Available online: www.jnmr.ir/papers

نانومواد: ۱۴:۵ (۱۳۹۲) ۹۹-۹۲

تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر تشکیل نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم در دمای ۴۰۰ °C

فاطمه محمدی، ساسان اطرج* و محمدرضا نیلفروشان

دانشکده فنی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۲/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۴/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۵/۰۲

چکیده

در این مقاله تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر تشکیل نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم در دمای پایین مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، کربنات منیزیم و آلومینای کلسینه شده با نسبت استوکیومتری به عنوان مواد اولیه برای سنتز اسپینل استفاده شد. پس از کلسیناسیون ترکیب در دمای ۱۱۰۰ °C و انجام آسیاب مقدار ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم اضافه شد و به صورت قرص توسط پرس شکل داده شد. سپس ترکیبات بدون افزودنی و حاوی افزودنی در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۳ ساعت سینتر شدند. رفتار حرارتی ترکیبات بدون افزودنی و حاوی افزودنی توسط آنالیز حرارتی همزمان مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین ترکیب فازی و ریزساختار نمونه‌های پخت شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن کلرید منیزیم می‌تواند باعث تشکیل اسپینل در دمای ۴۰۰ °C شود. بررسی‌های ریزساختاری نیز تشکیل نانوذرات اسپینل را تایید کرد.

***واژه‌های کلیدی*: اسپینل، آلومینات منیزیم، کلرید منیزیم، سینترینگ، نانوذرات.**

۱- مقدمه

امروزه سرامیک‌ها از جمله مواد مهم برای توسعه تکنولوژی‌های پیشرفته و جدید محسوب می‌شوند. در این میان اسپینل‌ها یک ترکیب جذاب برای سرامیک‌ها به شمار می‌آیند و به عنوان یک گروه منحصر بفرد برای کاربردهای مختلف مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بطور کلی اسپینل یک اکسید دوتایی بوده که فرمول شیمیایی آن از AB_2O_4 تشکیل شده است. در این فرمول A کاتیون فلزی دو ظرفیتی نظیر Mg، Fe، Zn، Mn، Ni، Co، V و Cu بوده و عموما محل‌های تتراهدرال و B کاتیون فلزی سه ظرفیتی نظیر Al، Fe و Cr بوده و بطور معمول محل‌های اکتاهدرال یک کریستال مکعبی فشرده را اشغال می‌کند [۱،۲]. در میان انواع اسپینل موجود اسپینل آلومینات منیزیم ($MgAl_2O_4$) یکی از مهمترین اسپینل‌های اکسیدی و مواد سرامیکی می‌باشد. علت این امر نقطه ذوب بالای آن (۲۱۳۵ °C)، مقاومت شیمیایی خوب، دارا بودن استحکام مکانیکی مناسب هم در دمای اتاق و هم در دماهای بالا که منجر به استفاده از آن به عنوان دیرگداز در کوره‌های دوار سیمان، کوره ذوب شیشه و دیگر کاربردهای سرامیکی شده است. همچنین ثابت دی الکتریک پایین و خواص نوری منحصر بفرد آن

* **عهده‌دار مکاتبات:** ساسان اطرج

نشانی: شهرکرد، دروازه سامان، دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی

تلفن: ۷-۰۳۸۱-۴۴۲۴۴۰۱، **دورنگار:** ۰۳۸۱-۴۴۲۴۴۳۸، **پست الکترونیکی:** sasan.otroj@gmail.com

کاربردهای خاصی را فراهم ساخته است [۹-۳]. روش‌های ساخت دیرگدازهای اسپینل تقریبا از سال ۱۹۰۵ شناخته شد و دیاگرام فازی سیستم $MgO-Al_2O_3$ نیز در سال ۱۹۱۶ منتشر گردید ولی به دلیل مشکلات و پیچیدگی فرآیند تولید موجود در آن زمان، اسپینل هنوز به عنوان یک ماده تجاری و در دسترس شناخته نشده بود [۱۲-۱۰]. تشکیل اسپینل از فرآیندهای نفوذ متقابل یون‌های Al^{3+} و Mg^{2+} صورت می‌گیرد و این واکنش انبساط حجمی ۵٪ را در بردارد [۳،۱۳]. این انبساط از تشکیل اسپینل متراکم تحت فرآیند پخت تک مرحله‌ای جلوگیری کرده و در نتیجه یک پخت جداگانه برای ایجاد اسپینل متراکم نیاز است و همین باعث افزایش هزینه تولید می‌شود [۳]. محققان به این نتیجه رسیدند که افزودن مقادیر کمی از مینرال‌هایی نظیر V_2O_5، Y_2O_3، NaCl و $MgCl_2$ می‌تواند دمای پخت را حتی تا دمای ۱۳۰۰ °C کاهش دهد. همچنین این افزودنی‌ها و افزودنی‌هایی نظیر آن می‌توانند علاوه بر تاثیرگذاری بر دمای پخت بر روی اندازه ذرات و میزان تراکم در دماهای کمتر و همچنین افزایش تشکیل میزان اسپینل و حتی تشکیل ساختار به صورت نانو تاثیر بسزایی داشته باشند [۶،۱۴،۱۵]. برای مثال یون فلورین در AlF_3 یا CaF_2، سنتز واکنش حالت جامد اسپینل آلومینات منیزیم را با ازدیاد جاهای خالی کاتیونی افزایش می‌دهد [۱۶،۱۷]. همچنین LiF باعث افزایش مقدار اسپینل و کاهش دمای تشکیل آن می‌شود و نیز TiO_2 به بهبود چگالی محصولات اسپینلی کمک می‌کند [۲۱-۱۷]. همچنین محققان گزارش کرده‌اند که با افزودن SrO، BeO و Y_2O_3 دمای تشکیل اسپینل کاهش می‌یابد [۱۸-۳]. بنابراین تاثیر افزودن مقدار ۶ درصد وزنی $MgCl_2$ بر عواملی نظیر رفتار حرارتی، مقدار اسپینل تشکیل شده و ریزساختار در این مقاله مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

در این تحقیق آلومینای کلسینه شده (محصول شرکت فیبرونای هند، HTM 10) و کربنات منیزیم (منیزیت خام مربوط به معادن بیرجند) به عنوان مواد اولیه استفاده شدند که آنالیز شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ ارائه شده است. به منظور تشکیل اسپینل استوکیومتری، ترکیباتی بر طبق نسبت‌های ۷۱/۶۷ درصد وزنی آلومینای کلسینه شده و ۶۰/۳۹ درصد وزنی کربنات منیزیم مطابق آنالیز شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ استفاده شد.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی.

ویژگی		ماده اولیه مصرفی	
		منیزیت	آلومینای کلسینه شده
ترکیب شیمیایی	Al_2O_3	۰/۹۶	۹۹/۶۰
	SiO_2	۳/۲	۰/۰۲
	MgO	۴۶/۹۱	۰/۰۱
	Na_2O	۰/۰۱	۰/۱۵
	CaO	۱/۴۴	۰/۰۱
	Fe_2O_3	۰/۰۱	۰/۰۲
	L.O.I	۴۷/۲۸	۰/۱۱
چگالی (g/cm^3)		۲/۹۵	۳/۹۲
متوسط اندازه ذرات (μm)		۳/۴	۴
سطح ویژه (m^2/g)		۱/۲	۱

به منظور بررسی تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر تشکیل اسپینل، ترکیباتی بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم تهیه گردید. کلرید منیزیم مورد استفاده محصول شرکت کیمیا مواد بوده که در جدول ۲ خصوصیات و ویژگی‌های این افزودنی ارائه شده است.

جدول ۲: خواص و ویژگی‌های کلرید منیزیم مصرفی.

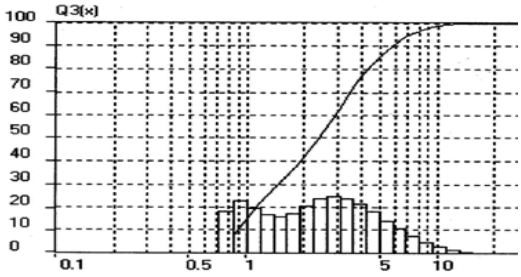
چگالی (g/cm^3)	حلالیت در آب ۲۰ °C	نقطه ذوب (°C)	خلوص (٪)
۲/۳۲	مقدار ۵۴/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر	۷۱۴	بالای ۹۹

این افزودنی به صورت مثبت (علاوه بر ۱۰۰ درصد مواد اولیه ترکیب) و پس از حل کردن در آب گرم بصورت محلول به ترکیب اضافه شد.

۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

در ابتدا هر یک از پودرهای کربنات منیزیم و آلومینای کلسینه شده بطور جداگانه از الک ۷۵ میکرومتری

مطابق با الک با مش ۲۰۰ عبور داده و سپس توسط ترازوی دیجیتالی توزین شد. برای هموژن‌سازی و اختلاط بهتر پودرها، آب به هریک از ترکیب‌ها اضافه شد که به صورت دوغاب در آمد. سپس هر یک از ترکیب‌ها به مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای ۱۱۰ °C قرار گرفت تا به پودر خشک تبدیل شود. کربنات منیزیم مورد استفاده دارای پرت حرارتی بوده و باعث ایجاد تخلخل در بدنه می‌گردد. بنابراین به منظور بهبود چگالی ترکیب و افزایش مقدار اسپینل، ترکیبات به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C کلسینه گردید. برای دستیابی به متوسط اندازه ذرات مناسب ترکیب پیش کلسینه شده به مدت ۲۴ ساعت در بالمیل آسیاب شد و در خشک‌کن در دمای ۱۱۰ °C خشک گردید. ترکیب پس از آسیاب تحت آنالیز توزیع اندازه ذرات (Fritsch) قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: نمودار توزیع اندازه ذرات ترکیب پس از آسیاب.

با استفاده از نتایج مشخص شد که سایش ۲۴ ساعته در بالمیل باعث ایجاد توزیع مناسب اندازه ذرات با متوسط اندازه ذرات ۲/۳۹ میکرومتر می‌گردد. سپس به منظور بررسی تاثیر کلرید منیزیم، ترکیباتی بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم تهیه شد. این افزودنی پس از حل کردن در آب گرم به صورت محلول به هر یک از ترکیبات اضافه شد و سپس ترکیبات در خشک‌کن با دمای ۱۱۰ °C قرار گرفت. برای ایجاد گرانول ترکیبات خشک شده از الک مش ۶۰ عبور داده شده و سپس با استفاده از دستگاه پرس تک محوره ایرانی (Azemoun Company) تحت فشار ۲۴ مگاپاسکال قرار گرفت تا قرص‌هایی با ابعاد (۳۰ میلیمتر قطر×۱۰ میلیمتر ضخامت) ساخته شود. قرص‌های ساخته شده در دمای ۴۰۰ °C و طی زمان ۳ سینتر شدند.

۲-۳- روش‌های ارزیابی خواص

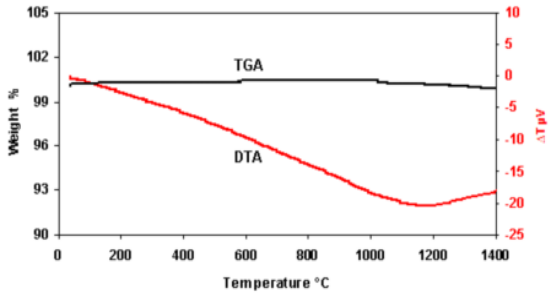
رفتار حرارتی ترکیبات بدون افزودنی و حاوی افزودنی کلرید منیزیم توسط دستگاه آنالیز حرارتی همزمان STA (PL-STA1640, England) تا دمای ۱۴۰۰ °C و با نرخ حرارت‌دهی ۵ °C/min ارزیابی شد. فازهای تشکیل شده پس از پخت در دمای ۴۰۰ °C نیز با استفاده از دستگاه (X-Ray Diffractometer, Bruker, D8ADVANCE) شناسایی شد.

همچنین از نرم‌افزار (X'Pert Highscore Plus) برای آنالیز نیمه کمی و تعیین درصد فاز اسپینل تشکیل شده استفاده شد. جهت بررسی اثر افزودن کلرید منیزیم بر ریزساختار بدنه سینتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FE-SEM (JEOL 4010) استفاده شد. بدین منظور تصاویر ریزساختار مربوط به سطح شکست ترکیبات بدون افزودنی و ترکیبات حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از آنالیز EDX آن برای بررسی فازهای تشکیل شده استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر رفتار حرارتی

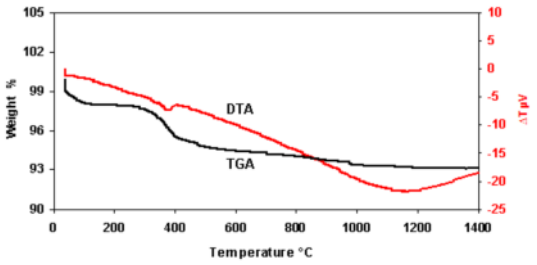
نتایج آنالیز حرارتی همزمان ترکیب بدون افزودنی کلرید منیزیم تا دمای ۱۴۰۰ °C در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۲: آنالیز حرارتی همزمان نمونه بدون افزودنی کلرید منیزیم.

با توجه به نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده در شکل ۲ مشخص می‌شود که در ترکیب بدون افزودنی کلرید منیزیم و در اثر حرارت دادن تا دمای ۱۴۰۰ °C هیچگونه کاهش وزنی ایجاد نمی‌شود. این امر می‌تواند به دلیل استفاده از عملیات کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ °C برای

ترکیب مواد اولیه باشد که به دلیل تجزیه کامل مواد (کربنات منیزیم) و خروج کامل مواد فرار از ترکیب، کاهش وزنی نیز از خود نشان نمی‌دهد. اما در دمای کمتر از ۱۲۰۰ °C و تقریبا دمای ۱۱۷۰ °C شروع یک پیک گرمازا دیده می‌شود. بطور کلی دمای شروع تشکیل فاز اسپینل در نزدیکی دمای ۹۵۰ °C می‌باشد که به صورت یک واکنش گرمازا دیده می‌شود و تا دماهای بالای ۱۵۰۰ °C نیز ادامه می‌یابد. اما از طرف دیگر دمای شروع تشکیل فاز اسپینل به نوع مواد اولیه مصرفی نیز بستگی دارد [۲۲،۲۳]. با توجه به نتایج و از طرف دیگر با توجه به نوع مواد اولیه مصرفی که به صورت پیش کلسینه شده بوده، بنابراین می‌توان دمای شروع تشکیل فاز اسپینل را در این نوع ترکیبات ۱۱۷۰ °C در نظر گرفت. نتایج نشان می‌دهد که پیک گرمازای مربوط به تشکیل اسپینل بالای دمای ۱۴۰۰ °C نیز ادامه داشته و بنابراین می‌توان بیان کرد که دمای تکمیل واکنش‌ها بین مواد اولیه مصرفی در این نوع ترکیبات و تشکیل کامل اسپینل بالای دمای ۱۴۰۰ °C می‌باشد و قبل از این دما، در هر دمای دیگری مواد اولیه واکنش نکرده حتما در ترکیب وجود خواهد داشت. نتایج آنالیز حرارتی همزمان ترکیب حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم تا دمای ۱۴۰۰ °C در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳: آنالیز STA نمونه حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم.

با توجه به نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده در شکل ۳ مشاهده می‌شود که یک کاهش وزن اولیه در دماهای کمتر از ۱۰۰ °C وجود دارد که می‌تواند به رطوبت اولیه موجود در ترکیب مربوط باشد. به دلیل اینکه کلرید منیزیم مصرفی آبدار می‌باشد بنابراین خروج آب آن می‌تواند کاهش وزنی را در دماهای پایین ایجاد کند. با مقایسه تصاویر ۲ و ۳ مشاهده می‌شود که استفاده از کلرید منیزیم باعث تشکیل یک پیک گرماگیر به همراه یک کاهش وزن در دمای کمتر از ۴۰۰ °C شده است. گانش و همکارانش [۲۴] گزارش دادند که افزودنی‌هایی همانند AlF_3 و $AlCl_3$ که حاوی آنیون‌های F^- و Cl^- می‌باشند در هنگام گرم شدن در ترکیب دچار پیروهیدرولیز شده که در نتیجه باعث تشکیل Al_2O_3 فعال و گازهای HF و HCl می‌گردد. بطور مشابه می‌توان در نظر گرفت که کلرید منیزیم نیز در ترکیب بدنه می‌تواند دچار پیروهیدرولیز گردد که در نتیجه ذرات بسیار کوچک و فعال منیزیا به همراه گاز HCl تولید می‌شود و باعث حذف یون کلر از ترکیب گردد. از طرف دیگر در دمای ۴۰۰ °C نیز یک پیک گرمازا دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به تشکیل یک ترکیب در نمونه باشد. همانطور که اشاره شد ذرات اکسید منیزیم تشکیل شده از پیروهیدرولیز کلرید منیزیم می‌توانند بسیار کوچک و در نتیجه بسیار فعال باشند. بنابراین این ذرات می‌توانند با آلومینای موجود در ترکیب واکنش داده و باعث تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم گردد. بدین ترتیب وجود پیک گرمازا در دمای ۴۰۰ °C مربوط به تشکیل اسپینل می‌باشد که باید از بررسی‌های آنالیز فازی برای تایید این امر استفاده شود. از طرف دیگر با بررسی نتایج مشاهده می‌شود که کاهش وزن نمونه حاوی کلرید منیزیم پس از دمای ۴۰۰ °C و حتی تا دماهای بالاتر نیز به صورت تدریجی وجود دارد. از آنجایی که کلرید منیزیم به صورت محلول در آب به نمونه پودری افزوده شده، پس در دماهای پایین‌تر از ۱۰۰ °C به علت خروج عوامل هیدروکسیل سطحی کاهش وزن جزئی اتفاق می‌افتد. باقیمانده گروه‌های هیدروکسیل به علت کاهش پوشش سطحی ذرات، محبوس می‌گردند. مطابق شبیه‌سازی مونت کارلو [۲۵]، زمانیکه پوشش سطحی به ۹/۶٪ کاهش یابد، هیدروکسیل‌های باقیمانده محبوس می‌گردند. خروج بیشتر نیاز به مهاجرت هیدروکسیل‌ها به مواضع جدید دارد. به دلیل دشوار بودن حذف هیدروکسیل‌های محبوس شده، گروه‌های هیدروکسیل حتی تا شروع سینترینگ در دمای ۱۰۰۰ °C، باقی می‌مانند. بر طبق گزارش‌های محققین [۲۹-۲۶]، حذف گروه‌های هیدروکسیل در صورتی تسهیل می‌شود که OH^-ها بتوانند به OH^- همسایه

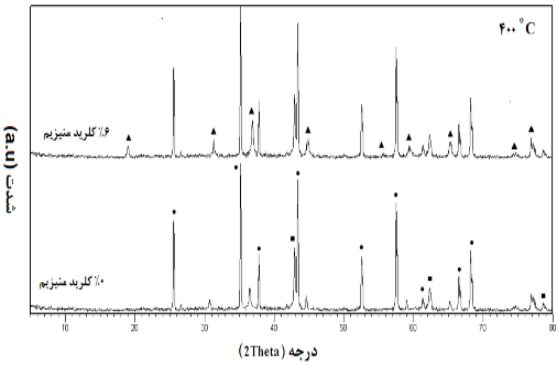
بپیوندند و فشرده شده و تشکیل بخار دهند. در گزارشی در سال ۲۰۰۱ محققان اظهار داشتند [۲۴] $AlCl_3$ یک ماده جاذب رطوبت در طبیعت است.

در طول پیروهیدرولیز، $AlCl_3$ به Al_2O_3 و HCl تبدیل می‌گردد که Al_2O_3 دارای گروه‌های هیدروکسیل سطحی می‌باشد. بنابراین می‌توان بطور مشابه اظهار داشت که احتمالا کلرید منیزیم نیز یک ماده جاذب رطوبت بوده و در طول پیروهیدرولیز به MgO و HCl تبدیل می‌گردد که MgO دارای گروه‌های هیدروکسیل سطحی بوده و باعث تسهیل خروج رطوبت محبوس شده می‌شود و در نتیجه کاهش وزن کلی به علت خروج رطوبت بوجود می‌آید. مشابه نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده در شکل ۲ برای ترکیب بدون افزودنی شروع یک پیک گرمازا در نزدیکی دمای ۱۱۷۰ °C در نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده در شکل ۳ برای ترکیب حاوی ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم نیز دیده می‌شود که بطور مشابه می‌توان آن را به تشکیل فاز اسپینل نسبت داد.

با مقایسه نتایج آنالیز حرارتی شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود افزودن کلرید منیزیم تأثیر قابل محسوسی بر پیک گرمازای تشکیل اسپینل در دمای ۱۱۷۰ °C نداشته است. همچنین دمای شروع تشکیل اسپینل در دمای بالا با افزودن کلرید منیزیم دچار تغییر نمی‌گردد.

۳-۲- آنالیز XRD پس از پخت در دمای ۴۰۰ °C

با توجه به وجود یک پیک گرمازا در دمای ۴۰۰ °C جهت مشخص شدن نوع واکنش‌ها و ترکیبات احتمالی ایجاد شده در این دما نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم پس از پخت در دمای ۴۰۰ °C مورد بررسی آنالیز فازی قرار گرفتند. نتایج آنالیز فازی نمونه فاقد افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پس از پخت در دمای ۴۰۰ °C در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج آنالیز فازی وجود فازهای کوراندوم، پریکلاس و اسپینل را در ترکیبات بدون کلرید منیزیم و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم نشان می‌دهد. وجود اسپینل در ترکیب بدون کلرید منیزیم ناشی از تشکیل مقدار جزئی اسپینل در ترکیب به دلیل کلسیناسیون در ۱۱۰۰ °C می‌باشد. اما مقایسه نتایج نشان می‌دهد که افزودن کلرید منیزیم باعث تشکیل مقدار فاز اسپینل بیشتری در ترکیب شده است.



شکل ۴: نتایج آنالیز فازی نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم سینتر شده در ۴۰۰ °C
(■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum).

با توجه به آنالیز نیمه کمی انجام شده درصد فاز اسپینل در نمونه بدون افزودنی ۶ درصد وزنی است که با افزودن ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم این مقدار به ۱۲ درصد افزایش می‌یابد.

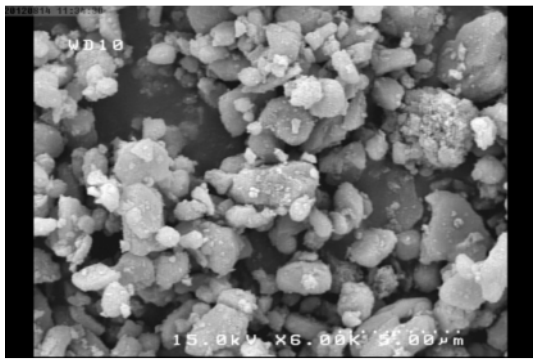
بنابراین نتایج تایید کننده تشکیل فاز اسپینل در دمای ۴۰۰ °C به خاطر افزودن کلرید منیزیم می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان وجود پیک گرمازا در دمای ۴۰۰ °C را به تشکیل اسپینل نسبت داد. همانطوری که قبلا اشاره شد کلرید منیزیم در دمای کمتر از ۴۰۰ °C پیروهیدرولیز می‌شود و به اکسید منیزیم و گاز کلر تبدیل می‌شود. منیزیای تشکیل شده به دلیل ریزدانه بودن دارای قدرت واکنشی بالایی می‌باشد و می‌تواند با آلومینای ترکیب، در دمای ۴۰۰ °C وارد واکنش شده و بدین ترتیب تشکیل اسپینل دهد.

در فرآیندهایی نظیر سل-ژل و هم‌رسوبی می‌توان اسپینل آلومینات منیزیم را دماهای پایین همانند ۴۰۰ °C سنتز نمود [۱،۲۹].

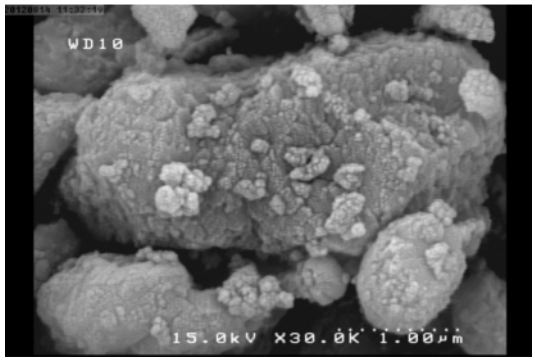
از طرف دیگر در بسیاری از گزارش‌ها [۹،۳۰،۱۷،۱۵] دمای تشکیل فاز اسپینل در روش مخلوط پودرها ۹۵۰ °C ذکر شده است اما نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که اسپینل می‌تواند در دماهای خیلی کمتری (۴۰۰ °C) نیز با روش مخلوط پودرها تولید شود.

۳-۳- ریزساختار ترکیبات $MgCl_2$ پس از پخت

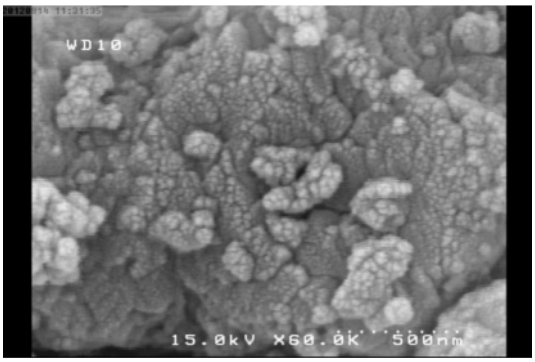
در شکل‌های ۵ تا ۷ تصاویر مربوط به ریزساختار نمونه بدون افزودنی کلرید منیزیم با بزرگنمایی‌های مختلف پس از پخت در دمای ۴۰۰ °C ارائه شده است.



شکل ۵: تصویر SEM ترکیب بدون افزودنی $MgCl_2$.

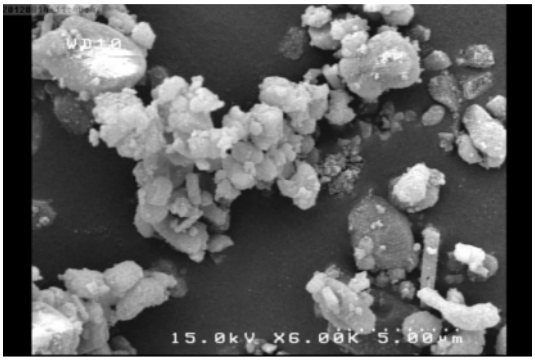


شکل ۶: تصویر SEM ترکیب بدون افزودنی $MgCl_2$.

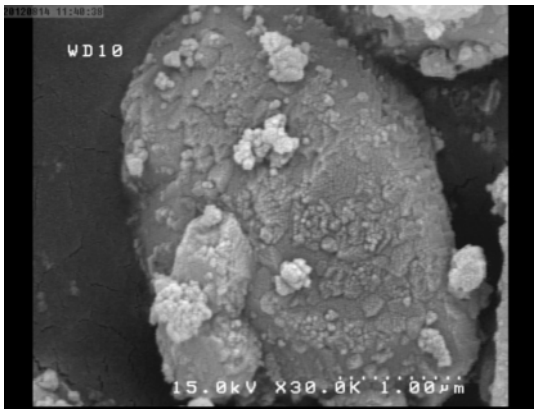


شکل ۷: تصویر SEM ترکیب بدون افزودنی $MgCl_2$.

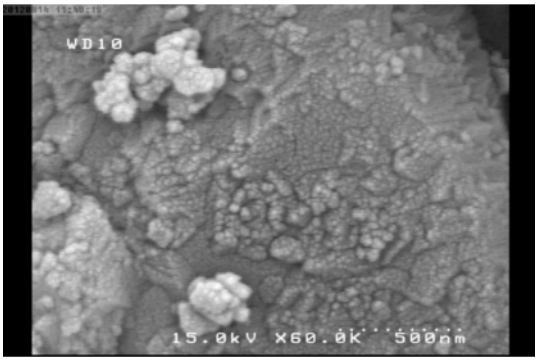
با مقایسه تصاویر می‌توان دریافت که بر روی سطح ذرات ترک‌ها و منافذ ریزی وجود دارد. از آنجایی که در ابتدا ترکیب اولیه برای ساخت قرص در دمای ۱۱۰۰ °C کلسینه شده است، بنابراین ممکن است این منافذ و ترک‌های سطحی بدلیل خروج عوامل هیدروکسیل و ترک ناشی از آن تحت کلسیناسیون باشد. در شکل‌های ۸ تا ۱۰ تصاویر مربوط به ریزساختار نمونه حاوی ۶ درصد وزنی افزودنی کلرید منیزیم با بزرگنمایی‌های مختلف پس از پخت در دمای ۴۰۰ °C ارائه شده است.



شکل ۸: تصویر SEM ترکیب حاوی ۶ درصد وزنی افزودنی $MgCl_2$.



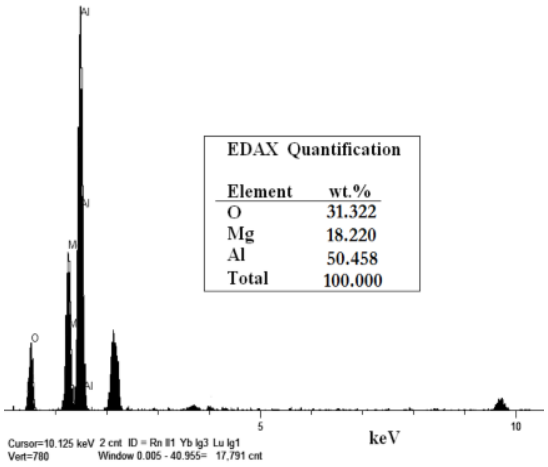
شکل ۹: تصویر SEM ترکیب حاوی ۶ درصد وزنی افزودنی $MgCl_2$.



شکل ۱۰: تصویر SEM ترکیب حاوی ۶ درصد وزنی افزودنی $MgCl_2$.

در نمونه حاوی افزودنی کلرید منیزیم میزان ترک‌ها و منافذ بیشتر است. از آنجایی که بر اثر پیروهیدرولیز کلرید منیزیم گاز HCl تولید می‌شود، در نتیجه در اثر خروج این گاز منافذ و ترک‌های سطحی در نمونه حاوی افزودنی

کلرید منیزیم افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز فازی تایید کرد که ذرات بسیار ریز و فعال اکسید منیزیم ناشی از پیروهیدرولیز کلرید منیزیم می‌توانند با اکسید آلومینیوم موجود در سیستم واکنش داده و باعث تشکیل اسپینل در ترکیب در دمای ۴۰۰ °C شود. با توجه به تصاویر ذرات مکعبی شکل بسیار ریزدانه در محدوده نانومتر بر روی سطح ذرات سیستم دیده می‌شوند که با توجه به نتایج آنالیز EDX ارائه شده در شکل ۱۱ مربوط به فاز اسپینل تشکیل شده می‌باشند. بنابراین مشخص می‌گردد که افزودن کلرید منیزیم باعث تشکیل نانوذرات اسپینل روی سطح ذرات در دمای ۴۰۰ °C شده است.



شکل ۱۱: نتایج آنالیز EDX مربوط به ذرات مکعبی شکل بسیار ریزدانه با اندازه نانو در شکل ۱۰.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر تشکیل اسپینل نتایج ذیل حاصل گردید:

استفاده از کلرید منیزیم باعث تشکیل یک پیک گرماگیر به همراه یک کاهش وزن در دمای کمتر از ۴۰۰ °C می‌شود. در این دما کلرید منیزیم در ترکیب بدنه دچار پیروهیدرولیز می‌گردد که در نتیجه ذرات بسیار کوچک و فعال منیزیا به همراه گاز HCl تولید می‌شود و باعث حذف یون کلر از ترکیب می‌گردد. پیک گرمازایی در ترکیب حاوی کلرید منیزیم در دمای ۴۰۰ °C ایجاد می‌شود که مربوط به تشکیل اسپینل در این دما می‌باشد. ذرات بسیار کوچک و در نتیجه بسیار فعال اکسید منیزیم تشکیل شده از پیروهیدرولیز کلرید منیزیم می‌توانند با آلومینای موجود در ترکیب واکنش داده و باعث تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم گردد. با توجه به نتایج این تحقیق مشخص گردید که اسپینل می‌تواند در دمای پایین ۴۰۰ °C نیز با روش مخلوط پودرها تولید شود. تصاویر ریزساختاری در دمای ۴۰۰ °C تشکیل نانوذرات اسپینل را در این دما نشان داد.

مراجع

[1] M.A. Braulio, A.G. Tomba Martinez, A.P. Luz, C. Liebske, V.C. Pandolfelli, *Ceramics International*, **37**, 2011, 1935.
[2] E.Y. Sako, M.A. Braulio, E. Zinngrebe, S.R. Van der Laan, V.C. Pandolfelli, *Ceramics International*, **38**, 2012, 2243.
[3] E. Yalamac, Cl. Carry, S. Akkurt, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2011, 1649.
[4] M.A. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli, *Ceramics International*, **37**, 2011, 1705.
[5] S. Hashimoto, S. Honda, T. Hiramatsu, Y. Iwamoto, *Ceramics International*, **39**, 2013, 2077.
[6] A. Banerjee, S. Das, S. Misra, S. Mukhopadhyay, *Ceramics International*, **35**, 2009, 381.
[7] A. Goldstein, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 2869.
[8] A. Krell, K. Waetzig, J. Klimke, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 2887.
[9] A.C. Sutorik, G. Gilde, J.J. Swab, C. Cooper, R. Gamble, E. Shanholtz, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **9**, 2012, 575.
[10] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau, *Ceramics International*, **38**, 2012, 131.
[11] A.P. Luz, M.A. Braulio, A.G. Tomba Martinez, V.C. Pandolfelli, *Ceramics International*, **38**, 2012, 1497.
[12] R. Lodha, G. Oprea, T. Troczynski, *Ceramics International*, **37**, 2011, 465.
[13] S. Xing-Hua, L. Jian-Gong, Z. Zhen-Jun, *Journal of Inorganic Materials*, **27**, 2012, 991.
[14] O. Tokariev, R.W. Steinbrech, L. Schnetter, J. Malzbender, *Journal of Materials Science*, **47**, 2012, 4821.
[15] S. Ghanbarnezhad, A. Nemati, M. Bavand-Vandchali, R. Naghizadeh, *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, **2**, 2013, 85.
[16] V.T. Gritsyna, Y.G. Kazarinov, A.O. Moskvitin, I.E. Reimanis, *Acta Physica Polonica A*, **117**, 2010, 161.
[17] A. Krell, A. Bales, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **8**, 2011, 1108.
[18] L. Duraes, T. Matias, A.M. Segadaes, J. Campos, A. Portugal, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 3161.
[19] T. Mroz, L.M. Goldman, A.D. Gledhill, D. Li, N.P. Padture, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **9**, 2012, 83.
[20] G. Bhattacharya, S. Zhangw, *Journal of American Ceramic Society*, **90**, 2007, 97.
[21] R. Naghizadeh, H.R. Rezaie, F. Golestani-Fard, *Ceramics International*, **37**, 2011, 349.
[22] H.S. Tripathi, S. Singla, *Ceramics International*, **35**, 2009, 2541.
[23] G. Mohammadnezhad, M.M. Amini, H.R. Khavasi, *Dalton Transactions*, **39**, 2010, 10830.
[24] I. Ganesh, G.J. Reddy, G. Sundararajan, S.M. Olhero, P.M. Torres, J.M. Ferreira, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **8**, 2011, 873.
[25] I. Ganesh, *Bulletin of Materials Science*, **34**, 2011, 327.

[26] J. Bhattacharya, C. Wolverton, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 2013, 6486.
[27] S. Sawai, T. Uchino, *Journal of Applied Physics*, **112**, 2012, 3523.
[28] W. Yan, N. Li, Y. Li, G. Liu, B. Han, J. Xu, *Bulletin of Materials Science*, **34**, 2011, 1109.
[29] I. Ganesh, G.J. Reddy, G. Sundararajan, S.M. Olhero, P.M. Torres, *Ceramics International*, **36**, 2010, 473.
[30] G.D. Bromiley, F. Nestola, S.A. Redfern, M. Zhang, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 2010, 705.