

به رنگ یاقوت ؛ به طعم شکر "بریلیوم"

مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

اگرچه زمرد سبز و یاقوت کبود از سالهای دور برای نسل بشر شناخته شده بوده‌اند، تنها در ۱۷۹۸ بود که Abbé Haüy این دو را دارای ترکیبی واحد ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) دانست. همان سال شیمی‌دانی فرانسوی به نام Louis-Nicholas Vauquelin عنصری ناشناخته را در این دو سنگ قیمتی کشف کرد.

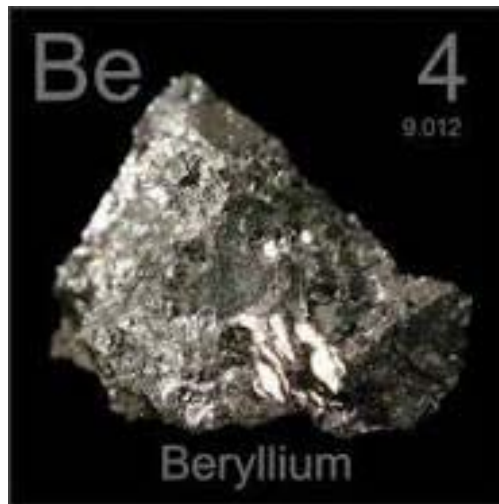


شکل ۱. سنگ یاقوت کبود با ترکیب $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$

تلاشها برای جدا نمودن این عنصر ناشناخته در سال ۱۸۲۸ به ثمر نشست و دو شیمیدان به نامهای فردریش ووهلر آلمانی و بوسی فرانسوی مستقلاً با احیای کلرید بریلیوم با پتاسیم درون بوته‌ای از پلاتین، **بریلیوم** تولید کردند.

بریلیوم اولین عنصر از دومین گروه عناصر اصلی در جدول تناوبی است. این عنصر، یک فلز سبک بوده و ساختار هگزاگونالی فشرده دارد. امروزه این عنصر عمدتاً از دو سنگ معدن بریل با ترکیب $(\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6)$ و برتراندیت $(4\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ بدست می‌آید. فلز بریلیوم خالص و ترکیبات بریلیومی، مسمومیت ریوی شدیدی ایجاد می‌کنند. این عنصر نسبت به اشعه ایکس شفاف بوده و به همین دلیل به عنوان درپچه‌ی تیوبهای اشعه‌ی ایکس بکار می‌رود. همچنین با قرارگرفتن در معرض ذرات آلفا ساطع شده از رادیوم و پلونیوم، بریلیوم از خود نوترون ساطع می‌کند و لذا به عنوان چشمه‌ی نوترون بکار گرفته می‌شود.

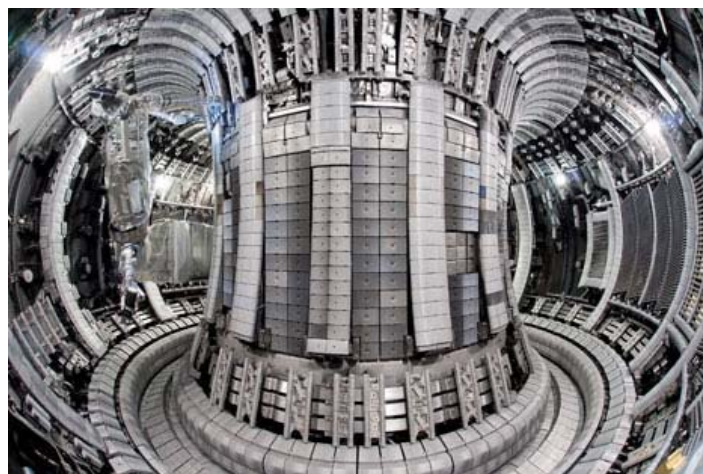
زمانی از این عنصر با عنوان گلوسیوم به معنای شیرینی نیز نام برده می‌شد، چراکه طعم آن و بسیاری از ترکیباتش به شیرینی می‌زد، اما ضمن اظهار تأسف برای شیمیدانانی که این ویژگی بریلیوم را کشف کردند، باید گفت این عنصر و ترکیباتش بسیار سمی بوده و تحت هیچ شرایطی نباید مزه شده و یا خورده شوند.



شکل ۲ عنصر بریلیوم

این عنصر اخیراً به عنوان یک ماده ساختاری، مخصوصاً در کاربردهای هوانوردی و فضاوردی، مورد توجه قرار گرفته است. بریلیوم، از لحاظ نسبت خواص مکانیکی و حرارتی به وزن خود، به تمامی فلزات دیگر برتری دارد. بیشتر بریلیوم تولید شده در حال حاضر برای اهداف نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرد و کاربردهای عمومی آن به دلیل قیمت بالا، سمی بودن و حساسیت به شکست ترد در دمای محیط، متوقف شده است.

از طرف دیگر، کاربرد اکسید بریلیوم در مهندسی الکترونیک به عنوان یک عایق الکتریکی رو به افزایش است.

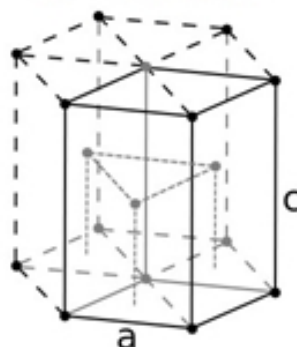


شکل ۳ کاشی‌های بریلیومی در راکتور گداخت هسته‌ای JET آکسفورد

خواص فیزیکی

بریلیوم تجاری، نقطه ذوب 1287°C و نقطه جوش 2472°C ، و در دمای اتاق مقاومت الکتریکی $4/31 \times 10^{-10} \Omega\text{m}$ و چگالی $1/8477 \text{ g/cm}^3$ دارد. البته بریلیوم تجاری حاوی ناخالصی‌ها و اندازه دانه‌های مختلفی بوده و انواع درجات تجاری خواص فیزیکی متفاوتی دارند. از میان خواص فیزیکی این فلز، نقطه ذوب بالا و چگالی پایین آن بسیار قابل توجه است. نسبت c به a در ساختار هگزاگونالی بریلیوم بسیار کوچک بوده و فلز در دماهای بالا نزدیک به نقطه ذوب، به ساختار bcc تبدیل می‌گردد. مقادیر فشار بخار گزارش شده در منابع، متفاوت است که احتمالاً از تفاوت در تشکیل پوشش‌های نیتریدی و اکسیدی نشأت می‌گیرد. گرمای ویژه و هدایت حرارتی بالای بریلیوم نیز جالب توجه است.

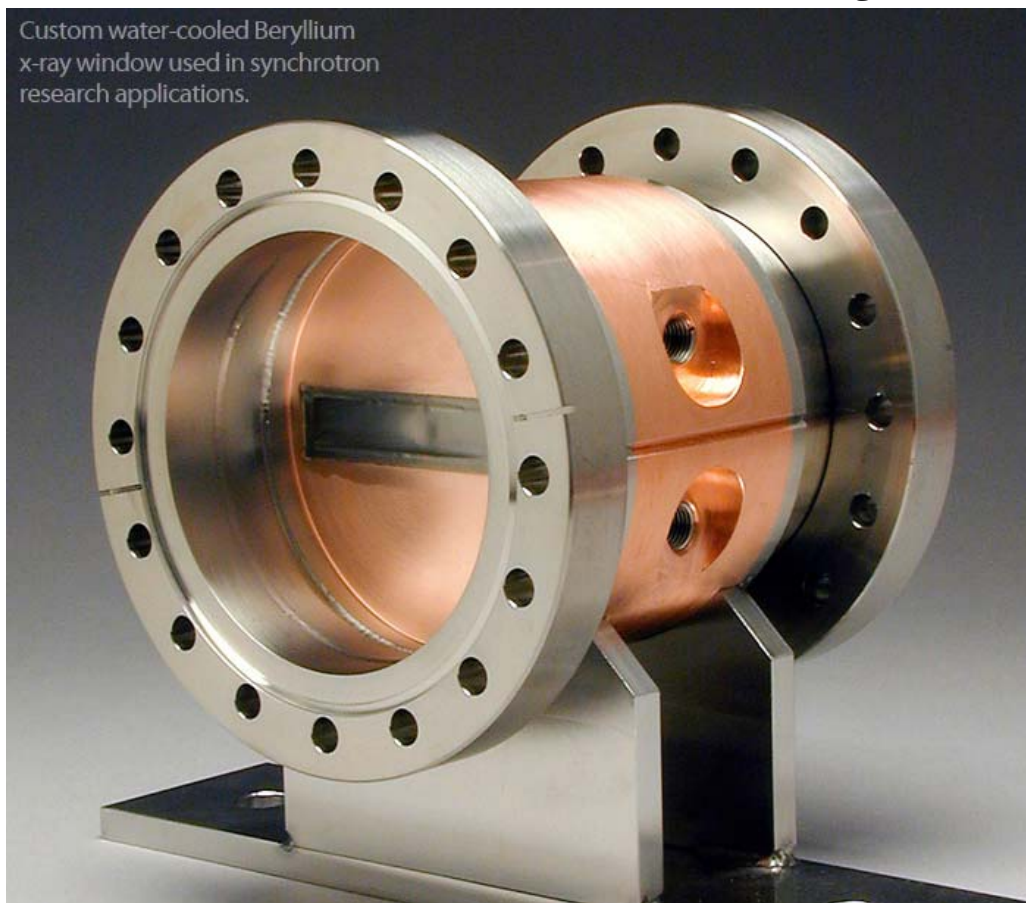
Crystal Structure



Hexagonal Close Packed (HCP)

شکل ۴ ساختار کریستالی هگزاگونال فشرده در بریلیوم

مقاومت الکتریکی این فلز در دماهای پایین از ۴۰ تا ۲۰۰ K به میزان قابل توجهی از مقاومت حرارتی مس یا آلومینیم کمتر می باشد. هر چند که تغییر در میزان ناخالصی های فلز بر خواص الکتریکی آن تأثیر گذاشته و مقادیر هدایت الکتریکی را نیز تغییر می دهد. انعکاس نوری بریلیوم، خصوصاً نور مادون قرمز، بالاست. بریلیوم به دلیل اندازه اتمی کوچک اشعه X را از خود عبور می دهد و حتی تشعشعات گاما، که طول موج بالایی دارند سبب می شوند که فلز، نوترن از خود ساطع کند. واکنش های هسته ای بریلیوم با نوترن های سریع و تشعشعات سخت گاما، رادیواکتیویته طولانی مدت ایجاد نمی کنند، اما محصولات گازی حاصل از واکنش دهی و نوترن های اضافی ممکن است تولید شوند.



شکل ۵ پنجره بریلیومی در گان اشعه ایکس

خواص مکانیکی

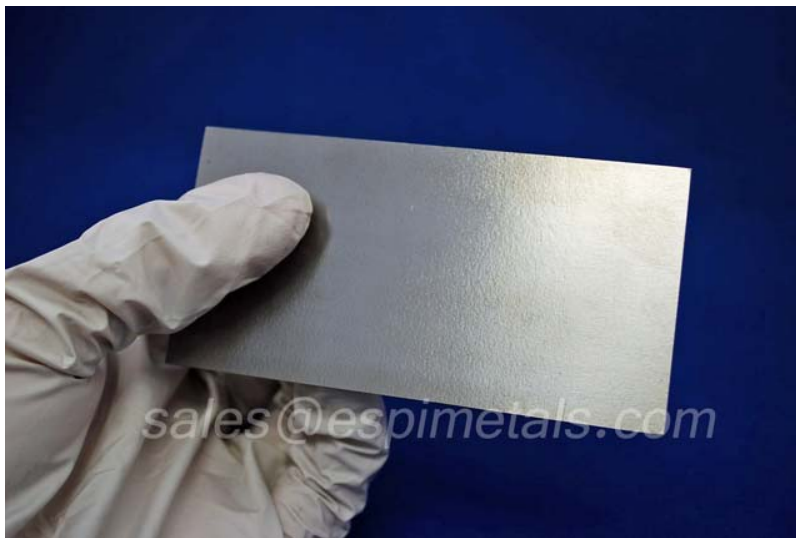
بریلیوم، مشابه فلزات و آلیاژهای دیگر مثل آلومینیم یا برنج، شامل گروه وسیعی از انواع درجات فلزی است که در نتیجه تفاوت در بازیابی و فراوری از خواص متفاوتی برخوردارند. به هر صورت، نوع تغییر شکل فلز بریلیوم شناخته شده بوده و بهترین راه برای درک رفتار مکانیکی پلی کریستال بریلیوم محسوب می شود. رفتار تغییر شکل بریلیوم، آن-ایزوتروپ است. صفحه کریستالی پایه در بریلیوم از انرژی سطحی کمی برخوردار بوده و علت اصلی تردی بریلیوم نیز نقش این صفحه

کریستالی به عنوان صفحه لغزش است. دوقلویی شدن، که یک مکانیزم تغییر شکل بسیار مهم در برخی فلزات با ساختار هگزاگونال مانند روی، تیتانیوم، و زیرکونیوم، است، در برلیوم چنین نقشی ندارد. در برلیوم، دوقلویی شدن بیشتر به عنوان منبع بروز یا رشد ترک عمل نموده و نقشی در افزایش قابلیت تغییر شکل ماده ایفا نمی کند.

در برلیوم پلی کریستال، شکست ترد حتی تحت کرنش کم در دمای اتاق نیز اتفاق می افتد. آن-ایزوتروپی شدید ماده در تغییر شکل، عامل اصلی این تمایل برلیوم به شکست ترد است. تردی فلز با افزایش درجه خلوص ماده (مثلاً با کاهش میزان اکسید) و عملیات ترموشیمیایی خاص (مثل فورجینگ افقی)، که سبب کاهش اندازه دانه ریزساختار می گردند، کاهش پیدا می کند.

مدول الاستیک برلیوم به طور غیر عادی بالا، 320000 MPa ، و به شدت آن-ایزوتروپ است. این پارامتر در صفحه کریستالی پایه 269000 MPa و در جهت عمود بر آن، 365000 MPa اندازه گیری شده است. به همین علت نیز مدول الاستیک یک قطعه پلی کریستال بسته به نوع کار انجام شده روی آن و در نتیجه، تفاوت در ریزساختار، بسیار متغیر خواهد بود. مدول خزشی، سریع تر از مدول الاستیک با افزایش دما کاهش می یابد. نسبت پواسون نیز به همین ترتیب با دما افزایش پیدا می کند.

ایزوتروپی در تغییر شکل و حساسیت به شکست ترد با افزایش دما کاهش پیدا می کند، به طوری که برلیوم در دمای بالای 450 K به راحتی کارپذیر است. اما الانگیشن برخی از انواع درجات تجاری برلیوم در محدوده دمایی $650-900 \text{ k}$ به شدت کاهش یافته و سپس دوباره بالا می رود. کاهش الانگیشن در دمای متوسط ناشی از حضور ناخالصی هاست. اما اگر غلظت اکسید برلیوم، آلومینیم، و آهن به نحو مطلوب تنظیم شود می توان با یک عملیات حرارتی مناسب خواص کارگرم پذیری فلز را به شدت بهبود بخشید.



شکل ۶ ورق برلیوم

ریزساختار، لغزندگی به موازات صفحات کریستالی پایه در دمای اتاق را تا حد زیادی محدود می کند و به این ترتیب، حساسیت به شکست ترد در این جهت تغییر شکل کاهش می یابد. بهبود خواص شکل پذیری با ریز دانه کردن ساختار حین ذوب و ریخته گری، محدود است. خواص مکانیکی محصولات متالورژی پودر از نوع ریختگی بسیار بهتر بوده و به همین علت نیز محصولات برلیومی تقریباً به طور انحصاری به این روش تولید می گردند. حساسیت برلیوم به شکست رخی تحت بارگذاری فشاری تا حد قابل توجهی کاهش پیدا می کند و میزان تغییر شکل مواد ریختگی یا زینتر فشاری معمولاً به بیش از ۲۰ درصد می رسد. استحکام کمانشی برلیوم قابل مقایسه با استحکام تسلیم آن است، اما استحکام فشاری بسیار بالاتری از استحکام تسلیم دارد.

خواص شیمیایی

برلیوم، دو الکترون در لایه والانس خود دارد. هر چند که این عنصر در ترکیبات خود تقریباً همیشه دو ظرفیتی است، اما رفتار آن به آلومینیم شباهت بیشتری دارد تا منیزیم یا کلسیم. به عنوان مثال، برلیوم، مشابه آلومینیم، آمفوتریک بوده و در هوای مرطوب و بخار آب یک لایه سطحی بسیار چسبنده از اکسید می سازد که تا دمای حدود 600°C از اکسیداسیون بیشتر فلز جلوگیری می کند. اگر میزان دما از 600°C بالاتر رود، لایه اکسیدی ضخیم تر می شود، اما اکسیداسیون مخرب که با جدا شدن از فلز، آن را از بین می برد تا دمای 700°C رخ نمی دهد. تمایل برلیوم به جذب اکسیژن بسیار زیاد بوده و این فلز یک عامل احیاکننده عالی است. در دماهای بالاتر از 900°C به شدت با نیتروژن یا آمونیاک واکنش داده و نیتريد برلیوم، Be_3N_2 ، می سازد. اما برلیوم با هیدروژن، حتی در دماهای بالا، واکنش نمی دهد، زیرا تشکیل هیدریدهای BeH و BeH_2 ، که به سختی تشکیل می شوند، گرمازا بوده و هیدریدها در دمای کمی بالا نیز به سرعت تجزیه می گردند. در دماهای کمتر از $600-500^{\circ}\text{C}$ ، برلیوم با دی اکسید کربن خشک واکنش نداده و واکنش دهی آن با دی اکسید کربن مرطوب بسیار آرام است. پودر برلیوم در دمای اتاق با فلور واکنش داده و در دماهای بالا با کلر، برم، ید، و با بخار تلوریوم، گوگرد، و سلنیوم واکنش می دهد و در تمامی این واکنش ها، برلیوم آتش گرفته و می سوزد. فیلم اکسیدی چسبنده، از برلیوم در برابر حمله با آب سرد و گرم، و همچنین از برلیوم سرد در برابر اسیدهای اکسیدکننده، محافظت می کند. پایداری فیلم با افزودن دی کرومات به آب و تشکیل یک لایه محافظ کروماتی قابل افزایش است و از این نظر با آلومینیم شباهت دارد. برلیوم در اسیدهای معدنی رقیق و غیر اکسیدکننده حل می شود و هیدروژن و نمک تولید می کند. با توجه با اینکه برلیوم خاصیت آمفوتریک دارد، توسط هیدروکسیدهای آبی نیز مورد حمله قرار گرفته و هیدروژن همراه با بریلات می سازد.

با توجه به اینکه اغلب ترکیبات برلیوم گرمای تشکیل به شدت گرمازا دارند، برلیوم می تواند نمکها و بُراتها و سیلیکات های بسیاری از فلزات را احیا کند. به عنوان مثال، تنها هالیدهایی که

در برابر بریلیوم پایداری خود را حفظ می کنند، هالیدهای فلزات قلیایی و منیزیم هستند، و هالیدهای سایر فلزات همگی با بریلیوم احیا می شوند. واکنش هیدروکسیدهای مذاب فلزات قلیایی با بریلیوم، انفجاری است.

بریلیوم با کربن و فلزات قلیایی حاکی شامل منیزیم، کلسیم، و استونیوم؛ و متالویدها شامل بر، آرسنیک، تلوریوم، و غیره، چندین فاز بین فلزی می سازد. برخی از این فازها محدوده همگنی گسترده ای داشته و از نقطه ذوب بالایی برخوردارند. به جز چند مورد استثنا، حلالیت فلزات در بریلیوم جامد و بر عکس، و حتی در دماهای بالا، بسیار کم است. بریلیوم مایع فعالیت شدیدی دارد و با اغلب اکسیدها، نیتريدها، سولفیدها، و کاربیدها، از جمله ترکیبات منیزیمی، کلسیمی، آلومینیمی، تیتانیمی، و زیرکونیومی، واکنش می دهد.

منابع و ماده خام

بریلیوم یک عنصر نادر بوده و فراوانی آن در پوسته زمین حدود ۶ ppm است. اما این عنصر به شکل متمرکز در بسیاری از کانی ها یافت می شود.

اولین کانی بریلیوم، که به صورت تجاری مورد بهره برداری قرار گرفت، بریل ($2\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) بوده است. این کانی در شیبست^۱ های میکا، گرانیت، پگماتیت، و آرگیلیت وجود دارد و حدود ۱۱ درصد اکسید بریلیوم (۴ درصد بریلیوم) دارد. بزرگ ترین منابع این کانی در برزیل، آرژانتین، هند، موزامبیک، ماداگاسکار، اوگاندا، زیمبابوه، آفریقای جنوبی، و شوروی سابق، یافت می شود. علاوه بر اکسید آلومینیم و دی اکسید سیلیسیم، ناخالصی های اصلی موجود در کانه عبارتند از فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، آهن، منگنز، و گوگرد.

از اوایل دهه هفتاد، یک کانه جدید بریلیوم با نام برتراندیت در ایالات متحده کشف شد که در حال حاضر، این کانه به عنوان مهم ترین منبع تجاری بریلیوم شناخته می شود. فرمول شیمیایی برتراندیت $4\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ است که تنها بین ۰/۲ تا ۰/۳۵ درصد بریلیوم دارد. کریسوبریل، $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ؛ فناکیت، $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ ؛ یوکلاس، $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$ ؛ و انواع ارزشمند بریل، زمرد، و زمرد آبی به عنوان سنگ جواهر بسیار گران قیمت هستند. حدود ۴۰ نوع دیگر از کانه های بریلیوم تاکنون شناخته شده اند.

^۱ شیبست نوعی سنگ دگرگونی و متورق است که قسمت عمده آن را رس همراه با دانه های کوارتز و پولک های میکا تشکیل می دهد.



شکل ۷ سنگ برتراندیت، منبع فلز برلیوم

آلیاژها

آلیاژهای غنی از برلیوم از اهمیت صنعتی کمی برخوردارند، بیشتر به این علت که انحلال پذیری اغلب عناصر در برلیوم جامد کم است (بسیار کمتر از ۱ درصد مولی)، و تنها مس، نیکل، کبالت، آهن، نقره، و پلاتین، حتی در دمای بالا، بین ۱ تا ۱۰ درصد مولی در برلیوم انحلال پذیرند. بعلاوه، اغلب فلزات با برلیوم ترکیب بین فلزی می سازند که معمولاً به طور نسبی ترد هستند.

تنها آلیاژی که درصد بالایی برلیوم در خود دارد، آلیاژ لاک (Lockalloy) است، که به روش متالورژی پودر تولید شده و ۳۸ درصد آلومینیم دارد. آلومینیم ترکیب بریلید تشکیل نمی دهد. بنابراین، این آلیاژ حاوی دانه های بریلیومی است که در فاز آلومینیم داکتیل جای گرفته اند و توزیع نسبتاً یکنواختی در این فاز دارند. این آلیاژ مدول الاستیک بالا، چگالی پایین، و خواص شکل دهی مناسبی در دمای اتاق دارد. همچنین، حساسیت به شیاردار شدن آن از برلیوم تجاری کمتر است. با این وجود، کاربردهای آلیاژ لاک در مقیاس تجاری محدود است.

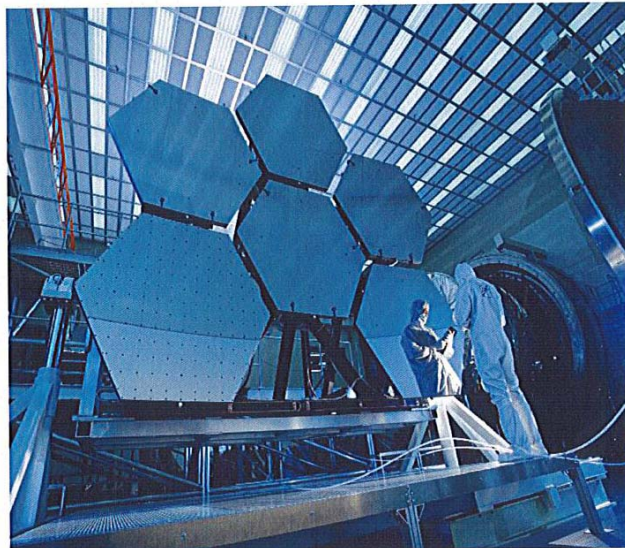
مواد کامپوزیتی ساخته شده از برلیوم و تیتانیم، برای کاربردهایی مثل پره های کمپرسور در توربین های گازی توسعه یافته اند. این مواد تنها کامپوزیت هایی هستند که امکان تغییر شکل پلاستیک محدود را فراهم می کنند، مقاوم به ضربه هستند، و قابلیت کارپذیری سرد یا گرم نیز دارند. بعلاوه، می توان از این کامپوزیت ها تا دمای $500^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ به صورت محدود استفاده نمود. برلیوم به عنوان یک عنصر آلیاژی به تعدادی از آلیاژهای پیرسختی شده پایه مس، نیکل، کبالت، و یا آهن، افزوده می شود. مقادیر کمی برلیوم در آلیاژهای آلومینیم و منیزیم، قابلیت ریخته گری و مقاومت به اکسیداسیون آنها را بهبود می بخشد.



شکل ۸ سیتهای بریلیوم-مس برای سوپاپها در موتورهای خودورهای مسابقه

کاربردهای فلز بریلیوم

خواص بریلیوم، خصوصاً خواص مکانیکی آن، به شدت از مقادیر کمی افزودنی، مثلاً ۱۰۰۰ppm یا کمتر، تأثیر می پذیرد. و از این نظر، حتی درجات تجاری فلز بریلیوم معرف آلیاژ هستند. برتری کلیدی بریلیوم نسبت به سایر مواد، این است که این فلز، مجموعه ای از خواص مطلوب را داراست. چگالی کم بریلیوم در کنار استحکام زیاد، نقطه ذوب بالا، و مقاومت به اکسیداسیون اساس کاربرد این فلز در قطعات سازه ای است که باید سبک بوده و در معرض نیروهای اینرسی یا سانتریفوژی قرار بگیرند. بریلیوم مدول الاستیک بالایی دارد که این خاصیت به قطعات سبک، صلبیت زیادی می بخشد. کاربرد دیگر بریلیوم در ساخت قطعات با پایداری ابعادی است، که از استحکام تسلیم میکرو و هدایت حرارتی و انعکاس بالای فلز در آنها استفاده می شود.



شکل ۹ استفاده از بریلیوم به عنوان فلزی پایدار در سازه های ماهواره

بریلیوم، یک گرماگیر عالی است و به همین علت نیز در سیستم های ترمز هواپیماها بکار می رود. کاربردهای بریلیوم در رآکتورهای هسته ای عمومی، به دلیل آسیب ناشی از تشعشعات هسته ای، توسعه نیافته، اما خواص هسته ای مطلوب آن در اسلحه سازی و انواع ابزارهای فیزیکی مورد استفاده قرار گرفته است. تک کریستال های بریلیوم برای کاربرد در مونوکرومترهای نوترنی بسیار مناسبند. فویل بریلیوم به عنوان پنجره در آنالیزگرهای اشعه X کاربرد گسترده ای دارد.



شکل ۱۰ استفاده از بریلیوم در دیسک ترمز هواپیما به دلیل هدایت حرارتی بالا

تولید

با توجه به اینکه چگالی بریل به کوارتز نزدیک است، تغلیظ با چگالی امکان پذیر نیست و جداسازی بیشتر به صورت دستی انجام می گیرد. روش شناورسازی تنها برای تعداد کمی از کانه ها موفقیت آمیز خواهد بود. بازیابی بریلیوم از بریل و برناندیت شامل مراحل متعددی است. ابتدا کانه ها ذوب می شوند تا در اسید انحلال پذیر باشند. سپس یک سری فرایندهای شیمیایی پیچیده جهت دستیابی به اکسید یا هیدروکسید بریلیوم نسبتاً خالص مورد استفاده قرار می گیرند. این هالوژنیدها توسط سایر فلزات یا به روش الکترولیز مذاب به بریلیوم فلزی احیا می شوند. فلز بریلیوم تحت یک یا چند فرایند تصفیه و سپس عملیات متالورژی پودر یا برخی موارد، متالورژی ذوب قرار می گیرد.



شکل ۱۱ تأسیسات فراوری برلیوم در کلیولند، اوهایو آمریکا

فراوری بریل

بریل اساساً توسط فرایندهای سولفاتی و فلوریدی تحت عملیات قرار می گیرد. روش کلریدی نیز یک فرایند مستقیم و ارزان جهت احیای کلرید برلیوم برای الکترولیز است. سایر فرایندها به دلیل مشکلات مربوط به واکنش دهی و تجهیزات قابل استفاده نیستند.

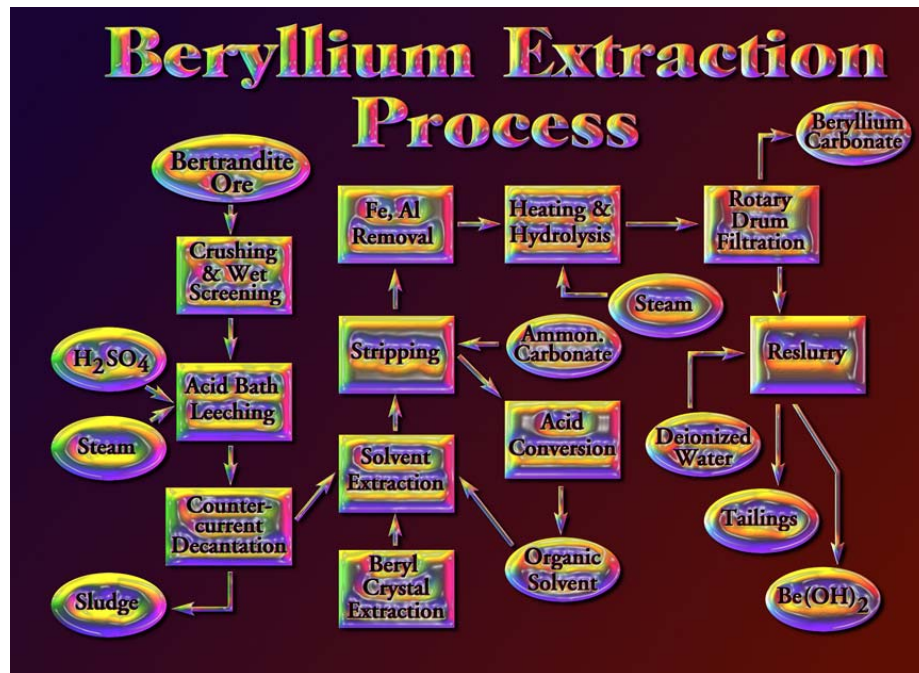


شکل ۱۲ سنگ معدن بریل

فراوری برتراندیت

روش های متداول فراوری ذوبی کانه های برتراندیت با درصد برلیوم پایین (کمتر از ۰/۸ - ۰/۵ درصد BeO)، که در ایالات متحده یافت شده اند، از نظر اقتصادی مقرون بصره نیست. به همین علت نیز یک فرایند جدید به نام فرایند کربوناتی SX جهت تولید هیدروکسید برلیوم بسیار

خالص از این کانه ها توسعه یافته که در آن از استحصال مایع- مایع با فازهای اورگانیک استفاده می شود.



شکل ۱۳ فرایند استخراج بریلیوم

برتراندیت، بر خلاف بریل، بدون نیاز به پیش- عملیات در اسید سولفوریک حل می شود. پسماند های انحلال ناپذیر (SiO_2 و غیره) و آلومینیم، که به صورت زاج آلومینیم رسوب می کند، به این ترتیب جدا می گردند. محلول سولفاتی بدست آمده با $\text{PH} = 0.5$ حاوی بریلیوم همراه با آلومینیم، کلسیم، آهن، سدیم، و درصد ناچیزی از عناصر دیگر خواهد بود. محلول سولفاتی توسط محلولی حاوی نفت سفید و اسید سولفوریک دی-۲- اتیل هگزیل مورد استحصال قرار گرفته و با تنظیم قدرت اسید، عناصر بریلیوم، آلومینیم، و آهن وارد فاز اورگانیک می شوند. سایر ناخالصی ها نیز در محلول سولفاتی باقی می ماند. مراحل بعدی فراوری شامل جداسازی یون های آهن از ترکیبات اورگانیک با افزودن یک محلول کربونات آمونیومی است. به این ترتیب، یک دوغاب حاوی کربونات بریلیوم و هیدروکسید آلومینیم ته نشین شده بدست می آید که به نام دوغاب ABC شناخته می شود. یک عملیات حرارتی در دمای 85°C می تواند آهن را به شکل یک رسوب از این دوغاب جدا نماید. آهن ته نشین شده همراه با رسوب هیدروکسید آلومینیم، فیلتر شده و بریلیوم به شکل یک کربونات بازی در محلول باقی می ماند. زمان عملیات حرارتی باید به درستی انتخاب شود (حدود ۴۵ دقیقه)، زیرا اگر حرارت دهی کوتاه باشد، تنها کسری از آهن ته نشین شده، و اگر بیش از حد طولانی باشد، بریلیوم زیادی از دست خواهد رفت. حتی با وجود انتخاب صحیح زمان حرارت دهی، باز هم حدود ۲ درصد بریلیوم رسوب کرده و حدود ۴-۶ درصد آن نیز همراه با هیدروکسید، فیلتر می شود. البته نیمی از این بریلیوم با شستشوی

دقیق قابل جداسازی است و باقی مانده آن هم با انحلال رسوب در اسید سولفوریک، استحصال آهن با یک فاز اورگانیک، و بازیافت محلول سولفید بریلیوم و آلومینیم به وضعیت قبل از ته نشینی زاج، بازیابی خواهد شد.

محلول کربونات بریلیوم بازی، که با فیلتر کردن از دوغاب ABC بدست آمده در یک اوتوکلاو به آمونیاک، دی اکسید کربن، و یک هیدروکسید بریلیوم تجزیه شده که به آسانی با فیلتر جدا می شود و خلوص نسبتاً بالایی دارد. آمونیاک و دی اکسید کربن در تولید کربونات آمونیوم مورد استفاده قرار می گیرند که مجدداً به چرخه تولید بازگردانده می شود. بعلاوه، می توان دوغاب ABC را تحت یک عملیات دیگر قرار داده و غلظت ناخالصی ها را بیشتر کاهش داد. به عنوان مثال، درصد ناخالصی آهن به کمتر از ۵۰ ppm قابل کاهش است. به عمین علت امروزه، کانه های بریل نیز بعد از عملیات حرارتی معمول، تحت فرایند کربوناتی SX قرار داده می شوند.

تولید ترکیبات بریلیومی قابل احیا

مهم ترین فرایندهای تولید فلز بریلیوم بر اساس احیای فلورید بریلیوم با منیزیم و کلرید بریلیوم با الکترولیز ذوبی کار می کنند. در نتیجه، هیدروکسید یا اکسید بریلیوم فرایند ذوب باید به یکی از این هالیدها تبدیل شود.

فلورید بریلیوم

ابتدا هیدروکسید بریلیوم در یک محلول فلورید هیدروژن آمونیوم حل می شود و تترافلوروبریلات آمونیوم بدست می آید. با توجه به اینکه هیدروکسید بریلیوم رسوب نمی کند، ناخالصی های دیگر به صورت رسوب هیدروکسیدی جدا می گردند. آلومینیم با افزایش PH محلول به ۸/۳ به شکل هیدروکسید ته نشین می شود. کروم و منگنز با اکسیداسیون توسط دی اکسید سرب رسوب می کنند. مس، نیکل، و سرب به صورت سولفید ته نشین می شوند.

تترافلوروبریلات آمونیوم به راحتی در آب انحلال پذیر است. حرارت دهی آن در دمای بین ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ °C سبب تجزیه به فلورید بریلیوم گازی و فلورید آمونیوم گازی می گردد. سرد کردن گاز، دانه های شیشه ای فلورید بریلیوم تولید می کند. فلورید آمونیوم نیز بازیافت شده و به چرخه فراوری بازگردانده می شود.

کلرید بریلیوم

کلرید بریلیوم به روش مستقیم از بریل و توسط فرایند کلریدی و یا با کلردهی اکسید بریلیوم در شرایط احیاکننده بدست می آید.

کلرید بریلیوم برای خالص سازی به روش تقطیر در جریان از گاز هیدروژن و تراکم جزء به جزء بسیار مناسب است. کلریدهای آلومینیم، سیلیسیم، و آهن (III)، که نقطه ذوب بسیار کمتری دارند، با کنترل دقیق دما قابل جداسازی هستند. کلرید آهن (II)، که با هیدروژن احیا می شود، در پسماند باقی می ماند.

تولید فلز

اصلی ترین مشکلات در تولید فلز بریلیوم، واکنش پذیری و نقطه ذوب بالای فلز و پایداری بیش از حد اکسید آن است. از میان بسیاری از روش های ممکن برای تولید این فلز، دو روش به صورت صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند که عبارتند از الکترولیز ذوبی و احیای هالید با فلزات. تنها عنصری که می تواند اکسید بریلیوم بسیار پایدار را مستقیماً و تحت شرایط استاندارد احیا کند کلسیم است. اما کلسیم، ترکیب بین فلزی بسیار پایدار CaBe تشکیل می دهد. احیای BeO با تیتانیوم، زیرکونیوم، یا کربن، در دماهای بالا از نظر تئوری امکان پذیر است: بریلیوم فرار باید بلافاصله توسط تقطیر از منطقه واکنش دهی خارج شود. هر چند که این روش عملاً بکار برده نمی شود.

احیا با فلزات

مهم ترین فرایند صنعتی تولید بریلیوم، احیای فلورید بریلیوم با منیزیم است. ابتدا مخلوطی از منیزیم و فلورید بریلیوم درشت دانه در داخل یک بوته گرافیتی حرارت داده می شوند. در دمای حدود 1300°C ، واکنش میان مواد، مخلوطی از سنگ ریزه های بریلیومی و فلورید منیزیم تولید می کند. با توجه به اینکه گرمای واکنش دهی زیاد نیست و ذرات فلورید بریلیوم به دلیل سمی و جاذب رطوبت بودن باید درشت انتخاب شوند، واکنش بدون حرارت دهی خارجی انجام پذیر نخواهد بود. معمولاً حدود ۷۰ درصد مقدار استوکیومتری منیزیم در این فرایند مورد استفاده قرار می گیرد. به این ترتیب، یک سرباره فلورید منیزیم بریلیوم انحلال پذیر در آب حاصل می شود که به راحتی از بریلیوم درشت دانه قابل جدایش خواهد بود. مقداری از فلورید بریلیوم که واکنش نداده از فلورید منیزیم جدا شده و به فرایند بازگردانده می شود.

واکنش کلرید بریلیوم با منیزیم یا سدیم یا واکنش فلورید بریلیوم با سدیم باید به روش دیگری انجام پذیرد. کار با سدیم، به دلیل نقطه ذوب پایین و واکنش دهی آن با گرافیت، دشوار بوده و کلرید بریلیوم نیز با نقطه جوش 250°C بیش از حد فرار است. احیای کلرید بریلیوم با سدیم در فاز بخار و دمای 250°C ، تنها روش تولیدی توسعه یافته محسوب می شود و از نظر اقتصادی نیز از اهمیت خاصی برخوردار نیست.

الکترولیز ذوبی

تمامی روش های الکترولیزی عملی، بر اساس تجزیه فلورید بریلیوم، اکسید بریلیوم، یا کلرید بریلیوم مخلوط با هالیدهای فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی عمل می کنند. این هالیدهای گروه اصلی I و II برای تشکیل یک الکترولیت مذاب پایدار با خواص هدایتی مناسب، ضروری هستند، چرا که هالیدهای بریلیوم مذاب پیوند کووالانسی داشته و هدایت الکتریکی ضعیفی دارند. بعلاوه، تنها فلورید بریلیوم از یک بازه دمایی مناسب بین نقطه ذوب و جوش خود در فشار اتمسفری برخوردار است.

الکترولیز فلورید در دماهای بالاتر از نقطه ذوب بریلیوم و بین ۱۲۹۰ تا ۱۴۰۰ °C انجام می گیرد. الکترولیز کلرید بریلیوم در دماهای بسیار پایین امکان پذیر است، به طوری که فلز، نه ذوب شده و نه اکسید می گردد. بریلیوم به شکل پوسته های جامد بدست می آید که با شستن الکترولیت جدا می شود.

کلرید بریلیوم و کلرید سدیم به مقدار نسبتاً یکسان با هم مخلوط شده و در دمای حدود ۴۰۰ °C- ۳۵۰ الکترولیز می گردند. ترکیب شیمیایی الکترولیز تا حد ممکن ثابت نگهداشته می شود. در حین الکترولیز، فلز روی دیواره کاتد رسوب می کند. وقتی غلظت کلرید بریلیوم در مذاب به ۴۵ درصد کاهش یافت، مذاب به داخل یک بوته دوم هدایت می شود. مقداری کلرید بریلیوم و کلرید سدیم از قبل در این بوته ذوب شده اند که مقدار آنها معادل مقادیر مصرفی حین الکترولیز در بوته اول است. به این ترتیب، حمام به ترکیب شیمیایی اولیه خود باز می گردد. سپس فرایند الکترولیز در بوته دوم آغاز شده و کلر تولیدی در آند حین الکترولیز جمع آوری می شود که مجدداً در تولید کلرید بریل مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

تصفیه و فراوری بعدی

سنگ ریزه ها یا پوسته های بریلیومی احیا شده هنوز کمی ناخالصی دارند و باید قبل از استفاده در ساخت قطعات سازه ای، تصفیه شوند. ناخالصی های اصلی در بریلیوم الکترولیز شده، کلر و سدیم هستند. عمده ناخالصی های موجود در بریلیوم حاصل از فرایندهای احیا با منیزیم نیز شامل منیزیم و فلورید منیزیم است. از میان ناخالصی های دیگر می توان اکسید بریلیوم، کربن، و فلزات، که مهم ترین آنها شامل آلومینیم، آهن و سیلیسیم است، نام برد. برخی ناخالصی ها تأثیر نامطلوبی بر خواص مکانیکی و خوردگی بریلیوم داشته یا سم رآکتور هستند. انواع بریلیوم تجاری به طور انحصاری با ذوب تحت خلأ در بوته های اکسید بریلیوم یا اکسید منیزیم و ریخته گری در قالب شمش گرافیتی تصفیه می گردند. شمش های بدست آمده از این روش حدود ۲۰۰ kg وزن دارند. سطح شمش ها ماشینکاری می شود تا سطحی از فلز که در تماس با بوته گرافیتی بوده و درصد زیادی کربن دارد از شمش خالص جدا شود.

ذوب بریلیوم احیا شده با منیزیم در خلأ بالا، فلزی با خلوص قابل مقایسه با بریلیوم الکترولیزی تولید می کند. کاهش بیشتر میزان هالیدها و فلزات با نقطه جوش پایین به وسیله ذوب پوسته های بریلیومی حاصل از الکترولیز در خلأ انجام می گیرد. روش خالص سازی الکترولیزی، یک فلز بسیار خالص، و خصوصاً عاری از اکسید، آلومینیم، آهن، سیلیسیم، کربن، و هالیدها، تولید می کند. سایر روش های تصفیه، مانند تقطیر در خلأ، ذوب منطقه ای، یا استحصال مایع- مایع، تنها در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته اند.

ذوب و ریخته گری

هدف اصلی ذوب و ریخته گری بریلیوم، خالص سازی بوده و تولید محصولات نیمه نهایی در درجه دوم اهمیت قرار دارند. زیرا قطعات تولید شده از فلز ریختگی، حتی بعد از فرم دهی، خواص بسیار

ضعیف تری نسبت به نوع متالورژی پودری دارند. ضعف محصولات ریختگی از آزاد شدن گازها حین انجماد و بروز ریزترک های ترانس کریستالی در نتیجه تنش های سرمایشی ناشی می شود. هرچند که این تنش ها قابل پیشگیری نیستند، اما می توان با طراحی و ساخت مناسب قالب میزان تنش ها را تا حد زیادی کاهش داد.

عیب قابل توجه دیگر، توسعه یک بافت درشت دانه در حین انجماد است که سبب افت خواص مکانیکی شده و با عملیات ترمومکانیکی نیز قابل بهبود نیست. در اغلب مواقع، بعد از ذوب قوس الکتریکی، کریستال هایی با طول چندین سانتیمتر به وجود می آیند، و هنوز هم یک عامل ریزکننده دانه برای برلیوم شناسایی نشده است.

تولید پودر

روش های متعددی جهت تولید و فشرده سازی پودر برلیوم برای ساخت قطعات برلیومی داکتیل با استحکام دما بالای مناسب مورد بررسی قرار گرفته اند. اما غلظت ناخالصی ها در حین کار متالورژی پودر بالا می رود. اکسیژن و نیتروژن موجود در اتمسفر به اضافه آهن و کربن، ناشی از کار مکانیکی برای تبدیل ماده به پودر، از اهمیت ویژه ای برخوردارند. از همه مهم تر، با کاهش اندازه دانه، درصد اکسید افزایش می یابد، یا به عبارت دیگر، سطح ویژه افزایش پیدا می کند. از طرف دیگر، حضور اکسید در برخی شرایط خاص مفید بوده و سبب افزایش استحکام و جلوگیری از رشد دانه می شود.



شکل ۱۴ پودر برلیوم

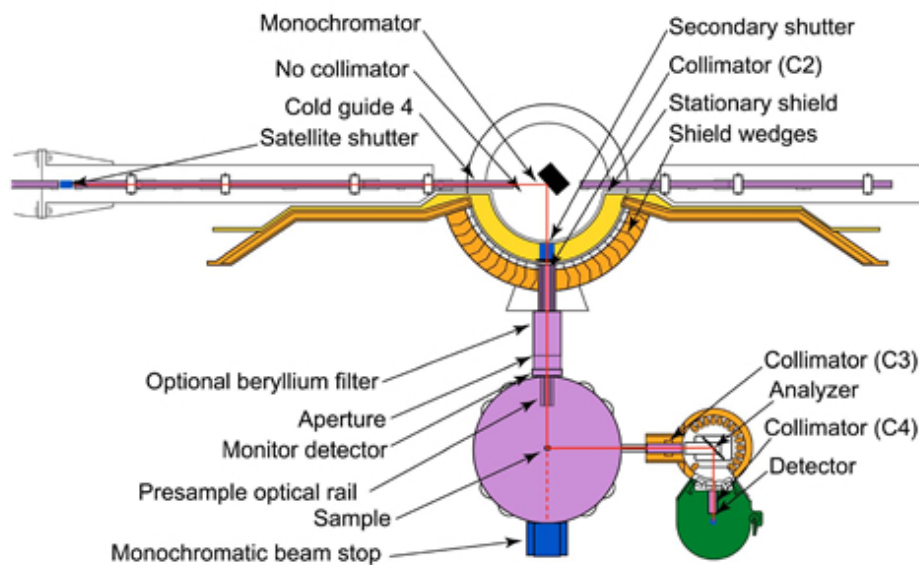
تولید پودر از شمش های ریختگی که ذاتاً اندازه دانه درشتی دارند شروع می شود. ویژگی این شمش ها داکتیلیته پایین و مقاومت به شکست است. این شمش ها با یک ماشین تراش، تراشیده می شوند. تراشه های نسبتاً درشت بدست آمده باید آسیاب شده یا به یک روش دیگر به اندازه های ریزتر تبدیل شوند. روش متداول خرد کردن تراشه های برلیومی، آسیاب سایشی - ضربه ای است. در این روش، پودر درشت به داخل یک جریان گاز تزریق شده و در یک نازل به آن شتاب داده می شود تا با شدت به یک هدف برلیومی برخورد کند. مورفولوژی ذرات پودری خرد شده توسط این فرایند، کروی تر از پودری است که از آسیاب دیسکی بدست می آید. در نتیجه، خواص مکانیکی

پودر های آسیاب شده ضربه ای یکنواخت تر خواهد بود. به دلیل ایزوتروپی بهتر و مقادیر کمتر آخال و ناخالصی در پودر بریلیومی حاصل از این روش، بریلیوم تجاری تولید شده از این پودر نیز از الانگشین بیشتری برخوردار خواهد بود.

یک فرایند صنعتی دیگر، روش آسیاب گلوله ای است. این فرایند جهت تولید پودر فراریز (حدود $5 \mu\text{m}$) با درصد اکسید بالا مورد استفاده قرار می گیرد، که به طور خاص در ساخت ابزار کاربرد دارد. استحکام تسلیم میکرو که در این ابزارها مورد نیاز است، با اندازه بسیار ریز ذرات و درصد بالای اکسید، که مرز دانه را در ماده فشرده نشده مستحکم می کند، تأمین می گردد. به دلیل اینکه پودرهای آسیاب گلوله ای شده، مشابه ذرات تولید شده در آسیاب گردان، سطح صاف دارند، بیلت بریلیومی حاصل از فشردگی این پودرها خواص فیزیکی و مکانیکی آن- ایزوتروپ خواهد داشت. پرس داغ پودر بریلیومی در خلأ و در قالب های گرافیتی یا فولادی، مهم ترین فرایند صنعتی ادغام محسوب می گردد. پودر بریلیوم، با فشار دینامیکی قالب، یا پیش- پرس تحت شرایط ایزواستاتیک سرد، پرس می شود. بعد از اینکه قالب تا دمای $1200 - 1000$ °C گرم شد، یک فشار 10 MPa - اعمال شده و بیلت هایی با قطر حداکثر $1/8 \text{ m}$ و 6 تن وزن با چگالی نسبی حدود 100 درصد بدست می آید.

تولید تک کریستال

اولین تک کریستال های بریلیومی به منظور تحقیق در مورد رفتار مکانیکی و شکست رخی بریلیوم و تنها در آزمایشگاه ها تولید شدند. رشد این تک کریستال ها به روش های انجماد آرام مذاب در یک بوته، کریستاله شدن مستقیم از بخار، و ذوب منطقه ای بدون بوته، انجام می شد. در طول دهه 70 ، بریلیوم، به دلیل دارا بودن خواص هسته ای و کریستالی عالی، به عنوان بهترین ماده در مونوکروماتورهای نوترنی شناخته شد.



شکل ۱۵ نوترون مونوکروماتور

هر چند که در گذشته، تلاش ها برای دستیابی به تک کریستال های بریلیوم با کیفیت مناسب برای مونوکروماتورها، موفقیت آمیز نبوده است، اما با وجود تجهیزات و تکنیک های پیشرفته کنونی، امکان تولید تک کریستال بریلیوم در مقیاس صنعتی وجود خواهد داشت. کریستال هایی با قطر ۱۵ mm و زیرساختار مناسب را می توان به روش ذوب منطقه ای بدون بوته تولید نمود.

مراجع

- ۱) Beryllium Science and Technology; Edited by D. Webster (1979);
- ۲) Beryllium Chemistry and Processing; K.A.Walsh; (2009)
- ۳) Designing and Fabricating Beryllium; Materion Brush Beryllium & Composites Co. Catalogue