

فعال سازی حرارتی و بررسی نظم ساختاری کائولینیت در کائولن و بال کلی

سمیرا پورحسن^۱، رحیم نقی‌زاده^{۱*}، جعفر جوادیپور^۱، علی الهوردی^۲^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران^۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* rmaghizadeh@just.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش دو نوع کائولن ایرانی و خارجی و دو نوع بال کلی ایرانی و خارجی جهت فعال‌سازی حرارتی و بررسی نظم ساختاری انتخاب شدند. کلسینه کردن در دمای ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت انجام گرفت تبدیل کائولن به متاکائولن با استفاده از آنالیزهای حرارتی افتراقی و وزن‌سنجی (DTA/TG)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) بررسی شد، همچنین درجه هیدروکسیل‌زدایی کائولینیت موجود در کائولن‌ها و بال‌کلی‌های مورد مطالعه با استفاده از منحنی TG محاسبه شد. بیشترین درجه هیدروکسیل‌زدایی پس از کلسینه کردن در دمای ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت ۹۰٪ و کمترین آن در همان شرایط حدود ۶۲٪ بود. در این پژوهش نظم ساختاری کائولینیت با استفاده از FTIR، DTA و XRD بررسی شد. بر اساس نتایج DTA و FTIR بالاترین نظم متعلق به کائولن خارجی و کمترین نظم متعلق به بال کلی ایرانی بود ولی شاخص‌های نظم مربوط به XRD نتایج متفاوتی با آنالیزهای فوق نشان داد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

متاکائولن، کلسینه کردن، درجه هیدروکسیل‌زدایی، کائولن، بال کلی، نظم ساختاری کائولینیت

۱- مقدمه

بلوری مختلف داشته باشد [۱]. مینرال کائولینیت به وفور در پوسته زمین موجود می‌باشد و عملیات حرارتی آن در ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به هیدروکسیل‌زدایی و تبدیل آن به متاکائولینیت یا متاکائولن می‌شود. در متاکائولن شبکه Si-O تا حد زیادی بدون تغییر باقی می‌ماند ولی شبکه Al-O نظم خود را کاملاً از دست می‌دهد و در مجموع می‌توان گفت که متاکائولن ساختار نامنظم دارد، متاکائولن نسبت به کائولن اولیه واکنش‌پذیری بالایی دارد و به عنوان ماده افزودنی پوزولانی در صنعت بتن جهت افزایش استحکام

کائولینیت؛ آلومینیوسیلیکات آبدار با ترکیب $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ است. از نظر ساختاری، کائولن از ورقه‌های هشت‌وجهی آلومینا و ورقه‌های چهاروجهی سیلیس تشکیل شده است. ترکیب تئوری آن $46/54\% Al_2O_3$ ، $39/5\% SiO_2$ ، $13/96\% H_2O$ است. ساختمان بلوری کائولینیت تری کلینیک با $a=5/15\text{\AA}$ ، $b=8/94\text{\AA}$ و $c=7/39\text{\AA}$ می‌باشد که می‌تواند نظم‌های



است. P_0 نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح داخلی یعنی 3620 cm^{-1} و 3700 cm^{-1} و P_2 نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح بیرونی یعنی 3670 cm^{-1} و 3650 cm^{-1} است. هنگامی که $P_0 > 1$ و $P_2 < 1$ باشد کائولینیت کاملاً منظم است [7]. از آنجایی که امروزه کاربرد متاکائولن در صنعت سیمان پرتلند برای تهیه سیمان‌های مخلوط رو به رشد است هدف این تحقیق؛ بررسی و مقایسه یک نوع کائولن و بال کلی ایرانی با کائولن و بال کلی خارجی از نظر میزان هیدراسیون زدایی کائولینیت به متاکائولن و در نتیجه میزان فعالیت خاصیت پوزولانی آن‌ها در مقایسه باهم می‌باشد از آنجایی که دمای خروج هیدروکسیل‌ها ارتباط مستقیمی با میزان نظم اولیه موجود در کائولینیت دارد سعی شده است این موضوع نیز با روش‌های مختلف و به صورت مقایسه‌ای سنجیده شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از کائولن ایرانی کاشمر، کائولن خارجی $A301S$ مربوط به کشور پرتغال، بال کلی ایرانی آباده از نوع $(Spv1)$ و بال کلی خارجی $(claymot)$ مربوط به کشور پرتغال استفاده شده است که آنالیز شیمیایی و مینرالی آن‌ها به ترتیب در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است آنالیز مینرالی مواد اولیه از روش محاسباتی با استفاده از آنالیز شیمیایی تهیه شده است.

استفاده می‌شود [۳ و ۲]. مطالعه عیوب در نمونه‌های کائولینیت بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس، آنالیز افتراقی حرارتی (DTA) و آنالیز فوریه تبدیل مادون قرمز (FTIR) انجام می‌گیرد. تعیین نظم ساختاری با الگوی XRD شامل موقعیت پیک و شدت پراش در ناحیه پیک‌های براگ است. تفسیر این الگوها به دو روش کمی و کیفی انجام می‌گیرد [۴]. حضور عیوب در ساختار کائولینیت اغلب با روش XRD محاسبه می‌شود زیرا الگوهای XRD در شدت و موقعیت پیک‌ها متفاوت هستند و این پیک‌ها حساسیت یکسانی به عیوب ندارند. مشخصات عیوب در ساختار کائولینیت از پیک‌های (021) و (111) در محدوده‌ای از 19° تا 24° تعیین می‌شود. زیرا این پیک‌ها حساسیت بیشتری به جابجایی صفحات اتمی دارند. عیوب ساختاری، شدت پیک را تضعیف کرده و پیک‌هایی $(11\bar{1})$ و $(1\bar{1}\bar{1})$ را غیرقابل تشخیص می‌کند [۵]. شاخص هینکلی (HI^1) یکی از غالب‌ترین روش‌های استفاده شده برای تعیین حالت نظم-بی‌نظمی در کائولینیت است که برابر با نسبت شدت پیک $(1\bar{1}0)$ $(20/4^\circ)$ و $(11\bar{1})$ (20) برابر $21/3^\circ$ به ارتفاع کل $(1\bar{1}0)$ است. پیک‌های کائولینیت و پیک‌های کوارتز در زوایای 20° تا 23° هم‌پوشانی دارند [۶]. مزیت عمده شاخص هینکلی کاربرد ساده و آسان آن است و مفهومی صرفاً تجربی دارد [۴]. روش‌های دیگر برای محاسبه نظم کائولینیت با روش XRD شامل $AGFI^2$ ، $WIRI^3$ و $FWHM^4$ است. برای تعیین نظم کائولینیت با استفاده از روش FTIR؛ دو شاخص P_0 و P_2 تعریف شده

¹ Index Hinckely

² Aparicio- Galan- Ferrell Index

³ Weighting Intensity Ratio

⁴ Full Width at Half Maximum



جدول ۱- جدول آنالیز شیمیایی کاتولن‌ها و بال‌کلی‌های مورد مطالعه

مواد اولیه	کد	L.O.I	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
کاتولن کاشمر	Kk	۵/۴۵	۰/۱۵	۵/۴۵	۰/۷۵	۰/۱۵	۱/۲۵	۰/۵	۲۷/۲۵	۵۹/۰۵
S۳۰۱A کاتولن	Ka	۱۲/۳	۰/۰۴	۰/۵	۰	۰	۰/۷	۱/۳	۳۶/۶	۴۷/۸
Spv بال کلی ۱	Bs	۶/۴۳	۳/۳-۴	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۱/۵	۰/۶۱	۳۱-۳۰	۶۳
Claymot بال کلی	Bc	۱۱/۲	۰/۲	۱/۸	۰/۰۵	۰/۳	۰/۳۵	۱/۱	۳۳/۳	۵۱/۷

جدول ۲- آنالیز مینرالی مواد اولیه استفاده شده

مواد اولیه	کاتولینیت	کوارتز آزاد	میکا
Kk	۲۲/۱۶	۲۷/۳۱	۴۸
Ka	۸۲/۲	۴/۷۵	۱۰/۵۶
Bs	۳۷	۲۶/۵۴	۴۱/۵۸
Bc	۶۶/۹۱	۱۲/۵۳	۱۷/۷

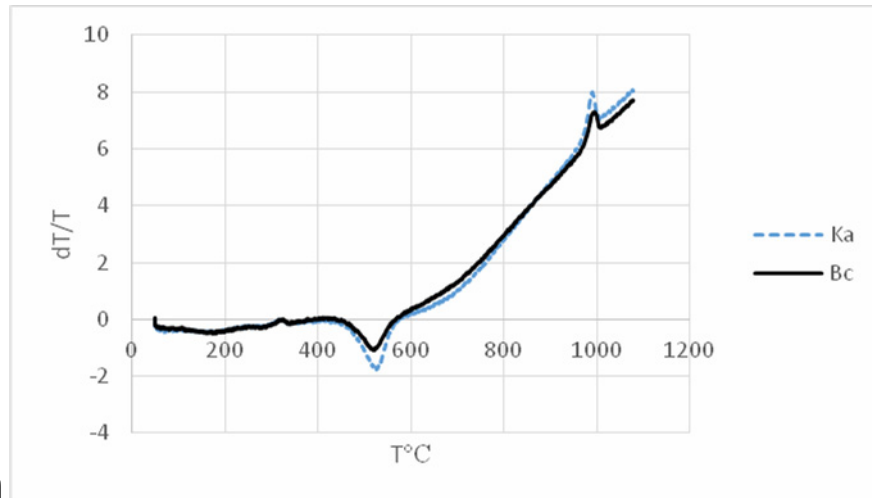
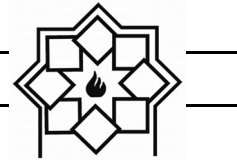
نرم‌افزار X' pert High Source Plus انجام شد. اندازه‌گیری FTIR نمونه‌های پودری با استفاده از طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل spectrum one متعلق به شرکت perkin elmer در محدوده عدد موج 400 cm^{-1} -۴۰۰ انجام گرفت. رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه STA (آنالیز حرارتی هم‌زمان DTA و TG) ساخت کارخانه بهار مدل STA ۵۰۴ در اتمسفر هوا و با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا دمای 1100°C انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

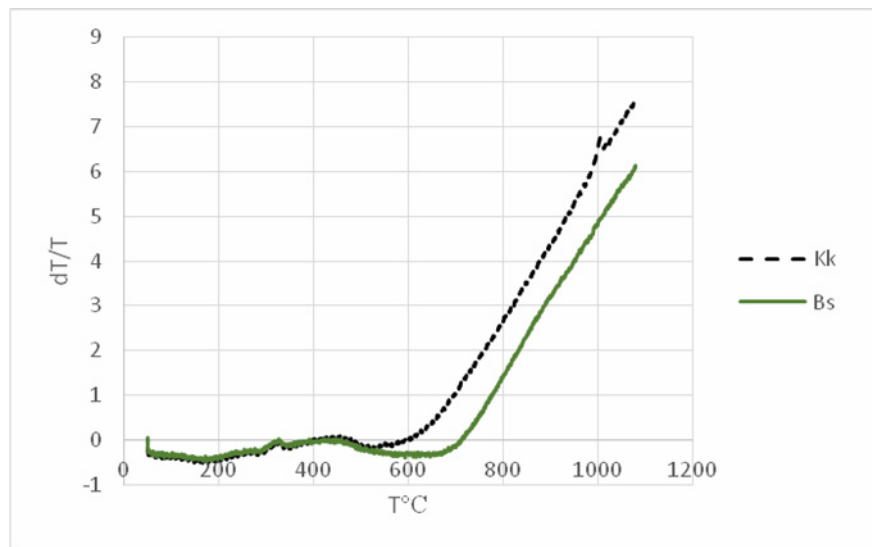
۳-۱- آنالیز حرارتی DTA/TG

شکل ۱- (الف) منحنی DTA پودر کاتولن خارجی (Ka) و بال کلی خارجی (Bc) و شکل ۱- (ب) کاتولن ایرانی (Kk) و بال کلی ایرانی (Bs) را نشان می‌دهد.

برای کلسینه کردن کاتولن‌های Kk و Ka و بال‌کلی‌های Bc و Bs در بوت‌های آلومینایی ریخته شدند سپس در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی قابل برنامه‌ریزی در دمای 700°C با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و زمان نگهداری ۳ ساعت در دمای ماکزیمم حرارت داده شدند. سپس نمونه‌ها در کوره سرد شدند. دما و زمان کلسینه کردن بر اساس نتایج بدست آمده از آزمایشات [۸] انتخاب شد. کد نمونه‌های کلسینه شده به صورت MKa (MK علامت اختصاری برای متاکاتولن و a نشان دهنده نوع کاتولن اولیه A301S)، MKc (c نشان دهنده بال کلی claymot)، MKk (k نشان دهنده کاتولن اولیه کاشمر) و MKs (s نشانگر بال کلی ایرانی spV1) است. آنالیز فازی بوسیله دستگاه XRD؛ مدل JEOL (GDX ۸۰۳۰) با تشعشع Cu-K α (پالایه شده با نیکل) در محدوده 2θ 5° تا 80° (اندازه گام 0.1° درجه) انجام گرفت. و تحلیل داده‌های XRD با استفاده از



الف



ب

شکل ۱- منحنی DTA (الف) کائولن و بال کلی خارجی و (ب) کائولن و بال کلی ایرانی

$400-150^{\circ}\text{C}$ ناشی از فرآیند پیش هیدروکسیل زدایی است که در مربوط به خروج OH های سطح ذرات کائولینیت می باشد. مرحله اصلی؛ هیدروکسیل زدایی در محدوده دمایی 400 تا 650°C و در نتیجه تشکیل متاکائولن از کائولینیت می باشد. بین 900°C تا 1100°C متاکائولن متبلور می شود و فازهای بلوری گرماده از قبیل اسپینل و مولایت ایجاد می شوند که بدون افت وزن می باشد [۱۰ و ۱۱]. دمای کلسینه کردن انتخاب شده (700°C) بالاتر از محدوده دمایی

هیدروکسیل زدایی مینرال کائولینیت در شرایط محیطی منجر به کاهش $13/8$ درصدی وزن به صورت تئوری می شود این کاهش همراه با تبدیل $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ و پیک گرمایگر در نمودار DTA و کاهش وزن در منحنی TG می باشد. دمای دقیق این انتقال وابسته به بلورینگی و اندازه ذرات کائولینیت است [۹]. افت وزنی در محدوده دمایی 80 تا 150°C ناشی از خروج آب جذب شده در منافذ و روی سطح می باشد. افت وزنی در فاصله دمایی



نمونه‌های خام و شدت هر یک را مقایسه می‌کند. الگوهای XRD نمونه‌های خام در هر چهار مورد نشان می‌دهد که بیشترین فازهای موجود کائولینیت، کوارتز و میکا می‌باشند. شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 700°C به مدت سه ساعت را نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه کائولینیت در زوایای 2θ برابر $12/41$ ، $20/21$ و $25/49$ درجه یا ناپدید شده‌اند یا شدت کمتری پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده هیدروکسیل زدایی کائولینیت و تبدیل آن به متاکائولن می‌باشد. پیک‌های مربوط به میکا پس از عملیات حرارتی بدون تغییر باقی می‌مانند زیرا حذف گروه‌های هیدروکسیل میکا در دماهای بالاتر از 700 درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد و حتی بعد از کامل شدن هیدروکسیل زدایی نظم لایه‌های ساختاریشان را حفظ می‌کنند همچنین گروه‌های Al بین چهاروجهی‌های سیلیکات به دام می‌افتند و توانایی واکنش کمتری دارند و در نتیجه بدون تغییر زیاد، باقی می‌مانند [۱۳]. مقدار هیدروکسیل زدایی از فرمول زیر بدست می‌آید [۹]:

$$D = 1 - \frac{M}{M_{\max}} \quad (1)$$

در این رابطه M_{\max} : میزان بیشینه هیدروکسیل‌های موجود در کائولینیت اولیه و M : میزان هیدروکسیل‌های باقی‌مانده در متاکائولن می‌باشد که از اندازه‌گیری افت وزنی متاکائولن بدست می‌آید. جدول ۳ درصد هیدروکسیل زدایی نمونه‌های خام را نشان می‌دهد که با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است. درصد M_{\max} از منحنی TG کائولن‌ها و بال‌کلی‌های اولیه در محدوده دمایی هیدروکسیل زدایی آنها محاسبه شده است و درصد M از منحنی TG متاکائولن‌ها در محدوده دمایی هیدروکسیل زدایی بدست آمده است. این

هیدروکسیل زدایی کامل کائولینیت و کمتر از دمای مربوط به تشکیل مولایت است. برای نشان دادن عیوب سطحی با استفاده از منحنی DTA از نسبت شیب^۵ (نسبت شیب شاخه نزولی به شیب شاخه صعودی در منحنی) استفاده می‌شود در صورتی که این نسبت برابر ۱ باشد کائولن عیوب زیادی ندارد ولی در صورتی که ۲ باشد عیوب سطحی زیادی وجود دارد. نسبت شیب بالاتر باشد باعث درجه هیدروکسیل زدایی بالاتر می‌شود [۱۱]. افت وزنی مربوط به دمای شروع هیدراسیون زدایی هر چه کمتر باشد نظم نمونه‌ها بیشتر است. در صورتی که دمای شروع هیدروکسیل زدایی در دماهای بالاتری رخ دهد نظم ساختار کائولینیت بالاتر خواهد بود. در محدوده دمایی 900 تا 1000°C با افزایش اندازه پیک گرمازا که نشان‌دهنده تشکیل مولایت است کائولینیت از نظم بالاتری برخوردار بوده است. و برای کائولینیتی با بلورینگی کمتر دمای پیک گرماده به دماهای پایین انتقال پیدا می‌کند [۱۲]. برای نمونه‌هایی با بلورینگی کمتر مقدار خروج آب جذب؛ زیاد و در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد [۱۰]. با توجه به منحنی DTA شکل ۱، بیشترین نظم ساختاری به ترتیب $Ka > Bc > Kk > Bs$ است Ka بیشترین شیب و بالاترین مقدار هیدروکسیل زدایی کائولینیت و نیز بیشترین مقدار پیک گرماده مربوط به تشکیل مولایت و اسپینل را دارد.

۳-۲- آنالیز فازی

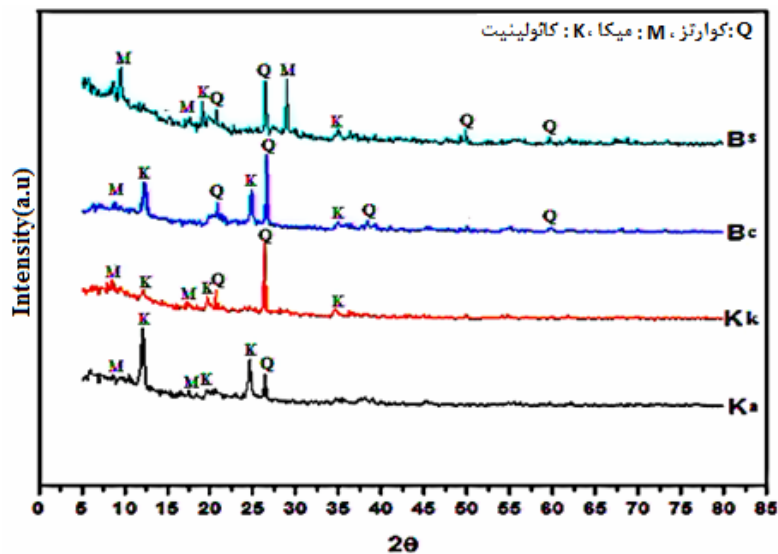
مقایسه الگوهای XRD کائولن‌ها و بال‌کلی‌های اولیه و کلسینه شده جهت تایید حذف پیک‌های کائولینیت پس از عملیات حرارتی انجام گرفت. شکل ۲ نوع فازهای مربوط به

⁵ slope ratio

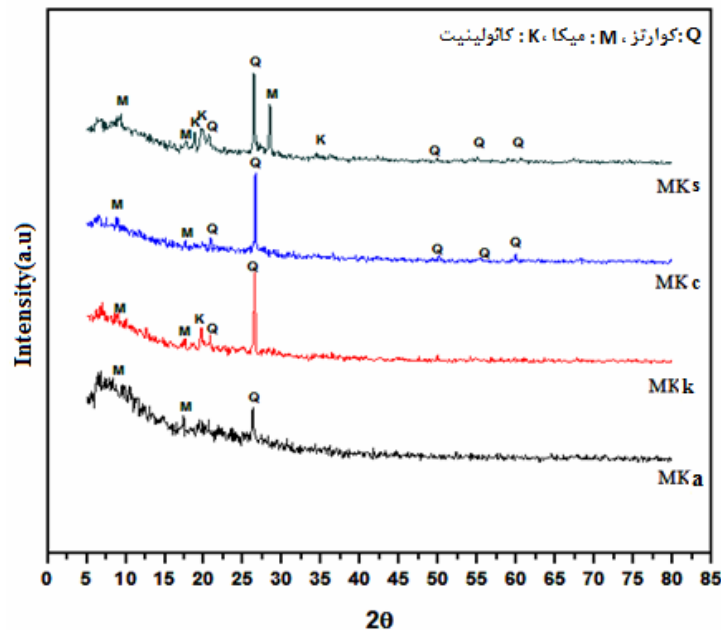


می باشد. شکل XRD نمونه های کلسینه شده و درصد هیدروکسیل زدایی نمونه ها نشان می دهد که عملیات حرارتی در دمای 700°C مطابق با تبدیل کامل کائولن به متاکائولن نیست و این دما برای تبدیل کامل کائولن به ماده آمورف کافی نمی باشد.

جدول نشان می دهد که هیدروکسیل زدایی کائولن خارجی (Ka) بیشترین مقدار و کائولن ایرانی کاشمر (Kk) به دلیل درصد کائولینیت پایین تر، گروه های OH کمتر و کمترین هیدروکسیل زدایی را دارد [9]. ضمناً درصد هیدروکسیل زدایی بال کلی ایرانی (Bs) کمی بیشتر از کائولن ایرانی (Kk)



شکل ۲- مقایسه الگوهای XRD کائولن های خام Ka و Kk و بال کلی های خام Bs و Bc



شکل ۳- مقایسه الگوهای XRD کائولن ها و بالکی های کلسینه شده در دمای 700°C به مدت ۳ ساعت.



جدول ۳- درصد هیدروکسیل زدایی نمونه‌های خام کائولن و بال کلی

نوع ماده	%M _{Max}	%M	%DH
Kk	۶/۷۴	۲/۵۳	۶۲/۵
Ka	۱۳/۶۹	۱/۳۶	۹۰
Bc	۹/۵۴	۱/۷	۸۲/۲
Bs	۶/۶۵	۲/۳۶	۶۴/۵

شاخص HI که A ارتفاع پیک (1 0) و B ارتفاع پیک (1 1) و At ارتفاع کل پیک (1 0) در پس زمینه است را نشان می‌دهد. در صورتی که $0.7 < WIRI < 1$ باشد کائولینیت درجه بالایی از بلورینگی را دارد در حالی که $0.7 < WIRI < 0.4$ باشد کائولینیت درجه متوسطی از نظم ساختاری را دارد و در صورتی که $0.4 < WIRI < 0$ باشد ساختار نظم کمی دارد [5]. FWHM و FWHM (001) به عنوان پهنا در نصف ارتفاع پیک‌های اصلی کائولینیت (001) در $2\theta = 12.3^\circ$ و (002) در $2\theta = 24.9^\circ$ تعریف می‌شود. هیچ یک از دو شاخص FWHM تحت تاثیر ناخالصی کوارتز نیستند اما FWHM (001) تحت تاثیر فلدسپار است. در صورتی که $FWHM > 0.4$ ساختار نامنظم و در صورتی که $FWHM < 0.3$ ساختار منظم است [6]. مقادیر $0.16 < AGFI < 0.25$ کائولینیتی با نظم ساختاری بالا ارائه می‌دهد $0.9 < AGFI < 0.1$ عیوب متوسط را نشان می‌دهد و مقادیر کمتر از 0.9 کائولینیت عیوب بالا را مشخص می‌کند [14]. شکل 4 الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده $2\theta = 19^\circ$ تا 22° و محاسبه شاخص AGFI را نشان می‌دهد. نتایج بررسی بلورینگی نمونه‌های خام با شاخص‌های HI، AGFI، WIRI و FWHM در جدول 3 آمده است.

به منظور تعیین نظم ساختار کائولینیت با استفاده از آنالیز XRD چهار روش؛ شاخص هینکلی (HI)، شاخص آپاریسو-گلان-فرل (AGFI)، شاخص نسبت شدت وزنی (WIRI) و مقادیر عرض کامل در نصف ماکزیمم (FWHM) برای تعیین بلورینگی یا نظم ساختار استفاده شده است:

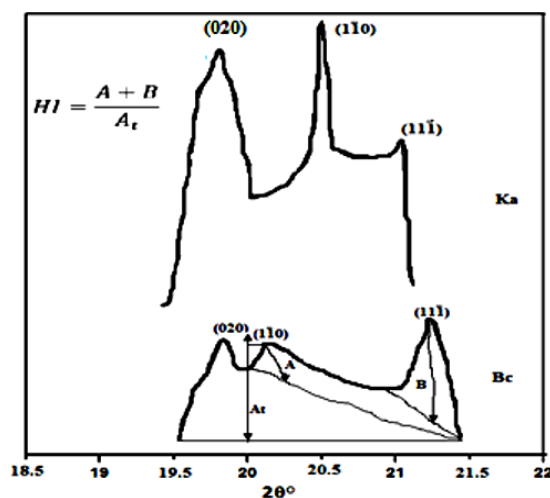
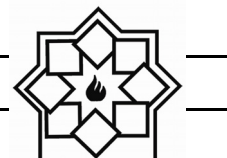
$$HI = \frac{A + B}{A_t} \quad (2)$$

$$AGFI = \frac{I(1\bar{1}0) + I(11\bar{1})}{wI(020)} \quad (3)$$

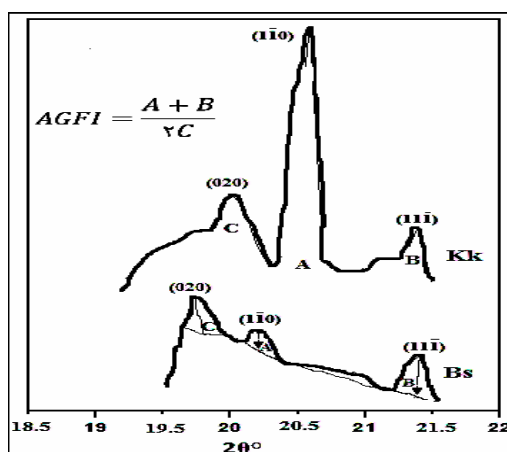
$$WIRI = 1 - \exp\left[-\frac{w_1 I(1\bar{1}0) + w_2 I(11\bar{1}) + w_3 I(1\bar{1}\bar{1})}{w_4 I(020)}\right] \quad (4)$$

که در معادلات فوق A ارتفاع پیک (1 0) و B ارتفاع پیک (1 1)، At ارتفاع کل پیک (1 0)، w_1, w_2, w_3, w_4 مقادیر وزنی معادل پیک‌های مربوط به خود هستند، I شدت پیک و w مقادیر وزنی برای پیک (002) است. تخمین ضرایب وزنی صرفاً بر اساس تجربه $w_1 = w_2 = w_3 = 1$ و $w_4 = 2$ توسط آپاریسیو و همکارانش [5] در نظر گرفته شد. شاخص HI در 0.5 نامنظم و در محدوده 0.5 تا 1/5 منظم می‌باشد. HI تحت تاثیر حضور کوارتز است. شکل 4 الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه‌گیری

⁶ Aparicio



شکل ۴- الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه گیری شاخص HI که ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و B ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و At ارتفاع کل پیک $(1\bar{1}0)$ در پس زمینه.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده 2θ 19° تا 22° و محاسبه شاخص AGFI که ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ B، ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و C ارتفاع پیک (020)

جدول ۴- شاخص های نظم کائولینیت. O: منظم و D: نامنظم

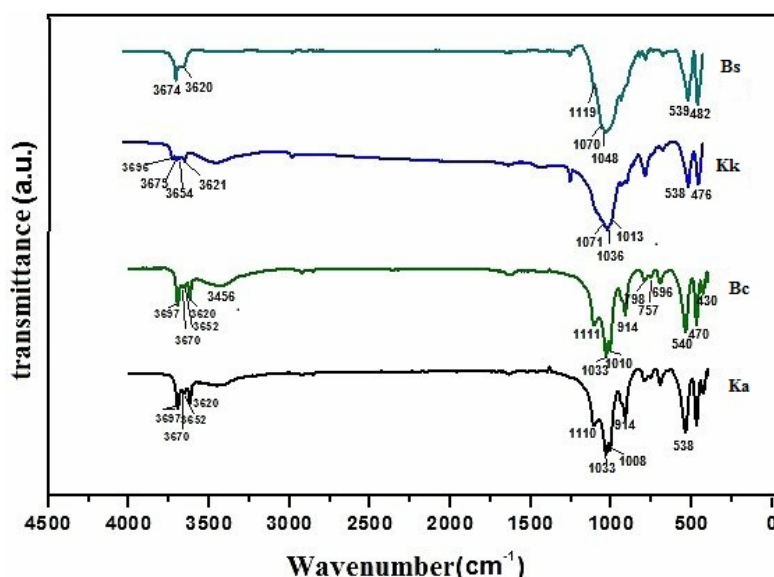
Bs	Bc	Kk	Ka	محدوده نظم یا بی نظمی شاخص ها	شاخص نظم XRD
۰/۵۹	۱/۴۵	۰/۹۹	۰/۵	$> 1/5 O ; < 0.5 D$	HI
۰/۸	۱/۷۹	۲/۴	۰/۴	$< 0.9 D ; 1/25 < AGFI < 1/6 O$	AGFI
۰/۵۵	۰/۸۳	۰/۹	۰/۳۴	$\leq 0.4 D ; 0.7 < WIRI < 1 O$	WIRI
۱/۵۴	۰/۶	۱/۲۸	۰/۷۷	$< 0.3 O ; > 0.4 D$	FWHM(001)
۰/۳	۰/۴۴	۰/۹۳	۰/۶۶	$< 0.3 O ; > 0.4 D$	FWHM(002)



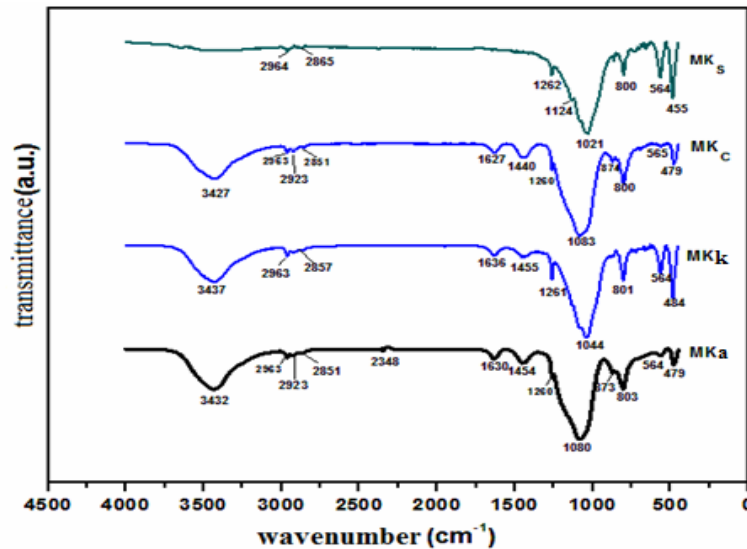
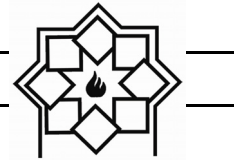
۳-۳- طیف سنجی FTIR

یعنی فرآیند هیدروکسیل زدایی کامل انجام نشده است. طیف FTIR جنبه‌های کمی و کیفی از نظم یا بی‌نظمی ساختار می‌دهد که وابسته به شدت نسبی مشخصه‌های پیوند OH در محدوده 3600 تا 3700 cm^{-1} است. در مورد $P_0 > 1$ Kk و $P_2 > 1$ که نشانگر ساختار تا حدودی منظم کائولینیت می‌باشد. طیف FTIR نمونه خام Bs از ۴ مشخصه پیوند گروه OH دو مورد در 3620 و 3674 cm^{-1} ارائه می‌دهد و مشخصه پیوند در 3650 و 3700 cm^{-1} ارائه نشده است که نشان دهنده کامل انجام نشدن فرآیند هیدروکسیل زدایی در طی حرارت‌دهی و کلسینه کردن و ساختار نامنظم کائولینیت است. عدم وجود Si-O-Al در 539 cm^{-1} ، Al-OH در 914 cm^{-1} و عدم وجود مشخصه‌های پیوند OH تاییدی بر تبدیل کائولینیت به متاکائولن آمورف به دلیل عملیات حرارتی است.

شکل ۶ و ۷ آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز برای نمونه‌های خام و کلسینه شده را به ترتیب نشان می‌دهد. طیف FTIR نمونه خام Kk از ۴ مشخصه پیوند گروه OH، ۴ مورد ارائه می‌دهد طیف FTIR کائولن کلسینه شده Kk تغییرات زیر را ارائه می‌دهد: عدم وجود Si-O-Al در 538 cm^{-1} ، Al-OH در 914 cm^{-1} ، عدم وجود چهار مشخصه OH در 3621 ، 3654 ، 3675 و 3696 cm^{-1} ، تبدیل مشخصه پیوند Si-O کائولینیت حاضر در رس خام در 1013 ، 1036 و 1074 cm^{-1} به پیوند جذب تکی در 1048 cm^{-1} که مشخصه سیلیس آمورف است، تشکیل پیوند جدید در 814 و 538 cm^{-1} می‌تواند مربوط به تغییر کوردیناسیون هشت‌وجهی Al^{3+} در کائولینیت به کوردیناسیون چهاروجهی در متاکائولن باشد. در صورتی که بعد از عملیات کلسینه کردن یکی از پیک‌های OH کماکان وجود داشته باشد



شکل ۶- FTIR نمونه‌های خام کائولن و بالکی



شکل ۷- FTIR نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت

XRD پیک‌های مربوط به کائولینیت در کائولن خارجی و بال کلی خارجی به صورت کامل از بین رفته ولی در کائولن و بال کلی ایرانی به طور نسبی پیک‌ها وجود دارند. ولی میکا و کوآرتز باقی مانده‌اند در منحنی FTIR پس از کلسینه کردن مشخصه‌های پیوند مربوط به OH ناپدید شده‌اند که نشان دهنده تبدیل کائولن به متاکائولن می‌باشد.

- عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای 700°C به مدت ۳ ساعت برای کائولن و بال کلی درجات هیدروکسیل زدایی متفاوتی نشان داد که بالاترین آن مربوط به کائولن خارجی (Ka) با ۹۰٪ و کمترین آن مربوط به کائولن ایرانی (Kk) با ۶۲/۵٪ بود. Ka تبدیل نسبتاً کامل کائولینیت به متاکائولن را نشان می‌دهد.

- سنجش نظم ساختاری کائولینیت‌ها در چهار نمونه اولیه با استفاده از FTIR، DTA و XRD انجام گرفت. که از دیدگاه DTA و FTIR ترتیب افزایش نظم $\text{Ka} > \text{Bc} > \text{Kk} > \text{Bs}$ است ولی بررسی نظم ساختاری

در مورد نمونه خام Bc هر ۴ مشخصه پیوند وجود دارد حذف تمام مشخصه‌های پیوند OH نشان دهنده هیدروکسیل شدن تقریباً کامل و تبدیل کائولن به متاکائولن در طی عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین حذف Al-OH- در 914cm^{-1} و عدم وجود Si-O- در 539cm^{-1} نیز تاییدی بر ساختار متاکائولن می‌باشد. در مورد $\text{P}_2=1$ و $\text{P}_0>1$ ساختار منظم است (نظم اندکی کمتر از Ka) طیف FTIR نمونه Ka هر چهار مشخصه پیوند OH را نشان می‌دهد. حذف تمام مشخصه‌های پیوند OH نشان دهنده هیدروکسیل شدن کامل و تبدیل کائولن به متاکائولن در طی عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین حذف Al-OH- در 914cm^{-1} نیز تاییدی بر ایجاد ساختار متاکائولن می‌باشد در مورد $\text{P}_0>1$ Ka و $\text{P}_2<1$ ساختار کائولینیت کاملاً منظم است [۷، ۱۵ و ۱۶].

۴- نتیجه‌گیری

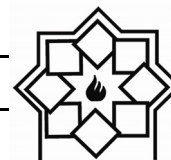
- با کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای 700°C ، در منحنی



- Clay Science, Vol. 103, pp-34-39, (2015).
- [8] Li, S. N. Monteiro, Z. Peng, and M. Zhang, "Determination of Temperature and Time Calcination of Clays for Production of Metakaolin Based on Pozzolanic Activity," *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, pp-25, (2014).
- [9] Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, and G. E. Shter, "The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite." *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 3, pp-405-416, (2003).
- [10] V. Balek, and M. Murat. "The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals," *Thermochimica Acta*, Vol. 282, pp-385-397, (1996).
- [11] Ch. Bich, J. Ambroise, and J. Péra, "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin." *Applied Clay Science*, Vol. 44, No. 3, pp-194-200, (2009).
- [12] T. Kakali, T. H. Perraki, S. Tsivilis, and E. Badogiannis. "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity." *Applied clay science*, Vol. 20, No. 1, pp-73-80, (2001).
- [13] R. Fernandez, F. Martirena, and K. L. Scrivener. "The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite." *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, No. 1, pp-113-122, (2011).
- [14] Bakolas, E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou, and S. Anagnostopoulou. "Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 84, No. 1, pp-157-163, (2006).
- [15] Ilić, V. Radonjanin, M. Malešev, M. Zdujić, and A. Mitrović. "Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica." *Applied Clay Science*, Vol. 123, pp-173-181, (2016).
- کائولینیت‌ها با روش XRD با استفاده از شاخص‌های WIRI، AGFI، HI و FWHM نتایج متفاوتی نسبت به دو روش DTA و FTIR ارائه داد که به نظر می‌رسد به دلیل همپوشانی پیک‌های مربوط به کائولینیت با کوارتز است. ترتیب نظم با توجه به نتیجه مجموعه شاخص‌های XRD به صورت $Bc > Kk > Bs > Ka$ است.

مراجع

- [1] D. L. Bish, "Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K." *Clays and Clay Minerals*, Vol. 41, No. 6, pp. 738-744, (1993).
- [2] H. A. El-Diadamony, A. Amer, T. M. Sakkary and S. El-Hoseny, "Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes." *HBRC Journal*, (2016).
- [3] E. Baogiannis, G. Kakal, and S. Tsivilis, "Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 81, No. 2, pp-457-462, (2005).
- [4] Plançon, and C. Zacharie, "Expert system for structural characterization of kaolinites." *Clay Minerals*, Vol. 25, No. 3, pp-249-260, (1990).
- [5] M. Chmielová, and Z. Weiss, "Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins." *Applied clay science*, Vol. 22, No. 1, pp-65-74, (2002).
- [6] Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material." *Applied Clay Science*, Vol. 101, pp-468-476, (2014).
- [7] Souri, F. Golestani-Fard, R. Naghizadeh, and S. Veisheh, "An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment." *Applied*



- [16] H. Karym, M. E. M. Chbihi, S. Benmokhtar, S. Belaouad, and M. Moutabbid. ", Characterisation of the kaolinite clay minerals (Nadornorth Morocco) using infrared spectroscopy and calorimetry of dissolution." International, Journal of Recent Scientific Research, Vol. 6, pp-4444-4448, (2015).