

بررسی اثر TiO_2 بر کیفیت مخلوط رس‌های نسوز معادن سمیرم و قشلاق در ارتباط با کاربرد آن در صنعت نسوز

حسین پایدار^۱، جمال طراح^۲

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

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

*hpaidar47@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۲۷، تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۳۰)

چکیده

در این پروژه مخلوط‌هایی از دو ماده اولیه‌ی رسی از معادن سمیرم و قشلاق به منظور تعیین رفتار حرارتی برای تولید آجرهای نسوز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علت مخلوط نمودن این دو خاک، بالا بودن مقدار TiO_2 (۵/۰۸ درصد) در خاک رس قشلاق و پایین بودن اکسید تیتانیم (۱/۵۲ درصد) در رس سمیرم بود. چند نمونه از این ماده مخلوط شده به مدت ۵ ساعت در دماهای ۱۳۴۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شده‌اند. ترکیب شیمیایی و مینرالی ماده خام و پخته شده آنها با استفاده از روش‌های XRF، XRD و SEM مشخص گردیدند. کانی‌های اصلی رس خام سمیرم عبارتند از کائولینیت، دیکیت، گوتیت و کوارتز و رس قشلاق متشکل از کائولینیت، بوهمیت، روتیل، دیاسپور (۴)، دیکیت و گوتیت می‌باشد. مخلوط پخته شده شامل مولیت، سیلیس و روتیل است. نتیجه آزمایشات انجام شده در این پروژه نشان داده که با اختلاط مناسب دو خاک با محتوای متفاوت TiO_2 می‌توان میزان این ماده را در مخلوط دو خاک مورد بررسی به حد مطلوب رسانید تا قابل استفاده برای مصرف در صنعت نسوز باشد.

واژه‌های کلیدی:

رس نسوز، کائولین، تغییرات فازی، آنالیز شیمیایی، روتیل.

۱- مقدمه

بنیادی این گونه مواد، مقاومت آنها در برابر حرارت‌های بالا است که با روش آذرسنجی^۱ (PCE) تعیین می‌گردد [۲]. مواد نسوز عمدتاً مرکب از اکسیدهای سیلیسیم و آلومینیم هستند. آنها به مقدار زیاد در صنایع متالورژی، شیشه‌سازی و سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرند که به شکل‌های گوناگون برای پوشش درون کوره‌ها، پاتیل‌ها، کونورتورها و سایر سازه-

مواد نسوز به گروهی از سرامیک‌ها اطلاق می‌گردد که برای کاربرد در دماهای بالا که معمولاً بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتی-گراد می‌باشد، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. برخورداری از برخی خواص بنیادی در هر ماده نسوز از ضروریات مبرم محسوب می‌شود، در حالی که داشتن سایر خصوصیات به شرایط محل مصرف یک نسوز بستگی دارد. مهمترین خاصیت

قشلاق با محتوای متفاوتی از مقدار TiO_2 می‌باشد. با توجه به این که وجود دی‌اکسید تیتانیم تا حد معینی، می‌تواند در ماده اولیه نسوز مناسب باشد، مسئله این پروژه بر این است که آیا با اختلاط دو خاک با مقدار متفاوتی از دی‌اکسید تیتانیم می‌توان به میزان مناسبی از فاز TiO_2 در ماده اولیه مصرفی دست یافت که منجر به کیفیت مطلوب در محصول نهایی نسوز گردد.

تیتانیم می‌تواند به دو صورت در خاک نسوز یافت شود: الف) به صورت جایگزینی به جای Al^{3+} در شبکه بلوری کائولینیت که بدین شکل معمولاً کمیاب است و مزاحمتی در فرآورده‌های نسوز رسی فراهم نمی‌آورد.

ب) به صورت کانی‌های اکسیدی با ترکیب شیمیایی TiO_2 که به نام‌های آناتاز (تراگونال)، روتیل (تراگونال) و بروکیت (اورتورومیک) که بسته به مقدار درصد آن می‌تواند در کیفیت محصول نهایی تأثیر گذار باشد [۷].

یکی از اثرات زیان‌بار ترکیبات تیتانیم موجود در ماده اولیه، کدر کردن رنگ محصولات سرامیکی سفید پس از پخت می‌باشد. گرچه اکسید تیتانیم خود دارای رنگ سفید است، ولی بر شدت قدرت رنگ‌زائی اکسیدهای فلزی کروموفور (رنگ‌دهنده)، به ویژه اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن می‌افزاید [۸].

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور استفاده بهینه از خاک قشلاق و جهت دستیابی به هدف فوق و بررسی اثر TiO_2 در کیفیت خاک نسوز، نمونه‌هایی از مخلوط خاک نسوز سمیرم واقع در استان اصفهان و خاک نسوز قشلاق در ۷۰ کیلومتری شمال شرق آزادشهر واقع در استان گلستان که در مقایسه با خاک سمیرم، حاوی درصد بالایی از TiO_2 می‌باشد، در دماهای متفاوت پخت داده شده‌اند. در اینجا قبل از تشریح آزمایش‌های انجام شده به بررسی وضعیت خاک-های مورد مطالعه به عنوان ماده اولیه نسوز پرداخته می‌شود.

خاک نسوز سمیرم از نوع کائولین است که دارای رنگ سفید تا خاکستری روشن متمایل به کرم می‌باشد. کائولین سمیرم بر روی هم دارای خاصیت پلاستیسته پایین بوده و عمدتاً از

های مربوط به فرآیند مواد در دماهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. مقاومت بالای مواد نسوز در برابر حرارت‌های بالا که به ترکیب شیمیایی اولیه آنها بستگی دارد، معمولاً مربوط به نقطه ذوب بالا و خنثائی شیمیایی می‌باشد.

نسوزهای تهیه شده از مواد اولیه رسی متشکل از نوعی خاک-های رسی هستند که ترکیب کانیایی آنها از گروه کانی‌های کائولینیتی $(Al_2Si_2O_5[OH]_4)$ و ناخالصی‌هایی مانند اکسیدهای قلیایی، اکسیدهای آهن و تیتانیم تشکیل شده است. میزان Al_2O_3 آنها در محدوده ۲۵ تا ۴۵ درصد می‌باشد. رس‌های نسوز معمولاً بر اساس مقدار ناخالصی‌های موجود در آنها و همچنین نسبت آلومینا به سیلیس تقسیم‌بندی می‌شوند [۳ و ۴].

یکی از شناخته شده‌ترین نسوزها، رس نسوز است که از ذرات بسیار ریز با اندازه‌های زیر ۴ میکرون تشکیل شده است. رس‌ها متشکل از کانی‌های رسی نظیر کائولینیت، دیکیت، ناکریت، مونت‌موریونیت، هالوئیزیت، اسمکتیت و غیره هستند. خصوصیات این رس‌ها بر اساس ترکیب مینرالی آنها تغییر می‌کند. کانی‌های غیر رسی مانند کوارتز، فلدسپات، میکا، کلسیت، دولومیت می‌توانند در آنها یافت شوند.

بال کلی، فلینت کلی و رس نسوز به عنوان انواع مختلف کائولین شناخته شده هستند که به دلیل مقاومت آنها در برابر حرارت‌های بالا به طور گسترده در صنعت سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. کائولین در صنایع کاغذسازی، لاستیک‌سازی، نساجی، داروسازی و تعدادی صنایع دیگر به کار می‌رود. کائولین‌هایی که در صنعت نسوز مصرف می‌شوند، باید حاوی Al_2O_3 بالا و ناخالصی‌های اکسیدی پایین از نوع گدازآورها مثل Na_2O و K_2O و عامل‌های کروموفور (رنگ‌دهنده) نظیر FeO ، Fe_2O_3 و TiO_2 باشند [۵].

در حضور مقادیر بالای TiO_2 ممکن است در دماهای بالا انبساط در بدنه رخ دهد. همچنین نوع کائولین و نیز توزیع دانه‌بندی ذرات در کنترل میزان انبساط حجمی نهایی مؤثر است [۶]. لذا هدف از انجام این تحقیق، بررسی تأثیر TiO_2 بر روی خواص فرآورده‌های نسوز تولید شده از مخلوط دو خاک سمیرم و

پس از آن به منظور بررسی تغییرات فازی این مواد معدنی، نمونه‌هایی از مخلوط دوخاک سمیرم و قشلاق با نسبت‌های متفاوت که در جدول (۱) مشاهده می‌گردد، با فشاری برابر ۶۰ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع به صورت استوانه تهیه شده و در کوره الکتریکی در دماهای ۱۳۴۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت پخت داده شده‌اند. سپس از این نمونه‌ها آنالیز شیمیایی با روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) به عمل آمده است. علت مخلوط نمودن این دو خاک، بالا بودن مقدار TiO_2 (۵/۰۸ درصد) در خاک رس قشلاق و پایین بودن آن (۱/۵۲ درصد) در خاک رس سمیرم، با این هدف بوده که شاید به ایجاد تعادلی در میزان TiO_2 در مخلوط تهیه شده، به منظور استفاده از آن به عنوان ماده اولیه مصرفی در صنعت دیرگداز منجر گردد.

جدول (۱): مقدار خاک‌ای سمیرم و قشلاق در مخلوط

| شماره نمونه | مقدار خاک سمیرم (درصد) | مقدار خاک قشلاق (درصد) |
|-------------|------------------------|------------------------|
| ۱ | ۵۰ | ۵۰ |
| ۲ | ۳۷/۵ | ۶۲/۵ |
| ۳ | ۶۲/۵ | ۳۷/۵ |
| ۴ | ۴۵ | ۵۵ |
| ۵ | ۵۵ | ۴۵ |

در بررسی خاک سمیرم با استفاده از روش XRD، کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده آن از نوع کائولینیت با ترکیب شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و تا حدودی کوارتز (SiO_2) تشخیص داده شدند که به همراه آنها کانی‌های گوتیت $\alpha-FeOOH$ ، دیکیت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و مقداری روتیل (حدود ۱/۵ درصد) وجود دارند.

خاک قشلاق به رنگ خاکستری تیره تا کرم نیز دارای پلاستیسیته پایین می‌باشد. کانی اصلی خاک قشلاق را نیز کائولینیت تشکیل می‌دهد و مقدار کوارتز آن ناچیز است. کانی‌های فرعی موجود در این خاک عبارت از بوهمیت $\gamma-AlOOH$

کائولینیت تشکیل شده که همراه با آن مقادیر کمی از کانی‌های آلومین‌دار وجود دارند. این خاک از نظر دیرگدازی دارای قدرت تحمل حرارتی بیش از ۱۷۳۰ درجه سانتی‌گراد است و از کیفیت مناسب برای تولید آجرهای نسوز شاموتی و ملات نسوز مصرفی در صنایع فولادسازی برخوردار است.

در مرکز تحقیقات شرکت فراورده‌های نسوز آذر، نمونه‌هایی از خاک‌های سمیرم و قشلاق با هدف مطلوب بودن و یا نامناسب بودن مخلوط آنها به عنوان ماده اولیه مصرفی در صنعت دیرگداز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای انجام این تحقیق ابتدا به مقدار تقریبی ۲۰ کیلوگرم از هر یک از خاک‌های معادن سمیرم و قشلاق با استفاده از دستگاه آسیاب دیسکی پودر گردید. سپس با رعایت اصول نمونه‌برداری، مقداری نمونه پودر شده از ماده معدنی خام برای انجام آنالیزهای شیمیایی، فازی، ریزساختاری و حرارتی تهیه شدند.

به منظور بررسی تغییرات فازی این خاک‌های معدنی، ابتدا آنالیز شیمیایی با روش آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) با استفاده از دستگاه مدل XR300 ساخت شرکت Link آلمان، صورت گرفته است. مقدار درصد مواد فرار در نمونه‌ها با استفاده از روش Lechler و Desilets تعیین گردید [۹]. در این روش میزان مواد فرار با مقایسه وزن نمونه خام و نمونه‌ی پخته شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت، بر اساس فرمول ذیل مشخص می‌گردد:

$$LOI (\%) = \frac{W_f - W_i}{W_f} \times 100 \quad (1)$$

W_i وزن نمونه خام و W_f وزن نمونه پس از پخت می‌باشد. شناسایی فازهای میزالی موجود در نمونه‌ها به روش آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه ساخت شرکت Stoe آلمان انجام شد. بررسی ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM + EDS) با دستگاه Cambridge S360 انگلستان، صورت پذیرفت. تهیه نمونه‌ها و انجام همه آزمایشات در شرکت فراورده‌های نسوز آذر در اصفهان، صورت گرفت که نتایج حاصل از آنها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

قشلاق، دلالت بر آب شبکه‌ای موجود در ساختمان بلوری کانی‌های تشکیل دهنده این دو ماده اولیه دارد. مقدار TiO_2 موجود در خاک قشلاق ۵/۰۸ درصد تعیین شده که در مقایسه با خاک سمیرم (۱/۵۲ درصد) بسیار بالاست. حضور مقادیر بالای TiO_2 در خاک قشلاق، ممکن است در دماهای بالا سبب مقداری انبساط در بدنه گردد [۶]. پس از انجام آنالیز شیمیایی، دو خاک سمیرم و قشلاق مورد مطالعه، تحت آزمایش آنالیز فازی قرار گرفته‌اند. فازهای تعیین شده در خاک خام سمیرم مطابق با شکل (۱) عبارت‌اند از کائولینیت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ، دیکیت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ، گوتیت $(\alpha FeOOH)$ و کوارتز (SiO_2) .

دیاسپور $\alpha AlOOH$ ، روتیل، دیکیت و گوتیت می‌باشند. این خاک از نظر دیرگدازی به علت وجود مقدار نسبتاً زیاد TiO_2 (بیش از ۵ درصد) دارای قدرت استحکام پایین بوده و به تنهایی جهت مصرف در تولید فراورده‌های نسوز چندان مناسب نیست. اکسیدهای تیتانیم از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و باعث تغییر حجم و ایجاد ترک در فراورده‌های نسوز می‌شوند، لذا وجود بیش از حد آنها در رس‌ها نامطلوب می‌باشد [۷].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز شیمیایی خاک‌های سمیرم و قشلاق

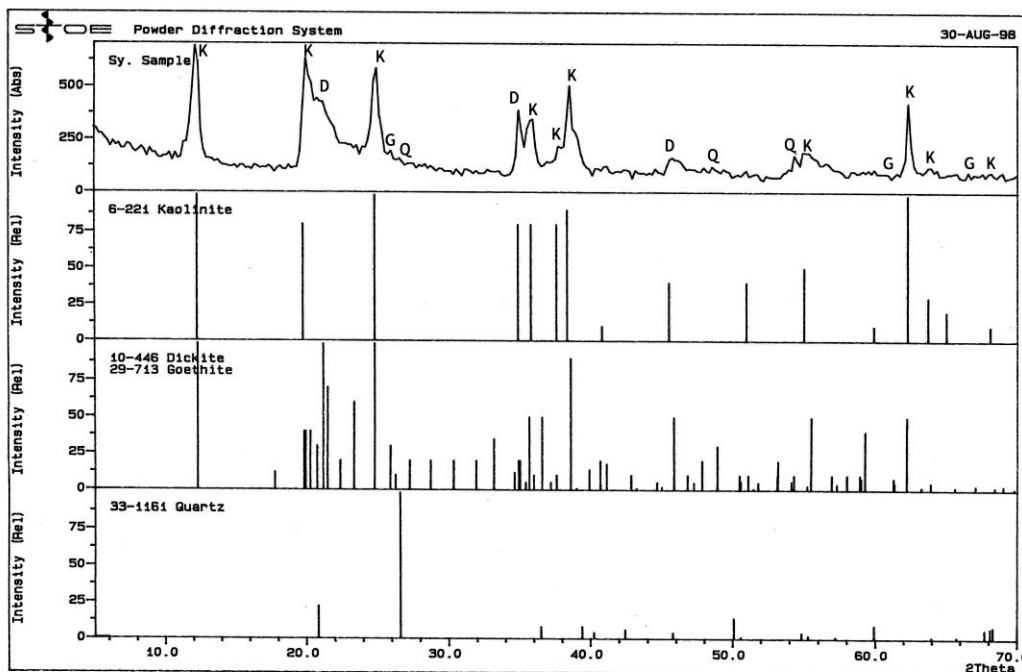
با توجه به جدول (۲) که نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های خام دو خاک سمیرم و قشلاق در آن درج شده است، وجود ۱۴/۳۷ و ۱۳/۸۹ درصد مواد فرار در آنالیز شیمیایی خاک سمیرم و خاک

جدول (۲): ترکیب شیمیایی نمونه‌های خام

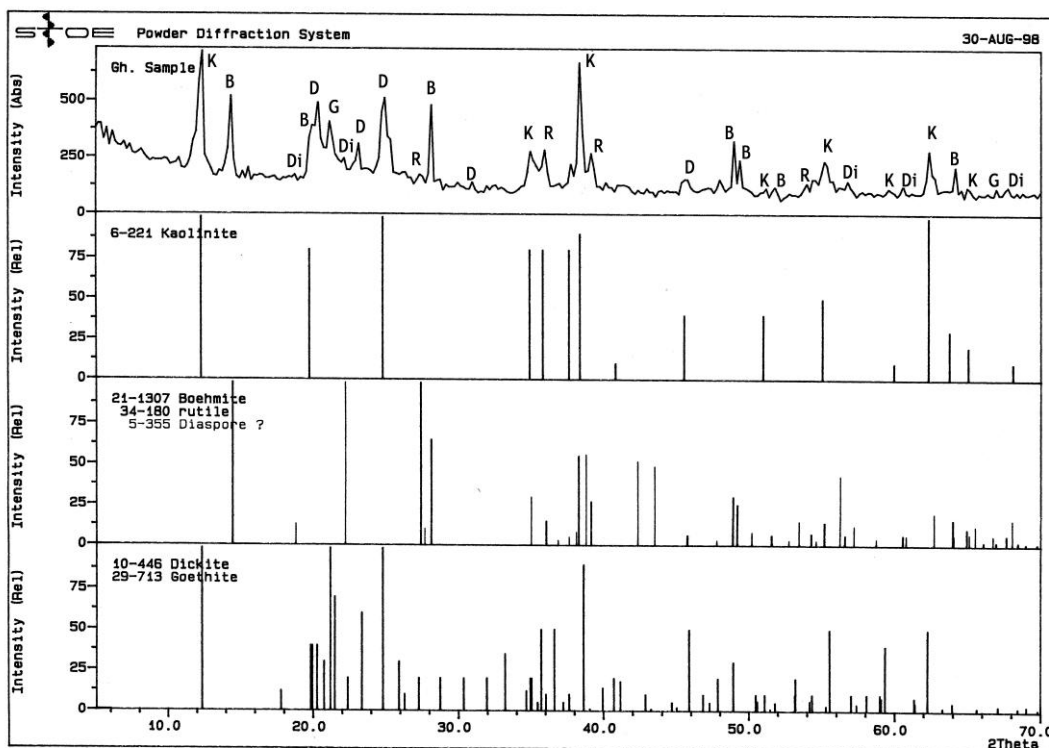
| اکسیدها (%) | خاک سمیرم | خاک قشلاق |
|-------------|-----------|-----------|
| Al_2O_3 | ۳۶/۶۵ | ۴۱/۴۰ |
| SiO_2 | ۴۴/۷۹ | ۳۷/۶۱ |
| Fe_2O_3 | ۰/۶۹ | ۱/۲۰ |
| TiO_2 | ۱/۵۲ | ۵/۰۸ |
| CaO | ۰/۹۰ | ۰/۳۶ |
| MgO | ۰/۳۰ | ۰/۳۰ |
| Na_2O | ۰/۱۰ | ۰/۰۷ |
| K_2O | ۰/۲۰ | ۰/۱۴ |
| SO_3 | ۰/۱۲ | ۰/۰۵ |
| LOI | ۱۴/۳۷ | ۱۳/۸۹ |

دیکیت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ و گوتیت $(\alpha FeOOH)$ شکل (۲). وجود کائولینیت و دیکیت در حد قابل توجه در خاک قشلاق نیز دلالت بر خاک رس از جنس کائولین در ارتباط با این خاک دارد.

وجود کائولینیت و دیکیت می‌تواند دلالت بر خاک رس از نوع کائولین در ارتباط با خاک سمیرم داشته باشد. فازهای تعیین شده در خاک خام قشلاق عبارتند از کائولینیت، بوهمیت $(\gamma AlOOH)$ ، روتیل TiO_2 ، دیاسپور $(\alpha AlOOH)$ ، (۴)،



شکل (۱): آنالیز پراش پرتو ایکس خاک سمیرم که دلالت بر وجود کانی های کائولینیت، دیکیت، گوتیت و کوارتز دارد K = کائولینیت، D = دیکیت، G = گوتیت و Q کوارتز



شکل (۲): آنالیز پراش پرتو ایکس خاک خام قشلاق حاوی کانی های کائولینیت، بوهمیت، روتیل، دیاسپور؟، دیکیت و گوتیت K = کائولینیت، B = بوهمیت، R = روتیل، Di = دیاسپور، D = دیکیت و G = گوتیت

با توجه به جدول (۱)، نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی (XRF) دو خاک سمیرم و قشلاق در جدول (۳) مشاهده می‌شود. پس از پخت نمونه‌های تهیه شده از مخلوط

جدول (۳): آنالیز شیمیایی نمونه‌های مخلوط دو خاک پخته شده

| اکسیدها | نمونه ۱ | نمونه ۲ | نمونه ۳ | نمونه ۴ | نمونه ۵ |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Al ₂ O ₃ | ۴۵/۴۲ | ۴۵/۶۳ | ۴۴/۸۱ | ۴۵/۶۹ | ۴۵/۱۷ |
| SiO ₂ | ۴۷/۹۷ | ۴۶/۴۲ | ۴۸/۵۷ | ۴۷/۵۴ | ۴۸/۴۱ |
| Fe ₂ O ₃ | ۱/۲۵ | ۱/۲۷ | ۱/۲۰ | ۱/۲۶ | ۱/۲۳ |
| TiO ₂ | ۳/۸۲ | ۴/۳۰ | ۲/۶۶ | ۴/۰۲ | ۳/۶۲ |
| CaO | ۰/۷۲ | ۰/۶۳ | ۰/۸۰ | ۰/۶۹ | ۰/۷۵ |
| MgO | ۰/۳۷ | ۰/۳۳ | ۰/۳۳ | ۰/۳۳ | ۰/۳۴ |
| Na ₂ O | ۰/۰۹ | ۰/۰۸ | ۰/۰۸ | ۰/۰۸ | ۰/۰۹ |
| K ₂ O | ۰/۱۹ | ۰/۱۷ | ۰/۱۹ | ۰/۱۸ | ۰/۱۹ |
| SO ₃ | ۰/۰۹ | ۰/۰۸ | ۰/۸۰ | ۰/۰۸ | ۰/۰۴ |

۹۰ گرم خاک سمیرم، پخت در ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) با استفاده از روش XRD فازهای سیلیس، مولیت و روتیل تشخیص داده شدند شکل (۳). وجود این فازها با استفاده از میکروسکپ الکترونی نیز به اثبات رسیده است شکل‌های (۴ و ۵). البته باید توجه داشت که این فازها می‌توانند در هر یک از نمونه‌های مورد بررسی پخته شده در دماهای اشاره شده در فوق، تشکیل شوند، زیرا کانی‌های تشکیل‌دهنده همه این نمونه‌ها یکسان است.

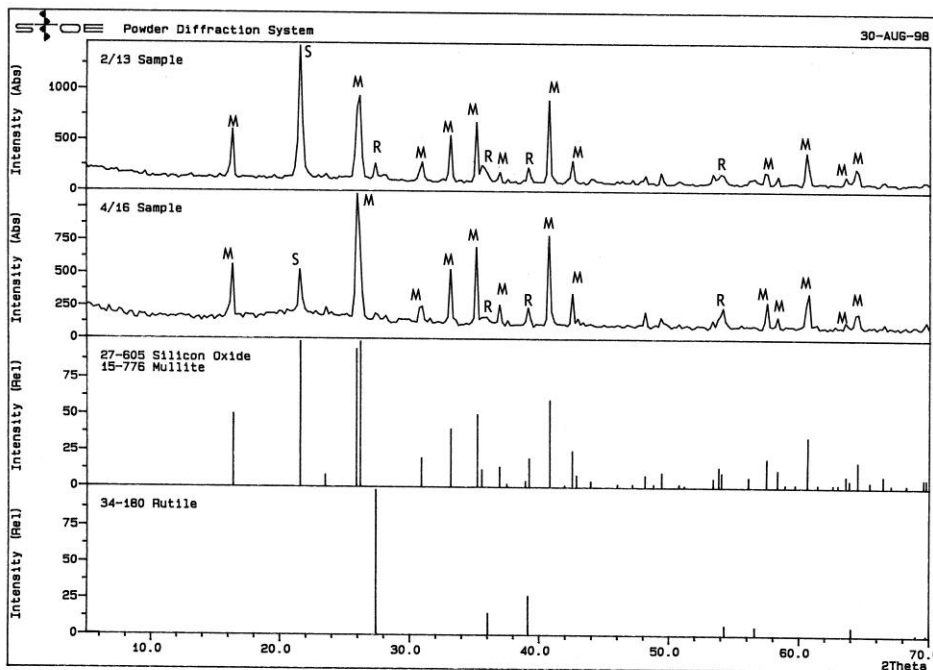
نمونه‌های تهیه شده از مخلوط خام دو خاک سمیرم و قشلاق پس از پخت در دمای ۱۳۴۰ درجه سانتی‌گراد، بین ۱۶/۵ تا ۱۷/۴۸ درصد کاهش وزن و حدود ۲۰ درصد کاهش حجم نشان داده‌اند. کانی اصلی تشکیل‌دهنده هر دو خاک سمیرم و قشلاق کائولینیت است. بنابراین هر دو آنها را می‌توان به عنوان خاک رس کائولین ارزیابی نمود.

با مقایسه آنالیز شیمیایی نمونه‌ها، نمونه شماره ۳ که با توجه به جدول (۱) با ۳۷/۵ درصد خاک قشلاق، کمترین مقدار از این ماده معدنی و با ۶۲/۵ درصد از خاک سمیرم بیشترین میزان از این خاک (۷۵ گرم خاک قشلاق و ۱۲۵ گرم خاک سمیرم برای هر نمونه با شماره ۳) را در بر دارد، مطابق با جدول (۳) حاوی کمترین مقدار TiO₂ (۲/۶۶ درصد) است.

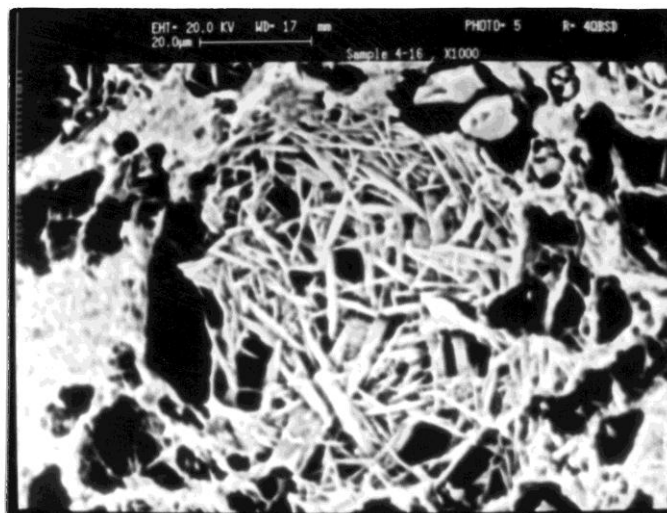
نمونه شماره ۲ با دارا بودن ۶۲/۵ درصد از بیشترین مقدار خاک قشلاق و ۳۷/۵ درصد خاک سمیرم، کمترین میزان از این خاک (۱۲۵ گرم خاک قشلاق و ۷۵ گرم خاک سمیرم برای هر نمونه با شماره ۲)، حاوی بیشترین مقدار TiO₂ (۴/۳۰ درصد) می‌باشد.

۳-۲- بررسی فازهای مینرالی مخلوط خاک‌ها پس از پخت

فازهای مینرالی تشکیل شده در مخلوط پخته شده خاک‌ها، مقاطعی از نمونه‌های مورد آزمایش (نمونه شماره ۲ با نسبت ۱۲۵ گرم خاک قشلاق و ۷۵ گرم خاک سمیرم، پخت در ۱۳۴۰ سانتی‌گراد و نمونه شماره ۴ با نسبت ۱۱۰ گرم خاک قشلاق و



شکل (۳): آنالیز پراش پرتو ایکس مخلوط پخته خاک سمیرم و قشلاق حاوی که حاکی از وجود فازهای مولیت، سیلیس و روتیل می باشد M = مولیت، S = سیلیس، R = روتیل



شکل (۴): کریستال های سوزنی شکل مولیت در نمونه ۱۶-۴ که با استفاده از میکروسکپ الکترونی تهیه گردید

آب شبکه ای (OH) موجود در ساختمان کریستالی آن تبخیر می شود و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد این عمل به پایان می رسد و یک فاز نیمه بلورین به نام متاکائولینیت با ترکیب شیمیایی $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ پدید می آید. چنانچه دما از ۸۰۰ درجه

کائولین سنگ رسی است که ۵۰ تا ۹۵ درصد آن متشکل از کائولینیت است. کائولینیت در دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد، بخش زیادی از آب مولکولی خود را از دست می دهد، در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد تمامی ملکول های آب و

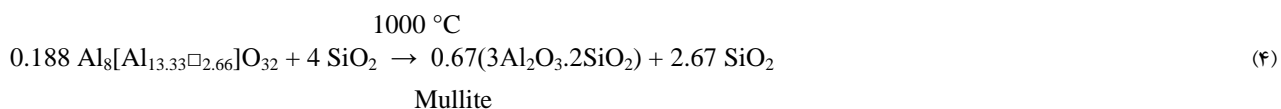
روند. در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد کریستوبالیت و مولیت به راستای تکاملی خود ادامه می‌دهند و در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد یا بیشتر، این سیر تعادلی فازها کامل شده و به مرحله پایداری می‌رسد [۱۰]. بنابراین مولیت و کریستوبالیت حاصل فاز پایانی این فرآیند حرارتی-شیمیایی هستند که به مقدار کمی کوارتز و به ندرت تریدیمیت آنها را همراهی می‌کنند.

بررسی خاک‌های مورد مطالعه به صورت خام و تعیین کانی‌های موجود در آنها و تشکیل فازهای جدید در مخلوط این خاک‌ها پس از پخت، حاکی از روند فرآیند حرارتی توصیف شده در بالا می‌باشد.

با توجه به آنچه در بالا اشاره شده است، چنانچه کائولینیت تحت تأثیر فرآیند حرارتی قرار گیرد، طبق واکنش‌های زیر طی چند مرحله به مولیت تبدیل می‌شود.



Kaolinite → Metakaolinite



(defect structure) است، طوری که حدود ۲۰ درصد حجمی شبکه متاکائولینیت متشکل از فضای خالی حاصل از آزاد شدن گروه‌های $[\text{OH}]^-$ در اثر حرارت می‌باشد. وجود تتراندروهای $[\text{SiO}_4]^{4+}$ در شبکه بلوری متاکائولینیت موجب ایجاد تعادل در ساختمان بلوری می‌شود [۱۱].

در مورد چگونگی تشکیل فاز اسپینلی، بین محققان اختلاف نظر وجود دارد. سری کریشنا و همکاران [۱۲] معتقد هستند که شبکه

سانتی گراد فراتر رود، ساختمان لایه‌ای کائولینیت شکسته شده و توان جذب آب آن از بین می‌رود [۱۰].

در دمای ۹۸۰ درجه سانتی گراد با بیرون آمدن بخشی از سیلیس متاکائولینیت، مازاد ترکیب به حالت یک فاز شبه اسپینلی $(2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2)$ ظاهر می‌شود. سیلیس آزاد شده یا به صورت فاز بی‌شکل (آمورف) و یا تبلور یافته نسبتاً ضعیف پدید می‌آید، طوری که شناسائی آن با روش XRD امکان‌پذیر نخواهد بود. در دمای ۱۰۵۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد این فاز شبه اسپینلی شروع به شکسته شدن می‌کند و بخش بیشتری از سیلیس خود را آزاد می‌نماید. فراورده پایانی این مرحله فاز مولیت $(3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$ می‌باشد. سیلیس حاصل به صورت کریستوبالیت است که می‌توان آن را با روش XRD تشخیص داد [۱۰].

فازهای تشکیل شده از فرآیند فوق با بالا رفتن دما ناپایدار می‌شوند و در این راستا همواره به سوی گونه‌ای پایدار پیش می‌

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.

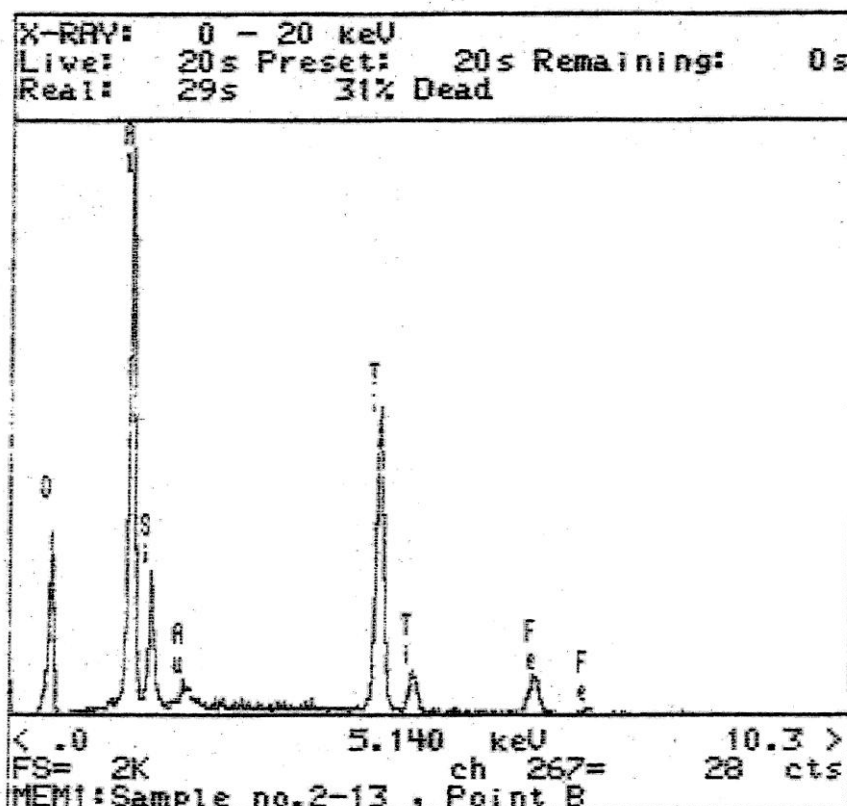
خروج گروه‌های هیدروکسیل از شبکه بلوری کائولینیت سبب تبدیل هشت وجهی‌های $\text{Al}(\text{OH})_3$ به چهاروجهی‌ها در سیستم منوکلینیک می‌شود که مطابق با واکنش (۱) منجر به تشکیل متاکائولینیت می‌گردد. متاکائولینیت دارای نقص ساختاری

وجود داشته باشد، یون Ti^{4+} به صورت محلول جامد در ساختار بلوری مولیت که فاز نهائی حاصل از پخت کائولینیت است، جایگزین برخی از یون های Al^{3+} خواهد شد. جایگزینی Ti^{4+} در شبکه بلوری مولیت سبب افزایش اندازه دانه مولیت و ایجاد استحکام بیشتر در فراورده نسوز می شود. وجود TiO_2 در حد مجاز ($2/9 \pm 0/2$ درصد وزنی) در خاک نسوز در دمای 1600 درجه سانتیگراد سرعت زینترینگ را افزایش می دهد، ولی برعکس میزان TiO_2 بیش از حد مجاز (۳ تا ۵ درصد وزنی)، بر تخلخل کل و اندازه متوسط تخلخل می افزاید [۱۴]. بررسی آنالیز نقطه ای نمونه پخته شده مخلوط خاک های سمیرم و قشلاق با استفاده از میکروسکپ الکترونی، جایگزینی Ti^{4+} را در شبکه بلوری مولیت نشان می دهد شکل های (۵ و ۶).

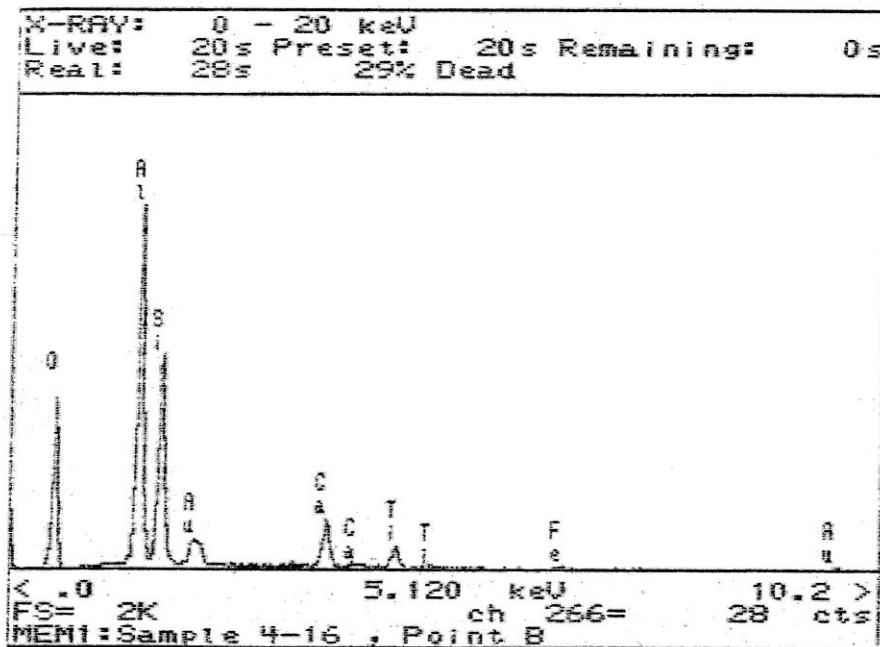
بلوری متاکائولینیت در اثر حرارت متلاشی شده و به نوعی اسپینل و SiO_2 تجزیه می شود. این محققان فاز اسپینلی $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$ را با وضعیت شبکه ای $[Si_8]^{[6]}[Al_{10.67}O_{5.33}]O_{32}$ و همچنین فاز $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ را با ساختار شبکه بلوری $[Si_{4.92}Al_{3.08}]^{[6]}[Al_{11.69}O_{4.31}]O_{32}$ مطرح می نمایند.

به نظر پراون و همکاران [۱۳]، در مرحله تشکیل فاز اسپینلی، فاز $\gamma-Al_2O_3$ با ساختار بلوری $[Al_8]^{[6]}[Al_{13.33}O_{2.66}]O_{32}$ به همراه SiO_2 تشکیل می شود.

با توجه به مطالب فوق، مشخص می گردد که در روند پخت کائولینیت، در مرحله تشکیل فاز اسپینل، فضای خالی در شبکه بلوری ایجاد می گردد. اندازه شعاع یون $Al^{3+} = 0.50 \text{ \AA}$ و یون $Ti^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$ می باشد و اختلاف شعاع این دو یون کمتر از ۱۵ درصد است، لذا چنانچه TiO_2 همراه با کائولینیت در ماده اولیه



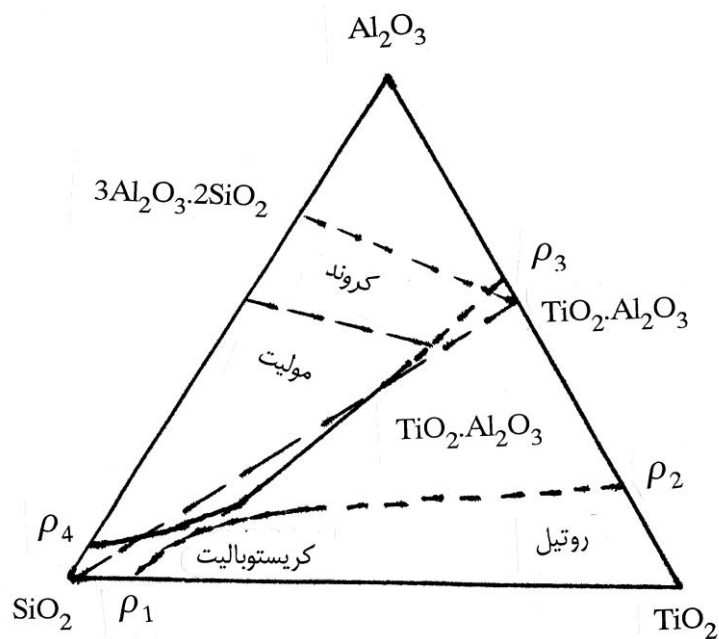
شکل (۵): آنالیز نقطه ای فاز مولیت در نمونه ۱۳-۲ که حاکی از تشکیل محلول جامد TiO_2 و مولیت می باشد



شکل (۶): آنالیز نقطه‌ای نمونه ۴-۱۶ توسط میکروسکپ الکترونی که دلالت بر وجود فاز مولیت دارد

پایدار مولیت و آلومینیم تیتانات (Al_2TiO_5) تشکیل می‌شوند [۱۵] (شکل ۷).

چنانچه مقدار TiO_2 موجود در خاک نسوز بالا باشد (بیش از ۳ درصد)، مطابق با دیاگرام تعادلی $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$



شکل (۷): دیاگرام تعادلی $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ [۱۵]

قابل ملاحظه‌ای بر روی کیفیت مخلوط نمونه‌های دو ماده معدنی مورد آزمایش مشاهده نشده است. با توجه به نکات فوق وجود TiO_2 در خاک نسوز به صورت هر یک از فازهای مربوطه به میزان بیش از حد مطلوب Ti در مولیت زیان‌بار بوده و سبب کاهش کیفیت فرآورده‌های نسوز خواهد شد.

۴- نتیجه گیری

بر اساس آنالیز شیمیایی مخلوط دو خاک سمیرم و قشلاق و بررسی آزمایشات انجام شده با استفاده از روش‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکپ الکترونی و همچنین بر مبنای مطالعه گزارش سایر محققان، حد مطلوبیت میزان TiO_2 در این نوع خاک‌های نسوز کمتر از ۳ درصد ارزیابی شده است. نتیجه آزمایشات انجام شده در این پروژه حاکی از این است که با اختلاط مناسب دو خاک با محتوای متفاوت TiO_2 می‌توان میزان این ماده را در مخلوط دو خاک مورد بررسی به حد مطلوب (زیر ۳ درصد) رسانید. لذا به منظور دستیابی به این هدف، پیشنهاد می‌شود که چنانچه نمونه‌ای از مخلوط دو خاک به نسبت ۷۰ تا ۷۵ درصد خاک سمیرم و ۲۵ تا ۳۰ درصد خاک قشلاق تهیه شود، مقدار TiO_2 می‌تواند به حد مجاز رسیده تا از وجود TiO_2 مازاد که در فرآورده‌های نسوز تأثیر مخرب خواهد داشت، جلوگیری به عمل آید.

۵- منابع

- [1] S. B. Hassan, "Modern Refractories: Production, Testing and Application", Timo Commercial Printers Samaru, Zaria, first edition, pp. 13-22, 28-40, 2005.
- [2] F. O. Aramide & S. O. Seidu, "Production of Refractory Lining for Diesel Fired Rotary Furnace, from Locally Sourced Kaoline and Potter's Clay", Journal of Minerals and Materials Characterization and Enginnering, Vol. 1, pp. 75-79, 2013.
- [3] Encyclopædia Britannica, "Clay Mineral", Ultimate Reference Suite, Encyclopædia Britannica. Chicago, IL, 2008.

آلومینیم تیتانات به علت دارا بودن خاصیت انیزوتروپی انبساط حرارتی بالا (انبساط متفاوت در جهت‌های مختلف کریستالی) نقش مهمی در پایین آمدن استحکام مکانیکی، گسترش تخلخل و سایر خواص فیزیکی فرآورده‌های نسوز ایفا می‌نماید. اما اگر Al_2O_3 کافی برای تشکیل آلومینیم تیتانات در اختیار نباشد، TiO_2 مازاد به صورت فاز روتیل در محیط باقی می‌ماند [۱۵]. روتیل با نقطه ذوب ۱۷۷۵ درجه سانتی‌گراد در جهت موازی محور بلوری a دارای ضریب انبساط حرارتی خطی برابر با $\alpha = 7.192 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ می‌باشد و در راستای موازی با محور بلوری c ضریب انبساط حرارتی خطی آن $\alpha = 9.943 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ است [۱۰]. بنابراین روتیل در دمای بالا، از انبساط زیاد برخوردار است، لذا می‌تواند موجب ایجاد ترک در فرآورده‌های نسوز گردد.

باید توجه داشت که ترکیب شیمیایی TiO_2 تری‌مورف بوده و فاز روتیل با سیستم بلوری تتراگونال در حرارت‌های پایین و بالا، پایدارترین فاز این ترکیب است. آاناتاز با سیستم بلوری تتراگونال در دمای ۹۱۵ درجه سانتی‌گراد به روتیل تبدیل می‌شود. آاناتاز در جهت موازی با محور بلوری a دارای ضریب انبساط حرارتی خطی برابر با $\alpha = 9.943 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ است و در راستای محور c برابر با $\alpha = 9.943 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ می‌باشد [۱۰]. روتیل در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به بروکیت با سیستم بلوری اورتورومبیک تغییر فاز می‌دهد. ضرایب انبساط حرارتی در بروکیت در جهت‌های موازی محورهای a، b و c به ترتیب $\alpha = 14.4938 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ، $\alpha = 19.2029 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ و $\alpha = 22.0489 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ هستند [۱۰]، لذا اکسید تیتانیم از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و می‌تواند سبب تغییر حجم و ایجاد ترک در فرآورده‌های نسوز شود. روتیل با دانسیته ۴/۲ تا ۴/۳ در تمامی حرارت‌ها و فشارها در مقابل بروکیت با دانسیته ۳/۹ تا ۴/۲ و در دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با آاناتاز با دانسیته ۳/۸ تا ۳/۹ پایدارترین فاز می‌باشد [۱۶].

با توجه به وجود مقدار پایین اکسید آهن در خاک سمیرم به میزان ۰/۶۹ درصد و در خاک قشلاق به مقدار ۱/۲ درصد، تأثیر

Calcined Bauxite and Calcined Clay, Ceramic Bulletin, Vol. 67, No. 7, pp. 16-21, 1988.

[16] H. Schröcke & K. L. Weiner, "Mineralogie", Walter de Gruyter, Berlin. New York, pp. 952, 1981.

۶- پی نوشت

[1] Pyrometric cone equivalent

[4] Encyclopædia Britannica. "Refractory", Ultimate Reference Suite. Encyclopædia Britannica. Chicago, IL, 2008.

[5] Jock, F. A. Ayeni, L. S. Jongs & N. S. Kangpe, "Development of Refractory Bricks from Nigerian Nafutu Clay Deposit", International Journal of Materials, Methods and Technologies, Vol. 1, No. 10, 2013.

[6] Russell, Refractory Bauxite Changing Face of Supply, Industrial Minerals, October, PP. 52-67, 1997.

[۷] ح. پایدار، "مواد اولیه مصرفی در صنایع سرامیک"، نشر غزل، اصفهان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی، ۳۶۹ ص، ۱۳۸۴.

[۸] ح. پایدار، "تکنولوژی فرآورده‌های چینی"، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر مجلسی، ۳۶۹ ص، ۱۳۸۷.

[9] P. I. Lecher & M. O. Desilets, "A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatile in whole rock analysis", Chemical Geology, pp. 341-344, 2013

[10] G. H. Chester, "Refractories production and properties", the iron and steel institute, London, pp. 562, 1983.

[11] S. Iwai, H. Tagai & T. Shimamune, "Procedure for dickit structure modification by dehydration", Acta Crystallography, Vol. 27B, pp. 248 – 250, 1971.

[12] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. De Az & J. S. Moya, "Kaolinite-mullite reaction series", J. Mater. Vol. 25, pp. 607 – 612, 1990.

[13] I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, M. E. Bowen & R. H. Meinhold, "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si and Al solidstate nuclear magnetic resonance: High-temperature transformations of metakaolinite", Am J. Ceram, Vol. 68, pp. 298-301, 1995.

[14] C. Baudin & J. S. Moya, "Influence of Titanium Dioxide on the Sintering and Microstructural Evolution of Mullite", Commun. Of the Am. Ceramic, Vol. 134C, 1984.

[15] B. Y. Huang & T. D. McGeen, Secondary Expansion of Mullite Refractories Containing