فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۵

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

سمیرا پورحسن[۱]، رحیم نقی‌زاده[۱*]، جعفر جوادپور[۱]، علی الهوردی[۲]

[۱] دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

[۲] دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* rnaghizadeh@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

متاکائولن، کلسینه کردن، درجه‌هیدروکسیل‌زدایی، کائولن، بال‌کلی، نظم ساختاری کائولینیت

چکیده:

در این پژوهش دو نوع کائولن ایرانی و خارجی و دو نوع بال‌کلی 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 DTA، FTIR و XRD بررسی شد. بر اساس نتایج DTA و FTIR بالاترین نظم متعلق به کائولن خارجی و کمترین نظم متعلق به بال‌کلی ایرانی بود ولی شاخص‌های نظم مربوط به XRD نتایج متفاوتی با آنالیزهای فوق نشان داد.

۱- مقدمه

کائولینیت؛ آلومینیوسیلیکات آبدار با ترکیب $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ است. از نظر ساختاری، کائولن از ورقه‌های هشت‌وجهی آلومینا و ورقه‌های چهاروجهی سیلیس تشکیل شده است. ترکیب تئوری آن ۴۶/۵۴٪ Al_2O_3، ۳۹/۵٪ SiO_2، ۱۳/۹۶٪ H_2O است. ساختمان بلوری کائولینیت تری‌کلینیک با a=۵/۱۵Å، b=۸/۹۴Å و c=۷/۳۹Å می‌باشد که می‌تواند نظم‌های بلوری مختلف داشته باشد[۱]. مینرال کائولینیت به وفور در پوسته زمین موجود می‌باشد و عملیات حرارتی آن در ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه‌سانتی‌گراد 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 کاملا 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

استفاده می‌شود[۲و۳]. 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 (02l) و (11l) در محدوده‌ای از 2θ 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 غیرقابل‌تشخیص 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 $(1\bar{1}0)$ (2θ $20/4^\circ$) و $(11\bar{1})$ (2θ 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 صرفا 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 است. P_0 نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح داخلی یعنی $3620cm^{-1}$ و $3700cm^{-1}$ و P_2 نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح بیرونی یعنی $3670cm^{-1}$ و $3650\ cm^{-1}$ است. هنگامی که $P_0>1$ و $P_2<1$ باشد کائولینیت کاملا منظم است[۷]. 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 بال‌کلی ایرانی با کائولن و بال‌کلی خارجی از نظر میزان هیدراسیون‌زدایی 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 A۳۰۱S مربوط به کشور پرتغال، بال‌کلی ایرانی آباده از نوع (Spv۱) و بال‌کلی 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.

[1] Index Hinckely
[2] Aparicio- Galan- Ferrell Index
[3] Weighting Intensity Ratio
[4] Full Width at Half Maximum

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

جدول ۱- جدول آنالیز شیمیایی کائولن‌ها و بال‌کلی‌های مورد مطالعه

مواد اولیه	کد	L.O.I	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
کائولن کاشمر	Kk	۵/۴۵	۰/۱۵	۵/۴۵	۰/۷۵	۰/۱۵	۱/۲۵	۰/۵	۲۷/۲۵	۵۹/۰۵
کائولن S۳۰۱A	Ka	۱۲/۳	۰/۰۴	۰/۵	۰	۰	۰/۷	۱/۳	۳۶/۶	۴۷/۸
بال‌کلی ۱ Spv	Bs	۶/۴۳	۳/۳-۴		۰/۵	۰/۵	۱/۵	۰/۶۱	۳۱-۳۰	۶۳
بال‌کلی Claymot	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	کائولینیت	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

برای کلسینه کردن کائولن‌های Kk و Ka و بال‌کلی‌های Bc و Bs در بوته‌های آلومینایی ریخته شدند سپس در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی قابل برنامه‌ریزی در دمای ۷۰۰ºC با سرعت گرمایش ۱۰ °C/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 نمونه-های کلسینه شده به صورت MKa (MK علامت اختصاری برای متاکائولن و a نشان دهنده نوع کائولن اولیه A301S)، MKc (c نشان دهنده بال‌کلی claymot)، MKk(k نشان دهنده کائولن اولیه کاشمر) و MKs (s نشانگر بال‌کلی ایرانی spV1) است. آنالیز فازی بوسیله دستگاه XRD؛ مدل JEOL (GDX ۸۰۳۰) با تشعشع Cu-Kα (پالایه شده با نیکل) در محدوده 2θ °۵ تا °۸۰ (اندازه گام ۰/۱ درجه) انجام گرفت. و تحلیل داده‌های XRD با استفاده از 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 cm^{-1} ۴۰۰- ۴۰۰۰ انجام گرفت. رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه STA (آنالیز حرارتی هم زمان DTA و TG) ساخت کارخانه بهار مدل STA ۵۰۴ در اتمسفر هوا و با سرعت 10ºC/min از دمای اتاق تا دمای °۱۱۰۰C انجام گرفت.

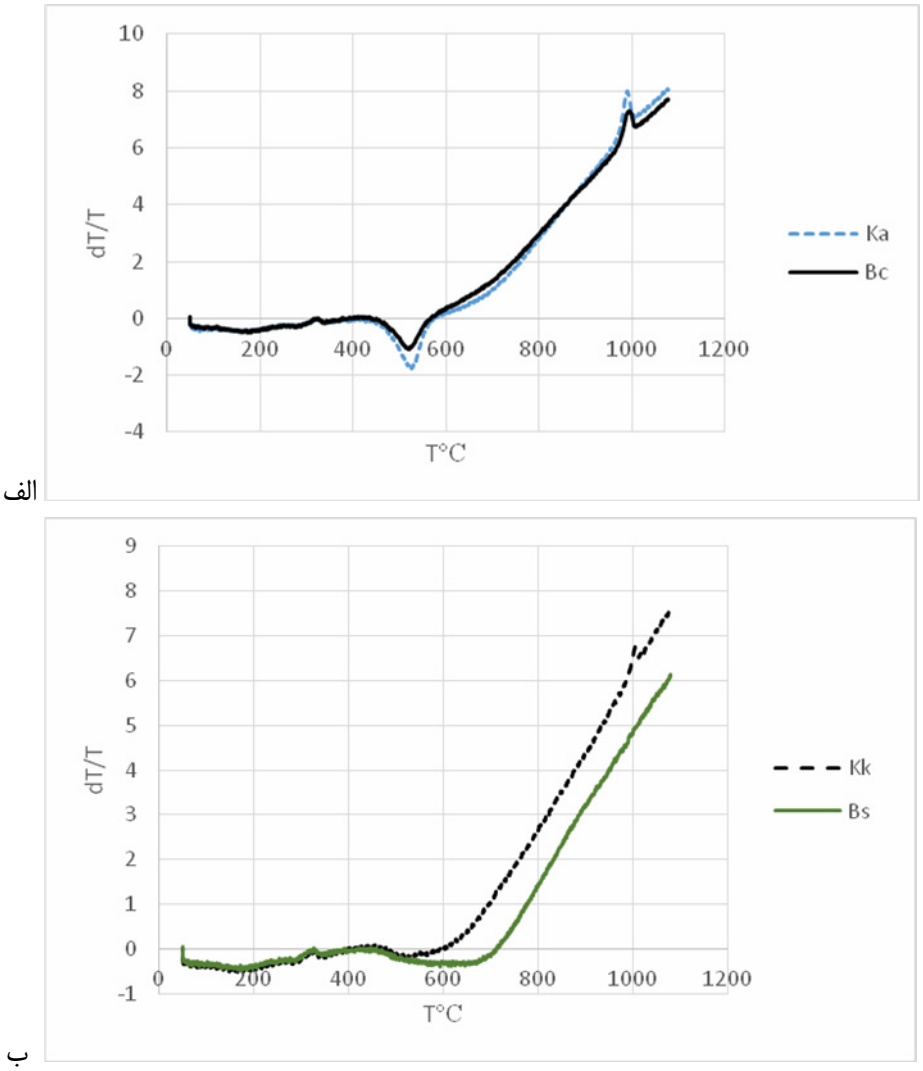
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی DTA/TG

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]



شکل ۱- منحنی DTA الف) کائولن و بال‌کلی خارجی و ب) کائولن و بال‌کلی ایرانی

هیدروکسیل‌زدایی مینرال کائولینیت در شرایط محیطی منجر به کاهش ۱۳/۸ درصدی وزن به صورت تئوری می‌شود این کاهش همراه با تبدیل $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ به $Al_2O_3.2SiO_2$ و پیک گرماگیر در نمودار DTA و کاهش وزن در منحنی TG می‌باشد. دمای دقیق این انتقال وابسته به بلورینگی و اندازه ذرات کائولینیت است[۹]. افت وزنی در محدوده دمای ۸۰ تا ۱۵۰°C ناشی از خروج آب جذب شده در منافذ و روی سطح می‌باشد. افت وزنی در فاصله دمایی ۱۵۰-۴۰۰°C ناشی از فرآیند پیش‌هیدروکسیل‌زدایی است که در مربوط به خروج OH های سطح ذرات کائولینیت می‌باشد. مرحله اصلی؛ هیدروکسیل‌زدایی در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۶۵۰°C و در نتیجه تشکیل متاکائولن از کائولینیت می‌باشد. بین ۹۰۰°C تا ۱۱۰۰°C متاکائولن متبلور می‌شود و فازهای بلوری گرماده از قبیل اسپینل و مولایت ایجاد می‌شوند که بدون افت وزن می‌باشد[۱و۱۰]. دمای کلسینه کردن انتخاب شده (۷۰۰ °C) بالاتر از محدوده دمایی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

هیدرکسیل‌زدایی کامل کائولینیت و کمتر از دمای مربوط به تشکیل مولایت است. برای نشان دادن عیوب سطحی با استفاده از منحنی DTA از نسبت شیب[5] (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 هیدروکسیل‌زدایی بالاتر می‌شود[۱۱]. افت وزنی مربوط به دمای شروع هیدراسیون‌زدایی هر چه کمتر باشد نظم نمونه‌ها بیشتر است. در صورتی که دمای شروع هیدروکسیل‌زدایی در دماهای بالاتری رخ دهد نظم ساختار کائولینیت بالاتر خواهد بود. در محدوده دمایی ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ °C با افزایش اندازه پیک گرمازا که نشان‌دهنده تشکیل مولایت است کائولینیت از نظم بالاتری برخوردار بوده است. و برای کائولینتی با بلورینگی کم‌تر دمای پیک گرماده به دماهای پایین انتقال پیدا می‌کند[۱۲]. برای نمونه‌هایی با بلورینگی کم‌تر مقدار خروج آب جذبی؛ زیاد و در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد[۱۰]. با توجه به منحنی DTA شکل۱، بیشترین نظم ساختاری به ترتیب Ka>Bc>Kk>Bs است Ka بیشترین شیب و بالاترین مقدار هیدروکسیل‌زدایی 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. شکل۲ نوع فازهای مربوط به 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 ۷۰۰°C به مدت سه ساعت را نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه کائولینیت در زوایای 2θ برابر ۱۲/۴۱، ۲۰/۲۱ و ۲۵/۴۹ درجه یا ناپدید شده‌اند یا شدت کمتری پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده هیدروکسیل‌زدایی 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 ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد و حتی بعد از کامل شدن هیدروکسیل‌زدایی 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 هیدروکسیل‌زدایی از فرمول زیر بدست می‌آید[۹]:

$$D = 1 - \frac{M}{M_{max}} \qquad (۱$$

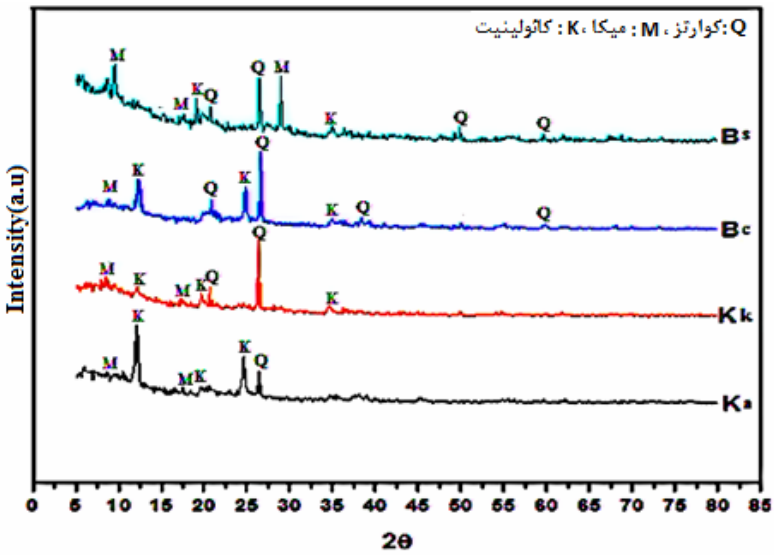
در این رابطه M_{Max}: میزان بیشینه هیدروکسیل‌های موجود در کائولینیت اولیه و M: میزان هیدروکسیل‌های باقی‌مانده در متاکائولن می‌باشد که از اندازه‌گیری افت وزنی متاکائولن بدست می‌آید. جدول ۳ درصد هیدروکسیل‌زدایی نمونه‌های خام را نشان می‌دهد که با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است. درصد M_{Max} از منحنی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

[5] slope ratio

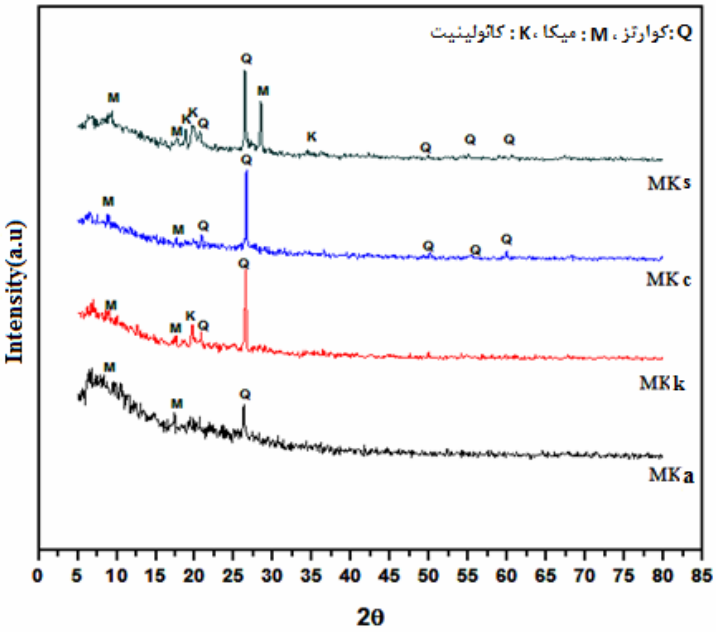
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

جدول نشان می‌دهد که هیدروکسیل‌زدایی کائولن خارجی (Ka) بیشترین مقدار و کائولن ایرانی کاشمر (Kk) به دلیل درصد کائولینیت پایین‌تر، گروه‌های OH کمتر و کمترین هیدروکسیل‌زدایی را دارد[۹]. ضمنا درصد هیدروکسیل‌زدایی بال‌کلی ایرانی (Bs) کمی بیشتر از کائولن ایرانی (Kk) می‌باشد. شکل XRD نمونه‌های کلسینه شده و درصد هیدروکسیل‌زدایی نمونه‌ها نشان می‌دهد که عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰°C مطابق با تبدیل کامل کائولن به متاکائولن نیست و این دما برای تبدیل کامل کائولن به ماده آمورف کافی نمی‌باشد.



شکل ۲- مقایسه الگوهای XRD کائولن‌های خام Ka و Kk و بال‌کلی‌های خام Bc و Bs



شکل ۳- مقایسه الگوهای XRD کائولن‌ها و بالکی‌های کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

جدول ۳- درصد هیدروکسیل‌زدایی نمونه‌های خام کائولن و بال‌کلی

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

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

$$HI = \frac{A + B}{A_t} \qquad (۲$$

$$AGFI = \frac{I(1\bar{1}0) + I(11\bar{1})}{wI(020)} \qquad (۳$$

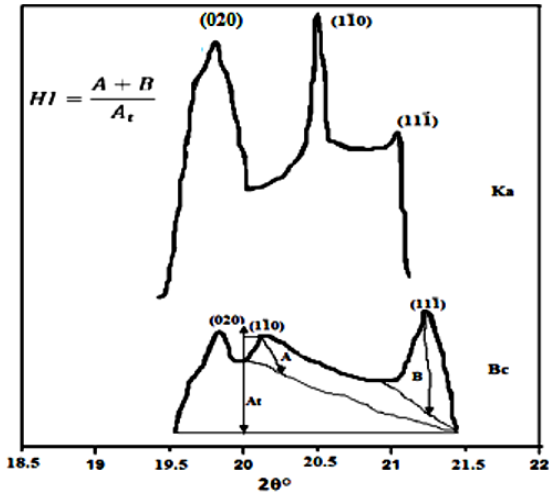
$$WiRI = 1 - \exp - \left\{ \left[w_1 I(1\bar{1}0) + w_2 I(11\bar{1}) + w_3 I(1\bar{1}\bar{1}) \right] \Big/ w_4 I(020) \right\} \qquad (۴$$

که در معادلات فوق A ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و B ارتفاع پیک $(11\bar{1})$، At ارتفاع کل پیک $(1\bar{1}0)$، w_1، w_2، w_3 و w_4 مقادیر وزنی معادل پیک‌های مربوط به خود هستند، I شدت پیک و w مقادیر وزنی برای پیک (۰۲۰) است. تخمین ضرایب وزنی صرفا بر اساس تجربه $w_1=w_2=w_3=1$ و $w_4 = 2$ توسط آپاریسیو و همکارانش[6] [5] در نظر گرفته شد. شاخص HI در ۰/۵ < نامنظم و در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ منظم می‌باشد. HI تحت تاثیر حضور کوارتز است. شکل ۴ الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه‌گیری شاخص HI که A ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و B ارتفاع پیک $(11\bar{1})$ و At ارتفاع کل پیک $(1\bar{1}0)$ در پس زمینه است را نشان می‌دهد. در صورتی که ۰/۷<WIRI<۱ باشد کائولینیت درجه بالایی از بلورینگی را دارد در حالی که ۰/۴<WIRI≤۰/۷ باشد کائولینیت درجه متوسطی از نظم ساختاری را دارد و در صورتی که ۰<WIRI≤۰/۴ باشد ساختار نظم کمی دارد[5]. FWHM (001) و FWHM (002) به عنوان پهنا در نصف ارتفاع پیک‌های اصلی کائولینیت (۰۰۱) در 2θ ۱۲/۳° و (۰۰۲) در 2θ ۲۴/۹° تعریف می‌شود. هیچ یک از دو شاخص FWHM تحت تاثیر ناخالصی کوارتز نیستند اما FWHM (001) تحت تاثیر فلدسپار است. در صورتی که FWHM>۰/۴ ساختار نامنظم و در صورتی که FWHM<۰/۳ ساختار منظم است[۶]. مقادیر ۱/۲۵<AGFI<۱/۶ کائولینیتی با نظم ساختاری بالا ارائه می‌دهد ۰/۹<AGFI<۱/۲۵ عیوب متوسط را نشان می‌دهد و مقادیر کمتر از ۰/۹ کائولینیت عیوب بالا را مشخص می‌کند[۱۴]. شکل۴ الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده 2θ ۱۹° تا ۲۲° و محاسبه شاخص AGFI را نشان می‌دهد. نتایج بررسی بلورینگی نمونه‌های خام با شاخص‌های HI، AGFI، WIRI و FWHM در جدول ۳ آمده است.

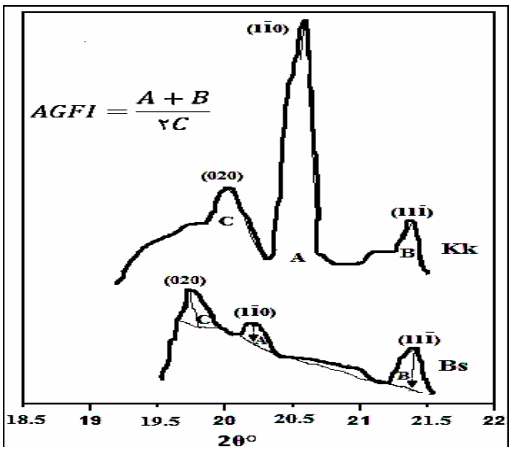
[6] Aparicio

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]



شکل ۴- الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه‌گیری شاخص HI که A ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$ و B ارتفاع پیک $(11\bar{1})$ و At ارتفاع کل پیک $(1\bar{1}0)$ در پس زمینه.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده 2θ ۱۹° تا ۲۲° و محاسبه شاخص AGFI که A ارتفاع پیک $(1\bar{1}0)$، B ارتفاع پیک $(11\bar{1})$ و C ارتفاع پیک (۰۲۰)

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

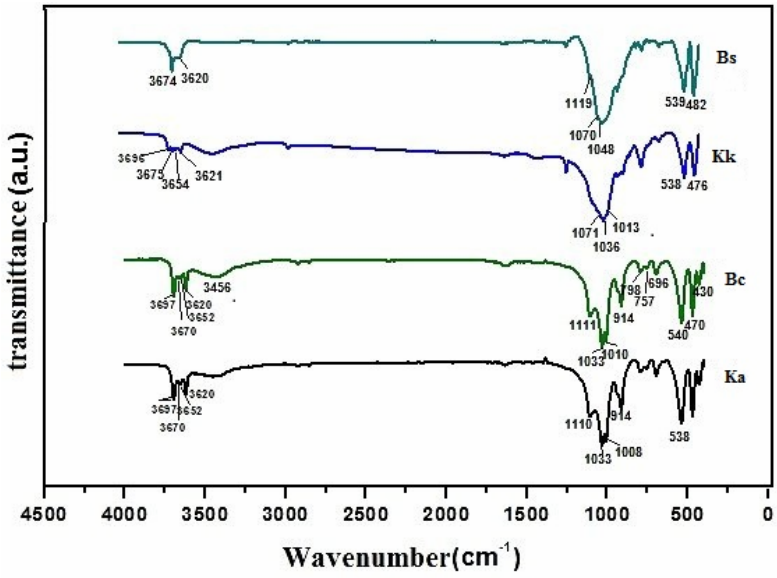
شاخص نظم XRD	محدوده نظم یا بی‌نظمی شاخص‌ها	Ka	Kk	Bc	Bs
HI	> ۱/۵ O ; < ۰/۵ D	۰/۵	۰/۹۹	۱/۴۵	۰/۵۹
AGFI	< ۰/۹ D ; ۱/۲۵ < AGFI < ۱/۶ O	۰/۴	۲/۴	۱/۷۹	۰/۸
WIRI	≤ ۰/۴ D ; ۰/۷ < WIRI < ۱ O	۰/۳۴	۰/۹	۰/۸۳	۰/۵۵
FWHM(001)	< ۰/۳ O ; > ۰/۴ D	۰/۷۷	۱/۲۸	۰/۶	۱/۵۴
FWHM(002)	< ۰/۳ O ; > ۰/۴ D	۰/۶۶	۰/۹۳	۰/۴۴	۰/۳

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

۳-۳- طیف سنجی FTIR

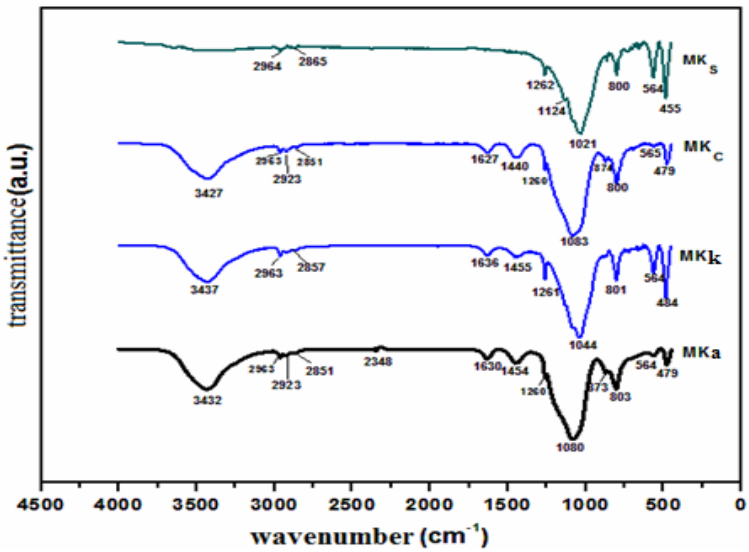
شکل ۶ و ۷ آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز برای نمونه‌های خام و کلسینه شده را به ترتیب نشان می‌دهد. طیف FTIR نمونه خام Kk از ۴ مشخصه پیوند گروه OH، ۴ مورد ارائه می‌دهد طیف FTIR کائولن کلسینه شده Kk تغییرات زیر را ارائه می‌دهد: عدم وجود Si-O-Al در ۵۳۸ cm^{-1}، Al-OH در ۹۱۴ cm^{-1}، عدم وجود چهار مشخصه OH در ۳۶۲۱، ۳۶۵۵، ۳۶۷۵ و ۳۶۹۵ cm^{-1}، تبدیل مشخصه پیوند Si-O کائولینیت حاضر در رس خام در ۱۰۱۳، ۱۰۳۶ و ۱۰۷۱ cm^{-1} به پیوند جذب تکی در ۱۰۴۴cm^{-1} که مشخصه سیلیس آمورف است، تشکیل پیوند جدید در ۸۰۰cm^{-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 یعنی فرآیند هیدروکسیل‌زدایی 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 ۳۶۰۰ تا ۳۷۰۰ cm^{-1} است. در مورد Kk $P_0>1$ 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 ۳۶۲۰ و ۳۶۷۴cm^{-1} ارائه می‌دهد و مشخصه پیوند در ۳۶۵۰ و ۳۷۰۰ cm^{-1} ارائه نشده است که نشان دهنده کامل انجام نشدن فرآیند هیدروکسیل‌زدایی در طی حرارت‌دهی و کلسینه کردن و ساختار نامنظم کائولینیت است. عدم وجود Si-O-Al در ۵۳۹ cm^{-1}، Al-OH در ۹۱۴ cm^{-1} و عدم وجود مشخصه‌های پیوند OH تاییدی بر تبدیل کائولینیت به متاکائولن آمورف به دلیل عملیات حرارتی است.



شکل ۶- FTIR نمونه‌های خام کائولن و بالکی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]



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

در مورد نمونه خام Bc هر ۴ مشخصه پیوند وجود دارد حذف تمام مشخصه‌های پیوند OH نشان دهنده هیدروکسیل شدن تقریبا کامل و تبدیل کائولن به متاکائولن در طی عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین حذف Al-OH– در $۹۱۴cm^{-1}$ و عدم وجود Si-O- در $۵۳۹cm^{-1}$ نیز تاییدی بر ساختار متاکائولن می‌باشد. در مورد Bc P_2=۱ و P_0>۱ و 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 $۹۱۴ cm^{-1}$ نیز تاییدی بر ایجاد ساختار متاکائولن می‌باشد در مورد Ka P_0>۱ و P_2<۱ و ساختار کائولینیت کاملا منظم است[۷، ۱۵و۱۶].

۴- نتیجه‌گیری

- با کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای ۷۰۰°C، در منحنی XRD پیک‌های مربوط به کائولینیت در کائولن خارجی و بال‌کلی خارجی به صورت کامل از بین رفته ولی در کائولن و بال‌کلی ایرانی به طور نسبی پیک‌ها وجود دارند. ولی میکا و کوارتز باقی‌مانده‌اند در منحنی FTIR پس از کلسینه کردن مشخصه‌های پیوند مربوط به OH ناپدید شده‌اند که نشان‌دهنده تبدیل کائولن به متاکائولن می‌باشد.
- عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت برای کائولن و بال‌کلی درجات هیدروکسیل‌زدایی 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 نسبتا 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 Ka>Bc>Kk>Bs است ولی بررسی نظم ساختاری

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

کائولینیت‌ها با روش XRD بـا اسـتفاده از شـاخص‌هـای HI، AGFI، WIRI و FWHM نتایج متفاوتی نسبت به دو روش DTA و FTIR ارائه داد که به نظر می‌رسد بـه دلیل همپوشانی پیک‌های مربوط به کائولینیت بـا کـوارتز 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. Sokkary 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. Veiseh, "An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment." Applied 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 physicomechanical 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).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]

[16] H. Karym, M. E. M. Chbihi, S. Benmokhtar, S. Belaaouad, and M. Moutaabbid. ", Caracterisation 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).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.1.7]