

# تعیین درجه حرارت زینترینگ بوکسیت معدن دوپلانبه عنوان ماده اولیه مصرفی در صنعت دیرگداز

حسین پایدار\*<sup>۱</sup>، جمال طراح<sup>۲</sup>، امیر تمجیدی<sup>۳</sup>

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

۲- استادیار، گروه زمین شناسی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

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

\*hpaidar47@gmail.com

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

## چکیده

در این پروژه ماده اولیه ای 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 XRF و XRD مشخص گردیدند و میزان تخلخل و دانسیته آن معین شدند. این ماده اولیه متشکل از کانی‌های دیاسپور و بوهمیت بوده‌اند. کائولینیت و آنتاز (TiO<sub>2</sub>) به عنوان ناخالصی در بوکسیت خام وجود داشته‌اند. بوکسیت پخته شامل مولیت، سیلیس، کوراندم و روتیل بوده است. TiO<sub>2</sub> 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 انبساط TiO<sub>2</sub> 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)<sub>3</sub>] می‌باشد [۱]. ماده معدنی بوکسیت دارای محدوده وسیعی از کاربردها در صنایع مختلف است و بر اساس کاربردهای تجاری و صنعتی آن نظیر تولید مواد ساینده، سیمان، مواد شیمیایی، متالورژی و دیرگداز دسته‌بندی می‌شود. بیشترین مصرف بوکسیت در بخش متالورژی و در تولید آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 ناخالصی‌هایی نظیر سیلیس (SiO<sub>2</sub>)، اکسیدهای آهن (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و تیتانیم (TiO<sub>2</sub>)، آلومینوسیلیکات‌هایی چون رس‌ها و همچنین سایر ناخالصی‌ها در حد جزئی می‌باشد. کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده بوکسیت، درصدهای متفاوتی از هیدروکسیدهای آلومینیم با نام‌های گیبسیت [Al(OH)<sub>3</sub>] و پلی‌مورف‌های بوهمیت و دیاسپور

دیرگداز باید در دماهای نسبتاً بالاتر که معمولاً ۱۶۵۰ تا ۱۷۵۰ می‌باشد، صورت پذیرد. کنترل فرآیند کلسیناسیون و زینترینگ جهت رسیدن به تغییرات فیزیکی و شیمیایی لازم و نیز به حداکثر رساندن دانسیته مواد به صورت یکنواخت جهت تولید محصولات دیرگداز با کیفیت ضروری است [۱۱].

از بوکسیت می‌توان 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 تشکیل‌دهنده آن و کاهش تخلخل و افزایش دانسیته، تحت فرآیند زینترینگ قرار گیرد.

زینترینگ را می‌توان مشابه با پدیده‌ای دانست که در طبیعت تحت عنوان دگرگونی مجاورتی به وقوع می‌پیوندد و حاصل نفوذ حرارت ماده مذاب به درون سنگ‌های جانبی پوسته زمین می‌باشد که مثلاً منجر به تبدیل سنگ آهک رسوبی به سنگ مرمر دگرگونی با چگالی و تراکم بیشتر می‌گردد. 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 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 می‌پذیرد. دمای زینترینگ بسته به ماده‌ای که تحت این فرآیند قرار می‌گیرد، متفاوت است. برای انجام زینترینگ، ابتدا ماده اولیه را خرد می‌نمایند، سپس آن را بسته به نوع ماده اولیه در درجه حرارت معین پخت می‌دهند، تا جایی که مواد فرار خود را از دست می‌دهد. ذرات تشکیل-دهنده ماده اولیه تحت تأثیر فرآیند زینترینگ رشد می‌کنند که همراه با کاهش تخلخل و کاهش فضاها بین دانه‌ها باعث ایجاد تراکم می‌شوند. سپس ماده زینتر شده را آسیاب کرده و آن را با فرمولاسیون معین که شامل دانه‌بندی و توزیع مشخص می‌باشد، مخلوط می‌کنند تا از آن بدنه‌های دیرگداز با شکل‌های مورد نیاز تهیه نمایند.

می‌گیرد. بقیه بوکسیت‌های تولید شده، در بخش صنایع غیرفلزی در تولید انواع خاص آلومینا نظیر آلومینای کلسینه شده و آلومینای فعال مورد استفاده قرار می‌گیرد که ۱۰ درصد میزان بوکسیت مصرفی را تشکیل می‌دهد. سایر کاربردهای این ماده معدنی که ۵ درصد بقیه مصرف بوکسیت را شامل می‌شود، مشمول کاربردهای مستقیم آن در صنایعی نظیر 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 می‌باشد [۲].

بوکسیت مصرفی در تولید آجر و جرم‌های دیرگداز باید دارای خلوص بالا، دانسیته 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 دهه‌های اخیر پیشرفت‌های حاصل در ارتباط با صنایع دیرگداز منجر به پیشرفت‌هایی در تهیه و تولید محصولات بی-شکل (منولیتیک) نسوز شده که با نوآوری‌های مهمی در رابطه با تهیه دیرگدازهای ریختنی، کاربرد و بهینه‌سازی آنها همراه بوده است [۴-۵]. در آخرین دهه قرن بیستم، تحقیقات و بررسی‌های فزاینده‌ای 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 نظیر میزان آلومینا و ترکیبات ناخالصی‌های موجود در آن مشخص می‌گردد. بنابراین انتخاب دقیق نوع بوکسیت برای هر کاربرد خاص بسیار مهم می‌باشد. به عبارت دیگر حضور ترکیباتی نظیر انواع قلیایی‌ها، تیتانیا و ترکیبات آهن بر رفتار زینترینگ و در نتیجه خواصی نظیر الاستیسیته و مقاومت به خوردگی سرباره در محصول نهایی مؤثر خواهد بود [۱۰].

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

## 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 زینترینگ، 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 زینترینگ 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 زینترینگ بوکسیت مورد آزمایش، ابتدا آنالیز شیمیایی بوکسیت خام با روش آنالیز فلوئورسانس 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 میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM + EDS) با دستگاه Cambridge S360 انگلستان، 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.

## 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 معرفی می‌گردد.

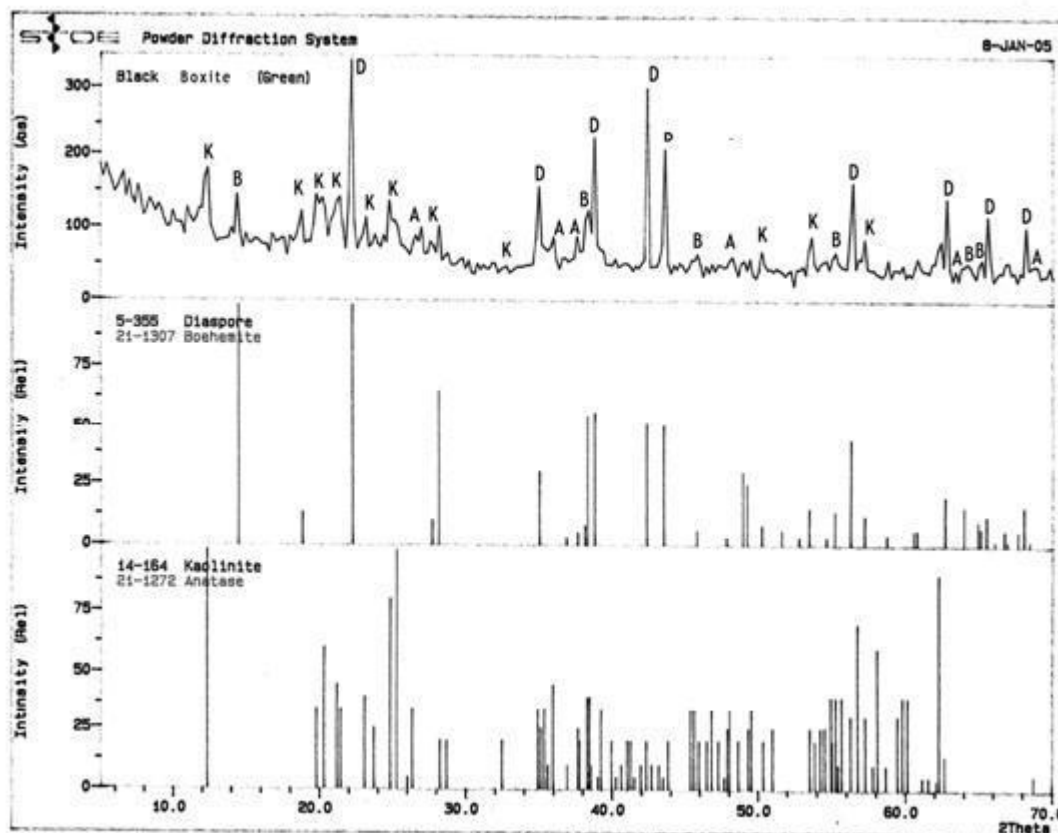
وجود ۱۶/۰۴ درصد مواد فرار در آنالیز شیمیایی، دلالت بر آب شبکه‌ای موجود در ساختمان بلوری کانی‌های تشکیل‌دهنده این ماده اولیه دارد.

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	۰/۳۳ %
CaO	۰/۳۷ %
$Na_2O$	۰/۰۹ %
$K_2O$	۱/۰۱ %
$SO_3$	۰/۶۰ %
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 ( $\alpha-AlOOH$ )، بوهیمیت ( $\gamma-AlOOH$ )، کائولینیت  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$  و آناتاز  $TiO_2$  می‌باشند.



شکل (۱): آنالیز پراش پرتو ایکس بوکسیت خام مورد بررسی که دلالت بر وجود کانی‌های دیاسپور، بوهمیت، کاتولینیت و آناتاز دارد.  
K = کاتولینیت، B = بوهمیت، D = دیاسپور، A = آناتاز

همان‌طور که در بخش مواد و روش تحقیق این مقاله عنوان گردید، به منظور تعیین رفتار حرارتی این بوکسیت، نمونه‌هایی از آن در حرارت‌های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت در معرض پخت قرار گرفته‌اند که بر این اساس، میزان تخلخل و دانسیته آنها تعیین شده و در جدول (۲) ارائه گردیدند.

جدول (۲): خصوصیات فیزیکی بوکسیت مورد مطالعه

تخلخل (درصد)	دانسیته (گرم بر سانتی‌متر مکعب)	دمای پخت (درجه سانتی‌گراد)
۷/۹۶	۲/۳۳	۱۱۰۰
۶/۵۲	۲/۶۲	۱۲۰۰
۱۵/۵۱	۲/۴۲	۱۳۰۰

حرارت‌های ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند. این پدیده می‌تواند ناشی از خروج کامل آب شبکه‌ای کانی‌های

با توجه به جدول (۲)، نمونه‌های پخته شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تخلخل بیشتری در مقایسه با نمونه‌های زینتر شده در

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

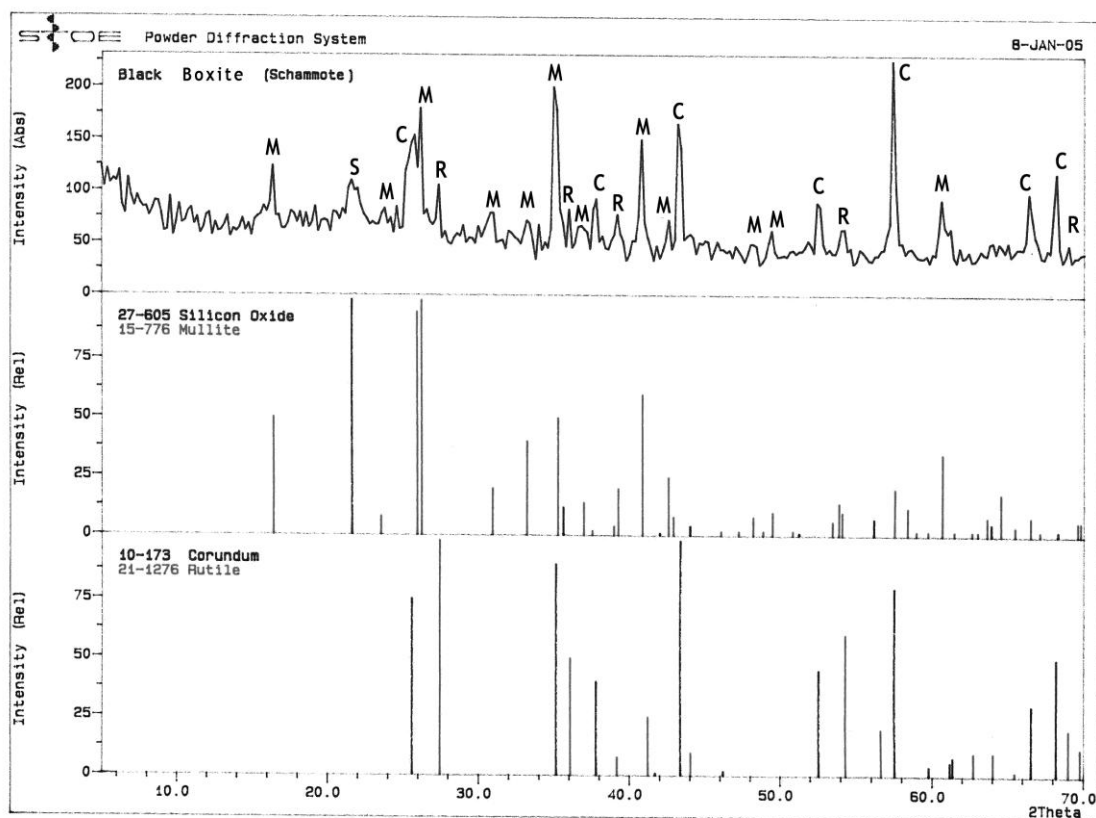
تشکیل مولیت در نمونه پخته شده، می تواند نشانه درصد قابل توجهی از ناخالصی کائولینیت در این بوکسیت باشد که وجود آن در آنالیز فازی نمونه های خام این ماده اولیه نشان داده شد. برای تشکیل مولیت ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) در بوکسیت پخته به وجود مقدار کافی سیلیس در محیط نیاز می باشد. بنابراین مولیت حاصل می تواند 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 سانتی گراد مشاهده گردید. آزمایش آنالیز شیمیایی بر روی نمونه های پخته شده بوکسیت، در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد 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 %

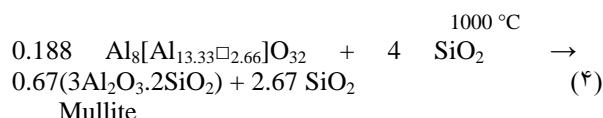
نمونه پخته شده در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تحت آزمایش آنالیز فازی با روش XRD قرار داده شد که نتیجه حاصل دلالت بر



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

که حاکی از وجود فازهای سیلیس، مولیت، گرانندوم و روتیل می باشد

M = مولیت، S = سیلیس، C = کراندوم، 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 کائولینیت سبب تبدیل هشت‌وجهی‌های Al(OH)<sub>3</sub> به چهاروجهی‌ها در سیستم منوکلینیک می‌شود که مطابق با واکنش (۱) منجر به تشکیل متاکائولینیت می‌گردد. متاکائولینیت دارای نقص ساختاری (defect structure) است، طوری که حدود ۲۰ درصد حجمی شبکه متاکائولینیت متشکل از فضای خالی حاصل از آزاد شدن گروه‌های [OH]<sup>-</sup> در اثر حرارت می‌باشد. وجود تتراندروهای [SiO<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> در شبکه بلوری متاکائولینیت موجب ایجاد تعادل در ساختمان بلوری می‌شود [۱۴].

در مورد چگونگی تشکیل فاز اسپینلی، بین محققان اختلاف نظر وجود دارد. سری کریشنا و همکاران [۱۵] معتقد هستند که شبکه بلوری متاکائولینیت در اثر حرارت متلاشی شده و به نوعی اسپینل و SiO<sub>2</sub> تجزیه می‌شود. این محققان فاز اسپینلی 3SiO<sub>2</sub>.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را با وضعیت شبکه‌ای [Si<sub>8</sub>]<sup>[6]</sup>[Al<sub>10.67</sub>□<sub>5.33</sub>]O<sub>32</sub> و همچنین فاز 2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را با ساختار شبکه بلوری [Si<sub>4.92</sub>Al<sub>3.08</sub>]<sup>[6]</sup>[Al<sub>11.69</sub>□<sub>4.31</sub>]O<sub>32</sub> مطرح می‌نمایند.

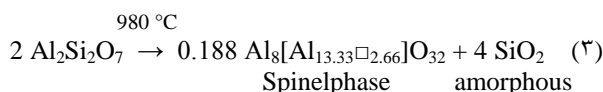
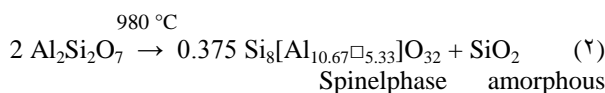
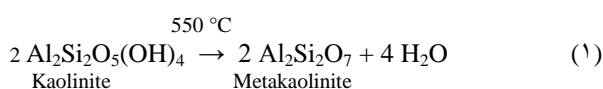
به نظر براون و همکاران [۱۶]، در مرحله تشکیل فاز اسپینلی، فاز γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با ساختار بلوری [Al<sub>13.33</sub>□<sub>2.66</sub>]O<sub>32</sub> [Al<sub>8</sub>]<sup>[6]</sup> به همراه SiO<sub>2</sub> تشکیل می‌شود.

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  $\text{Al}^{3+} = 0.50 \text{ \AA}$  و یون  $\text{Ti}^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$  می‌باشد و اختلاف شعاع این دو یون کمتر از ۱۵ درصد است، لذا چنانچه TiO<sub>2</sub> همراه با کائولینیت در ماده اولیه وجود داشته باشد، یون Ti<sup>4+</sup> به صورت محلول جامد در ساختار

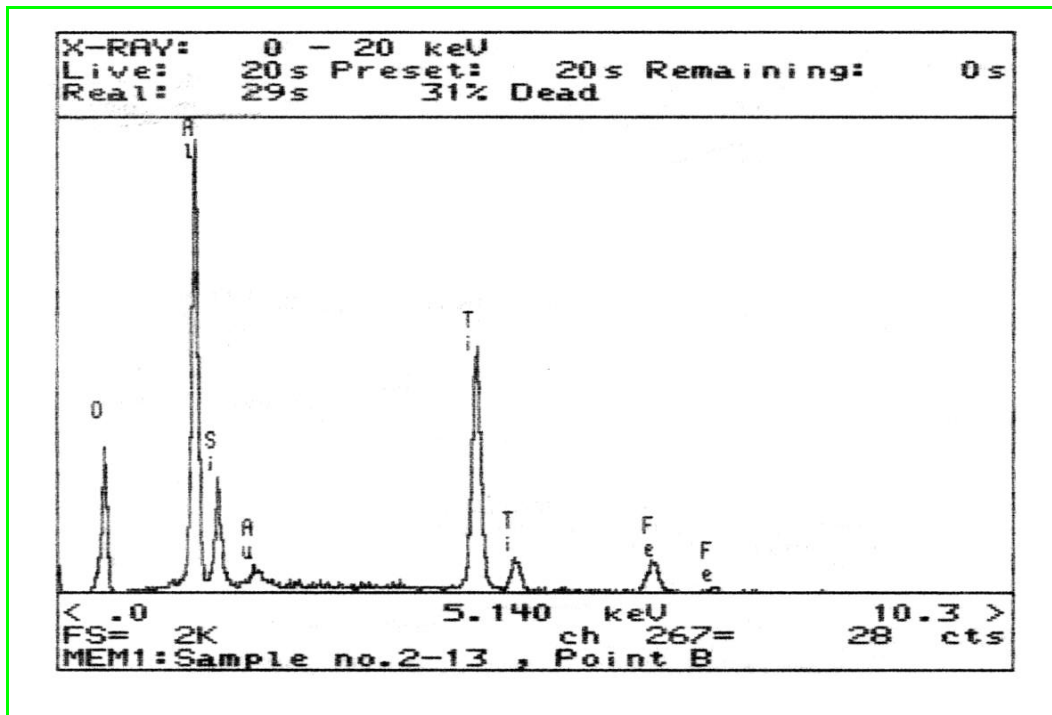
در طی فرآیند زینترینگ تمامی رطوبت و گروه‌های اتصال شیمیایی هیدروکسیل از بوکسیت خارج می‌شوند. کانی‌های آلومینوسیلیکاتی که به صورت مواد رسی وجود دارند، واکنش‌های حالت جامد را انجام می‌دهند و به مولیت تبدیل می‌گردند. این واکنش‌ها با آزاد شدن سیلیس همراه هستند. سیلیس آزاد شده با مقادیر اضافی آلومینای موجود در بوکسیت واکنش نموده تا فاز مولایت ثانویه تشکیل گردد. کانی‌های آلومینایی موجود در بوکسیت (گیسیت، 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 باقی‌مانده آن فاز گراندوم 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 زینترینگ در حضور فاز مایع را خنثی می‌نماید [۱۱]. باید توجه داشت که تبدیل آاناتاز 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 نهایی حاصل از پخت کائولینیت است، جایگزین برخی از یون‌های  $Al^{3+}$  خواهد شد (شکل ۳).



شکل (۳): آنالیز نقطه‌ای فاز مولیت در نمونه پخته شده در دمای ۱۳۰۰ درجه 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 ( $۳/۱۵$  گرم بر سانتی‌متر مکعب) نسبت به آلومینا ( $۳/۹۹$  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 ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، آلومینا تا حد اشباع به داخل فاز مایع نفوذ می‌کند و سپس فاز مولیت ثانویه رسوب می‌نماید. در نتیجه این فرآیند، انبساطی به میزان ۴ درصد ایجاد می‌شود که ناشی از کاهش کلی چگالی است [۱۰ و ۱۹].

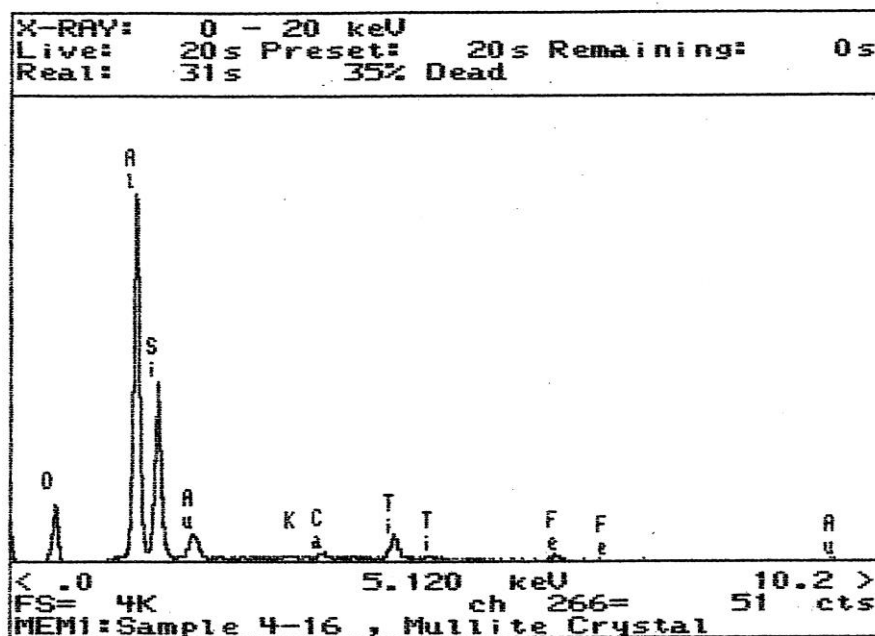
این پدیده با مقایسه مجموع مقادیر چگالی آلومینا ( $۳/۹۹$  گرم بر سانتی‌متر مکعب) و سیلیس ( $۲/۲۱$  گرم بر سانتی‌متر مکعب) با چگالی فاز مولیت ( $۳/۱۵$  گرم بر سانتی‌متر مکعب) مشخص می‌گردد. پدیده انبساط ثانویه در بوکسیت‌های نوع گیبسیت-

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 میزان  $TiO_2$  بیش از حد حلالیت (۳ تا ۵ درصد وزنی)، بر تخلخل کل و اندازه متوسط تخلخل می‌افزاید [۱۷]. حد حلالیت تیتانیم در شبکه بلوری مولیت بسته به شرایط فیزیکی شیمیایی محیط تقریباً بیش از ۲ تا ۵ درصد وزنی می‌باشد [۱۸].

وجود فاز مولیت با روش آنالیز نقطه‌ای، در نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ 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

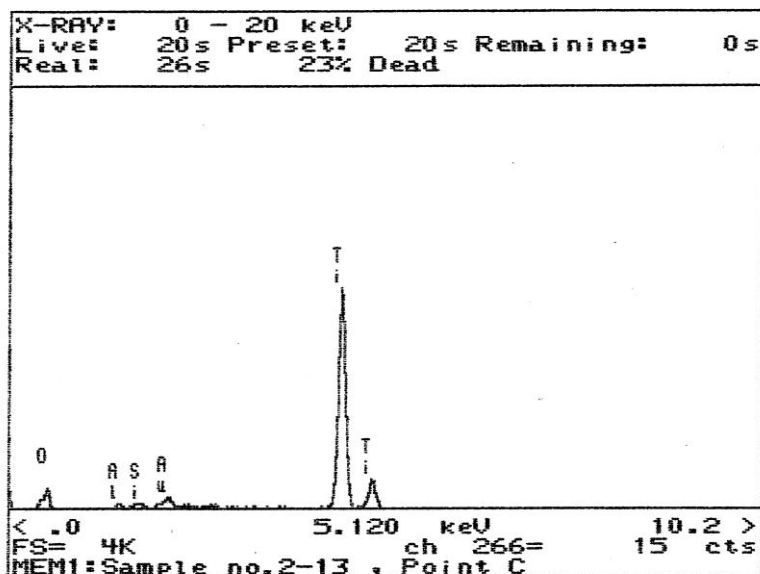
کائولینیتی قابل توجه تر است، چرا که این نوع بوکسیت‌ها معمولاً دارای مقادیر بیشتری سیلیس بوده و فاز مولیت بیشتری در آنها تشکیل خواهد شد [۱۰ و ۱۹].



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

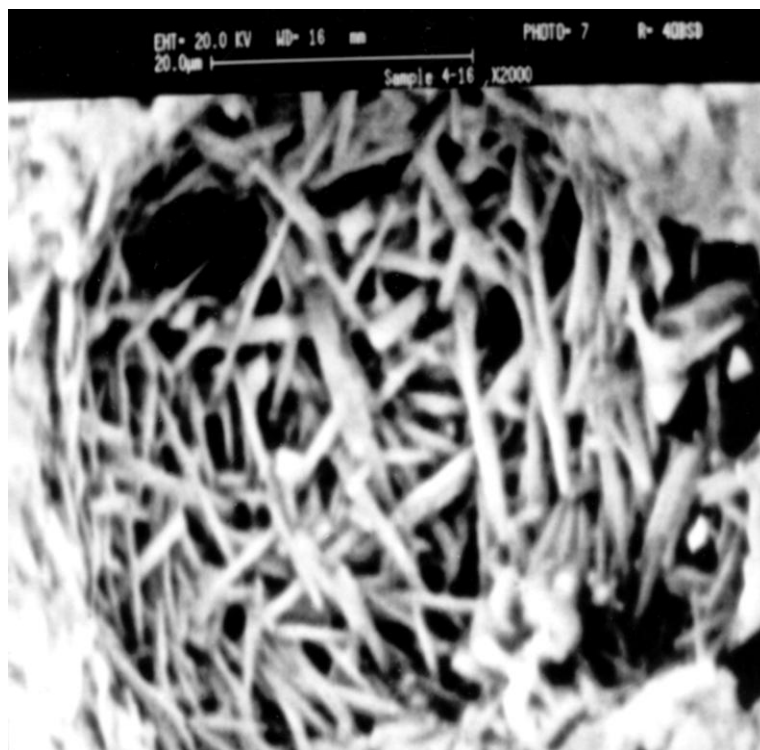


شکل (۵): آنالیز نقطه‌ای از نمونه پخته شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که دلالت بر وجود فاز روتیل دارد.



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. 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 و  $\alpha = 6.6424 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  در جهت موازی محور c در اثر حرارت به روتیل تبدیل می‌شود [۲۰]. 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 [۲۰]. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، روتیل در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به بروکیت با سیستم بلوری اورتورومبیک 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 آاناتاز 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. Nadachowskia & D. Szwagierczak, "Low thermal expansion refractory composites based on  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ", *Ceramics International* 25 pp. 77–84, 1999.
- [۱۰] ر. نقی زاده، ع. بنی طباء، ف. آریانپور و ب. پناهی، "بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و مینرالوژیکی بوکسیت دیرگداز احیه 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 Deposit", Vol 32, pp. 607-616, 1997.
- [13] Molin & K. Ganbari Ahari, "High Temperature Property Development of Bauxite Bricks", 45<sup>th</sup> Colloquium on Refractories, Aachen, PP. 141-146, 2000.
- [14] S. Iwai, H. Tagai, & T. Shimamune,, "Procedure for dicit 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 فرآورده‌های 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 ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، می‌تواند علاوه بر تأثیر خروج آب شبکه‌ای کانی‌های کائولینیت، دیاسپور و بوهمیت، ناشی از تغییرات فازی  $\text{TiO}_2$  و انبساط حاصل از این تغییرات باشد. با توجه به دانسیته و تخلخل بوکسیت پس از پخت در حرارت‌های ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، تغییرات فازی  $\text{TiO}_2$  و تشکیل مولیت همراه با محلول جامد Ti در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، به نظر می‌رسد دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مناسب‌ترین دما برای تهیه شاموت از این بوکسیت باشد، زیرا شاموت این بوکسیت در دمای مزبور از بیشترین دانسیته 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.