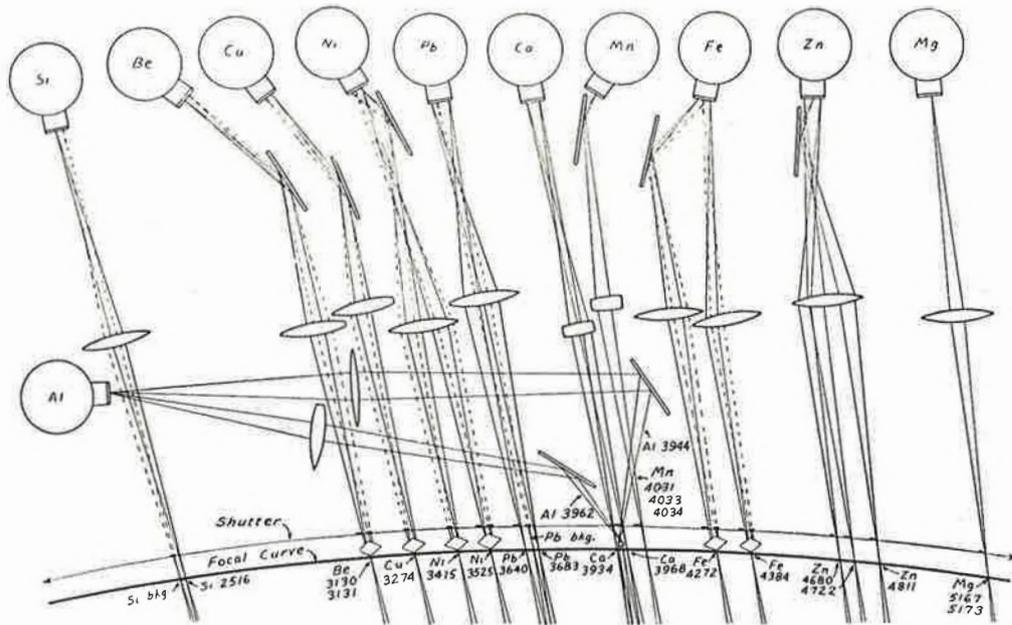
<sup>8</sup> K. PFEILSTICKER, Z. Elektrochem. 43, 718 (1937).

<sup>9</sup> M. F. HASLER u. H. W. DIETERT, J. Opt. Soc. Am. 33, 4 (1943).

<sup>10</sup> G. THANHEISER u. J. HEYES, Spectrochim. Acta I, 3 (1939).

<sup>11</sup> J. L. SAUNDERSON, V. J. CALDECOURT u. E. W. PETERSON, J. Opt. Soc. Am. 35, 11 (1945).

<sup>12</sup> J. L. SAUNDERSON u. T. M. HEBS, Metal Progr., May 1946.



A b b. 2

bestimmten Potentials ein Öffnungs- oder Schließrelais betätigt. Der Schlußeffekt besteht darin, daß die Differenz der Entladezeit der Kondensatoren für Analyselinie und Bezugslinie durch einen Strichschreiber registriert wird. Die Länge des aufgezeichneten Striches wird mit einer empirisch geeichten Skala in Prozenten des Zusatzmetalles gemessen.

Das Charakteristische an diesem Apparat besteht in der Auswahl von zwölf fixen Linien auf Grund spektrographischer Vorversuche. Eine Änderung der Analyselinien kann nicht erfolgen und der Apparat ist nur für ein einziges Aufnahmeverfahren anwendbar. Das ist wohl der schwache Punkt dieser Konstruktion. Daneben gibt es interessante konstruktive Einzelheiten, so die Berücksichtigung des Untergrundes (Abb. 2).

Eine andere Ausführung von «Direct-readings»-Apparaten stammt von den Apparate-Firmen ARL-Dietert und wird unter der Bezeichnung «Quantometer» in den Handel gebracht<sup>13</sup>.

Auch hier handelt es sich um ein Gitterspektroskop von 1,5 m Gitterradius, mit einer Dispersion von etwa 7 Å/mm. Zwölf Linien werden durch schmale Spiegel ausgeblendet und auf Photozellen geworfen. Der Photostrom wird über Röhren verstärkt und treibt Zähler, welche das Meßresultat direkt anzeigen.

Interessant an diesem Apparat ist die Möglichkeit, jeden Rezeptor mit einer Schraubenspindel auf eine beliebige Linie einstellen zu können. Die Einstellung erfolgt durch direkte Ablesung an einer Hilfstellung

auf etwa 3 Å genau. Für die Feinjustierung wird eine Standardprobe abgefunkt und der Rezeptor während der Emission auf Grund des bekannten Linienprofils nachkorrigiert. Nach Angabe des Konstrukteurs kann ein neues Arbeitsverfahren mit etwa sechs Analyselinien in etwa drei Viertelstunden eingestellt und empirisch geeicht werden.

Ein weiteres Spektrometer wurde von DIECKE<sup>14</sup>, wahrscheinlich nur als Prototyp, gebaut. Es realisiert das entgegengesetzte Prinzip der vorgehend beschriebenen Apparate, indem ein oder mehrere Schlitze mit photoelektrischen Rezeptoren während des Funkens langsam über ein Spektrengebiet streichen und derart das betreffende Spektrprofil aufnehmen. Jeder Schlitz verweilt nur kurze Zeit auf jeder einzelnen Analyselinie und registriert demnach nur einen zeitlich eng begrenzten Zustand, wodurch die Genauigkeit der Aufnahme leiden muß. Der Apparat ist vornehmlich für qualitative und halbquantitative Arbeiten vorgesehen.

Die komplette Analysenapparatur von ARL-Dietert, bestehend aus Spektroskop, Funkengenerator mit Spannungsregler und Registriereinrichtung für zwölf Analyselinien, kostet etwa 32 000 Dollar. Eine solche Ausgabe setzt ein ansehnliches Analysenprogramm voraus. Der gewichtigste Vorteil der direkt anzeigenden Spektrometer ist ohne Zweifel ihre außerordentlich rasche Arbeitsweise. Jede Analyse wird einzeln aufgenommen und bildet für sich eine Schnellanalyse. Wenn spektrographische Schnellanalysen ausgeführt werden sollen, müssen alle Operationen auf Kosten der Genauigkeit forciert werden.

<sup>13</sup> M. F. HASLER u. H. W. DIETERT, J. Opt. Soc. Am. **34**, 12 (1944).

<sup>14</sup> G. H. DIECKE u. H. M. CROSSWHITE, J. Opt. Soc. Am. **35**, 471 (1945).

Diese Schnellanalysen sind aber schon wegen des Arbeitsaufwandes und des Materialverbrauches für die photographischen Operationen viel teurer als die Serienanalyse und werden praktisch wenig angewendet.

In der englischen und amerikanischen Fachliteratur der Nachkriegszeit findet man nicht nur interessante apparative Neuerungen, sondern auch Hinweise auf den Einsatz der Spektrographie für die Kriegsproduktion. Die kanadische Aluminium-Industrie unterhielt z. B. sieben spektrographische Betriebslaboratorien, wovon eines, mit drei Spektrographen ausgerüstet, täglich 6000 Bestimmungen

ausführte<sup>15</sup>. Von der *Aluminium Company of America* ist bekanntgeworden, daß sie im Jahre 1944 insgesamt 130 km Film für spektrographische Aufnahmen aufgewendet hat, was mehr als 500 000 Analysen entsprechen mag. Von der gleichen Firma ist die Spektrographie auf die Analysen von Rohmaterialien, z. B. Bauxit, ausgedehnt worden<sup>16</sup>. Dies zeigt recht deutlich, wie sehr man in den industriellen Laboratorien die Vorteile der spektrographischen Analysenverfahren zu schätzen weiß.

<sup>15</sup> R. W. CALLON u. J. E. BURGNER, *Met. Ind.* **66**, 92 (1945).

<sup>16</sup> J. R. CHURCHILL u. R. G. RUSSEL, *Ind. Eng. Chem.*, Jan. 1945.