

تعیین درجه حرارت زینترینگ بوکسیت معدن دوپلانه عنوان ماده اولیه صرفی در صنعت دیرگداز

حسین پایدار^{*}، جمال طراح^۲، امیر تمجیدی^۳

۱- استادیار، گروه مواد، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، مجلسی، اصفهان، ایران

۲- استادیار، گروه زمین‌شناسی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

۳- کارشناس ارشد پژوهشی و مدیر واحد مینرالوژی شرکت فناوران رهاورد کوشان، اصفهان، ایران

*hpайдar47@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۷/۰۵، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۱۴)

چکیده

در این پژوهه ماده اولیه‌ای بوکسیتی، به منظور تعیین درجه حرارت زینترینگ مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌هایی از این ماده اولیه در حرارت‌های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت پخت داده شدند. ترکیب شیمیایی و فازی بوکسیت خام و پخته با استفاده از روش‌های XRD مشخص گردیدند و میزان تخلخل و دانسیته آن معین شدند. این ماده اولیه متشکل از کانی‌های دیاسپور و بوهمیت بوده‌اند. کائولینیت و آناتاز (TiO₂) به عنوان ناخالصی در بوکسیت خام وجود داشته‌اند. بوکسیت پخته شامل مولیت، سیلیس، کوراندم و روتنیل بوده است. در اثر حرارت تغییر فاز داده و در حرارت‌های بالا منبسط شده که می‌تواند به عنوان عامل ایجاد ترک در نمونه مطرح باشد. بنابراین عامل تخلخل زیاد بوکسیت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان علاوه بر خروج آب شبکه‌ای کانی‌های دیاسپور، بوهمیت و ناخالصی کائولینیت، حاصل ترک‌های ناشی از ابساط TiO₂ نیز به شمار آورد. نتیجه حاصل از آزمایشات نشان داده است که دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مناسب‌ترین دما برای زینترینگ این بوکسیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی:

بوکسیت، زینترینگ، شاموت، آنالیز فازی، آنالیز شیمیایی.

۱- مقدمه

هستند که ترکیب شیمیایی هر دو آنها [Al(OH)₃] می‌باشد [۱]. ماده معدنی بوکسیت دارای محدوده وسیعی از کاربردها در صنایع مختلف است و بر اساس کاربردهای تجاری و صنعتی آن نظری تولید مواد ساینده، سیمان، مواد شیمیایی، متالورژی و دیرگداز دسته‌بندی می‌شود. بیشترین مصرف بوکسیت در بخش متالورژی و در تولید آلومینا (Al₂O₃) به منظور تهیه فلز آلومینیم است که مقدار ۸۵ درصد کل تولید بوکسیت جهانی را در بر

بوکسیت نوعی سنگ رسوبی متشکل از یک یا چند کانی از جنس هیدروکسیدهای آلومینیم با مقدار متفاوت از ناخالصی-هایی نظیر سیلیس (SiO₂)، اکسیدهای آهن (Fe₂O₃) و تیتانیم (TiO₂)، آلومیناسیلیکات‌هایی چون رس‌ها و همچین سایر ناخالصی‌ها در حد جزئی می‌باشد. کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده بوکسیت، درصدهای متفاوتی از هیدروکسیدهای آلومینیم با نام‌های گیسیت [Al(OH)₃] و پلی‌مورف‌های بوهمیت و دیاسپور

دیرگداز باید در دماهای نسبتاً بالاتر که معمولاً ۱۶۵۰ تا ۱۷۵۰ می باشد، صورت پذیرد. کترل فرآیند کلسیناسیون و زینترینگ جهت رسیدن به تغییرات فیزیکی و شیمیایی لازم و نیز به حد اکثر رساندن دانسته مواد به صورت یکنواخت جهت تولید محصولات دیرگداز با کیفیت ضروری است [۱۱].

از بوکسیت می توان برای تولید آجرهای نسوز بوکسیتی و همچنین محصولات منولیتیک دیرگداز استفاده نمود، لذا بوکسیت باید ابتدا به منظور خروج مواد فرار موجود در کانی های تشکیل دهنده آن و کاهش تخلخل و افزایش دانسته، تحت فرآیند زینترینگ قرار گیرد.

زینترینگ را می توان مشابه با پدیدهای دانست که در طبیعت تحت عنوان دگرگونی مجاورتی به وقوع می پیوندد و حاصل نفوذ حرارت ماده مذاب به درون سنگ های جانبی پوسته زمین می باشد که مثلاً منجر به تبدیل سنگ آهک رسوبی به سنگ مرمر دگرگونی با چگالی و تراکم بیشتر می گردد. شناخت از این پدیده طبیعی در صنایع سرامیک و دیرگداز مورد تقلید انسان قرار گرفت و تحت عنوان زینترینگ مواد اولیه به کار گرفته شد.

به منظور انجام فرآیند زینترینگ، ماده اولیه و یا بدنده سرامیکی تحت تأثیر حرارت قرار داده می شود که در طی آن تغییرات فیزیکی و شیمیایی پایدار همراه با کاهش تخلخل در طی مکانیزم رشد دانه ها و اتصالات آنها صورت می پذیرد. دمای زینترینگ بسته به ماده ای که تحت این فرآیند قرار می گیرد، متفاوت است. برای انجام زینترینگ، ابتدا ماده اولیه را خرد می نمایند، سپس آن را بسته به نوع ماده اولیه در درجه حرارت معین پخت می دهند، تا جائی که مواد فرار خود را از دست می دهد. ذرات تشکیل دهنده ماده اولیه تحت تأثیر فرآیند زینترینگ رشد می کنند که همراه با کاهش تخلخل و کاهش فضاهای بین دانه ها باعث ایجاد تراکم می شوند. سپس ماده زینتر شده را آسیاب کرده و آن را با فرمولاسیون معین که شامل دانه بندی و توزیع مشخص می باشد، مخلوط می کنند تا از آن بدندهای دیرگداز با شکل های مورد نیاز تهیه نمایند.

می گیرد. بقیه بوکسیت های تولید شده، در بخش صنایع غیرفلزی در تولید انواع خاص آلومینا نظری آلومینای کلسینه شده و آلومینای فعال مورد استفاده قرار می گیرد که ۱۰ درصد میزان بوکسیت مصرفی را تشکیل می دهد. سایر کاربردهای این ماده معدنی که ۵ درصد بقیه مصرف بوکسیت را شامل می شود، مشمول کاربردهای مستقیم آن در صنایعی نظری تولید مواد دیرگداز، سیمان، محصولات ساینده و مواد شیمیایی است. تولید بوکسیت دیرگداز یکی از مهمترین موارد مصرف بوکسیت بر اساس حجم تولید و سهم تجارت می باشد [۲].

بوکسیت مصرفی در تولید آجر و جرم های دیرگداز باید دارای خلوص بالا، دانسته بالا و جذب آب اندک باشد. علاوه بر این داشتن پایداری حجمی مناسب به هنگام پخت نیز، یکی از شرایط تولید دیرگدازهای بوکسیتی با کیفیت است [۳].

در دهه های اخیر پیشرفت های حاصل در ارتباط با صنایع دیرگداز منجر به پیشرفت هایی در تهیه و تولید محصولات بی شکل (منولیتیک) نسوز شده که با نوآوری های مهمی در رابطه با تهیه دیرگدازهای ریختنی، کاربرد و بهینه سازی آنها همراه بوده است [۴ - ۵]. در آخرین ده قرن بیستم، تحقیقات و بررسی های فزاینده ای در ارتباط با تهیه و تولید صنعتی محصولات منولیتیک دیرگداز صورت گرفت [۶-۹].

امروزه بوکسیت نوع دیرگداز به یکی از مهمترین مواد اولیه در تولید آجرها و محصولات منولیتیک دیرگداز تبدیل شده است. دیرگدازی بوکسیت بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی آن نظری میزان آلومینا و ترکیبات ناخالصی های موجود در آن مشخص می گردد. بنابراین انتخاب دقیق نوع بوکسیت برای هر کاربرد خاص بسیار مهم می باشد. به عبارت دیگر حضور ترکیباتی نظری انواع قلیایی ها، تیتانیا و ترکیبات آهن بر رفتار زینترینگ و درنتیجه خواصی نظری الاستیسیته و مقاومت به خوردگی سرباره در محصول نهایی مؤثر خواهد بود [۱۰].

انواع بوکسیت های مصرفی در صنایع شیمیایی، ساینده و دیرگداز باید قبل از مصرف، تحت فرایند کلسیناسیون و یا زینترینگ قرار گیرند. زینترینگ بوکسیت مصرفی در صنعت

۳- نتایج و بحث

با توجه به جدول (۱)، مقدار Al_2O_3 ۵۱/۵۰ درصد می‌باشد، این ماده همان‌طور که در مقدمه این مقاله ذکر شد، نمی‌تواند آرژیلیت باشد، زیرا مقدار Al_2O_3 در آرژیلیت در بهترین حالت، ۲۸ درصد، در آرژیلیت بوکسیتی ۳۲ درصد و در بوکسیت آرژیلیتی ۴۶ تا ۴۷ درصد می‌باشد [۱۲]. بنابراین ماده اولیه مورد مطالعه به عنوان بوکسیت معروفی می‌گردد.

وجود ۱۶/۰۴ درصد مواد فرار در آنالیز شیمیایی، دلالت بر آب شبکه‌ای موجود در ساختمان بلوری کانی‌های تشکیل‌دهنده این ماده اولیه دارد.

مقدار TiO_2 موجود در بوکسیت مورد بررسی ۳/۰۲ تعیین شده است. حضور مقادیر بالای TiO_2 در بوکسیت، ممکن است در دماهای بالا سبب مقداری انقباض در بدنه گردد. در ارتباط با بوکسیت‌های مصرفی در صنعت نسوز ایجاد انقباض پایین و در برخی موارد اندکی انبساط نیز می‌تواند مطلوب باشد [۱۱].

جدول (۱): آنالیز شیمیایی بوکسیت خام

Al_2O_3	۵۱/۵۰ %
SiO_2	۲۵/۰۸ %
Fe_2O_3	۱/۰۳ %
TiO_2	۳/۰۲ %
MgO	۰/۱۳ %
CaO	۰/۱۷ %
Na_2O	۰/۰۹ %
K_2O	۱/۰۱ %
SO_3	۰/۱۶ %
LOI	۱۶/۰۴ %

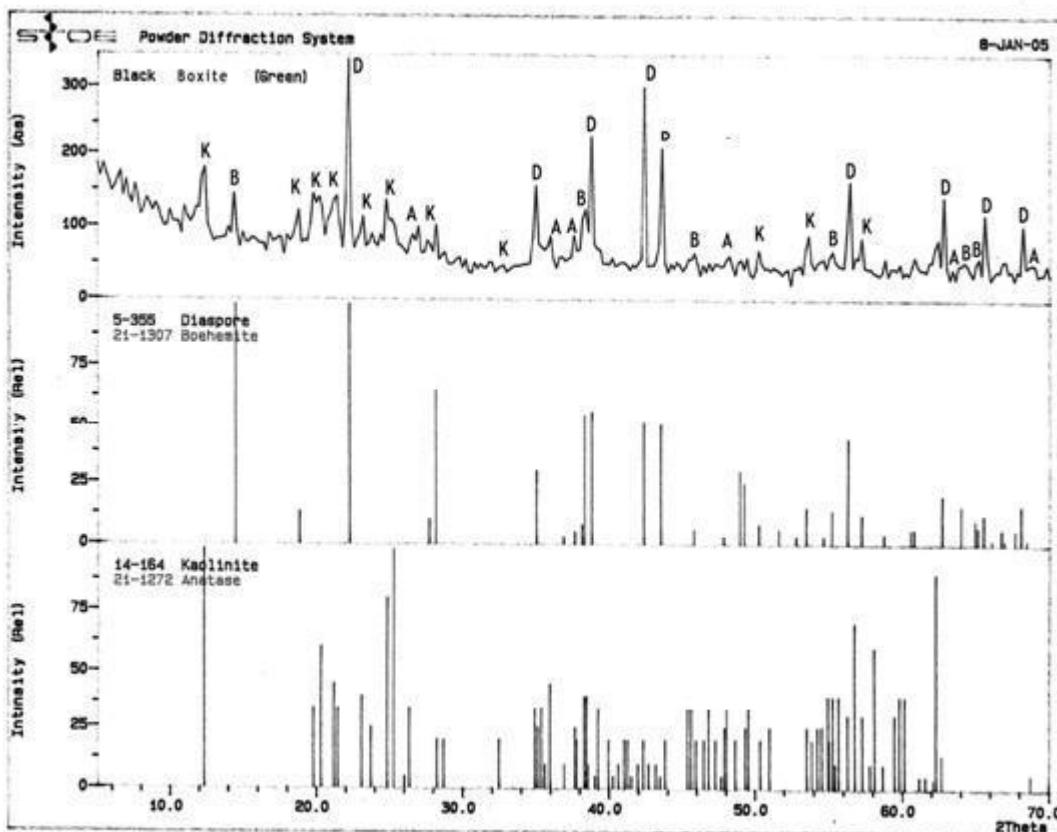
پس از انجام آنالیز شیمیایی، بوکسیت مورد مطالعه تحت آزمایش آنالیز فازی قرار گرفته‌اند. فازهای تعیین شده مطابق با شکل (۱) عبارت از دیاسپور ($\alpha\text{-AlOOH}$ ، بوهمیت - $\gamma\text{-AlOOH}$ ، کائولینیت $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ و آناتاز TiO_2 می‌باشند.

۲- مواد و روش تحقیق

در مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های نسوز آذر، ماده اولیه‌ای تحت عنوان آرژیلیت از معدن دوپلان، واقع در استان چهارمحال بختیاری به منظور تعیین درجه حرارت زیترینگ، جهت تولید آجرهای دیرگداز مورد بررسی قرار گرفت. لذا آزمایش‌های اولیه با تصور آرژیلیت صورت گرفته است. اما پس از انجام برخی آزمایش‌ها و مطالعات و بررسی‌های آزمایشگاهی در رابطه با آن، این ماده به عنوان بوکسیت تشخیص داده شد.

برای انجام این تحقیق ابتدا به مقدار تقریبی ۳۰ کیلوگرم سنگ معدن دوپلان با استفاده از دستگاه سنگ‌شکن فکی به ابعاد چند میلی‌متر تا چند سانتی‌متر خرد شده و بعد بخشی از آن در آسیاب دیسکی پودر گردید. سپس با رعایت اصول نمونه‌برداری، مقداری نمونه پودر شده از ماده معدنی خام برای انجام آنالیز‌های شیمیایی و فازی، ریزساختاری و حرارتی تهیه شدند. پس از آن به منظور بررسی تغییرات فازی این ماده معدنی، نمونه‌هایی با توزیع دانه‌بندی معین از ماده اولیه خام جهت انجام عملیات زیترینگ تهیه شدند و در کوره الکتریکی در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت در معرض حرارت قرار گرفته‌اند. البته باید توجه داشت که حداکثر توان این کوره‌های آزمایشگاهی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. به منظور تعیین درجه حرارت زیترینگ بوکسیت مورد آزمایش، ابتدا آنالیز شیمیایی بوکسیت خام با روش آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) با استفاده از دستگاه مدل XR300 ساخت شرکت Link آلمان، صورت گرفته که نتایج آن در جدول (۱) نشان داده شده است.

شناسایی فازهای مینرالی موجود در نمونه‌ها به روش آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه ساخت شرکت Stoe آلمان انجام شد. بررسی ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM + EDS) با دستگاه Cambridge S360 انجلستان، صورت پذیرفت. تهیه نمونه‌ها و انجام همه آزمایشات در شرکت فرآورده‌های نسوز آذر در اصفهان، صورت گرفت که نتایج حاصل از آنها در ذیل مورد بررسی قرار گرفته‌اند.



شکل (۱): آنالیز پراش پرتو ایکس بوکسیت خام مورد بررسی که دلالت بر وجود کانی های دیاسپور، بوهمیت، کائولینیت و آناتاز دارد.

= کائولینیت، B = بوهمیت، D = دیاسپور، A = آناتاز

مدت ۵ ساعت در معرض پخت قرار گرفته اند که بر این اساس، میزان تخلخل و دانسیته آنها تعیین شده و در جدول (۲) ارائه آن در حرارت های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد گردیدند.

همان طور که در بخش مواد و روش تحقیق این مقاله عنوان گردید، به منظور تعیین رفتار حرارتی این بوکسیت، نمونه های از آن در حرارت های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به گردیدند.

جدول (۲): خصوصیات فیزیکی بوکسیت مورد مطالعه

تخلل (درصد)	دانسیته (گرم بر سانتی متر مکعب)	دما پخت (درجه سانتی گراد)
۷/۹۶	۲/۳۳	۱۱۰۰
۶/۵۲	۲/۶۲	۱۲۰۰
۱۵/۵۱	۲/۴۲	۱۳۰۰

حرارت های ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد نشان می دهند. این پدیده می تواند ناشی از خروج کامل آب شبکه ای کانی های

با توجه به جدول (۲)، نمونه های پخته شده در دما ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد تخلخل بیشتری در مقایسه با نمونه های زینتر شده در

وجود فازهای سیلیس، مولیت، کُراندوم و روتیل نموده است (شکل ۲).

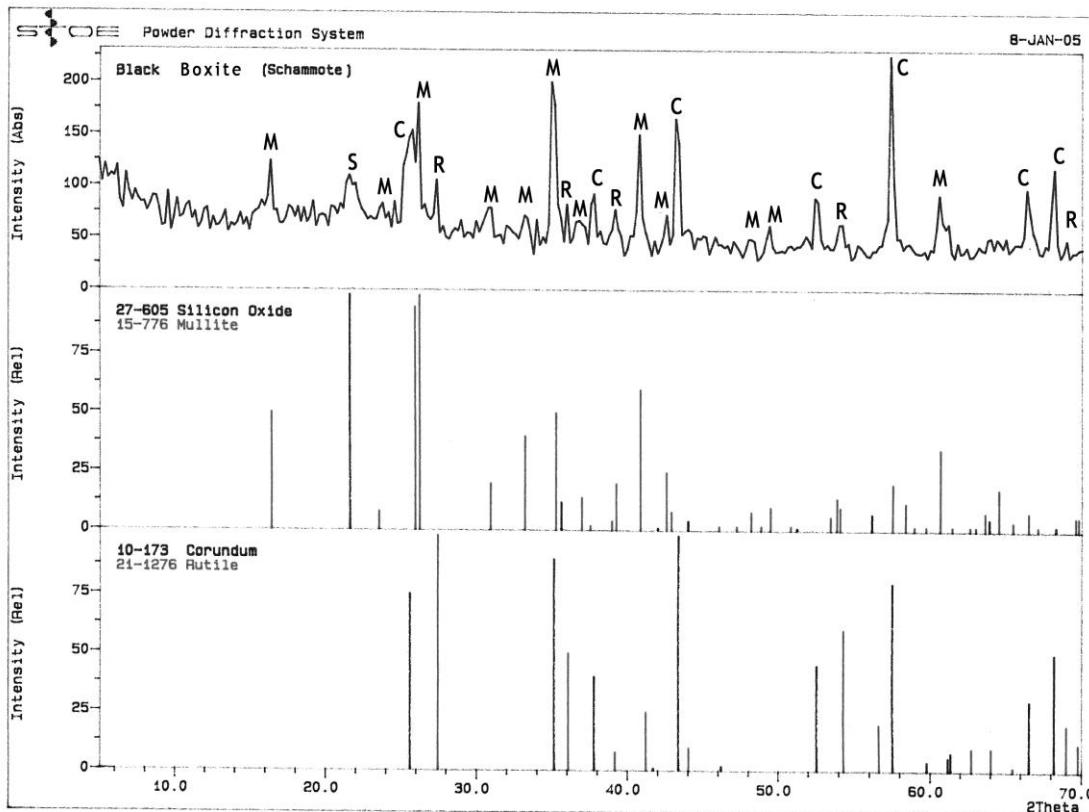
تشکیل مولیت در نمونه پخته شده، می‌تواند نشانه درصد قابل توجهی از ناخالصی کائولینیت در این بوکسیت باشد که وجود آن در آنالیز فازی نمونه‌های خام این ماده اولیه نشان داده شد. برای تشکیل مولیت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) در بوکسیت پخته به وجود مقدار کافی سیلیس در محیط نیاز می‌باشد. بنابراین مولیت حاصل می‌تواند ناشی از تجزیه و تبدیل کائولینیت موجود در بوکسیت خام در اثر پخت باشد.

دیاسپور، بوهمیت و کائولینیت در این دما باشد. کمترین میزان تخلخل در نمونه پخته شده در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید. آزمایش آنالیز شیمیائی بر روی نمونه‌های پخته شده بوکسیت، در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته که نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول ۳- آنالیز شیمیایی بوکسیت پس از پخت

Al_2O_3	۵۸/۵۶٪
SiO_2	۳۲/۵۵٪
Fe_2O_3	۶/۳۲٪
TiO_2	۲/۹۲٪

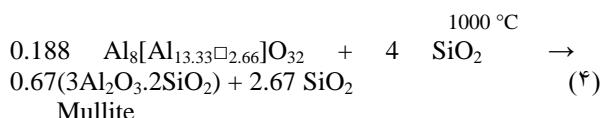
نمونه پخته شده در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت آزمایش آنالیز فازی با روش XRD قرار داده شد که نتیجه حاصل دلالت بر



شکل (۲): آنالیز فازی بوکسیت پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با روش XRD

که حاکی از وجود فازهای سیلیس، مولیت، کُراندوم و روتیل می‌باشد

M = مولیت، S = سیلیس، C = کُراندوم، R = روتیل



علامت □ در واکنش‌های فوق نمایانگر جایگاه خالی یون‌ها در شبکه بلوری است. هر یک از فازهای اسپینلی در واکنش‌های (۲) و (۳) در شرایط خاص خود ایجاد می‌گردد.

خروج گروههای هیدروکسیل از شبکه بلوری کاتالینیت سبب تبدیل هشتوجهی‌های Al(OH)_3 به چهاروجهی‌ها در سیستم منوکلینیک می‌شود که مطابق با واکنش (۱) منجر به تشکیل متاکاتالینیت می‌گردد. متاکاتالینیت دارای نقص ساختاری است، طوری که حدود ۲۰ درصد حجمی شبکه متاکاتالینیت متشکل از فضای خالی حاصل از آزاد شدن گروههای $[\text{OH}^-]$ در اثر حرارت می‌باشد. وجود تتراندراهای $[\text{SiO}_4]^{4-}$ در شبکه بلوری متاکاتالینیت موجب ایجاد تعادل در ساختارهای $\text{M}_{1-x}\text{Al}_x\text{Si}_2\text{O}_5$ می‌شود [۱۴].

در مورد چگونگی تشکیل فاز اسپینلی، بین محققان اختلاف نظر وجود دارد. سری کریشنا و همکاران [۱۵] معتقد هستند که شبکه بلوری متاکاثولینیت در اثر حرارت متلاشی شده و به نوعی اسپینل و SiO_2 تجزیه می‌شود. این محققان فاز اسپینلی شبکه‌ای $3\text{SiO}_2.2\text{Al}_2\text{O}_3$ را با وضعیت شبکه‌ای $[\text{Al}_{10.67}\square_{5.33}]\text{O}_{32}$ با $[\text{Si}_8]^{[6]}$ و همچنین فاز $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ با $[\text{Si}_{4.92}\text{Al}_{3.08}]^{[4]}$ مطرح ساخته‌اند.

به نظر براون و همکاران [۱۶]، در مرحله تشکیل فاز اسپینلی، فاز γ -Al₂O₃ با ساختار بلوری $[Al_8]^{[6]}[Al_{13.33} \square_{2.66}]O_{32}$ ^[4] به همراه SiO_2 تشکیل می‌شود.

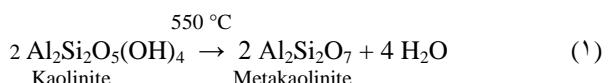
با توجه به مطالب فوق، مشخص می‌گردد که در روند پخت کائولینیت، در مرحله تشکیل فاز اسپینل، فضای خالی در شبکه بلوری ایجاد می‌شود. اندازه شعاع یون Al^{3+} = 0.50 Å و یون Ti^{4+} = 0.68 Å می‌باشد و اختلاف شعاع این دو یون کمتر از ۱۵ درصد است، لذا چنانچه TiO_2 همراه با کائولینیت در ماده اولیه وجود داشته باشد، یون Ti^{4+} به صورت محلول حامد در ساختار

در طی فرآیند زینترینگ تمامی رطوبت و گروههای اتصال شیمیایی هیدروکسیل از بوکسیت خارج می‌شوند. کانی‌های آلومینوسیلیکاتی که به صورت مواد رسی وجود دارند، واکنش-های حالت جامد را انجام می‌دهند و به مولیت تبدیل می‌گردند. این واکنش‌ها با آزاد شدن سیلیس همراه هستند. سیلیس آزاد شده با مقادیر اضافی آلومینای موجود در بوکسیت واکنش نموده تا فاز مولایت ثانویه تشکیل گردد. کانی‌های آلومینایی موجود در بوکسیت (گیبسیت، بوهمیت و دیاسپور) یک سری تغییرات فازی را همراه با از دست دادن گروههای هیدروکسیل انجام می‌دهند. بخشی از آلومینا صرف واکنش با سیلیس آزاد شده که منجر به تشکیل مولیت می‌گردد و باقی مانده آن فاز کُراندوم را به وجود می‌آورد. تمامی واکنش‌های مذکور با افزایش تراکم بوکسیت دیرگداز همراه است [۱۳].

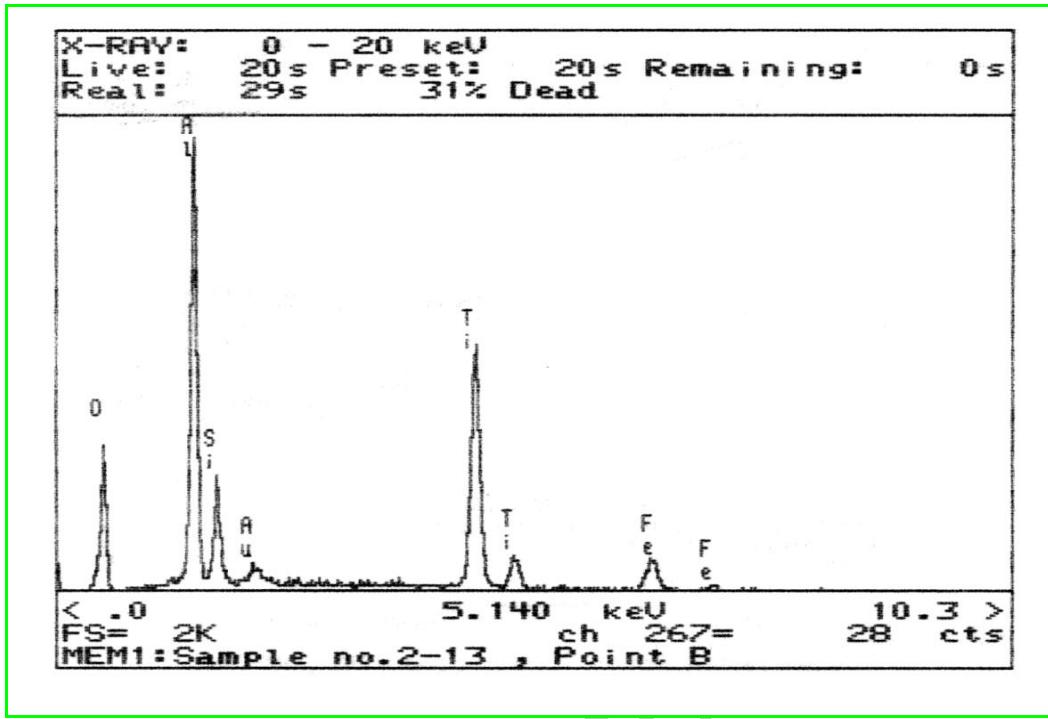
بوکسیت‌هایی که دارای مقادیر بالای فاز مولایت هستند، به هنگام حرارت دادن مجدد از نظر تغییرات حجمی پایدار هستند و یا اندکی تمایل به انبساط دارند. این مورد از آنجا ناشی می‌شود که انبساط حاصل از ادامه تشکیل و رشد کریستال‌های فاز مولیت ثانویه‌ی ایجاد شده از فاز شیشه و گراندوم، ادامه فرآیند زیترینیگ در حضور فاز مایم را خشی می‌نماید [۱۱].

بايد توجه داشت که تبدیل آناتاز به روتیل و سپس به بروکیت در اثر افزایش حرارت و انبساط ناشی از آن می‌تواند سبب ایجاد ترک در نمونه گردد.

کائولینیت تحت تأثیر فرآیند حرارتی، طبق واکنش‌های زیر طی چند مرحله به مولیت تبدیل می‌شود.



بلوری مولیت که فاز نهائی حاصل از پخت کاٹولینیت است، جایگزین برخی از یون‌های Al^{3+} خواهد شد (شکل ۳).



شکل (۳): آنالیز نقطه‌ای فاز مولیت در نمونه پخته شده در دمای ۱۳۰۰

درجة سانتی‌گراد که حاکی از تشکیل محلول جامد TiO_2 و مولیت می‌باشد

که منجر به تشکیل فازهای سوزنی شکل مولیت می‌گردد، روی می‌دهد شکل (۶). چون مولیت تشکیل شده دارای چگالی کمتری ($3/15$ گرم بر سانتی‌متر مکعب) نسبت به آلومینا ($3/99$ گرم بر سانتی‌متر مکعب) می‌باشد، سبب ایجاد انبساط در آجر شده و ساختار بازتری در آن پدید می‌آورد. از طرف دیگر در اثر وجود ناخالصی‌هایی نظیر ترکیبات زودذوب، فرآیند تشکیل مولیت فعال‌تر می‌گردد. در محدوده دمایی 1200 تا 1400 درجه سانتی‌گراد، آلومینا تا حد اشباع به داخل فاز مایع نفوذ می‌کند و سپس فاز مولیت ثانویه رسوب می‌نماید. درنتیجه این فرآیند، انبساطی به میزان 4 درصد ایجاد می‌شود که ناشی از کاهش کلی چگالی است [۱۰ و ۱۹].

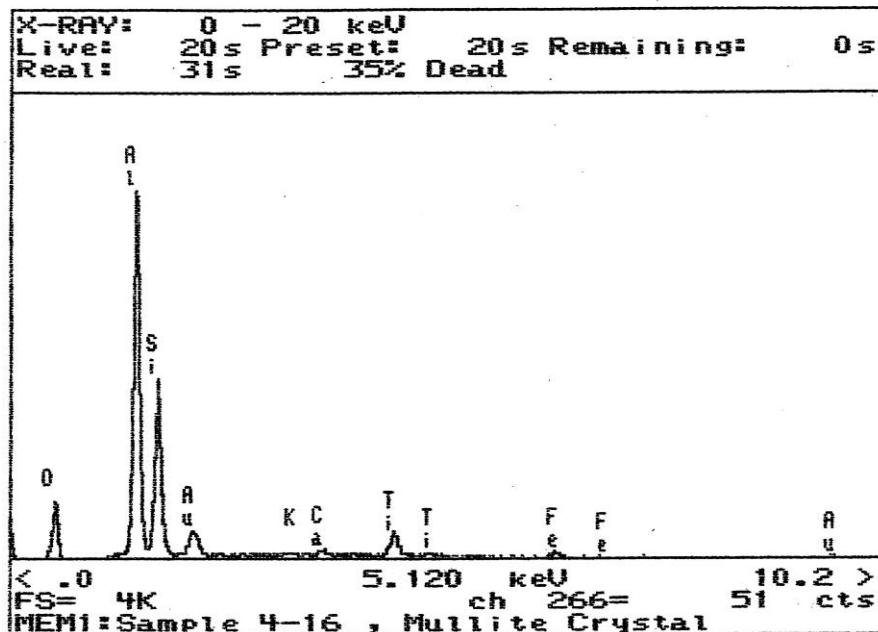
این پدیده با مقایسه مجموع مقادیر چگالی آلومینا ($3/99$ گرم بر سانتی‌متر مکعب) و سیلیس ($2/21$ گرم بر سانتی‌متر مکعب) با چگالی فاز مولیت ($3/15$ گرم بر سانتی‌متر مکعب) مشخص می‌گردد. پدیده انبساط ثانویه در بوکسیت‌های نوع گیپسیت-

جایگزینی Ti^{4+} در شبکه بلوری مولیت سبب افزایش اندازه دانه مولیت و ایجاد استحکام بیشتر در فرآورده نسوز می‌شود. وجود TiO_2 در حد حلایت (حدود 2 درصد وزنی) در خاک نسوز در دمای 1300 درجه سانتی‌گراد سرعت زینترینگ را افزایش می‌دهد، ولی بر عکس میزان TiO_2 بیش از حد حلایت (3 تا 5 درصد وزنی)، بر تخلخل کل و اندازه متوسط تخلخل می‌افزاید [۱۷]. حد حلایت تیتانیم در شبکه بلوری مولیت بسته به شرایط فیزیکی شیمیایی محیط تقریباً بیش از 2 تا 5 درصد وزنی می‌باشد [۱۸].

وجود فاز مولیت با روش آنالیز نقطه‌ای، در نمونه پخته شده در دمای 1200 درجه سانتی‌گراد به اثبات رسیده است شکل (۴).

رفتار انبساطی بوکسیت‌ها در اثر تشکیل فاز مولیت ثانویه فرآیندی پیچیده است و یکی از مهمترین خواص هنگام تولید و کاربرد آجرهای دیرگداز بوکسیتی محسوب می‌شود. این انبساط در اثر واکنش ذرات بوکسیت با سیلیس موجود در بایندر رسی-

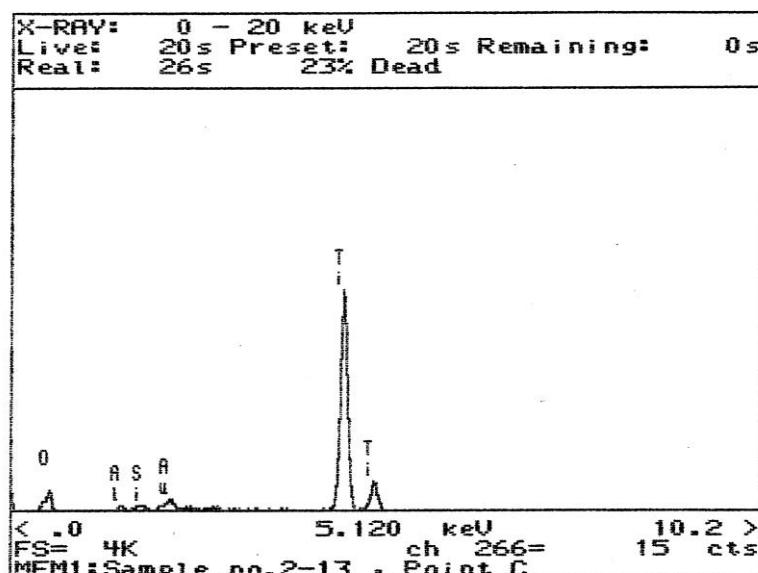
کاپلینیتی قابل توجه‌تر است، چرا که این نوع بوکسیت‌ها عموماً دارای مقادیر بیشتری سیلیس بوده و فاز مولیت بیشتری در آنها تشکیل خواهد شد [۱۰ و ۱۹].



شکل (۴): آنالیز نقطه‌ای نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که حاکی از تشکیل فاز مولیت می‌باشد.

اثبات رسیده که دلالت بر تبدیل آناتاز به روتیل در دمای بالای ۹۱۵ درجه سانتی‌گراد دارد (شکل (۵)).

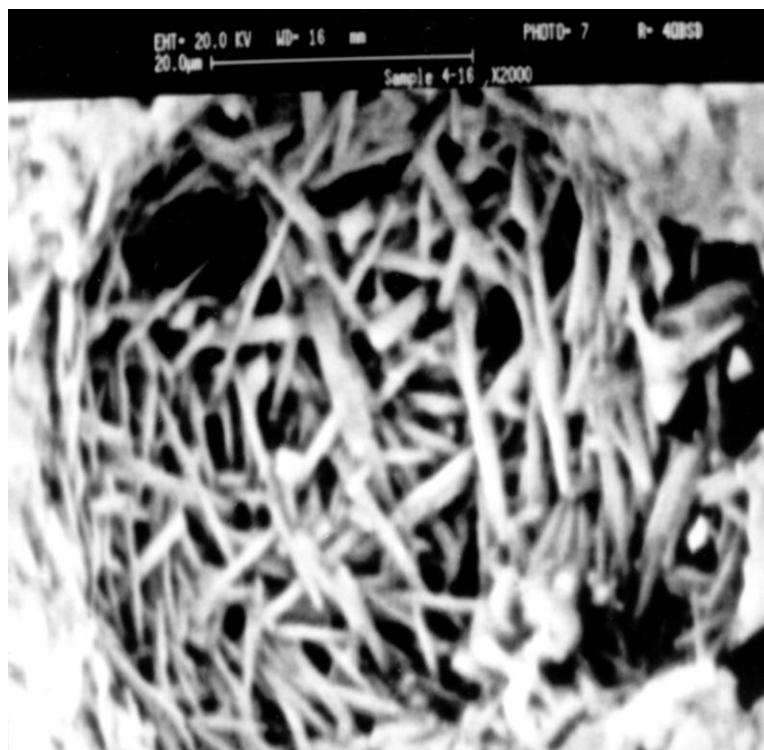
تشکیل فاز روتیل در مطالعه نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از میکروسکپ الکترونی نیز به



شکل (۵): آنالیز نقطه‌ای از نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که دلالت بر وجود فاز روتیل دارد.

جایگزینی Ti^{4+} در شبکه بلوری مولیت را نشان می‌دهد (شکل-های (۳) و (۶)).

بررسی آنالیز نقطه‌ای نمونه‌های پخته شده بوکسیت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از میکروسکپ الکترونی،



شکل (۶): بلورهای سوزنی شکل مولیت که با از استفاده میکروسکپ الکترونی مشاهده شد.

ترکیب شیمیایی TiO_2 با نقطه ذوب ۱۷۷۵ درجه سانتی‌گراد تری‌مورف می‌باشد. آناتاز با سیستم بلوری تراگونال و با ضریب انبساط خطی $2.8801 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ در جهت موازی محور a و $\alpha = 6.6424 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ در جهت موازی با محور C در اثر حرارت به روتیل تبدیل می‌شود [۲۰]. روتیل نیز با سیستم بلوری تراگونال، در جهت موازی محور a دارای ضریب انبساط حرارتی خطی $7.192 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ و در جهت موازی محور بلوری C دارای ضریب انبساط حرارتی خطی $9.943 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ است. TiO_2 در دمای بالا، از انبساط زیاد برخوردار است [۲۰]. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، روتیل در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به بروکیت با سیستم بلوری اورتورومیک تغییر فاز می‌دهد. ضرایب انبساط حرارتی

باید توجه داشت که TiO_2 با امکان تشکیل فازهای پلی‌مورفی آن در حرارت‌های مختلف، انبساط حجمی را سبب می‌گردد. TiO_2 به صورت آناتاز در بوکسیت خام وجود دارد (شکل ۱). این فاز در دمای حدود ۹۱۵ درجه سانتی‌گراد به روتیل تبدیل می‌شود و روتیل خود نیز در دمای حدود ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به فاز بروکیت تبدیل می‌گردد. اکسید تیتانیم از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و می‌تواند سبب تغییر حجم و ایجاد ترک در فرآورده‌های نسوز شود. وجود تخلخل زیاد در نمونه‌های پخته شده، به خصوص در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، می‌تواند علاوه بر تأثیر خروج آب شبکه‌ای کانی‌های کائولینیت، دیاسپور و بوهمیت، ناشی از تغییرات فازی TiO_2 و انبساط حاصل از این تغییرات نیز باشد [۲۰].

- [5] M. Nouri-Khezrabad, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, F. Golestani- Farda & H.R. Rezaie, "Nano-bonded refractory castables", Ceram. Int. 39, pp. 3479–3497, 2013.
- [6] S. Jonas & F Nadachowski, "A new non-silicate refractory of low thermal expansion", Ceramics International, 24 pp. 211–216, 1998.
- [7] J. D. Kenneth, J. Temuujin, T. MacKenzie, B. Jadambaa, B. Namjildorj, M. E. Olziiburen, Smith & P. Angerer, "Effect of mechanochemical treatment on the synthesis of calcium dialuminate", Journal of Materials Chemistry 10, pp. 1019–1023, 2000.
- [8] B. Singh & A. J. Majumdar, "The hydration of calcium dialuminate and its mixtures containing slag", Cement and Concrete Research 22 (6), pp. 1019–1026, 1992.
- [9] S. Jonas, F. Nadachowska & D. Szlagierczak, "Low thermal expansion refractory composites based on CaAl₄O₇", Ceramics International 25 pp. 77–84, 1999.
- [10] ر. نقی زاده، ع. بنی طباء، ف. آریانپور و ب. پناهی، "بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و میزراویزیکی بوکسیت دیرگداز اجیه لوشان"، مجله دانشکده فنی، جلد ۳۵، شماره ۲ (مهندسی مکانیک)، صص ۴۱–۴۹. بهار ۱۳۸۷.
- [11] Russell, Refractory Bauxite Changing Face of Supply, Industrial Minerals, October, PP. 52-67, 1997.
- [12] W. H. Maclean, F. F. Banaria & G. Sama, "Mineral Deposits", Vol 32, pp. 607-616, 1997.
- [13] Molin & K. Ganbari Ahari, "High Temperature Property Development of Bauxite Bricks", 45th Colloquium on Refractories, Aachen, PP. 141–146, 2000.
- [14] S. Iwai, H. Tagai, & T. Shimamune,, "Procedure for dickit structure modification by dehydration", Acta Crystallography, B 27, pp. 248 – 250, 1971.
- [15] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. De Az, & J. S. Moya, "Kaolinite-mulli reaction series". J. Mater. Sci. 25, pp. 607 – 612, 1990.
- [16] I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, M. E. Bowen, & R.H. Meinhold, "Outstanding problems

در بروکیت در جهت‌های موازی محورهای a، b و c به ترتیب $\alpha = 19.2029 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ، $\alpha = 14.4938 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ و $\alpha = 22.0489 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ هستند [۲۰]، لذا اکسید تیتانیم از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و می‌تواند سبب تغییر حجم و ایجاد ترک در فرآوردهای نسوز شود. از طرفی خروج کامل آب شبکه‌ای موجود در کانی‌های دیاسپور، بوهمیت و کائولینیت به هنگام پخت، عامل دیگری بر ایجاد تخلخل در بوکسیت محسوب می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

وجود تخلخل زیاد در نمونه‌های پخته، به خصوص در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد، می‌تواند علاوه بر تأثیر خروج آب شبکه‌ای کانی‌های کائولینیت، دیاسپور و بوهمیت، ناشی از تغییرات فازی TiO₂ و انبساط حاصل از این تغییرات باشد. با توجه به دانسته و تخلخل بوکسیت پس از پخت در حرارت‌های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، تغییرات فازی TiO₂ و تشکیل مولیت همراه با محلول جامد Ti در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، به نظر می‌رسد دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد مناسب‌ترین دما برای تهیه شاموت از این بوکسیت باشد، زیرا شاموت این بوکسیت در دمای مزبور از بیشترین دانسته و کمترین تخلخل برخوردار است.

۵- منابع

- [1] Russell, "Bauxite & alumina—A guide to non-metallurgical use sand markets", Surrey, United Kingdom, Metal Bulletin plc, 112 p., 1999.
- [2] Gateman, "Bauxite Mineral Review", Ceramic Bulletin, June, PP. 245-252, 1998.
- [3] Caballero & J. Requena, "Refractory Bauxite", Ceramic International, Vol. 12, PP. 27 - 35, 1986.
- [4] N. M. Khalili, "Refractory concrete based on barium aluminate–barium zirconate cements for steel-making industries", Ceram. Int. 31, pp. 937–943, 2005.

- [20] G.H. Chester, "Refractories production and properties", The iron and steel institute, London, 562 p., 1983.
- in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si and Al solidstate nuclear magnetic resonance: High-temperature transformations of metakaolinite", Am J. Ceram. Soc. 68, pp. 298-301, 1995.
- [17] Baudin, & J. S. Moya, "Influence of Titanium Dioxide on the Sintering and Microstructural Evolution of Mullite". Commun. Of the Am. Ceramic. Soc. C 134, 1984.
- [18] Baudin, M.I. Osendi, & J. S Moya, "Solid solution of TiO_2 in Mullite". J. Mater. Sci. Lett. 2, pp. 185–187, 1983.
- [19] Y. Yuanfen & C. Hongchen, "Monolithic Refractory Based on Chinese Raw Materials", Interceram, Vol. 45, No.1, PP. 52-57, 1996.