



UNIVERSITY OF THESSALY
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
LABORATORY OF MATERIALS

Investigation of Recycling for Al Alloys



DIPLOMA THESIS
VASILEIOS DANIL

Supervisor: Gregory Haidemenopoulos
Professor of Physical Metallurgy

Volos, June 2021

Ευχαριστίες

Με αυτήν την εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στη σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Ήταν ένα μεγάλο ταξίδι το οποίο είχε πολύ καλές στιγμές αλλά και αρκετές δυσκολίες, στοιχεία όμως που με βοήθησαν να διαμορφωθώ σαν χαρακτήρας.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή Γρηγόρη Χαϊδεμενόπουλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση αυτής της εργασίας αλλά και την συνολική υποστήριξή του ως επιβλέπων. Η διδασκαλία του έθεσε από νωρίς τα θεμέλια για την εμβάθυνση και την ενασχόληση στο τομέα των υλικών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον διδακτορικό ερευνητή του Εργαστηρίου Υλικών Ιωάννη Αριστειδάκη ο οποίος συνεβέβαλε στα μέγιστα για την διεκπεραίωση αυτής της εργασίας. Η συμβολή του ήταν καθοριστική σε όλη την διάρκεια βοηθώντας τόσο στον εντοπισμό υπολογιστικών σφαλμάτων όσο και στην διορθωσή αυτών. Επιπλέον η κριτική σκέψη του βοήθησε για την κατανόηση διάφορων φαινομένων που απασχόλησαν στην παρούσα εργασία. Ακόμη ο προπτυχιακός φοιτητής Μάριος Σωτηρίου με τον οποίο συνεργάστηκα βοήθησε πάρα πολύ στην εξαγωγή και κατανόηση των αποτελεσμάτων και η συμβολή του ήταν αν μη τι άλλο καθοριστική για αυτήν την εργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου στην οποία οφείλω αυτό που είμαι σήμερα, τους φίλους μου και συναδέλφους φοιτητές με τους οποίους μοιραστήκαμε αγωνίες, άγχος, σκέψεις και προβληματισμούς τα οποία συνέβαλαν στην διαμόρφωσή μου ως νέο Μηχανικό.

Περίληψη

Η ανακύκλωση αλουμινίου προωθεί την βιώσιμη ανάπτυξη σε επίπεδο οικονομικό, περιβαλλοντικό και πολιτικό αποτελώντας μια πολύ προνομιακή μέθοδο για τη διαχείριση υλικών που έχουν κλείσει τον κύκλο ζωής τους. Ωστόσο για την καθιέρωση μιας βελτιωμένης διαδικασίας ανακύκλωσης απαιτούνται λύσεις σε πολλαπλά ζητήματα. Ένα σημαντικό εμπόδιο αφορά τη συσσώρευση πολλών βαρέων ακαθαρσιών στα απορρίματα αλουμινίου. Για τον λόγο αυτό στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιούνται υπολογιστικές αναλύσεις προσεγγίζοντας το πλαίσιο Integrated Computational Materials Engineering (ICME) που έχει ως στόχο τη διερεύνηση και τη μοντελοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης αλουμινίου χρησιμοποιώντας ως μέσο ενδομεταλλικές ενώσεις. Η εφαρμογή της μοντελοποίησης γίνεται σε κράματα Al της σειράς 6xxx. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση παρείχε χρήσιμες και σημαντικές πληροφορίες για την βελτίωση του scrap καθώς και για την συμπεριφορά και τις ιδιότητες των ενδομεταλλικών ενώσεων. Η θερμοδυναμική χαρτογράφηση mapping πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του CALPHAD με συστηματικές προσεγγίσεις και βελτιωτικούς υπολογισμούς. Για την στερεοποίηση των ενδομεταλλικών ενώσεων έγινε έρευνα με μοντέλα ισορροπίας και μη. Επίσης το πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού διαμορφώθηκε και επιλύθηκε για διερεύνηση των αρχικών παραθύρων διεργασίας, επιτρέποντας περαιτέρω ανάλυση μέσω βελτιστοποίησης και σχεδιασμού διεργασιών. Τέλος τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα έδειξαν εφαρμοσιμότητα ιδίως για τις διαδικασίες βελτίωσης των ενδομεταλλικών ενώσεων, ωστόσο περισσότερη προσπάθεια και στοχευμένος σχεδιασμός είναι δυο συστατικά που απαιτούνται.

Abstract

Aluminium recycling promotes sustainable economic, environmental and civic development, consisting the most beneficial direction for material waste management. However, establishing a successful refinement procedure requires solution to several issues. A significant barrier concerns accumulation of heavy impurities in the aluminium scrap. In the present study, a computational analysis within the Integrated Computational Materials Engineering (ICME) approach is carried out, aiming to investigate and model aluminium recycling by employment of intermetallic compounds. Modeling was applied on grade 6xxx Al-scrap. Literature review provided information regarding classic refinement methodologies as well as intermetallics behavior and properties. Thermodynamic mapping was performed within the CALPHAD methodology, both in isolated and systematic approaches and exemplary refinement calculations were made. Equilibrium and non-equilibrium fractional solidification models were employed for intermetallics research. A constraint satisfaction problem was formulated and solved for investigation of initial process windows, enabling further analysis through optimization and process design. Thermodynamic results indicated feasibility regarding the refinement procedures utilizing intermetallics, however, more precise examination and integrated modeling is advised.

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας περιεχομένων εικόνων.....	2
Πίνακας περιεχομένων πινάκων	3
1. Εισαγωγή	4
2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	4
2.1 Βελτίωση των απορριμάτων	8
2.2 Διαχωρισμός Απορριμάτων.....	9
2.3 Φαινόμενα και διαδικασίες ανακύκλωσης αλουμινίου	12
2.3.1 Ανάλυση θεωρίας διαχωρισμού στερεού/υγρού	13
2.3.2 Ανακύκλωση μέσω κλασματικής αναδιαμόρφωσης	14
2.3.3 Ανακύκλωση μέσω κλασματικής στερεοποίησης.....	17
2.4 Κλασματική στερεοποίηση:Βελτίωση και καθαρισμός μέσω ενδομεταλλικών ενώσεων	20
2.4.1 Ενδομεταλλικές πλούσιες σε σίδηρο	21
2.4.2 Καθαρισμός μη σιδηρούχων ακαθαρσιών.....	31
2.5 Ηλεκτρική αντίσταση ενδομεταλλικών ενώσεων	32
3. Μεθοδολογία	33
3.1 Κλασματική στερεοποίηση σε συνθήκες ισορροπίας.....	33
3.1.1 Συστηματική προσέγγιση χαρτογράφησης.....	35
3.2 Κλασματική στερεοποίηση σε συνθήκες μη ισορροπίας. Περίπτωση Scheil-Gulliver .	35
4. Αποτελέσματα και Σχολιασμός αποτελεσμάτων	36
4.1 Χαρτογράφηση κλασματικής στερεοποίησης υπο ισορροπία	36
4.1.1 Ιδιότητες υποπλεγμάτων ενδομεταλλικών ενώσεων	40
4.1.2 Υπολογισμοί βελτίωσης	42
4.1.3 Ισοπληθείς τομές διαγράμματος φάσης για κάθε πιθανή προσθήκη κραματικού στοιχείου	47
4.1.4 Πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού.....	49

4.2 Κλασματική στερεοποίηση για συνθήκη μη-ισορροπίας: Scheil Gulliver	50
5. Συμπεράσματα	51
6. Πηγές – Βιβλιογραφία	52

Πίνακας περιεχομένων εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1. ΠΟΣΟ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	5
ΕΙΚΟΝΑ 2. ΣΤΑΔΙΑ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ.....	7
ΕΙΚΟΝΑ 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΣΤΕΡΕΟΥ/ΥΓΡΟΥ (Α) ΜΙΚΡΟ ΚΛΑΣΜΑ ΣΤΕΡΕΟΥ (Β) ΥΨΗΛΟ ΚΛΑΣΜΑ ΣΤΕΡΕΟΥ	12
ΕΙΚΟΝΑ 4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΕΡΕΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΕ ΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑ Sn-Pb ΣΕ ΟΡΟΥΣ (Α) ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ (Β) ΠΙΘΑΝΟΣ ΛΟΓΟΣ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ.....	14
ΕΙΚΟΝΑ 5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΡΟΜΩΝ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΞΗΣ.....	15
ΕΙΚΟΝΑ 6. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΜΕΡΩΝ Al-Fe ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΟΥΝ (Α) $Al_{13}Fe_4$ ΣΕ ΟΡΙΑ ΚΟΚΚΩΝ, (Β) ΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΑ ΔΕΝΔΡΙΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ $Al_{13}Fe_4$, (C) $AlMFe$ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟ, (D) $AlxFe$ ΜΕ ΡΥΘΜΟ ΨΥΞΗΣ 0.15K/s, (E) ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΣ $Al_6(Fe, Mn)$ ΚΑΙ (F) ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ/ΕΥΤΗΚΤΙΚΗ $Al_6(Fe, Mn)$	25
ΕΙΚΟΝΑ 7. ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΕΣ ΠΟΥ ΔΕΙΧΝΟΥΝ (Α) ΜΙΑ ΤΥΠΙΚΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΙΝΕΖΙΚΟΥ ΣΕΝΑΡΙΟΥΤΗΣ ΦΑΣΗΣ $Al-AlFeSi$, (Β) ΤΥΠΙΚΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΠΛΑΚΑΣ Al_5FeSi , (C) ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΕΥΤΗΚΤΙΚΗ ΔΟΜΗ $Al-AlFeSi$, (D) 3D ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ $Al-AlFeSi$ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΓΙΑ ΤΡΕΙΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥΣ ΑΠΟ ΤΗ ΣΗΜΕΙΩΜΕΝΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ (E) Al_5FeSi (ΣΧΕΔΙΑΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΟΧΗ) (F) ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ 3D ΤΗΣ $Al-AlFeSi$ ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ (E)	26
ΕΙΚΟΝΑ 8. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΕΣ $Al-FeMnSi$. (Α) ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ, (Β) ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ (SEM) 3D	27
ΕΙΚΟΝΑ 9. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΗΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ. (Α) ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΠΥΡΗΝΩΣΗΣ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, (Β) ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΚΡΟΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΑΚΛΑΔΩΣΗΣ.....	28
ΕΙΚΟΝΑ 10. CALPHAD ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟ ΣΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗΣ. (Α) ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ (Α-Β) ΠΑΡΑΛΛΑΓΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕ Mg, Si (C-D) ΚΑΙ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ $Fe:Mn$ (E-F). (Β) ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΗΣ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ.....	30
ΕΙΚΟΝΑ 11. ΕΙΚΟΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ $Mn:Fe$	31
ΕΙΚΟΝΑ 12. ΙΣΟΠΛΗΘΗΣ ΤΟΜΗ ΣΙΔΗΡΟΥ Fe	37
ΕΙΚΟΝΑ 13. ΙΣΟΠΛΗΘΗΣ ΤΟΜΗ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ Mg	37
ΕΙΚΟΝΑ 14. ΙΣΟΠΛΗΘΗΣ ΤΟΜΗ Cu (Α) ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗΣ (Β) ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑ	38
ΕΙΚΟΝΑ 15. ΙΣΟΠΛΗΘΗΣ ΤΟΜΗ Mn (Α) ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗΣ (Β) ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑ	38
ΕΙΚΟΝΑ 16. ΙΣΟΠΛΗΘΗΣ ΤΟΜΗ Si (Α) ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗΣ (Β) ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑ 1 (Γ) ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑ 2.....	39
ΕΙΚΟΝΑ 17. ΙΣΟΠΛΗΘΗΣ ΤΟΜΗ ΤΟΥ Zn	40
ΕΙΚΟΝΑ 18. ΣΥΣΤΗΜΑ Α: ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ - ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ °C.....	42
ΕΙΚΟΝΑ 19. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C) – ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (% κ.β) ΓΙΑ ΤΗΝ ΦΑΣΗ $Al_{13}Fe_4$ (Β) ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑ....	43
ΕΙΚΟΝΑ 20. ΣΥΣΤΗΜΑ Β: ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ - ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ °C	44
ΕΙΚΟΝΑ 21. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C) – ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (κ.β %) ΓΙΑ ΤΗΝ ΦΑΣΗ Al_6Mn (Β) ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑ.....	44
ΕΙΚΟΝΑ 22. ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ - ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	45

ΕΙΚΟΝΑ 23. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C) (Α) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΥΓΡΟΥ (Β) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ.....	45
ΕΙΚΟΝΑ 24. ΙΞΩΔΕΣ ΤΟΥ ΥΓΡΟΥ - ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C) (Α) ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ (Β) ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ.....	46
ΕΙΚΟΝΑ 25. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ - ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C).....	46
ΕΙΚΟΝΑ 26. ΙΣΟΠΛΗΘΕΙΣ ΤΟΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΚΡΑΜΑ ΑΑ6063 ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΚΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	49
ΕΙΚΟΝΑ 27. ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΑ6063 ΥΠΟ ΤΗΝ ΣΥΝΘΗΚΗ ΤΟΥ SCHEIL GULLIVER.....	50

Πίνακας περιεχομένων πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	6
ΠΙΝΑΚΑΣ 2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	10
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ.....	11
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΟΥ ΦΕΡΟΥΝ ΤΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (Fe).....	22
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΟΓΚΟΥ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ. ΠΗΓΗ [21]	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. ΑΝΑΛΥΣΗ WDS ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΦΕΡΟΥΝ ΣΙΔΗΡΟ(Fe)	24
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. ΠΙΘΑΝΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΚΡΑΜΑ Α206.....	29
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΚΡΑΜΑ ΑΑ6063 (% κ.β).....	33
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. ΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ.....	34
ΠΙΝΑΚΑΣ 10. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΩΝ.....	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 11. ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΝΤΑΙ ΣΤΙΣ ΙΣΟΠΛΗΘΕΙΣ ΤΟΜΛΕΣ ΤΩΝ Fe, Mg	37
ΠΙΝΑΚΑΣ 12. ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΣΟΠΛΗΘΗ ΤΟΜΗ ΤΟΥ Cu	38
ΠΙΝΑΚΑΣ 13. ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΙΣΟΠΛΗΘΗ ΤΟΜΗ ΤΟΥ Mn	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 14. ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΙΣΟΠΛΗΘΗ ΤΟΜΗ ΤΟΥ Si	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 15. ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΣΟΠΛΗΘΗ ΤΟΜΗ ΤΟΥ Zn	40
ΠΙΝΑΚΑΣ 16. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΠΟΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΒΑΣΗ TCAL7	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 17. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΚΑΘΑΡΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 18. ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ.....	49

1. Εισαγωγή

Το αλουμίνιο θεωρείται ως ένα από τα πιο ανακυκλώσιμα υλικά παγκοσμίως και το μόνο υλικό του οποίου η διαδικασία ανακύκλωσης απαιτεί πολύ μικρά ποσά ενέργειας σε σχέση με την πρωτογενή παραγωγή του από πρώτες ύλες. Η έρευνα σε πρωτότυπες και καινοτόμες μεθόδους βελτίωσης προωθεί την ανανεώσιμη ανάπτυξη και την οικολογία. Μέχρι στιγμής η ανάπτυξη της ανακύκλωσης βασίζεται κυρίως στη διερεύνηση δοκιμών και σφαλμάτων. Με στόχο να υπάρξει κέρδος στον χρόνο αλλά και στις σπατάλες πόρων, προτείνεται μια επιστημονική προσέγγιση για την διαδικασία σχεδιασμού των υλικών.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια ανασκόπηση των αρχών και φαινομένων ανακύκλωσης. Η βελτίωση των μεθόδων ανακύκλωσης αρχικά εξετάζεται ως το πρωταρχικό στάδιο για την διαδικασία ανακύκλωσης. Μεθοδολογίες βελτίωσης των ακαθαρσιών βασίζονται στον διαχωρισμό υγρού/στερεού, οι οποίες ενεργούν κατά την κλασματική τήξη και στερεοποίηση όπως ορίζονται και ελέγχονται από τους συντελεστές αποτελεσματικότητας της απόδοσης. Η ανάλυση στη συνέχεια εστιάζει στις ενδομεταλλικές ενώσεις και στην ικανότητα τους να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές βελτίωσης, αφού έχουν την δυνατότητα να συλλέγουν ανεπιθύμητες ακαθαρσίες. Τα βασικά στοιχεία της συμπεριφοράς και ιδιοτήτων των ενδομεταλλικών ενώσεων, όπως η πυρήνωση και ανάπτυξη, τα χαρακτηριστικά του πλέγματος και δευτερευόντος πλέγματος, καθώς και οι ηλεκτρικές επιδράσεις μελετώνται με σκοπό να προσδιοριστούν η καταλληλότητα και χρησιμότητα της διαδικασίας ανακύκλωσης.

Επιπρόσθετα, επιχειρείται μια εισαγωγή στην μοντελοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης μέσα από μία προσέγγιση ολοκληρωμένης υπολογιστικής μηχανικής. Η ανάλυση βασίζεται σε κράματα scgp της σειράς 6xxx. Η θερμοδυναμική χαρτογράφηση των ενδομεταλλικών ενώσεων εφαρμόζεται μέσω της χρήσης της μεθοδολογίας CALPHAD περιγράφοντας έτσι την ελεύθερη ενέργεια Gibbs κάθε φάσης σε ένα σύστημα μέσω του λογισμικού ThermoCalc. Επίσης πραγματοποιούνται προσομοιώσεις στερεοποίησης λαμβάνοντας υπόψιν καταστάσεις ισορροπίας και μη ισορροπίας. Σε αυτό το πλαίσιο πραγματοποιούνται μεμονωμένες και συστηματικές προσεγγίσεις χαρτογράφησης. Επιπλέον, το πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού διαμορφώνεται και επιλύεται με στόχο τον προσδιορισμό των εφικτών παραθύρων διεργασίας, ενεργώντας έτσι ως πρόδρομη ανάλυση για εφαρμογή βελτιστοποίησης και διαδικασίας σχεδιασμού ανακύκλωσης. Τέλος εκτελούνται αρχικοί υπολογισμοί για την βελτίωση της ποιότητας και της αποτελεσματικότητας.

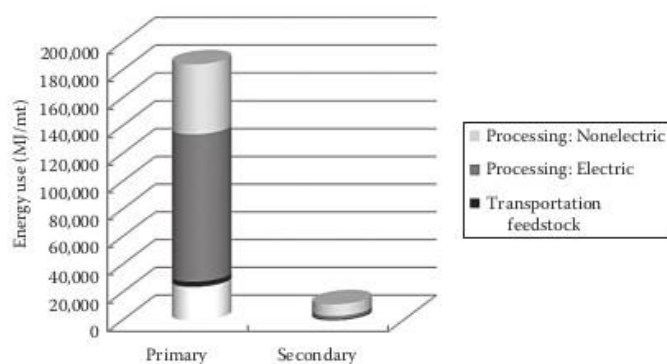
Η παρούσα διπλωματική αποτελεί μια ανασκόπηση της ανακύκλωσης του αλουμινίου και της εισαγωγής στο υπολογιστικό σχεδιασμό με στόχο μια πιο επιστημονική προσέγγιση στην μοντελοποίηση σχεδίαση διεργασιών.

2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Η παραγωγή αλουμινίου ταξινομείται με βάση την προέλευση του μετάλλου σε δύο περιοχές, την πρωτογενή και την δευτερογενή. Η πρωτογενής περιοχή στηρίζεται στην εξαγωγή βωξίτη η οποία είναι και η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή της αλουμίνιας Al_2O_3 δηλ του αλουμινίου. Η δευτερογενής παραγωγή περιλαμβάνει τη χρήση των απορριμάτων του αλουμινίου καθώς και της ανακύκλωσής του. Η παραγωγή του αλουμινίου παρουσιάζει μία από τις μεγαλύτερες ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στον πρωτογενή και δευτερογενή τομέα. Η ανακύκλωση του αλουμινίου επιτρέπει εξοικονόμηση έως και 93% της απαιτούμενης ενέργειας που θα χρειαζόταν για την παραγωγή του. Αυτό έχει ως αντίκτυπο τη διατήρηση των

αποθεμάτων βωξίτη και την μείωση των συνολικών εκπομπών CO₂ καυσαερίων συμβάλλοντας ενεργά στο περιβαλλοντολογικό αποτύπωμα.

Αρχικά τα αποθέματα ενέργειας μειώνονται σε μεγάλο βαθμό καθώς δεν απαιτείται όλη η διαδικασία για την παραγωγή αλουμινίου. Συγκεκριμένα για την πρωτογενή παραγωγή απαιτείται κατανάλωση ενέργειας περίπου 180.000 MJ/mt ποσό το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ηλεκτρόλυση αλουμίνης [1]. Επίσης απαιτούνται ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτροδίων του άνθρακα αλλά και ηλεκτρική ενέργεια για να ξεπεραστεί η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και να διαλυθεί η αλουμίνη στα ειδικά μπάνια με στόχο τη παραγωγή καθαρού αλουμινίου. Επιπλέον ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται στην μέθοδο Bayer γεγονός που προστίθεται στο συνολικό ποσό. Αντίθετα η κατανάλωση ενέργειας από την παραγωγή δευτερογενούς αλουμινίου είναι πολύ μικρότερη 11.000 MJ/mt. Από αυτό το ποσό η ενέργεια χρησιμοποιείται για την τήξη του μετάλλου. Έτσι η άμεση ενέργεια για την παραγωγή δευτερογενούς αλουμινίου μπορεί να μειωθεί σε ποσοστό 93% από αυτή που απαιτείται για να παραχθεί από την αρχή το αλουμίνιο.



Εικόνα 1. Ποσό εναπόθεσης ενέργειας για την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου.

(After Green, J.A.S., *Aluminum Recycling and Processing for Energy Conservation and Sustainability*, ASM International, Inc., Materials Park, OH, 2007, p.35)

Απο την πρωτογενή παραγωγή του αλουμινίου επίσης παράγονται στερεά απόβλητα και συγκεκριμένα η κόκκινη λάσπη κατά τον καθαρισμό της αλουμίνης. Το πρόβλημα αυτό κατά την ανακύκλωση περιορίζεται γιατί ο όγκος των στερεών αποβλήτων είναι πολύ μικρότερος. Ο Ding [2] ισχυρίζεται ότι τα στερεά απόβλητα είναι 85% μειωμένα σε σχέση με την πρωτογενή παραγωγή του μετάλλου.

Επίσης κατά την πρωτογενή παραγωγή του αλουμινίου απελευθερώνονται σημαντικές ποσότητες οξειδίου του άνθρακα, διοξείδιο του θείου και φθόριο τα οποία είναι πολύ τοξικά αλλά και μη επιβλαβή για τον άνθρωπο διοξείδιο του άνθρακα το οποίο όμως ρυπαίνει το περιβάλλον. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα το CO₂ μειώνεται κατά 95% με ανακύκλωση ενώ η παραγωγή του CO μειώνεται σε ποσοστό κοντά στο 99%.

Πίνακας 1. Εκπομπές Αερίων από την Πρωτογενή και Δευτερογενή Ανακύκλωση Αλουμινίου

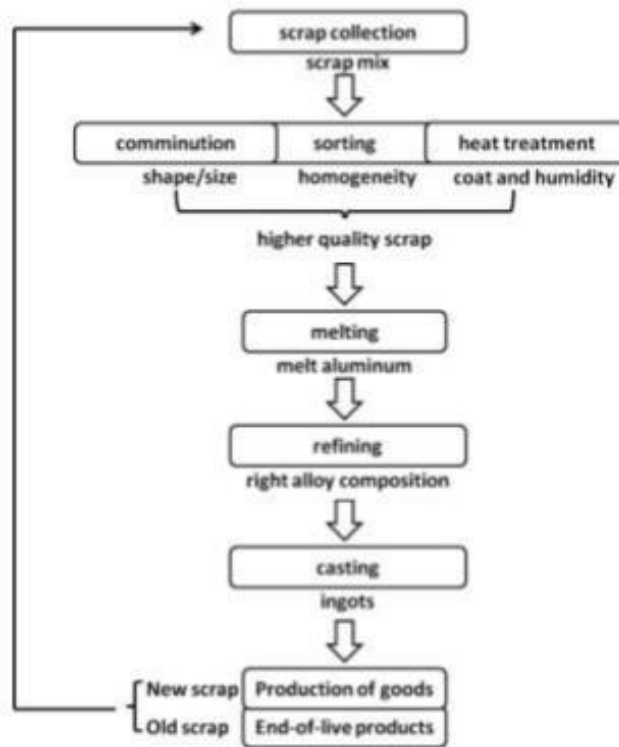
Πηγή [2]

Chemical	Primary Emission (kg/mt)	Secondary Emission (kg/mt)	Percent Reduction
CO ₂	15,300	702	95.4
CO	519	1.21	99.8
SO ₂	53.5	1.2	97.8
NO _x	40.4	1.79	95.6
CH ₄	34	0.614	98.2
CF ₄	0.0858	0	100
C ₂ F ₆	0.0104	0	100
HF	8.01	0	100
PAH	0.0266	0	100

Source: After Ding, N. et al., *Procedia Eng.*, 27, 465, 2012.

Ωστόσο η ανακύκλωση του αλουμινίου θέτει και κάποιες προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν από την βιομηχανία όπως η εξασφάλιση επαρκούς εφοδιασμού των απορριμάτων και έλεγχο των εκπομπών.

Μια άλλη σημαντική πρόκληση που καλείται να αντιμετωπιστεί στην ανακύκλωση αλουμινίου είναι η επίτευξη της επιθυμητής χημικής σύστασης. Τα απορρίματα του αλουμινίου συνήθως περιέχουν διάφορα κράματα Al με διαφορετικές χημικές συστάσεις [3]. Έτσι το επίπεδο των ακαθαρσιών είναι αρκετά δύσκολο να ελεγχθεί. Ανάμεσα στους διάφορους τύπους των απορριμάτων τα ελατά και χυτά κράματα αλουμινίου παρουσιάζουν πολύ αποτελεσματική ανακυκλωσιμότητα και χαρακτηρίζονται ως κατάλληλα στοιχεία για ανακύκλωση. Όλα τα κράματα του Al που υπόκεινται στην διαδικασία της ανακύκλωσης ακολουθούν μια διαδρομή όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Στην αλυσίδα παραγωγής η ανακύκλωση του Al περιλαμβάνει την διαδικασία της τήξης, αλλά και προκαταρτικές επεξεργασίες των απορριμάτων, όπως ανάμιξη θερμικές επεξεργασίες που φαίνονται και στο σχήμα. Όλα αυτά βελτιώνουν την ποιότητα των απορριμάτων κάνοντας τα πιο ανακυκλώσιμα.



Εικόνα 2. Στάδια διαδικασίας ανακύκλωσης

Πηγή[4]

Από την Εικόνα 2, η διαδικασία της ανακύκλωσης μπορεί να χωριστεί σε τρία κύρια βήματα. Το πρώτο βήμα ονομάζεται βελτίωση των απορριμμάτων Al και περιλαμβάνει διαδικασίες που ακολουθούν την συλλογή των απορριμμάτων, όπως θραύση των απορριμμάτων, διαλογή-ταξινόμηση και τέλος αρχική θερμική επεξεργασία. Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει την τήξη του αλουμινίου και βελτίωση του. Τέλος, η διαδικασία ανακύκλωσης ολοκληρώνεται με παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου με τη μορφή πλινθωμάτων αλουμινίου μέσω χύτευσης.

Τα απορρίματα του αλουμινίου καθοδηγούν την διαδικασία ανακύκλωσης η οποία βασίζεται στην προέλευση τη χρήση και την κατάσταση τους. Για παράδειγμα τα επεξεργασμένα κράματα παρουσιάζουν χαμηλότερη κραμάτωση από τα χυτά κράματα. Ετσι για τα χυτά κράματα μπορεί να παρακαμφθεί η διαδικασία της βελτίωσης και να σχηματιστούν άμεσα προσθέτοντας τους κραματικά στοιχεία ή να χρησιμοποιηθούν για το σχεδιασμό κραμάτων. Σε αντίθεση τα επεξεργασμένα κράματα έχουν αυστηρά κριτήρια ανοχών λόγω της ικανότητας ενός κράματος να απορροφά στοιχεία που δεν παρουσιάζονται κανονικά στη σύστασή του. Επομένως πρέπει να τηγθούν και να βελτιωθούν όσο το δυνατό περισσότερο ώστε να γίνει σωστός καθαρισμός του τηγμένου κράματος. Πρέπει να τονιστεί ότι αν η σύσταση της τελικής μικροδομής δεν είναι ικανοποιητική, το κράμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάνοντας του υποβάθμιση και αραίωση.

2.1 Βελτίωση των απορριμάτων

Η συλλογή των απορριμάτων αφορά κράματα αλουμινίου με μηχανική βλάβη η που δεν χρησιμοποιούνται, προκειμένου να επανέλθει ο κύκλος ζωής του υλικού μέσω της ανακύκλωσης. Το σύνολο του υλικού αλουμινίου ασχέτως αν είναι αρχικό ή επαναχρησιμοποιούμενο αποτελεί τα απορρίματα του αλουμινίου. Αυτά τα απορρίματα μεταξύ διαφορετικών κραμάτων μπορεί να περιέχουν άλλα μεταλλικά ή μη μεταλλικά υλικά όπως βίδες, πλαστικά στοιχεία, σιδηρούχα μέταλλα κ.α. τα οποία συνολικά μολύνουν τη συνολική σύσταση και χειροτερεύουν τη διαδικασία βελτίωσης. Επομένως για να βελτιωθεί η συγκέντρωση των υλικών που πρόκειται να πάνε για διύλυση, τα απορρίματα πρέπει να έχουν καθαριστεί από τις περισσότερες ακαθαρσίες και να έχουν ταξινομηθεί κατάλληλα για μια πιο αποτελεσματική διαδικασία ανακύκλωσης.

Τα απορρίματα μπορούν να μοντελοποιηθούν με βάση το υλικό, τον χρόνο και τον βαθμό που κάθε υλικό καθίσταται διαθέσιμο για ανακύκλωση. Το scrap έτσι μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε νέο και παλιό scrap [4]. Το νέο scrap έχει λιώσει χωρίς καμία επεξεργασία, σε αντίθεση με το παλιό scrap το οποίο έχει συλλεχθεί από τους καταναλωτές είναι μολυσμένο και επομένως απαιτούνται προκαταρκτικές διαδικασίες.

Αρχικά το νέο scrap εκτιμάται σε 31.1 εκατομμύρια τόνους [5]. Η παραγωγή νέων απορριμάτων και το κόστος που προκύπτει κατά την ανακύκλωσή τους έχουν άμεσες επιπτώσεις στο κόστος της τελικής συναρμολόγησης. Η αδυναμία αποτελεσματικής ανακύκλωσης νέου σύνθετου απορρίματος Al έχει διατηρήσει αυτά τα υλικά, τα οποία έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, μακριά από εφαρμογές μεγάλης κλίμακας ως εξαρτήματα αυτοκινήτων (φρένα και άξονες κίνησης). Λόγω του σχήματος τα χυτά κράματα Mg έχουν σημαντικό πλεονέκτημα κόστους έναντι των επεξεργασμένων κατασκευών κράματος Al που κατασκευάζονται ως μονάδες από φύλλα και / ή εξωθημένα εξαρτήματα λόγω του μεγαλύτερου όγκου νέων απορριμάτων Al για ανακύκλωση. Τα απορρίματα μετά την καταναλωτική χρήση εκτιμώνται σε 8.3 εκατομμύρια τόνους. Ένα μεγάλο ποσοστό χάνεται σε χώρους ταφής των υλικών. Ακόμα οι μεγαλύτερες πηγές ανήκουν στην μεταφορά και στις συσκευασίες.

Το Al ενσωματώνεται κυρίως σε κατασκευές συναρμολογημένες με άλλα υλικά. Τα απορριφθέντα συγκροτήματα στο τέλος του κύκλου ζωής συλλέγονται σε διάφορα ανακυκλώσιμα συστήματα συλλογής που ποικίλλουν σημαντικά από δικαιοδοσία σε δικαιοδοσία [6]. Η ανακύκλωση μετά τον καταναλωτή εξαρτάται εξ' ολοκλήρου από την αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος συλλογής και επεξεργασίας ανακυκλωμένων υλικών σε παγκόσμιο επίπεδο που βασίζεται στη συνεργασία και τη συμμετοχή όλων με σκοπό να εκτρέψουν αυτά τα ανακυκλώσιμα από χώρους υγειονομικής ταφής και αποτεφρωτήρες. Τα απορρίματα πρέπει να τροφοδοτούνται στις εγκαταστάσεις ανάκτησης υλικών που ομαδοποιούν τα ανακυκλώσιμα και πωλούν τα ομαδοποιημένα προϊόντα είτε απευθείας σε επεξεργαστές απορριμάτων ή σε τεμαχιστές.

Επομένως οι τεχνολογίες αποσυναρμολόγησης και τεμαχισμού αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς είναι πολύ σημαντικά μέρη του κύκλου ζωής των προϊόντων. Οι αποσυναρμολογητές και οι τεμαχιστές δεν ανταγωνίζονται μεταξύ τους. Οι πρώτοι, που αποσυναρμολογούν τα εξαρτήματα και τα υποσυστήματα, ασχολούνται κυρίως με την απορρύπανση των αντικειμένων για την ικανοποίηση των περιβαλλοντικών κανονισμών και με τα οικονομικά της ανακατασκευής και επαναχρησιμοποίησης των εξαρτημάτων. Από την άλλη πλευρά, οι τεμαχιστές καθοδηγούνται από τα οικονομικά της ανάκτησης πρώτων υλών. Υποσυγκροτήματα μετά την αποσυναρμολόγηση συνήθως εξακολουθούν να είναι συστατικά πολλαπλών υλικών και πρέπει να μείνει μόνο ένα υλικό πρώτου το Al διαχωριστεί και αφαιρεθεί. Ο τεμαχισμός συμπυκνώνει επίσης τα απορρίματα, γεγονός που αυξάνει την αποτελεσματικότητα, το κόστος της αποθήκευσης υλικού, τον χειρισμό και την μεταφορά.

Μετά την συλλογή, τα απορρίματα αλουμινίου αρχικά υποβάλλονται σε θραύση [5]. Η διαδικασία έχει στόχο την συνολική μείωση των διαστάσεων των απορριμάτων. Για το απαιτούμενο μέγεθος απορρίματος υπάρχει η ανάγκη αύξησης της πυκνότητας όγκου και η απελευθέρωση στοιχείων που σχηματίζουν συγκροτήματα. Οι μηχανές και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για τη θραύση των απορριμάτων περιλαμβάνει περιστροφικά ψαλίδια και κόφτες, περιστροφικούς τεμαχιστές και μετατοπιστικά ψαλίδια [7,8]. Μια βοηθητική διαδικασία που επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τα κλασσικά εργαλεία κοπής, είναι η κοπή δηλαδή ο τεμαχισμός του scrap χρησιμοποιώντας πίδακες νερού υψηλής πίεσης. Το δεύτερο στοιχείο της βελτίωσης των απορριμάτων περιλαμβάνει τη διαλογή του scrap. Τα απορρίματα του Al περιέχουν υπολείμματα πολλών βαρέων ακαθαρσιών μεταλλικών υλικών όπως σιδηρούχα εξαρτήματα (βίδες, δακτύλιοι, καρφιά) και από μη μεταλλικά υλικά όπως καουτσούκ, πλαστικό και γυαλί. Σε αυτήν την περίπτωση οι βελτιωτές πρέπει να ελέγχουν τα απορρίματα πρώτου γίνι η τήξη ώστε να μειωθεί το επίπεδο των ακαθαρσιών. Παρά την απομάκρυνση των βαρέων ακαθαρσιών η διαδικασία διαλογής των απορριμάτων στοχεύει στην αναγνώριση, την αξιολόγηση και τον χαρακτηρισμό του τύπου αλουμινίου, με στόχο να εφαρμοστεί μια ομαδοποίηση των κραμάτων με βάση την σύστασή τους, επιτυγχάνοντας μια βελτιωμένη ομοιογένεια. Οι κύριες τεχνολογίες διαλογής που χρησιμοποιούνται σήμερα για την ανακύκλωση του Al έχουν περιγραφεί από τους Caruzzi και Timelli [4] και θα παρουσιαστούν στην επόμενη ενότητα.

2.2 Διαχωρισμός Απορριμάτων

Τα κράματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς και εφαρμογές σε συνδυασμό με πολλά διαφορετικά υλικά, όπως μέταλλα από (χάλυβας, χαλκός, ψευδάργυρος) ή σε άλλες περιπτώσεις καουτσούκ, πλαστικό και γυαλί. Τα απορρίματα Al περιέχουν υπολείμματα τέτοιων υλικών που υποχρεώνουν τα διυλιστήρια να ελέγχουν σωστά τα απορρίματα για να βελτιώσουν την απόδοση ανακύκλωσης και να μειώσουν την παρουσία ακάθαρτων στοιχείων.

Τα ανεπιθύμητα σωματίδια και στοιχεία ενδέχεται να μειωθούν κατά τη διάρκεια της τήξης με διαδικασίες διύλισης [9], αλλά αυτό είναι δύσκολο λόγω εμποδισμού της θερμοδυναμικής. Ο φυσικός διαχωρισμός (sorting) στερεών απορριμάτων είναι μια αξιόπιστη λύση για την αποφυγή ανάμειξης μετάλλων και στοιχείων, ακόμη και αν τα τεχνικά οφέλη δεν είναι εντελώς προφανή. Διαφορετικοί τύποι απορριμάτων απαιτούν διάφορες μεθόδους διαλογής και μπορούν να ληφθούν διαφορετικά αποτελέσματα. Επομένως, είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε πότε τα οφέλη υπερτερούν των απαιτούμενων επενδύσεων [10].

Η ταξινόμηση κραμάτων αλουμινίου χύτευσης και επεξεργασίας, για παράδειγμα, επιτρέπει την παραγωγή υψηλής ποιότητας σφυρήλατων κραμάτων που στην πραγματικότητα δεν είναι εφικτή με μικτά απορρίματα, ωστόσο, οι τεχνολογίες ταξινόμησης για αυτό το ζήτημα έχουν υψηλές επενδύσεις κεφαλαίου και υψηλό λειτουργικό κόστος.

Οι τεχνολογίες διαλογής που χρησιμοποιούνται συνήθως για την ανακύκλωση Al στοχεύουν στο διαχωρισμό των απορριμάτων αλουμινίου από άλλα υλικά, όπως άλλα μέταλλα ή καουτσούκ [9,10]. Η έρευνα και οι καινοτόμες τεχνολογίες προσανατολίζονται τώρα όχι μόνο στο διαχωρισμό των απορριμάτων Al, αλλά και στην αναγνώριση της συγκεκριμένης ομάδας κράματος Al. Συγκεκριμένα οι τεχνικές είναι οι εξής:

Μαγνητικός διαχωρισμός : Είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους για τον διαχωρισμό των υλικών. Είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος να διαχωριστούν τα σιδηρούχα από τα μη σιδηρούχα υλικά και χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία Al. Η μέθοδος χρησιμοποιεί την ανάπτυξη μαγνητικών πεδίων τα οποία ανιχνεύουν τα σιδηρομαγνητικά υλικά. Αυτό γίνεται μέσω ενός μάντα μεταφοράς ο οποίος περνά κοντά από έναν μαγνήτη. Τα μη

μαγνητικά στοιχεία δεν μαγνητίζονται από τον μαγνήτη. Η μέθοδος αυτή καθίσταται πάρα πολύ αποδοτική για τον διαχωρισμό του αλουμινίου και του σιδήρου.

Διαχωρισμός μέσω αέρα : Ένα σύστημα μεταφοράς μέσω ιμάντα χρησιμοποιεί αναρρόφηση με στόχο να συλλέξει τα ελαφριά υλικά που υπάρχουν στα τεμαχισμένα απορρίματα αλουμινίου. Για παράδειγμα σε μια στήλη κατακόρυφου διαχωριστή αέρα συλλέγονται τα βαρέα μέταλλα στον πυθμένα ενώ τα ελαφρότερα υλικά ωθούνται μέσω διαφορετικών οδών σε άλλο χώρο [11]. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η απώλεια ελαφρών μετάλλων.

Μέθοδος δινορευμάτων: Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα εκμετάλλευσης της αγωγιμότητας των αναμειγμένων μετάλλων. Η τεχνική που εφαρμόζονται είναι παρόμοιες με αυτές του μαγνητικού διαχωρισμού. Αυτό που εκμεταλλεύεται η μέθοδος είναι ότι τα μέταλλα με διαφορετική αγωγιμότητα παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές ρευμάτων. Έτσι μπορούν να μεταφερθούν σε διαφορετικές οδούς και επομένως να διαχωριστούν [12]. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στην βιομηχανία καθώς είναι δυνατή η ανάκτηση των μετάλλων με μεγάλη επιλεκτικότητα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφόρων στοιχείων.

Πίνακας 2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφόρων στοιχείων.

Πηγή: [13]

Electrical conductivity ($\times 10^6 \Omega \text{cm}$) ⁻¹		Electrical conductivity ($\times 10^6 \Omega \text{cm}$) ⁻¹	
Mn	0.006	Fe	0.093
Sb	0.028	Ni	0.143
Pb	0.048	Zn	0.166
Al	0.067	Mg	0.226
Cr	0.077	Cu	0.596
Fe	0.093	Ag	0.630
Ni	0.143		

Μέθοδος θερμής σύνθλιψης: Αυτή η τεχνική εκμεταλλεύεται μια ιδιότητα των χυτών κραμάτων, την χαμηλή ευτηκτική τους θερμοκρασία. Με αυτήν την τεχνική γίνεται να διαχωριστούν αποτελεσματικά σε σχέση με άλλες μεθόδους τα ελατά από τα χυτά κράματα αλουμινίου. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξης των χυτών κραμάτων σε σχέση με τα ελατά. Έτσι τα χυτά συνθλιβονται σε μια ορισμένη θερμοκρασία σε σχέση με τα ελατά και με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται ένας αποδοτικός διαχωρισμός αυτών [14].

Μέθοδος ταξινόμησης με βάση το χρώμα : Η πιο βασική εφαρμογή της ταξινόμησης με βάση το χρώμα είναι όταν τα μέταλλα διαχωρίζονται με το χέρι. Αυτή η τεχνική έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αυτοματοποιηθεί. Η χρήση της έγκειται στο γεγονός ότι με την βοήθεια ενός υπολογιστή γίνεται ανάλυση των εικόνων των απορριμάτων. Η ανάλυση αυτή βασισμένη σε συγκεκριμένες κατηγορίες χρωμάτων κατευθύνει τα υλικά σε διαφορετικές ζώνες. Τέλος ο διαχωρισμός μη σιδηρούχων μεταλλικών κραμάτων πραγματοποιείται με χημική χάραξη σε συνδυασμό με ταξινόμηση βάσει του χρώματος.

Διαχωρισμός με απλή μέθοδο των χεριών : Αποτελεί μια από τις πιο απλές αλλά στοιχειώδης μεθόδους ταξινόμησης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωρίσει το αλουμίνιο από άλλα υλικά όπως είναι ο χαλκός. Προωθεί το χαμηλό κόστος εντούτοις δεν υπάρχει η δυνατότητα να διαχωρίσει διαφορετικά κράματα αλουμινίου, όπως τα χυτά σε σχέση με τα επεξεργασμένα [15]. Αυτά είναι δυο βασικά μειονεκτήματα τα οποία διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη χρήση της μεθόδου.

Φασματογραφικές μέθοδοι : Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον ακριβή προσδιορισμό και ταξινόμηση του αλουμινίου. Τρεις μέθοδοι ενεργοποίησης με XRF (X-Ray Fluorescence), με ροή νετρονίων και παλμικό λέιζερ μπορούν να ενεργοποιηθούν από διαφορετικά κομμάτια απορριμάτων όταν αυτά περνούν από μια σειρά αισθητήρων. Η πηγή ακτινοβολίας χτυπά το μέταλλο παράγοντας με αυτό τον τρόπο εκπομπές. Οι ανιχνευτές διαβάζουν και αποδικοποιούν αυτά τα φάσματα και έτσι με την βοήθεια του υπολογιστή στέλνεται ένα σήμα που κατευθύνει τα διαφορετικά κομμάτια στις κατάλληλες αποθήκες για συλλογή. Το XRF μπορεί να διαχωρίσει διαφορετικά μέταλλα μεταξύ τους αλλά δεν έχει την δυνατότητα διάκρισης μεταξύ των διαφορετικών κραμάτων. (Π.χ ένα κράμα της σειράς 3xxx με αυτής της 6xxx). Η τεχνική ενεργοποίησης νετρονίων καθίσταται μη πρακτική εξαιτίας του μεγάλου χρόνου που χρειάζεται ώστε να αναγνωρίσει με ακρίβεια τα κράματα. Μια άλλη νέα διαδικασία η LIBS χρησιμοποιεί παλμικό λέιζερ και με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνει την διάκριση μεταξύ χυτών και ελατών κραμάτων αλουμινίου. Συνοπτικά για τις σπεκτρογραφικές μεθόδους τα κύρια πλεονεκτήματα είναι ότι δουλεύουν με μεγάλο όγκο απορριμάτων και σε σχετικά μεγάλες ταχύτητες, ωστόσο κάποιες φορές μπορούν να παρουσιάσουν εσφαλμένα αποτελέσματα. Τέλος αξίζει να αναφέρουμε κάτι σημαντικό, την ικανότητα τους να διακρίνουν τις ξεχωριστές οικογένειες κραμάτων π.χ σειρά 5xxx με την σειρά 3xxx [16].

Διαχωρισμός κραμάτων μέσω της πυκνότητας τους : Ένας άλλος τρόπος για το διαχωρισμό των απορριμάτων αλουμινίου είναι να αξιοποιηθεί η διαφορά πυκνότητας όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3 μεταξύ των κραμάτων. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί μεγάλα λουτρά (μπάνια) με διαφορετικό ειδικό βάρος το καθένα. Έτσι το κάθε υλικό περνάει από το πρώτο μπάνιο που μπορεί να ξεχωρίσει τα μη μεταλλικά κλάσματα. Στην συνέχεια περνάει από το δεύτερο λουτρό το οποίο έχει μεγαλύτερο ειδικό βάρος και έτσι μπορεί να γίνει διαχωρισμός μεταξύ μαγνησίου και πυκνότερων πλαστικών. Προχωρώντας η διαδικασία, στο επόμενο μπάνιο το ειδικό βάρος έχει αυξηθεί και άλλο δίνοντας τη δυνατότητα διαχωρισμού χυτών και ελατών κραμάτων αλουμινίου αφήνοντας πίσω βαρύτερα μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος.

Πίνακας 3. Πυκνότητα διαφόρων στοιχείων απορριμάτων.

Πηγή: [13]

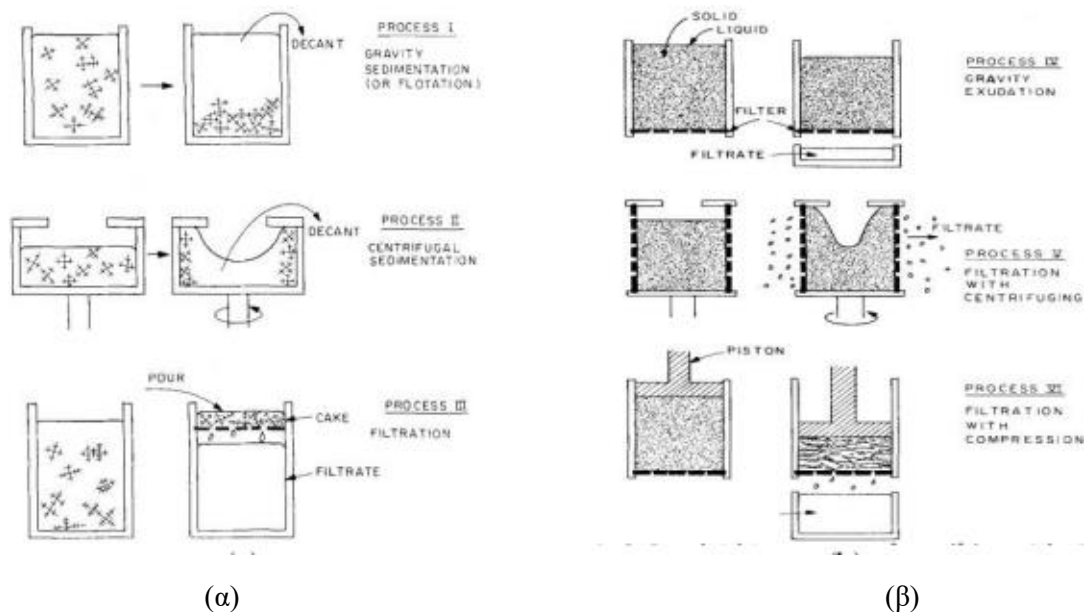
Scrap components	Density (g/cm ³)
Lead	10.8-11.0
Copper	8.0-9.0
Brass and bronze	5.0-7.0
Stainless steel	7.6-8.0
Zinc	5.5-7.2
Aluminum	2.6-2.9
Magnesium	1.7-1.9
Plastics	0.9-1.5
Rubber	0.8-0.9
Foams	0.01-0.5

Τέλος η τρίτη και τελική διαδικασία της βελτίωσης απορριμάτων είναι η αφαίρεση επικάλυψης. Εδώ γίνεται αφαίρεση του χρώματος, χαρτιού μελανιού, πλαστικού και λαδιών από την επιφάνεια του υλικού με σκοπό να βελτιωθεί και άλλο η ανακυκλωσιμότητα του κράματος. Σαν διαδικασία έχει στόχο την μείωση των ακαθαρσιών σκωριάς και χημικών ώστε το κράμα να είναι έτοιμο προς χρήση δηλαδή βελτίωση του σε πολύ μεγάλο βαθμό [17].

2.3 Φαινόμενα και διαδικασίες ανακύκλωσης αλουμινίου

Ακόλουθο της βελτίωσης των απορριμάτων, είναι η κατασκευή του τελικού προϊόντος αλουμινίου, το οποίο επιτυγχάνεται όπως παρατηρήθηκε από τις σύγχρονες βιομηχανίες ανακύκλωσης με χρήση συστηματικών μεθόδων βελτίωσης. Για την απόκτηση όσο το δυνατόν καθαρότερης μορφής αλουμινίου για εφαρμογή κράματος από τον σχεδιασμό, παρόλο που από άποψη φυσικής είναι εφικτό χαρακτηρίζεται ως λύση μη πρακτική και ανέφικτη. Η στοχευμένη σύσταση των απορριμάτων αλουμινίου της κάθε ομάδας, σαν προϊόν αξιολόγησης απορριμάτων, εξαρτάται από την αρχική κατηγοριοποίηση του κράματος.

Η στοιχειώδης διαδικασία βελτίωσης βασίζεται στην αφαίρεση της συγκέντρωσης των πρόσθετων και ανεπιθύμητων στοιχείων, τα οποία χαρακτηρίζονται ακαθαρσίες. Μακροσκοπικά, ένας αποτελεσματικός διαχωρισμός περιλαμβάνει φυσικό διαχωρισμό των διαφορετικών διαλυμένων ουσιών σε ένα σύστημα. Οι μεθοδολογίες καθαρισμού συνήθως παίζουν ρόλο στη εξαγωγή του ακάθαρτου υλικού από ένα μείγμα στερεού-υγρού εξαιτίας πρακτικών προνομιών που περιλαμβάνονται στο διαχωρισμό διαφορετικών καταστάσεων του υλικού. Ως αποτέλεσμα, η διαδικασία ανακύκλωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αρχικά συστήματα όπου η υγρή φάση είναι θερμοδυναμικά σταθερή, επιτρέποντας έτσι το σχηματισμό ενός ορίου παραθύρου διαεργασίας. Συμπερασματικά, η διαδικασία ανακύκλωσης αλουμινίου στο σύνολο της μπορεί να ταξινομηθεί με βάση την κλασματική στερεοποίηση ή την κλασματική τήξη. Τέτοια παραδείγματα διαδικασιών βελτίωσης στερεού-υγρού παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3. Μεθοδολογίες ανακύκλωσης που βασίζονται στον διαχωρισμό στερεού/υγρού (α) μικρό κλάσμα στερεού (β) υψηλό κλάσμα στερεού

Πηγή: [18]

Στην Εικόνα 3(α) φαίνεται η διαδικασία επεξεργασίας όσον αφορά τα χαμηλά στερεά κλάσματα. Ο καθαρισμός και η βελτίωση του αλουμινίου μπορεί να εφαρμοστεί μέσω δύο τρόπων. Είτε μέσω καθαρού στερεού και απόθεσης ακαθαρσιών σε υγρές περιοχές λαμβάνοντας έτσι καθαρά α -Al, είτε μέσω του καθαρισμού υγρού τήγματος και απόθεσης των ακαθαρσιών σε ενδομεταλλικές ενώσεις. Ο φυσικός διαχωρισμός του μίγματος στερεού-υγρού μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση διάφορων μεθοδολογιών. Η Εικόνα 3(α) παρουσιάζει ένα

περίγραμμα τεχνικών διαχωρισμού χρησιμοποιώντας την βαρύτητα και την ικανότητα επίπλευσης, την φυγοκεντρική δύναμη και την διήθηση. Από την άλλη πλευρά στην Εικόνα 3(β) παρουσιάζονται οι μεθοδολογίες βελτίωσης για βαριά στερεά κλάσματα. Η φιλοσοφία απόθεσης ακαθαρσιών συμβαδίζει με τα προηγούμενα πρότυπα με την εξαίρεση όμως ότι οι ενδομεταλλικές ενώσεις δεν μπορούν να βοηθήσουν στον καθαρισμό. Στην Εικόνα 3(β) παρουσιάζεται ένα περίγραμμα τεχνικών διαχωρισμού χρησιμοποιώντας την βαρύτητα/έκχυση και την φυγοκεντρική δύναμη ή συμπίεση σε συνδυασμό με την διήθηση. Δεδομένου ότι και οι δύο προσεγγίσεις χρησιμοποιούν ανάλυση διαχωρισμού, οι αρχές για το διαχωρισμό υγρού/στερεού παρουσιάζονται σε ένα σύστημα υγρού-στερεού δύο φάσεων.

2.3.1 Ανάλυση θεωρίας διαχωρισμού στερεού/υγρού

Ένα ποσοτικό αναλυτικό μοντέλο για την βελτίωση των υλικών αναπτύχθηκε από τους Lux και Flemings [18], και εφαρμόστηκε σε ένα σύστημα δύο φάσεων που αποτελούνταν από υγρή και στερεή φάση, δηλαδή ένα ημιστερεό σύστημα. Η βελτίωση βασίζεται στον διαχωρισμό υγρού-στερεού που πραγματοποιείται ισόθερμα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία στην περιοχή ψύξης. Η ακόλουθη ανάλυση έχει αναπτυχθεί για καθαρισμό από τις ακαθαρσίες στο παραμένον υγρό, καθαρίζοντας έτσι τους στερεούς κρυστάλλους. Στην ορολογία φιλτραρίσματος (διύλισης), ένα σύστημα που περιέχει μαζί τις φάσεις του υγρού και στερεού που έχουν απομείνει μετά τη διύλιση ονομάζεται “κέικ”, ενώ το υγρό που διέρχεται μέσα από το φίλτρο ονομάζεται διήθημα. Η αντίστροφη διαδικασία διύλισης-εναπόθεσης ακαθαρσιών στο παραμένον στερεό προσαρμόζεται σε μια παρόμοια ανάλυση που μπορεί να επεκταθεί με αφαίρεση. Υποθέτωντας συνθήκες στερεοποίησης σε ισορροπία, που εκφράζονται λαμβάνοντας υπόψιν πλήρη διάχυση σε στερεούς δενδρίτες, η εφαρμογή του κανόνα του μοχλού εισάγει το στερεό κλάσμα f_s .

$$f_s = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \quad (1)$$

Όπου C_L είναι η σύσταση του υγρού, C_0 είναι η ονομαστική σύσταση του κράματος και C_S η μέση σύσταση του στερεού. Τονίζεται ότι όλες οι συστάσεις είναι σε βάρος κατ' βάρος (wt%). Επιπρόσθετα, η μελέτη της στερεοποίησης σε συνθήκες ισορροπίας, προϋποθέτει ισότητα ανάμεσα στη μέση σύσταση του στερεού και της συγκέντρωσης του στερεού στην διεπιφάνεια C_S . Έτσι λαμβάνεται υπόψιν η ανάπτυξη του μικροδιαφορισμού στους στερεούς δενδρίτες. Αν υποθέσουμε ότι ο λόγος διαμέρισης $k = C_S / C_L$ η εξ. 1 διαμορφώνεται ως εξής.

$$\frac{\overline{C_S}}{C_0} = \frac{k}{1 - f_s(1 - k)}$$

Όπου ο λόγος C_S/C_0 ορίζει τη μέγιστη ικανότητα καθαρισμού, η την “πιθανή αναλογία διύλισης”. Ωστόσο ο πραγματικός λόγος διύλισης ορίζεται από την τελική σύσταση του ξηρού κέικ C_c ως,

$$\frac{\overline{C_C}}{C_0} = \frac{k}{1 - f_c(1 - k)} = \frac{\overline{C_S}}{C_0} = \frac{k}{1 - f_s(1 - k)}$$

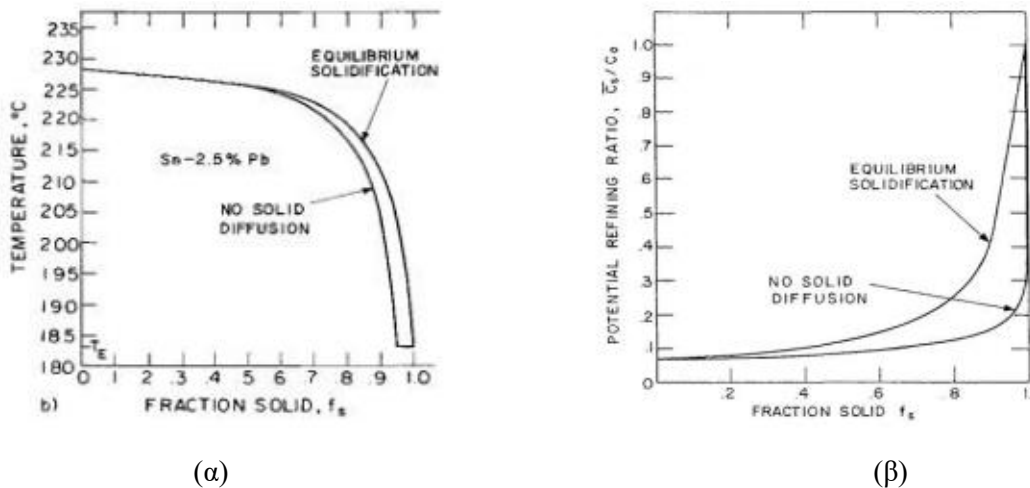
Όπου f_c η σύσταση κατά βάρος του κεικ. Επιπλέον, αναλογιζόμενοι την άπειρη διάχυση στο στερεό κατά τη διάρκεια στερεοποίησης/τήξης, η διεπιφανειακή στερεή συγκέντρωση C_s δίνεται από τη σχέση του Scheil για ένα δεδομένο στερεό κλάσμα

$$C_s^* = kC_0(1 - f_s)^{k-1}$$

Η ισορροπία μάζας συσχετίζει τη μέση στερεή σύσταση με το κλάσμα στερεού και την υπόθεση για το ξηρό κεικ ως

$$\frac{\bar{C}_S}{C_0} = \frac{1 - (1 - f_s)^k}{f_s} \Rightarrow \frac{\bar{C}_C}{C_0} = \frac{\bar{C}_S}{C_0} = \frac{1 - (1 - f_c)^k}{f_c}$$

Από την σκοπιά της διάχυσης η μελέτη προτείνει ότι η υπόθεση για την διάχυση του στερεού εμφανίζει αμελητέα επίδραση για στερεά κλάσματα μικρότερα του 0.6. Η επίδραση στερεής διάχυσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4, για ένα κραματικό σύστημα Sn-Pb. Περαιτέρω ανάλυση προϋποθέτει ότι η διάχυση στερεού είναι αμελητέα με σκοπό να ικανοποιείται η εξίσωση Scheil.



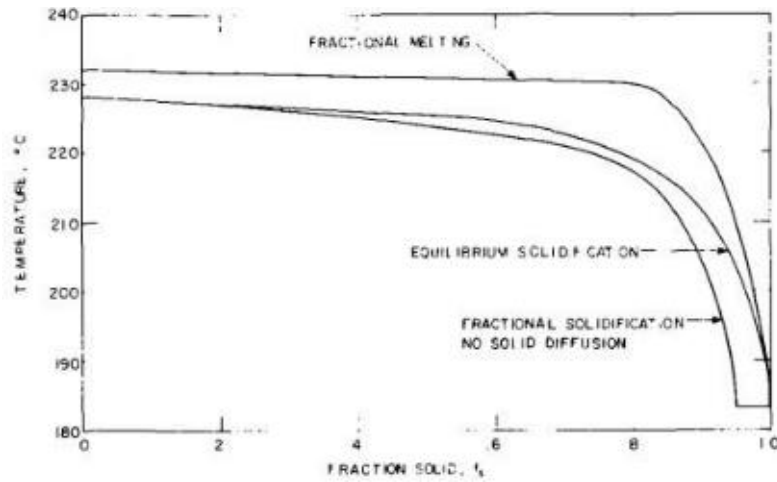
Εικόνα 4. Επίδραση στερεής διάχυσης σε ένα σύστημα Sn-Pb σε όρους (α) στερεοποίησης (β) πιθανός λόγος βελτίωσης.

Πηγή: [19]

Σε αυτό το σημείο της ποσοτικής ανάλυσης, πρέπει να εφαρμοστεί ένας διαχωρισμός ανάμεσα στη διύλιση με κλασματική τήξη και κλασματική στερεοποίηση ώστε να ωριστούν κατάλληλα και οι λόγοι διύλισης. Τονίζεται ότι τα διαγράμματα του σχήματος αφορούν τη περίπτωση κλασματικής στερεοποίησης.

2.3.2 Ανακύκλωση μέσω κλασματικής αναδιαμόρφωσης

Η βελτίωση μέσω ανακύκλωσης περιλαμβάνει θέρμανση των απορριμάτων μέσα στη περιοχή υγρού-στερεού, με σκοπό τη τήξη και αφαίρεση του ενδοδενδρικού υγρού μέσω συμπίεσης από ειδικά φίλτρα. Η υπόθεση της κατάστασης Scheil για την αμελητέα διάχυση σε όλες τις στερεές φάσεις εφαρμόζεται επίσης στη κατάσταση της κλασματικής αναδιαμόρφωσης. Για ένα συγκεκριμένο κράμα οι δρόμοι στερεοποίησης και τήξης παρουσιάζονται ποιοτικά στο σχήμα. Μια σημαντική παρατήρηση αφορά την παρουσία στερεού κλάσματος σε ποσοστό μεγαλύτερο του 0.8 και σε θερμοκρασιακές τιμές μεγαλύτερες από την θερμοκρασία liquidus.



Εικόνα 5. Σύγκριση των δρόμων στερεοποίησης και τήξης.

Πηγή:[19]

Ο λόγος δύλισης της κλασματικής τήξης προσδιορίζεται ποσοτικά [19]. Υποθέτοντας την βελτίωση ενός κράματος μάζας m_0 . Η διαδικασία περιλαμβάνει θέρμανση από την θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην περιοχή υγρού-στερεού. Θερμοδυναμικά, ένα κλάσμα συστήματος με μάζα m_L θα λιώσει, ωστόσο θα παραμείνει πάνω στο φίλτρο μέσα στο κεικ, καθώς το ενδοδενδρικό υγρό μάζας m_L θα απομακρύνεται. Το υγρό που παραμένει στο κεικ ορίζεται διαιρώντας την υγρή μάζα με την συνολική μάζα του κεικ m_C .

$$W = \frac{m'_L}{m_C} \quad (2)$$

Επιπλέον, υποθέστε ότι το κεικ θερμαίνεται για ένα ποσό θερμότητας dT , όπου λιώνει μια μεταλλική μάζα dm_S . Η εφαρμογή ενός διαλύματος σε ισορροπία μας δίνει

(Συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο κεικ) = (Εισερχόμενη διαλυμένη ουσία) – (Εξερχόμενη διαλυμένη ουσία)

$$\Rightarrow d(\bar{C}_C m_C) = 0 - C_L dm'_L \quad (3)$$

Η σύσταση του κεικ περιλαμβάνει τη μάζα του στερεού m_S και τη μάζα του παραμένοντος υγρού m_L , και το διάλυμα παραμένει ανάμεσα στις υγρές και στερές φάσεις.

$$m_C = m_S + m'_L \quad (4)$$

$$\text{and } \bar{C}_C m_C = \bar{C}_S m_S + C_L m'_L \quad (5)$$

Υποθέτουμε ισορροπία στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και ολοκληρωτική διάχυση στους στερεούς δενδρίτες τότε

$$\bar{C}_S = kC_L \quad (6)$$

Εφαρμόζοντας παραγωγή στις Εξ. 4-6 και αντικατάσταση στην εξ. 3, η εξ. 2 αναδιατυπώνεται ως εξής.

$$\frac{dC_L}{C_L} = \alpha \left(\frac{dm_L''}{m_O - m_L''} \right) = -\alpha \frac{df_C}{f_C} \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{(1-W)k + W - 1}{(1-W)k + W}$$

Μέχρι η υγρασία του κεικ W να αποκτήσει μια μικρή σταθερή τιμή. Έτσι η εξ.7 ολοκληρώθηκε από το όριο $C_L = C_O/k$ έως την τιμή $f_C = 1$. Τότε

$$C_L = \frac{C_O}{k} f_C^{-\alpha} \quad (8)$$

Επίσης, στη σχέση 5 ενσωματώνονται οι σχέσεις 2,4,6 και αναδιαμορφώνεται ως

$$\bar{C}_C = C_L [k(1-W) + W] \quad (9)$$

Και αντικαθιστώντας την εξ.8 στην εξ.9 ο τελικός λόγος βελτίωσης γίνεται

$$\frac{\bar{C}_C}{C_O} = \frac{b}{k} f_C^{(1-b)/b}$$

Όπου $b = k(1+W) + W$. Κλείνοντας, για την ορική περίπτωση όπου $W \rightarrow 0$, ο λόγος διύλισης γίνεται ο πιθανός λόγος διύλισης

$$\frac{\bar{C}_S}{C_O} = f_C^{(1-k)/k}$$

Όσον αφορά την ανακύκλωση μέσω κλασματικής τήξης, οι Lux και Fleming [18] & [19] μας παρουσίασαν την απόδοση διύλισης σαν αποτέλεσμα της συμπίεσης λιωμένων υλικών,

αφαιρώντας το ενδοδενδρικό υγρό με σημαντικά υψηλά επίπεδα ακαθαρσιών. Επιπρόσθετα, το μοντέλο κλασματικής τήξης που ανέπτυξαν παρουσιάζει αποτελέσματα με αυξημένη καθαρότητα σε σχέση με το αντίστοιχο μοντέλο κλασματικής στερεοποίησης όπου δεν υπάρχει συμμετοχή ενδομεταλλικών.

2.3.3 Ανακύκλωση μέσω κλασματικής στερεοποίησης

Η βελτίωση μέσω κλασματικής στερεοποίησης ή κλασματικής κρυσταλλοποίησης περιλαμβάνει θέρμανση του υλικού σε μια θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας liquidus και έπειτα ψύξη με σκοπό να ενεργοποιηθούν οι μηχανισμοί στερεοποίησης. Η μέθοδος ανακύκλωσης στοχεύει στη μέγιστη καθαρότητα μέσω είτε κρυστάλλωσης και εξαγωγής του καθαρού αλουμινίου, είτε με πυρήνωση και ανάπτυξη των ενδομεταλλικών ενώσεων που είναι πλούσιες σε ακαθαρσίες, ακολουθούμενες από τον διαχωρισμό υγρού/στερεού, αποκτώντας έτσι ένα καθαρισμένο χυτό αλουμίνιο. Μια τρίτη προσέγγιση αναφορικά με τα τελικά στάδια της στερεοποίησης και της απολύμανσης μέσω της απομάκρυνσης ενός παραμένοντος υγρού πλούσιου σε ακαθαρσίες, θυμίζει την μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στη κλασματική τήξη και επομένως δεν θα εξεταστεί. Είτε καθαρό αλουμίνιο είτε ενδομεταλλικές ενώσεις αμφοτέρες υφίστανται στερεοποίηση, έτσι είναι εύλογο αρχικά να γίνει μια ποσοτική ανάλυση των θεμελιώδων αρχών της στερεοποίησης.

2.3.3.1 Στερεοποίηση αλουμινίου σε συνθήκες ισορροπίας

Η ανάλυση της στερεοποίησης ενός κράματος αλουμινίου, αφορά την καθιέρωση μιας κλασματικής στερεάς συμπεριφοράς. Με την προϋπόθεση ότι έχουν υπολογιστεί τα διαγράμματα φάσης του αλουμινίου, η διαδρομή της στερεοποίησης μπορεί να οριστεί μέσω κατάλληλης εφαρμογής ισοζυγίων των μαζών. Ένα κραματικό σύστημα με m στοιχεία και στερεοποίηση μέσω μιας περιοχής με n και p στερεές και υγρές φάσεις αντίστοιχα, θα αναπτύξει $m-1$ ανεξάρτητα ισοζύγια μάζας της μορφής

$$\sum_{j=1}^n \overline{C}_{S_{ij}} f_{S_j} + \sum_{k=1}^p \overline{C}_{L_{ik}} f_{L_k} = C_{O_i} \quad (10)$$

Όπου,

C_{O_i} Το ολικό κλάσμα μάζας του στοιχείου i

$\overline{C}_{S_{ij}}, \overline{C}_{L_{ik}}$ Η μέση περιεκτικότητα του στοιχείου i στην j φάση του στερεού και της k φάσης του υγρού αντίστοιχα

f_{S_j}, f_{L_k} Το κλάσμα μάζας της στερεής φάσης j και της υγρής φάσης k αντίστοιχα

Για ένα τυχαίο κράμα, με μια μόνο υγρή φάση, το ισοζύγιο μάζας παντού με περιοχές δυο φάσεων μετασχηματίζεται σε μια μοναδική εξίσωση

$$\overline{C}_S f_S + \overline{C}_L f_L = C_O \quad (11)$$

Παραγωγή της σχέσης 11 δίνει το αποτέλεσμα μιας ελάχιστης παραλλαγής στο σύστημα

$$d(\bar{C}_S f_S) + d(\bar{C}_L f_L) = 0$$

$$\bar{C}_S df_S + d\bar{C}_S f_S + \bar{C}_L df_L + d\bar{C}_L f_L = 0$$

Όπου, θεωρώντας ένα κλειστό σύστημα

$$f_S + f_L = 1$$

$$df_S + df_L = 0$$

Τότε,

$$(\bar{C}_L - \bar{C}_S)df_S = f_S d\bar{C}_S + (1 - f_S)d\bar{C}_L \quad (12)$$

Η ισότητα που παρουσιάζεται στην εξ. 12, απεικονίζεται για μια ελάχιστη ποσότητα στερεοποίησης df_S . Επιπλέον θεωρώντας στερεοποίηση υπο συνθήκες ισορροπίας η εξ. 12 μετασχηματίζεται σε

$$(C_L^* - C_S^*)df_S = f_S dC_S^* + (1 - f_S)dC_L^* \quad (13)$$

Όπου οι όροι C_L^* , C_S^* αντιπροσωπεύουν τις διεπιφανειακές συγκεντρώσεις υγρού και στερεού. Η επίλυση της εξ. 13 απαιτεί διερεύνηση στα όρια των φάσεων. Μια παραδειγματική λύση παρέχεται θεωρώντας ευθείες solidus και liquidus γραμμές στο διάγραμμα φάσεων, και ορίζονται ως m_L και m_S αντίστοιχα. Από το διάγραμμα φάσης οι γραμμές solidus και liquidus υπολογίζονται:

$$m_L = \frac{T_m - T_i}{C_{L_i}} \quad (14)$$

$$m_S = \frac{T_m - T_i}{C_{S_i}} \quad (15)$$

Όπου,

T_m = Η θερμοκρασία τήξης του υλικού

T_i = Η αρχική θερμοκρασία της ανάλυσης

C_{L_i} , C_{S_i} = Οι συγκεντρώσεις του γραφίτη για υγρές και στερεές φάσεις

Ο λόγος κατανομής k ορίζεται ως ο λόγος συγκέντρωσης του στερεού προς το υγρό στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού

$$k = \frac{C_S^*}{C_L^*} = \frac{m_L}{m_S} \quad (16)$$

$$dC_S^* = k dC_L^* \quad (17)$$

Επιπρόσθετα, η εξ. 13 μετασχηματίζεται με αντικατάσταση των σχέσεων 16 & 17, διαχωρισμό και ολοκλήρωση μεταβλητών σε :

$$\int_0^{f_S} \frac{df_S}{1 + (k-1)f_S} = \frac{1}{1-k} \int_{C_O}^{C_L^*} \frac{dC_L^*}{C_L^*}$$

Ολοκληρωτικά υπολογιστικά αποτελέσματα οδηγούν στην εξίσωση του κανόνα του μοχλού

$$f_S = \frac{C_L^* - C_O}{C_L^* - C_S^*} \quad (18)$$

Και μέσω μετασχηματισμού

$$f_S = \frac{T_L - T}{(T_m - T)(1 - k)} \quad (19)$$

Όπου T_L η θερμοκρασία liquidus συνδυασμένη με το σύστημα C_O

Η λύση που εξετάζει τα όρια φάσης, αν και προσφέρει εικόνα για την κινητική της στερεοποίησης, αποτελεί μόνο μια στοιχειώδη περίπτωση με ελάχιστη ακρίβεια. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση θα εξέταζε τα όρια της καμπύλης φάσης. Ωστόσο, μια ανάλυση καμπύλων όρων για να εφαρμοστεί απαιτεί σύνθετα υπολογιστικά εργαλεία και δεν μπορεί να περιγραφεί αναλυτικά. Τονίζεται ότι σε περίπτωση ερμηνείας καμπύλων ορίων, παρά τον μη σχετικό χαρακτήρα της εξ. 19, η εξ. 18 που διατυπώνει τον κανόνα του μοχλού εξακολουθεί να ισχύει.

2.3.3.2 Βαθμός απόδοσης κλασματικής στερεοποίησης

Στην παράγραφο 2.3.2, ο ορισμός του W “κεικ” που δόθηκε ήταν σε σχέση με τον κλασματικό καθαρισμό τήξης. Η βελτίωση της κλασματικής στερεοποίησης παρουσιάζει όμοιους μηχανισμούς καθαρισμού και βελτίωσης. Άρα η τελική υγρασία του “κεικ” είναι

$$W = \frac{\text{Liquid on final cake}}{\text{Solid} + \text{Liquid in the final cake}} \quad (20)$$

Εφαρμογή του ισοζυγίου των μαζών της διαλυμένης ουσίας στο κέικ δίνει αποτέλεσμα

$$\bar{C}_C m_C = \bar{C}_S m_S + C_L (m_C - m_S) \quad (21)$$

Με Αντικατάσταση της εξ. 21 στην εξ. 22

$$W = \frac{m_C - m_S}{m_C} \quad (22)$$

Επιπλέον ορίζοντας τα κλάσματα βάρους των στερεών και του κέικ,

$$f_S = \frac{m_S}{m_O} \quad f_C = \frac{m_C}{m_O}$$

Και χρησιμοποιώντας τον λόγο διαμέρισης k , όπως ορίστηκε στα διαγράμματα φάσεων, μαζί με την εξ. 1 & 22 και τη σχέση του Scheil, η εξ. 21 μετασχηματίζεται

$$\frac{\bar{C}_C}{C_O} = \frac{1 - W}{f_S} \left[1 - (1 - f_S)^k \frac{1 - \frac{f_S}{1 - W}}{1 - f_S} \right] \quad (23)$$

Επιπρόσθετα, εξ ορισμού $f_S = (1 - W)f_C$,

$$\frac{\bar{C}_C}{C_O} = \frac{1}{f_C} \left\{ 1 - [1 - f_C(1 - W)]^k \frac{1 - f_C}{1 - f_C(1 - W)} \right\} \quad (24)$$

Οι εξ. 23 & 24 παρουσιάζουν το λόγο βελτίωσης ως προς το στερεό κλάσμα στο αρχικό σύστημα και στο υλικό που έχει καθαριστεί αντίστοιχα. Πρέπει να τονιστεί ότι η εξ. 24 δέχεται τις συνθήκες του Scheil και συμβαίνει όταν το $W \rightarrow 0$.

Η ανάλυση της ενότητας 2.3 παρουσιάζεται στη παρούσα μελέτη ως μια εισαγωγή στην επεξεργασία και βελτίωση των στερεών/υγρών. Επιπλέον η ανάλυση αυτή χρησιμεύει ως βάση για μελλοντική ανάλυση.

2.4 Κλασματική στερεοποίηση: Βελτίωση και καθαρισμός μέσω ενδομεταλλικών ενώσεων

Η μεθοδολογία βελτίωσης της κλασματικής στερεοποίησης γενικά εφαρμόζεται είτε μέσω καθαρής κρυσταλλοποίησης και εξαγωγής του αλουμινίου στα αρχικά στάδια της στερεοποίησης, ή μέσω εναπόθεσης ακαθαρσιών σε ενδοδενδριτικό υγρό κατά τα τελικά στάδια της στερεοποίησης. Η ανάλυση για την αποτελεσματικότητα της βελτίωσης της διαδικασίας [19] υποδηλώνει ότι η βελτίωση μέσω κλασματικής τήξης είχε ως αποτέλεσμα αύξηση της καθαρότητας του υλικού, που είναι και συνέπεια της στερεοποίησης που ανασχηματίζει τις ιδιότητες της μικροδομής. (Αυξημένη σύσταση ακαθαρσιών στο ενδοδενδριτικό υγρό ως έκφραση της δράσης μικροσυσσωμάτωσης).

Ωστόσο, μέσω πρόσφατων ερευνητικών προσπαθειών αναπτύχθηκε μια νέα τεχνική βελτίωσης, η οποία ενεργεί με βάση την κλασματική στερεοποίηση, με στόχο την επίτευξη βελτίωσης του υλικού μέσω χρήσης ενδομεταλλικών ενώσεων. Η καθίζηση του συστήματος των ενδομεταλλικών προκύπτει από την παρουσία ισχυρότερων δεσμών μεταξύ διαφορετικών γειτονικών ατόμων από ότι ανάμεσα σε όμοια γειτονικά άτομα. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις συνήθως σχηματίζονται σε μια συγκεκριμένη ατομική αναλογία (στοιχειομετρικές ενδομεταλλικές) και πιο συχνά παρουσιάζουν ένα μικρό εύρος ομοιογένειας. Διαφορετικά, αν

οι φάσεις είναι θερμοδυναμικά σταθερές για περιορισμένο αλλά πεπερασμένο καταστατικό εύρος, τότε καλούνται ενδιάμεσες φάσεις [20].

Η θεμελιώδης αρχή είναι ότι η στερεοποίηση των ενδομεταλλικών ενώσεων παρουσιάζει μια διαφορετική κρυσταλλική δομή βασισμένη στη στοιχειομετρία τους. Έτσι, είναι εφικτό τα ανεπιθύμητα στοιχεία να δρουν ως ακαθαρσίες, ενσωματώνοντας αυτές σε κρυσταλλικές δομές ενδομεταλλικών ενώσεων, βελτιώνοντας έτσι το τηγμένο κραματικό σύστημα. Επιπλέον ενδομεταλλικές πλούσιες σε ακαθαρσίες μπορούν να αφαιρεθούν από το κέικ, με χρήση τεχνικών διαχωρισμού υγρού/στερεού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το καθαρισμό και τη βελτίωση του παραμένουτος τήγματος αλουμινίου. Η νέα διαδικασία παρουσιάζει μια πολλά υποσχόμενη προοπτική για την εφαρμογή βελτίωσης του αλουμινίου και αυτή τη στιγμή βρίσκεται υπό έρευνα.

Οι ακόλουθες ενότητες περιλαμβάνουν μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της συμπεριφοράς των ενδομεταλλικών ενώσεων κατά τη διάρκεια στερεοποίησης κραμάτων αλουμινίου, την διερεύνηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, την εξέταση της μορφολογίας, ανάλυση μηχανισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης και τέλος τον σχηματισμό ακολουθίας.

2.4.1 Ενδομεταλλικές πλούσιες σε σίδηρο

Η σημαντικότερη ακαθαρσία στα κράματα αλουμινίου είναι ο Fe όταν βρίσκεται σε επίπεδα από 0.4-0.8 % (κ.β) στα απορρίματα αλουμινίου στη διαδικασία της ανακύκλωσης. Η εμφάνιση του επηρεάζει την δευτερογενή φάση σχηματισμού. Επιπρόσθετα, η συντριπτική πλειοψηφία των ερευνητικών στοιχείων που αφορούν βελτίωση μέσω των ενδομεταλλικών ενώσεων, εστιάζουν στη μελέτη συμπεριφοράς δευτερογενών φάσεων που έχουν σίδηρο. Ο λόγος είναι η εφαρμογή των ενδομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου που εστιάζει στην εξαγωγή του αλουμινίου από βωξίτη στην κύρια γραμμή παραγωγής. Ως εκ τούτου, το κλάσμα του σιδήρου που φέρει ενδομεταλλικές θεωρείται ότι έχει μελετηθεί επαρκώς και μπορεί να είναι οδηγός για άλλα στοιχεία βασισμένα στην έρευνα των ενδομεταλλικών.

Η ικανότητα μιας δεδομένης ενδομεταλλικής ένωσης να πυρηνωθεί κατά την διάρκεια στερεοποίησης κάτω από συνθήκες ισορροπίας, όπως και οι ιδιότητες τους, ορίζονται από την θερμοδυναμική. Ο Zhou [21] στη διδακτορική του διατριβή που συνοψίζεται στον Πίνακα 4, παρουσιάζει τις πιο συχνές ενδομεταλλικές που φέρουν σίδηρο στα κράματα αλουμινίου.

Πίνακας 4. Ενδομεταλλικές που φέρουν το στοιχείο του σιδήρου (Fe).

Πηγή:[21]

Fe-bearing IMC	Bravais lattice	Reference
Al₃Fe₄, Al₃Fe	Monoclinic, C-centered monoclinic	(Allen <i>et al.</i> , 1998; Skjerpe, 1987; Black, 1955)(Allen <i>et al.</i> , 1998; Skjerpe, 1987; Black, 1955)
Al₆Fe	Orthorhombic, C-centered orthorhombic	(Young and Clyne, 1981; Hughes and Jones, 1976; Jones, 1969)
Al_mFe	Body-centered	(Skjerpe, 1988; Skjerpe, 1987; Gjønnnes, 1994; Skjerpe, 1987; Rivlin and Raynor, 1981)
α_n-Al₈Fe₂Si	Hexagonal	(Stefaniay, Griger and Turmezey, 1987; Munson, 1967; Sun and Mondolfo, 1967)
α_c-AlMnSi	Primitive cubic	(Kim <i>et al.</i> , 2006; Cooper and Robinson, 1966)
α_c-AlFeSi	Body-centered cubic, Primitive cubic	(Kral, 2005; Stefaniay, Griger and Turmezey, 1987; Cooper, 1967; Munson, 1967)
γ-Al₃FeSi	C-centered monoclinic	(Skjerpe, 1987; Munson, 1967)
δ-Al₄FeSi₂	Tetragonal	(Rivlin and Raynor, 1981; Phragmén, 1950)
α-Al(FeMn)Si, α-Al(FeMnCr)Si	Body-centered cubic, Primitive cubic	(Hwang, Doty and Kaufman, 2008; Kim <i>et al.</i> , 2006; Kral, 2005; Donnadieu, Lapasset and Sanders, 1994)
π-Al₈FeMg₃Si₆	Hexagonal	(Kuijpers <i>et al.</i> , 2005; Foss <i>et al.</i> , 2003; Sha <i>et al.</i> , 2001)

Επιπλέον, [21] παρέχεται μια λίστα αντιδράσεων μετασχηματισμού από την υγρή φάση, καταλήγοντας στο σχηματισμό ενδομεταλλικών, μαζί με κλάσματα στερεού όγκου. Η λίστα παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Αντιδράσεις μετασχηματισμού και κλάσματα όγκου στερεοποιημένων ενδομεταλλικών ενώσεων. Πηγή [21]

No.	Transformation	Temperature (°C)	Volume fraction
1.	$L \rightarrow \alpha\text{-AlFeMnSi}$	670.4	$\alpha\text{-AlFeMnSi}$: 2.7vol.%
2.	$L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \alpha\text{-AlFeMnSi}$	620.5	$\alpha\text{-AlFeMnSi}$: 0.39vol.%; $\alpha\text{-Al}$: 14.7%
3.	$L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \alpha\text{-AlFeMnSi} + \text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	615.7	$\alpha\text{-AlFeMnSi}$: 0.4vol.%; $\alpha\text{-Al}$: 38.4vol.%; $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$: 0.8vol.%
4.	$L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$	591.2	$\alpha\text{-Al}$: 5.5vol.%; $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$: 0.15vol.%
5.	$L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} + \text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	584.2	$\alpha\text{-Al}$: 31vol.%; $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$: 0.1vol.%; $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$: 0.23vol.%; Mg_2Si : 3.9vol.%

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τον Khalifa [22], ως προϊόν χαρτογράφησης ενδομεταλλικών, πραγματοποιήθηκε μια ανάλυση WDS σε συστήματα Al-Fe-Si, διερευνώντας την σύσταση των στοιχείων και την στοιχειομετρία των ενδομεταλλικών ενώσεων. Τα αποτελέσματα των ενδομεταλλικών φάσεων του σιδήρου που παρατηρήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Ανάλυση WDS ενδομεταλλικών ενώσεων που φέρουν σίδηρο(Fe)

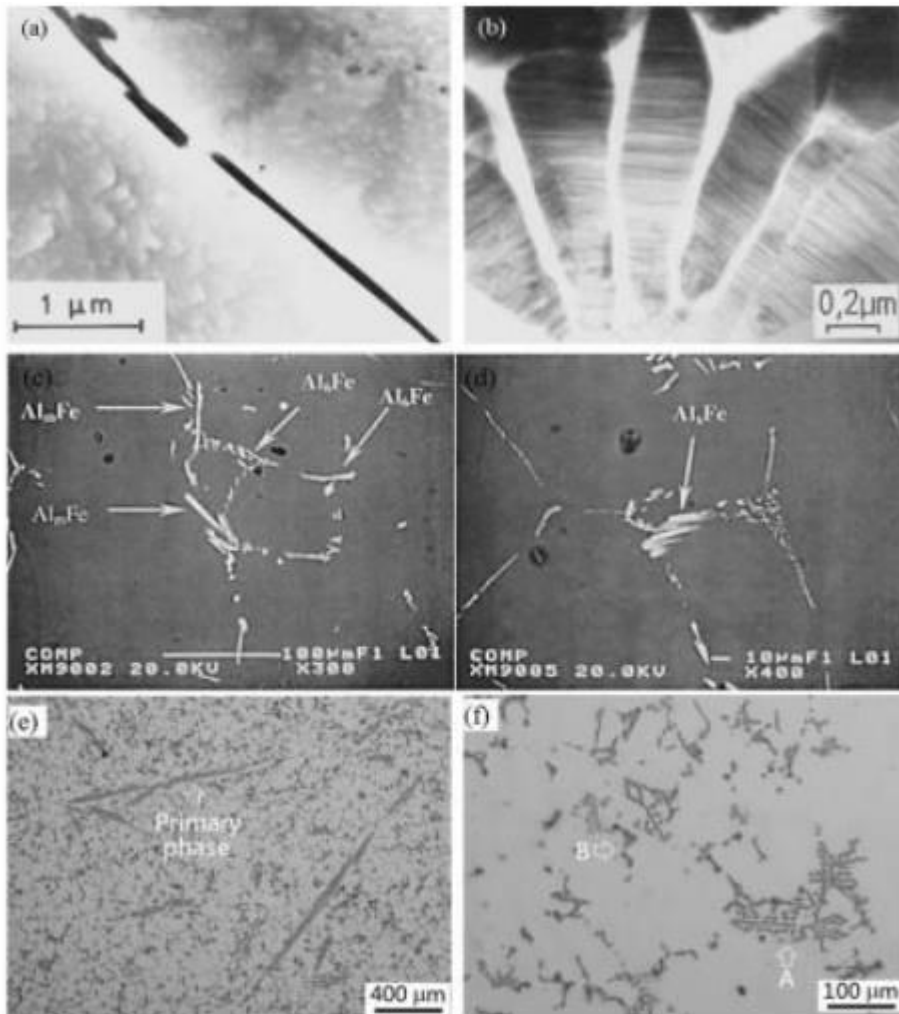
Πηγή [22]

Phase	Composition, Wt Pct					Stoichiometry, Fe/Si Atomic Ratio
	Al	Si	Fe	Cu	Mn+Cr	
Al ₃ Fe	63.23	1.53	33.31	0.040	0.026	Al _{1.91} FeSi _{0.001}
	66.45	1.63	34.20	0.0057	0.016	Al _{1.92} FeSi _{0.001}
	65.94	1.72	32.15	0.000	0.045	Al _{1.71} FeSi _{0.11}
Al ₅ Fe	73.44	1.49	25.94	0.044	0.02	Al _{5.05} FeSi _{0.114}
	73.30	1.59	27.04	0.005	0.024	Al _{5.02} FeSi _{0.117}
	73.16	1.76	25.92	0.017	0.033	Al _{4.91} FeSi _{0.14}
Al ₃ Fe	70.72	1.69	26.12	0.032	0.019	Al _{3.05} FeSi _{0.128}
Al ₃ Fe	61.85	1.45	37.15	0.038	0.044	Al _{1.41} FeSi _{0.088}
α-AlFeSi	63.59	7.61	30.45	0.050	0.025	Al _{1.41} Fe _{2.01}
	69.12	7.68	26.62	0.057	0.037	Al _{1.11} Fe ₂ Si _{1.15}
	69.85	7.65	25.22	0.028	0.041	Al _{1.14} Fe ₂ Si _{1.2}
	68.78	8.07	25.71	—	—	Al _{1.04} Fe ₂ Si _{1.25}
	74.48	7.38	26.42	—	—	Al _{1.14} Fe ₂ Si _{1.1}
						Fe : Si = 2 : 1.36
						Fe : Si = 2 : 1.11
	59.46	8.06	30.37	0.81	0.085	Al _{1.12} Fe ₂ Si _{1.08}
	62.05	7.87	30.07	0.45	0.125	Al _{1.12} Fe ₂ Si _{1.08}
	62.36	8.61	30.21	0.43	—	Al _{1.12} Fe ₂ Si _{1.14}
	62.73	9.34	30.28	0.46	—	Al _{1.12} Fe ₂ Si _{1.23}
	62.91	8.08	30.17	0.32	—	Al _{1.02} Fe ₂ Si _{1.08}
	66.89	8.38	23.91	0.42	—	Al _{1.12} Fe ₂ Si _{1.4}
60.80	9.11	29.71	0.076	0.035	Al _{1.41} Fe ₂ Si _{1.2}	
62.76	9.24	29.48	0.050	0.049	Al _{1.12} Fe ₂ Si _{1.25}	
67.59	6.71	30.75	0.042	0.053	Al _{1.0} Fe ₂ Si _{0.87}	
67.46	7.29	26.79	0.039	0.029	Al _{1.04} Fe ₂ Si _{1.08}	
73.01	6.87	23.88	0.065	0.030	Al _{1.24} Fe ₂ Si _{1.14}	
					Fe:Si=2 : 1.16	
β-AlFeSi	58.97	13.06	26.42	0.042	0.036	Al _{1.08} FeSi _{0.88}
	59.04	14.69	26.59	0.059	0.056	Al _{1.19} FeSi _{1.18}
	61.39	14.37	26.41	0.01	—	Al _{1.41} FeSi _{1.09}
	63.52	14.43	26.25	0.02	—	Al _{1.41} FeSi _{1.09}
	55.31	14.79	26.99	0.022	0.061	Al _{1.14} FeSi _{1.08}
	55.32	15.25	26.86	0.00	0.097	Al _{1.39} FeSi _{1.17}
	55.57	14.90	26.90	0.00	0.071	Al _{1.17} FeSi _{1.04}
	57.46	14.68	26.47	0.119	0.221	Al _{1.59} FeSi _{1.18}
	56.47	14.61	26.70	0.031	0.213	Al _{1.18} FeSi _{1.09}
	57.27	14.75	26.64	0.099	0.206	Al _{1.47} FeSi _{1.14}
	55.31	14.79	26.99	0.022	0.061	Al _{1.14} FeSi _{1.08}
	55.32	15.25	26.86	0.00	0.097	Al _{1.39} FeSi _{1.17}

Η διερεύνηση των κλασμάτων και των συστάσεων των ενδομεταλλικών ενώσεων, καθορίζει τον πυρήνα της μεθοδολογίας βελτίωσης και καθαρισμού κατά τις διαδικασίες ανακύκλωσης βοηθούμενο από τις ενδομεταλλικές ενώσεις.

2.4.1.1 Μορφολογία ενδομεταλλικών ενώσεων

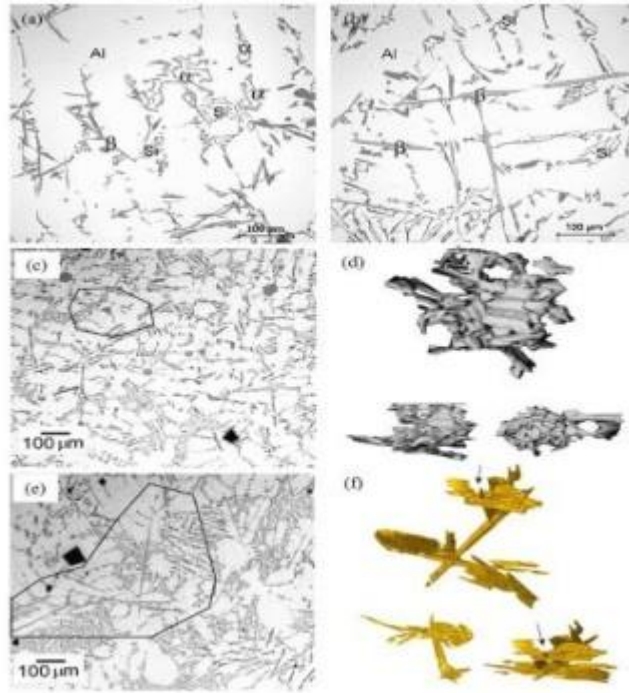
Βασιζόμενες στην στοιχειομετρία τους, οι ενδομεταλλικές ενώσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σαν διμερής, τριμερής και τεταρτομερής. Το διμερές IMC-Fe κυρίως αποτελείται από αλουμίνιο και σίδηρο. Τα αργιλίδια του σιδήρου συχνά περιέχουν διαλυμένο πυρίτιο. Από το διάγραμμα φάσης Al-Fe υποδηλώνεται ότι η Al₁₃Fe₄, συχνά ορίζεται και ως Al₃Fe, είναι η πρώτη ενδομεταλλική φάση που σχηματίζεται κατά τη στερεοποίηση αραιών κραμάτων Al-Fe. Επίσης, αναφέρεται ευρέως ότι τα αργιλίδια του σιδήρου περιέχουν θραύσματα πυριτίου στο πλέγμα τους και έτσι οι τριμερείς Al-Fe-Si ενδομεταλλικές με σχετικά μικρές συγκεντρώσεις πυριτίου, παρουσιάζουν όμοιες μορφολογίες με τα δυαδικά συστήματα. Οι μορφολογίες των διμερών Al-Fe ενδομεταλλικών παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 6.Μορφολογίες διμερών Al-Fe ενδομεταλλικών ενώσεων που περιλαμβάνουν (a) $Al_{13}Fe_4$ σε όρια κόκκων, (b) διακλαδισμένα δενδριτικά σωματίδια $Al_{13}Fe_4$, (c) Al_mFe ευτηκτικό, (d) Al_xFe με ρυθμό ψύξης $0.15K/s$, (e) πρωτογενές $Al_6(Fe,Mn)$ και (f) πρωτογενής/ευτηκτική $Al_6(Fe,Mn)$

Πηγή:[21]

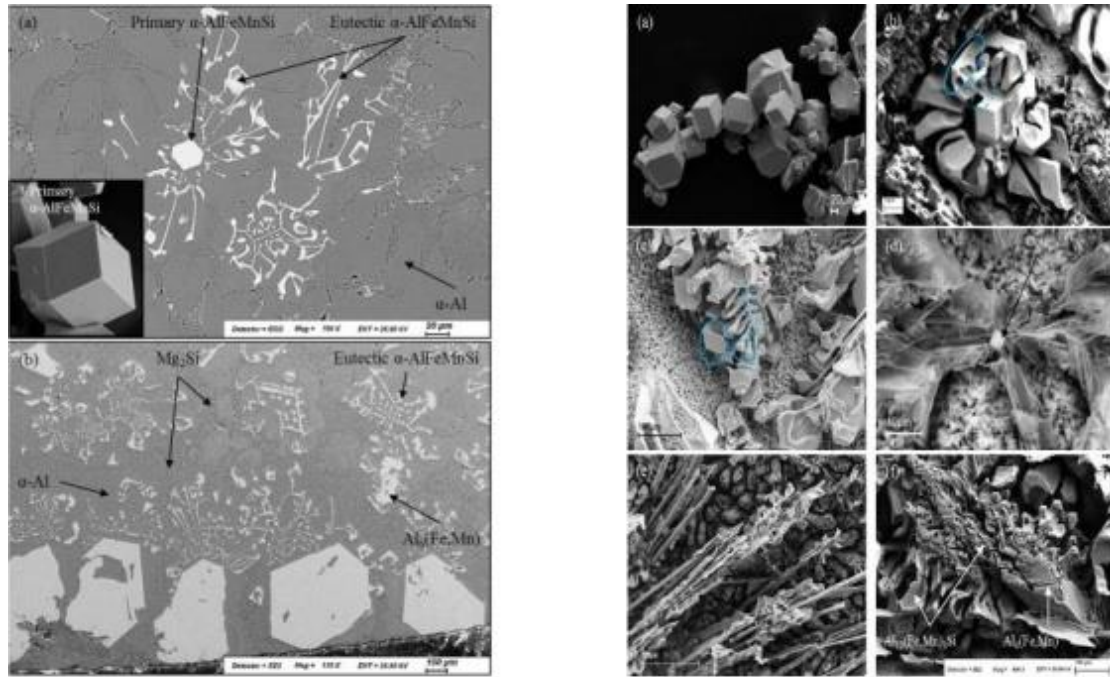
Οι τριαδικές φάσεις επίσης σχηματίζονται κάτω από συνθήκες στερεοποίησης σε ισορροπία σε αραιά κράματα Al-Fe-X. Σε συστήματα που περιέχουν πυρίτιο, η $\alpha-AlFeSi$ ταυξίζεται περισσότερο με τις $\alpha_h-Al_8Fe_2Si$, $\alpha_c-Al_{12}Fe_3Si_{12}$, $\alpha_c-Al_{15}Fe_3Si_2$, η απλά $\alpha-AlFeSi$. Η $\beta-AlFeSi$ συχνά ταυξίζεται με τις $\beta-Al_5FeSi$, $Al_9Fe_2Si_2$ η γενικά $\beta-AlFeSi$. Επιπλέον, η $\alpha-AlFeSi$ παρουσιάζει μια συμπαγή μορφολογία βασισόμενη σε κινέζικη γραφή, ενώ η $\beta-AlFeSi$ κρυσταλλώνεται σε μια μορφολογία που μοιάζει σαν πλάκα (φακή), όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 7. Μικρογραφίες που δείχνουν (a) Μια τυπική μορφολογία κινέζικου σεναρίου της φάσης α -AlFeSi, (b) τυπική μορφολογία πλάκας β -Al₅FeSi, (c) πρωτογενή ευτηκτική δομή α -AlFeSi, (d) 3D μορφολογία της φάσης α -AlFeSi που φαίνεται για τρεις προσανατολισμούς από τη σημειωμένη περιοχή του (c) β -AlFeSi (σχεδιασμένη περιοχή) (e) Μορφολογία 3D της α -AlFeSi σε τρεις προσανατολισμούς από την αντίστοιχη περιοχή του (e)

Πηγή:[21]

Οι τεταρτομερείς ενδομεταλλικές ενώσεις παρουσιάζουν όμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά με τις τριμερείς ενδομεταλλικές. Το πιο κοινό στοιχείο που εισάγεται είναι το μαγγάνιο (Mn), το οποίο οδηγεί σε μια ισχυρή εξάρτηση της μικροδομής από την αναλογία σιδήρου μαγγανίου (Mn:Fe). Η α -AlFeMnSi παρατηρήθηκε με μια παραλλαγή μορφολογιών που περιλάμβαναν την πολυεδρική, σταυροειδή, δένδριτική, και κινέζικη μορφή (που αναφέρεται επίσης ως ευτηκτική α -AlFeMnSi). Οι διαφορές στις μορφολογίες για την φάση α -AlFeMnSi απεικονίζονται στην Εικόνα 8.



(α) (β)
 Εικόνα 8. Μορφολογίες α-AlFeMnSi. (α) Οπτική μικρογραφία, (β) Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) 3D

Πηγή:[21]

Ακόμη, η προσθήκη Mg, Sc, Cr μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό $\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, μιας πλούσιας σε Sc ενδομεταλλικής ένωσης και $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})\text{Si}$ με σχεδόν ταυτόσημη μορφολογία με την $\alpha\text{-AlFeMnSi}$, αντίστοιχα.

Παρόμοιες μορφολογίες ενδομεταλλικών συναντώνται σε πολλά ερευνητικά θέματα. [21], [23-26]

2.4.1.2 Μηχανισμοί πυρήνωσης και ανάπτυξης

Ο Puncreobutr [27] ανέπτυξε μια ολοκληρωμένη ποσοτικοποίηση για την πυρήνωση και ανάπτυξη β -ενδομεταλλικών που φέρουν Fe και σχηματίζονται κατά τη διάρκεια στερεοποίησης κραμάτων αλουμινίου. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα πυρήνωσης σχετικά με την αρχική θερμοκρασία πυρήνωσης για πλούσιες σε σίδηρο ενδομεταλλικές ενώσεις. Η εφαρμογή της κατάλληλης εξίσωσης Gauss, είχε ως αποτέλεσμα τον χαρακτηρισμό της πυκνότητας πυρήνωσης σαν σε συνάρτηση της ψύξης πυρήνωσης.

$$n = n_{max} \exp\left(-\frac{(\Delta T_n - \Delta T_M)^2}{2\Delta T_\sigma^2}\right)$$

Όπου n είναι η πυκνότητα πυρήνωσης κατ' όγκον, n_{max} είναι η μέγιστη πυκνότητα πυρήνωσης, ΔT_n είναι η διαφορά θερμοκρασίας ψύξης και ΔT_m , ΔT_σ είναι η μέση τιμή και η απόκλιση της πυρήνωσης για την κατανομή Gauss.

Όσον αφορά τη θέση πυρήνωσης, γενικά θεωρείται ότι η πυρήνωση των ενδομεταλλικών ενώσεων σχετίζεται με τα επιφανειακά οξειδία. Ωστόσο, η παρούσα ανάλυση προτείνει ότι οι ενδομεταλλικές πυρήνώνονται σε όλο το σύνολο του δείγματος. Προτείνεται ο μηχανισμός της πυρήνωσης να χρησιμοποιεί τέσσερις μηχανισμούς.

1. Πυρήνωση στην επιφάνεια οξειδίων. Κυρίως το Al_2O_3 θεωρείται ένας ενεργός χώρος πυρήνωσης
2. Πάνω η κοντά σε α -Al δενδρίτες
3. Αυτοπυρήνωση
4. Επιφάνειες οξείδωσης στους πόρους

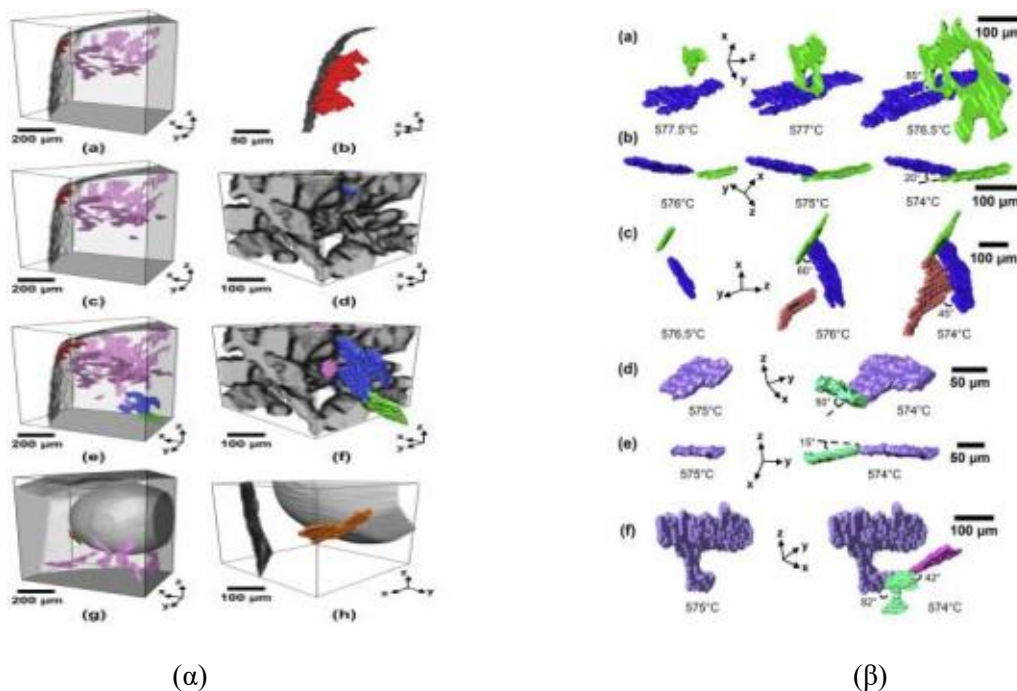
Σχετικά με την ανάπτυξη των ενδομεταλλικών ενώσεων, η ανάλυση προτείνει ότι η ανάπτυξη της β' ενδομεταλλικής πλάκας ήταν ολοκληρωτικά μεγαλύτερη πριν από το σχηματισμό της ευτηκτικής φάσης Al-Si. Οι ενδομεταλλικές αναπτύχθηκαν γύρω από εμπόδια, κυρίως σε πρωτογενή φάση και άλλες ενδομεταλλικές, και επομένως, οι αρχές των πρωτογενών φάσεων-ενδομεταλλικών και οι ενδομεταλλικές αντιδράσεις μελετήθηκαν με λεπτομέρεια. Επιπρόσθετα, η πρόσκρουση ορίστηκε να είναι ένας μηχανισμός ανάπτυξης ταξινόμησης διασύνδεσης ενδομεταλλικών συστοιχιών. Το μοντέλο περιγράφεται από μια αρχική ταχύτητα ανάπτυξης των ενδομεταλλικών ως συνάρτηση της ισχύος.

$$u = a + b(\Delta T_n)^m = 12.8 + 13.8 (\Delta T_n)^{0.14}$$

Καθώς και από μια μέση πλευρική μειούμενη ταχύτητα ανάπτυξης.

$$u = p \exp(q(t-t_n)) = 29.8 \exp(-0.4(t-t_n))$$

Όπου $t-t_n$ είναι ο απαραίτητος χρόνος μετά την πυρήνωση. Η Εικόνα 9(α) παρουσιάζει τις θέσεις ανάπτυξης των ενδομεταλλικών και την τοπολογία τους ενώ η Εικόνα 9(β) παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των ενδομεταλλικών, σχετικά με την πρόσκρουση και την διακλάδωση.



Εικόνα 9. Ιδιότητες πυρήνωσης και ανάπτυξης ενδομεταλλικών ενώσεων. (α) Παραδείγματα περιοχών πυρήνωσης ενδομεταλλικών ενώσεων, (β) Τύποι αντίδρασης ενδομεταλλικών ενώσεων, μηχανισμοί πρόσκρουσης και πιθανοί μηχανισμοί διακλάδωσης

Πηγή:[27]

2.4.1.3 Ακολουθία στερεοποίησης και χαρτογράφηση

Για την επίτευξη της πρακτικότητας της ανακύκλωσης αλουμινίου με αφαίρεση των πλούσιων σε ακαθαρσίες ενδομεταλλικών, οι συνθήκες αλληλουχίας στερεοποίησης πρέπει να υποδηλώνουν πυρήνωση και ανάπτυξη ενδομεταλλικών στα αρχικά στάδια της στερεοποίησης προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το κλάσμα του καθαρού αλουμινίου που στερεοποιείται ταυτόχρονα με τις ενδομεταλλικές. Επομένως, μια προσεκτική εξέταση της ακολουθίας στερεοποίησης είναι βασική προϋπόθεση για την μοντελοποίηση της βελτίωσης.

Οι Liu και Cao [23] πρότειναν μια εφικτή ακολουθία στερεοποίησης για ένα σύστημα Al-Cu-Fe (A206 κράμα). Η ακολουθία παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Πιθανές αντιδράσεις στερεοποίησης για το κράμα A206

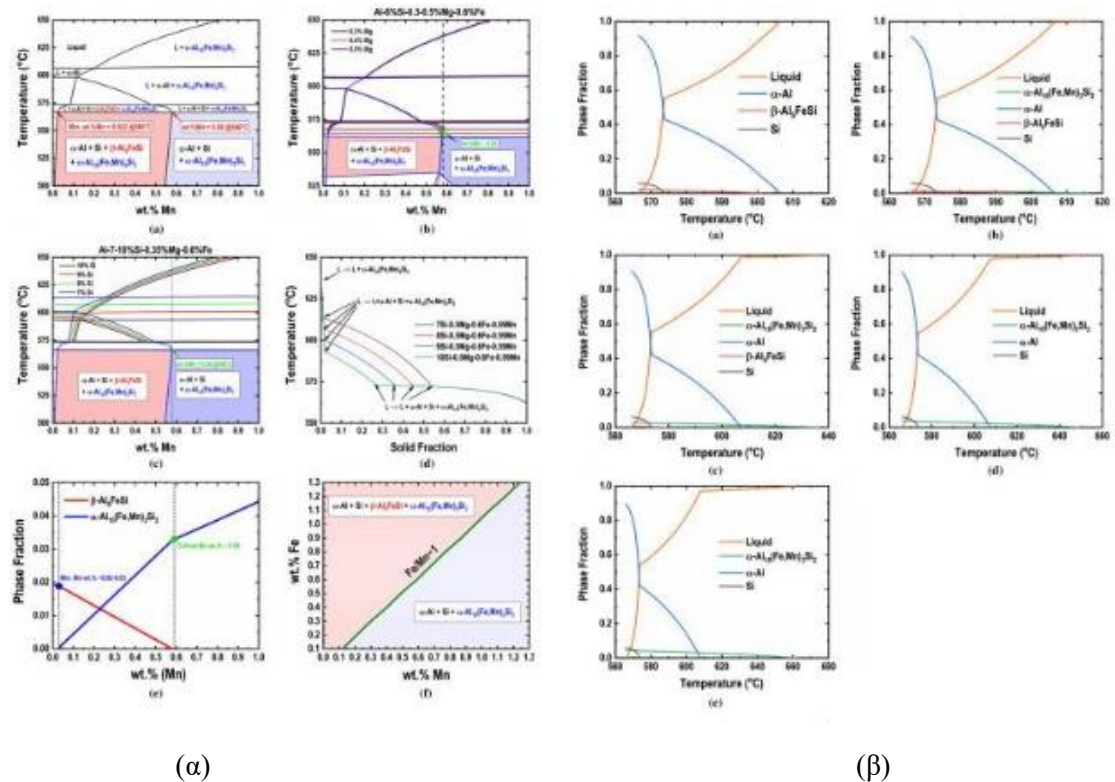
Πηγή:[23]

No.	Temp. range	Reactions	Suggested temp. (°C)	Solidification stage
1.	$T: T_L$	a) Aluminum dendrite network forms b) $Liquid \rightarrow Al + Al_6(FeMnCu)$	650 to 645	dendritic
2.	$T: T_L \text{ to } T_E$	$Liquid + Al_6(FeMnCu) \rightarrow Al + Al_{15}(FeMn)_3(SiCu)_2$	625 to 610	Post-dendritic
3.	$T: T_L \text{ to } T_E$	a) $Liquid + Al_6(FeMnCu) \rightarrow Al + Al_7Cu_2(FeMn)$ b) $Liquid + Al_{15}(FeMn)_3(SiCu)_2 \rightarrow Al + Al_7Cu_2(FeMn)$	595 to 585	Pre-eutectic
4.	$T: T_E$	$Liquid \rightarrow Al + Al_2Cu + Al_{20}Mn_3Cu_2 + Al_7Cu_2Fe$	540 to 530	Eutectic
5.	$T: < T_E$	$Liquid \rightarrow Al + Al_2Cu + Al_2CuMg + Mg_2Si$	510 to 500	Post-Eutectic

Όπου T_L, T_E είναι θερμοκρασίες liquidus και οι Al-Cu οι ευθηκτικές θερμοκρασίες αντίστοιχα. Τονίζεται ότι οι ενδομεταλλικές μπορούν να σχηματιστούν αμέσως από το υγρό, όμως αναμένεται και ταυτόχρονη ύπαρξη β-Al δενδριτών. Επομένως, ένα παράθυρο διεργασίας πρέπει να εφαρμόζει το επιτρεπόμενο ποσοστό κρυστάλλων καθαρού αλουμινίου που μπορεί να αφαιρεθεί κατά μήκος των ενδομεταλλικών. Επιπλέον, οι αντιδράσεις του παραπάνω πίνακα έχουν ισχυρή εξάρτηση από την ονομαστική σύσταση του στερεοποιημένου κράματος, και έτσι η ακολουθία στερεοποίησης σχετίζεται με τη σύσταση των απορριμάτων αλουμινίου. Αυτό έχει ως επακόλουθο, την ανάπτυξη και μοντελοποίηση μιας κατάλληλης και ολοκληρωμένης θερμοδυναμικής χαρτογράφησης της υγρής περιοχής των πιθανών κραμάτων απορριμάτων αλουμινίου.

Μια υπολογιστική προσέγγιση της χαρτογράφησης της υγρής περιοχής των απορριμάτων αλουμινίου περιλαμβάνει το CALPHAD, χρησιμοποιώντας την θερμοδυναμική για τον ορισμό και την περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της κάθε φάσης στο σύστημα. Το CALPHAD είναι ένα δυναμικό ισχυρό εργαλείο που επιτρέπει την εικονική έρευνα των φάσεων ισοροπίας. Μπορεί να καθοδηγήσει το σχεδιασμό κρίσιμων πειραμάτων και να επιταχύνει τη βελτιστοποίηση σύνθετων μικροδομών που αποτελούνται από πολλά συστατικά (κραματικά στοιχεία). Οι Cinkilic [26] επιχείρησαν μια θερμοδυναμική χαρτογράφηση του εύρους στερεοποίησης για ανακυκλώμενα κράματα αλουμινίου. Η

μελέτη έγινε για το ποσό της αναλογίας Mn:Fe, ως μια ορισμένη συνθήκη για την ανάπτυξη και εξέλιξη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Η υπολογιστική προσέγγιση του συστήματος Al-Si Mg-Fe-Mn έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό Pandat από την CompuTherm LLC, χρησιμοποιώντας θερμοδυναμική-κινητική βάση δεδομένων PanAl2018 για κράματα αλουμινίου. Η χαρτογράφηση αφορά μια ορθογώνια περιοχή με παραλλαγή όλων των κραματικών στοιχείων. Επιπρόσθετα, οι δρόμοι στερεοποίησης μπορούν να υπολογιστούν μέσω του κανόνα του μοχλού, για περιπτώσεις φυσικά στερεοποίησης υπό ισορροπία, η μέσω της περίπτωσης Scheil, προυποθέτοντας ολική διάχυση σε υγρές περιοχές και άπειρη διάχυση σε όλες τις στερεές περιοχές. Παραδείγματα αποτελεσμάτων ισοπληθών διαγραμμάτων, παρουσιάζονται στην Εικόνα 10. Στα παραδείγματα αυτά υπάρχει παραλλαγή της συμπεριφοράς από το Mg και το Si, καθώς επιλέχθηκαν διαγράμματα ιδιοτήτων για τα κλάσματα των φάσεων.

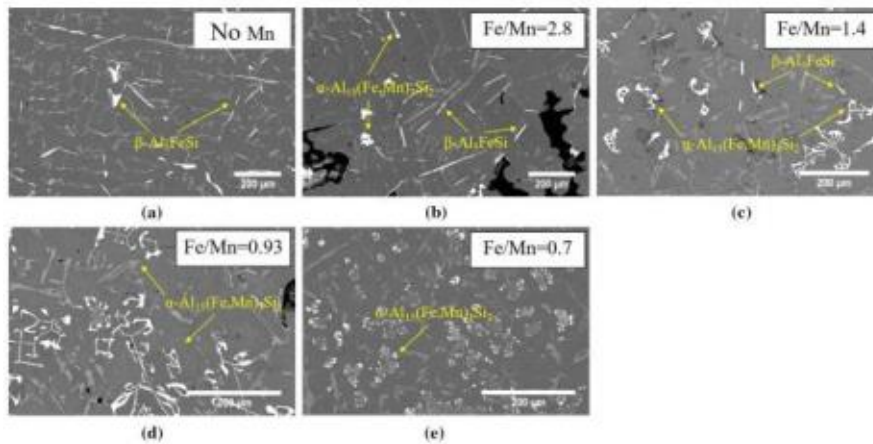


Εικόνα 10. CALPHAD βασιζόμενο σε αποτελέσματα θερμοδυναμικής χαρτογράφησης. (α) Διαγράμματα φάσεων (a-b) παραλλαγή στοιχειακής συγκέντρωσης με Mg,Si (c-d) και διεύρυνση αναλογίας Fe:Mn (e-f). (β) Διαγράμματα ιδιοτήτων σχετικά με τα κλάσματα φάσης όλων των φάσεων.

Πηγή:[26]

Μια σημαντική παρατήρηση αφορά τη παρουσία της φάσης α-AlFeSi πρώτου πυρηνωθεί η α-Al, δημιουργώντας έτσι ευνοϊκές συνθήκες για την βελτίωση του συστήματος μέσω κλασματικής στερεοποίησης των ενδομεταλλικών ενώσεων. Επιπλέον, οι Cinkilic [26] περιλαμβάνει την πειραματική εγκυρότητα των προτεινόμενων υπολογιστικών λύσεων. Ένα παράδειγμα της παρατηρούμενης μικροδομής ως συνάρτηση του λόγου Mn:Fe παρουσιάζεται στο σχήμα παρακάτω. Η ανάλυση έδειξε ότι λόγος Mn:Fe κοντά στο 1 καταστέλλει την ανάπτυξη της β- Al₃FeSi. Λόγος Fe προς Mn μεγαλύτερος του 1.6 απαιτείται

για την απόκτηση ενός συμπαγούς μίγματος μετασταθής φάσης α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ και σταθερής φάσης α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$.



Εικόνα 11. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της μικροδομής κράματος αλουμινίου ως συνάρτηση του λόγου Mn:Fe

Πηγή:[26]

Το ερευνητικό αντικείμενο [26] αποτελεί σημαντικό έργο για την ανακύκλωση σχετικών μοντέλων και μοιάζει πολύ με την παρούσα μελέτη. Περαιτέρω έρευνα και σύγκριση συνίσταται.

2.4.2 Καθαρισμός μη σιδηρούχων ακαθαρσιών

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι ερευνητικές προσπάθειες για στερεοποίηση / καθίζηση ενδομεταλλικών ενώσεων σε κράματα αλουμινίου βασίζονται κυρίως σε ενδομεταλλικές που φέρουν σίδηρο (Fe). Ωστόσο, αν και οι Fe-IMCs είναι η πιο σημαντική ακαθαρσία η βελτίωση άλλων στοιχειώδων ακαθαρσιών είναι απαραίτητη για μια ολοκληρωμένη και σωστή ανακύκλωση αλουμινίου. Κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση παρουσιάστηκε μια φτωχή συλλογή ερευνητικών αντικειμένων σχετικά με τη στερεοποίηση ενδομεταλλικών που φέρουν άλλο στοιχείο εκτός του Fe. Η έρευνα των Kearns [28] και Pisch [29] παρέχουν μια εικόνα σχετικά με τη βελτίωση των Ti, V και Mn, Si αντίστοιχα.

Ο Kearns [28] προτείνει την βελτίωση Ti και V μέσω της προσθήκης B. Η παρουσία του B δημιουργεί μια τάση για σχηματισμό βοριδίων του Ti και V. Με αυτό τον τρόπο οι ακαθαρσίες κατακρημνίζονται σαν βορίδια. Τα αναπτυσσόμενα βορίδια καθιζάνουν σαν λάσπη βοριδίου και μπορούν να αφαιρεθούν μέσω διάφορων μεθόδων υγρού/στερεού διαχωρισμού. Ωστόσο, η παρούσα μεθοδολογία εισάγει το B σαν μια ακαθαρσία, αν και τα βορίδια αλουμινίου είναι τέτοια, η συμπεριφορά και η δυνατότητα της αφαίρεσης του πρέπει να διερευνηθεί. Η μελέτη επίσης αναφέρει ότι η απομάκρυνση των Ti και V αυξάνει την ηλεκτρική αντίσταση των μορίων.

Ο Pisch [29] προσπάθησε μια πειραματική διερεύνηση της βελτίωσης του συστήματος από τις ακαθαρσίες των Fe, Mn και Si. Η μελέτη χρησιμοποιεί εισαγωγή στοιχείων για σχηματισμό νέων ενδομεταλλικών με σκοπό τη σταθεροποίηση στη υγρή περιοχή. Μερικά από τα κραματικά στοιχεία που εισάγονται είναι τα εξής : Mo, W, Ag, Mg, Cu, Ti, Cr, και Ni. Δυστυχώς, η μελέτη δεν προσφέρει σημαντικά αποτελέσματα, όπως για τις νέες ενδομεταλλικές και δηλώνει με σαφήνεια ότι το σύνολο των ενδομεταλλικών που

σχηματίστηκαν περιέχουν αυξημένες ποσότητες αλουμινίου, κάνοντας αυτές ακατάλληλες για εφαρμογές ανακύκλωσης.

2.5 Ηλεκτρική αντίσταση ενδομεταλλικών ενώσεων

Καθόλη την έκταση της παρούσας εργασίας τεχνικές διαχωρισμού υγρού/στερεού αναφέρονται χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Αρκετές από τις περιγραφόμενες διαδικασίες χρησιμοποιούν κάποια μορφή δύλισης προκειμένου να εξάγουν στερεές συστάσεις. Επιπλέον, η βαρύτητα ή η φυγοκεντρική δύναμη ήταν οι κύριες δυνάμεις που περιλαμβάνονταν.

Μια νέα μεθοδολογία προτείνει αφαίρεση των ενδομεταλλικών ενώσεων μέσω μαγνητικών πεδίων. Οι ενδομεταλλικές, σύμφωνα με την δομή τους και την στοιχειομετρία τους παρουσιάζουν μια ηλεκτρική αντίσταση εξαιτίας των μεταλλικών δεσμών, παρέχοντας την δυνατότητα για έλεγχο και σύνδεση της Δύναμης Lorentz. Λαμβάνοντας υπόψιν το μέγεθος των ενδομεταλλικών, την μορφολογία και τις μαγνητικές τους ιδιότητες καθώς και τις πληροφορίες για το ιξώδες του υγρού, η μεθοδολογία μπορεί να αναπτυχθεί για τον διαχωρισμό υγρού/στερεού των ενδομεταλλικών με στόχο την ανακύκλωση βασιζόμενοι στη κλασματική στερεοποίηση. Μέχρι στιγμής δεδομένου ότι η προτεινόμενη μαγνητική μέθοδος βελτίωσης είναι καινοτόμος, υπάρχει έλλειψη έρευνας στη βιβλιογραφία που διερευνά αναλυτικά τις μαγνητικές ιδιότητες των ενδομεταλλικών. Στην πραγματικότητα οι μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης συνήθως εκτελούνται πειραματικά, με στόχο να ορίσουν άλλες ιδιότητες όπως η θερμική αγωγιμότητα, η οποία παρουσιάζει μια πιο λεπτομερή αλλά περιορισμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Ωστόσο, η σχέση μεταξύ ηλεκτρικής αντίστασης και θερμικής αγωγιμότητας μπορεί να αναπτυχθεί για τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενδομεταλλικών. Πιο συγκεκριμένα, η σχέση Wiedemann-Franz (W-F) συνδέει τις δυο ιδιότητες και μπορεί να εφαρμοστεί σε στερεές λύσεις [30,3131]. Η τιμή Sommerfeld, πιο συχνά συναντάται ως αριθμός Lorentz και δίνεται ως εξής

$$L_0 = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$$

Όπου, k είναι η σταθερά του Boltzmann και e ο ηλεκτρονικός μετατροπέας. L_0 μετριέται σε ($J\Omega/sK^2$) και λαμβάνει τιμές μεταξύ $2.13 - 2.6 \times 10^{-8}$. Η σχέση Wiedemann-Franz (W-F) τότε σχηματίζεται σε

$$k_e = \frac{L_0 T}{\rho}$$

Όπου k_e είναι η συνολική θερμική αγωγιμότητα και ρ η ηλεκτρική αντίσταση. Επιπλέον, η ακρίβεια της σχέσης W-F ποικίλλει ανάλογα τη θερμοκρασία και την σύσταση, επομένως πρέπει να πραγματοποιείται σωστή επικύρωση των τιμών αντίστασης που προκύπτουν. Πρέπει να τονιστεί ότι η σχέση Wiedemann-Franz είναι εφαρμόσιμη στις ενδομεταλλικές ενώσεις, θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν θερμική αγωγιμότητα παρά τα φωτόνια.

Οι Anderson [30] και Terada [31] δήλωσαν ότι η ηλεκτρική αντίσταση των στερεών διαλυμάτων αυξάνεται με τον βαθμό του πλέγματος. Επομένως, η απόκλιση από την στοιχειομετρική σύσταση μειώνει την ηλεκτρική αντίσταση των ενδομεταλλικών. Το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με την προσθήκη επιπλέον στοιχείων στην κρυσταλλική δομή μια ενδομεταλλικής ένωσης.

3. Μεθοδολογία

Οι διαδικασίες ανακύκλωσης αλουμινίου σχετικά με την κλασματική στερεοποίηση, και οι τεχνικές διαχωρισμού στερεού/υγρού που βασίζονται στην αφαίρεση των ενδομεταλλικών, σχετίζονται με την σωστή θερμοδυναμική έρευνα των ενδομεταλλικών ενώσεων. Επιπλέον, έρευνα για την ικανότητα και αποτελεσματικότητα μέσω της καθίζησης ενδομεταλλικών είναι σημαντική για την μοντελοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης.

Ο στόχος της παρούσας έρευνας ήταν να παρέχει μια ολοκληρωμένη θερμοδυναμική χαρτογράφηση, στα πλαίσια μιας μεθοδολογίας ICME, της υγρής περιοχής του αλουμινίου από την σκοπιά των ενδομεταλλικών ενώσεων. Η έρευνα εφαρμόστηκε σε ένα σύστημα Al-Mg-Si-Mn-Fe-Cu-Zn, μια παραδειγματική σύσταση για ένα κράμα αλουμινίου της σειράς 6xxx, όπου όλα τα κραματικά στοιχεία θεωρούνται ως ακαθαρσίες. Η θερμοδυναμική χαρτογράφηση πραγματοποιήθηκε μέσω διερεύνησης της διαδικασίας κλασματικής στερεοποίησης ως μεθοδολογία ανακύκλωσης χρησιμοποιώντας υπολογιστική θερμοδυναμική μέσω της προσέγγισης CALPHAD [32].

Αρχικά, στην ενότητα 3.1, η ανάλυση θεωρεί την περίπτωση στερεοποίησης κάτω από συνθήκες ισορροπίας, που είναι κατάλληλη για βιομηχανικές εφαρμογές ανακύκλωσης. Αμφότερες ή μεμονομένες και οι συστηματικές προσπάθειες χαρτογράφησης αναπτύχθηκαν για αναζήτηση καταλληλότερων παραθύρων διεργασίας. Η ποσοτικοποίηση της βελτίωσης και η αποτελεσματικότητά της, ορίστηκαν για κραματικά συστήματα, παρουσιάζοντας κατάλληλες ιδιότητες μικροδομής. Εισάγοντας το αποτέλεσμα του ρυθμού ψύξης στην ενότητα 3.2, η οριακή περίπτωση της προσέγγισης Scheil-Gulliver [37] επίσης εφαρμόστηκε για μοντελοποίηση στερεοποίησης, παρά την πιθανή μη πρακτικότητα στη διαδικασία της ανακύκλωσης.

3.1 Κλασματική στερεοποίηση σε συνθήκες ισορροπίας

Οι απαιτούμενοι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την μεθοδολογία του CALPHAD [32], εφαρμόστηκαν στο λογισμικό του ThermoCalc [34], για την περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs όλων των φάσεων σε ένα σύστημα. Η απαιτούμενη θερμοδυναμική πληροφορία που παρήχθη από τη βάση δεδομένων TCAL7, εξειδικεύεται σε κράματα αλουμινίου. Η έρευνα εστίασε σε ένα σύστημα Al-Mg-Si-Mn-Fe-Cu-Zn με την ονομαστική σύνθεση του AA6063 για την αρχική θερμοδυναμική ισορροπία. Η ονομαστική σύνθεση του AA6063 παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Ονομαστική σύσταση για το κράμα AA6063 (% κ.β)

AA6063	Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Al
Σύσταση (κ.β %)	0.7	0.4	0.05	0.2	0.05	0.05	ισορροπία

Η χαρτογράφηση αρχικά πραγματοποιήθηκε μέσω ατομικών μεμονομένων υπολογισμών των τμημάτων ισοπληθών διαγραμμάτων φάσεων. Αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω τμημάτων ισοπληθών σαν συνάρτηση ενός συγκεκριμένου κραματικού στοιχείου, θεωρώντας σταθερά τα υπόλοιπα στοιχεία, ενώ η συγκέντρωση του αλουμινίου παρέμεινε σε ισορροπία. Το παράθυρο χαρτογράφησης αφορά συστασιακό εύρος από 0-5% (κ.β) για το κάθε κραματικό στοιχείο. Η ανάλυση στοχεύει στον προσδιορισμό μιας κατάλληλης διαδρομής στερεοποίησης (ή συστημάτων σύνθεσης σε περίπτωση στερεοποίησης ισορροπίας) για εφαρμογές βελτίωσης. Τα σύνθετα συστήματα που παρουσιάζουν πιθανότητα βελτίωσης περιγράφονται μέσω κατακρήμνισης των ενδομεταλλικών ικανών να μειώσουν τα επίπεδα ακαθαρσιών των απορριμάτων μέσω ενσωμάτωσης ανεπιθύμητων στοιχείων στην

κρυσταλλική τους δομή. Ταυτόχρονα, το ποσό στερεοποίησης του καθαρού αλουμινίου, που ενεργεί ως απόβλητο ασφαλείας, πρέπει να παραμείνει σε χαμηλά επίπεδα. Επομένως η ύπαρξη πλούσιων σε ακαθαρσίες ενδομεταλλικών και η απουσία ή το χαμηλό κλάσμα της φάσης α -Al αποτελεί το κριτήριο για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών περιοχών.

Ετσι οι σημαντικές περιοχές χαρτογράφησης κατηγοριοποιούνται σε τρεις ζώνες. Η ζώνη 1 περιγράφει περιοχές που περιέχουν ταυτόχρονα υγρή φάση και μόνο ενδομεταλλική ένωση. Η ζώνη 2 ορίζει περιοχές που περιέχουν ενδομεταλλικές ενώσεις χωρίς παρουσία υγρού και βρίσκονται ακριβώς κάτω από την ζώνη 1. Τέλος η ζώνη 3 περιλαμβάνει περιοχές που υπάρχουν μόνο ενδομεταλλικές ενώσεις και βρίσκεται σε επαφή με την ζώνη 2 αλλά από κάτω της. Στο περίγραμμα της παρούσας μελέτης μόνο οι περιοχές της ζώνης 1 θεωρούνται χρήσιμες για την εφαρμογή της ανακύκλωσης, εξαιτίας της χρήσης συνθηκών στερεοποίησης σε ισορροπία. Οι ζώνες 2 & 3 μπορεί να αξιοποιηθούν θεωρώντας κλασματική στερεοποίηση σε συνθήκες μη ισορροπίας και να οριστούν για μελλοντική χρήση. Ο ορισμός των ζωνών αναλυτικά παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9. Ορισμός θερμοδυναμικών περιοχών

Μικροδομή	
Ζώνη 1	L + α (μητρική φάση) + I.M.Cs
Ζώνη 2	α (μητρική φάση) + IMCs στα σύνορα με την ζώνη 1
Ζώνη 3	α (μητρική φάση) + IMCs στα σύνορα με την ζώνη 2

Οι ενδομεταλλικές ενώσεις παρατηρήθηκαν σε διαφορετικές ζώνες, όπου καταγράφηκαν και χαρακτηρίστηκαν ως προς την στοιχειομετρία τους. Οι ιδιότητες δομής του πλέγματος και υποπλέγματος διερευνήθηκαν με βάση την ικανότητα δέσμευσης των ακαθαρσιών. Αφού ταυτοποιήθηκαν τα κατάλληλα συστήματα σύνθεσης, υπολογίστηκαν τα διαγράμματα ιδιοτήτων τα οποία περιέχουν πληροφορίες για τα κλάσματα των φάσεων και τις συστάσεις τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σε αυτό το σημείο, ήταν εφικτό να οριστεί η πτώση του επιπέδου των ακαθαρσιών και ο βαθμός δύλισης, καθώς και ο συντελεστής απόδοσης της βελτίωσης από την αφαίρεση των ενδομεταλλικών ενώσεων. Τονίζεται ότι από τον μεμονωμένο έλεγχο των ισοπληθών, μόνο δυο κραματικά συστήματα μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα για την εφαρμογή της βελτίωσης, δίνοντας έτσι στην ανάλυση έναν πιο υποδειγματικό χαρακτήρα. Η σωστή αξιολόγηση των περιοχών πρέπει να χρησιμοποιεί μια πιο συστηματική μεθοδολογία για την χαρτογράφηση των ενδομεταλλικών.

Επιπλέον, μια πιθανή λύση για την βελτίωση του συστήματος εφάρμοσε την προσθήκη διαφορετικών στοιχείων με στόχο τη πιθανή σταθεροποίηση των ενδομεταλλικών σε ευνοϊκές περιοχές. Η ανάλυση παρείχε πληροφορίες σχετικά με το κραματικό σύστημα αναφοράς αλλά και το πλήρες κραματικό σύστημα το οποίο η βάση δεδομένων ήταν ικανή να περιγράψει, με στόχο τον προσδιορισμό πιθανών στοιχείων προσθήκης τα οποία ενδεχομένως να βοηθήσουν στην συνολική βελτίωση του συστήματος. Για την έρευνα σχετικά με τα στοιχεία προσθήκης εφαρμόστηκαν υπολογισμοί τομής ισοπληθών. Για την ονομαστική σύνθεση του AA6063 έγινε προσθήκη κάθε φορά ενός μόνο στοιχείου για τον υπολογισμό ισοπληθών, με στόχο την αξιολόγηση της βελτίωσης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος. Οι ισοπληθείς τομές υπολογίστηκαν για κάθε διαθέσιμο στοιχείο της βάσης δεδομένων TCAL7 σαν συνάρτηση της σύστασης του κραματικού στοιχείου για ένα εύρος χαρτογράφησης από 0-2% (κ.β).

3.1.1 Συστηματική προσέγγιση χαρτογράφησης

Μέχρι στιγμής στην ενότητα 3.1 η μεθοδολογία που παρουσιάστηκε περιελάμβανε μεμονομένους υπολογισμούς CALPHAD [32]. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση χαρακτηρίστηκε ως μη πρακτική αφού δεν μπορούσε να παρέχει μια ολοκληρωμένη χαρτογράφηση των ενδομεταλλικών ενώσεων στην υγρή περιοχή. Προκειμένου να επιτευχθεί μια συστηματική αναλυτική διερεύνηση της θερμοδυναμικής σταθερότητας των ενδομεταλλικών, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια πιο συστηματική προσέγγιση. Για το σκοπό αυτό, ένα μοντέλο χαρτογράφησης βασισμένο στη φιλοσοφία που παρουσίασαν οι κύριοι Αριστεϊδάκης και Χαϊδεμενόπουλος [39], χρησιμοποιήθηκε για να ερευνηθεί η παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων σε συγκεκριμένες θερμοδυναμικές περιοχές. Το μοντέλο υλοποιήθηκε μέσω του προγράμματος Matlab σε συνδυασμό με το λογισμικό Thermocalc [34] μέσω του TC-Toolbox για Matlab. Ουσιαστικά υπαγόρευσε την απόδοση αρκετών θερμοδυναμικών ισορροπιών μέσω του Thermocalc [34] και δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων που περιλαμβάνει θερμοδυναμικές πληροφορίες σχετικά με ιδιότητες μικροδομής για το σύστημα που ερευνάται. Επομένως, είναι πιθανό να εντοπιστούν κατάλληλες περιοχές για την εφαρμογή της βελτίωσης.

Η γενική στρατηγική περιλαμβάνει τον προσδιορισμό ενός παραθύρου διαδικασίας για στερεοποίηση σε συνθήκες ισορροπίας και ορίζεται από επιθυμητά κριτήρια σχεδιασμού με στόχο την βελτίωση μέσω της αφαίρεσης των ενδομεταλλικών ενώσεων. Έτσι η μεθοδολογία περισσότερο αφορά την ανάπτυξη και επίλυση ενός προβλήματος ικανοποίησης μέσω του οποίου ταυτοποιούνται περιοχές κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Τα κριτήρια που εφαρμόστηκαν για το πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10. Κριτήρια προβλήματος ικανοποίησης περιορισμών

Περιορισμοί	
α)	Κανένα κλάσμα φάσης ενδομεταλλικής > 0
β)	$f[(\alpha - Al)] \geq 0.01$
γ)	$F(\text{Liquid}) + f[(\alpha - Al)] < 0.95$

Εάν κάποιος από τους περιορισμούς που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 ικανοποιηθεί, ο αλγόριθμος δημιουργεί μια θέση στον χάρτη. Τα καθορισμένα κριτήρια στοχεύουν στον εντοπισμό μιας περιοχής όπου θα υπάρχουν ενδομεταλλικές ενώσεις καθώς η υγρή φάση θα είναι κυρίαρχη και το κλάσμα της φάσης α -Al θα παρουσιάζει μια ασήμαντη τιμή. Οι δεδομένες συνθήκες καθιστούν ικανή την ενδομεταλλική που σχετίζεται με την διαδικασία της βελτίωσης χωρίς να παραβιάζεται κανένα πρότυπο ποιότητας και αποτελεσματικότητας. Επιπρόσθετα, τονίζεται ότι η διατύπωση του προβλήματος ικανοποίησης περιορισμού είναι πρόδρομος μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης βελτιστοποίησης με στόχο τον καθορισμό βέλτιστων διαδρομών διαδικασίας και σχεδιασμού αποτελεσματικών διαδικασιών ανακύκλωσης.

3.2 Κλασματική στερεοποίηση σε συνθήκες μη ισορροπίας. Περίπτωση Scheil-Gulliver

Ένα δεύτερο μοντέλο για την περιγραφή της στερεοποίησης χρησιμοποιήθηκε ακολουθώντας την περίπτωση του Scheil-Gulliver [35]. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψιν τόσο θερμοδυναμικά δεδομένα όσο και κινητικές σταθερές για την ανάλυση στερεοποίησης. Η συνθήκη του Scheil-Gulliver [36,37] υποθέτει πλήρη διάχυση στην υγρή φάση

(ομογενοποίηση του υγρού), άπειρη διάχυση σε όλες τις στερεές περιοχές και τοπική ισορροπία στην διεπιφάνεια στερεού/υγρού. Για την σχέση Scheil-Gulliver δίνεται

$$C_s = k C_o (1 - fs)^{k-1}$$

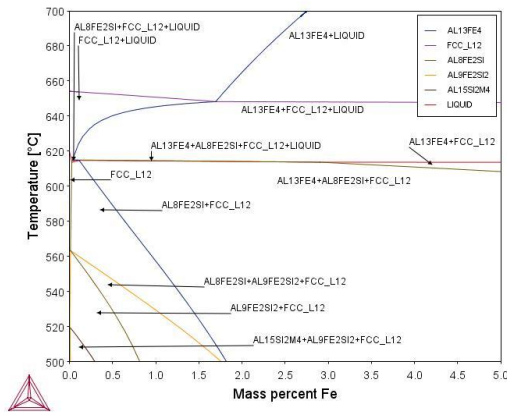
Όπου C_s είναι η διεπιφανειακή συγκέντρωση του στερεού, C_o είναι η ονομαστική σύσταση του συστήματος, fs είναι το κλάσμα όγκου του στερεού και k είναι ο λόγος διαμερισμού. Η περίπτωση Scheil-Gulliver [35] θεωρείται οριακή περίπτωση, περιγράφοντας τη στερεοποίηση υπό την επιβολή σχεδόν άπειρων ρυθμών ψύξης. Η στερεοποίηση του κραματικού συστήματος AA6063 προσομοιώθηκε χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Scheil-Gulliver με σκοπό την έρευνα σχηματισμού ενδομεταλλικών κατά την διάρκεια της ακολουθίας στερεοποίησης. Αν και μη πρακτική για βιομηχανική εφαρμογή, η διερεύνηση αυτής της προσέγγισης αποτελεί ένα σημαντικό σενάριο οριακής περίπτωσης όταν δεν υπάρχει ισορροπία σε εργασία κινητικής μοντελοποίησης.

4. Αποτελέσματα και Σχολιασμός αποτελεσμάτων

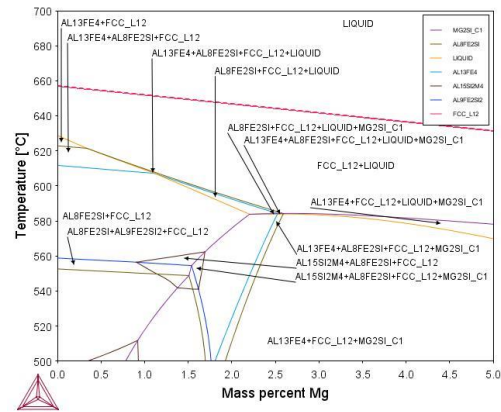
Στις ακόλουθες ενότητες, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής χαρτογράφησης, αναλύοντας τις ενδομεταλλικές ενώσεις καθώς και την συμπεριφορά τους κατά την στερεοποίηση. Τα ισοπληθή τμήματα του AA6063, περιγράφουν τις συνθήκες και τους υπολογισμούς στερεοποίησης σε ισορροπία, που εφαρμόστηκαν σε δυο παραδειγματικά συστήματα τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα 4.1. Αυτή η ενότητα εστιάζει στις ιδιότητες πλέγματος των ενδομεταλλικών και στην πιθανή απομάκρυνση των ακαθαρσιών. Παραδείγματα υπολογισμών βελτίωσης δίνονται στην ενότητα 4.1.2. Η ενότητα 4.1.3 αφορά την διερεύνηση των πρόσθετων κραματικών στοιχείων και την θερμοδυναμική τους επίδραση στη σταθερότητα των ενδομεταλλικών. Συστηματικοί υπολογισμοί διερεύνησης ενδομεταλλικών ενώσεων μοντελοποιήθηκαν σαν πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού. Αυτοί οι υπολογισμοί παρουσιάζονται στην ενότητα 4.1.4. Τέλος η ενότητα 4.2 περιέχει αποτελέσματα στερεοποίησης του μοντέλου Scheil-Gulliver, που δρά σαν μια περίπτωση μοντελοποίησης στην οποία δεν υφίσταται ισορροπία.

4.1 Χαρτογράφηση κλασματικής στερεοποίησης υπο ισορροπία

Η πρώτη προσπάθεια θερμοδυναμικής χαρτογράφησης της περιοχής που περιέχει υγρό περιλαμβάνει μεμονομένους υπολογισμούς ισοπληθών τμημάτων για το κράμα AA6063. Στις Εικόνες Εικόνα 12 -Εικόνα 17 παρουσιάζονται διαδοχικά τα διαγράμματα φάσεων για τα στοιχεία Fe, Mg, Cu, Mn, Si, Zn. Κάτω από κάθε διάγραμμα, έχει σχεδιαστεί ένας πίνακας, με στόχο την κατηγοριοποίηση και ταξινόμηση των ενδομεταλλικών που παρουσιάζονται στις 3 ζώνες. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ευκολία ποιές ενδομεταλλικές είναι χρήσιμο να απομακρυνθούν για την συνολική βελτίωση του συστήματος ανάλογα και σε ποια ζώνη ανήκουν. Αξίζει να αναφερθεί ότι στις περιοχές που μας ενδιαφέρουν πρέπει να υπάρχει απουσία ή αλλιώς πολύ χαμηλή περιεκτικότητα στη μητρική φάση α -Al όπου στα διαγράμματα παρουσιάζεται ως FCC_A1. Αυτό επιδιώκεται επειδή κατά την διάρκεια ανακύκλωσης του αλουμινίου η καθαρή απώλεια του πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή γιατί αλλιώς κατά την διάρκεια διύλισης θα αφαιρεθεί ποσότητα καθαρού αλουμινίου.



Εικόνα 12. Ισοπληθής Τομή σιδήρου Fe

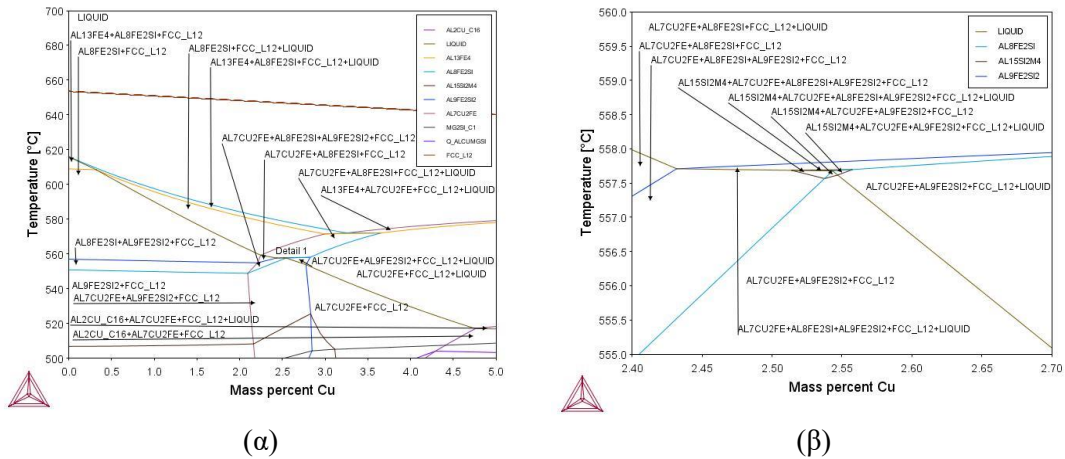


Εικόνα 13. Ισοπληθής τομή μαγνησίου Mg

Πίνακας 11. Ενδομεταλλικές ενώσεις που παρατηρούνται στις ισοπληθείς τομές των Fe, Mg

Πίνακας 11 (α). Ενδομεταλλικές στον Fe			Πίνακας 11(b). Ενδομεταλλικές στο Mg		
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Al ₁₃ Fe ₄	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₈ Fe ₂ Si	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₈ Fe ₂ Si
Al ₈ Fe ₂ Si	Al ₈ Fe ₂ Si	Al ₁₅ Fe ₂ Si	Al ₈ Fe ₂ Si	Al ₈ Fe ₂ Si	Mg ₂ Si_C1
		Al ₉ Fe ₂ Si ₂	Mg ₂ Si_C1	Mg ₂ Si_C1	Al ₁₅ Si ₂ M ₄
					Al ₉ Fe ₂ Si ₂

Για το διάγραμμα φάσης του σιδήρου (Fe) Εικόνα 12 παρουσιάζονται δυο ενδομεταλλικές ενώσεις στη ζώνη 1. Αυτή όμως που έχει ενδιαφέρον είναι η Al₁₃Fe₄ επειδή συνυπάρχει μόνο με υγρή φάση. Αυτή η ενδομεταλλική παρατηρείται για σύσταση σε Fe μεγαλύτερη του 1.75% (κ.β). Άρα η περιοχή αυτή είναι θερμοδυναμικά κατάλληλη για βελτίωση χρησιμοποιώντας την συγκεκριμένη ενδομεταλλική ένωση. Για την ικανότητα βελτίωσης των στοιχειωδών ακαθαρσιών, μια πιο λεπτομερής διερεύνηση σχετικά με τις ιδιότητες πλέγματος των ενδομεταλλικών παρουσιάζεται στην ενότητα 4.1.1. Από την άλλη πλευρά, στο διάγραμμα φάσης του Mg Εικόνα 13, δεν παρουσιάζεται καμία περιοχή ικανή για βελτίωση, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού της μητρικής φάσης α-Al FCC_A1 η οποία συνυπάρχει σε περιοχές υγρής φάσης μαζί με ενδομεταλλική ένωση.

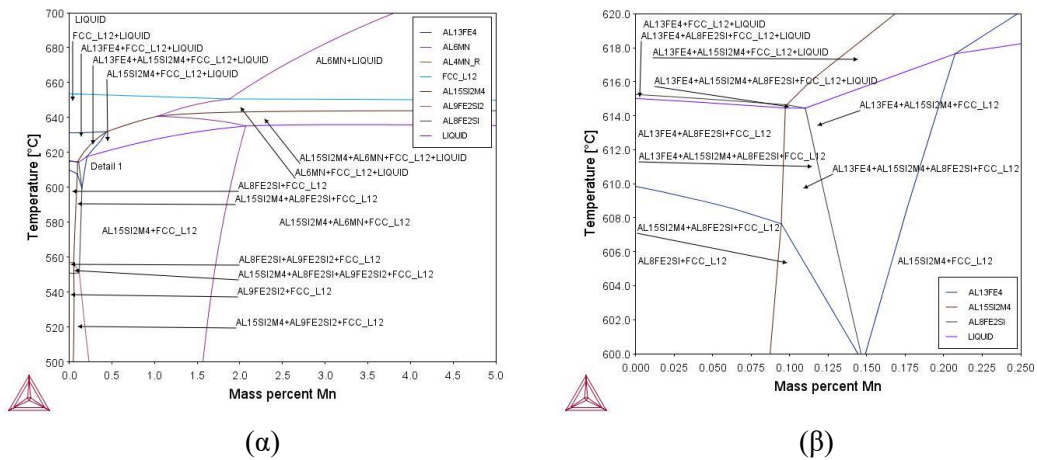


Εικόνα 14. Ισοπληθής τομή Cu (α) Περιοχή χαρτογράφησης (β) Λεπτομερής αναφορά

Πίνακας 12. Ενδομεταλλικές ενώσεις για την ισοπληθή τομή του Cu

Zone 1	Zone 2	Zone 3
$Al_{13}Fe_4$	$Al_{13}Fe_4$	Al_8Fe_2Si
Al_8Fe_2Si	Al_8Fe_2Si	Al_9Fe_2Si
$Al_9Fe_2Si_2$	Al_9Fe_2Si	Al_7Cu_2Fe
Al_7Cu_2Fe	Al_7Cu_2Fe	
Al_2Cu_{C16}	Al_2Cu_{C16}	

Στο διάγραμμα φάσης του Cu που δίνεται στην Εικόνα 14 (α), παρατηρείται ότι πριν την πυρήνωση της ενδομεταλλικής ένωσης έχει προλάβει να σχηματιστεί η φάση α-Al FCC_{Al} και μάλιστα σε μεγάλη περιεκτικότητα. Επομένως η προσθήκη του Cu στο σύστημα δεν προσέφερε καμία κατάλληλη περιοχή ικανή για εφαρμογή της ανακύκλωσης.

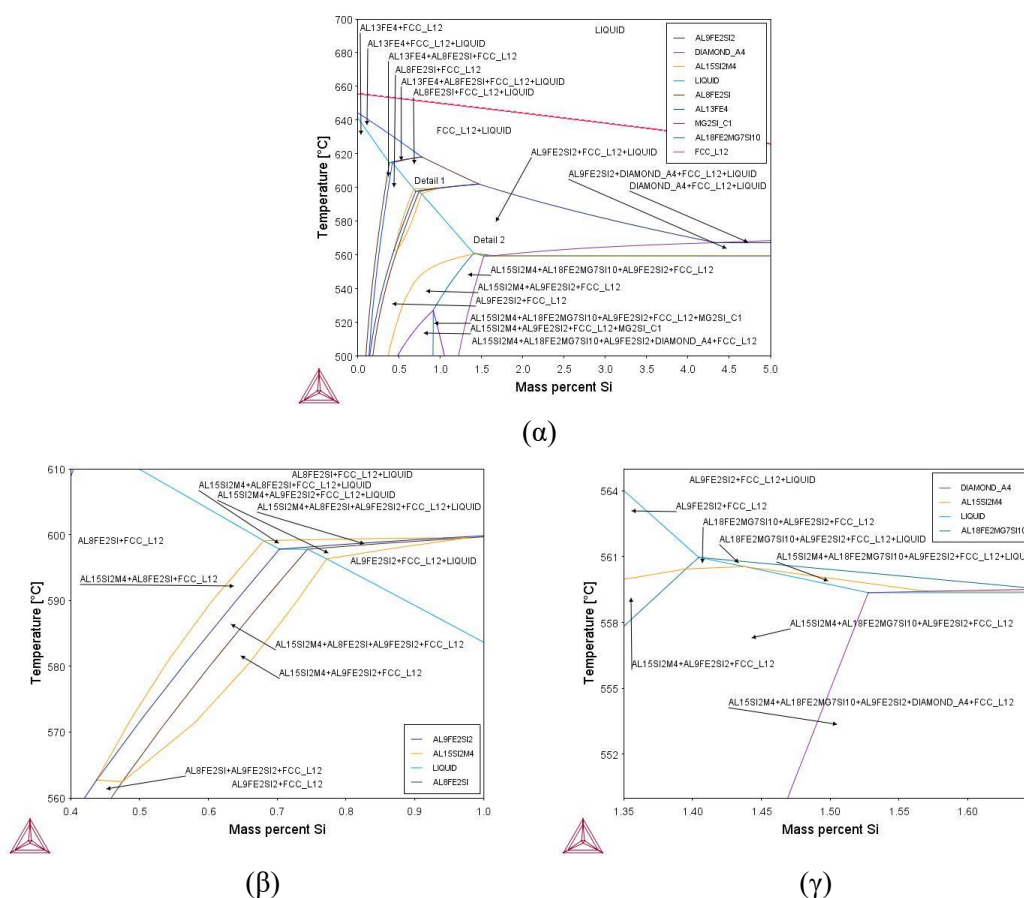


Εικόνα 15. Ισοπληθής τομή Mn (α) Περιοχή χαρτογράφησης (β) Λεπτομερής αναφορά

Πίνακας 13. Ενδομεταλλικές ενώσεις στην ισοπληθή τομή του Mn

Zone 1	Zone 2	Zone 3
$Al_{13}Fe_4$	$Al_{13}Fe_4$	
$Al_{15}Si_2M_4$	$Al_{15}Si_2M_4$	Al_8Fe_2Si
Al_6Mn	Al_6Mn	$Al_9Fe_2Si_2$
Al_8Fe_2Si	Al_8Fe_2Si	$Al_{15}Si_2M_4$

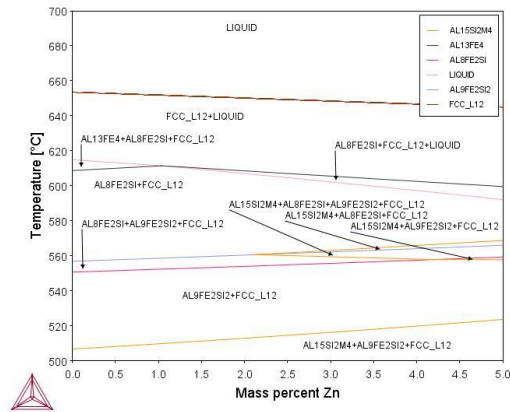
Στην Εικόνα 15 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσης του Mn. Στην ζώνη 1 παρατηρούμε την ύπαρξη τεσσάρων ενδομεταλλικών ενώσεων από τις οποίες μόνο η $AlMn$ έχει νόημα γιατί μόνο αυτή συνυπάρχει με υγρή φάση και αυτό γίνεται για σύσταση Mn μεγαλύτερη του 1.6 % (κ.β). Επομένως η συγκεκριμένη ενδομεταλλική ένωση αποτελεί ένα καλό υποψήφιο για εφαρμογές βελτίωσης.



Εικόνα 16. Ισοπληθής τομή Si (α) Περιοχή χαρτογράφησης (β) Λεπτομερής αναφορά 1 (γ) Λεπτομερής αναφορά 2

Πίνακας 14. Ενδομεταλλικές ενώσεις στην ισοπληθή τομή του Si

Zone 1	Zone 2	Zone 3
$Al_{13}Fe_4$	$Al_{13}Fe_4$	$Al_9Fe_2Si_2$
Al_8Fe_2Si	Al_8Fe_2Si	$Al_{15}Si_2M_4$
$Al_9Fe_2Si_2$	$Al_9Fe_2Si_2$	MG_2Si_C1
	$Al_{15}Si_2M_4$	$Al_{18}Fe_2MG_7Si_{10}$
	$Al_{18}Fe_2MG_7Si_{10}$	



Εικόνα 17. Ισοπληθής τομή του Zn

Πίνακας 15. Ενδομεταλλικές ενώσεις για την ισοπληθή τομή του Zn

Zone 1	Zone 2	Zone 3
Al_8Fe_2Si	$Al_{13}Fe_4$	Al_8Fe_2Si
	Al_8Fe_2Si	$Al_9Fe_2Si_2$
		$Al_{15}Si_2M_4$

Τέλος στα διαγράμματα φάσης των Si και Zn Εικόνα 16 & Εικόνα 17 δεν παρουσιάζεται καμία κατάλληλη περιοχή ικανή για βελτίωση εξαιτίας του αυξημένου ποσοστού της μητρικής φάσης FCC_A1. Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι η μελέτη για μια πιο προσεκτική και συστηματική προσέγγιση σχετικά με κάποια συγκεκριμένα κριτήρια για τις ιδιότητες μικροδομής που πρέπει να εφαρμοστούν, ώστε να προσδιοριστούν όλες οι κατάλληλες θερμοδυναμικές περιοχές για ανακύκλωση που βασίζεται στην αφαίρεση αυτών.

Συμπερασματικά, μεμονωμένοι υπολογισμοί ισοπληθών διαγραμμάτων πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα AA6063 για κάθε κραματικό στοιχείο της ονομαστικής σύνθεσης του κράματος. Από αυτή την ανάλυση παρατηρήθηκαν μόνο δύο περιοχές με ενδιαφέρον, η L+ $Al_{13}Fe_4$ και η L+ Al_6Mn στα διαγράμματα φάσης Fe και Mn αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις έγινε σχηματισμός ενδομεταλλικής ένωσης, παρά τα αυξημένα επίπεδα των ακαθαρσιών που κυμαίνονταν περίπου στο 2 % για τα αντίστοιχα στοιχεία Fe και Mn.

4.1.1 Ιδιότητες υποπλεγμάτων ενδομεταλλικών ενώσεων

Η ανάλυση της θερμοδυναμικής σταθερότητας και της ικανότητας βελτίωσης των ενδομεταλλικών ενώσεων είχε ως αποτέλεσμα την ανάγκη διερεύνησης των ιδιοτήτων υποπλέγματος για τις ενδομεταλλικές όπως αυτές περιγράφονται στη θερμοδυναμική βάση TCAL7. Αυτό γίνεται με σκοπό τον εντοπισμό των διαθέσιμων στοιχείων που θα μπορούσαν να αφαιρεθούν μέσω της κάθε ενδομεταλλικής ένωσης ξεχωριστά. Ο Πίνακας 16 παρουσιάζει όλες τις ενδομεταλλικές ενώσεις που παρατηρήθηκαν για το κραματικό σύστημα AA6063, μαζί με τις δομές του πλέγματος και υποπλέγματος σχετικά με την σύνδεση των στοιχείων.

Πίνακας 16. Ιδιότητες υποπλεγμάτων ενδομεταλλικών ενώσεων στη θερμοδυναμική βάση TCAL7

IMC	Σύσταση πλέγματος για το σύστημα αναφοράς	Σύσταση πλέγματος για το γενικό διαθέσιμο σύστημα	Συνθήκες IMC
Al ₁₃ Fe ₄	(Al, Cu) _{0,63} (Fe, Mn, Zn) _{0,23} (V, Al, Si, Zn) _{0,14}	(Al, Cu) _{0,63} (Fe, Mn, Ni, Zn) _{0,23} (V, Al, Si, Zn) _{0,14}	Non-Stoichiometric
Al ₁₅ Si ₂ M ₄	(Al) ₁₆ (Fe, Mn) ₄ (Si) ₁ (Al, Si) ₂	(Al) ₁₆ (Fe, Mn) ₄ (Si) ₁ (Al, Si) ₂	Non-Stoichiometric
Al ₁₈ Fe ₂ Mg ₇ Si ₁₀	(Al) ₁₈ (Fe) ₂ (Mg) ₇ (Si) ₁₀	(Al) ₁₈ (Fe) ₂ (Mg) ₇ (Si) ₁₀	Stoichiometric
Al ₂ Cu_C ₁₆	(Al, Fe, Mn) ₂ (Al, Fe, Cu, Si, Mn) ₁	(Al, Fe, Ge, Sn, Zr, Mn, Ni, Hf) ₂ (Al, Cu, Fe, Ni, B, Mn, Si) ₁	Non-Stoichiometric
Al ₆ Mn	(Al, Cu, Zn) ₆ (Fe, Cu, Mn) ₁	(Al, Cu, Zn) ₆ (Mn, Fe, Cu) ₁	Non-Stoichiometric
Al ₇ Cu ₂ Fe	(Fe) ₁ (Cu) ₂ (Al) ₇	(Fe, Ni) ₁ (Cu) ₂ (Al) ₇	Stoichiometric
Al ₈ Fe ₂ Si	(Al) _{0,66} (Fe) _{0,19} (Si) _{0,05} (Al, Si) _{0,1}	(Al) _{0,66} (Fe) _{0,19} (Si) _{0,05} (Al, Si) _{0,1}	Non-Stoichiometric
Al ₉ Fe ₂ Si ₂	(Al) _{0,6} (Fe) _{0,15} (Si) _{0,1} (Al, Si) _{0,15}	(Al) _{0,6} (Fe) _{0,15} (Si) _{0,1} (Al, Si) _{0,15}	Non-Stoichiometric
Diamond_A4	(Al, Si, Zn) ₁	(Al, Si, Zn, B, C, Ga, Ge, Sr, Sn, Ti) ₁	Non-Stoichiometric
Mg ₂ Si_C1	(Mg) ₂ (Si) ₁	(Mg) ₂ (Ge, Si, Sn) ₁	Stoichiometric

Επεξεργάζοντας τις δομές πλέγματος που παρέχονται στον παραπάνω πίνακα είναι εφικτό να προσδιοριστούν οι διαλυμένες ακαθαρσίες που θα μπορούσαν να απομακρυνθούν μέσω των παρατηρούμενων ενδομεταλλικών ενώσεων. Επίσης μέσω των πληροφοριών του πλέγματος γίνεται αντιληπτή η ποσότητα ή το κλάσμα φάσης του κάθε στοιχείου που μπορεί να φέρει η ενδομεταλλική. Για παράδειγμα η ένωση Al₁₈Fe₂Mg₇Si₁₀ ενδεχομένως μπορεί να προσφέρει τη μεγαλύτερη βελτίωση του μαγνησίου (Mg) και του πυριτίου (Si) μεταξύ των υπολοίπων ενδομεταλλικών ενώσεων. Η στοιχειώδης ικανότητα βελτίωσης των παρατηρουμένων ενδομεταλλικών ενώσεων για το καθορισμένο σύστημα παρουσιάζεται στο πίνακα παρακάτω. Με αστερίσκο (*) αναφέρονται τα πιθανά στοιχεία που αφαιρούνται με την αφαίρεση της συγκεκριμένης ενδομεταλλικής ένωσης. Επιπλέον, διερεύνηση για τις ιδιότητες πλέγματος του διαθέσιμου συστήματος για την συγκεκριμένη βάση δεδομένων, προσέφερε τη δυνατότητα εντοπισμού πιθανών στοιχείων προσθήκης τα οποία θα μπορούσαν να βοηθήσουν τη συγκεκριμένη βελτίωση της ακθαρσίας, ενώ θα μπορούσαν να αφαιρεθούν μέσω της ενδομεταλλικής ένωσης.

Πίνακας 17. Ικανότητα βελτίωσης των στοιχείων ακαθαρσίας μέσω των ενδομεταλλικών ενώσεων

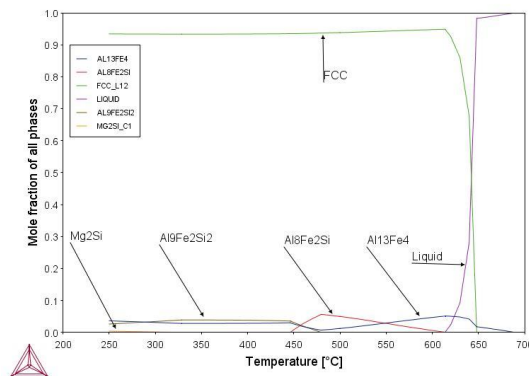
IMC	Fe	Cu	Mg	Si	Mn	Zn
Al ₁₃ Fe ₄	*	*	-	-	*	*
Al ₁₅ Si ₂ M ₄	*	-	-	*	*	-
Al ₁₈ Fe ₂ Mg ₇ Si ₁₀	*	-	*	*	-	-
Al ₂ Cu_C ₁₆	*	*	-	*	*	-
Al ₆ Mn	*	*	-	-	*	*

Al ₇ Cu ₂ Fe	*	*	-	-	-	-
Al ₈ Fe ₂ Si	*	-	-	*	-	-
Al ₉ Fe ₂ Si ₂	*	-	-	*	-	-
Diamond_A4	-	-	-	*	-	*
Mg ₂ Si_C1	-	-	*	*	-	-

4.1.2 Υπολογισμοί βελτίωσης

Στην αρχή της ενότητας 4.1, επιλέχθηκαν δύο κατάλληλες περιοχές οι οποίες περιείχαν τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al₁₃Fe₄ και Al₆Mn, με στόχο να πραγματοποιηθεί μια παραδειγματική ανάλυση βελτίωσης, χρησιμοποιώντας μοντελοποίηση στερεοποίησης σε συνθήκες ισορροπίας. Στην πρώτη περιοχή όπου η φάση Al₁₃Fe₄ είναι θερμοδυναμικά σταθερή, έγιναν υπολογισμοί για ένα σύστημα με σταθερή σύσταση σιδήρου Fe 2.5 % (κ.β). Το σύστημα αυτό το ονομάζουμε A. Αντίστοιχα για την δεύτερη κατάλληλη περιοχή όπου σταθερή είναι η φάση Al₆Mn, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για ένα σύστημα που περιείχε σταθερή σύσταση σε μαγγάνιο Mn 2.5 % (κ.β). Το σύστημα αυτό το ορίζουμε ως σύστημα B.

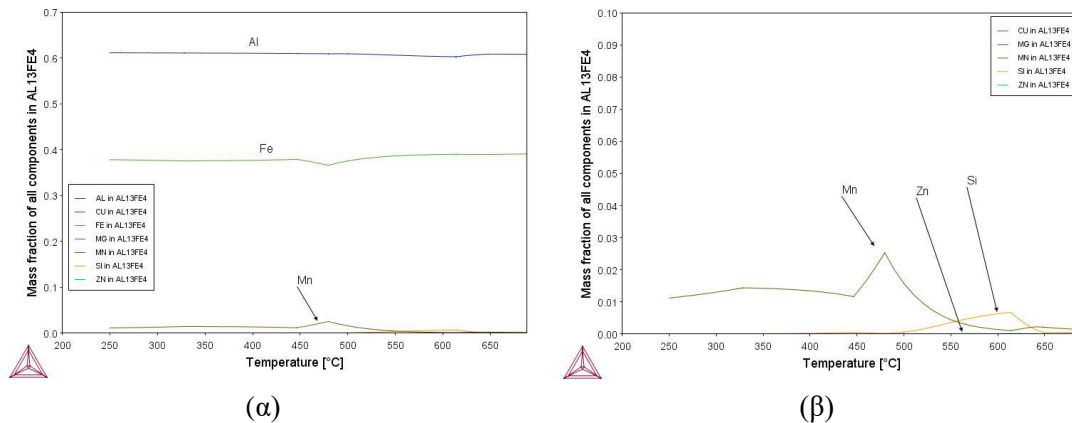
Αρχικά, για το σύστημα A, παρουσιάζεται στο σχήμα παρακάτω το πώς εξελίσσονται τα κλάσματα φάσης της κάθε ενδομεταλλικής ένωσης σε σχέση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 18. Σύστημα A: Κλάσματα φάσεων - Θερμοκρασίας °C

Από την Εικόνα 18 παρατηρούμε την πορεία στερεοποίησης, κατά την οποία η πρώτη φάση που σχηματίζεται είναι η Al₁₃Fe₄ στους 680 °C. Η συγκεκριμένη φάση αναπτύχθηκε απευθείας από το υγρό χωρίς την παρουσία μητρικής φάσης FCC_A1 μέχρι τους 649 °C θερμοκρασία στην οποία αποκτάει την μέγιστη τιμή της 0.02 ή 2 % (κ.β). Από τους 649 °C και κάτω από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η μητρική φάση FCC_A1 αναπτύσσεται σε πολύ μεγάλο ποσοστό επομένως δεν έχει πρακτικό ενδιαφέρον κάτω απο αυτήν την θερμοκρασία να εξετασθούν οι άλλες ενδομεταλλικές ενώσεις. Για να προσδιοριστεί η απόδοση βελτίωσης, υπολογίστηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν την συμπεριφορά της

σύστασης (κ.β) του κάθε στοιχείου για την ενδομεταλλική ένωση κατά την ψύξη. Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19. Θερμοκρασία (°C) – Σύσταση στοιχείων (% κ.β) για την φάση Al₁₃Fe₄ (β) Λεπτομερής αναφορά

Στους 649 °C, για την ενδομεταλλική ένωση Al₁₃Fe₄ ο σίδηρος έχει περιεκτικότητα 0.4 ή 40 % κ.β. Έτσι, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, το ποσοστό του διαλυμένου σιδήρου που μπορεί να αφαιρεθεί θα είναι 0.02*0.4 = 0.008 ή 0.8 % (κ.β). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος υπολογισμός δεν είναι απόλυτα ακριβής επειδή η σύσταση των στοιχείων είναι υπολογισμένη σε ποσοστό (κ.β) % και η σύσταση της φάσης σε ποσοστό κατ'όγκον . Ωστόσο η απόκλιση είναι ασήμαντη και έτσι το αποτέλεσμα δίνει μια σημαντική αναπαράσταση της κατάστασης. Ακόμη, προσδιορίστηκε ένας συντελεστής απόδοσης της βελτίωσης για μια πιο ολοκληρωμένη ποσοτικοποίηση της έρευνας μας. Συγκεκριμένα για το στοιχείο του σιδήρου η απόδοση η ορίζεται ως :

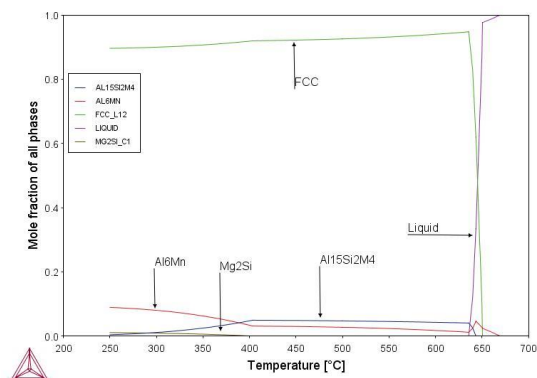
$$\eta = \frac{\text{Αρχική σύσταση Fe} - \text{Τελική σύσταση Fe}}{\text{Αρχική σύσταση Fe}}$$

όπου, η τελική σύσταση του Fe = 0.025 – 0.008 = 0.017

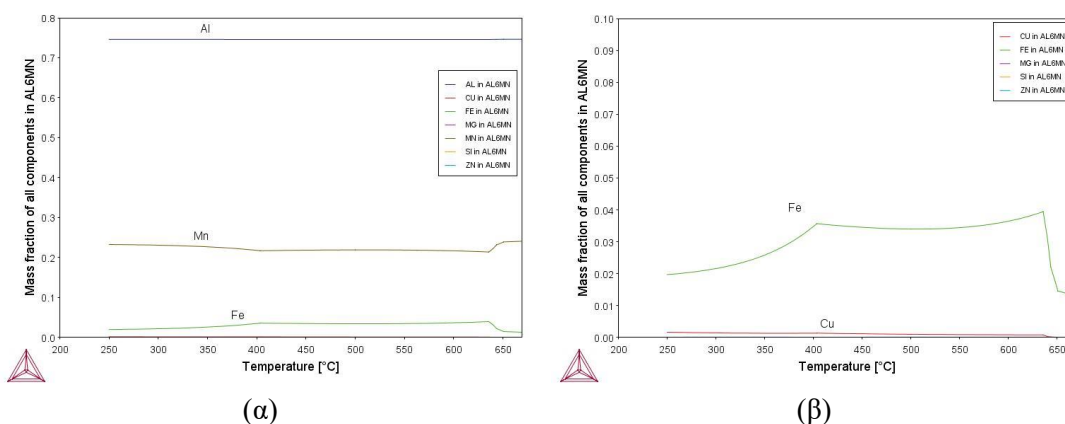
$$\eta = \frac{0.025 - 0.017}{0.025} = 0.32 \text{ ή } 32 \%$$

Παρατηρείται ότι η διαδικασία ανακύκλωσης που εφαρμόζει την περιγραφόμενη βελτίωση θα έχει **βαθμό απόδοσης 32%**.

Αντίστοιχα, ανάλυση για το Β σύστημα, που παρουσιάζεται στις Εικόνα 20 & Εικόνα 21 δίνει αποτελέσματα για το ποσοστό των φάσεων και των συστάσεων σε σχέση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 20. Σύστημα Β: Κλάσματα φάσεων - Θερμοκρασίας °C



Εικόνα 21. Θερμοκρασία (°C) – Σύσταση στοιχείων (κ.β %) για την φάση Al6Mn (β) λεπτομερής αναφορά

Συγκεκριμένα στην Εικόνα 20, στους 650 °C παρουσιάζεται η σύσταση της ενδομεταλλικής ένωσης Al6Mn η οποία είναι 0.03 ή 3% κατ’όγκον πριν ξεκινήσει ο σχηματισμός της μητρικής φάσης FCC_A1. Επιπρόσθετα, από την Εικόνα 21 (α) η συγκέντρωση του Mn στην ενδομεταλλική ένωση είναι 0.27 ή 27 % κ.β στη δεδομένη θερμοκρασία. Επομένως, αν η συγκεκριμένη ενδομεταλλική ένωση εξαχθεί στη δοθείσα θερμοκρασία, το ποσοστό του διαλυμένου Mn που θα αφαιρεθεί θα είναι $0.03 \cdot 0.27 = 0.0081$ ή 0.81 % κ.β. Οσον αφορά την απόδοση βελτίωσης για το στοιχείο του Mn, προσδιορίζεται ένας συντελεστής απόδοσης όπως και στην περίπτωση του συστήματος Α. Συγκεκριμένα

$$\eta = \frac{\text{Αρχική σύσταση Mn} - \text{Τελική σύσταση Mn}}{\text{Αρχική σύσταση Mn}}$$

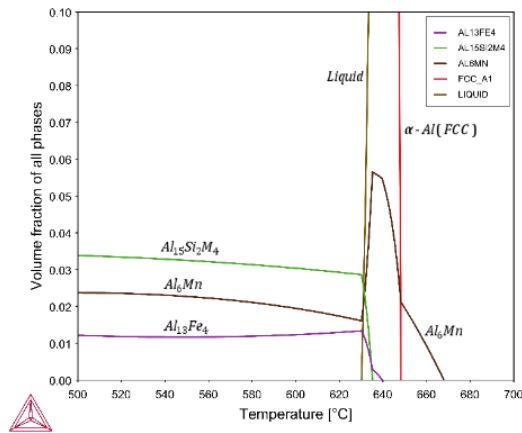
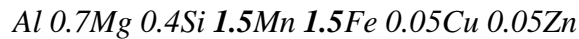
$$\text{όπου, } \eta \text{ τελική σύσταση Mn} = 0.025 - 0.0081 = 0.0169$$

$$\eta = \frac{0.125 - 0.0169}{0.025} = 0.324 \text{ ή } 32.4\%$$

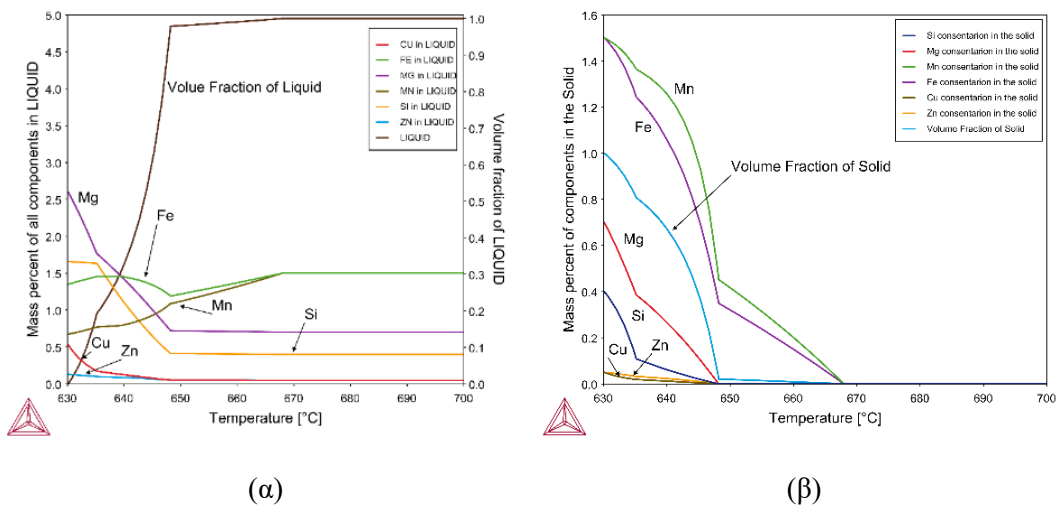
Επομένως για το σύστημα Β η βελτίωση που μπορεί να επιτευχθεί έχει **βαθμό απόδοσης 32.5%**.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια επιπλέον υπολογιστικά αποτελέσματα από τα οποία μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για την κατανόηση του προβλήματος μας.

Σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα αναφοράς είναι ένα κράμα Αλουμινίου της σειράς 6xxx με περίσσια Fe & Mn. Η σύσταση του είναι η εξής:



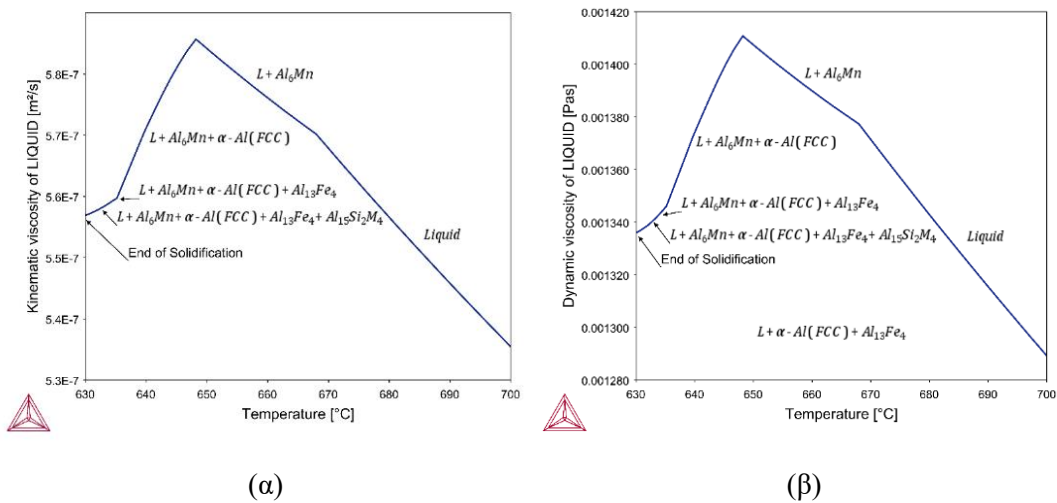
Εικόνα 22. Κλάσματα όλων των φάσεων - Θερμοκρασία (°C)



Εικόνα 23. Σύσταση κραματικών στοιχείων – Θερμοκρασία (°C) (α) στην περιοχή του υγρού (β) στην περιοχή του στερεού

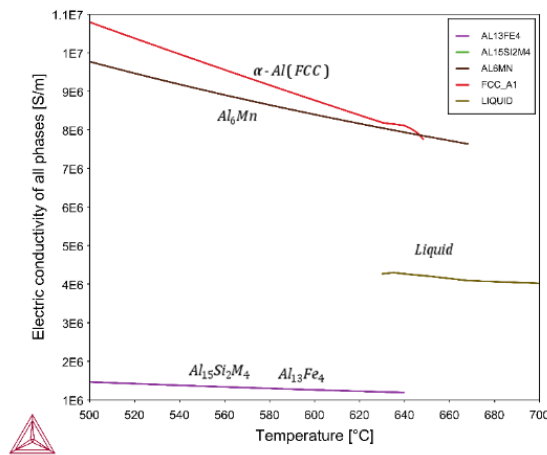
Στην Εικόνα 22 παρατηρείται το ποσοστό κατ' όγκον των ενδομεταλλικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αρχικά σε μια θερμοκρασία κοντά στους 670 °C σχηματίζεται πρώτα η φάση Al_6Mn με σύσταση 0.02 κατ' όγκον χωρίς στερεοποίηση της μητρικής φάσης $\alpha-Al(FCC)$. Από τους 650 °C όμως η φάση FCC σχηματίζεται πολύ γρήγορα και σε μεγάλο ποσοστό. Οι υπόλοιπες ενώσεις $Al_{15}Si_2M_4$ & $Al_{13}Fe_4$ σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω μικροδιαφορισμού των κραματικών στοιχείων στο υγρό. Το ποσοστό καθώς και η χημική σύσταση του υγρού συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη στερεοποίηση υπο συνθήκες ισορροπίας εμφανίζεται στην Εικόνα 23 (α). Η Εικόνα 23 (β) απεικονίζει τη συνολική χημική σύσταση του στερεού, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στα πρώτα στάδια της στερεοποίησης, σχηματίζεται η ενδομεταλλική Al_6Mn . Η αφαίρεση της από το τήγμα π.χ με την εφαρμογή ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων Lorentz οδηγεί στην αφαίρεση Fe και Mn από το τήγμα. Ωστόσο για τη χημική σύσταση που εξετάστηκε, η

συνολική περιεκτικότητα ανεπιθύμητων κραματικών στοιχείων στο υγρό δεν μειώνεται σημαντικά όπως είναι εμφανές στην Εικόνα 23 (α).



Εικόνα 24. Ιξώδες του υγρού - Θερμοκρασία (°C) (α) Κινηματικό ιξώδες (β) Δυναμικό ιξώδες

Από τα διαγράμματα του κινηματικού και δυναμικού ιξώδους παρατηρούμε ότι το ιξώδες του υγρού αυξάνεται σημαντικά με την πτώση της θερμοκρασίας με την μέγιστη τιμή να την παίρνει κοντά στους 660 °C. Το ιξώδες είναι πολύ σημαντικό για τον αποδοτικό διαχωρισμό των σωματιδίων. Μικρό ιξώδες σημαίνει υψηλή οριακή ταχύτητα απομάκρυνσης σωματιδίων επομένως η απομάκρυνση θα πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη ευκολία. Οι διαφορές των τιμών παρατηρείται ότι είναι κοντά στη θερμοκρασία solidus & liquidus.



Εικόνα 25. Ηλεκτρική αγωγιμότητα όλων των φάσεων - Θερμοκρασία (°C)

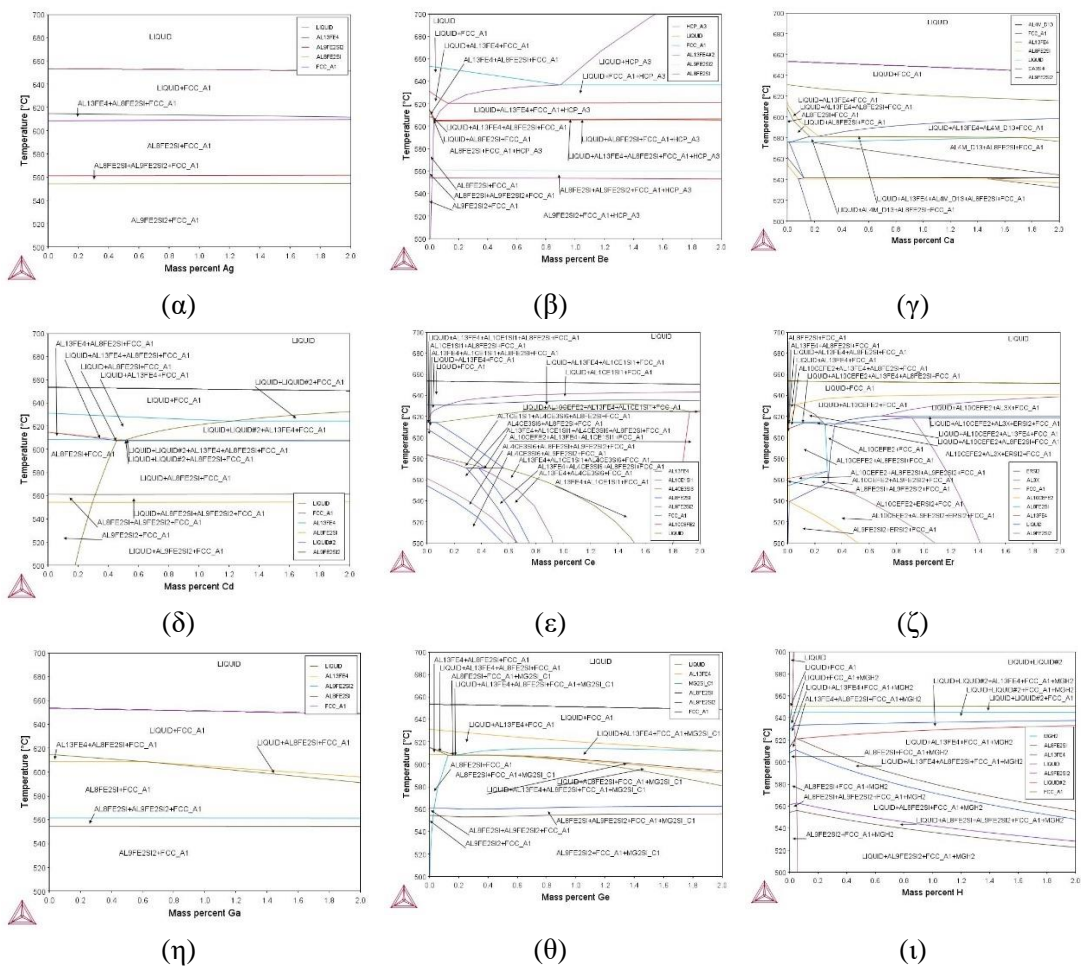
Στην Εικόνα 25 παρατηρούμε την μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας όλων των φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα της ενδομεταλλικής ένωσης Al6Mn είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή του υγρού και κοντά σε αυτή της μητρικής φάσης α-Al(FCC). Αρα ο διαχωρισμός της Al6Mn και του FCC από το υγρό είναι ευκολότερος μέσω δυνάμεων Lorentz. Αυτό προκύπτει γιατί μεγάλη διαφορά ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ του υγρού και της ενδομεταλλικής φάσης συνεπάγεται μεγαλύτερη δύναμη Lorentz στα σωματίδια επομένως ευκολότερος και αποδοτικότερος διαχωρισμός από το υγρό. Από την άλλη πλευρά οι φάσεις Al6Mn & FCC είναι δύσκολο να διαχωριστούν μεταξύ τους όπως παρατηρούμε. Με προσπάθεια αφαίρεσης της Al6Mn από το υγρό

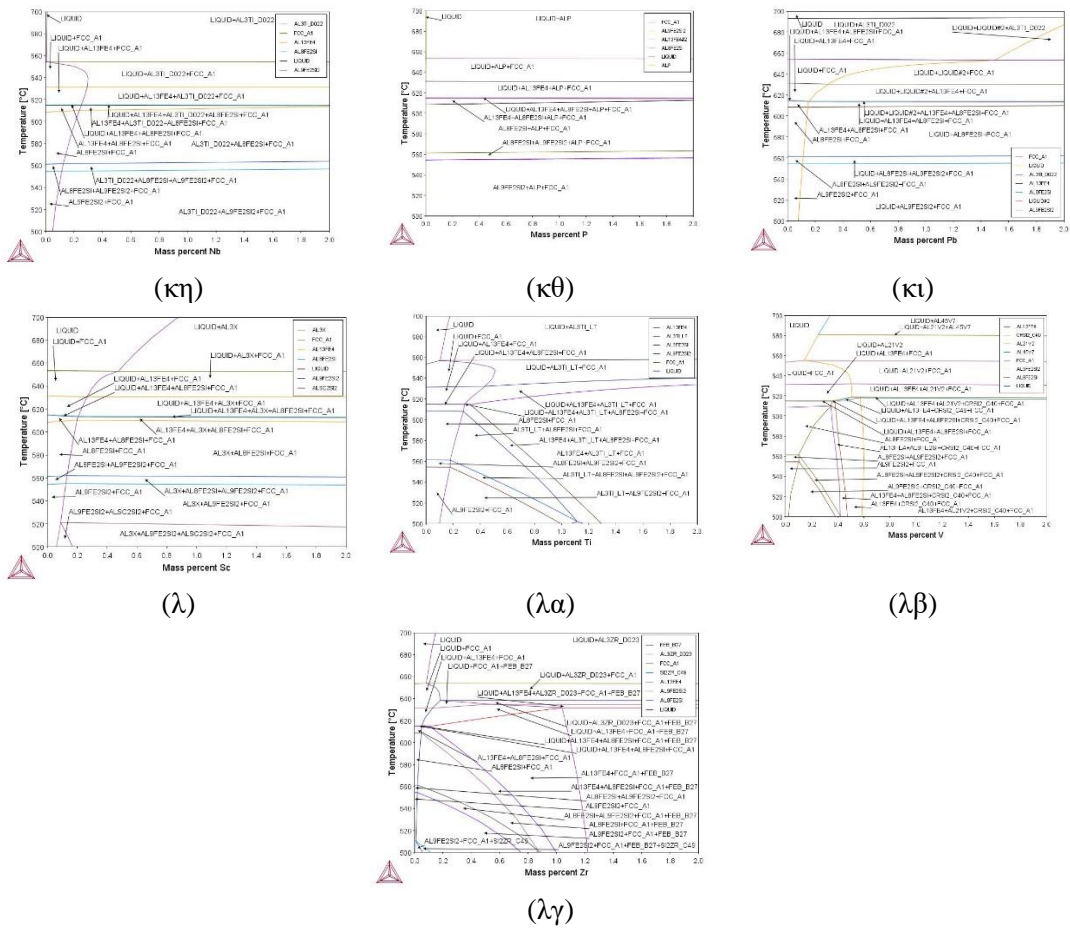
αναγκαστικά θα αφαιρεθεί από το σύστημα και καθαρό αλουμίνιο φάση FCC δηλαδή. Για τις ενδομεταλλικές ενώσεις $Al_{15}Si_2M_4$ & $Al_{13}Fe_4$ η ηλεκτρική αγωγιμότητα τους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτήν του υγρού. Επομένως ο διαχωρισμός αυτών των ενδομεταλλικών ενώσεων από το υγρό καθίσταται πιο δύσκολος.

Γενικά οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός με καθίζηση ενδομεταλλικών στο υγρό και απομάκρυνση τους με ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις Lorentz δουλεύει ίσως καλύτερα για scrap πλούσιο σε Fe & Mn δηλαδή μεγάλο ποσοστό ακαθαρσιών ενώ για scrap της σειράς δxxx έχει πολύ χαμηλή απόδοση γιατί το τήγμα ήταν αρκετά καθαρό και δεν σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις στην υγρή φάση.

4.1.3 Ισοπληθείς τομές διαγράμματα φάσης για κάθε πιθανή προσθήκη κραμακτικού στοιχείου

Μέχρι στιγμής, σε όλη την ενότητα 4.1, οι προσπάθειες θερμοδυναμικής χαρτογράφησης εστίαζαν στη διερεύνηση του συστήματος AA6063. Ωστόσο, οι στρατηγικές ανακύκλωσης μπορούν να χρησιμοποιήσουν τη προσθήκη επιπλέον στοιχείων, τα οποία συμβάλλουν από άποψη θερμοδυναμικής σταθερότητας για το σχηματισμό κατάλληλων ενδομεταλλικών ενώσεων με στόχο την δέσμευση των ακαθαρσιών. Τα τμήματα των ισοπληθών για το σύστημα AA6063 στο οποίο κάθε φορά προστίθεται και ένα κραμακτικό στοιχείο παρουσιάζονται στο σχήμα παρακάτω.





Εικόνα 26. Ισοπληθείς τομές για το κράμα AA6063 με προσθήκη όλων των διαθέσιμων κραμακτικών στοιχείων

Τονίζεται ότι η παρούσα προσέγγιση είναι μη συστηματική, ενδεχομένως ανέφικτη και το μόνο που μπορεί είναι να παρέχει μια γενική κατεύθυνση σχετικά με την καταλληλότητα των κραμακτικών στοιχείων για περαιτέρω βελτίωση. Μέχρι στιγμής αυτό που μπορεί να σχολιαστεί είναι ότι στα διαγράμματα των Εικόνα 26 (α)-(ι) δεν παρουσιάζεται καμία περιοχή ζώνης 1 (Z1) όπως είχαν οριστεί δηλαδή συνύπαρξη μόνο υγρής φάσης με ενδομεταλλική ένωση, και έτσι δεν προκύπτει κανένα ενδιαφέρον για αυτά τα κραμακτικά στοιχεία. Αντίθετα, τα υπόλοιπα διαγράμματα παρουσίασαν κατάλληλες περιοχές Z1 όμως οι ενδομεταλλικές ενώσεις δεν περιείχαν τις επιθυμητές ακαθαρσίες. Έτσι απαιτείται μια πιο διεξοδική διερεύνηση των ιδιοτήτων του πλέγματος τους για να χαρακτηριστούν χρήσιμες και κατάλληλες στη συγκεκριμένη μελέτη.

4.1.4 Πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού

Η λύση του προβλήματος ικανοποίησης περιορισμού όπως εξεξηγήθηκε και στην παράγραφο (3.1.1 Συστηματική προσέγγιση χαρτογράφησης) καθορίστηκε από θερμοδυναμικές περιοχές που ανταποκρίνονταν στα εφαρμοζόμενα κριτήρια. Στον Πίνακα 18, παρουσιάζονται τρία συστήματα στερεοποίησης ως παραδείγματα.

Πίνακας 18. Πρόβλημα ικανοποίησης περιορισμού για τα συστήματα αναφοράς

Σύστημα (κ.β %)	Ενδομεταλλικές Ενώσεις	Παράθυρο θερμοκρασίας (°C)
-----------------	------------------------	----------------------------

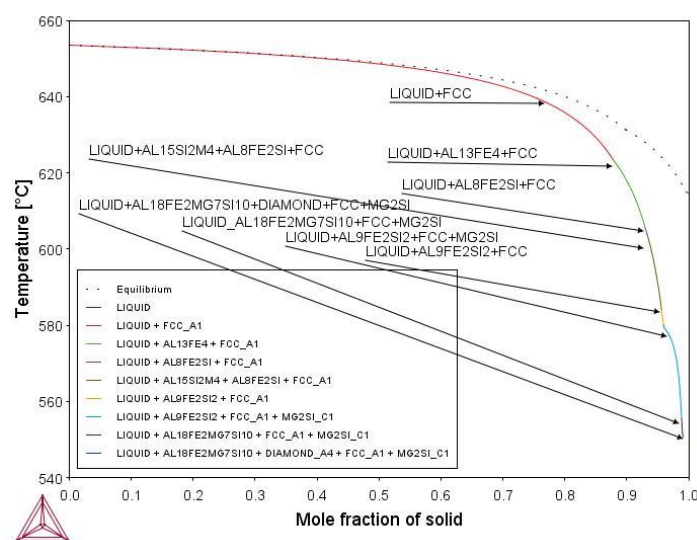
1.	Al-1Mg-1Si-0.5Mn-2Fe-1Cu-0.001Zn-1Cr	Al ₁₅ Si ₂ M ₄	647-674
2.	Al-1Mg-2Si-2Mn-2Fe-0.5Cu-1Zn-1Cr	Al ₁₅ Si ₂ M ₄	640-700
3.	Al-0.001Mg-0.001Si-2Mn-2Fe-0.001Cu-1Zn-0.5Cr	Al ₁₃ Fe ₄ , Al ₁₅ Si ₂ M ₄	656-660

Τα περιεχόμενα του πίνακα παραπάνω προσφέρουν τα διαθέσιμα παράθυρα διαδικασίας σε σχέση με την θερμοκρασία, προκειμένου να αποκτηθούν οι καθορισμένες ενδομεταλλικές ενώσεις κάτω από ευνοϊκές συνθήκες βελτίωσης. Για τα επιλεγμένα συστήματα γίνεται αντιληπτή η αυστηρότητα για βιομηχανική εφαρμογή. Ωστόσο, εφαρμογή πρόσθετων κριτηρίων σχετικά με το πλάτος του παραθύρου διαδικασίας συνδυαστικά με εφαρμογή βελτιστοποίησης θα μπορούσαν να παράγουν πιο κατάλληλες λύσεις. Επίσης, οι υπολογισμοί βελτίωσης θα ήταν προτιμότερο να εκτελούνται σε ακολουθία με στόχο τον προσδιορισμό ποσότητας βελτίωσης και της αποτελεσματικότητας της ανακύκλωσης.

4.2 Κλασματική στερεοποίηση για συνθήκη μη-ισορροπίας: Scheil Gulliver

Το πρόβλημα της στερεοποίησης σε συνθήκες μη ισορροπίας λαμβάνει υπόψιν την επίδραση του ρυθμού ψύξης στην ανάπτυξη και διαμόρφωση της μικροδομής. Όταν ο ρυθμός ψύξης δεν είναι άπειρος μπορεί η ακολουθία στερεοποίησης να μεταβληθεί, επιτρέποντας μια ελεγχόμενη στερεοποίηση παρουσιάζοντας αποκλίσεις από την θερμοδυναμική πρόβλεψη. Αναμένεται ότι η χρήση συνθηκών μη ισορροπίας μέσω ταχείας στερεοποίησης ή σύνθετων μεταβολών θέρμανσης και ψύξης, θα μπορούσε να δημιουργήσει κατάλληλες ιδιότητες μικροδομής για τις ενδομεταλλικές ενώσεις, επιτρέποντας μια διαδικασία ανακύκλωσης βασισμένη σε αυτές τις ενδομεταλλικές ενώσεις.

Η συγκεκριμένη ανάλυση αφορά την προσέγγιση Scheil Gulliver, η οποία περιγράφει την διαδικασία στερεοποίησης όταν εφαρμόζεται κάτω από άπειρο ρυθμό ψύξης. Αν και η περίπτωση αυτή είναι μη πρακτική για βιομηχανικές και μαζικές εφαρμογές, το μοντέλο του Scheil Gulliver έθεσε μια οριακή περίπτωση συμπεριφοράς και προσέφερε εναλλακτικά αποτελέσματα για την μοντελοποίηση στερεοποίησης. Η διαδρομή στερεοποίησης για το σύστημα αναφοράς παρουσιάζεται στην Εικόνα 27.



Εικόνα 27. Στερεοποίηση κράματος AA6063 υπό την συνθήκη του Scheil Gulliver

Η ακολουθία στερεοποίησης των ενώσεων υπο την συνθήκη του Scheil Gulliver ξεκινά με τον σχηματισμό της μητρικής φάσης FCC_A1 και μάλιστα σε πολύ υψηλό ποσοστό περίπου 90%, πρωτού εμφανιστεί η πρώτη ενδομεταλλική ένωση. Αυτό το αποτέλεσμα καθιστά την μεθοδολογία ακατάλληλη για την μοντελοποίηση βελτίωσης. Από την καμπύλη στερεοποίησης το θερμοκρασιακό εύρος είναι 100 °C. Περαιτέρω μεμονομένοι υπολογισμοί σχετικά με τα κλάσματα φάσεων και τις συστάσεις δεν έγιναν, καθώς θα ήταν προτιμότερο μια πιο συστηματική προσέγγιση η οποία θα ήταν εφικτό να παρέχει μια ολοκληρωμένη απόδοση χαρτογράφησης.

5. Συμπεράσματα

Μια ολοκληρωμένη έρευνα για την ανακύκλωση αλουμινίου, η οποία εφαρμόστηκε σε scrap αλουμινίου της σειράς 6xxx παρουσιάζεται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Αρχικά η παραγωγή του αλουμινίου με δευτερογενή τρόπο συνεχώς αυξάνεται εξαιτίας της προσφοράς της τόσο στο οικονομικό όσο και στον περιβαλλοντικό τομέα. Μεγάλα ποσοστά των απορριμάτων Al ανακυκλώνονται μέσω υποβάθμισης και αραίωσης, εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζει η βελτίωση του scrap. Σε αυτό καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει ο διαχωρισμός των απορριμάτων Al από άλλα μέταλλα μέσω διάφορων τεχνικών οι οποίες συνεχώς βελτιστοποιούνται.

Στη παρούσα εργασία εξετάστηκε ένας νέος τρόπος ανακύκλωσης Al, με αφαίρεση των ενδομεταλλικών ενώσεων από το τήγμα μέσω ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων. Οι θεμελιώδεις αρχές της βελτίωσης του scrap με διαχωρισμό υγρού/στερεού έγιναν χρησιμοποιώντας είτε κλασματική στερεοποίηση είτε διαδικασίες κλασματικής τήξης. Η έρευνα σχετικά με τις ιδιότητες και την συμπεριφορά των ενδομεταλλικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης, οδήγησε σε καλύτερη κατανόηση της ικανότητας βελτίωσης τους. Έτσι έγιναν αρχικές προσπάθειες θερμοδυναμικής χαρτογράφησης με στόχο να ορίσουν διευθύνσεις για κατάλληλα παράθυρα διεργασίας όσον αφορά την αποτελεσματική αφαίρεση των ενδομεταλλικών ενώσεων και αρα των ακαθαρσιών.

Επομένως τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Η ανακύκλωση του αλουμινίου είναι πολύ σημαντική καθώς επιτρέπει εξοικονόμηση έως και 93% της απαιτούμενης ενέργειας που θα χρειαζόταν για την παραγωγή του.
- Έτσι επιτυγχάνεται διατήρηση των αποθεμάτων βωξίτη και μείωση των εκπομπών CO₂. Συγκεκριμένα το CO₂ μειώνεται κατά 95% ενώ το ποσό του CO κατά 99%.
- Η καθαρότητα των απορριμάτων είναι πολύ σημαντική για μια αποδοτική ανακύκλωση. Για τον λόγο αυτό χρειάζεται το επίπεδο των ακαθαρσιών να ελέγχεται. Σε αυτό συμβάλλουν διάφορες τεχνικές μέσω των οποίων το απορρίματα διαλέγονται και ταξινομούνται σε ομάδες ανάλογα την σύστασή τους. Αυτό οδηγεί σε αποδοτικότερη ανακύκλωση.
- Η ανακύκλωση του αλουμινίου (refining) εφαρμόστηκε μέσω ενδομεταλλικών ενώσεων οι οποίες αφαιρούνται μέσω ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων και μοντελοποιήθηκε θεωρώντας στερεοποίηση υπό συνθήκες ισορροπίας.
- Θερμοδυναμική χαρτογράφηση ενδομεταλλικών ενώσεων που είναι σταθεροποιημένες στην υγρή περιοχή εφαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας ατομικές και συστηματικές προσεγγίσεις. Πραγματοποιήθηκε έρευνα σχετικά με την επίδραση επιπρόσθετων στοιχείων στην συμπεριφορά των ενδομεταλλικών ενώσεων.

- Οι ιδιότητες πλέγματος που αφορούν την κρυσταλλική δομή των ενδομεταλλικών καθορίστηκαν ώστε να χαρακτηριστεί η ικανότητα διύλισης των ακαθαρσιών.
- Εφαρμόστηκαν αρχικοί υπολογισμοί βελτίωσης σε δυο κατάλληλα συστήματα (A & B) scrap ως παράδειγμα για τον καθορισμό της ποσότητας και απόδοσης της βελτίωσης.
- Η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενδομεταλλικών ενώσεων μέσω της σχέσης Wiedemann-Franz παρείχε μια πρώτη περιγραφή σε μεθοδολογίες διαχωρισμού στερεού/υγρού χρησιμοποιώντας μαγνητικές δυνάμεις Lorenz.
- Η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη όπως παρατηρήθηκε όταν υπάρχουν υψηλά ποσοστά ακαθαρσιών του σιδήρου (Fe) ή του μαγγάνιου (Mn).
- Για την εφαρμογή της μεθόδου δεν χρειάζεται να γίνει διαλογή των απορριμάτων και συνεπώς έλεγχος των ακαθαρσιών (impurities).
- Η διαδικασία αυτή βρίσκει νόημα εφαρμογής σε χυτήρια, όπου το ποσοστό των ακαθαρσιών είναι μεγάλο. Για υψηλή καθαρότητα χρειάζονται συνδυαστικά και άλλες διεργασίες.
- Η ανακύκλωση του αλουμινίου μέσω των ενδομεταλλικών ενώσεων σε μελλοντική μελέτη χρειάζεται μια πιο συστηματική προσέγγιση με βάση τη βελτιστοποίηση, για τον καθαρισμό κραμάτων Al πλούσια σε κραματικά στοιχεία όπως είναι τα χυτά κράματα.

6. Πηγές – Βιβλιογραφία

1. Mark E. Schlesinger, Aluminum Recycling (Second Edition), (2014)
2. Ding, N., Gao, F., Wang, Z., Gong, X., and Nie, Z., Environment impact analysis of primary aluminum and recycled aluminum, (2012) , pp 465-474
3. CEN.Aluminium and Aluminium Alloys—Alloyed Ingots for Remelting—Specifications; EN 1676; CEN: Brussels,Belgium, (2010); pp. 1–14.
4. S. Capuzzi, G. Timelli, Preparation and melting of scrap in aluminum recycling: A review, Metals (Basel). 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8040249>.
5. Adam J, Thomas Erdmann, Mark A, A summary of current aluminum recycling markets, processes and technology, (2010) , International Aluminium Recycling Workshop, Metal Bulletin.
<http://www.gesingconsultants.com/publications/Gesing%20Al%20Recycling%20process.%20technology%20&%20market%20100515.pdf>
6. Schubert, G.; Bernotat, S. Comminution of non-brittle materials.Int. J. Miner. Process. (2004)
7. Schubert, G.; Sander, S.; Jäckel, H.G. The fundamentals of the comminution of metals in shredders of the swing-hammer type.Int. J. Miner. Process.(2004),74, S385–S393.
8. Sander, S.; Schubert, G. Size reduction of metals by means of swing-hammer shredders.Chem. Eng. Technol.(2003),26, 409–415
9. Gaustada, G Olivetti, E. Kircejainb, Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies, (2012),
<https://lirias.kuleuven.be/1674629?limo=0>
10. Li,P. Dahmus, J. Guldborg, S. Riddervold, H.O Kirchain,, How Much Sorting Is Enough Identifying Economic and Scrap-Reuse Benefits on Sorting Technologies, (2011)

11. Bell, S.; Davis, B.; Javaid, A.; Essadiqi, E. Final Report on Scrap Management, Sorting and Classification of Aluminum; Report No. 2003–22(CF); Government of Canada: Ottawa, ON, Canada, (2003).
12. Mesina, M.B.; De Jong, T.P.R.; Dalmijn, W.L. Improvements in separation of non-ferrous scrap metals using an electromagnetic sensor. *Phys. Sep. Sci. Eng.* (2003), 12, 87–101
13. Callister WD, *Materials science and engineering: an introduction*, New York, NY: John Wiley & Sons, Inc; , (2000) , www.elsevier.com/locate/resconrec
14. Brown, R.D.J.; Ambrose, F.; Montagna, D. Separation of Cast and Wrought Aluminum Alloys by Thermomechanical Processing; U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines: Washington, DC, USA, (1985).
15. Spencer, D.B. The high-speed identification and sorting of nonferrous scrap. *JOM* (2005), 57, 46–51
16. Schultz, P.B.; Wyss, R.K. Color sorting aluminum alloys for recycling-Part II. *Plat. Surf. Finish.* (2000), 87, 62–65.
17. Kvithyld, A.; Kaczorowski, J.; Engh, T.A. Microscope studies of thermal decoating of aluminium scrap. In *Light Metals, Proceedings of the 133rd Technical TMS Annual Meeting*, Charlotte, NC, USA, 14–18 March 2004; TMS: Pittsburgh, PA, USA, (2004); pp. 151–156
18. A.L. Lux, M.C. Flemings, Refining by fractional solidification, *Metall. Trans. B.* 10 (1979) 71–78. <https://doi.org/10.1007/BF02653975>.
19. A.L. Lux, M.C. Flemings, Refining by Fractional Melting, *Metall. Trans. B.* 10B (1979).
20. G.N. Haidemenopoulos, *Physical Metallurgy*, (2018). <https://doi.org/10.1201/9781315211220>.
21. Y. Zhou, Solidification Behaviour of Fe - rich Intermetallic Compounds in Aluminium Alloys, PhD Thesis. (2018).
22. W. Khalifa, F.H. Samuel, J.E. Gruzleski, Iron intermetallic phases in the Al corner of the Al-Si-Fe system, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 807–825. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0116-y>.
23. K. Liu, X. Cao, X.G. Chen, Solidification of iron-rich intermetallic phases in Al-4.5Cu-0.3Fe cast alloy, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 2004–2016. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0578-7>.
24. S. Terzi, J.A. Taylor, Y.H. Cho, L. Salvo, M. Suéry, E. Boller, A.K. Dahle, In situ study of nucleation and growth of the irregular α -Al/ β -Al₅FeSi eutectic by 3-D synchrotron X-ray microtomography, *Acta Mater.* 58 (2010) 5370–5380. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.012>.
25. L. Sweet, S.M. Zhu, S.X. Gao, J.A. Taylor, M.A. Easton, The effect of iron content on the iron-containing intermetallic phases in a cast 6060 aluminum alloy, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 1737–1749. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-010-0595-6>
26. E. Cinkilic, C.D. Ridgeway, X. Yan, A.A. Luo, A Formation Map of Iron-Containing Intermetallic Phases in Recycled Cast Aluminum Alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 50 (2019) 5945–5956. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05469-6>.
27. C. Puncreobutr, A.B. Phillion, J.L. Fife, P. Rockett, A.P. Horsfield, P.D. Lee, In situ quantification of the nucleation and growth of Fe-rich intermetallics during Al alloy solidification, *Acta Mater.* 79 (2014) 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.018>.

28. P.S. Cooper, M.A. Kearns, Removal of transition metal impurities in aluminium melts by boron additives, *Mater. Sci. Forum.* 217–222 (1996) 141–146.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.217-222.141>.
29. A. Pisch, C. Kräutlein, P. Le Brun, G. Rombach, P. De Vries, M. Ryckeboer, C.J. Simensen, New experimental approach in the search of intermetallic compounds for FE, MN and SI removal in aluminum recycling, *TMS Light Met.* (2005) 1191–1195.
30. S.A. Anderson, the Thermal Conductivity of Intermetallics, (1996).
https://open.uct.ac.za/bitstream/handle/11427/18185/thesis_ebe_1996_anderson_stephen_ashcraft.pdf?sequence=1&isAllowed=y%0Ahttps://open.uct.ac.za/bitstream/item/20883/thesis_ebe_1996_anderson_stephen_ashcraft.pdf?sequence=1%0Ahttps://open.uct.ac.za/bitstr.
31. Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mohri, T. Suzuki, Thermal conductivity of intermetallic compounds with metallic bonding, *Mater. Trans.* 43 (2002) 3167–3176.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.43.3167>.
32. Lukas, H. Fries, S.G. Sundman, B, Computational thermodynamics, the Calphad method, Cambridge University Press: Cambridge, UK, (2007), ISBN 9780521868112.
33. Bo Sundman, Ibrahim Ansara, III.2 - The Gulliver–Scheil method for the calculation of solidification paths, *The SGTE Casebook (Second Edition)*, Woodhead Publishing, (2008), 343–346, ISBN 9781845692155
34. Andersson, J.O. Helander, T. Höglund, L. Shi, P. Sundman, B. Thermo_Calc and DICTRA computational tools for materials science. *Calphad*, (2002), 26, 273–312.
35. Gulliver, G.H., The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys, *J. Inst. Met.*, (1913), 9.
36. G.H. Gulliver: *J. Inst. Met.*, (1913), vol. 9, pp. 120–57.
37. Bo Sundman, Ibrahim Ansara, III.2 - The Gulliver–Scheil method for the calculation of solidification paths, *The SGTE Casebook (Second Edition)*, Woodhead Publishing, (2008), 343–346, ISBN 9781845692155
38. H.D. Brody, M.C. Flemings, Investigation of parameters influencing solidification behavior of aluminum alloys, Cambridge, Massachusetts, (1963).
39. J.S. Aristeidakis, G.N. Haidemenopoulos, Alloy Design Based on Computational Thermodynamics and Multi-objective Optimization: The Case of Medium-Mn Steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 48 (2017) 2584–2602.
<https://doi.org/10.1007/s11661-017-4010-4>.
40. Dimos Paraskevas, Karel Kellens, Wim Dewulf Renaldi, Joost R Dufloy, Closed and Open Loop Recycling of Aluminum: A life Cycle Assessment perspective, (2013), pp 305–310, ISBN: 978-3-7983-2609-5
41. Shi, R. Luo, A.A. Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials. *Calphad*, (2018), 62, 1–17.
42. C. Daviv Cooper, F.C. Alley, ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ (Σχεδιασμός Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας), Εκδόσεις Τζιόλα, 3^η Έκδοση, (2004), 960-418-039-8
43. Blomberg, J.; Söderholm, P. The economics of secondary aluminium supply: An econometric analysis based on European data. *Resour. Conserv. Recycl.* (2009), 53, 455–463
44. Seigné-Itoiza, E.; Gasola, C.M.; Rieradevalla, J.; Gabarrella, X. Environmental consequences of recycling aluminum old scrap in a global market. *Resour. Conserv. Recycl.* (2014), 89, 94–103
45. Huang, X.-L.; Badawy, A.E.; Arambewela, M.; Ford, R.; Barlaz, M.; Tolaymat, T. Characterization of salt cake from secondary aluminum production. *J. Hazard. Mater.* (2014), 273, 192–199
46. Schwarz, H.G. Aluminum Production and Energy. *Encycl. Energy* (2004), 1, 81–95.

47. Woldt, D.; Schubert, G.; Jäckel, H.-G. Size reduction by means of low-speed rotary shears. *Int. J. Miner. Process.* (2004),74, S405–S415
48. Wustenberg, D.; Kasper, J. Required energy and structural breakdown at the process of dynamic cutting—Comminution of polypropylene and aluminium. *Int. J. Miner. Process.* (2004),74, S417–S424.
49. Li, P.; Dahmus, J.; Guldborg, S.; Riddervold, H.O.; Kirchain, R. How Much Sorting Is Enough Identifying Economic and Scrap-Reuse Benefits of Sorting Technologies. *J. Ind. Ecol.* (2011),15, 743–753