

# اثر افزودنی نانو اسپینل آلومینا - منیزیا بر مقاومت به هیدراتاسیون جرمهای ریختنی بدون سیمان منیزیایی

مژده جلالی<sup>۱\*</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲</sup>، احمد منشی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

\*Jalalimojdeh@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۱۸)

## چکیده

در تحقیق حاضر، خواص نانو اسپینل آلومینا - منیزیا سنتز شده به روش سیترا - نیترا بر مقاومت به هیدراتاسیون جرمهای ریختنی بدون سیمان پایه منیزیایی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، ابتدا اسپینل آلومینا - منیزیا نانو کریستالین با استفاده از نیترا های فلزی آلومینیوم و منیزیم، اسید سیتریک و محلول آمونیاک تهیه گردید و سپس در دمای ۹۰۰°C با نرخ گرمایش (۱۰ °C/min) و زمان ماندگاری یک ساعت در درجه حرارت ماکزیم تحت عملیات پخت قرار گرفت. نتایج بررسی آنالیز فازی (XRD) نشان داد که فاز اسپینل به خوبی تشکیل شده و به کمک معادله شرر اصلاح شده و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو اندازه بودن ذرات مورد تأیید قرار گرفت. در ادامه، اثر نانو اسپینل آلومینا - منیزیا بر رفتار هیدراتاسیون منیزیا در جرم های ریختنی حاوی سیمان آلومینات کلسیم و آلومینای هیدراته شونده به عنوان بایندر بررسی گردید. نتایج بدست آمده از آزمون اندازه گیری PH، پراش اشعه ایکس و آنالیز ترموگراویمتری نشان داد با استفاده از ۳ درصد وزنی اسپینل نانو کریستالین آلومینا - منیزیا به همراه آلومینای هیدراته شونده (۵٪ وزنی)، می توان تأثیر مخرب هیدراتاسیون منیزیا را به حداقل رساند.

## واژه های کلیدی:

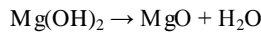
نانو اسپینل آلومینا - منیزیا، مقاومت به هیدراتاسیون، جرم های ریختنی منیزیایی.

## ۱- مقدمه

قلیایی، استحکام مکانیکی بالا و انبساط کم در دماهای بالا می باشد [۱]. دیرگدازهای شامل اسپینل آلومینا - منیزیا بطور گسترده ای در پاتیل های فولادی، کوره های دوار سیمان، کوره های القایی صنایع شیشه و غیره مورد استفاده قرار می گیرند [۲-۳]. روش مرسوم تهیه اسپینل  $MgAl_2O_4$ ، کلسینه کردن مخلوط

اسپینل آلومینا - منیزیا تنها ترکیب شیمیایی سیستم دوتایی  $MgO-Al_2O_3$  بوده که شامل رنج وسیعی از محلولهای جامد برای ترکیبات اسپینل - کوراندوم می باشد. اسپینل  $MgAl_2O_4$ ، یک ماده مشخص و معروفی بوده که دارای خواصی نظیر نقطه ذوب بالا، پایداری شیمیایی مناسب در مقابل سرباره های اسیدی و

اولین گرمایش ( $350^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$ )، ذرات کوچک هیدراته شده طبق معادله زیر تجزیه می گردد.



این واکنش تجزیه، باعث بروز دو آسیب اساسی می گردد.

۱- تولید بخار آب در این رنج دمایی باعث ایجاد فشار هوا در ساختار شده که خروج آب ایجاد تخلخل نموده و در نتیجه خواص مکانیکی و ترمومکانیکی قطعه کاهش می یابد.

۲- واکنش تجزیه موجب افزایش تخلخل در ساختار شده که واکنش پذیری منیزیا بیشتر می گردد [۱۸-۱۹ و ۲۲-۲۵]. در فرمولاسیون این جرمهای ریختنی، سیمان آلومینات کلسیم<sup>۶</sup> و آلومینای هیدراته شونده<sup>۷</sup>، عمده ترین بایندهای مورد مصرف بوده که باعث بهبود گیرش و استحکام مکانیکی قبل از زینترینگ (در هنگام خروج از قالب) می گردند که در هر دو بایندر، مکانیزم گیرش بر پایه واکنش های هیدراتاسیون می باشد [۲۶].

در اثر انحلال سیمان آلومینات کلسیم در آب، یونهای  $\text{OH}^-$ ،  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Ca}^{2+}$  آزاد شده و پس از اشباع، این یونها به منظور تشکیل هیدرات آلومینات کلسیم با قابلیت انحلال پایین، به یکدیگر پیوسته و فازهایی مانند  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  و  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  را تشکیل می دهند که پس از ته نشینی، کریستالهای سوزنی شکل تشکیل می شود و از جابجایی ذرات جلوگیری نموده و باعث گیرش جرم می شوند [۲۶] ولی تشکیل چنین فازی باعث ترک و نهایتاً افت خواص مکانیکی نیز می گردد. علاوه بر این، سیمان آلومینات کلسیم نقش بسیار مهمی در مکانیزم هیدراتاسیون منیزیا بازی می کند [۱۵ و ۲۷] که علاوه بر ایجاد ضعف در نتایج (نظیر ایجاد ترک و کاهش استحکام مکانیکی)، موجب افزایش زمان گیرش و تأخیر در فرآیند خشک شدن جرمهای حاوی منیزیا می شود [۲۸]. آلومینای هیدراته شونده، دارای سطح ویژه بالایی بوده (بالای  $\text{m}^2/\text{g}$   $> 200$ ) و باعث انتقال فازهای آلومینایی نظیر  $\rho$ -Alumina می شود که در هنگام تماس با آب،  $\rho$ -Alumina بطور ناقص حل

یا سایر مواد خام در دماهای بالا بوده که دارای اشکالاتی نظیر اگریگیت های بزرگ و ترکیبات غیر هموزن می باشد [۴]. خواص پودر بدست آمده نظیر خلوص، اندازه ذرات و یکنواختی شیمیایی قویاً به روش آماده سازی بستگی دارد [۵]. در سالهای اخیر، چندین روش از روشهای موفق در شیمی تر برای تهیه پودرهای اسپینل خالص در دماهای پایین نظیر رسوب [۶-۷]، فرآیند سل-ژل الکوکسیدهای فلزی<sup>۱</sup> [۸]، خشک کردن توسط اسپری<sup>۲</sup> [۹]، خشک کردن انجمادی<sup>۳</sup> [۱۰] و روش پچینی<sup>۴</sup> [۱۱] استفاده شده است. جرمهای ریختنی منزیایی، دارای خصوصیات نظیر نسوزندگی بالا، مقاومت به شوک پذیری و مقاومت مناسب در برابر سرباره های قلیایی بوده که ناشی از نقطه ذوب بالای منیزیا ( $2800^{\circ}\text{C}$ ) می باشد و در صورت ترکیب با  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، توانایی تولید اسپینل در جارا دارد [۱۲]. با توجه به خصوصیات مناسب منیزیا، این ماده به راحتی با آب واکنش کرده و هیدروکسید منیزیم  $\text{Mg(OH)}_2$  یا بروسیت ( $69\% \text{Mg} + 31\% \text{H}_2\text{O}$ ) تشکیل می شود [۱۳-۱۶]. واکنش هیدراتاسیون منیزیا علاوه بر مشکلات رئولوژیکی برای جرمهای ریختنی، در فرآیند تولید این گونه از جرمها باعث بروز دو مشکل اساسی می گردد. اولاً، هیدراتاسیون منیزیا باعث بروز انبساط حجمی ظاهری<sup>۵</sup> [۱۵] شده که این انبساط به علت اختلاف دانسیته مابین اکسید منیزیم ( $\rho_{\text{MgO}} = 3.5 \text{gr/cm}^3$ ) و هیدروکسید منیزیم ( $\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2.4 \text{gr/cm}^3$ ) می باشد [۱۳ و ۱۷-۱۹] و می تواند موجب تنش فشاری شدید و نهایتاً افت خواص مکانیکی گردد. ثانیاً، حضور بخش کوچکی از منزیای هیدراته شده در فرمولاسیون جرم، بر برنامه خشک نمودن جرم (رژیم حرارتی) تأثیر گذار می باشد [۲۰]. ذرات ریز منیزیا در هنگام نگهداری و انبارش [۲۱] با رطوبت موجود در هوا و یا در هنگام مخلوط سازی، با آب واکنش داده و یک لایه فیلم نازک  $\text{Mg(OH)}_2$  بر روی سطح نمونه تشکیل می شود [۱۳ و ۱۷]، این لایه هیدروکسید بعنوان یک سد در مقابل نفوذ آب تحت شرایط دمایی و رطوبت ثابت [۱۹] عمل نموده و از واکنش اضافی هیدراتاسیون جلوگیری می نماید [۱۴، ۱۹ و ۲۱]. در جرمها در طی

## ۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز نانو اسپینل  $MgAl_2O_4$ ، نیترات منیزیم  $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات آلومینیوم  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  و اسید سیتریک  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  با نسبت مولی سترات به یونهای فلزی، ۱:۰/۵ می باشد. همچنین از آمونیاک (۳۰٪  $NH_4OH$ ) در راستای ایجاد محیط اسیدی و تنظیم PH حدود ۶ استفاده گردید [۵]. ژل بدست آمده در دمای  $110^\circ C$  در کوره الکتریکی به مدت ۲۴ ساعت خشک و در دمای  $900^\circ C$  به مدت یک ساعت در ماکزیم دما با سرعت  $10^\circ C/min$  پخت گردید. جهت بررسی الگوی تفرق اشعه X از دستگاه (XRD) با لامپ مس (XPERT, Philips, Netherlands) با طول موج  $1/54051^\circ A$  استفاده گردید. جهت تعیین اندازه کریستالها از معادله شرر اصلاح شده [۳۰] و به منظور بررسی ریز ساختاری از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM10 Philips استفاده شد. به منظور ساخت جرم ریختنی منیزیایی، از منیزیای ددبرن چینی<sup>۹</sup> ( $MgO = 97\%$ )، سیمان آلومینات کلسیم (سکار ۷۱، Kerneos،  $Al_2O_3 = 69/6\%$ )، آلومینای هیدراته شونده (Alphabond 300, Almatris)، آلومینای راکتیو (انگلستان PFR20 Alcan) و نانو اسپینل آلومینا منیزیم سنتز شده، استفاده گردید. دانه بندی جرم مورد نظر بر اساس معادله آندریازن و با استفاده از ضریب توزیع (q) برابر با  $0/26/31$  در نظر گرفته شد.

مقدار ثابت آلومینای هیدراته شونده و یا سیمان سکار ۷۱ بعنوان بایندر برابر ۵ درصد وزنی [۳۲] بوده و تأثیر مقادیر متفاوت نانو اسپینل آلومینا - منیزیا، (۱-۵) درصد وزنی به منظور تشکیل ۲۵ درصد فاز اسپینل [۳۲] بررسی گردید که جزئیات آن در جداول ۱ و ۲ ذکر گردیده است. جهت بررسی تأثیر نوع بایندر و میزان افزودنی نانو اسپینل بر هیدراتاسیون منیزیا، PH نمونه های مذکور پس از مخلوط سازی و افزودن آب، توسط دستگاه PH متر مدل ۶۹۱ ساخت شرکت Metrohm (Switzerland) هر ۱۰ ثانیه به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق ( $25^\circ C$ ) ثبت گردید. همچنین، نمونه های جرم حاوی آلومینای هیدراته شونده با مقادیر متفاوت نانو اسپینل  $MgAl_2O_4$ ، به مدت ۲۴ ساعت در

شده و ژل های پیزو بوهمیت و بوهمیت سریعاً بوجود می آیند. این ژل باعث کاهش تخلخل موجود در ساختار شده و در زمان معمولاً کمتر از یک ساعت (در دمای بالای  $20^\circ C$ ) کریستالیزه گردیده (بایریت  $Al(OH)_3$ ) و ذرات به یکدیگر متصل می شوند که این واکنشهای هیدراتاسیون می توانند تأثیر قابل توجهی بر روی هیدراتاسیون منیزیا داشته باشند [۲۶]. در جرمهای منیزیایی با اتصال آلومینای هیدراته شونده (HA)، در اثر فرآیند هیدراتاسیون، هیدروتالسیت<sup>۸</sup> تشکیل شده که با آزاد سازی انرژی، این ترکیب به فرآیند خشک شدن و گرم کردن جرمها کمک می نماید. دهیدراتاسیون ترکیباتی نظیر هیدروتالسیت، باعث بوجود آمدن تخلخل های بسیار ریز شبکه ای شده که این حفرات شبکه ای می توانند باعث ایجاد کانالهایی برای خروج آب در طول زمان گرم کردن شوند [۲۹]. هیدروتالسیت، متعلق به گروهی از رسها شبیه مینرالهای سنتزی با دو لایه هیدروکسید بوده که در اثر انحلال همزمان یونهای  $Mg^{2+}$  و  $Al^{3+}$  در محلول آبی قلیایی متوسط شکل می گیرد [۲۶]. هیدروتالسیت قابلیت انحلال کمی در آب داشته (در محیط قلیایی) و دارای مقاومت مکانیکی بالایی بوده که ناشی از باندهای هیدروژنی موجود در ساختار می باشد و اول در سطح دانه های منیزیا بوجود آمده و نفوذ آب را بر دانه های منیزیا مشکل نموده و سپس هیدراتاسیون منیزیا را متوقف می کند [۲۶]. در کار تحقیقاتی حاضر، ابتدا نانو اسپینل آلومینا - منیزیا سنتز گردید و خواص نانو اسپینل سنتز شده نظیر خلوص و اندازه ذرات توسط آنالیز فازی (XRD)، معادله شرر اصلاح شده [۳۰] و بررسی های ریز ساختاری (TEM) مورد سنجش قرار گرفت. سپس تأثیر نانو اسپینل آلومینا - منیزیا بر رفتار هیدراتاسیون منیزیا در نمونه های حاوی سیمان آلومینات کلسیم و آلومینای هیدراته شونده بعنوان بایندر بررسی گردید که به کمک نانو اسپینل آلومینا - منیزیا، می توان تأثیر مخرب هیدراتاسیون منیزیا رادر جرمهای ریختنی منیزیایی به حداقل رساند.

محفظة ای (شیکرانکوباتوریخچال دار ساخت شرکت Innova آمریکا) با دمای ۸ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت که این شرایط باعث ایجاد استحکام مکانیکی مناسب برای خروج نمونه ها از قالب شده و با حداقل واکنش منیزیا همراه است [۲۷].

سیس آنالیز ترموگراویمتری بر روی نمونه ها پس از ۷ روز در دمای ۵۰ °C در محیط مرطوب توسط دستگاه Labsys TG-DSC 1600 ساخت شرکت Setaram فرانسه، انجام شد.

جدول (۱): ترکیب نمونه های مرحله اول ( آلومینای هیدراته شونده بعنوان بایندر) در جرم ریختنی منزیایی

مجموع درصد وزنی اسپینل برابر ۲۵ درصد وزنی

	Particle size	H0	H1	H2	H3	H4	H5
SM	۰/۲۵ - ۴	۷۱/۳۳					
Rest	۰ - ۰/۲۵	۲۸/۶۷					
HA		۵					
SM		۱۰/۷۴	۱۰/۴۶	۱۰/۱۸	۹/۹۰	۹/۶۱	۹/۳۳
RA		۱۲/۹۳	۱۲/۲۱	۱۱/۴۹	۱۰/۷۷	۱۰/۰۶	۹/۳۴
N.Sp		۰	۱	۲	۳	۴	۵

SM: Sintered Magnesia , HA:Hydratable Alumina, RA: Reactive Alumina,N.Sp:Nano Spinel alumina-magnesia

جدول (۲): ترکیب نمونه های مرحله دوم ( سیمان آلومینات کلسیم بعنوان بایندر) در جرم ریختنی منزیایی

مجموع درصد وزنی اسپینل برابر ۲۵ درصد وزنی

	Particle size	S0	S1	S2	S3	S4	S5
SM	۰/۲۵ - ۴	۷۱/۳۳					
Rest	۰ - ۰/۲۵	۲۸/۶۷					
HA		۵					
SM		۹/۳۰	۹/۰۱	۸/۷۳	۸/۴۴	۸/۱۶	۷/۸۸
RA		۱۴/۳۷	۱۳/۶۶	۱۲/۹۴	۱۲/۲۳	۱۱/۵۱	۱۰/۷۹
N.Sp		۰	۱	۲	۳	۴	۵

SM: Sintered Magnesia ,CAC : Calcium Aluminate Cement , RA: Reactive Alumina,N.Sp:Nano Spinel alumina-magnesia

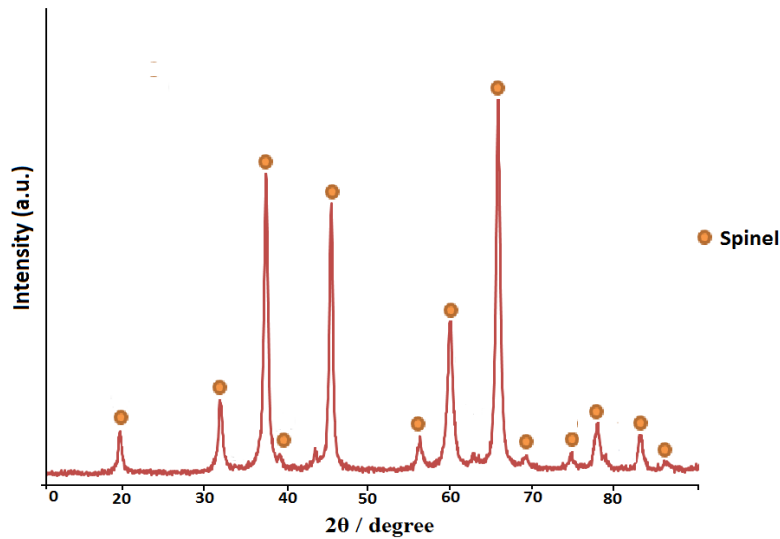
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی آنالیز فازی (XRD) از پودر نانو اسپینل

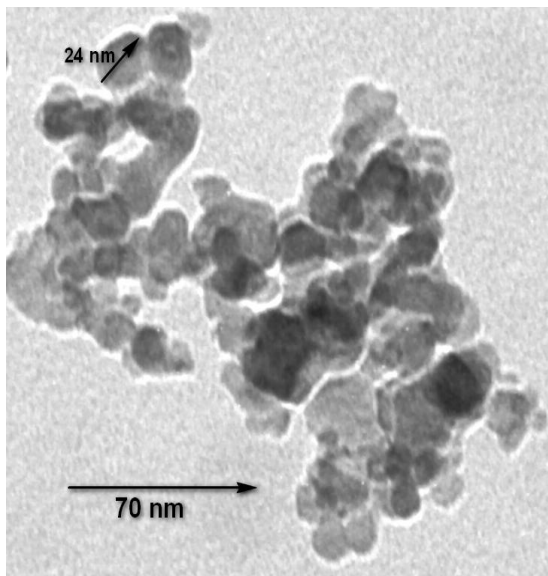
#### MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده به روش سیترات - نیترات

شکل ۱ الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) از نمونه پودر سنتز

شده پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ °C را نشان می دهد. همانگونه که از اطلاعات این شکل استنباط می گردد که فازهای اسپینل با شدت پیکهایی بسیار قوی تشکیل شده است.



شکل ۱: الگوی XRD پودر اسپینل کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C



شکل (۲): میکروگراف TEM پودر اسپینل کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C

### ۲-۳- بررسی و تعیین اندازه کریستالها در پودر نانو اسپینل

#### MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده به روش سیترات - نیترات

با کمک معادله شرر اصلاح شده و با در نظر گرفتن مقادیر ثابت  $K = 0.89$  و  $\lambda = 0.154051 \text{ nm}$  و تعیین مقادیر  $\beta$  و  $\cos \theta$  بر اساس پیک های اصلی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه نانو اسپینل طبق معادله ۱، اندازه کریستال اسپینل آلومینا- منیزیا محاسبه گردید که این مقدار برابر با  $20/77 \text{ nm}$  می باشد.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \rightarrow \beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (1)$$

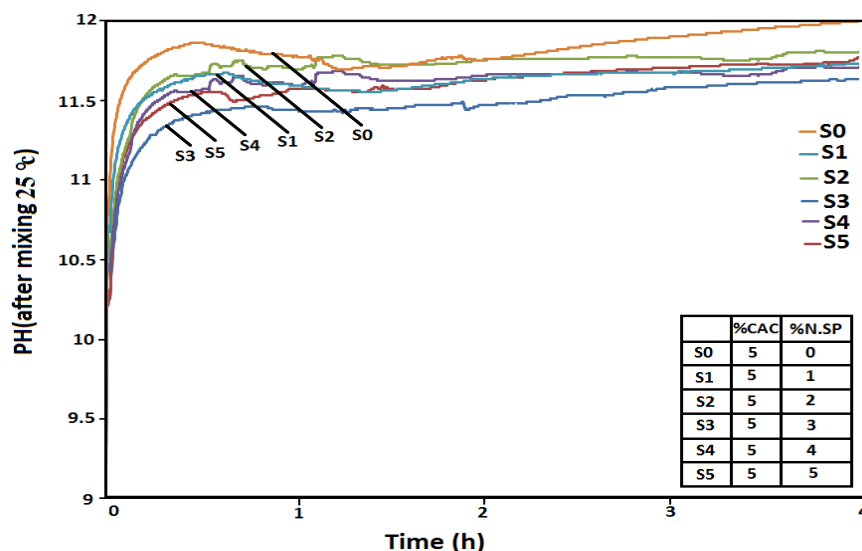
$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta}$$

بررسی اندازه کریستالها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ضروری می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از پودر نانو اسپینل MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می گردد اندازه تقریبی کریستالها در حدود ۲۰-۳۰ nm می باشد که نتایج مشاهده شده با اندازه کریستالیت محاسبه شده بوسیله معادله شرر همخوانی بسیار خوبی دارد.

### ۳-۳- بررسی تأثیر نانو اسپینل MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بر هیدراتاسیون

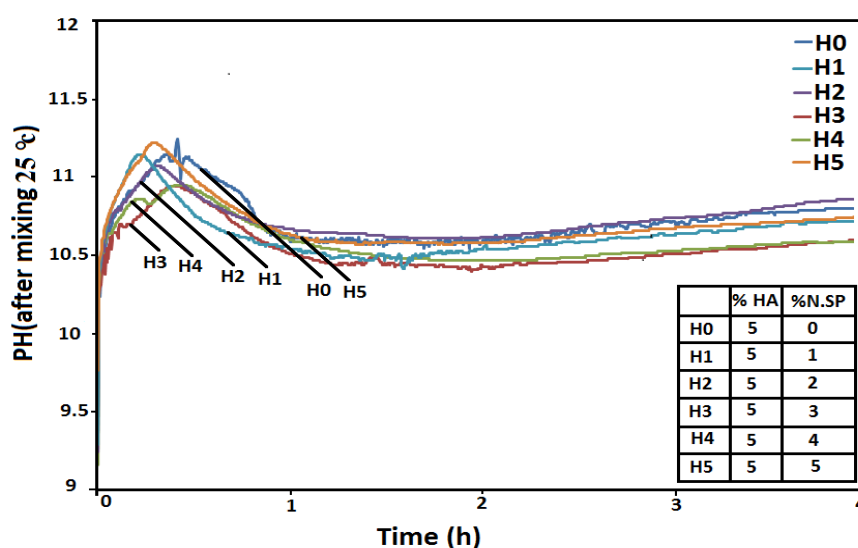
#### منیزیا به کمک اندازه گیری میزان PH

شکلهای ۳ و ۴، نمودارهای PH بر حسب زمان را برای نمونه های به ترتیب حاوی سیمان آلومینات کلسیم و آلومینای هیدراته شونده به عنوان بایندر به همراه مقادیر متفاوت (۱-۵٪ وزنی) نانو اسپینل آلومینا - منیزیا را نشان می دهد.



CAC: Calcium Aluminate Cement, N.Sp: Nano Spinel alumina-magnesia

شکل (۳): نمودار PH برحسب زمان برای نمونه های حاوی سیمان آلومینات کلسیم به همراه مقادیر مختلف نانو اسپینل آلومینا منیزیا



HA: Hydratable Alumina, N.Sp: Nano Spinel alumina-magnesia

شکل (۴): نمودار PH برحسب زمان برای نمونه های حاوی آلومینای هیدراته شونده به همراه مقادیر مختلف نانو اسپینل آلومینا-منیزیا

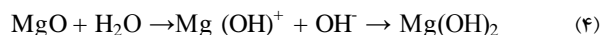
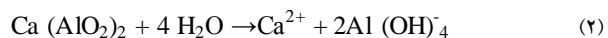
این موضوع را می توان به کاهش انحلال یونهای  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{OH}^-$  در آب مرتبط دانست. در طول زمان هیدراتاسیون، به علت آزاد شدن یون  $\text{OH}^-$  در آب، PH زیاد می شود که این یون  $\text{OH}^-$  اضافی، تمایل به هیدراته کردن منیزیت دارد. کاهش میزان PH موجب کاهش هیدراتاسیون منیزیا می گردد.

مقدار PH اولیه در نمونه های حاوی آلومینای هیدراته شونده حدود ۹/۴ بوده که به آرامی افزایش یافته و در زمان حدود ۳۰ دقیقه پس از شروع آزمایش، به ماکزیمم مقدار خود (حدود ۱۰/۸-۱۱/۲) می رسد. در ترکیبات حاوی سیمان در مقایسه با آلومینای هیدراته شونده، PH سوسپانسیون بیشتر (حدود ۱۱/۵-۱۱/۸) می باشد. با توجه به روابط (۲)، (۳) و (۴)

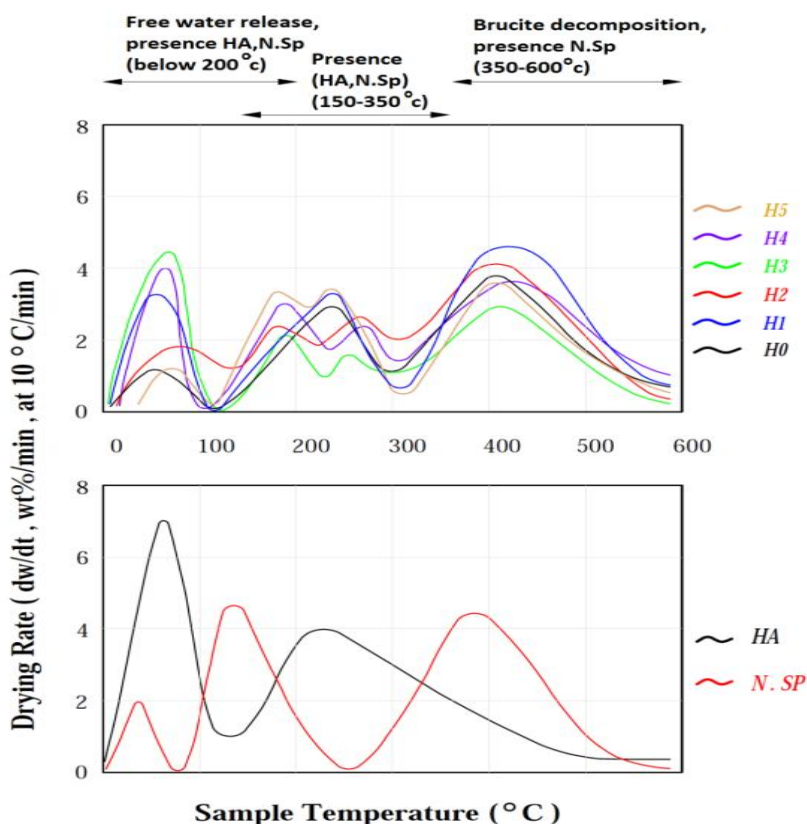
### ۳-۴- بررسی تأثیر نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ بر هیدراتاسیون

#### منیزیا توسط آنالیز ترموگراویمتری

شکل ۵، نمودار سرعت کاهش وزن ( $dw/dt, at 10^\circ C/min$ ) در مقابل دما برای نمونه های نانو اسپینل آلومینا- منیزیا، آلومینای هیدراته شونده و نمونه های حاوی منیزیا و آلومینای هیدراته شونده (مقدار ثابت ۰.۵٪) به همراه مقادیر متفاوت نانو اسپینل (۰-۰.۵٪) را که پس از ۷ روز در دمای  $50^\circ C$  در محیط مرطوب قرار گرفته اند، را نشان می دهد.



لذا هیدراتاسیون منیزیا در حضور آلومینای هیدراته شونده (HA) کمتر بوده و بنابراین، HA به عنوان بایندر انتخاب گردید. همچنین مطابق شکل ۴، در صورت افزایش نانو اسپینل آلومینا- منیزیا تا ۳ درصد وزنی، PH جرم کاهش می یابد.



شکل ۵: نمودار سرعت کاهش وزن در مقابل دما برای نانو اسپینل، آلومینای هیدراته شونده و جرم های حاوی آلومینای هیدراته شونده به همراه مقادیر مختلف

نانو اسپینل  $MgAl_2O_4$

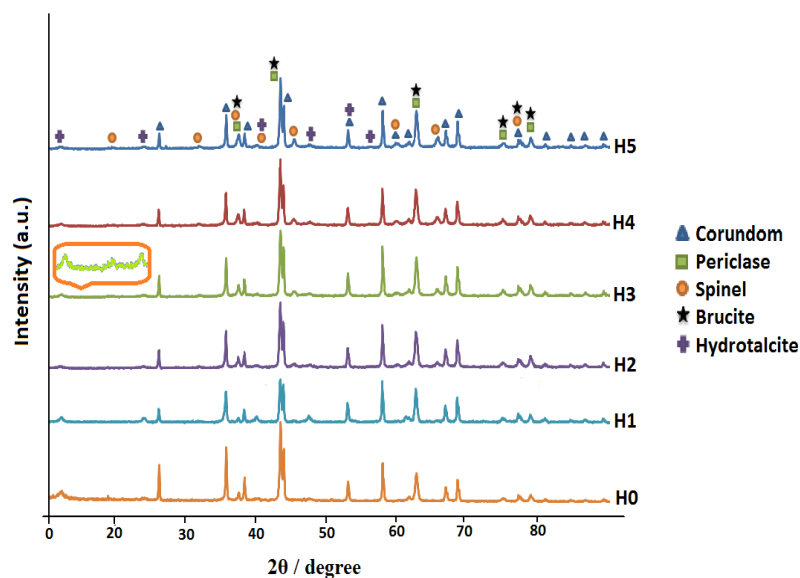
کمتر از  $200^\circ C$ ، آب آزاد موجود در نمونه ها در اثر اعمال حرارت خارج شده و در نتیجه موجب کاهش وزن می گردد. در محدوده دمایی  $150^\circ C - 300^\circ C$ ، وجود پیکها را می توان به علت

در دماهای کمتر از  $200^\circ C$ ، در کلیه نمونه های (H0-H5) پیک وجود داشته که این پیکها با پیک اول نمونه های آلومینای هیدراته شونده و نانو اسپینل مطابقت دارد. همچنین در دماهای

الگوهای تفرق اشعه ایکس نمونه های حاوی مقادیر (۰-۵)٪ نانو اسپینل آلومینا - منیزیا (شکل ۶) بیانگر تشکیل هیدروتالسیت بیشتری در نمونه  $H_3$  می باشد که در اثر ترکیب منیزیا و آلومینای هیدراته شونده تشکیل شده و به راحتی بر سطح ذرات منیزیا قرار می گیرد. هیدروتالسیت بعنوان یک لایه پوشش محافظ بر روی سطح ذرات منیزیا تشکیل شده که واکنش هیدراتاسیون را متوقف می سازد و بطور همزمان نیز بین ذرات فاز ماتریس جرم، اتصالات قوی بوجود می آید.

حضور پیکهای آلومینای هیدراته شونده و نانو اسپینل و پیکهای محدوده  $350-600^\circ C$  را به علت هیدراتاسیون HA و تشکیل بروسیت دانست. همانطور که مشاهده می گردد در نمونه  $H_3$  (حاوی ۵٪ وزنی آلومینای هیدراته شونده در نقش بایندر و حضور ۳ درصد وزنی نانو اسپینل آلومینا - منیزیا) کمترین میزان هیدراتاسیون وجود دارد.

### ۳-۵- بررسی تأثیر نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ بر هیدراتاسیون منیزیا توسط الگوی پراش اشعه ایکس



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه های حاوی آلومینای هیدراته شونده به همراه مقادیر متفاوت نانو اسپینل  $MgAl_2O_4$

### ۴. نتیجه گیری

آلومینات کلسیم و آلومینای هیدراته شونده بعنوان بایندر، به همراه مقادیر متفاوت (۱-۵) درصد وزنی نانو اسپینل  $MgAl_2O_4$ ، نشان دهنده میزان کاهش PH در حضور ۵ درصد وزنی آلومینای هیدراته شونده و ۳ درصد وزنی نانو اسپینل می باشد. نتایج بررسی های آنالیز ترموگراویمتری نشان داد که حضور ۳ درصد وزنی نانو اسپینل در دماهای کمتر از  $200^\circ C$ ، موجب خروج آب زیادی از نمونه شده که در نتیجه بیشترین کاهش وزن را به همراه خواهد داشت و در محدوده دمایی  $350-600^\circ C$ ، کمترین میزان تجزیه بروسیت وجود دارد. همچنین، بررسی نتایج الگوی تفرق اشعه X (XRD) نمونه های مذکور نیز بیانگر تشکیل فاز

بودر نانو اسپینل آلومینا - منیزیا ( $MgAl_2O_4$ ) جهت بررسی نقش این افزودنی بر کاهش میزان هیدراتاسیون منیزیا سنتز گردید. بررسی نمونه نانو اسپینل توسط آزمایشات پراش اشعه ایکس (XRD)، معادله شرر و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) جهت اطمینان از حصول تشکیل فاز اسپینل و همچنین نانواندازه بودن ذرات صورت پذیرفت. نتایج بررسی آنالیز فازی نشان دهنده تشکیل فاز اسپینل بوده که به کمک معادله شرر و میکروسکوپ الکترونی، نانواندازه بودن این ذرات در محدوده  $20-30$  nm تأیید گردید. نتایج بررسی های بدست آمده از آزمون اندازه گیری PH بر روی نمونه های حاوی سیمان



prepared by aqueous route”, Journal of American Society, Vol. 82, No. 12, pp. 3299-3304, 1990.

- [9] X. L. Pan, S. S. Sheng & G. X. Xiong et al, “Mesoporous spinel  $MgAl_2O_4$  prepared by insitu modification of Boehmite sol particle surface: I synthesis and characterization of the unsupported membranes”, Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, Vol. 179, pp. 163-169, 2001.
- [10] K. Hayashi, S. Toyoda & H. Takebe et al, “Phase transformation of alumina derived from ammonium carbonate hydroxide (AACH)”, Journal of Ceramic Society, Vol. 99, No. 7, pp. 550-555, 1991.
- [11] J. F. Pasquier, S. Komarneni & R. Roy, “synthesis of  $MgAl_2O_4$  spinel: seeding effects on formation temperature”, Journal of Materials Science, Vol. 26, pp. 3797-3802, 1991.
- [12] Nishikawa, “Technology of monolithic refractories”, Tech. Rept. PLIBRICO, No.33, pp. 39-44, 1984.
- [13] G.K. Layden & G. W. Brindley, “Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 46, pp. 518-522, 1963.
- [14] A. Kitamura, K. Onizuka & K. Tanaka, “Hydration characteristics of magnesia”, Taikabutsu Overseas, Vol.16, No. 3, pp. 3-11, 1995.
- [15] R. Salomao, L. R. M. Bittencourt & V. C. Pandofelli, “Anovel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables”, Ceramics International, Vol. 33, No. 5, pp. 803-810, 2007.
- [16] R. Salomao & V. C. Pandofelli, “Hydration-dehydration behavior of magnesia sinter in refractory castables”, Ceramica International, Vol. 34, No.8, pp. 1829-1837, 2008.
- [17] R. I. Razouk & R. S. Mikhail, “The hydration of magnesia oxide from vapor phase”, Journal of Physics and Chemistry, Vol. 62, pp. 920-925, 1958.
- [18] P. J. Anderson, R. F. Horlok & J. F. Oliver, “Interaction of water with the magnesium oxide surface”, Trans. Faraday Society, Vol. 61, No. 516, pp. 2754-2762, 1965.

هیدروتالسیت بیشتری در نمونه  $H_3$  بوده که تشکیل هیدروتالسیت بعنوان یک لایه محافظ بر سطح ذرات منیزیا، هیدراتاسیون منیزیا را متوقف می نماید.

## ۵- تشکر و قدر دانی

نویسندگان این مقاله از شرکت فرآورده های نسوز ایران به خاطر همکاری در انجام این تحقیق کمال تشکر را دارند.

## ۶- مراجع

- [1] J. Parmentier, M. Plouet & S. Vilminot, “Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel  $MgAl_2O_4$ ”, Materials Research Bulletin, Vol. 33, No.11, pp. 1717-1724, 1998.
- [2] J. H. Chester, “Refractories production and properties”, The Iron and Steel Institute, London, pp. 38-73, 1973.
- [3] G. M. G. Gusmano, E. Travera & A. Bearzotti, “Humidity-sensitive electrical properties of  $MgAl_2O_4$  thin films”, Sens. Actuators B13/14, pp. 525-527, 1993.
- [4] Z. Haijun, J. Xiaolin, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Y. Daoyuan & L. Zhenzhen, “The effect of the concentration of citric acid and PH values on the preparation of  $MgAl_2O_4$  ultrafine powder by citrate sol-gel process”, Materials Research Bulletin, Vol. 39, pp. 839-885, 2004.
- [5] A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaki, M. Willert-porada, T. Gerdes & R. Simon, “Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion rout”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 462, pp. 142-146, 2008.
- [6] K. Adak A, S. K. Saha & P. Pramanik, “synthesis and characterization of  $MgAl_2O_4$  spinel by PVA evaporation technique”, Journal of Material Science Letters 1, pp. 6234-6235, 1997.
- [7] S. Bhaduri, S. B. Bhaduri & K. A. Prsbrey, “Auto ignition synthesis of nano crystalline  $MgAl_2O_4$  and related nano composites”, Journal of Materials Research, Vol. 14, No. 9, pp. 3571-3581, 1999.
- [8] V. Montouillout, D. Massiot & A. Douy et al, “characterization of  $MgAl_2O_4$  precursor powder

- magnesia mixtures”, Journal of European Ceramic Society, Vol. 22, pp. 495-503, 2002. [19]
- W. Feitknecht & H. Braum, “Mechanisms of hydration of magnesia Oxide in water vapor”, Helv.Chim .Acta, Vol. 50, No. 7, pp. 2040-2053, 1967.
- ا. منشی و س. سلطان عطار، "بکارگیری روشی نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش اشعه ایکس"، فصلنامه علمی تخصصی مهندسی مواد، سال دوم، شماره ششم، ص ۲۸-۳۳، پاییز. ۱۳۸۷. [۳۰]
- R. Salomao & V. C. Pandolfelli, “Magnesia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables”, Ceramics International, Vol. 34, pp. 1829-1834, 2008. [20]
- M. A. L Braulio, L. R. M. Bittencourt & V. C. Pandolfelli, “Selection of binders for insitu spinel refractory castables”, Journal of European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 2727-2735, 2009. [31]
- P. Brandao, G. E. Goncalves & A. K. Duarte, “Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories –PartI”, Refract. Appl. News, Vol. 3, No. 2, pp. 6-9, 1998. [21]
- M. Rigaud, S. Palco & N. Wang, “Spinel Formation in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System Relevant to Basic Castables”, UNITECR, Kyoto, Japan, Vol. 95, pp. 387-391, 1995. [32]
- R. S. Gordon & W. D. Kingery, “Thermal decomposition of brucite, Electron and optical microscope studies”, Journal of American Ceramic Society, Vol. 49, No.12, pp. 654-660, 1966. [22]
- V. A. Philips, H. Opperhauser & J. L. Kolbe, “Relations among particle size, shape and surface area on Mg(OH)<sub>2</sub> and its calcinations product”, Journal of American Ceramic Society, Vol. 61, No. 1, pp. 75-81, 1978. [23]
- J. Green, “Review: calcinations of precipitated Mg (OH)<sub>2</sub> to active MgO in production of refractory and chemical grade MgO”, Journal of Material Science, Vol. 18, pp. 637-651, 1983. [24]
- M. G. Kim & U. Dahmen, “transformations in decomposition of Mg (OH)<sub>2</sub> and MgCO<sub>3</sub>”, Journal of American Society, Vol. 70, No. 3, pp. 146-154, 1987. [25]
- R. Salomao & V. C. Pandolfelli, “The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: Calcium aluminate cement and hydratable alumina”, Ceramics International, Vol. 35, pp. 3117-3124, 2009. [26]
- B. Sandberg & T. Mosberg, “Ceramic Transactions: Advances in Refractories Technology”, the American Ceramic Society, Westerwille, Ohio, Vol. 4, pp. 245-258, 1989. [27]
- N. Bunt, C. Revais & M. Vialle, “Additives in calcium aluminate cement containing castables”, In Proceeding of the Unified International Conference on Refractories –UNITECR, New Orleans, Vol. 97 pp. 1347-1354, 1997. [28]
- K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp & W. E. Lee, “Hydration of refractory oxides in castable bond system- I: alumina, magnesia and alumina-

### ۷- پی نوشت

- [1] Sol-gel of metal alkoxide
- [2] Spray-drying
- [3] Freeze-drying
- [4] Pechini process
- [5] Apparent Volumetric Expansion
- [6] Calcium Aluminate Cement
- [7] Hydratable Alumina
- [8] Hydrotalcite
- [9] Dead Burnt Magnesia