

بررسی اثر دما و زمان نگهداری بر تولید هرسینیت به روش نمک مذاب

شیمیا معصومی، حسین سرپولکی^{*}، بیژن افنخاری یکتا و منصور سلطانیه

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۱/۲۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۷/۲۸)

چکیده - در این پژوهش ترکیب هرسینیت، $FeAl_2O_4$ ، با استفاده از روش نمک مذاب و در بستر کک، در دمای $800^\circ C$ و زمان نگهداری ۳ ساعت تولید شد. از نسبت استوکیومتری Al_2O_3 و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ در ترکیب هرسینیت، به عنوان مواد واکنش دهنده و از مخلوط یوتکتیک نمک‌های $NaCl-KCl-LiCl$ به عنوان محمل نمک مذاب استفاده شد. مواد واکنش دهنده و نمک‌های مذاب با نسبت ۱ به ۳ با هم مخلوط شدند. به منظور بررسی فازی، بررسی رفتار گرمایی و تعیین شکل ذرات پودر به دست آمده، پس از شستشو و فیلتر کردن نمک‌ها، آزمون‌های پراش اشعه X (XRD)، DTA-TG و SEM، انجام شد. اثر عواملی همچون دما و زمان نگهداری بر تولید هرسینیت به روش نمک مذاب بررسی شد. دمای شروع تشکیل هرسینیت با استفاده از این روش $700^\circ C$ بود و با افزایش دما تا $900^\circ C$ و افزایش زمان نگهداری مقدار هرسینیت تشکیل شده افزایش و مقدار آلومینا و هماتیت در ترکیب نهایی کاهش یافت. شکل ذرات به دست آمده مکعبی و هرمی بود و با افزایش دما و زمان نگهداری درصد ذرات دارای شکل مکعبی و هرمی افزایش یافت.

واژگان کلیدی: هرسینیت، تولید هرسینیت، روش نمک مذاب، دیرگداز

Survey on the Influence of Temperature and Holding Time on Synthesis of Hercynite by Molten Salt Method

SH. Masoumi, H. Sarpoolaky, B. Eftekhari Yekta and M. Soltanieh^{*}

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Iran science and Technology University, Tehran

Abstract: Hercynite, $FeAl_2O_4$, was synthesized via molten salt synthesis method in the coke bed at $800^\circ C$ with 3h of holding time. It was synthesized by reacting stoichiometric compositions of Al_2O_3 and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ in eutectic compositions of alkaline chlorides $NaCl-KCl-LiCl$. The reactant to salt ratio was 1 to 3. The phase formation, and morphology of these synthesized powders after washing and filtration were characterized via X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed at temperatures up to $1000^\circ C$ at a heating rate of $10^\circ C/min$ in argon atmosphere, to elucidate the different reaction mechanisms in the synthesis of Hercynite by the molten-salt method. The effects of processing parameters including the temperature and holding time on the formation of $FeAl_2O_4$ were investigated. The results demonstrated that the formation of $FeAl_2O_4$ spinel could be initiated at $700^\circ C$. By increasing the temperature to $900^\circ C$ and holding time, the amounts of $FeAl_2O_4$ particles in the resulting powder increased at

^{*} مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hsarpoolaky@iust.ac.ir

the expense of Hematite and Al₂O₃. Morphology of the synthesized powder was cubic and tetragonal, increased by increasing the holding time and temperature.

Keywords: *Hercynite, Hercynite Synthesis, Molten Salt Synthesis, Refractory*

۱- مقدمه

هرسینیت، $FeAl_2O_4$ ، ترکیبی پایدار در سیستم تعادلی Al_2O_3 - FeO است. هرسینیت دارای ساختار اسپینل نرمال است و در این ماده، Fe^{2+} به عنوان کاتیون دو ظرفیتی، Al^{3+} کاتیون ۳ ظرفیتی و آنیون های O^{2-} دارای آرایش تقریبی مکعبی متراکم^۱ اند و کاتیون ها در یک موضع تتراهدرال و دو موضع اکتاهدرال در هر واحد فرمولی^۲ توزیع می شوند. هرسینیت دارای ثابت های شبکه γ ، z و a به ترتیب $538/56$ ، 8 و $8/316$ آنگستروم و هم چنین چگالی تئوری برابر با $4/29$ gr/cm^3 است. سنگ جواهر هرسینیت به رنگ مشکی شیشه ای و دارای سختی $7/5$ در مقیاس موس است و در طبیعت به صورت محلول جامد در کرومیت، یافت می شود، اما به دلیل دشوار بودن استخراج آن، در صنایع از طریق مصنوعی به دست می آید [۱-۳]. از جمله کاربردهای هرسینیت می توان به استفاده در دیرگدازهای کوره دوار سیمان اشاره کرد. در کوره های دوار سیمان پس از محدود شدن کاربرد آجرهای منیزیت- کرومیتی به دلیل تبدیل Cr^{3+} به Cr^{6+} در اثر واکنش با ترکیبات قلیایی درون کوره که محلول در آب و ماده ای سمی و خطرناک است و باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی می شود، آجرهای منیزیت- اسپینلی جایگزین آنها شده است. در سال های اخیر با افزودن ترکیب هرسینیت به آجرهای منیزیتی، دیرگدازهایی با پوشش پذیری و انعطاف پذیری مطلوب تر از آجرهای منیزیت- اسپینلی به دست آمده است و از آجرهای منیزیت- هرسینیتی به عنوان جایگزینی مناسب در کوره های دوار سیمان استفاده می شود [۴ و ۵]. هم چنین هرسینیت از جمله اسپینل های مورد استفاده در تولید رنگدانه های سرامیکی است و از آن در تولید رنگدانه آبی استفاده می شود [۶-۸]. کاربرد در کاتالیزورها از دیگر کاربردهای این ماده است [۹].

تاکنون روش های مختلفی به منظور تولید هرسینیت به کار گرفته شده است، که در این بین می توان به روش های تولید حالت جامد^۳ (CMOS) [۱۰]، تفجوشی واکنشی^۴ [۱۱]، تولید تحت موج ناگهانی انفجاری^۵ [۱۲]، فعال سازی مکانوشیمیایی^۶ [۱۳]، تبخیر با استفاده از لیزر و متراکم سازی کنترل شده از فاز بخار^۷ (LVCC) [۱۴] و روش سل- ژل^۸ [۱۵] اشاره کرد. هر کدام از روش های ذکر شده نیازمند انجام عملیات حرارتی طولانی در دماهای بالا یا استفاده از تجهیزات و مواد اولیه گران قیمت و انجام فرآیندهای پیچیده است. بر این اساس استفاده از روشی که در آن تولید مواد در دماهای پایین و زمان های کوتاه با استفاده از مواد و تجهیزات مقرون به صرفه انجام شود، همواره مورد توجه پژوهشگران و تولیدکنندگان بوده است.

تولید به روش نمک مذاب، به عنوان یکی از روش های مناسب برای به دست آوردن پودرهای خالص و استوکیومتریکی ترکیبات پیچیده، همچون ترکیباتی با ساختارهای پروسکایتی و هم چنین موادی با ابعاد نانو و دارای خلوص بالا و ترکیب دلخواه به منظور کاربرد در حسگرهای رطوبت و پیزوالکتریک و کاتالیزورها، به کار می رود؛ که در آن نمک مذاب به عنوان عامل واکنش دهنده یا محمل واکنش حضور دارد [۱۶-۲۲]. در روش نمک مذاب مواد واکنش دهنده و نمک ها با هم مخلوط می شوند و سپس این مخلوط تا دماهای بالاتر از دمای ذوب نمک ها گرما داده می شود. مواد واکنش دهنده در محمل نمک مذاب با هم واکنش می دهند. پس از سرمایش، نمک ها به وسیله شستشو از محصول جدا و حذف می شوند و پس از خشک کردن، محصول مورد نظر به دست می آید. در این روش به علت انجام واکنش در محمل نمک مذاب با قابلیت حلالت بالا که به مخلوط مواد اولیه اضافه شده و به عنوان محمل واکنش و حلال غیر آلی برای واکنش دهنده ها عمل می کند، نمک مذاب موجب

ایجاد مخلوطی همگن در فاز مایع، کاهش فواصل نفوذ اجزاء و در نتیجه افزایش تحرک و سرعت نفوذ اجزا نسبت به حالت جامد می‌شود. همچنین این نمک امکان رشد بدون کرنش محصولات در محیط سیال را فراهم می‌کند. در نتیجه استفاده از این روش مزایایی از جمله تولید مواد در دماهای پایین و زمان‌های کوتاه، امکان استفاده از واکنش‌دهنده‌های با واکنش‌پذیری پایین^۹ و قابل دسترس، امکان کنترل شکل ذرات محصول و به دست آوردن پلی‌مورف‌های مختلف، امکان بلوری شدن ذرات با شکل ایده‌آل و کاهش ناخالصی‌ها در محصول نهایی را دارد.

نمک‌های مورد استفاده در این روش محلول در آب اند و در نهایت از محصول نهایی حذف خواهند شد [۱۹-۲۵].

طبق اطلاعات نویسندگان تاکنون تولید هرسینیت به روش نمک مذاب انجام نگرفته است. هدف از این پژوهش تولید هرسینیت به روش نمک مذاب و بررسی عوامل مؤثر بر تولید آن همچون دما و زمان است.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این مقاله از نسبت استوکیومتری Al_2O_3 و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ در ترکیب هرسینیت، به عنوان مواد واکنش‌دهنده و از ترکیب یوتکتیک KCl-NaCl-LiCl با نسبت‌های زیر به عنوان محمول مذاب استفاده شد:

NaCl = 10% mol

KCl = 33% mol

LiCl = 57% mol

مواد واکنش‌دهنده و نمک‌ها با نسبت ۱ به ۳ با هم مخلوط و در بوته آلومینایی قرار داده شدند. برای بررسی اثر دما و زمان، بوته آلومینایی حاوی نمک و مواد واکنش‌دهنده در بستر کک، در بوته بزرگ‌تری در کوره مقاومتی الکتریکی در دماها و زمان‌های مختلف طبق جدول (۱) قرار داده شدند. سرعت گرمایش مواد و نمک‌ها تا دمای مورد نظر ۵ درجه در دقیقه بود. پس از گرمایش نمونه‌ها تا دمای محیط، برای حذف نمک‌ها از پودر نهایی، نمونه‌ها به وسیله آب مقطر گرم مورد شستشو قرار گرفت. به این ترتیب که پودر به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در

آب مقطر داغ (به دلیل افزایش میزان انحلال‌پذیری نمک در آب با افزایش دمای آب) روی همزن مغناطیسی به منظور حل شدن نمک‌های موجود در آن قرار داده شده، سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد. برای حذف کامل نمک‌ها و به دست آوردن پودری خالص و عاری از نمک، عمل شستشو و فیلتر کردن ۵ بار انجام شد.

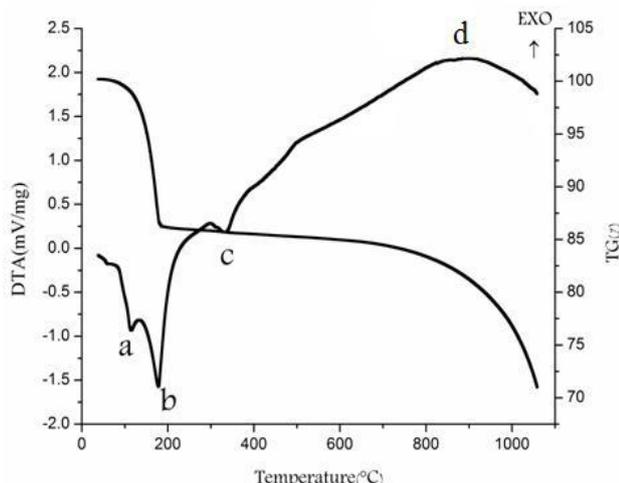
بررسی فازی پودر به دست آمده پس از عبور از الک مش ۴۰۰، با استفاده از پراش اشعه X، دستگاه XRD مدل PW1800 philips با لامپ مس (Cu K α) و فیلتر نیکل و ولتاژ کاربردی ۴۰Kv، انجام شد و برای بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\mu استفاده شد. بررسی رفتار گرمایی نمک‌ها و مواد واکنش‌دهنده با استفاده از دستگاه DTA-TG مدل STA 409 P، ساخت آلمان در اتمسفر آرگون تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار گرمایی نمک‌ها و مواد اولیه و تعیین دمای تولید

برای درک بهتر مکانیسم عمل نمک‌ها در تشکیل هرسینیت و تعیین دمای تولید هرسینیت، تحلیل DTA-TG بر روی مخلوط نمک‌ها و آلومینا و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و همچنین مخلوط نمک‌ها و آلومینا انجام شد. نمودار DTA-TG مربوط به مخلوط نمک‌ها و مواد اولیه تا دمای ۱۰۰۰°C در اتمسفر آرگون در شکل (۱) نشان داده شده است.

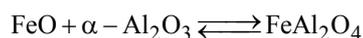
در نمودار DTA-TG مربوط به مخلوط نمک‌ها و مواد اولیه سه پیک گرم‌گیر به صورت واضح مشاهده می‌شود که پیک موجود در ۱۱۵/۱ °C (پیک a) را می‌توان به تبخیر آب‌های سطحی مواد اولیه و نمک‌ها و پیک گرم‌گیر بعدی در ۱۷۸/۳ °C (پیک b) را می‌توان به تبخیر آب‌های پیوندی نسبت داد. پیک گرم‌گیر موجود در ۳۳۰/۱ °C (پیک c) با توجه به استفاده از ترکیب یوتکتیک نمک‌ها، مربوط به ذوب نمک‌ها است. در این نمودار پیک گرماده پهنی را نیز می‌توان مشاهده کرد که در گستره دمای حدود ۷۰۰ °C تا دماهای بالاتر از ۱۰۰۰°C (پیک d)



شکل ۱- نمودار DTA-TG مخلوط نمک‌های NaCl-KCl-LiCl و

مواد اولیه در اتمسفر آرگون

مواد اولیه، مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل هرسینیت به روش نمک مذاب به این صورت است که مخلوط نمک‌ها در دماهای بالاتر از ۴۰۰°C ذوب می‌شود و با افزایش دما، مقدار حلالیت واکنش دهنده‌ها در نمک مذاب افزایش می‌یابد. همچنین گرانی و نمک‌ها کاهش [۲۶] و تحرک واکنش دهنده‌ها در نمک افزایش می‌یابد و در نهایت در دماهای حدود ۷۰۰°C تشکیل هرسینیت آغاز می‌شود. واکنش تشکیل هرسینیت از اکسیدهای تشکیل دهنده آن در حالت جامد، به صورت زیر است:



رابطه انرژی آزاد گیبس واکنش فوق با دما عبارتست از [۱۲]:

$$\Delta G = -7918 + 1.46T (\pm 1200 \text{ cal})$$

در این پژوهش با توجه به اینکه واکنش در دریایی از یون‌های $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-$ انجام می‌شود و منبع تأمین‌کننده آهن دو ظرفیتی نیز به صورت Fe^{+2} یونیزه می‌شود و همچنین واکنش در محمل بازی (که نقش دهنده یون اکسیژن را ایفا می‌کند) انجام می‌شود، اکسید آلومینیم که اکسیدی آمفوتر است [۲۷]، به صورت اسیدی در این محیط حل می‌شود و به عنوان گیرنده یون اکسیژن عمل می‌کند. در نتیجه به نظر می‌رسد که می‌توان مکانیسم انحلال- رسوب تشکیل هرسینیت را به صورت زیر

جدول (۱) مشخصات دما و زمان نمونه‌های مختلف

نمونه	دما (°C)	زمان (h)	واکنش دهنده‌ها / نمک
H700-3	۷۰۰	۳	۳/۱
H700-5	۷۰۰	۵	۳/۱
H800-3	۸۰۰	۳	۳/۱
H800-5	۸۰۰	۵	۳/۱
H900-3	۹۰۰	۳	۳/۱
H900-5	۹۰۰	۵	۳/۱

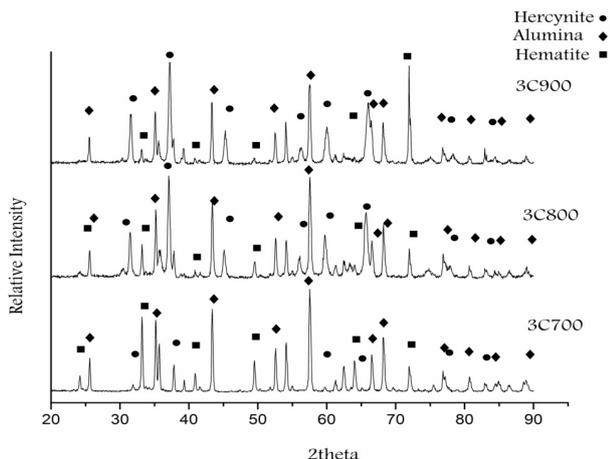
قرار دارد و می‌توان آن را به تشکیل هرسینیت از مواد اولیه نسبت داد. حذف شدن این پیک (d) در عدم حضور $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، تشکیل هرسینیت در این محدوده دمایی را تأیید می‌کند. در نمودار TG یک کاهش وزن شدید در محدوده دمایی ۱۰۰-۲۰۰°C مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به خروج آب‌های سطحی و پیوندی مربوط دانست و همچنین در این نمودار کاهش وزن تدریجی از دمای ۸۰۰°C تا دماهای بالاتر از ۱۰۰۰°C مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به تبخیر نمک‌ها و خروج آن‌ها، از جمله نمک LiCl که فشار بخار کم‌تری نسبت به سایر نمک‌های استفاده شده دارد، نسبت داد.

شکل (۲) نمودار DTA-TG مخلوط نمک‌ها و آلومینا را نشان می‌دهد. در این نمودار نیز پیک‌های گرماگیر a، b و c مانند نمودار قبل مشاهده می‌شوند. البته شدت آن‌ها در این نمودار بیش‌تر است، در این نمودار یک پیک گرماگیر دیگر (پیک d) مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به تبخیر نمک‌ها نسبت داد و به علت عدم وجود $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ پیک گرماده تشکیل هرسینیت مشاهده نمی‌شود. نمودار TG با نمودار قبلی یکسان است.

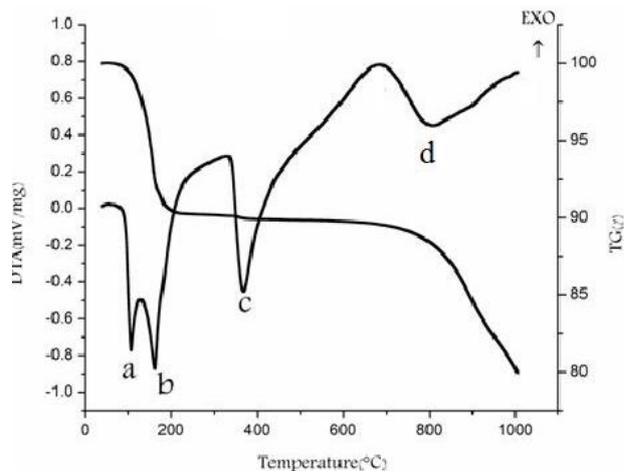
۲-۳- رفتار گرمایی نمونه‌ها و پیشنهاد مکانیسم تشکیل

هرسینیت

با توجه به نمودارهای DTA-TG مربوط به مخلوط نمک‌ها و



شکل ۳- نمودار الگوهای پراش اشعه X دماهای مختلف با زمان نگاه‌داری ۳ ساعت



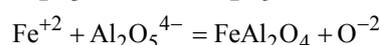
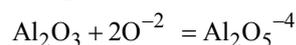
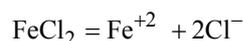
شکل ۲- نمودار DTA-TG مخلوط نمک های NaCl-KCl-LiCl و آلومینا در اتمسفر آرگون

پیشنهاد داد:

افزایش یافته‌اند. در این الگوها پیک‌های آلومینا و هماتیت نیز مشاهده می‌شود که با افزایش دما شدت پیک‌های مربوط به آلومینا و هماتیت کاهش یافته است. به نظر می‌رسد، افزایش شدت پیک‌های مربوط به هر سینیت با افزایش دما، در اثر کاهش گرانیوری نمک‌ها [۲۶] و در نتیجه افزایش سرعت انتقال اجزاء واکنش‌دهنده در نمک مذاب و افزایش امکان انجام واکنش بین واکنش‌دهنده‌ها است. افزایش دما هم‌چنین موجب افزایش مقدار حلالیت اجزاء واکنش‌دهنده در نمک مذاب و افزایش عملکرد مکانیسم انحلال- رسوب نسبت به رشد الگودار و در نتیجه افزایش سرعت انجام واکنش بین آن‌ها شده است [۲۲ و ۲۴]. اثر افزایش دما در تولید مواد مختلف به روش نمک مذاب توسط سایر پژوهشگران نیز بررسی شده است و با افزایش دما شدت پیک‌های ماده مورد نظر در این پژوهش‌ها نیز افزایش یافته است [۲۷ و ۲۸]. نتایج این پژوهش نیز برای هر سینیت تا دمای ۹۰۰°C با نتایج گزارش شده هم‌خوانی دارد.

۳-۳-۲- بررسی فازی اثر زمان

با توجه به الگوهای پراش اشعه X به‌دست آمده در شکل (۴)، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش زمان نگهداری مقدار هر سینیت تشکیل شده افزایش می‌یابد. با افزایش زمان نگهداری، با توجه به این‌که مواد اولیه و نمک‌ها زمان بیشتری



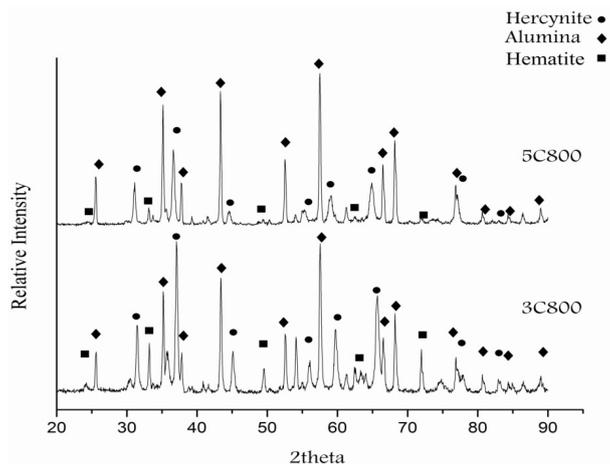
البته با توجه به این‌که مقدار حلالیت آلومینا در نمک مذاب محدود بوده است، ممکن است یون‌های آهن دوظرفیتی وارد ساختار آلومینا شوند و هر سینیت تشکیل دهند. به نظر می‌رسد احتمال انجام هر دو مکانیسم انحلال- رسوب و رشد الگودار، در تشکیل هر سینیت وجود داشته باشد.

۳-۳-۱- بررسی فازی اثر دما

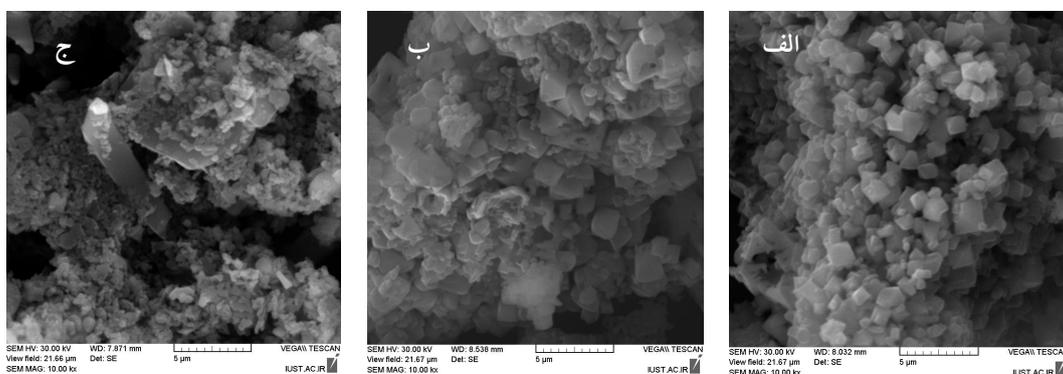
با توجه به اثر عوامل مختلف بر تولید هر سینیت به روش نمک مذاب در این پژوهش اثر عواملی مانند دما و زمان مورد بررسی فازی قرار گرفته است و نتایج و بحث مربوط به هر یک از آنها در ادامه ارائه می‌شود.

۳-۳-۱- بررسی فازی اثر دما

شکل (۳) نمودار مقایسه الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های مربوط به دماهای مختلف در بسترتک و در زمان نگاه‌داری سه ساعت را نشان می‌دهد. با توجه این نمودار ملاحظه شده است که شدت پیک‌های هر سینیت با افزایش دما از ۷۰۰°C تا ۹۰۰°C



شکل ۴- الگوهای پراش اشعه x دمای ۸۰۰°C با زمان‌های نگهداری ۳ و ۵ ساعت



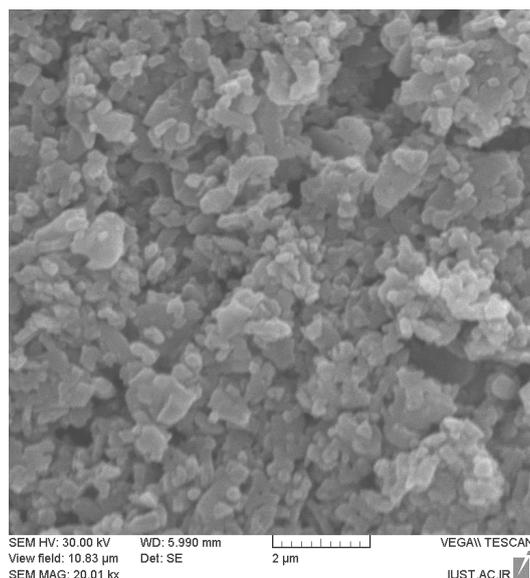
شکل ۵- تصاویر ریزساختاری نمونه‌های قرار داده شده در گستره دمای ۷۰۰°C (الف)، ۸۰۰°C (ب)، ۹۰۰°C (ج)

۴-۳- بررسی ریز ساختاری

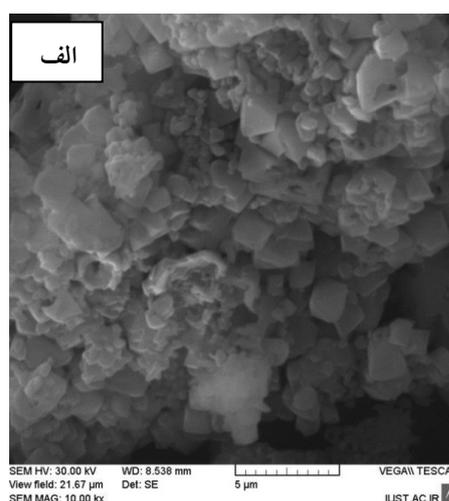
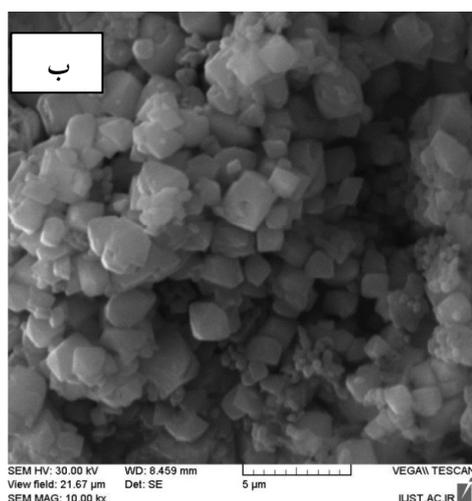
۴-۳-۱- بررسی ریزساختاری اثر دما

با توجه به تصاویر ریزساختاری به دست آمده در شکل (۵) ملاحظه شده است که با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۹۰۰°C درصد ذرات دارای شکل مکعبی و هرمی افزایش می‌یابد. باید به این نکته نیز اشاره شود که به دلیل این‌که در روش نمک مذاب ذرات در محیطی همگن رشد می‌کنند شکل ذرات به شکل ایده‌آل آن‌ها نزدیک است و به همین دلیل در این روش هرسینیت با شکل مکعبی و هرمی به دست آمده است. با توجه به این‌که مقدار حلالیت آلومینا به‌عنوان یکی از مواد واکنش دهنده در دماهای پایین در نمک‌های کلریدی کم است [۲۹] و ماده واکنش‌دهنده دیگر، کلرید آهن، ماده‌ای یونی و کلریدی است و در بستر نمک‌های کلریدی محلول است، می‌توان اظهار

در دمای بالا قرار دارند احتمال انجام واکنش بین واکنش‌دهنده‌ها افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش زمان نگهداری، ممکن است که حلالیت اجزا در نمک‌های مذاب افزایش یابد و احتمال عملکرد مکانیسم انحلال رسوب که در آن سرعت تشکیل محصولات بیش‌تر از مکانیسم رشد الگودار است نیز افزایش یافته باشد، در نتیجه کسر بیش‌تری از محصول تشکیل شده باشد. هم‌چنین امکان دارد که در مکانیسم رشد الگودار، با افزایش زمان نگهداری، احتمال افزایش میزان نفوذ مواد واکنش‌دهنده از لایه هرسینیت تشکیل شده افزایش یابد و مواد واکنش‌دهنده زمان بیش‌تری برای نفوذ از لایه هرسینیت تشکیل شده داشته باشند. در نتیجه مقدار آلومینای باقیمانده و هماتیت تشکیل شده نهایی کاهش و مقدار هرسینیت تشکیل شده افزایش می‌یابد.



شکل ۶- شکل آلومینای استفاده شده



شکل ۷- تصاویر SEM مربوط به نمونه (الف) 3C800 و (ب) 5C800

پایین با توجه به کم بودن میزان حلالیت آلومینا در محمل مذاب، مکانیسم تشکیل هرسینیت به این صورت است که یون‌های آهن دو ظرفیتی به سطح آلومینا منتقل و ترکیب هرسینیت روی سطح آلومینای آغازین تشکیل می‌شود و ذرات شکلی مشابه شکل آلومینای اولیه مطابق با شکل (۶) را دارند. البته هرسینیت در دماهای پایین ممکن است توسط مکانیسم انحلال رسوب نیز تشکیل شده باشد، اما به نظر می‌رسد مکانیسم غالب در دماهای پایین، مکانیسم رشد الگودار است.

داشت مکانیسم غالب انجام واکنش در نمک مذاب، در دماهای پایین مکانیسم رشد الگودار است [۲۲]. ملاحظه شده است که شکل ذرات محصول تنها در دماهای پایین مشابه شکل ذرات آلومینای استفاده شده به‌عنوان واکنش‌دهنده است و با افزایش دما به شکل ذرات مکعبی تغییر شکل می‌یابد. احتمالاً تغییر شکل ذرات با افزایش دما در اثر تغییر در مکانیسم انجام واکنش است و با توجه به وجود مکانیسم‌های مختلف، اشکال مختلفی در نمک مذاب در دماهای متفاوت ایجاد می‌شود. در دماهای

با افزایش دما علاوه بر این که مقدار نفوذ یون آهن در ساختار آلومینا زیاد می شود و هرسینیت تشکیل شده توسط مکانیسم رشد الگودار افزایش یافته است، انحلال مواد در نمک مذاب و احتمال انجام مکانیسم انحلال-رسوب که سرعت تشکیل هرسینیت در آن بیشتر بوده، افزایش می یابد. در نتیجه مقدار هرسینیت تشکیل شده در دماهای بالاتر افزایش یافته است.

۳-۴-۲- بررسی ریز ساختاری اثر زمان

با توجه به تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های قرار داده شده در دماهای مختلف و زمان های متفاوت در شکل (۷)، ملاحظه می شود که با افزایش زمان نگهداری در دماهای مختلف ذرات بیش تری به صورت مکعبی و هرمی تغییر شکل داده اند و همچنین اندازه ذرات مکعبی افزایش یافته است. افزایش اندازه ذرات با افزایش زمان در پژوهش سایر پژوهشگران نیز مشاهده شده است [۳۰]. افزایش درصد ذرات دارای شکل مکعبی و هرمی با نتایج حاصل از بررسی های فازی مطابقت دارد و با توجه به افزایش درصد هرسینیت تشکیل شده با افزایش زمان نگهداری، درصد ذرات دارای شکل مکعبی نیز افزایش یافته است. با افزایش زمان نگهداری در تصاویر ریزساختاری، هم زمانی دو فرایند تشکیل و رشد ذرات هرسینیت قابل مشاهده است. به طور هم زمان برخی ذرات هرسینیت با افزایش زمان نگهداری در دمای بالا و افزایش احتمال حلالیت اجزا و احتمال انجام واکنش بین واکنش دهنده ها روی ذرات آلومینا تشکیل می شوند و برخی ذرات روی هرسینیت های تشکیل شده قبلی رسوب می کنند، در نتیجه توزیعی از اندازه ذرات ریز تا درشت با افزایش زمان نگهداری قابل مشاهده است.

در زمان نگهداری سه ساعت، بیش ترین مقدار تشکیل هرسینیت در دمای ۹۰۰°C بوده است. دمای ۹۰۰°C زمان سه

ساعت برای تولید هرسینیت نسبت به تولید حالت جامد آن، پایین تر است، با توجه به این که در تولید به روش نمک مذاب، واکنش ها در محمل مذاب انجام می گیرد، تحرک اجزا واکنش دهنده در محمل مذاب نسبت به حالت جامد خیلی بیشتر است ($10^{-8} \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ نسبت به $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ در حالت جامد) [۳۱]، در نمک مذاب مکانیسم انجام واکنش نسبت به حالت جامد متفاوت است و نمک مذاب کانال هایی برای نفوذ سریع اجزا واکنش دهنده فراهم می کند [۲۰]، در نتیجه واکنش نسبت به حالت جامد در دمای پایین ۹۰۰°C و زمان کوتاه سه ساعت انجام می شود.

۴- نتیجه گیری

- در این پژوهش هرسینیت با استفاده از روش نمک مذاب، در بستر کک در دمای حداقل ۸۰۰°C و مدت زمان نگهداری سه ساعت تولید شد. البته فازهای دیگری همچون آلومینا و هماتیت نیز در محصول نهایی به دلیل عدم کنترل کامل اتمسفر و تبدیل یون Fe^{+2} به Fe^{+3} وجود داشت.
- بررسی ها نشان داد در زمان نگهداری سه ساعت، با افزایش دما، از ۷۰۰°C تا ۹۰۰°C، درصد هرسینیت تولید شده افزایش یافته و ذراتی با شکل مکعبی و هرمی به دست آمد. در نتیجه بیشترین درصد هرسینیت در زمان سه ساعت در بستر کک و دمای ۹۰۰°C تولید شده است.
- بررسی اثر افزایش زمان نشان داد که افزایش زمان نگهداری از سه به پنج ساعت به دلیل فراهم آمدن فرصت کافی برای عملکرد نمک مذاب، سبب افزایش درصد هرسینیت تشکیل شده و کاهش درصد آلومینا و هماتیت باقیمانده در محصول نهایی شده است و با افزایش زمان درصد ذرات دارای شکل مکعبی و هرمی و اندازه ذرات افزایش یافته است.

1. cubic closed packed
2. per formula unite
3. conventional mixed oxide synthesis
4. reaction sintering
5. under shock waves from explosives

6. mechanochemical synthesis
7. laser vaporization with controlled condensation
8. sol-gel
9. less active

مراجع

1. Harrison R. J., Redfern, S.A.T., and O'Neill, H.S.C., "The Temperature Dependence of the Cation Distribution in Synthetic Hercynite (FeAl₂O₄) from In-Situ Neutron Structure Refinements", *American Mineralogist*, Vol. 83, pp. 1092-1099, 1998
2. Gray T. J., "High Temperature Oxides" Academic Press., 1971.
3. Dekker M., *Refractories Handbook, Technical Association of Refractories*, 2004.
4. Buchebner G. and Harmuth H., "Magnesia-Hercynite Bricks: an Innovative Burnt Basic Refractory", *Proceedings of UNITECR*, Berlin, pp. 427-432, 1999.
5. Weibel D.I.G., "Chrome Ore Free Refractory Bricks for Lining the Transition and Sintering Zone of Rotary Cement Kiln", *Refra Symposium*, pp. 43-56, 1989.
6. Maslennikova G. N., "Pigments of the Spinel Type", *Glass and Ceramics*, Vol. 58, pp. 216-220, 2001.
7. Benedetto F.D., Andreozzi G., Baldi G., Barzanti A., Bernardini G.P., Faso V., Pardi L.A., Romanelli M., "HF²EPR Spectroscopy of Fe(III) Impurities in a Blue Hercynite-Based Pigment", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 2301-2305, 2006.
8. Andreozzi G. B., Baldi G., Bernardini G.P., Di Benedett F., Romanelli M., "Fe Mossbauer and Electronic Spectroscopy Study on a New Synthetic Hercynite-Based Pigment", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 821-824, 2004.
9. Morais Batista A. H., Ramos F.S.O., Braga T.P., Lima C.L., De Sousa F. F., Barros E.B.D., Filho J.M., De Oliveira A.S., De Sousa J.R., Valentini A., Oliveira A.C., "Mesoporous MAI₂O₄ (M=Cu, Ni, Fe or Mg) Spinel: Characterisation and Application in the Catalytic Dehydrogenation of Ethyl Benzene in the Presence of CO₂", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, pp. 148-157, 2010.
10. Baldwin B. G., "The Formation and Decomposition of Hercynite (FeAl₂O₄)", *The Iron and Steel Institute*, Vol. 180, pp. 142-146, 1955.
11. Chen J., "Synthesis of Hercynite by Reaction Sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 259-263, 2011.
12. Tsvigunov A.N., Apolenis A.V., Annikov V.É., Raikova V.M., "Synthesis of Iron Aluminates and a New Modification of Aluminum Oxide Under Shock Waves", *Glass and Ceramics*, Vol. 64, pp. 11-12, 2007.
13. Botta P. M., Aglietti E.F., Porto López J.M., "Mechanochemical Synthesis of Hercynite", *Material Chemistry and Physics*, Vol. 76, pp. 104-109, 2002.
14. Pithawalla Y. B., El Shall M.S., Deevi. S.C., "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Iron Aluminide Particles", *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1225-1231, 2000.
۱۵. فلاحیان م.، "تولید نانو پودر هرسینیت به روش سل-ژل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۹۰.
16. Mao C., Wang G., Dong X., "Low Temperature Synthesis of Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ Powders by the Molten-Salt Method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 106, pp. 164-167, 2007.
17. Song Z., Ma J., Sun H., Wang W., Sun Y., Sun L., Liu Z., "Synthesis of NiWO₄ Nano-Particles in Low-Temperature Molten Salt Medium", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 2675-2678, 2009.
18. Song Z., Ma J., Sun H., Sun Y., Fang J., Liu Z., "Low-Temperature Molten Salt Synthesis and Characterization of CoWO₄ Nano-Particles", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 163, pp. 62-65, 2009.
19. Li H. L., Du Z.N., Wang G.L., Zhang Y.C., "Low Temperature Molten Salt Synthesis of SrTiO₃ Submicron Crystallites and Nanocrystals in the Eutectic NaCl-KCl", *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 431-434, 2010.
20. Zhao S., Li Q., Wang L., Zhang Y., "Molten Salt Synthesis of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Stannate Powders and Ceramics", *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 425-430, 2006.
21. Helan M. and Berchmans L., "Synthesis of LiSm_{0.01}Mn_{1.99}O₄ by Molten Salt Technique", *Rare Earths*, Vol. 28, pp. 255-259, 2010.
22. Zhang S., "Low Temperature Synthesis of Complex Refractory Oxide Powders from Molten Salts", *Journal of the Pakistan Materials Society*, Vol. 1, pp. 49-53, 2007.
23. Ni J. F., "Molten Salt Synthesis and Electrochemical Properties of Spherical LiFePO₄ Particles", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 1260-1264, 2007.
24. Cai Z., Xing X., Li L., Xu Y., "Molten Salt Synthesis of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramic

- Powders", *Alloys and Compounds*, Vol. 454, pp. 466–470, 2008.
25. Lancry E., "Molten Salt Synthesis (MSS) of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ —New Way for Large-Scale Production of Chevrel Phases", *Solid State Chemistry*, Vol. 179, pp. 1879–1882, 2006.
 26. Janz G.J., *Molten Salts Handbook*, Academic Press, 1976.
 27. Afanasiev P. and Geantet C., "Synthesis of Solid Materials in Molten Nitrates", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 178–180 pp. 1725–1752, 1998.
 28. Kim J.H., Myung S.T., Sun Y.K., "Molten Salt Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel for 5V Class Cathode Material of Li-Ion Secondary Battery", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 219–227, 2004.
 29. Jayaseelan D.D., Zhang S., Hashimoto S., "Template Formation of Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel Microplatelets in Molten Salt", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 4745–4749, 2007.
 30. Jiang X., Ma J., Liu J., Ren Y., Lin B., Tao J., Zhu X., "Synthesis of ZnWO_4 Nano-Particles by a Molten Salt Method" *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 4595–4598, 2007.
 31. Baral A. and Varma K.B.R., "Low Temperature Molten Salt Synthesis of Nanocrystalline Cubic $\text{Sr}_2\text{SbMnO}_6$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, pp. 3282–3288, 2009.