A STUDY OF EQUILIBRIUM CONDITIONS FOR ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF STRANTIUM OXIDE

A. Zabett[1], S. Sahebian[2]
Ferdowsi University of Mashad

Abstract

Different thermodynamical conditions for Aluminothermic reduction of SrO has been studied to find appropriate conditions for production of *Al-Sr* master alloy. Computations have been conducted using a chemical thermodynamics software. Different ratios of *SrO/Al* in initial mixture have been considered. The effects of temperature, presence of inert gas or oxidizing atmosphere and different additives have been studied. Based on thermodynamical calculations following equilibrium path, it has been found that use of reducing additives such as *Mg* and *Ca* retards formation of $SrO.Al_2O_3$ and helps completing reduction of *SrO*. The ratio of *SrO/Al* should not exceed one. The choice appropriate ratio depends on final *Sr* content of *Al-Sr* master alloy. Temperature does not affect equilibrium condition above liquidus temperature of *Al-Sr* solution. Selection of proper temperature requires consideration of the kinetics of reduction reaction and the amount of *Sr* loss due to evaporation which depends on its vapor pressure.

Key words: *Al-Sr* master alloy, Thermodynamical computations, Aluminothermic reduction.

---

1 Assistant professor
2 Undergraduate student

بررسی ترمودینامیکی تولید آمیژان Al-Sr به روش آلومینوترمی

احد ضابط[۱] ، سمانه صاحبیان[۲]
دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده
شرایط مختلف ترمودینامیکی تولید آمیژان *Al-Sr* به روش احیا آلومینوترمی مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبات برای نسبتهای مختلف *SrO* به *Al* در ترکیب اولیه انجام شدند. اثر درجه حرارت، اتمسفر اکسیدکننده و خنثی و مواد افزودنی مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج محاسبات ترمودینامیکی حالت تعادل اتمسفر خنثی و استفاده از مواد افزودنی جهت ایجاد شرایط احیاکنندگی، مناسب به نظر می‌رسد. نسبت *SrO* به *Al* نمی‌تواند بیش از یک باشد و انتخاب نسبت مناسب به درصد استرانسیوم در آمیژان مورد نظر بستگی دارد. درجه‌حرارت مناسب با توجه به فشار بخار استرانسیوم، باید با در نظر گرفتن شرایط سینتیکی واکنش احیا و کنترل اتلاف استرانسیوم طی آزمایشات عملی به دست آید.

واژه‌های کلیدی: آمیژان آلومینیم استرانسیوم، محاسبات ترمودینامیکی، احیا آلومینوترمی

۱- استادیار
۲- دانشجوی کارشناسی

مقدمه

سیالیت و قابلیت ریخته‌گری مناسب آلیاژهای یوتکتیک و هیپویوتکتیک *Al-Si* موجب به‌کارگیری وسیع این آلیاژ ریختگی در صنعت شده است. میزان سیلیسیوم موجود در این آلیاژ ریختگی حدود ۵-۱۲٪ است، که همین امر باعث تشکیل تیغچه‌های درشت و خشن فاز یوتکتیک *Al-Si* طی فرآیند انجماد می‌گردد. این ساختار کاهش خواص مکانـــیکی را به همراه دارد که برای رفع این عیب از سدیم و آنتیموان برای تغییر ساختار ریختگی استفاده می‌شود. سمی بودن آنتیموان، میل ترکیبی بالای سدیم و کاهش سیالیت مذاب از معایب به‌کارگیری آنتیموان و سدیم می‌باشند. استرانسیوم نیز به عنوان یک اصلاح‌کننده به میزان *ppm* ۵۰۰-۱۰۰ در آلیاژهای *Al-Si* استفاده می‌شود. استرانسیوم به صورت آمیژان *Al-Sr* به مذاب افزوده می‌شود.

تولید آمیژان *Al-Sr* به روشهای مختلفی گزارش شده است. با توجه به عدم دسترسی به اطلاعات روش‌های صنعتی، چند روش تولید این آمیژان که در مقالات و *patent* ها به آنها اشاره شده، به صورت خلاصه بیان می‌شوند.[۳-۱]

یکی از روشهای تولید آمیژان با استفاده از استرانسیوم احیا شده می‌باشد[۱]. در این روش ابتدا آلومینیم مذاب تا دمای $700-800^{\circ}C$ حرارت داده شده و سپس استرانسیوم به میزان مورد نظر در مذاب حل می‌شود. از آنجایی که تبخیر استرانسیوم موجب تلفات این عنصر می‌شود میزان ۰/۱-۰/۰۰۵٪ برلیوم به مذاب اضافه می‌شود که یک لایه پوشش نمکی بی‌اثر بر روی مذاب ایجاد می‌نماید. سپس استرانسیوم را که در ورق‌های آلومینیم پیچیده شده به مذاب اضافه می‌نمایند. هنگام افزودن استرانسیوم مذاب را تکان داده تا عمل انحلال بهتر صورت گیرد، این ارتعاش به گونه‌ای است که لایه نمکی روی مذاب از بین نرود.

در یک روش دیگر کربنات استرانسیوم را به مذاب آلومینیم در دمای $900^{\circ}C$ افزوده و دمای مذاب را به $1000^{\circ}C$ می‌رسانند[۲]. سپس برای جلوگیری از اکسید شدن استرانسیوم، منیزیم فلزی را بر سطح مذاب اسپری نموده، درجه حرارت مذاب را به $700^{\circ}C$ رسانده و ریخته‌گری می‌نمایند. منیزیم را می‌توان به صورت نمکی مرکب از KCl، CaF و $MgCl_2$ به مذاب افزود.

روش دیگر تولید آمیژان بر اساس احیا آلومینوترمی SrO می‌باشد[۴]. بدین منظور اکسید استرانسیوم به آلومینیم مذاب اضافه می‌شود. آزمایشات در گزارش مزبور با مذاب $1200^{\circ}C$ انجام شده‌اند. مشکل اصلی این روش اکسیدشدن مجدد استرانسیوم، تبخیر و بازیافت کم آن بوده است.

با توجه به سادگی روش آلومینیوترمی و تحقیقات قبلی انجام شده در این زمینه در کشور[۴] بررسیهای ترمودینامیکی جهت بهبود این روش انجام گرفته است که موضوع این مقاله می‌باشد. لازم به ذکر است آزمایشاتی در این خصوص با شرایط محاسبه شده در این مقاله انجام گرفته که موضوع گزارش دیگری خواهد بود. در این مقاله محاسبات شرایط بهینه ترمودینامیکی برای تولید آمیژان *Al-Sr* ارائه می‌گردد. در عین حال سعی بر آن است که مطالب به صورت ارائه یک روش محاسبات ترمودینامیکی به کمک نرم‌افزار *FACT* [۵] با موضوع تولید آمیژان *Al-Sr* ارائه گردد.

روش تحقیق

در روش آلومینوترمی تولید آمیژان *Al-Sr* آلومینیم مذاب به عنوان احیاکننده اکسید استرانسیوم و پایه آمیژان برای حل کردن استرانسیوم استفاده می‌شود. در این سیستم اکسید آلومینیم تولید شده با بخشی از *SrO* ترکیب $SrO(Al_2O_3)$ را ایجاد می‌نماید. واکنش‌های شناخته شده در این سیستم به قرار زیر می‌باشند[۶]:

$$4SrO + 2Al = 3Sr + SrO.\ Al_2O_3$$

$$SrO + Al_2O_3 = SrO.\ Al_2O_3$$

$$3SrO + Al_2O_3 = (SrO)_3\ Al_2O_3$$

$$2(SrO)_3\ .\ Al_2O_3 + 2Al = 3Sr(g) + 3SrO.\ Al_2O_3$$

برای رسیدن به بهترین شرایط ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار *FACT* شرایط مختلف انجام واکنش در نظر گرفته شده و نتایج از نظر درصد استرانسیوم باقی‌مانده در مذاب و موازنه گرمایی (تغییرات آنتالپی واکنش) مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

مبنای محاسبات حالت تعادل حداقل کردن انرژی آزاد گیبس ترکیبات باقی‌مانده می‌باشد. برای این منظور نرم‌افزار با استفاده از بانک اطلاعاتی جامع انرژی آزاد گیبس ترکیبات موجود در سیستم بسته را محاسبه می‌نماید و با تغییر تعداد مول اجزا به صورت سیستماتیک و موازنه جرم همزمان، انرژی آزاد گیبس کل سیستم را محاسبه می‌نماید. این تغییر تا رسیدن به وضعیتی که انرژی آزاد کل سیستم حداقل شود ادامه می‌یابد.

از آنجائیکه حالت تعادل سیستم به شرایط نهایی بستگی دارد، حالت ورودی مواد در نتیجه محاسبات تاثیر نداشته و لذا می‌توان مواد ورودی را به صورت عناصر یا ترکیبات در نظر گرفت. البته شرایط اولیه برای محاسبه تغییرات انتالپی اهمیت داشته که در موارد استفاده شده به آن اشاره خواهد شد. ذیلاً یک نمونه اطلاعات ورودی آورده شده است. پس از محاسبات حالت تعادل اطلاعات خروجی به فرم زیرخواهد بود.

Equilibrium Input:

(gram) 2 SrO + 8Al + 0.02Si + 0.03Fe =

(298K,1ATM,S) (1273K,1ATM,L) (298K,1ATM,S) (298K,1ATM,S)

Equilibrium Output:

0.10000	litre	(99.991 vol% Sr + 0.83785E-02 vol% Al + 0.63300E-03 vol% Sr_2 + 0.29550E-03 vol% Al_2O + 0.10336E-03 vol% Sr_2O + 0.14679E-06 vol% Al_2 + 0.94965E-07 vol% SiO + 0.86366E-07 vol% Fe + 0.76106E-08 vol% Si) (1273.0K,0.1795E-02 atm, gas_ideal)
+ 9.0579	gram	(85.446 wt.% Al + 14.002 wt.% Sr + 0.33120 wt.% Fe + 0.22080 wt.% Si) (1273.00 K,0.17950E-02 atm, liquid)
+ 0.99200	gram	$(SrO)(Al_2O_3)$ (1273.0K, 0.1795E-02 atm, S2, a= 1.00)

DELTA H (J)	DELTA G(J)
1.532E+02	-4.773E+02

نتایج و بحث

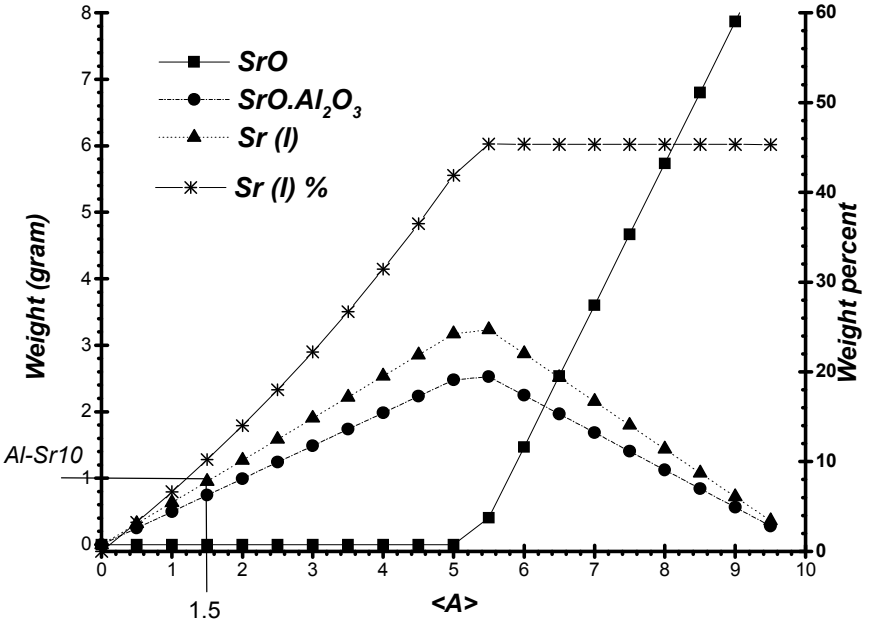
محاسبات در شرایط مختلفی انجام شده اند. موارد مورد بررسی به ترتیب، تغییرات نسبت اکسید استرانسیوم به آلومینیم، درجه‌حرارت، فشار سیستم، اتمسفر محافظ و مواد افزودنی می‌باشند.

بررسی نسبت مخلوط *Al-SrO*

برای بررسی نسبت مخلوط *SrO* به *Al* به صورت زیر به عنوان اطلاعات ورودی استفاده شده است. مقادیر سیلیسیوم و آهن با توجه به حضور این عناصر در ترکیب آمیژان به صورت تقریبی در نظر گرفته شده‌اند. درجه حرارت انجام واکنش ۱۰۰۰°*C* و فشار سیستم یک اتمسفر می‌باشد. سیستم بسته‌بوده و امکان تبخیر تا زمانی که فشار بخار اجزا به یک اتمسفر نرسد وجود ندارد

$$= <A>SrO + <10-A>Al + 0.02Si + 0.03Fe.$$

ضرائب ترکیبات به گرم می‌باشند. با تغییر *A* (مقدار *SrO*) از صفر تا ۹/۵ نسبت *SrO* به *Al* تغییر یافته و حالت تعادل محاسبه می‌شود. نتایج محاسبات در شکل ۱ رسم شده‌اند. میزان استرانسیوم



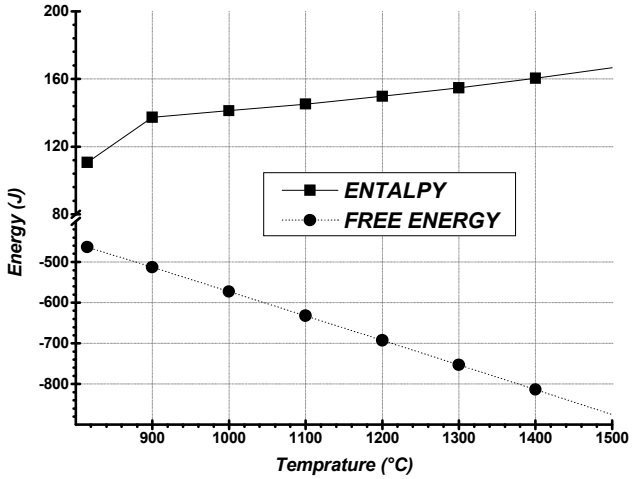
شکل ۱. تغییر محصولات واکنش با نسبت *SrO* به *Al*

حل شده در مذاب با افزایش نسبت *SrO* به *Al* افزایش می‌یابد. این روند افزایشی تا نسبت برابر *SrO* به *Al* ادامه داشته و سپس با کاهش آلومینیم مذاب میزان احیا استرانسیوم کاهش یافته و نتیجتاً میزان استرانسیوم حل شده در مذاب کم می‌شود. همزمان با احیا استرانسیوم، Al_2O_3 تشکیل شده با *SrO* باقیمانده ترکیب $SrO(Al_2O_3)$ را به وجود می‌آورد.

با توجه به گرماگیر بودن واکنش احیا *SrO* با آلومینیم، گرمای لازم برای انجام واکنش با پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد. شکل ۲ تغییرات انتالپی واکنش را با تغییر نسبت *SrO* به *Al* نشان می‌دهد. درجه حرارت مواد قبل و بعد از واکنش برابر در نظر گرفته شده است.

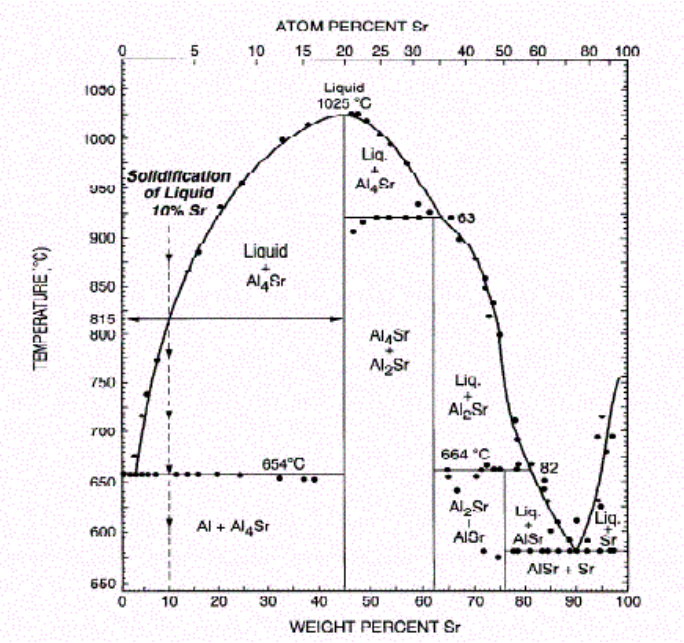
با توجه به شکل ۱ وقتی نسبت *SrO* به *Al* از یک بیشتر می‌شود *(A=5)* بخشی از *SrO* در سیستم باقی مانده و احیا نمی‌شود. لذا برای بهره‌گیری از تمام *SrO* در واکنش نسبت *SrO* به *Al* باید کمتر از یک باشد. از طرفی با توجه به گرماگیر بودن واکنش، تأمین گرمای مورد نیاز واکنش احیا باید در نظر گرفته شود. در غیر این صورت می‌بایست با محاسبات واکنش آدیاباتیک دمای محصولات واکنش را تعیین و حالت تعادل را در آن دما به دست آورد.

در بخشهای بعدی آمیژان *Al-Sr10* در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل ۱ برای ترکیب آمیژان *Al-Sr10* مقدار *SrO* مورد نیاز ۱/۵ گرم و آلومینوم مذاب مورد نیاز ۸/۵ گرم خواهد بود.



شکل ۲. تغییر انتالپی و انرژی آزاد گیبس با دما

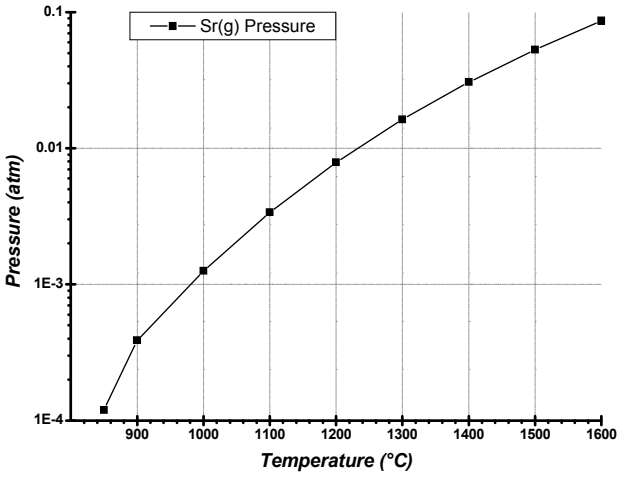
اثر درجه حرارت



شکل ۳. دیاگرام دوتائی آلومینیوم – استرانسیوم

با مراجعه به دیاگرام دوتائی *Al-Sr*(شکل ۳) درجه حرارت لیکیدوس برای آمیژان *Al-Sr10* برابر با ۸۱۵ °C می‌باشد به عبارت دیگر حداقل دما برای حضور فاز مذاب *Al-Sr10* *815°C* می‌باشد. محاسبات حالت تعادل در دماهای مختلف بین *815 °C* تا *۱۵۰۰°C* نشان می‌دهد تغییری در محصولات واکنش اتفاق نمی‌افتد. البته چنانچه محاسبات در یک سیستم با امکان تبخیر انجام شوند با توجه به افزایش فشار بخار استرانسیوم (شکل ۴) با افزایش دما، میزان تبخیر استرانسیوم متناسب با فشار بخار استرانسیوم و فضای موجود برای فاز گازی در محفظه واکنش تغییر می‌کند.

لذا در سیستم تحت بررسی دما در محدوده مورد نظر تأثیر جدی از نظر ترمودینامیکی نداشته و اثر آن باید از نظر سینتیکی بر سرعت انجام واکنشها و تبخیر استرانسیوم دیده شود. البته چنانچه لازم باشد گرمای لازم برای واکنشها را توسط گرمای محسوس آلومینیم مذاب تأمین نمود می‌توان با تغییر دمای آلومینیم مذاب و در نظر گرفتن دمای اولیه *SrO* درجه حرارت آدیاباتیک محصولات واکنش را نیز محاسبه نمود. چنانچه تغییرات انتالپی دربازه دمایی *۸۵۰–۱۵۰۰°C* محاسبه شود، گرمای مورد نیاز برای احیا یک و نیم گرم *SrO* تقریباً ۱۴۰ ژول خواهد بود. تغییرات انرژی آزاد گیبس و انتالپی واکنش را برای درجه حرارت‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۴. تغییر فشار بخار استرانسیوم با دما

اثر اتمسفر محیط و فشار

برای بررسی اثر اتمسفر، هوا، نیتروژن، آرگون و محفظه خلا به عنوان محیطهای اکسید کننده و خنثی در نظر گرفته شدند. تولید آمیژان در اتمسفر هوا باعث اکسیدشدن استرانسیوم و آلومینیم می‌شود. در این شرایط عملاً احیا *SrO* و تولید آمیژان امکان‌پذیر نخواهد بود. حضور نیتروژن در سیستم موجب تشکیل ترکیب *AlN* شده و کاهش آلومینیم لازم برای احیا را به همراه خواهد داشت. لذا از نیتروژن نمی‌توان به عنوان یک گاز خنثی استفاده نمود گاز آرگون احیا *SrO* را تسهیل نموده و از نظر شرایط انجام واکنش با حالتی که سیستم بسته بدون امکان تبخیر بررسی شد تشابه دارد، اما فضای گاز آرگون امکان تبخیر استرانسیوم را متناسب با فشار بخار آن فراهم می‌نماید. لذا بسته به حجم محفظه واکنش بخشی از استرانسیوم تبخیر می‌شود. در صورت استفاده از خلا نیز شرایط مشابه گاز آرگون بوده و میزان تلفات استرانسیوم بستگی به حجم محفظه واکنش خواهد داشت. باید دقت شود که چنانچه از سیستم خلا استفاده کنیم، در شرایط واقعی حفظ خلا مورد نیاز با تخلیه گازهای ایجاد شده در سیستم ممکن می‌شود که با توجه به فشار بخار استرانسیوم کاهش پیوسته استرانسیوم در سیستم را به دنبال خواهد داشت. بدیهی

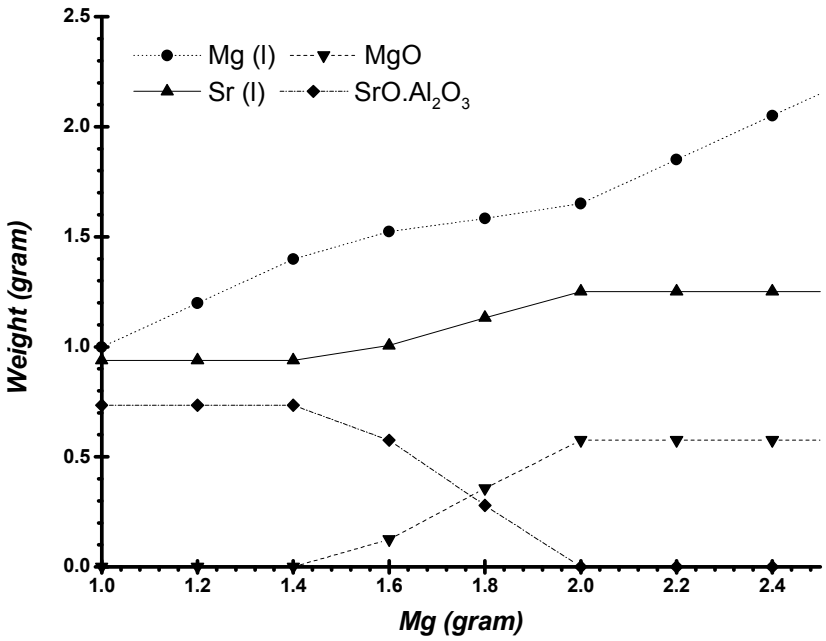
است اتلاف استرانسیوم در صورت استفاده از جریان گاز آرگون به جای سیستم بسته، با شدت کمتری واقع می‌شود.

اثر مواد افزودنی

به‌منظور جلوگیری از تشکیل $SrO(Al_2O_3)$ و بازیابی بیشتر استرانسیوم، ایجاد شرایط احیایی شدیدتر مفید به نظرمی‌رسد. بدین منظور اثر افزودن عناصری با قدرت احیاکنندگی بالا مثل منیزیم و کلسیم را بررسی می‌نماییم.

منیزیم *Mg*

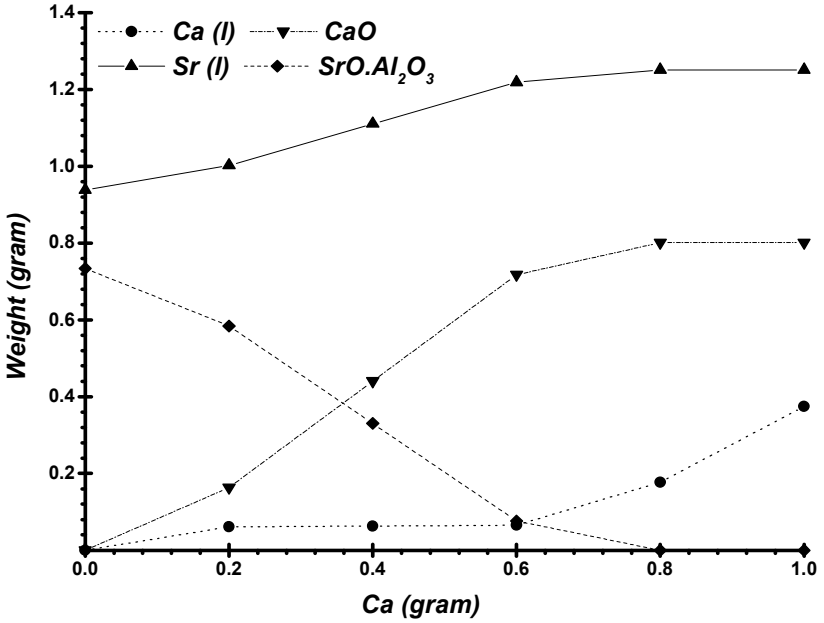
شکل ۵ اثر افزودن منیزیم به سیستم را نشان می‌دهد. با افزایش منیزیم در سیستم ابتدا مقداری منیزیم در مذاب حل شده و با افزایش فعالیت منیزیم $SrO(Al_2O_3)$ تجزیه و MgO تشکیل می‌گردد. این واکنش باعث افزایش استرانسیوم احیاشده و در نتیجه افزایش میزان آن در مذاب *Al-Sr* می‌گردد.



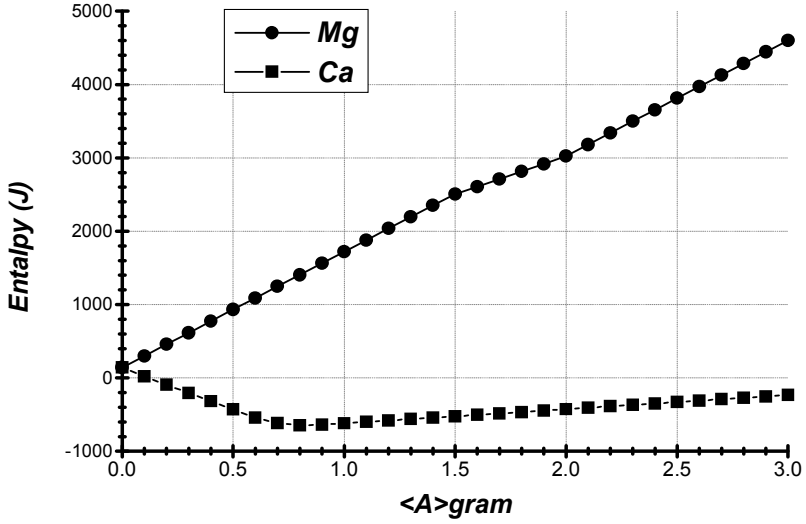
شکل ۵. تغییر محصولات واکنش با افزودن منیزیم

کلسیم *Ca*

حضور کلسیم نیز باعث ایجاد شرایط احیایی شدیدتر و در نتیجه افزایش استرانسیوم حل شده در آلومینیم می‌گردد. شکل ۶ نشان می‌دهد که با مقادیر کمتری کلسیم نسبت به منیزیم می‌توان از به وجود آمدن ترکیب $SrO(Al_2O_3)$ جلوگیری نمود. از طرفی با توجه به انتالپی پایین‌تر تشکیل اکسید کلسیم، افزایش کلسیم باعث بهبود موازنه انرژی می‌شود. شکل ۷ انتالپی سیستم را با افزایش کلسیم و منیزیم نشان می‌دهد.



شکل ۶. تغییر محصولات واکنش با افزودن کلسیم



شکل ۷. تغییر انتالپی واکنش با افزودن منیزیم و کلسیم

نتیجه‌گیری

- محاسبات حالت تعادل در شرایط مختلف ترمودینامیکی برای سیستم احیا آلومینوترمی اکسید استرانسیوم با کمک نرم‌افزار *FACT* انجام شد و به صورت *Case Study* ارائه گردید.
- محاسبات نشان می‌دهند نسبت *SrO* به *Al* در ترکیب اولیه نمی‌تواند بیشتر از یک باشد.
- درجه حرارت در محدوده ۸۵۰°*C* تا ۱۵۰۰°*C* تأثیر مهمی بر شرایط احیا *SrO* ندارد.
- درجه حرارت بهینه باید برای سرعت مناسب واکنش و حداقل نمودن اتلاف استرانسیوم در شرایط واقعی با انجام آزمایشات تعیین شود.

- برای تولید آمیژان *Al-Sr* استفاده از اتمسفر خنثی و مواد احیاکننده مانند *Mg* و *Ca* یا ترکیبات آنها مناسب می‌باشد. حضور عناصر *Mg* و *Ca* از تشکیل $SrO(Al_2O_3)$ جلوگیری کرده و بازیابی استرانسیوم را افزایش می‌دهد.

مراجع

1−Aluminum Suisse SA, ”Aluminum- Strontium Master Alloy”, German patent DT2658308, Filed Dec 3, 1976.

2−Veb Manfeld-Komb Wilhel, ”Aluminum-Strontium Master Alloy Production”, German patent, DL126984, Filed Mar 1, 1976.

3−Zyilian. et al, ”Strontium-aluminum intermetallic alloy granules” US patent, 6132530, Filed Oct 17, 2000.

۴- اعظم عراقی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "ساخت آمیـژان *Al-Sr* از سنگهای معدنی استرانسیوم به منظور بهسازی آلیاژهای یوتکتیک"، دانشگاه آزاد اسلامی شاهرود، ۱۳۷۸.

5−Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, CRCT Ecole Polytechnique, Canada.

6−Shelest L.N., nauch.tr.tos.n.-i.iproeketin-t redkom.prom-sti giredmet,1980.