

اثر افزودن کلرید منیزیم بر سینتیک تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم

ساسان اترج*، فاطمه محمدی، محمد رضا نیلفروشان
گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۷/۲۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۲/۱۴)

چکیده -

°C

°C

واژگان کلیدی :

Effect of MgCl₂ Addition on the Kinetics of MA Spinel Formation

S. Otraj*, F. Mohammadi and M.R. Nilforushan
Faculty of Engineering, Shahrekord University

Abstract: In this paper, the effect of MgCl₂ addition on the kinetics of MA spinel formation was investigated. For this purpose, the stoichiometric mixture of MgCO₃ and calcined aluminum was calcined at 1100 °C for 1 hr. Then, the calcined composition was wet-milled and after addition of 6% MgCl₂ the compositions were pressed and fired at 1300 and 1500 °C for different times. Spinel phase content was determined using semi-quantitative phase analysis. With regard to Jander's equation, the rate constant was calculated, and the activation energy was obtained from Arrhenius equation. The results showed that the addition of MgCl₂ leads to the acceleration of the spinel formation reaction. Besides, 55.71 Kcal/mol as the activation energy was calculated for the composition containing 6 wt.% MgCl₂ compared with 93.06 Kcal/mol for the composition without MgCl₂.

Keywords: Spinel, Magnesium aluminate, Magnesium chloride, Phase composition, Kinetic

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sasan.otroj@gmail.com

۱- مقدمه

می‌تواند علاوه بر تاثیرگذاری بر دمای پخت بر روی متراکم شدن بدنه در دماهای کم‌تر، افزایش مقدار اسپینل و سرعت تشکیل آن تاثیر بسزایی نیز داشته باشند [۲-۸]. برای مثال یون فلورین در AlF_3 یا CaF_2 ، سنتز واکنش حالت جامد اسپینل را با ازدیاد جاهای خالی کاتیونی افزایش می‌دهد. LiF نیز باعث افزایش سرعت تشکیل و مقدار اسپینل و هم‌چنین کاهش دمای تشکیل آن می‌شود. از طرف دیگر مشخص شده است که TiO_2 باعث متراکم شدن محصولات اسپینلی می‌شود [۱۶-۲۰]. هم‌چنین محققان گزارش داده‌اند که با افزودن BeO ، SrO و Y_2O_3 دمای تشکیل اسپینل کاهش می‌یابد [۶]. کلرید منیزیم نیز مشابه ترکیبات حاوی یون کلر و فلوئور همانند LiF ، AlF_3 ، $NaCl$ می‌تواند بر روی سرعت تشکیل اسپینل تاثیرگذار باشد که تاکنون گزارشی در مورد آن ارائه نشده است. بنابراین تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر روی مقدار اسپینل آلومینات منیزیم سنتز شده در دماها و زمان‌های مختلف، سینتیک تشکیل اسپینل و انرژی فعال‌سازی در این تحقیق مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور از مخلوط آلومینای کلسینه شده و کربنات منیزیم (منیزیت) با نسبت استوکیومتری برای تشکیل اسپینل استفاده شد. مخلوط حاصل در دمای $1100^\circ C$ کلسینه شد. پس از انجام آسیاب، مقدار ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم به آن اضافه و در دماهای $1300^\circ C$ و $1500^\circ C$ در زمان‌های مختلف پخته شد. مقدار اسپینل تشکیل شده به کمک تحلیل فازی نیمه کمی تعیین شد و با استفاده از فرمول جاندر سرعت تشکیل اسپینل و سپس مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

در این تحقیق آلومینای کلسینه شده (محصول شرکت فیبرونای هند، HTM 10) و کربنات منیزیم (منیزیت خام مربوط به معادن بیرجند) به عنوان مواد اولیه استفاده شدند که

اسپینل یک اکسید دو جزئی بوده که فرمول شیمیایی آن به صورت AB_2O_4 می‌باشد. در این فرمول A کاتیون فلزی دو ظرفیتی بوده که عموماً محل‌های تتراهدرال را اشغال می‌کند. B که یک کاتیون فلزی سه ظرفیتی است به طور معمول در محل‌های اکتاهدرال یک کریستال مکعبی فشرده قرار می‌گیرد [۱-۴]. اسپینل آلومینات منیزیم ($MgAl_2O_4$) یکی از مهم‌ترین اسپینل‌های اکسیدی و مواد سرامیکی است که دارای خواص مکانیکی مطلوب بوده، گستره‌ی وسیعی از کاربردها را، حتی تا دماهای خیلی بالا، در بر می‌گیرد. علت این امر نقطه‌ی ذوب بالای آن ($2135^\circ C$)، مقاومت عالی در برابر حمله شیمیایی و دارا بودن استحکام مکانیکی مناسب هم در دمای اتاق و هم در دماهای بالاتر است. هم‌چنین ثابت دی‌الکتریک پایین و خواص نوری منحصر به فرد آن، کاربردهای خاصی را برای اسپینل فراهم ساخته است. این خواص منجر به استفاده از این ماده به عنوان آجرهای دیرگداز در کوره‌های دوار سیمان، کوره ذوب شیشه و دیگر کاربردهای سرامیکی شده است [۴-۹]. توسعه و گسترش بدنه‌های اسپینل آلومینات منیزیم تقریباً از قرون پیش در دسترس بوده است، به طوری که نمودار فازی سیستم $MgO-Al_2O_3$ در سال ۱۹۱۶ منتشر شد [۱۰-۱۲]. امروزه ساخت بدنه‌های اسپینل متراکم، به دلیل خواص منحصر به فرد ذکر شده، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این ارتباط، تشکیل اسپینل، از فرایندهای نفوذ متقابل یون‌های Mg^{+2} و Al^{+3} صورت گرفته که این واکنش انبساط حجمی ۵٪ را در بردارد. این انبساط از تشکیل اسپینل متراکم تحت فرایند پخت تک مرحله‌ای جلوگیری کرده و در نتیجه یک پخت جداگانه برای ایجاد اسپینل متراکم در دماهای بالای $1550^\circ C$ نیاز است که همین امر باعث افزایش هزینه‌ی تولید می‌شود [۳-۱۵]. محققان به این نتیجه رسیدند که افزودن مقادیر کمی از ترکیباتی نظیر Y_2O_3 ، V_2O_5 و $NaCl$ می‌تواند دمای تشکیل اسپینل را تا دمای $1300^\circ C$ نیز کاهش دهد. هم‌چنین افزودنی‌هایی از این نوع

جدول ۱- آنالیز شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مصرفی

ویژگی	ماده اولیه مصرفی	
	کلسینه شده	آلومینای کلسینه شده
Al ₂ O ₃	۰/۹۶	۹۹/۶۰
SiO ₂	۳/۲	۰/۰۲
MgO	۴۶/۹۱	۰/۰۱
Na ₂ O	۰/۰۱	۰/۱۵
CaO	۱/۴۴	۰/۰۱
Fe ₂ O ₃	۰/۰۱	۰/۰۲
L.O.I	۴۷/۲۸	۰/۱۱
چگالی (g/cm ³)	۲/۹۵	۳/۹۲
متوسط اندازه ذرات (μm)	۳/۴	۴
سطح ویژه (m ² /g)	۱/۲	۱

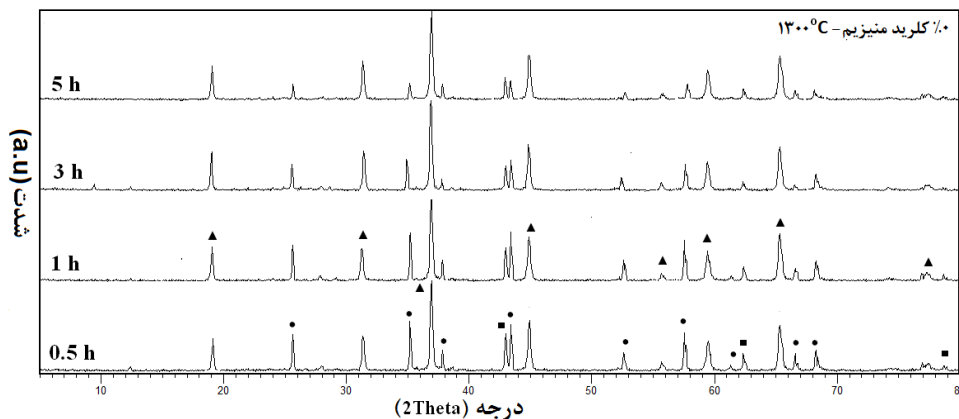
جدول ۲- خواص و ویژگی‌های کلرید منیزیم مصرفی

چگالی (g/cm ³)	حلالیت در آب ۲۰°C	نقطه ذوب (°C)	خلوص (%)
۲/۳۲	مقدار ۵۴/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر	۷۱۴	بالای ۹۹

تحلیل شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مصرفی در جدول (۱) ارائه شده است (ارائه شده توسط شرکت تولیدکننده). به منظور تشکیل اسپینل استوکیومتری، ترکیباتی بر طبق نسبت‌های ۷۱/۶۷ درصد وزنی آلومینای کلسینه شده و ۶۰/۳۹ درصد وزنی کربنات منیزیم مطابق تحلیل شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) استفاده شد. کلرید منیزیم مصرفی محصول شرکت کیمیا مواد بوده که در جدول (۲) خصوصیات و ویژگی‌های این افزودنی ارائه شده است. این افزودنی پس از حل شدن در آب گرم به ۱۰۰ درصد ترکیب مواد اولیه و به صورت محلول اضافه شد.

۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها و ارزیابی سینتیکی

در ابتدا هر یک از پودرهای کربنات منیزیم و آلومینای کلسینه شده به طور جداگانه از الک ۷۵ میکرومتری عبور داده و سپس توسط ترازوی دیجیتالی توزین گردید. برای همگن‌سازی و اختلاط بهتر پودرها، آب به هریک از ترکیب‌ها اضافه شد که آن به صورت دوغاب در آمد. سپس هریک از ترکیب‌ها به مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای ۱۱۰°C قرار گرفت تا به پودر خشک تبدیل شود. کربنات منیزیم مورد استفاده دارای اتلاف گرمایی بوده، باعث ایجاد تخلخل در بدنه می‌شود. بنابراین به منظور بهبود چگالی ترکیب و افزایش مقدار اسپینل، ترکیبات به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰°C پیش کلسینه شد. برای دستیابی به متوسط اندازه ذرات مناسب ترکیب پیش کلسینه شده به مدت ۲۴ ساعت در بالمیل آسیاب و در خشک‌کن در دمای ۱۱۰°C خشک شد. ترکیب پس از آسیاب تحت تحلیل توزیع اندازه ذرات (Fritsch) قرار گرفت. در این ارتباط با استفاده از نتایج مشخص شد که سایش ۲۴ ساعته در بالمیل باعث ایجاد توزیع مناسب اندازه ذرات با متوسط اندازه ذرات ۲/۳۹ میکرومتر می‌شود. به منظور بررسی سرعت تشکیل اسپینل با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم، ترکیباتی بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم تهیه شد. برای ایجاد گرانول ترکیبات خشک شده از الک مش ۶۰ عبور داده شده، سپس توسط دستگاه پرس تک محوره تحت فشار ۲۴ مگاپاسکال قرار گرفت، به طوری که قرص‌هایی با ابعاد ۳۰ میلی‌متر قطر و ۱۰ میلی‌متر ضخامت ساخته شد. قرص‌های ساخته شده در دو دمای مختلف ۱۳۰°C و ۱۵۰°C و طی زمان‌های متفاوت ۵، ۱، ۳ و ۵ ساعت پخته شد. شناسایی افزارها با استفاده از دستگاه (Bruker, D8ADVANCE, Germany) انجام شد. هم چنین از نرم‌افزار این دستگاه جهت تعیین مقدار فاز اسپینل MA تشکیل شده (تحلیل نیمه کمی) استفاده شد. سپس با کمک معادله‌ی (۱) موسوم به



شکل ۱- نتایج تحلیل فازی ترکیبات بدون افزودنی کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۳۰۰°C و در زمان‌های مختلف
 ■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر زمان پخت بر ترکیب فازی

شکل‌های (۱) و (۲) نتایج مربوط به تحلیل فازی ترکیب‌های بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم را پس از پخت در دمای ۱۳۰۰°C و طی زمان‌های مختلف ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ ساعت نشان می‌دهد. شکل (۳) نیز تأثیر زمان پخت بر مقدار اسپینل تشکیل شده در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پس از پخت در ۱۳۰۰°C را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که استفاده از افزودنی کلرید منیزیم باعث تشکیل مقدار اسپینل بیشتری در دمای ۱۳۰۰°C و زمان‌های مختلف نسبت به نمونه‌ی بدون افزودنی می‌شود. شکل‌های (۴) و (۵) نتایج تحلیل فازی ترکیب‌های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی پس از پخت در دمای ۱۵۰۰°C و طی زمان‌های مختلف ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ ساعت را نشان می‌دهد. شکل (۶) نیز تأثیر زمان پخت بر مقدار اسپینل تشکیل شده در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پس از پخت در ۱۵۰۰°C را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که استفاده از دمای ۱۵۰۰°C جهت پخت باعث تشکیل اسپینل بیشتری در ترکیب می‌شود. هم‌چنین به طور

معادله‌ی جاندر مقدار ثابت سرعت واکنش تشکیل اسپینل در هر دمایی محاسبه شد:

$$(1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = K.t \quad (1)$$

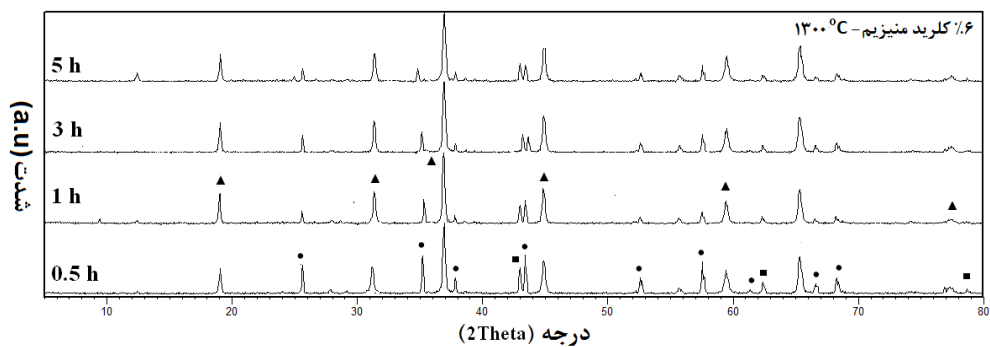
که در این رابطه K ثابت سرعت، t زمان واکنش و x درصد حجمی محصول واکنش کرده در زمان t است [۲۱-۲۳]. با استفاده از معادله‌ی آرنیوس (معادله ۲) مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم به دست آمد:

$$K = A \exp[E_a/(RT)] \quad (2)$$

که در این رابطه A فاکتور فرکانس واکنش، E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها و T دما بر حسب کلوین بوده و E_a مستقل از دما هستند. با انجام لگاریتم از دو طرف معادله‌ی (۳) به دست می‌آید:

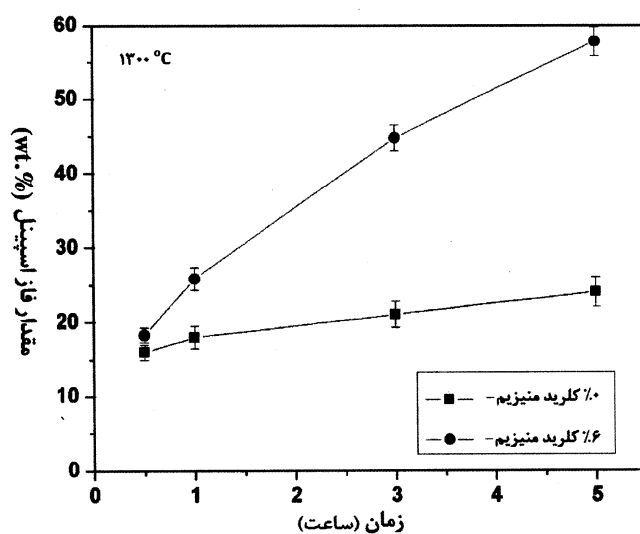
$$\ln K = \ln A - E_a/(RT) \quad (3)$$

با جای‌گذاری مقادیر K به دست آمده برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم در دو دمای ۱۳۰۰°C و ۱۵۰۰°C، مقادیر $\ln K$ و $1/T$ محاسبه شد [۱۷، ۲۴]. مطالعات ریز ساختاری نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL (FE-SEM مدل 7500 F بر روی سطح شکست نمونه‌های پخته شده در دماهای ۱۳۰۰°C و ۱۵۰۰°C انجام شد.



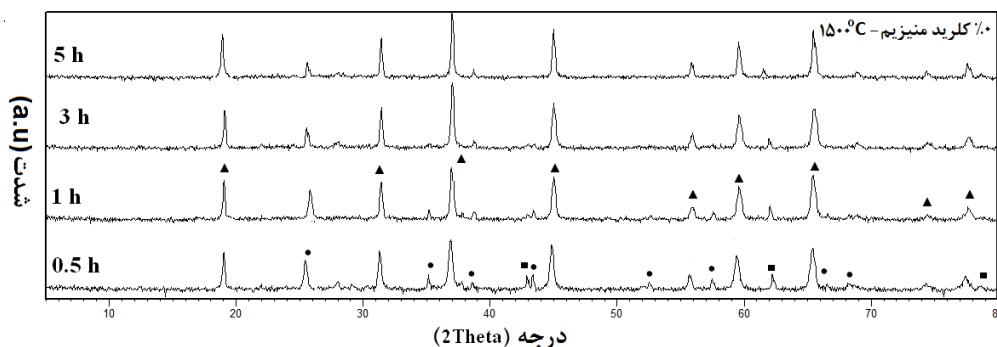
شکل ۲- نتایج تحلیل فازی ترکیبات حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۳۰۰°C و در زمان‌های مختلف

■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum



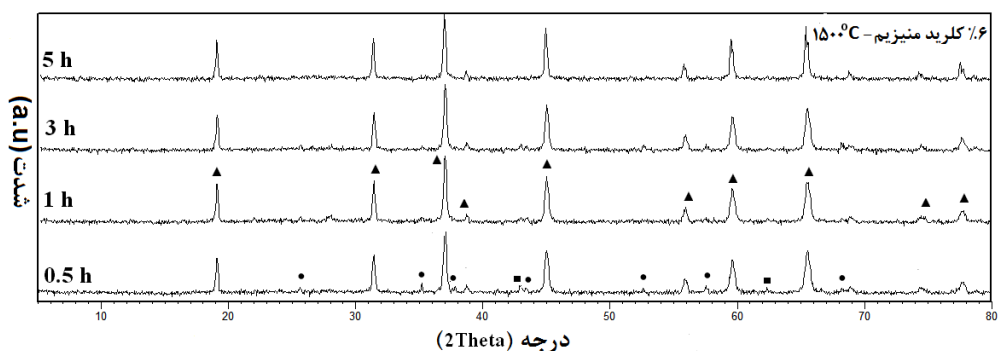
شکل ۳- تاثیر زمان پخت بر مقدار اسپینل تشکیل شده در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم

پخته شده در دمای ۱۳۰۰°C

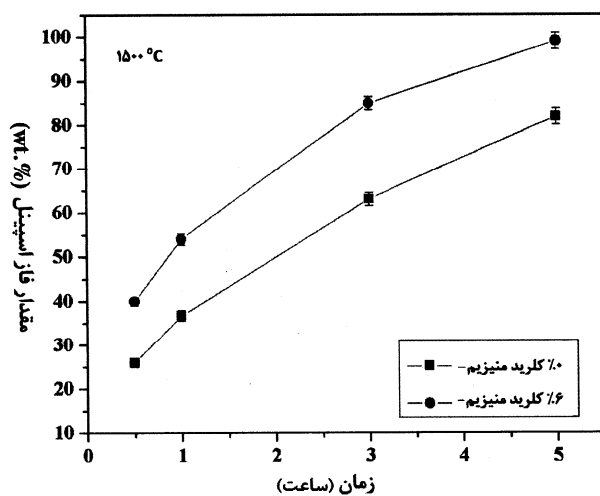


شکل ۴- نتایج تحلیل فازی ترکیبات بدون افزودنی پخته شده در دمای ۱۵۰۰°C و در زمان‌های مختلف

■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum



شکل ۵- نتایج تحلیل فازی ترکیبات حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۵۰۰ °C و در زمان‌های مختلف
 ■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum



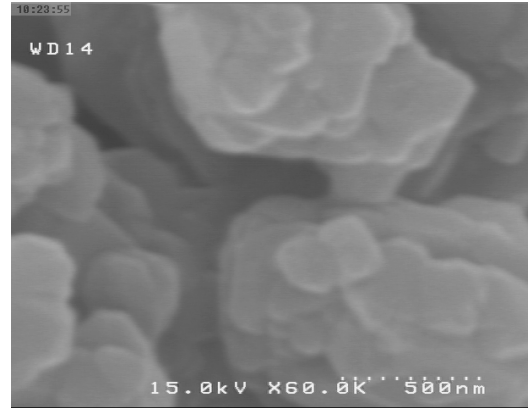
شکل ۶- تاثیر زمان پخت بر مقدار اسپینل تشکیل شده در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۵۰۰ °C

افزایش دما مربوط است. افزایش ضریب نفوذ یون‌ها نیز باعث تسریع سرعت واکنش‌های هتروژن گشته، محصول بیشتری تولید می‌شود [۲۱، ۲۴]. با توجه به نتایج نیز این امر دیده می‌شود که افزایش دما از ۱۳۰۰ به ۱۵۰۰ °C باعث افزایش سرعت واکنش‌ها و افزایش مقدار اسپینل تشکیل شده است. اما از طرف دیگر افزودن کلرید منیزیم تاثیر بیشتری بر تشکیل اسپینل در دمای پخت ۱۳۰۰ °C دارد. به‌طور کلی در دمای ۱۳۰۰ °C هنوز سرعت واکنش‌ها زیاد نیست و ضریب نفوذ

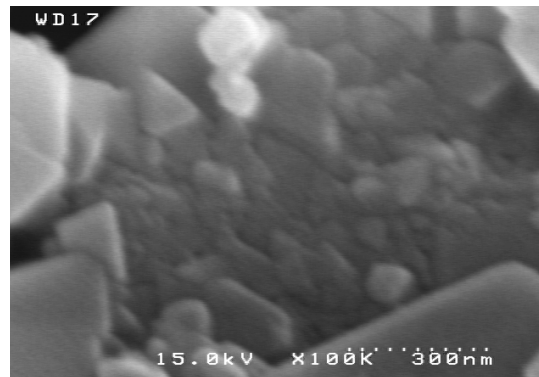
مشابه، ملاحظه می‌شود که استفاده از افزودنی کلرید منیزیم باعث تشکیل مقدار اسپینل بیشتر در دمای ۱۵۰۰ °C و زمان‌های مختلف نسبت به نمونه‌ی بدون افزودنی می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کلرید منیزیم باعث افزایش سرعت تشکیل اسپینل می‌شود که این تاثیر در دمای ۱۳۰۰ نسبت به ۱۵۰۰ °C بیشتر مشهود است.

به طور کلی با افزایش دما ضریب نفوذ یون‌ها در ساختار نیز افزایش می‌یابد که این امر به افزایش نوسانات اتمی با

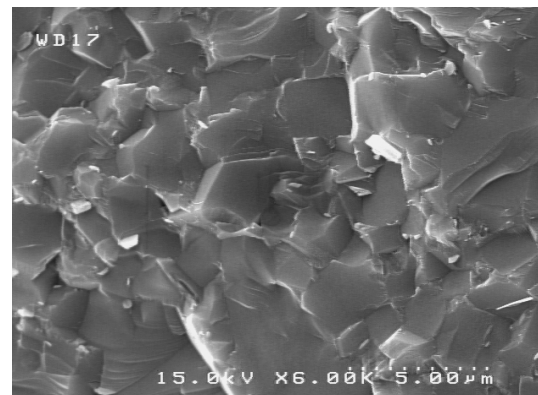
یون‌ها نیز در ساختار نسبتاً پایین است. اما برای نفوذ یون‌ها در ساختار علاوه بر افزایش ضروری دما باید میزان جاهای خالی مناسبی نیز در ساختار وجود داشته باشد [۲۱، ۲۴]. بر این اساس یکی از دلایل افزایش سرعت تشکیل اسپینل با افزودن کلرید منیزیم می‌تواند به ایجاد عیوب کریستالی ناشی از خروج رطوبت در ترکیب مربوط باشد. کلرید منیزیم به عنوان یک ماده جاذب رطوبت در هنگام پیروهیدرولیز به MgO و HCl تبدیل می‌شود. هم‌چنین MgO حاصل نیز دارای گروه‌های هیدروکسیل سطحی بوده که باعث تسهیل خروج رطوبت سطحی و ایجاد عیوب در شبکه می‌شود و در نتیجه سرعت دیفوزیون افزایش می‌دهد [۹، ۱۶، ۱۷]. بنابراین افزودن کلرید منیزیم باعث ایجاد جاهای خالی در ساختار در نتیجه افزایش میزان نفوذ افزایش میزان اسپینل تشکیل شده می‌شود. از طرف دیگر افزودنی کلرید منیزیم با افزایش دما می‌تواند همانند ترکیب AlF_3 پیروهیدرولیز و منیزیای فعال در بدنه ایجاد کند که این ماده با سرعت بیشتری با آلومینا واکنش داده، در نتیجه سرعت تشکیل اسپینل ریز دانه افزایش می‌یابد. از سوی دیگر اسپینل دانه ریز به همراه ذرات بسیار ریز و فعال منیزیا به عنوان عامل جوانه‌زا عمل می‌کند و با ایجاد مکان‌هایی برای جوانه‌زنی، سرعت تشکیل اسپینل دانه درشت را که از واکنش آلومینا و منیزیای موجود در سیستم حاصل می‌شود، افزایش می‌دهد [۱۶، ۱۷]. از طرف دیگر استفاده از کلرید منیزیم می‌تواند با ناخالصی‌های مواد اولیه تشکیل یوتکتیک دهد و باعث تشکیل فاز مذاب شود. فاز مذاب تشکیل شده نیز می‌تواند سرعت انتقال مواد را افزایش داده، در نتیجه سرعت تشکیل اسپینل افزایش می‌یابد. هم‌چنین فاز مذاب باعث ایجاد سینترینگ به کمک فاز مایع در بدنه شده، چگالی بیشتری را با پر کردن تخلخل‌ها ایجاد می‌کند [۲۳]. شکل‌های (۷) و (۸) تصاویر مربوط به ریزساختار نمونه‌ی بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم پس از پخت در دمای $1300^\circ C$ را نشان می‌دهند. هم‌چنین شکل‌های (۹) و (۱۰) تصاویر مربوط به



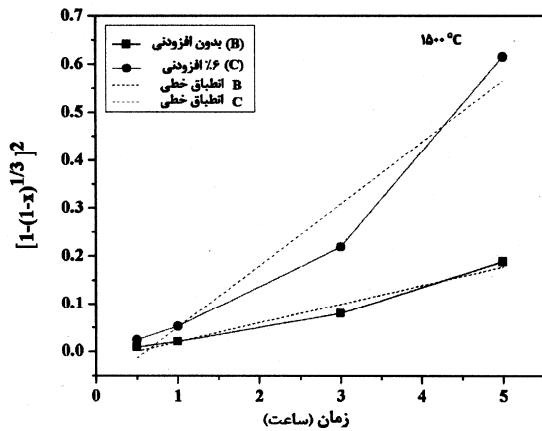
شکل ۷- تصویر ریزساختار ترکیب بدون افزودنی پخته شده در دمای $1300^\circ C$



شکل ۸- تصویر ریزساختار ترکیب حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم پخته شده در دمای $1300^\circ C$



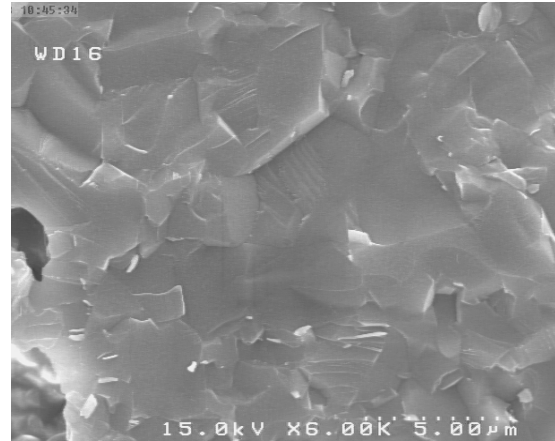
شکل ۹- تصویر ریزساختار ترکیب بدون افزودنی پخته شده در دمای $1500^\circ C$



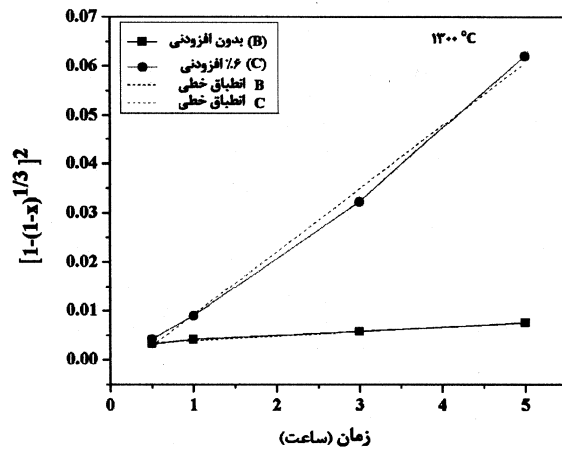
شکل ۱۲- تاثیر زمان سینترینگ بر میزان فاز اسپینل تشکیل شده با توجه به معادله جاندر در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۵۰۰ °C

۳-۳-۲- ارزیابی انرژی فعال سازی

تاثیر زمان پخت بر میزان فاز اسپینل تشکیل شده با توجه به معادله جاندر در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دماهای ۱۳۰۰ °C و ۱۵۰۰ °C در شکل های (۷) و (۸) ارائه شده است. مقادیر شیب و عرض از مبدا رابط خطی منحنی های B و C در شکل های (۱۱) و (۱۲) به ترتیب در جدول (۳) و (۴) ارائه شده است. با توجه به معادله جاندر، مقدار شیب نمایانگر سرعت انجام واکنش (K) است [۲۴]. همان طور که در جدول (۳) و (۴) مشاهده می شود، با افزایش دما و زمان شیب نمودارها افزایش پیدا کرده و در نتیجه مقدار اسپینل تشکیل شده بیش تر شده است. همچنین در هر دو دمای ۱۳۰۰ °C و ۱۵۰۰ °C، شیب نمودار حاوی افزودنی کلرید منیزیم (C) از شیب نمودار بدون افزودنی (B) بیش تر است. در نتیجه سرعت تشکیل اسپینل در اثر افزودن کلرید منیزیم افزایش یافته است. نمودار تغییرات $\ln K$ بر حسب $1/T$ برای هر یک از نمونه های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم، در شکل (۱۳) ارائه شده است. مقادیر شیب و عرض از مبدا منحنی های شکل (۱۳) در جدول (۵) آورده شده است. با توجه به جدول (۵) ملاحظه



شکل ۱۰- تصویر ریزساختار ترکیب حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۵۰۰ °C



شکل ۱۱- تاثیر زمان سینترینگ بر میزان فاز اسپینل تشکیل شده با توجه به معادله جاندر در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای ۱۳۰۰ °C

ریزساختار نمونه ی بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم پس از پخت در دمای ۱۵۰۰ °C را نشان می دهند. تصاویر ارائه شده نیز تاییدکننده ی تشکیل اسپینل بیشتر و دانه ریزتر و هم چنین ایجاد فاز مذاب با افزودن کلرید منیزیم اند.

جدول ۳- مقادیر شیب و عرض از مبدا رابط خطی نمودار B و C در دمای ۱۳۰۰ °C

معادله		
$[1-(1-x)^{1/3}]^2=kt$		
رابط خطی نمونه بدون افزودنی (B)	عرض از مبدا	۰/۰۰۲۹۵
	شیب	۰/۰۰۰۹۱۵۲۷
رابط خطی نمونه حاوی ۶٪ افزودنی (C)	عرض از مبدا	-۰/۰۰۰۳۶۳
	شیب	۰/۰۱۲۸۳

جدول ۴- مقادیر شیب و عرض از مبدا رابط خطی نمودار B و C در دمای ۱۵۰۰ °C

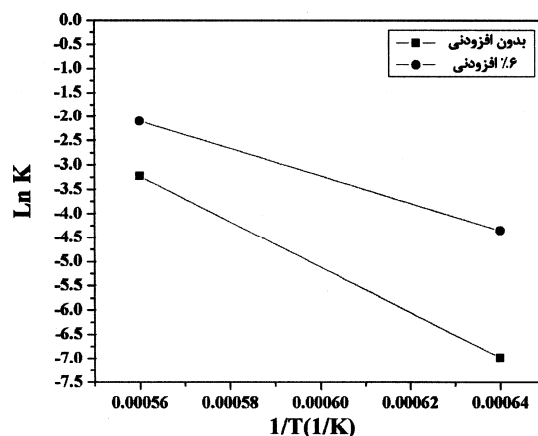
معادله		
$[1-(1-x)^{1/3}]^2=kt$		
رابط خطی نمونه بدون افزودنی (B)	عرض از مبدا	-۰/۰۱۹۵۶
	شیب	۰/۰۳۹۵
رابط خطی نمونه حاوی ۶٪ افزودنی (C)	عرض از مبدا	-۰/۰۷۸۵۱
	شیب	۰/۱۲۸۸۵

شود. این تاثیر در دمای ۱۳۰۰ نسبت به ۱۵۰۰ °C بیشتر مشاهده می شود. یکی از دلایل افزایش سینتیک تشکیل اسپینل می تواند مربوط به ایجاد عیوب کریستالی ناشی از خروج رطوبت در ترکیب باشد. کلرید منیزیم یک ماده جاذب رطوبت بوده و در هنگام پیروهِیدرولیز به MgO و HCl تبدیل می شود که MgO حاصل دارای گروه های سطحی هیدروکسیل بوده و باعث تسهیل خروج رطوبت سطحی و ایجاد عیوب در شبکه می شود. عیوب ایجاد شده نیز باعث افزایش نفوذ و در نتیجه افزایش سرعت تشکیل اسپینل می شود. همچنین کلرید منیزیم به همراه ناخالصی های موجود در سیستم تشکیل یوتکتیک داده و فاز مذاب ایجاد می کند که فاز مذاب ایجاد شده به نفوذ بیش تر در سیستم کمک کرده، باعث افزایش سرعت تشکیل اسپینل می شود. مقادیر انرژی فعال سازی برای نمونه بدون افزودنی کلرید منیزیم ۹۳/۰۶ کیلوکالری بر مول و برای نمونه حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم مقدار این انرژی ۵۵/۷۱ کیلوکالری بر مول به دست آمد که نشان می دهد انرژی کم تری برای تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم مورد نیاز است.

می شود که شیب نمودار نمونه ی اسپینلی حاوی افزودنی کم تر از نمونه ی بدون افزودنی است. در نتیجه می توان دریافت که سرعت واکنش تشکیل اسپینل در نمونه حاوی افزودنی کلرید منیزیم کمتر به دما وابسته است و برعکس در نمونه بدون افزودنی دما تاثیر بیش تری بر سرعت تشکیل فاز اسپینل دارد. با توجه به شیب خطوط داده شده در جدول (۵) و با استفاده از معادله ی آرنیوس انرژی فعال سازی برای نمونه های بدون افزودنی و حاوی افزودنی کلرید منیزیم محاسبه شد. مقادیر انرژی فعال سازی برای نمونه بدون افزودنی کلرید منیزیم ۹۳/۰۶ کیلوکالری بر مول و برای نمونه حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم، مقدار این انرژی ۵۵/۷۱ کیلوکالری بر مول به دست آمد که نشان دهنده ی این است که انرژی کم تری برای تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم مورد نیاز است که این تایید کننده ی افزایش سرعت تشکیل اسپینل MA با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم است.

۴- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که افزودن کلرید منیزیم می تواند باعث افزایش سرعت تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم



شکل ۱۳- ارتباط لگاریتم سرعت واکنش تشکیل اسپینل با دما برای ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم

جدول ۵ - مقادیر شیب و عرض از مبدا نمودارهای شکل ۱۳

معادله	عرض از مبدا	شیب	نمونه بدون افزودنی
$\ln K = \ln A - E_a/(RT)$	۰/۲۳۰۹	-۴۷۰۰۰	نمونه بدون افزودنی
	۰/۱۳۶۵	-۲۸۱۳۷/۵	نمونه حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم

مراجع

- Zawrah, M.F., Hamaad, H. and Meky, S., "Synthesis and Characterization of Nano MgAl₂O₄ Spinel by the Co-Precipitated Method", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 969-978, 2007.
- Edwin, H., Walker, Jr., Owens, W. J., Etienne, M. and Walker, D., "The Novel Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline MgAl₂O₄ Spinel Using "Gel" Precursors," *Material Research Bulletin*, Vol. 37, pp. 1041-1050, 2002.
- Goldstein, A., "Correlation Between MgAl₂O₄-Spinel Structure, Processing Factors and Functional Properties of Transparent Parts (Progress Review)", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 2869-2886, 2012.
- Banerjee, A., Das, S., Misra, S., Mukhopadhyay, S., "Structural Analysis on Spinel (MgAl₂O₄) for Application in Spinel-Bonded Castables", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 381-390, 2009.
- Braulio, M. A. L., Tomba Martinez, A. G., Luz, A. P., Liebske, C., Pandolfelli, V. C., "Basic Slag Attack of Spinel-Containing Refractory castables", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 1935-1945, 2011.
- Sarkar, R., Das, S.K., Banerjee, G., "Effect of Additives on the Densification of Reaction Sintered and Presynthesised Spinels", *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 55-59, 2003.
- Acurariu, C. P., Lazau, I., Ecsedi, Z. and et al; "New Synthesis Methods of MgAl₂O₄ spinel", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 707-710, 2006
- Li, J. G., Ikegami, T., Lee, J. H., Mori, T. and Yajima, Y., "Synthesis of Mg-Al Spinel Powder Via Precipitation Using Ammonium Bicarbonate as the Precipitant," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 139-148, 2001.

9. Ganesh, I., Bhattacharjee, S., Saha, B. P. and et al, "A new Sintering aid for Magnesium Aluminate Spinel", *Ceramics International*, Vol. 7, pp. 773-779, 2001.
10. Sarkar, R. and Goutam, B., "Effect of Attritor Milling on the Densification of Magnesium Aluminate spinel", *Ceramics International*, Vol. 25, pp. 485-489, 1998.
11. Arkar, R., Arup, Gh. and Das, S. K., "Reaction Sintered Magnesia Rich Magnesium Aluminate Spinel: Effect of Alumina Reactivity", *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 407-411, 2002.
12. Rankin, G. A. and Merwin, H. E., "Ternary System CaO-Al₂O₃-MgO", *Journal of the American chemist Society*, Vol. 38, pp. 568-588, 1916.
13. Sarkar, R., Samir, K. D., and Goutam, B., "Effect of Addition of Cr₂O₃ on the Properties of Reaction Sintered MgO-Al₂O₃ spinels", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 1243-1250, 2002.
14. Ganesh, I., Reddy, G. J., Sundararajan, G., Olhero, S. M., Torres, P. M. C., Ferreira, J. M. F., "Influence of Processing Route on Microstructure and mechanical properties of MgAl₂O₄ Spinel", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 473-482, 2010.
15. Krell, A., Waetzig, K., Klimke, J., "Influence of the Structure of MgO-nAl₂O₃ Spinel Lattices on Transparent Ceramics Processing and Properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 2887-2898, 2012.
16. Kostic, E., Boskovic, S. and Kis, S., 1982. "Influence of Fluorine Ion on the Spinel Synthesis", *Journal of Matretial Science Letter*, Vol. 1, pp. 507-510, 1982.
17. Huang, J. L. and Sun, S. Y., "Investigation of High-Alumina Spinel: Effect of LiF and CaCO₃ Addition", *Journal of Amrican Ceramic Society. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, pp. 3237-3241, 1997.
18. Sarkar, R., Bannerjee, G., "Effect of Addition of TiO₂ on Reaction Sintered MgO-Al₂O₃ Spinels", *Journal of Europear Ceramic Society, Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 2133 -2141, 2000.
19. Naghizadeh, R., Rezaie, H. R., Golestani-Fard, F., "Effect of TiO₂ on Phase Evolution and Microstructure of MgAl₂O₄ Spinel in Different Atmospheres", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 349-354, 2011.
20. Lodha, R., Oprea, G., Troczynski, T., "Role of Ti⁴⁺ and Sn⁴⁺ Ions in Spinel Formation and Reactive Sintering of Magnesia-Rich Ceramics", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 465-470, 2011.
21. Jander, W., "Reactions in Solid State at High Temperatures", *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, Vol. 163, pp. 1-30, 1927.
22. Hulbert, S. F., "Models for Solid-State Reactions in Powdered Compacts: A Review", *Journal of the British Ceramic Society*, Vol. 6, pp. 11-20, 1967.
23. Vereschchagin, V. I., Zelinskii, V. Y. and Pogrebenkov, V. M., "Conditions of Low-Temperature Synthesis of MgAl₂O₄ from the Oxides", *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Russian journal of applied chemistry), Vol. 52, pp. 964-70, 1970.
24. Mohamed, B. M., Sharp, J. H., "Kinetic and Mechanism of Formation of Tricalcium Aluminate. Ca₃Al₂O₃", *Thermochemica Acta*, Vol. 388, pp. 105-114, 2002.

