

بررسی رفتار حرارتی آرژیلیت مصرفی در صنعت نسوز

حسین پایدار

استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی

چکیده

در این پروژه آرژیلیت معدن دوپلان به منظور تعیین رفتار حرارتی جهت تولید آجرهای شاموتی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌هایی از آرژیلیت در حرارت‌های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت چهار ساعت در معرض پخت قرار داده شدند. میزان تخلخل و دانسیته آن پس از پخت تعیین شده و ترکیب شیمیایی و فازی آرژیلیت خام و پخته با استفاده از آزمایش XRD مشخص گردید. نتایج آزمایش نشان داد که کانی‌های تشکیل دهنده آرژیلیت خام دیاسپور، بوهمیت، کائولینیت و آاناتاز (TiO_2) و فازهای نمونه‌های پخته آن شامل مولیت، سیلیس، کوراندم و روتیل بوده است. همچنین آزمایشات نشان داد که TiO_2 در اثر حرارت تغییر فاز می‌دهد و در حرارت‌های بالا انبساط می‌یابد که خود می‌تواند سبب ایجاد ترک در ماده پخته شده گردد.

با توجه به نتایج آزمایشات فوق، تخلخل زیاد آرژیلیت پخته شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد علاوه بر این که حاصل خروج آب شبکه‌ای کانی‌های دیاسپور، بوهمیت و کائولینیت است، می‌تواند در اثر ترک‌های ناشی از انبساط TiO_2 نیز باشد. نتیجه حاصل از آزمایشات نشان داده است که دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد مناسب‌ترین دما برای تهیه شاموت از این آرژیلیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

آرژیلیت، زینترینگ، شاموت، مولیت

۱- مقدمه

استان چهارمحال و بختیاری است (شکل ۱).

آرژیلیت نوعی سنگ رسوبی با سختی بسیار زیاد می‌باشد. این سختی فوق العاده حاصل فرآیند دیاژنز (diagenese) به شمار می‌رود که روی رسوبات اولیه آن رخ داده است [۱]. آرژیلیت فاقد شیتوزیته است، چنانچه این نوع سنگ از شیتوزیته واضحی که ناشی از دگرگونی خفیف است، برخوردار باشد، اسلیت نامیده می‌شود. آرژیلیت مشتمل بر رس بوکسیتی تا بوکسیت رسی می‌باشد (شکل ۲) [۲ و ۳].

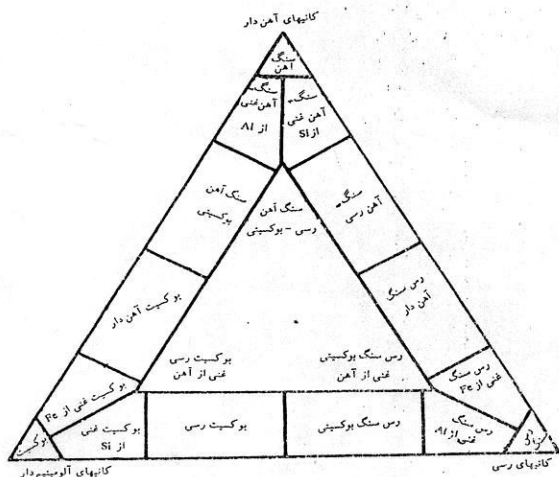
معدن دوپلان که به نام شهید نیلچیان نیز معروف است، در طول جغرافیایی $31^{\circ}55'$ و عرض جغرافیایی $50^{\circ}38'$ قرار دارد. عمده‌ترین ماده معدنی دوپلان بوکسیت است. نهشته بوکسیتی دوپلان درون سازند نیریز و در پایه آن و بر روی دولومیت‌های تریاس جای گرفته است. سازند نیریز با سازند

پدیده‌ای که در دگرگونی مجاورتی در اثر حرارت ناشی از ماده مذاب نفوذی به درون سنگ‌های پوسته زمین رخ می‌دهد و سبب ایجاد تراکم و استحکام در آنها می‌گردد، در صنعت نیز در فرآیند زینترینگ به وقوع می‌پیوندد. به منظور انجام فرآیند زینترینگ، ماده اولیه و یا بدنه سرامیکی تحت تأثیر حرارت قرار داده می‌شود که در طی آن تغییرات فیزیکی و شیمیایی پایدار همراه با کاهش تخلخل در طی مکانیزم رشد دانه‌ها و اتصالات آنها صورت می‌گیرد. دمای زینترینگ بسته به ماده‌ای که تحت فرآیند زینترینگ قرار می‌گیرد، متفاوت است.

هدف از انجام این پروژه بررسی رفتار حرارتی و تعیین دمای زینترینگ آرژیلیت استخراجی از معدن دوپلان واقع در



شکل ۱- نقشه زمین شناسی ایران و موقعیت معدن دوپلان (دایره سفید)



شکل ۲- تقسیم بندی بوکسیت، کانسنگ آهن و خاک رس Valeton Bardossy (1973)، اقتباس از (1963)

به منظور بررسی رفتار حرارتی آرژیلیت، نمونه‌هایی از آن در حرارت‌های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت

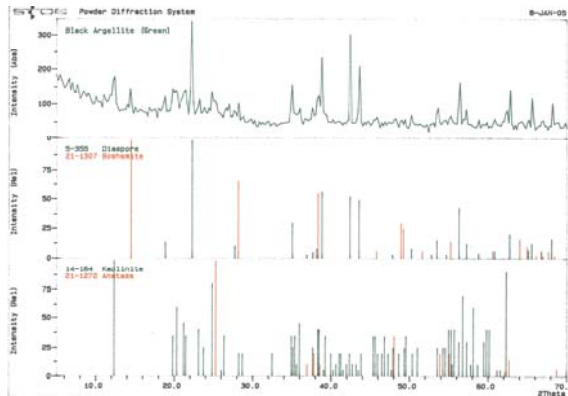
آواری شمشک با سن لیا-تریاس در البرز مرکزی قابل مقایسه است [۴].

ساختار رسوب شناسی و تکتونیکی معدن دوپلان با سن مرز پرمین به تریاس را می‌توان به طور کلی متشکل از نهشته‌های دولومیت پودر شده با سن پرمین در زیر، زون معدنی متشکل از بوکسیت قله‌ای به صورت میان لایه‌ای در آرژیلیت و یک زون پیریتی غنی شده که در محل تلاقی دو گسل (منطقه خرد شده) آغشته به آلونیت می‌باشد، ارزیابی نمود [۵].

آرژیلیت دوپلان در شرکت فرآورده‌های نسوز آذر به منظور تولید آجرهای نسوز شاموتی، تحت فرآیند زینترینگ قرار می‌گیرد. برای تهیه آجرهای شاموتی، ابتدا خاک رس یا خاک آرژیلیت به صورت بریکت و یا به شکل کلوخه‌های ریز در ابعاد میلیمتر تا چند سانتیمتر، در درجه حرارت معین در معرض پخت قرار می‌گیرند، تا جایی که این خاک‌ها دیگر قادر به جذب آب نبوده و ویژگی پلاستیسیته خود را از دست می‌دهند. بدین ترتیب بلورهای تشکیل دهنده ماده اولیه رشد نموده و از تخلخل ماده کاسته شده، تراکم و در نتیجه استحکام آن افزایش می‌یابد. سپس شاموت را آسیاب کرده و جهت شکل پذیری، آن را دوباره با خاک رس خام مخلوط می‌کنند و از این مخلوط آجرهای دیرگداز شاموتی تولید می‌نمایند. نسبت رس خام به شاموت در مخلوط برای فرآورده‌های گوناگون متفاوت است.

۲- روش تحقیق

ابتدا آنالیز شیمیایی آرژیلیت خام با روش XRF مشخص گردید که در جدول شماره (۱) آورده شده است. سپس کانی‌های تشکیل دهنده آرژیلیت با روش XRD تعیین شدند که حاکی از وجود کانی‌های کائولینیت $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ، دیاسپور $(\alpha-AlOOH)$ ، بوهمیت $(\gamma-AlOOH)$ و آاناتاز (TiO_2) می‌باشد (شکل ۳). وجود ۱۶ درصد مواد فرار در آنالیز شیمیایی، دلالت بر آب شبکه‌ای موجود در ساختمان بلوری کانی‌های تشکیل دهنده آرژیلیت دارد.



شکل ۳- آنالیز XRD آرزلیت خام که دلالت بر وجود کانیه‌های دیاسپور، بوهمیت، کائولینیت و آناناز دارد.



شکل ۴- آنالیز فازی شاموت آرزلیت پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با روش XRD که حاکی از وجود فازهای سیلیس، مولیت، کراندوم و روتیل می‌باشد.

جدول (۲): خصوصیات فیزیکی آرزلیت مورد مطالعه

تخلخل (درصد)	دانسیته (گرم بر سانتیمتر مکعب)	دمای پخت (درجه سانتیگراد)
۷/۹۶	۲/۵۶	۱۱۰۰
۶/۵۲	۲/۶۲	۱۲۰۰
۱۵/۵۱	۲/۴۲	۱۳۰۰

جدول (۳): آنالیز شیمیایی شاموت آرزلیت

درصد	ترکیب شیمیایی
58.56	Al ₂ O ₃
32.55	SiO ₂
5.62	Fe ₂ O ₃
2.92	TiO ₂

چهار ساعت در معرض پخت قرار داده شدند. میزان تخلخل و دانسیته آنها تعیین گردیده که در جدول شماره (۲) ارائه شدند.

۳- نتایج و مباحث

نمونه پخته شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد تخلخل بیشتری در مقایسه با نمونه‌های زینتر شده در حرارت های ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. این پدیده می‌تواند ناشی از خروج کامل آب شبکه‌ای کانی‌های دیاسپور، بوهمیت و کائولینیت در این دما باشد. علاوه بر این تبدیل آناناز به روتیل در دمای حدود ۹۱۵ درجه سانتیگراد و سپس تبدیل روتیل به بروکیت در حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد و انبساط ناشی از آن می‌تواند سبب ایجاد ترک در نمونه گردد.

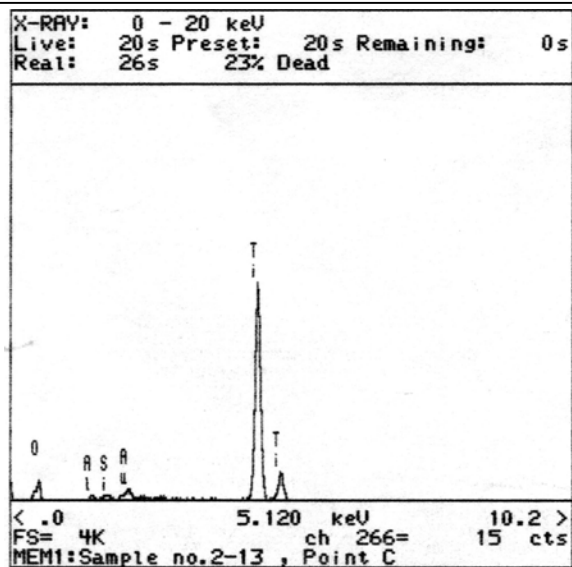
آنالیز شیمیایی بر روی شاموت های آرزلیت صورت گرفته که نتایج حاصل در جدول شماره (۳) به نمایش گذارده شد. آنالیز فازی آرزلیت پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد دلالت بر وجود فازهای سیلیس، مولیت، کراندوم و روتیل داشته است (شکل ۴).

وجود فاز روتیل در نمونه آرزلیت پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از میکروسکپ الکترونی نیز به اثبات رسیده که حاکی از تبدیل آناناز به روتیل در دمای بالای ۹۱۵ درجه سانتیگراد می‌باشد (شکل ۵).

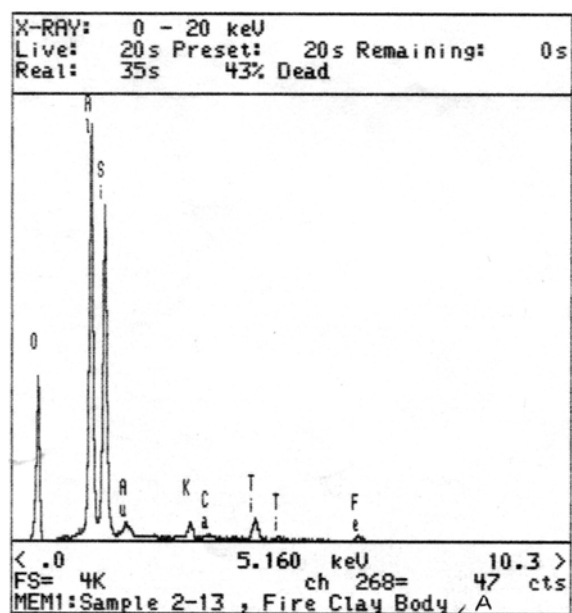
چنانچه کائولینیت تحت تأثیر فرآیند حرارتی قرار گیرد، طبق واکنشهای زیر طی چند مرحله به مولیت تبدیل می‌شود. وجود فاز مولیت نیز به وسیله آنالیز نقطه‌ای با استفاده از

جدول (۱): آنالیز شیمیایی آرزلیت خام

درصد	ترکیب شیمیایی
51.30	Al ₂ O ₃
26.03	SiO ₂
1.23	Fe ₂ O ₃
2.98	TiO ₂
0.45	MgO
0.25	CaO
0.04	Na ₂ O
1.06	K ₂ O
0.64	SO ₃
16.00	LOI



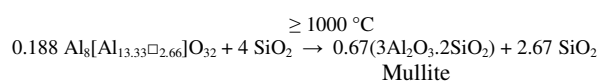
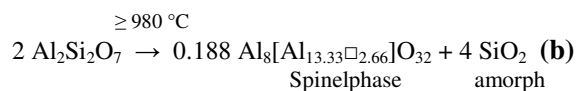
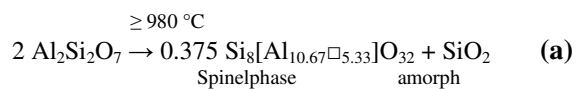
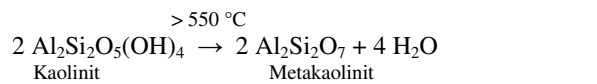
شکل ۵- آنالیز نقطه ای از نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد که دلالت بر وجود فاز روتیل دارد.



شکل ۶- آنالیز نقطه ای نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد که حاکی از فاز مولیت می باشد.

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 شود. چون اندازه شعاع یون $Al^{3+} = 0.53 \text{ \AA}$ و یون $Ti^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ می باشد و این اختلاف شعاع کمتر از ۱۵ درصد است، لذا چنانچه TiO_2 همراه با کائولینیت در ماده

میکروسکپ الکترونی در نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به اثبات رسیده است (شکل ۶).



علامت □ در فرمول های فوق نمایانگر جایگاه خالی یونها در شبکه بلوری است. هر یک از فازهای اسپینلی در فرمولهای (a) و (b) در شرایط خاص خود ایجاد می گردد.

خروج گروه های هیدروکسیل از شبکه بلوری کائولینیت سبب تبدیل هشت وجهی های $Al(OH)_3$ به چهار وجهی ها در سیستم منوکلینیک می شود [۶] که منجر به تشکیل متاکائولینیت می گردد. متاکائولینیت دارای نقص ساختاری (defect structure) است، طوری که حدود ۲۰ درصد حجمی شبکه متاکائولینیت متشکل از فضای خالی حاصل از آزاد شدن گروه های $[OH]^-$ در اثر حرارت می باشد. وجود تتراندروهای $[SiO_4]^{4-}$ در شبکه بلوری متاکائولینیت موجب ایجاد تعادل در ساختمان بلوری می شود.

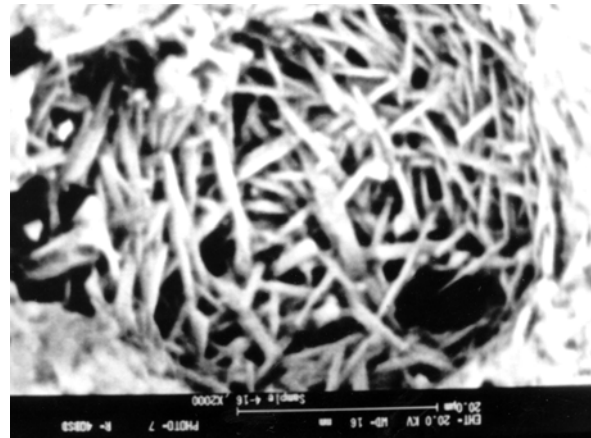
در مورد چگونگی تشکیل فاز اسپینلی، بین محققان اختلاف نظر وجود دارد. برخ از محققان معتقد هستند که شبکه بلوری متاکائولینیت در اثر حرارت متلاشی شده و به نوعی اسپینل و SiO_2 تجزیه می شود [۷]. این محققان فاز اسپینلی $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$ با وضعیت شبکه ای $[Si_8]^{[6]}[Al_{10.67}\square_{5.33}]O_{32}$ و همچنین $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ با ساختار شبکه بلوری $[Si_{4.92}Al_{3.08}]^{[6]}[Al_{11.69}\square_{4.31}]O_{32}$ را مطرح می نمایند. به نظر عده ای دیگر از محققان در مرحله تشکیل فاز اسپینلی فاز $\gamma-Al_2O_3$ با ساختار بلوری $[Al_8]^{[6]}[Al_{13.33}\square_{2.66}]O_{32}$ به همراه SiO_2 تشکیل می شود [۸].

میزان TiO_2 بیش از حد حلالیت (۳ تا ۵ درصد وزنی)، بر تخلخل کل و اندازه متوسط تخلخل می‌افزاید [۹]. حد حلالیت تیتانیم در شبکه بلوری مولیت بسته به شرایط فیزیکی شیمیایی محیط تقریباً بیش از ۲ تا ۵ درصد وزنی TiO_2 می‌باشد [۱۰].

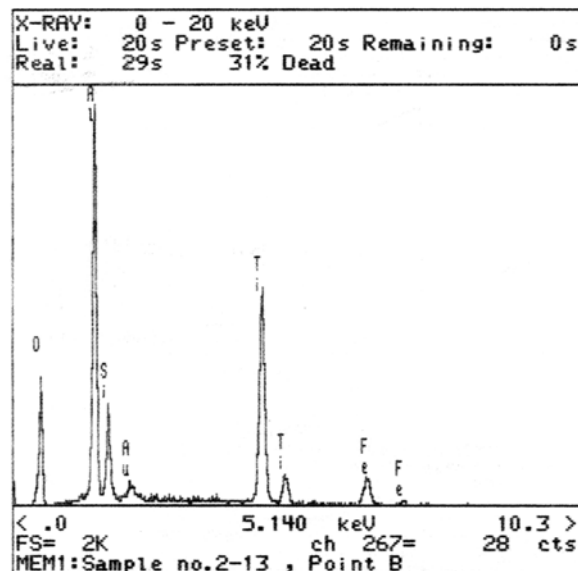
بررسی آنالیز نقطه‌ای نمونه‌های پخته شده آرژیلیت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از میکروسکپ الکترونی، بلورهای سوزنی شکل مولیت و همچنین جایگزینی Ti^{4+} را در شبکه بلوری مولیت نشان می‌دهد (شکل ۷ و ۸).

باید توجه داشت که TiO_2 و امکان تشکیل فازهای مربوطه در حرارت‌های مختلف انبساط حجمی را سبب می‌گردد. TiO_2 به صورت آاناتاز در آرژیلیت خام وجود دارد (شکل ۳). این فاز در دمای حدود ۹۱۵ درجه سانتیگراد به روتیل تبدیل می‌شود و روتیل خود نیز در دمای حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به 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 شبکه ای کانی‌های کائولینیت، دیاسپور و بوهمیت، ناشی از تغییرات فازی TiO_2 و انبساط حاصل از این تغییرات نیز باشد.

ترکیب شیمیایی TiO_2 با نقطه ذوب ۱۷۷۵ درجه سانتیگراد تری‌مورف می‌باشد. آاناتاز با سیستم بلوری تتراگونال و با ضریب انبساط خطی $\alpha = -2.8801 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ در جهت موازی محور a $\alpha = -6.6424 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ و در جهت موازی با محور c در اثر حرارت به روتیل تبدیل می‌شود. روتیل نیز با سیستم بلوری تتراگونال، در جهت موازی محور a دارای ضریب انبساط حرارتی خطی $\alpha = 7.192 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ و در جهت موازی محور بلوری c دارای ضریب انبساط حرارتی خطی $\alpha = 9.943 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ است. TiO_2 در دمای بالا، از انبساط زیاد برخوردار است [۱۱]. روتیل در ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به بروکیت با سیستم بلوری اورتورومبیک تغییر فاز می‌دهد. ضرایب انبساط حرارتی در بروکیت در جهات موازی محورهای a، b و c به ترتیب



شکل ۷- بلورهای سوزنی شکل مولیت که با استفاده از میکروسکپ الکترونی مشاهده شد.



شکل ۸- آنالیز نقطه ای فاز مولیت در نمونه پخته شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد که حاکی از تشکیل محلول جامد TiO_2 و مولیت می‌باشد

اولیه وجود داشته باشد، یون Ti^{4+} به صورت محلول جامد در ساختار بلوری مولیت که فاز نهایی حاصل از پخت کائولینیت است، جایگزین خواهد شد (شکل ۸). 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 حلالیت (حدود ۲ درصد وزنی) در خاک نسوز در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد سرعت زینترینگ را افزایش می‌دهد، ولی برعکس

۶- مراجع

- $\alpha = 19.2029 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ و $\alpha = 14.4938 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- [۱] Pettijohn, F. J; *Sedimentary rocks*, Harper & Brothers, New York, (1957); 718 p.
- [۲] Bardossy; *Die Entwicklung der Bauxitgeologie seit 1950*, symp. Bauxites, Zagreb (1963); 1:pp 31-50.
- [۳] Valetton, I; "Considerations for the Description and Nomenclature of Bauxite". ICSOBA 9, Zagreb, (1973), pp. 105 – 107.
- [۴] رحیم زاده، ف، "نقشه زمین شناسی اردل مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰" سازمان زمین شناسی کشور، (۱۹۹۱)
- [۵] یزدی، مهدی؛ شرافت، شهرزاد؛ "آلونیت و سیستم های آلونیتی در ایران"، هفتمین سمینار بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ص ۲۹، (۱۳۷۸).
- [۶] Iwai, S. ; Tagai, H. & Shimamune, T.; "Procedure for dickit structure modification by dehydration", *Acta Crystallogr. B* 27, (1971), pp. 248 – 250.
- [۷] Srikrishna, K. ; Thomas, G. ; Martinez, R. ; Corral, M. P. ; De Az, S. & Moya, J. S.; "Kaolinite-mullite reaction series", *J. Mater. Sci.* 25, (1990), pp. 607 – 612.
- [۸] Brown, I.W.M.; Mackenzie, K.J.D.; Bowen, M.E. & Meinhold, R.H.; "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si and Al solidstate nuclear magnetic resonance: High-temperature transformations of metakaolinite", *J.Am. Ceram. Soc.* 68, (1995) pp. 298-301
- [۹] Baudin, C. & Moya, J.S.; "Influence of Titanium Dioxide on the Sintering and Microstructural Evolution of Mullite, *Commun. Of the Am. Ceramic Soc.* (1984), C 134.
- [۱۰] Baudin, C. ; Osendi, M. I. & Moya, J.S.; "Solid solution of TiO₂ in Mullite", *J. Mater. Sci. Lett.* 2, (1983), pp. 185 – 187.
- [۱۱] Chester, G. H.; "Refractories production and properties", *The iron and steel institute. London*, (1983)

۴- نتیجه گیری

وجود تخلخل زیاد در نمونه های پخته، به خصوص در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، می تواند علاوه بر تأثیر خروج آب شبکه ای کانی های کائولینیت، دیاسپور و بوهمیت، ناشی از تغییرات فازی TiO₂ و انبساط حاصل از این تغییرات باشد.

با توجه به دانسیته و تخلخل آرژیلیت پس از پخت در حرارت های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، تغییرات فازی TiO₂ و تشکیل مولیت همراه با محلول جامد Ti در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، به نظر می رسد دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد مناسب ترین دما برای تهیه شاموت از این آرژیلیت باشد، زیرا شاموت این آرژیلیت در دمای مزبور از بیشترین دانسیته و کمترین تخلخل برخوردار است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله بر خود لازم می داند از کارشناسان و تکنیسین های آزمایشگاه شرکت فرآورده های نسوز آذر، به خاطر فراهم آوردن کلیه امکانات آزمایشگاهی در انجام این پروژه تشکر و قدردانی نماید.