

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

سمیرا پورحسن<sup>۱</sup>، رحیم نقی‌زاده<sup>۱\*</sup>، جعفر جوادپور<sup>۲</sup>، علی الهوردی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* rnaghizadeh@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  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت انجام گرفت تبدیل کائولن به متاکائولن با استفاده از آنالیزهای حرارتی افتراقی و وزن‌سنجدی (DTA/TG)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجدی مادون قرمز فوریه (FTIR) بررسی شد، همچنین درجه هیدروکسیل زدایی کائولینیت موجود در کائولن‌ها و بال کلی‌های مورد مطالعه با استفاده از منحنی TG محاسبه شد. بیشترین درجه هیدروکسیل زدایی پس از کلسینه کردن در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت ۹۰٪ و کمترین آن در همان شرایط حدود ۶۲٪ بود. در این پژوهش نظم ساختاری کائولینیت با استفاده از XRD، FTIR و DTA براساس 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

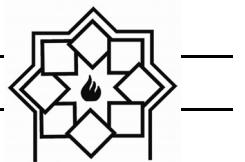
### کلید واژه:

متاکائولن، کلسینه کردن، درجه هیدروکسیل زدایی، کائولن، بال کلی، نظم ساختاری کائولینیت

بلوری مختلف داشته باشد [۱]. مینرال کائولینیت به وفور در پوسته زمین موجود می‌باشد و عملیات حرارتی آن در  $600^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  درجه‌سانتی گراد منجر به هیدروکسیل زدایی و تبدیل آن به متاکائولینیت یا متاکائولن می‌شود. در متاکائولن شبکه Al-Si-O تا حد زیادی بدون تغییر باقی می‌ماند ولی شبکه O-Na 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

### ۱- مقدمه

کائولینیت؛ الومینیوسیلیکات آبدار با ترکیب  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  است. از نظر ساختاری، کائولن از ورقه‌های هشت‌وجهی آلومینا و ورقه‌های چهار‌وجهی سیلیس تشکیل شده است. ترکیب تئوری آن  $\text{Al}_2\text{O}_3 \% ۳۹/۵$ ،  $\text{SiO}_2 \% ۴۶/۵$ ،  $\text{H}_2\text{O} \% ۱۳/۹۶$  است. ساختمان بلوری کائولینیت تری‌کلینیک با  $a = ۵/۱۵\text{\AA}$ ،  $b = ۸/۹۴\text{\AA}$  و  $c = ۷/۳۹\text{\AA}$  می‌باشد که می‌تواند نظم‌های



است.  $P_0$  نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح داخلی یعنی  $3620\text{ cm}^{-1}$  و  $P_2$  نسبت بین شدت پیوندهای مشاهده شده در دو گروه هیدروکسیل سطح بیرونی یعنی  $3670\text{ cm}^{-1}$  و  $3650\text{ cm}^{-1}$  است. هنگامی که  $P_0 > P_2$  باشد کائولینیت کاملاً منظم است[۷]. از آنجایی که امروزه کاربرد متابکر کائولن 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 هیدراسیون‌زادایی کائولینیت به متابکر کائولن 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 A<sub>30</sub>I<sub>15</sub> 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 میترالی آن‌ها به ترتیب در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است آنالیز میترالی مواد اولیه از روش محاسباتی با استفاده از آنالیز شیمیایی تهیه شده است.

استفاده می‌شود[۳ و ۴]. 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 ۲۰° تا ۲۴° تعیین می‌شود. زیرا این پیک‌ها حساسیت بیشتری به جابجایی صفحات اتمی دارند. عیوب ساختاری، شدت پیک را تضعیف کرده و پیک‌های (111) و (110) را غیرقابل تشخیص می‌کند[۵]. شاخص هینکلی (HI<sup>1</sup>) یکی از غالب‌ترین روش‌های استفاده شده برای تعیین حالت نظم‌بی‌نظمی در کائولینیت است که برابر با نسبت شدت پیک (110) (20/40) و (111) (20) برابر (21/30) به ارتفاع کل (10) است. پیک‌های کائولینیت و پیک‌های کوارتز در زوایای ۲۰° تا ۲۳° همپوشانی دارند[۶]. مزیت عدمه 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<sup>2</sup> و FWHM<sup>4</sup> و WIRI<sup>3</sup> است. برای تعیین نظم کائولینیت با استفاده از روش FTIR: دو شاخص  $P_0$  و  $P_2$  تعریف شده

<sup>1</sup> Index Hinckley

<sup>2</sup> Aparicio- Galan- Ferrell Index

<sup>3</sup> Weighting Intensity Ratio

<sup>4</sup> Full Width at Half Maximum



جدول ۱- جدول آنالیز شیمیایی کائولن‌ها و بالکلی‌های مورد مطالعه

| مواد اولیه     | کد | L.O.I | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|----------------|----|-------|-------------------|------------------|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| کائولن کاشمر   | Kk | ۵/۴۵  | ۰/۱۵              | ۰/۷۵             | ۰/۱۵ | ۱/۲۵ | ۰/۵              | ۱/۳                            | ۲۷/۲۵                          | ۵۹/۰۵            |
| کائولن S۳۰ ۱A  | Ka | ۱۲/۳  | ۰/۰۴              | ۰/۵              | ۰/۵  | ۰/۷  | ۱/۳              | ۳۶/۶                           | ۴۷/۸                           | ۴۷/۸             |
| بالکلی ۱ Spv   | Bs | ۶/۴۳  | ۳/۳-۴             | ۰/۵              | ۰/۵  | ۰/۵  | ۱/۵              | ۰/۶۱                           | ۲۱-۳۰                          | 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  |

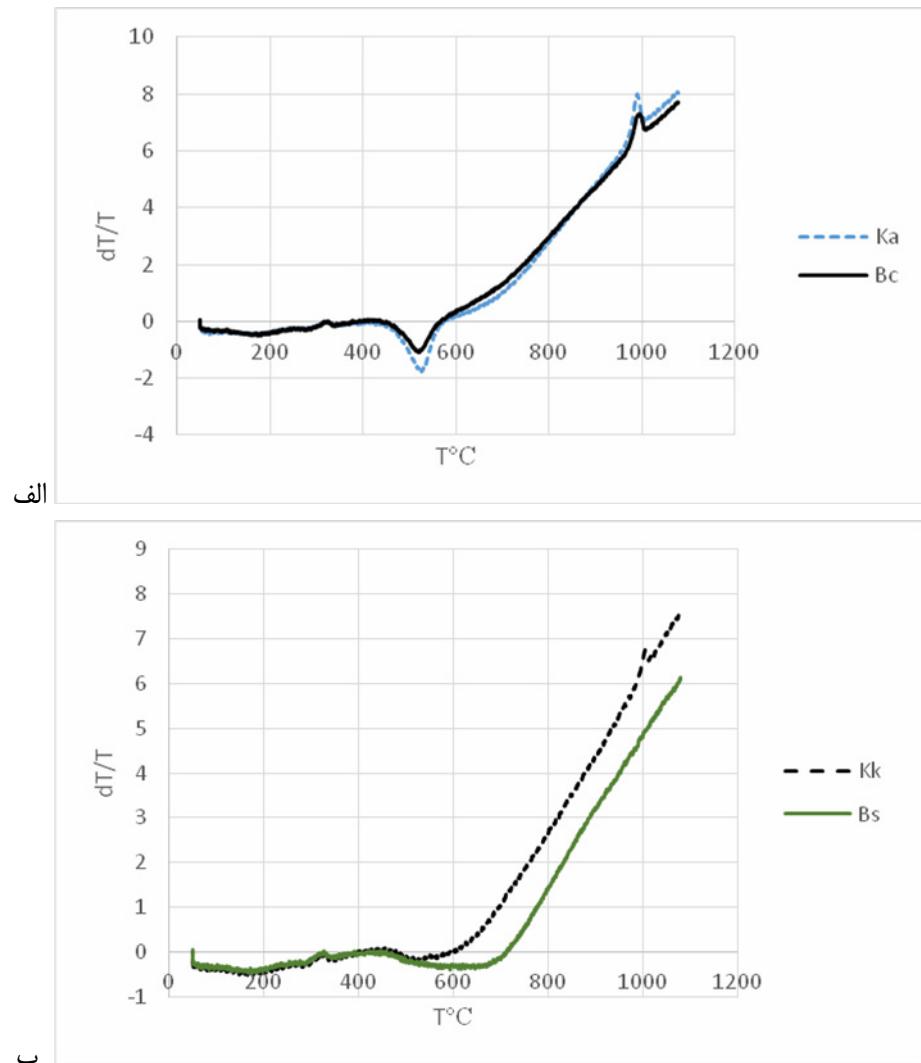
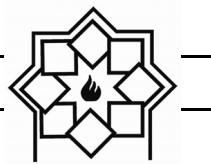
نرم افزار pert High Source Plus X' pert انجام شد. اندازه گیری FTIR نمونه های پودری با استفاده از طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل spectrum one متعلق به شرکت perkin elmer در محدوده عدد موج  $400 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. رفتار حرارتی نمونه ها نیز با استفاده از دستگاه STA (آنالیز حرارتی هم زمان DTA و TG) ساخت کارخانه بهار مدل ۵۰۴ STA در اتمسفر هوا و با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از دمای اتاق تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- 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 می دهد.

برای کلسینه کردن کائولن های Kk و Ka و بالکلی های Bs در بوته های آلومینایی ریخته شدند سپس در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی قابل برنامه ریزی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و زمان نگهداری ۳ ساعت در دمای ماکریزم حرارت داده شدند. سپس نمونه ها 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 MK (MKa) علامت اختصاری برای متاکائولن و a نشان دهنده نوع کائولن اولیه A301S، (MKc) نشان دهنده بالکلی claymot، (MKk) نشان دهنده کائولن اولیه کاشمر) و (MKs نشانگر بالکلی ایرانی spV1 است. آنالیز فازی بوسیله دستگاه XRD: JEOL GDX ۸۰۳۰ (با تشعشع Cu-Kα) (پالایه شده با نیکل) در محدوده  $2\theta = 5^{\circ}$  تا  $80^{\circ}$  (اندازه گام  $0.1^{\circ}$ ) درجه) انجام گرفت. و تحلیل داده های XRD با استفاده از



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

$400\text{--}150^{\circ}\text{C}$  ناشی از فرآیند پیش‌هیدروکسیل‌زدایی است که در مربوط به خروج OH های سطح ذرات کائولینیت می‌باشد. مرحله اصلی؛ هیدروکسیل‌زدایی در محدوده دمایی  $400\text{--}650^{\circ}\text{C}$  و در نتیجه تشکیل متاکائولن از کائولینیت می‌باشد. بین  $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  تا  $150^{\circ}\text{C}$  متابکولن متبلور می‌شود و فازهای بلوری گرماده از قبیل اسپینل و مولایت ایجاد می‌شوند که بدون افت وزن می‌باشد[۱۰]. دمای کلسینه کردن انتخاب شده ( $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ) بالاتر از محدوده دمایی

هیدروکسیل‌زدایی مینرال کائولینیت در شرایط محیطی منجر به کاهش  $13/8$  درصدی وزن به صورت تئوری می‌شود 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 گرمایکر 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  $80\text{--}150^{\circ}\text{C}$  ناشی از خروج آب جذب شده در منافذ و روی سطح می‌باشد. 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  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت سه ساعت را نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه کائولینیت در زوایای  $2\theta = 20/41, 25/49$  و  $20/21$  درجه یا ناپدید شده‌اند یا شدت کمتری پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده هیدروکسیلیزدایی 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 هیدروکسیلیزدایی نظم لایه‌های ساختاری‌شان را حفظ می‌کند همچنین گروههای Al بین چهاروجهی‌های سیلیکات به دام می‌افتد و توانایی واکنش کمتری دارند و در نتیجه بدون تغییر زیاد، باقی می‌مانند<sup>[۱۳]</sup>. مقدار هیدروکسیلیزدایی از فرمول زیر بدست می‌آید<sup>[۹]</sup>:

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

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 هیدروکسیلیزدایی 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 هیدروکسیلیزدایی آنها محاسبه شده است و درصد  $M$  از منحنی TG متاکائولن‌ها در محدوده دمایی هیدروکسیلیزدایی بدست آمده است. این

هیدروکسیلیزدایی کامل کائولینیت و کمتر از دمای مربوط به تشکیل مولایت است. برای نشان دادن عیوب سطحی با استفاده از منحنی DTA از نسبت شیب<sup>۵</sup> (نسبت شیب شاخه نزولی به شیب شاخه صعودی در منحنی) استفاده می‌شود در صورتی که این نسبت برابر  $1$  باشد کائولن عیوب زیادی ندارد ولی در صورتی که  $2$  باشد عیوب سطحی زیادی وجود دارد. نسبت شیب بالاتر باشد باعث درجه هیدروکسیلیزدایی شروع می‌شود<sup>[۱۱]</sup>. افت وزنی مربوط به دمای شروع هیدراسیون‌زدایی هر چه کمتر باشد نظم نمونه‌ها بیشتر است. در صورتی که دمای شروع هیدروکسیلیزدایی در دماهای بالاتری رخ دهد نظم ساختار کائولینیت بالاتر خواهد بود. در محدوده دمایی  $900$  تا  $1000^{\circ}\text{C}$  با افزایش اندازه پیک گرمaza 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<sup>[۱۲]</sup>. برای نمونه‌هایی با بلورینگی کمتر مقدار خروج آب جذبی؛ زیاد و در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد<sup>[۱۰]</sup>. با توجه به منحنی DTA شکل ۱، بیشترین نظم ساختاری به ترتیب  $\text{Ka} > \text{Bc} > \text{Kk} > \text{Bs}$  است  $\text{Ka}$  بیشترین شیب و بالاترین مقدار هیدروکسیلیزدایی کائولینیت و نیز بیشترین مقدار پیک گرماده مربوط به تشکیل مولایت و اسپینل را دارد.

### ۲-۳- آنالیز فازی

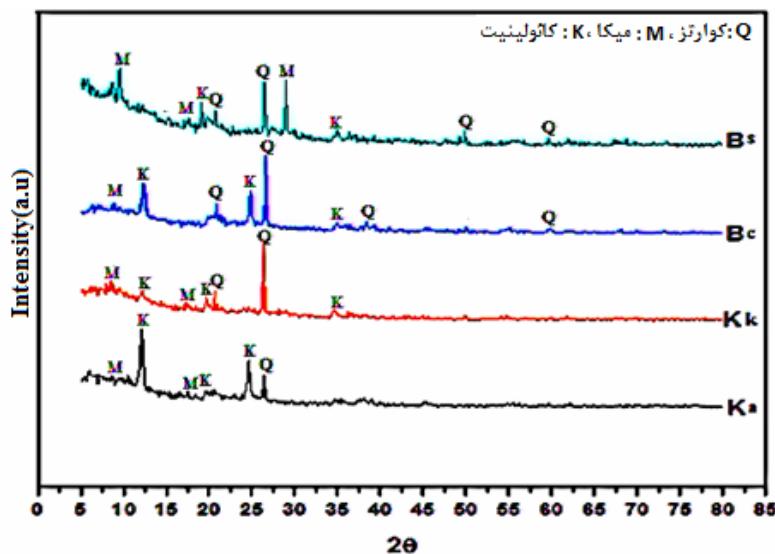
مقایسه الگوهای XRD کائولن‌ها و بال‌کلی‌های اولیه و کلسینه شده جهت تایید حذف پیک‌های کائولینیت پس از عملیات حرارتی انجام گرفت. شکل ۲ نوع فازهای مربوط به

<sup>۵</sup> slope ratio

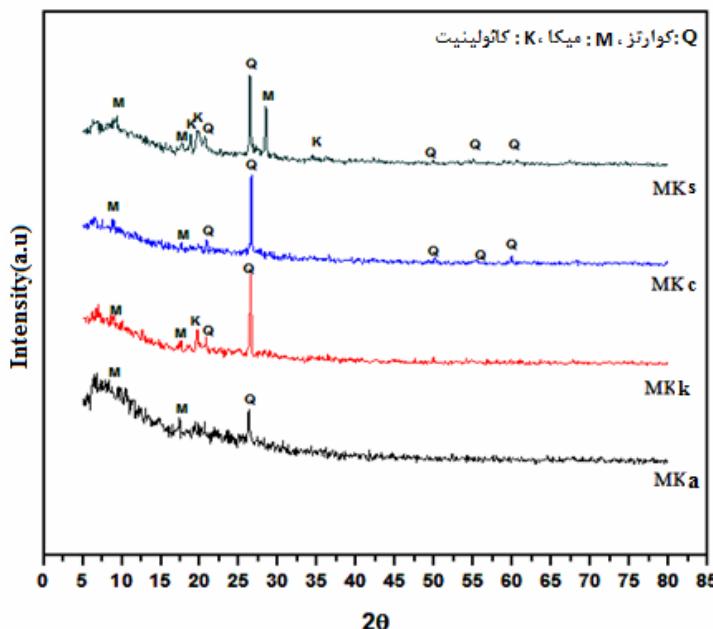


می باشد. شکل XRD نمونه های کلسینه شده و درصد هیدروکسیل زدایی نمونه ها نشان می دهد که عملیات حرارتی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  مطابق با تبدیل کامل کائولن به متا کائولن نیست و این دما برای تبدیل کامل کائولن به ماده آمورف کافی نمی باشد.

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 [۹]. ضمناً درصد هیدروکسیل زدایی بال کلی ایرانی (Bs) کمی بیشتر از کائولن ایرانی (Kk)



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



شکل ۳- مقایسه الگوهای XRD کائولن ها و بالکی های کلسینه شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.



جدول ۳- درصد هیدروکسیل زدایی نمونه های خام کائولن و بال کلی

| %DH  | %M   | %M <sub>Max</sub> | نوع ماده |
|------|------|-------------------|----------|
| ۶۲/۵ | ۲/۵۳ | ۶/۷۴              | Kk       |
| ۹۰   | ۱/۳۶ | ۱۳/۶۹             | Ka       |
| ۸۲/۲ | ۱/۷  | ۹/۵۴              | Bc       |
| ۶۴/۵ | ۲/۳۶ | ۶/۶۵              | Bs       |

شاخص HI که A ارتفاع پیک (0 $\bar{1}\bar{0}$ ) و B ارتفاع پیک (11 $\bar{1}$ ) و At ارتفاع کل پیک (1 $\bar{1}\bar{0}$ ) در پس زمینه است را نشان می دهد. در صورتی که  $WIRI < 1/7$  باشد کائولینیت درجه بالایی از بلورینگی را دارد در حالی که  $WIRI \leq 1/4$  باشد کائولینیت درجه متوسطی از نظم ساختاری را دارد و در صورتی که  $WIRI \leq 1/4$  باشد ساختار نظم کمی دارد [۵]. (001) و FWHM (002) به عنوان پهنا در نصف ارتفاع پیک های اصلی کائولینیت (۰۰۱) در  $2\theta = 20^{\circ}$  و (۰۰۲) در  $2\theta = 24/9^{\circ}$  تعریف می شود. هیچ یک از دو شاخص FWHM تحت تاثیر ناخالصی کوارتز نیستند اما (001) FWHM تحت تاثیر فلدسپار است. در صورتی که  $WIRI > 1/4$  ساختار نامنظم و در صورتی که  $WIRI < 1/3$  FWHM ساختار منظم است [۶]. مقادیر  $1/6 < AGFI < 1/25$  کائولینیتی با نظم ساختاری بالا ارائه می دهد  $1/25 < AGFI < 1/9$  عیوب متوسط را نشان می دهد و مقادیر کمتر از  $1/9$  کائولینیت عیوب بالا را مشخص می کند [۱۴]. شکل ۴ الگوی XRD نمونه خام Kk و در محدوده  $2\theta = 19^{\circ}$  تا  $22^{\circ}$  و محاسبه شاخص AGFI را نشان می دهد. نتایج بررسی بلورینگی نمونه های خام با شاخص های HI، AGFI، WIRI و FWHM در جدول ۳ آمده است.

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

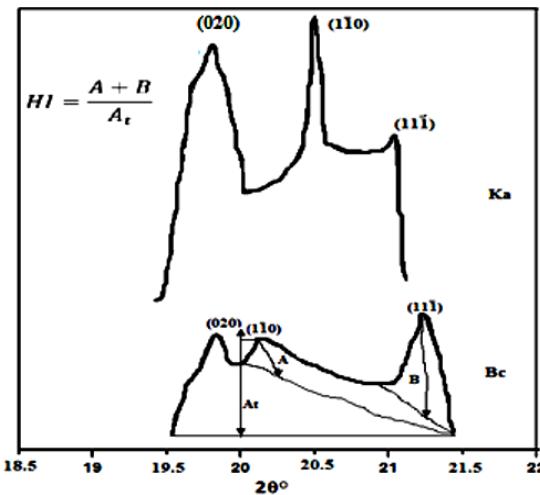
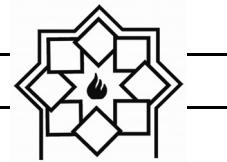
$$HI = \frac{A + B}{A_t} \quad (2)$$

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

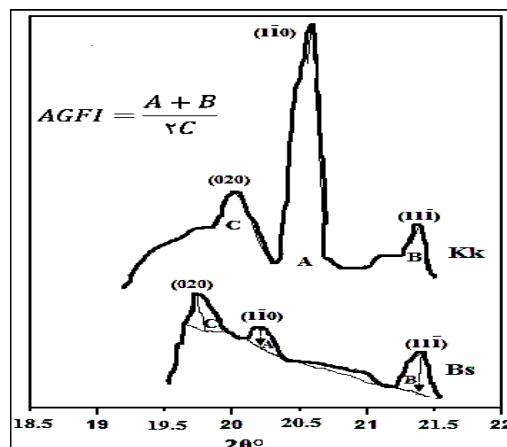
$$WIRI = 1 - \exp \left[ \frac{w_1 I(1\bar{1}0) + w_2 I(11\bar{1}) + w_3 I(1\bar{1}\bar{1})}{w_4 I(020)} \right] \quad (4)$$

که در معادلات فوق A ارتفاع پیک (0 $\bar{1}\bar{0}$ ) و B ارتفاع پیک (11 $\bar{1}$ )، At ارتفاع کل پیک (1 $\bar{1}\bar{0}$ )،  $w_1$ ،  $w_2$ ،  $w_3$  و  $w_4$  مقادیر وزنی معادل پیک های مربوط به خود هستند، I شدت پیک و W مقادیر وزنی برای پیک (0 $\bar{1}\bar{0}$ ) است. تخمین ضرایب وزنی صرفا بر اساس تجربه ۱ و  $w_1 = w_2 = w_3 = 1$  و  $w_4 = 2$  توسط آپاریسو و همکارانش<sup>۶</sup> [۵] در نظر گرفته شد. شاخص HI در  $WIRI < 1/5$  نامنظم و در محدوده  $1/5 < WIRI < 1/2$  منظم می باشد. HI تحت تاثیر حضور کوارتز است. شکل ۴ الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه گیری

<sup>6</sup> Aparicio



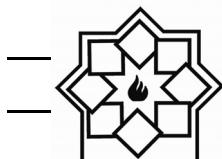
شکل ۴- الگوی XRD برای دو نمونه خام Bc و Ka و اندازه‌گیری شاخص HI که A ارتفاع پیک (1 $\bar{1}$ 0) و B ارتفاع پیک (1 $\bar{1}$ 0) در پس زمینه. At ارتفاع کل پیک (1 $\bar{1}$ 0) و B ارتفاع پیک (1 $\bar{1}$ 0) در پس زمینه.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه خام Kk و Bs در محدوده ۲۰ $^{\circ}$  تا ۲۲ $^{\circ}$  و محاسبه شاخص AGFI که A ارتفاع پیک (1 $\bar{1}$ 0) و B ارتفاع پیک (1 $\bar{1}$ 1) و C ارتفاع پیک (0 $\bar{2}$ 0)

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

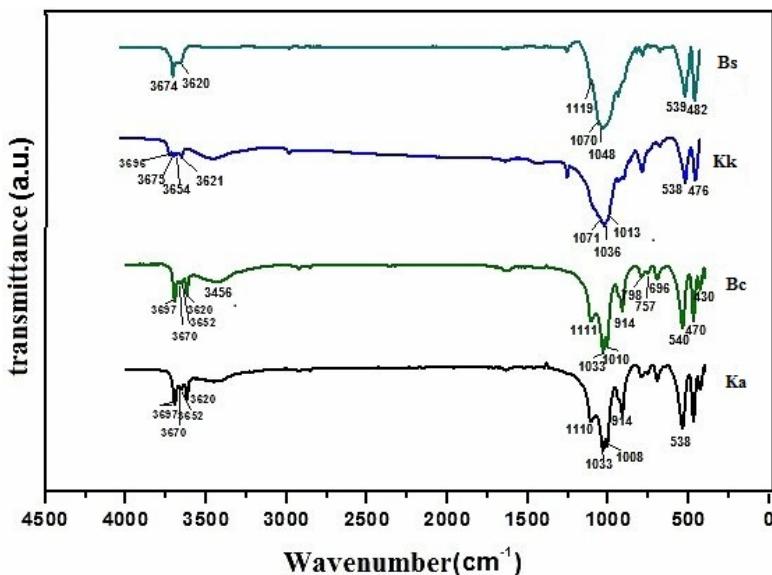
| Bs   | Bc   | Kk   | Ka   | محدوده نظم یا بی‌نظمی شاخص‌ها | XRD نظم   | شاخص نظم |
|------|------|------|------|-------------------------------|-----------|----------|
| •/۵۹ | ۱/۴۵ | •/۹۹ | •/۵  | > ۱/۵ O ; < •/۵ D             | HI        |          |
| •/۸  | ۱/۷۹ | ۲/۴  | •/۴  | < •/۹ D ; ۱/۲۵ 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



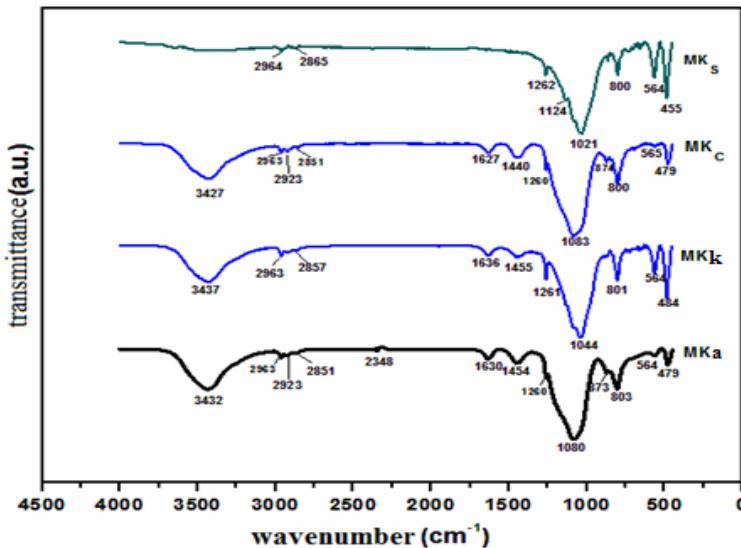
یعنی فرآیند هیدروکسیلزدایی کامل انجام نشده است. طیف FTIR جنبه‌های کمی و کیفی از نظم یا بی‌نظمی ساختار می‌دهد که وابسته به شدت نسبی مشخصه‌های پیوند OH در محدوده  $P_0 > 1$  Kk تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  است. در مورد  $P_0 > 1$  Kk نشانگر ساختار تا حدودی منظم کائولینیت و  $P_2 > 1$  که نشانگر ساختار تا حدودی منظم کائولینیت می‌باشد. طیف FTIR نمونه خام Bs از ۴ مشخصه پیوند گروه OH دو مورد در  $3620 \text{ cm}^{-1}$  و  $3674 \text{ cm}^{-1}$  ارائه می‌دهد و مشخصه پیوند در  $3650 \text{ cm}^{-1}$  و  $3680 \text{ cm}^{-1}$  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  $539 \text{ cm}^{-1}$  در  $914 \text{ cm}^{-1}$  و عدم وجود مشخصه‌های پیوند OH تاییدی بر تبدیل کائولینیت به متاکائولن آمورف به دلیل عملیات حرارتی است.

### 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 Al- $538 \text{ cm}^{-1}$  در OH در  $914 \text{ cm}^{-1}$ ، عدم وجود چهار مشخصه OH در  $3695 \text{ cm}^{-1}$ ،  $3655 \text{ cm}^{-1}$ ،  $3675 \text{ cm}^{-1}$ ،  $3621 \text{ cm}^{-1}$  تبدیل مشخصه پیوند Si-O کائولینیت حاضر در رس خام در  $1013 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1036 \text{ cm}^{-1}$  و  $1048 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند جذب تکی در  $1071 \text{ cm}^{-1}$  به  $1044 \text{ cm}^{-1}$  و  $1074 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه سیلیس آمورف است، تشکیل پیوند جدید در  $800 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به تغییر کوردیناسیون هشتوجهی  $\text{Al}^{3+}$  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- نمونه‌های خام کائولن و بالکی FTIR



شکل ۷- 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 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  $700^{\circ}\text{C}$  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٪ بود. Ka تبدیل نسبتاً کامل کائولینیت به متاکائولن را نشان می‌دهد.

- سنجش نظم ساختاری کائولینیت‌ها در چهار نمونه اولیه با استفاده از DTA، XRD و FTIR انجام گرفت. که از دیدگاه DTA و FTIR ترتیب افزایش نظم Ka>Bc>Kk>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  $914\text{cm}^{-1}$  و عدم وجود Si-O- در  $539\text{cm}^{-1}$  نیز تاییدی بر ساختار متاکائولن می‌باشد. در مورد  $P_0 > 1$  و  $P_2 = 1$  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  $914\text{cm}^{-1}$  نیز تاییدی بر ایجاد ساختار متاکائولن می‌باشد در مورد  $Ka > 1$  و  $P_2 < 1$  و ساختار کائولینیت کاملاً منظم است [۱۵ و ۱۶].

#### ۴- نتیجه‌گیری

- با کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در منحنی

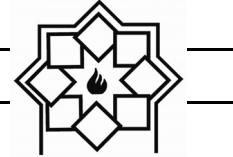


- [8] Clay Science, Vol. 103, pp-34-39, (2015). Li, S. N. Monteiro, Z. Peng, and M. Zhang, "Determination of Temperature and Time Calcination of Clays for Production of Metakaolin Based on Pozzolanic Activity," Characterization of Minerals, Metals, and Materials, pp-25, (2014).
- [9] Shvarzman, K. Kovler, 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).

کائولینیت‌ها با روش XRD با استفاده از شاخص‌های FWHM و WIRI، AGFI و HI 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. 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. Golestan-Fard, R. Naghizadeh, and S. Veiseh, "An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment." *Applied*



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