جلد ۳ شماره‌ی ۱ بهار ۱۳۹۳

علم و مهندسی سرامیک

بررسی سازوکار تشکیل اسپینل محلول جامد $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ سنتز شده به روش هم رسوبی

علی بقائی[۱]، ساسان اطرج[۲]، سعید باغشاهی[۱]، محمّد مسعود محبی[۱]

[۱] گروه علم و مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، [۲] گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد

a.baghaei88@yahoo.com

چکیده: *در این پژوهش، سازوکار تشکیل محلول جامد $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ توسط روش هم رسوبی بررسی شد. بدین منظور محلولی از مقادیر متناظر آلومینیم کلرید شش آب ($AlCl_3.6H_2O$)، آهن (II) کلرید چهار آب ($FeCl_2.4H_2O$) و منیزیم کلرید ($MgCl_2$) با نسبت مولی $Mg^{2+}:Fe^{2+}:Al^{3+}$ = ۱:۱:۲ در آب مقطر با دمای ۶۰°C تهیه و سپس با افزودن محلول (NaOH) به محلول اولیه تا رسیدن به pH ~ ۹/۵ – ۱۰/۵ یک رسوب ژل مانند ایجاد شد. رسوب حاصل در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و به‌وسیله طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) شناسایی و رفتار حرارتی آن توسط آنالیز حرارتی هم زمان (STA) مطالعه شد. برای تفسیر رفتار حرارتی، نمونه‌هایی در دماهای مختلف در اتمسفر هوا کلسینه و ترکیب فازی آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. همچنین مورفولوژی نمونه‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که در دمایی حدود ۸۰۰°C اسپینل آلومینات منیزیم از واکنش بین MgO و γ-Al_2O_3 به‌صورت درجا تشکیل شد. اسپینل ایجاد شده شرایط مناسبی برای تشکیل $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ فراهم کرد و محلول جامدی بر پایه هرسینیت ($(Fe,Mg)O.Al_2O_3$) از اسپینل به‌وجود آمد. علاوه بر این مورفولوژی محلول جامد ایجاد شده به اسپینلی که به صورت درجا تشکیل می‌شود بستگی دارد و به‌نظر می‌رسد محلول‌های جامد با ساختار ستونی از تبدیل ذرات اسپینل شکل گرفته از واکنش MgO و γ-Al_2O_3 و محلول‌های جامد با اشکال تخته‌ای و هشت وجهی در اثر واکنش MgO با فاز کوراندوم α-Al_2O_3 ایجاد شده‌اند.*

کلید واژه: *هرسینیت، سازوکار تشکیل، اسپینل، هم‌رسوبی، منیزیم کلرید.*

۱- مقدمه

هرسینیت یک اکسید مرکب اسپینل نرمال است که فرمول ساختاری $FeAl_2O_4$ دارد و به سیستم بلوری ایزومتریک طبقه هگزاکتاهدرال متعلق است. در این سیستم، یک هشتم از مکان‌های چهار وجهی توسط کاتیون‌های Fe^{2+} و نیمی از مکان‌های هشت وجهی توسط کاتیون‌های Al^{3+} اشغال شده است. گاهی اوقات، بسته به فرآیند سنتز، کاتیون‌های Fe^{2+} می‌توانند مکان‌های هشت وجهی را نیز اشغال کنند [۱،۲].

در چند سال اخیر تاثیر هرسینیت به عنوان جایگزین بدون کروم برای آجرهای منیزیا – کروم [۳]، پیوند سرامیکی در دیرگدازهای منیزیا – کلسیم زیرکونات [۴]، رنگدانه‌ی سرامیکی [۵]، کاتالیزور [۶]، تقویت کننده در نانو کامپوزیت‌های زمینه آلومینایی [۷] و پوشش‌های کامپوزیتی نانو ساختار محافظ مواد فلزی در مقابل سایش و خوردگی [۸] بررسی شده است.

به دلیل شرایط خاص تشکیل آن به ندرت در طبیعت وجود دارد و با توجه به مشکلات خاص، عوامل موثر بر سنتز آن کمتر مورد

مطالعه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر و با توجه به خطرات ناشی از استفاده ترکیبات حاوی اکسید کروم به سبب شکل‌گیری ترکیب محلول در آب و سرطان‌زای Cr^{6+}، استفاده از هرسینیت به عنوان جایگزینی مناسب برای دیرگدازهای منیزیا- کروم مورد استفاده به عنوان پوشش کوره‌های دوار سیمان مورد توجه قرار گرفته است [۱]. تاکنون روش‌هایی برای سنتز این ماده به کار گرفته شده که از جمله آن می‌توان به سنتز هرسینیت از طریق فعال سازی آلومینیم فلزی به‌همراه مگنتیت در آسیاب سیاره‌ای فعال و عملیات حرارتی آن تحت اتمسفر آرگون در دمای ۱۲۰۰°C[۹]، سنتز هرسینیت به‌وسیله حرارت دادن کمپلکس‌های استیل استون آهن و آلومینیم در کوره الکتریکی تحت اتمسفر نیتروژن در دمای ۴۵۰°C [۲]، سنتز هرسینیت تقریباً خالص از طریق واکنش اکسید آهن و اسپینل غنی از آلومینا در دمای ۱۳۰۰°C [۱۰] و سنتز هرسینیت توسط روش تف‌جوشی واکنشی با استفاده از مواد اولیه آلومینای صنعتی، پوسته‌ی نوردی ($FeO + Fe_2O_3$) و کربن سیاه تحت اتمسفر نیتروژن در دمایی بالاتر از ۱۵۵۰°C [۱] اشاره کرد.
برای فهمیدن سازوکار تشکیل هرسینیت، سازوکارهای تشکیل دیگر اکسیدهای از نوع اسپینل باید مطالعه شوند. در این راستا، تلاش‌های زیادی در جهت بررسی سازوکار تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم انجام شده است. نتایج آن‌ها نشان داده است که شکل‌گیری اسپینل آلومینات منیزیم از اکسیدهای تشکیل دهنده‌اش یک فرآیند نفوذ متقابل یون‌های Al^{3+} و Mg^{2+} است که به عوامل متعددی بستگی دارد [۱۱]. بر اساس سازوکار واگنر[1]، نفوذ یون‌ها در درون ساختار برای واکنش اسپینل باید خنثی بودن ساختار را از نظر الکتریکی حفظ کند. بنابراین، برای نفوذ هر جفت از یون‌های Al^{3+} به سمت منیزیا، سه یون Mg^{2+} باید به سمت مخالف مهاجرت کنند که نتیجه آن مقدار بیش‌تر اسپینل در سمت آلومینا است [۱۲].
فن[2] و همکارانش [۱۳] به تازگی مقاله جالبی در خصوص تولید نانو لوله‌های اسپینل آلومینات روی بر پایه اثر کرکندال[3] منتشر کردند. آن‌ها از یک سیم نانو متری ZnO پوشش داده شده با لایه‌ی یکنواخت Al_2O_3 استفاده کردند و پس از عملیات حرارتی، نانو لوله $ZnAl_2O_4$ توسط نفوذ Zn^{2+} به لایه آلومینای خارجی شکل گرفت. اگرچه آلومینات روی مثال استفاده شده در آن کار بود، اما آن‌ها تأیید کردند که این واکنش معمول در تولید انواع دیگر اسپینل نظیر آلومینات منیزیم $MgAl_2O_4$ است [۱۲]. بر پایه همین اطلاعات ساکو[4] و همکارانش آزمایشاتی را برای اثبات این فرضیه طراحی کردند و در نهایت نتیجه گرفتند به علت نفوذ سریع‌تر یون‌های Mg^{2+} و احتمال شکل گیری اسپینل با نسبت ضخامت بالا، اثر کرکندال به عنوان عاملی تعیین کننده در تشکیل اسپینل نقش ایفا می‌کند [۱۲]. بنابراین، این طور به نظر می‌رسد که سازوکار تشکیل هرسینیت هم بتواند به عنوان یکی از انواع اسپینل بر پایه اثر کرکندال درنظر گرفته شود. در این پژوهش تلاش خواهد شد تا با بررسی مراحل مختلف سنتز اسپینل محلول جامد بر پایه هرسینیت به روش هم رسوبی در اتمسفر هوا سازوکار تشکیل آن مشخص شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

محلولی با نسبت استوکیومتری $Mg^{2+}:Fe^{2+}:Al^{3+}$ =۱:۱:۲ از حل کردن مقادیر متناظر آلومینیم کلرید شش آبه ($AlCl_3.6H_2O$)

[1] Wagner
[2] Fan
[3] Kirkendall
[4] Sako

با درجه خلوص ٪۹۹/۵ (مرک آلمان)، آهن (II) کلرید چهار آبه ($FeCl_2.4H_2O$) با درجه خلوص ٪۹۹ (مرک آلمان) و منیزیم کلرید ($MgCl_2$) با درجه خلوص ٪۹۸ (مرک آلمان)) در آب مقطر با دمای ۶۰°C تهیه شد. سپس محلول ۲ نرمال سدیم هیدروکسید با درجه خلوص ٪۹۹ (مرک آلمان) تا رسیدن به pH ~ ۹/۵ –۱۰/۵ به محلول اضافه شد که این امر باعث به وجود آمدن رسوب ژل مانندی شد. رسوب حاصل در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای شناسایی فازهای آمورف از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه جاسکو (JASCO) مدل (FT/IR-6300) در محدوده (cm^{-1} 400-4000) استفاده شد. علاوه بر این رفتار حرارتی نمونه با استفاده از آنالیز حرارتی هم زمان (STA) با به‌کارگیری دستگاه آنالیز حرارتی هم زمان پلیمر لابراتوریز (Polymer Laboratories) مدل (PL-STA 1640) در اتمسفر هوا و با سرعت گرمایش ۱۰C/min مطالعه شد. پس از آن، نمونه‌هایی از پودر خشک شده در دماهای ۳۵۰°C، ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C، ۱۳۰۰°C، ۱۴۰۰°C و ۱۵۰۰ °C به مدت ۱ ساعت کلسینه شدند و ترکیب فازی آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (Bruker) مدل (D8 advance) ساخت آلمان با کاتد هدف Cu (با طول موج ۱/۵۴۰۶ Å) تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA و مجهز به نرم‌افزار شناسایی فازی ($DIFFRAC^{plus}$) شناسایی شد. ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تی‌اسکن (TESCAN) مدل (VEGA) ساخت جمهوری چک بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج آنالیز FTIR

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) در شکل ۱ نشان داده شده است که حضور $Mg(OH)_2$، $Al(OH)_3$ و α-FeOOH آمورف را در این نمونه پس از خشک شدن تأیید کرد. باند موجود در حوالی cm^{-1} ۴۷۳ با ارتعاشات شبکه Fe–OH در بسامدهای پایین مطابق است [۱۴]. باند موجود در cm^{-1} ۷۳۹ به طرز حرکت انتقالی Fe–OH نسبت داده شد اما با توجه به اینکه ارتعاشات خمشی گروه‌های Mg–OH در محدوده cm^{-1} ۶۷۰–۶۰۰ رخ می‌دهد بنابراین باند موجود در cm^{-1} ۶۲۳ به طرز حرکات انتقالی Al–OH و ارتعاشات خمشی Mg–OH نسبت داده شد [۱۴، ۱۵، ۱۶]. باند موجود در cm^{-1} ۸۸۷ به علت ارتعاشات خمشی Fe–O–H در گوئتایت است [۱۷]. باند موجود در cm^{-1} ۱۰۶۹ مربوط به ارتعاشات خمشی در گروه‌های هیدروکسیل است و همچنین باند موجود در cm^{-1} ۱۱۵۰ به حالت کششی Fe–O نسبت داده شد [۱۶]. باندهای مادون قرمزی که مرکزشان در نزدیکی cm^{-1} ۱۶۳۲ و cm^{-1} ۳۴۳۴ است به علت ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) است که نشان دهنده وجود آب ساختاری و جذب شده است [۱۵، ۱۶].

واکنش‌های پیشنهادی ذیل (۱ تا ۶) سازوکار تشکیل هیدروکسیدهای موجود در ترکیب را با توجه به نتایج آنالیز FTIR توجیه می‌کنند.

$$Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O \qquad (۱$$

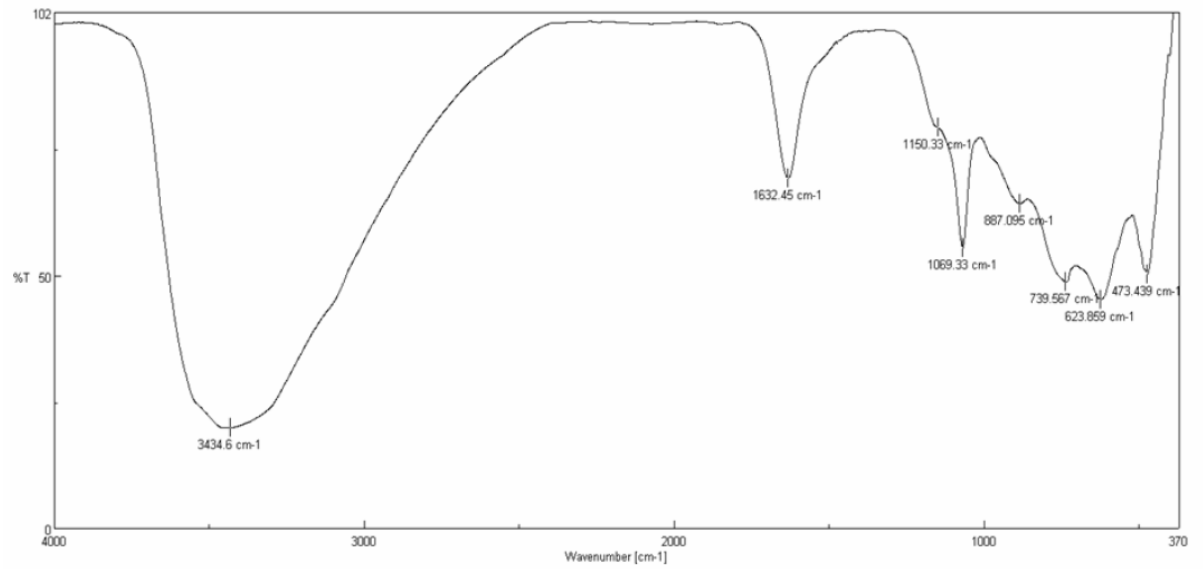
$$Al(OH)_3 + 3HCl + 6H_2O \longrightarrow AlCl_3.6H_2O + 3H_2O \qquad (۲$$

$$Fe(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow FeCl_2.4H_2O + 2H_2O \quad (۳$$

$$NaCl + H_2O \longrightarrow HCl + NaOH \quad (۴$$

$$Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad (۵$$

$$4\alpha\text{-}FeOOH + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_2 + O_2 \quad (۶$$



شکل ۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).

۳-۲- بررسی نتایج آنالیز حرارتی هم‌زمان

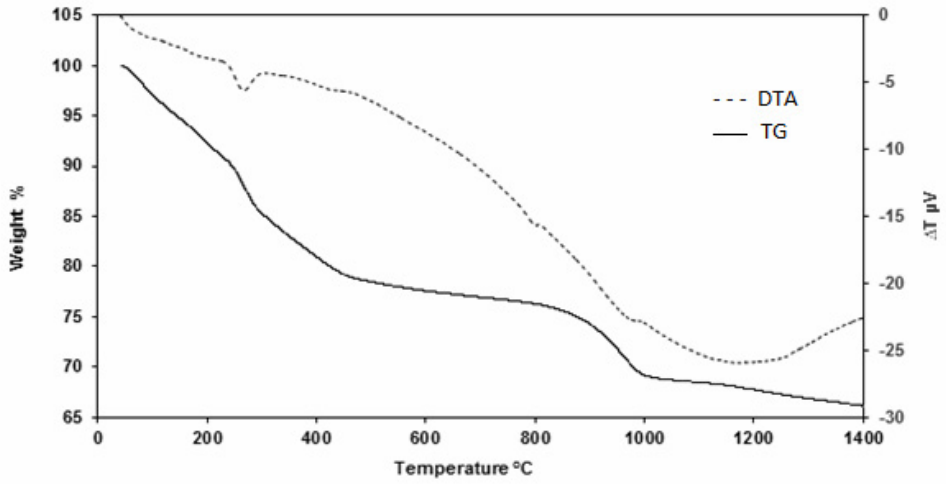
شکل ۲ رفتار حرارتی (DTA/TG) رسوب خشک شده را با ترکیب $Mg^{2+}:Fe^{2+}:Al^{3+}$ = ۱:۱:۲ حاوی هیدروکسید آلومینیم، اکسی هیدروکسید آهن و هیدروکسید منیزیم آمورف نشان می‌دهد. منحنی DTA سه پیک گرماگیر را در ۲۶۸°C، ۴۲۵°C و ۸۰۲°C نشان می‌دهد. پیک گرماگیری که مرکز آن در ۲۶۸°C است به همراه شانه‌ی آن در ۳۷۶°C مربوط به آب زدایی هیدروکسیدهای آمورف آلومینیم و اکسی هیدروکسید آهن (واکنش‌های ۷، ۸ و ۹) است. پیک گرماگیر دیگر که در دمای ۴۲۵°C قرار دارد مربوط به آب زدایی حرارتی هیدروکسید منیزیم (واکنش ۱۰) و خروج آب ساختاری است [۱۸].

$$\gamma\text{-}AlO(OH) + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \quad (۷$$

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\gamma\text{-}AlO(OH) \quad (۸$$

$$Fe_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH \quad (۹$$

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 \quad (۱۰$$



شکل ۲- منحنی DTA/TG رسوب خشک شده بین دمای اتاق و ۱۴۰۰°C.

آب زدایی حرارتی هیدروکسیدهای آمورف از تبدیل آن‌ها به اکسیدهای آهن، آلومینیم و منیزیم بدون آب پیروی می‌کند. از آنجایی که NaCl در فرآیند هم رسوبی طبق واکنش ۴ تولید شد، باید یک پیک تیز گرماگیر ناشی از ذوب نمک مشاهده شود اما بر خلاف آن یک پیک ملایم در ۸۰۲°C مشاهده می‌شود. علت این پدیده وجود پیک گرمازای تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم از واکنش (۱۱) بین MgO و γ-Al_2O_3 در دمای ۸۰۴°C است [۱۹]. در حقیقت هم‌زمانی این دو پدیده باعث عدم آشکار شدن آن‌ها به صورت مشهود در آنالیز حرارتی ترکیب شده است. کاهش وزن سه مرحله‌ای در منحنی TG مشهود است و تا انتهای گرمایش نمونه در دمای ۱۴۰۰°C کاهش وزن ادامه دارد که آن را می‌توان مربوط به تغییر ظرفیت آهن (III) به آهن (II) و از دست دادن اکسیژن و پیرو آن کاهش وزن نمونه دانست [۲۰]. پس از حرارت دادن نمونه از دمای اتاق تا ۱۴۰۰°C، کاهش وزن کلی حدود ٪۳۴ است. این میزان از کاهش وزن مطابق با خروج بخار آب از راه واکنش تجزیه بر اساس واکنش‌های ۷، ۸، ۹ و ۱۰ و نیز خروج نمک از ترکیب است.

$$MgAl_2O_4 \longrightarrow MgO + \gamma\text{-}Al_2O_3 \qquad (۱۱$$

در مرحله اول از کاهش وزن در منحنی TG کاهش وزن تدریجی در حدود ٪۲۳ از دمای اتاق تا حدود ۴۳۰°C مشخص می‌شود که به علت تجزیه گیبسیت و تبدیل آن به بوهمایت و تجزیه و تبدیل آن به γ-Al_2O_3 [۱۱]، تجزیه و تبدیل گوئتایت به اکسید آهن آمورف [۲۱] و هیدروکسید منیزیم آمورف به و اکسید منیزیم آمورف است [۲۲].

مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمای ۱۰۰۰°C –۴۳۰ در جایی که کاهش وزنی در حدود ٪۸ به علت وجود آب اضافی اکسیدهای آلومینیم، آهن و منیزیم آمورف و هم‌چنین خروج NaCl باقی‌مانده در بالاتر از دمای ذوب آن رخ داده است.

مرحله سوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۴۰۰°C –۱۲۰۰ اتفاق افتاده که در این مرحله کاهش وزنی در حدود ٪۳ رخ داده است. این کاهش وزن به تغییر ظرفیت کاتیون‌های آهن و تشکیل $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ نسبت داده شد.

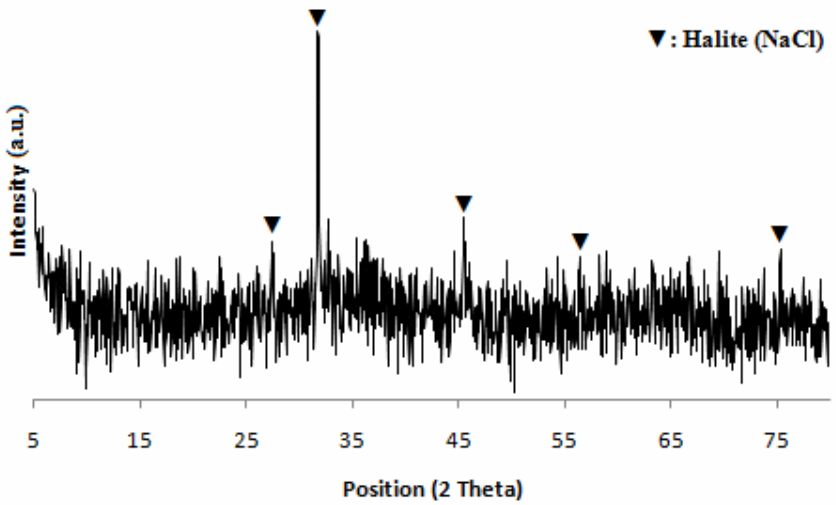
به غیر از پیک گرمازایی که در ۸۰۴°C مشاهده می‌شود دو پیک گرمازای دیگر هم در منحنی DTA وجود دارد. نخست پیک

گرمازا در ۹۸۴°C و دیگری پیک گرمازایی که از دمای ۱۲۲۴°C آغاز شده و تا پایان آنالیز STA یعنی ۱۴۰۰°C امتداد یافته است که به ترتیب مربوط به انتقال اکسید آهن به شکل پایدار بلوری آن و ورود کاتیون‌های آهن به ساختار اسپینل و دگرگونی آن به محلول جامدی بر پایه ساختار هرسینیت است.

۳-۳- بررسی نتایج آنالیز فازی

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف برای تعیین سازوکار تشکیل فاز $Fe(Mg)\ O.Al_2O_3$ در این پژوهش الگوهای XRD نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۳۵۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تهیه شد.

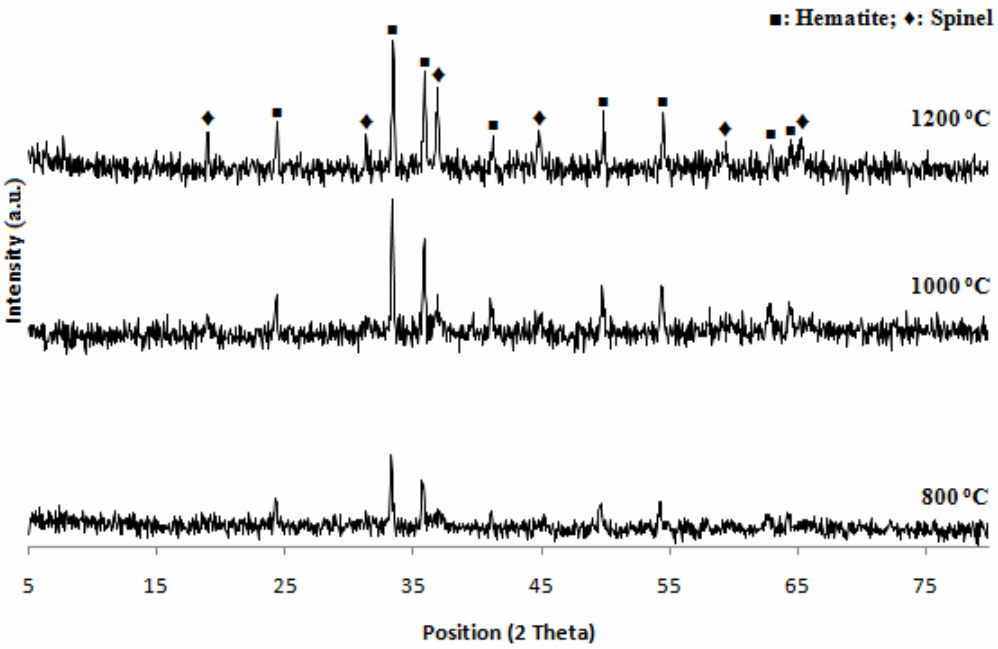
شکل ۳ الگوی XRD نمونه کلسینه شده را در دمای ۳۵۰°C نشان می‌دهد. این شکل نشان دهنده ساختاری آمورف به همراه وجود ناخالصی NaCl است. در حقیقت این آنالیز فازی حضور ناخالصی NaCl ناشی از فرآیند هم‌رسوبی را در محصول این فرآیند ثابت می‌کند. اما، اطلاعات بیش‌تری راجع به فازهای موجود در ترکیب پس از کلسیناسیون در این دما ارائه نمی‌دهد.



شکل ۳- نتیجه XRD نمونه‌ی کلسینه شده در ۳۵۰°C.

شکل ۴ الگوهای XRD نمونه‌های کلسینه شده را در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. نتایج حاکی از حضور فازهای هماتیت (Fe_2O_3) و اسپینل ($MgAl_2O_4$) است. در حقیقت با توجه به بی‌نظمی، پهنای زیاد و ارتفاع کم پیک‌های فاز اسپینل در دمای ۸۰۰°C بلورینگی این فاز در این دما بسیار کم است و با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از آنالیز STA، این دما را می‌توان به عنوان دمای آغاز تشکیل اسپینل در نظر گرفت. اسپینل ایجاد شده در این دما با توجه به مطالعات واجلر[1] [۲۳]، لی[2] [۲۴]، ژنگ[3] [۱۱] و همکارانشان ناشی از واکنش فازهای MgO و γ-Al_2O_3 (واکنش ۱۱) است.

[1] Wajler
[2] Li
[3] Zhang



شکل ۴- نتایج XRD نمونه‌ی کلسینه شده در ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C و ۱۲۰۰°C.

با افزایش دما تا ۱۰۰۰°C شدت پیک‌های هر دو فاز اسپینل و هماتیت افزایش می‌یابد که این امر حاکی از افزایش بلورینگی و نظم بلورهای این دو فاز است. این در حالی است که با افزایش دما تا ۱۲۰۰°C فقط شدت پیک‌های فاز اسپینل افزایش پیدا می‌کند و شدت پیک‌های فاز هماتیت ثابت است. افزایش شدت پیک‌های فاز اسپینل را می‌توان به افزایش نظم بلوری و رشد بلورک‌های این فاز مربوط دانست. در حقیقت به این علت که در الگوهای پراش پرتو ایکس نشانه‌ای از وجود مواد اولیه واکنش نکرده و هم‌چنین وجود چند ریخت‌های دیگر آلومینا و به طور خاص فاز کوراندوم α-Al_2O_3 نیست؛ اسپینل ایجاد شده از واکنش میان MgO و α-Al_2O_3 در دمای بالاتر از ۱۱۰۰°C [۲۳] تشکیل نشده است.

برای درک واکنش گرمازایی که آنالیز STA آغاز آن را در دمایی در حدود ۱۲۲۴°C نشان می‌دهد الگوهای XRD در سه دمای ۱۳۰۰°C، ۱۴۰۰°C و ۱۵۰۰°C بررسی شد. شکل ۵ الگوهای XRD را از دمای ۱۳۰۰°C تا ۱۵۰۰°C نشان می‌دهد. فازهای تشکیل دهنده نمونه در دمای ۱۳۰۰°C به صورت کلی با الگوهای قبلی (۸۰۰–۱۲۰۰°C) متفاوت است. در حقیقت این الگو نشاندهنده‌ی به‌وجود آمدن دو فاز جدید $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ و کوراندوم α-Al_2O_3 و محو شدن الگوی فاز اسپینل است. در حقیقت می‌توان پیک گرمازای موجود در آنالیز STA را به تشکیل محلول جامد $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ نسبت داد. اما، نکته ویژه در این الگو کاهش معنی دار شدت پیک فاز هماتیت Fe_2O_3 است. با ورود کاتیون‌های آهن به ساختار اسپینل ابتدا این کاتیون‌ها جایگزین کاتیون‌های آلومینیم شده و با خارج کردن آن‌ها از شبکه فاز کوراندوم شکل گرفته است چرا که در این شرایط دمایی تنها فاز پایدار اکسید آلومینیم فاز کوراندوم است. تشکیل فاز کوراندوم را می‌توان با توجه به آنتالپی آن توجیه کرد.

در صورت محاسبه مقدار آنتالپی دو فاز اسپینل و کوراندوم از دمای تشکیل فاز اسپینل (۸۰۴°C) تا دمای کلسیناسیون (۱۳۰۰°C) این نتیجه به‌دست می‌آید که مقدار آنتالپی فاز کوراندوم کمتر از فاز اسپینل است و بنابراین با توجه به این اصل که اکسید با

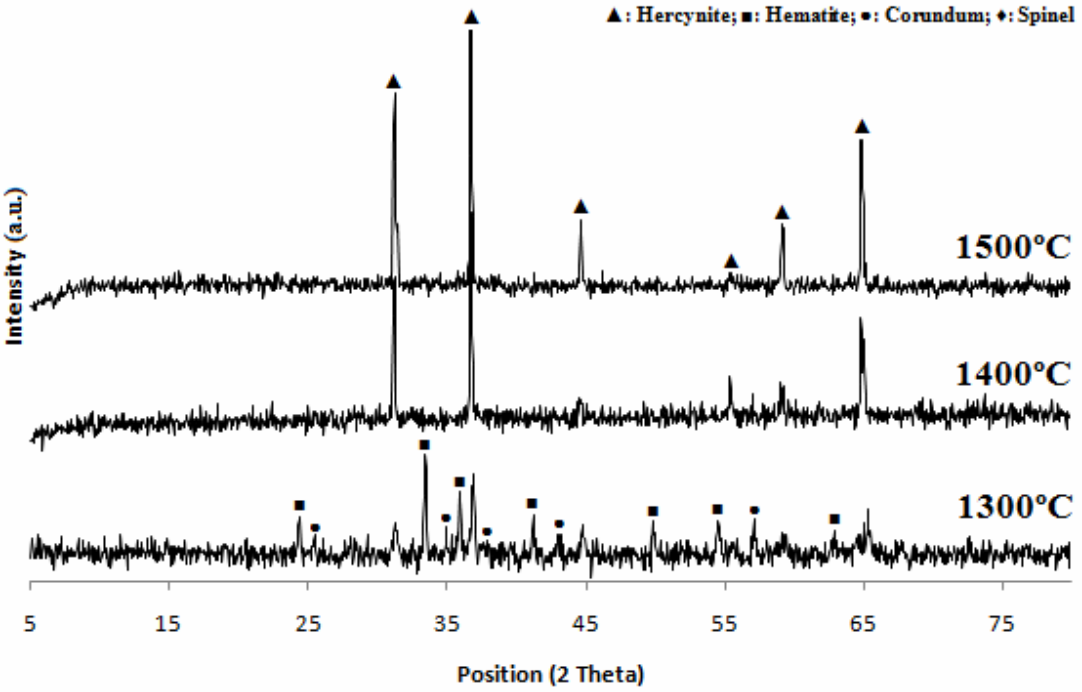
آنتالپی کمتر در شرایط برابر پایدارتر است، تشکیل فاز کوراندوم در اثر انحلال هماتیت در ساختار اسپینل توجیه می‌شود و این امر کاهش شدت پیک‌های فاز هماتیت را نیز توجیه می‌کند [۲۵]. به این ترتیب مطابق با واکنش پیشنهادی ۱۲ روند تدریجی تحول فاز اسپینل به محلول جامد بر پایه هرسینیت آغاز شده است. در این شرایط به هنگام افزایش دما تا ۱۴۰۰°C این تحول مطابق با واکنش‌های پیشنهادی ۱۳ و ۱۴ تکمیل شده است. با افزایش دما انرژی کافی برای ورود کاتیون‌های آهن (III) به مواضع هشت وجهی ساختار شبکه اسپینل تأمین می‌شود و با رسیدن به دمای ۱۴۰۰°C تغییر ظرفیت کاتیون‌های آهن و تبدیل آن‌ها از کاتیون‌های آهن (III) به آهن (II) [۲۰] و بنابراین ورود آن‌ها به مواضع چهار وجهی و قرار گرفتن در مواضع Mg^{2+} رخ می‌دهد. در این هنگام کاتیون‌های آلومینیم هم با خروج کاتیون‌های آهن (III) از مواضع هشت وجهی به جاهای خالی هشت وجهی ایجاد شده در ساختار باز می‌گردند و بنابراین محلول جامدی بر پایه هرسینیت ($(Fe,Mg)O.Al_2O_3$) از اسپینل به‌وجود می‌آید.

$$2Mg(Al_{1-x},Fe_x)_2O_4 + (1-2X)Fe_2O_3 + 2X\ \alpha\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow 2MgAl_2O_4 + Fe_2O_3 \qquad (۱۲$$

$$2(Fe_x,Mg)(AL,Fe_{(1-x)/2})_2O_4 \longrightarrow 2Mg(Al_{1-x},Fe_x)_2O_4 + (1-2X)Fe_2O_3 + 2X\ \alpha\text{-}Al_2O_3 \qquad (۱۳$$

$$(Fe,Mg)Al_2O_4 \longrightarrow (Fe_x,Mg)(AL,Fe_{(1-x)/2})_2O_4 \qquad (۱۴$$

با افزایش بیشتر دما تا ۱۵۰۰°C شدت پیک‌های پراش فاز $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ افزایش می‌یابد که حاکی از افزایش بلورینگی و رشد بلورک‌های این فاز است.

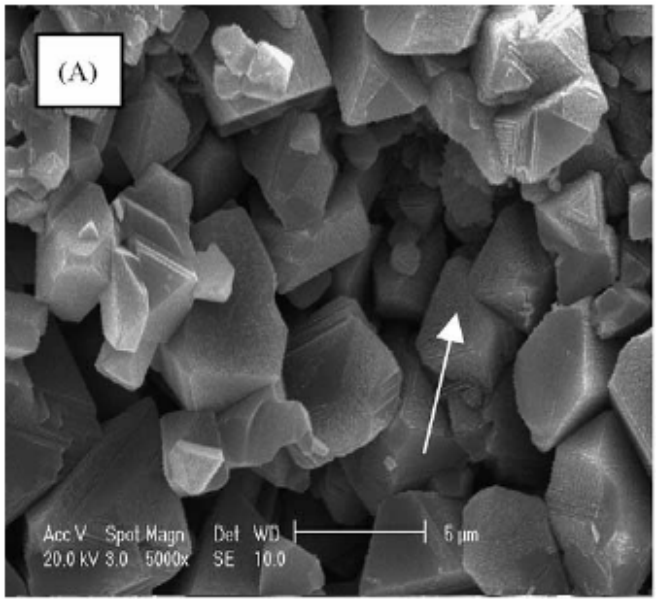


شکل ۵- نتایج XRD نمونه‌ی کلسینه شده در ۱۳۰۰°C، ۱۴۰۰°C و ۱۵۰۰°C.

۳-۴- بررسی ریز ساختاری

اکسید آلومینیم (Al_2O_3) تعداد متعددی حالت‌های چند ریخت دارد، به عنوان مثال α-Al_2O_3، γ-Al_2O_3، κ-Al_2O_3 و ρ-Al_2O_3 از جمله این چند ریخت‌ها هستند. ساختار بلوری γ-Al_2O_3 با ساختار بلوری اسپینل آلومینات منیزیم یکسان است. به همین دلیل تشکیل اسپینل از واکنش MgO با γ-Al_2O_3 با توجه به سازوکار تشکیل فاز اسپینل که در مقدمه شرح داده شد آسان‌تر از تشکیل آن از دیگر چند ریخت‌های Al_2O_3 است و می‌تواند در دمای پایین‌تری ایجاد شود.

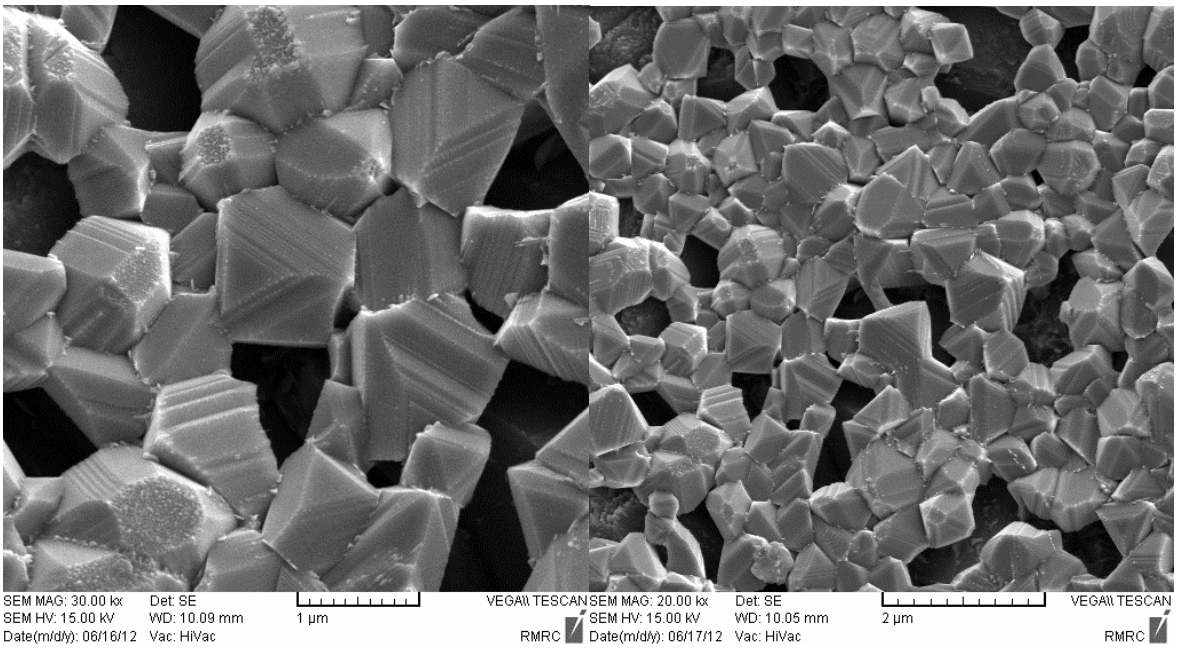
در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات اسپینل ایجاد شده از MgO و γ-Al_2O_3 نشان داده شده است. با توجه به این شکل ذرات اسپینل تشکیل شده از واکنش MgO و γ-Al_2O_3 ساختاری ستونی شبیه به بلورهای بوهمایت دارند که سطوح (۱۱۱) آن‌ها کاملاً توانسته‌اند رشد کنند. ژنگ [۱۱] و همکارانش با مشاهده این رفتار دریافتند که آلومینای ایجاد شده از تجزیه هیدروکسید شکل ذراتشان (شبه ریخت[1]) را تا زمانی که اسپینل آلومینات منیزیم ایجاد شود حفظ می‌کنند. بنابراین با توجه به نوع چند ریخت آلومینای شرکت کننده در تشکیل اسپینل مورفولوژی محصول نهایی متفاوت خواهد بود و این مهم امکان نفوذ Mg^{2+} به ساختار آلومینا را به عنوان سازوکار شکل‌گیری اسپینل نشان می‌دهد.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات اسپینل ایجاد شده از MgO و γ-Al_2O_3 [۱۱].

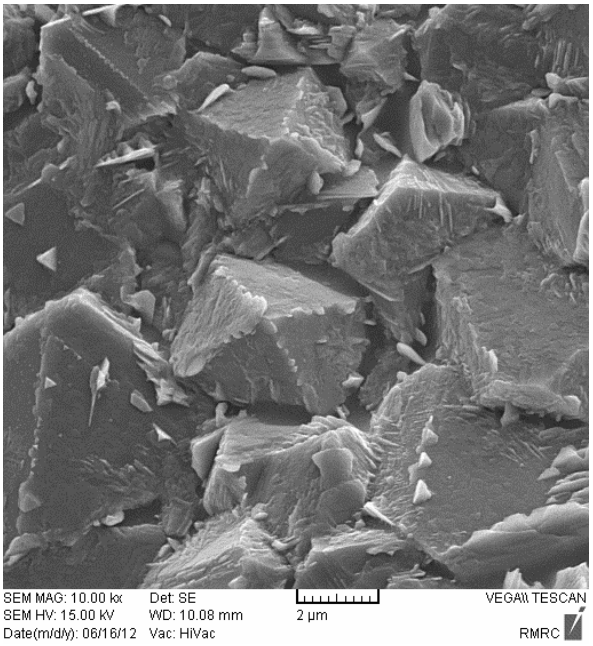
در شکل ۷ ریزنگار SEM نمونه‌ی کلسینه شده در دمای ۱۴۰۰°C نشان داده شده است. با مقایسه شکل‌های ۶ و ۷ (الف و ب) و با در نظر گرفتن آنچه گفته شد نشانه‌ی دیگری برای اثبات تشکیل اسپینل از واکنش ۱۱ مطرح می‌شود. در شکل ۷ به صورت واضحی مشاهده می‌شود که فاز تشکیل شده ساختاری ستونی شبیه به آنچه در مطالعات ژنگ و همکارانش بررسی شده بود، دارد و با مراجعه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (شکل‌های ۴ و ۵) مشخص می‌شود که در حقیقت اسپینل ایجاد شده پس از تبدیل به $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ نیز مورفولوژی اشاره شده را حفظ می‌کند.

[1] Pseudomorph



شکل ۷- ریزنگار SEM نمونه‌ی کلسینه شده در دمای $1400^{\circ}C$.

شکل ۸ ریزنگار SEM دیگری را از نمونه‌ی کلسینه شده در دمای $1400^{\circ}C$ نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن این شکل و شکل‌های ۴ و ۵ متوجه می‌شویم که محلول‌های جامد با اشکال تخته‌ای[1] و هشت وجهی در اثر واکنش با فاز کوراندوم α-Al_2O_3 ایجاد شده‌اند [۱۱] که در نتیجه واکنش‌های ۱۲ و ۱۳ است.



شکل ۸- ریزنگار SEM نمونه‌ی کلسینه شده در دمای $1400^{\circ}C$.

[1] Tabular

۴- نتیجه‌گیری

هرسینیت در اتمسفر هوا با استفاده از فرآیند هم‌رسوبی کلریدهای منیزیم، آهن (II) و آلومینیم تشکیل شد. مطالعه سازوکار تشکیل $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ توسط این روش نشان داد، در دمایی در حدود $۸۰۰^{\circ}C$ اسپینل از واکنش فازهای MgO و γ-Al_2O_3 به صورت درجا تشکیل شد و پس از آن اسپینل ایجاد شده بستری مناسب برای به وجود آمدن محلول جامدی بر پایه‌ی هرسینیت فراهم کرد.

با توجه به نوع چند ریخت آلومینای شرکت کننده در تشکیل اسپینل مورفولوژی محصول نهایی متفاوت شدکه علت آن سازوکار شکل‌گیری اسپینل بر پایه اثر کرکندال و با نفوذ Mg^{2+} به ساختار آلومینا و تشکیل اسپینل است. اسپینل ایجاد شده پس از تبدیل به $Fe(Mg)O.Al_2O_3$ مورفولوژی اولیه را حفظ کرد و بنابراین محلول‌های جامد با ساختار ستونی از تبدیل ذرات اسپینل شکل گرفته از واکنش MgO و γ-Al_2O_3 و محلول‌های جامد با اشکال تخته‌ای و هشت وجهی در اثر واکنش MgO با فاز کوراندوم α-Al_2O_3 ایجاد شدند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) با شماره ۷۵۱۳۹۴/۱۳۹۰ تشکر می‌نمایند.

مراجع

[1] J. Chen, L. Yu, J. Sun, Y. Li, W. Xue, “Synthesis of hercynite by reaction sintering” J. Eur. Ceram. Soc. 31: 259-263 (2011).

[2] D. P. Dutta, G. Sharma, “Synthesis and magnetic behavior of spinel $FeAl_2O_4$ nanoparticles” Mater. Sci. Eng. B 176: 177-180 (2011).

[3] G. Buchebner, H. Harmuth, “Magnesia–hercynite bricks: an innovative burnt basic refractory” In: Uni. Int. Tech. Conf. Ref.(UNITECR’99): 201-203 (1999).

[4] J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez, T. K. Das, A. M. Guzmán, “Microstructure and properties of hercynite–magnesia–calcium zirconate refractory mixtures” Mater. Charac. 54: 354-359 (2005).

[5] G. B. Andreozzi, G. Baldi, G. P. Bernardini, F. Di Benedetto, M. Romanelli, “57Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment” J. Eur. Ceram. Soc. 24: 821-824 (2004).

[6] A. H. de Morais Batista, F. S.O. Ramos, T. P. Braga, C. L. Lima, F. F. de Sousa, E. B.D. Barros,

J. M. Filho, A. S. de Oliveira, J. R. de Sousa, A. Valentini, A. C. Oliveira, "Mesoporous MAl_2O_4 (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2" Appl. Catal. A General 382: 148-157 (2010).

[7] A. Mukhopadhyay, R. I. Todd, "Relationship between microstructure and abrasive wear resistance of Al_2O_3–$FeAl_2O_4$ nanocomposites produced via solid-state precipitation" J. Eur. Ceram. Soc. 31: 339-350 (2011).

[8] D. Yan, Y. Dong, Y. Yang, L. Wang, X. Chen, J. He, J. Zhang, "Microstructure Characterization of the $FeAl_2O_4$-Based Nanostructured Composite Coating Synthesized by Plasma Spraying Fe_2O_3/Al Powders" J. Therm. Spr. Tech. 20: 1269-1277 (2011).

[9] P. M. Botta, E. F. Aglietti, J. M. Porto López, "Mechanochemical synthesis of hercynite" Mater. Chem. Phys.: 76 104-109 (2002).

[۱۰] محمد ولاشجردی، حسن اسلامی داشبلاغ، حسین سرپولکی، حسین قصاعی، حسن لائح، "تأثیر دما و نوع مادهٔ اولیه در سنتز هرسینیت ($FeAl_2O_4$)" مجموعه مقالات ششمین کنگره سرامیک ایران، کرج (۱۳۸۶).

[11] Z. Zhang, N. Li, "Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the synthesis of magnesium aluminate spinel" Ceram. Int. 31: 583-589 (2005).

[12] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, E. Zinngrebe, S. R. van der Laan, V. C. Pandolfelli, "Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al_2O_3-MgO refractory castables" Ceram. Int. 38: 2243-2251 (2012).

[13] H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. G. Sele, "Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect" Nature. Mater. 5: 627-631 (2006).

[14] J. E. Amonette, D. Rai, "Identification of noncrystalline $(Fe,Cr)(OH)_3$ by infrered spectroscopy" Clay. Clay. Miner. 38: 129-136 (1990).

[15] Kloprogge, J. Theo and Frost, R. L. and Hickey, Leisel, "FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites" J. Raman. Spectrosc. 35: 967-974 (2004).

[16] P. A. Schroeder, Infrared spectroscopy in clay science: In CMS workshop lectures, Vol. 11, "Teaching clay science", A. Rule and S. Guggenheim, eds., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 181-206, (2002).

[17] M. Gotic, S. Music, "Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from $FeSO_4$ solutions" J. Mol. Struct. 834-836: 445–453 (2007).

[18] V. K. Singh, R. K. Sinha, "Low temperature synthesis of spinel ($MgAl_2O_4$)" Mater. Lett. 31: 28l-285 (1997).

[19] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant" J. Eur. Ceram. Soc. 21: 139-148 (2001).

[20] W. S. Treffner, "Behavior of chromite spinel as related to microstructure" J. Am. Ceram. Soc. 44: 583-591 (1961).

[21] F. S. Yen, W. C. Chen, J. M. Yang, C.T. Hong, "Crystallite Size Variations of Nanosized Fe2O3 Powders during γ- to α-Phase Transformation" Nano Lett. 3: 245-252 (2002).

[22] L. Kumari, W.Z. Li, C. H. Vannoy, R. M. Leblanc, D. Z. Wang, "Synthesis, characterization and optical properties of $Mg(OH)_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO" Ceram. Int. 35: 3355-3364 (2009).

[23] A. Wajler, H. Tomaszewski, E. Drożdż-Ciésla, H. Węglarz, Z. Kaszkur, "Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors" J. Eur. Ceram. Soc 28: 2495-2500 (2008).

[24] J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori, Y. Yajima, "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant" J. Eur. Ceram. Soc. 21: 139-148 (2001).

[25] M. Binnewies, E. Mike, "Thermochemical data of elementsand compounds" 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2002).