

اثر افزودن کلرید منیزیم بر سیستیک تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم

سasan اطرج^{*} ، فاطمه محمدی، محمد رضا نیلوروشان
گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

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

-چکیده-

°C
°C

/ / /

: واژگان کلیدی

Effect of MgCl₂ Addition on the Kinetics of MA Spinel Formation

S. Otroj^{*}, 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

می‌توانند 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 باشد [۲-۸]. برای مثال یون فلورین در CaF_2 یا AlF_3 ، 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 [۶-۲۰]. همچنین محققان گزارش داده‌اند که با افروزندهای SrO ، Y_2O_3 و BeO دمای تشکیل اسپینل کاهش می‌یابد [۶]. کلرید منیزیم نیز مشابه ترکیبات حاوی یون کلر و فلور همانند NaCl ، LiF ، AlF_3 ، Y_2O_3 و BeO می‌تواند بر روی سرعت تشکیل اسپینل تاثیرگذار باشد که تاکنون گزارشی در مورد آن ارائه نشده است. بنابراین تاثیر افروزندهای کلرید منیزیم بر روی مقدار اسپینل آلومینات منیزیم سنتز شده در دماها و زمان‌های مختلف، سیستیک 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°C کلسینه شد. پس از انجام آسیاب، مقدار ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم به آن اضافه و در دماهای 1300°C و 1500°C و 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 فیروزنای هند، ۱۰، HTM) و کربنات منیزیم (منیزیت خام مربوط به معادن پیرجند) 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 تراهدرال را اشغال می‌کند. B که یک کاتیون فلزی سه ظرفیتی است به طور معمول در محلهای اکتاھدرال یک کریستال مکعبی فشرده قرار می‌گیرد [۴-۱]. 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°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 دی الکتریک 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 دیرگذاز در کوره‌های دوار سیمان، کوره ذوب شیشه و دیگر کاربردهای سرامیکی شده است [۹-۴]. توسعه و گسترش بدنه‌های اسپینل آلومینات منیزیم تقریباً از قرون پیش در دسترس بوده است، به‌طوری‌که نمودار فازی سیستم $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 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 Al^{+3} و Mg^{+2} 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°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 V_2O_5 ، Y_2O_3 و NaCl می‌تواند دمای تشکیل اسپینل را تا دمای 1300°C نیز کاهش دهد. همچنین افزودنی‌هایی از این نوع

جدول ۱- آنالیز شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مصرفی

آلومینای کلسینه شده	ویژگی منیزیت	ماده اولیه مصرفی
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

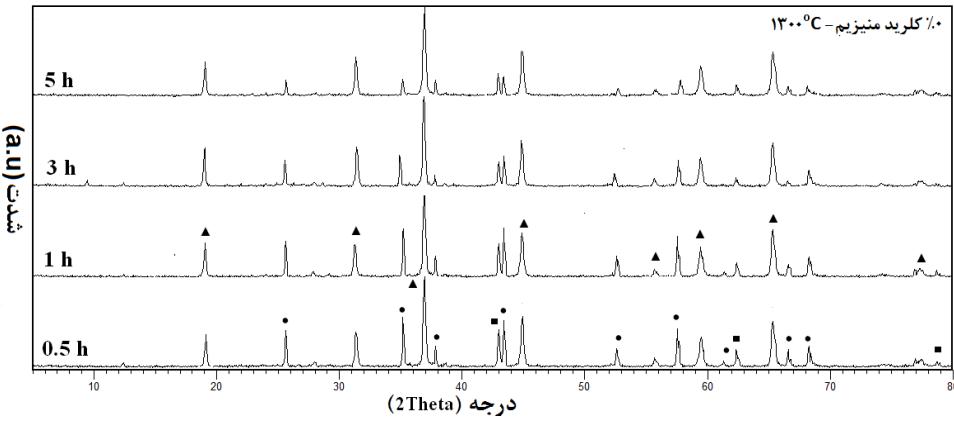
جدول ۲- خواص و ویژگی های کلرید منیزیم مصرفی

چگالی (g/cm ³)	حلالت در آب (20°C)	نقاطه ذوب (°C)	خلوص (%)
۲/۳۲	۵۴/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر	۷۱۴	۹۹ بالای

۲-۲- روش ساخت نمونه ها 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 خشک کن 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 می شود. بنابراین به منظور بهبود چگالی ترکیب و افزایش ۱۱۰۰°C مقدار اسپینل، ترکیبات به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰°C پیش کلسینه شد. برای دست یابی به متوسط اندازه ذرات مناسب ترکیب پیش کلسینه شده به مدت ۲۴ ساعت در بالمیل آسیاب و در خشک کن 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 می شود. 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 فرصهایی با ابعاد ۳۰ میلی متر قطر و ۱۰ میلی متر ضخامت ساخته شد. فرصهای ساخته شده در دو دمای مختلف ۱۳۰۰°C و ۱۵۰۰°C و طی زمان های متفاوت ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ ساعت پخته شد. شناسایی افزارها با استفاده از دستگاه (Bruker, D8ADVANCE, Germany) انجام شد. هم چنین از نرم افزار این دستگاه جهت تعیین مقدار فاز اسپینل MA تشکیل شده (تحلیل نیمه کمی) استفاده شد. سپس با کمک معادله (۱) موسوم به

تحلیل شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مصرفی در جدول (۱) ارائه شده است (ارائه شده توسط شرکت تولید کننده). به منظور تشکیل اسپینل استوکیومتری، ترکیباتی بر طبق نسبت های 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 ویژگی های این افزودنی ارایه شده است. این افزودنی پس از حل شدن در آب ۱۰۰ گرم به ۱۰۰ درصد ترکیب مواد اولیه و به صورت محلول اضافه شد.



شکل ۱- نتایج تحلیل فازی ترکیبات بدون افزودنی کلرید منیزیم پخته شده در دمای 1300°C و در زمان‌های مختلف
 ■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum

۳- نتایج و بحث

۳- 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 1300°C و طی زمان‌های مختلف $0.5, 1, 3$ و 5 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 1300°C را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که استفاده از افزودنی کلرید منیزیم باعث تشکیل مقدار اسپینل بیشتری در دمای 1300°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 1500°C و طی زمان‌های مختلف $0.5, 1, 3$ و 5 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 1500°C را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که استفاده از دمای 1500°C جهت پخت باعث تشکیل اسپینل بیشتری در ترکیب می‌شود. همچنان به طور

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

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

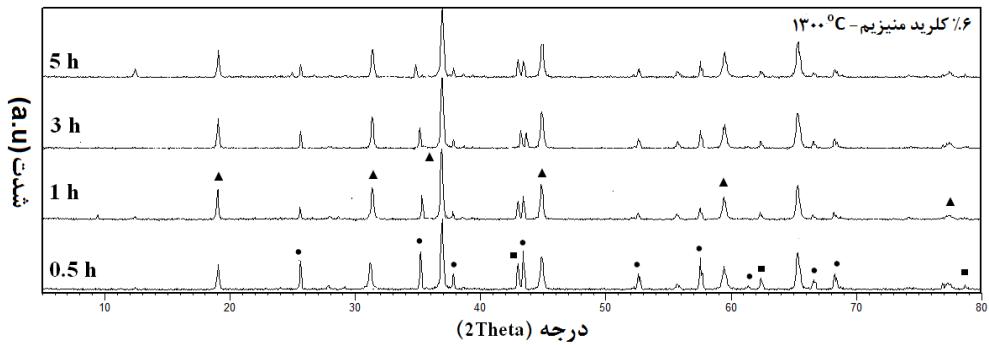
که در این رابطه K ثابت سرعت، t زمان واکنش و x درصد حجمی محصول واکنش کرده در زمان t است [۲۱-۲۳]. با استفاده از معادله‌ی آرنسیوس (معادله ۲) مقدار اثری فعال‌سازی برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم به دست آمد:

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

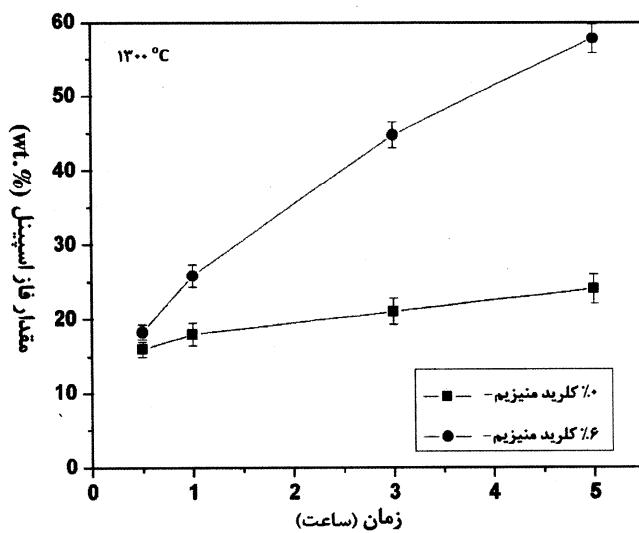
که در این رابطه A فاکتور فرکانس واکنش، E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها و T دما بر حسب کلوین بوده و E_a مستقل از دما هستند. با انجام لگاریتم از دو طرف معادله (۳) به دست می‌آید:

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

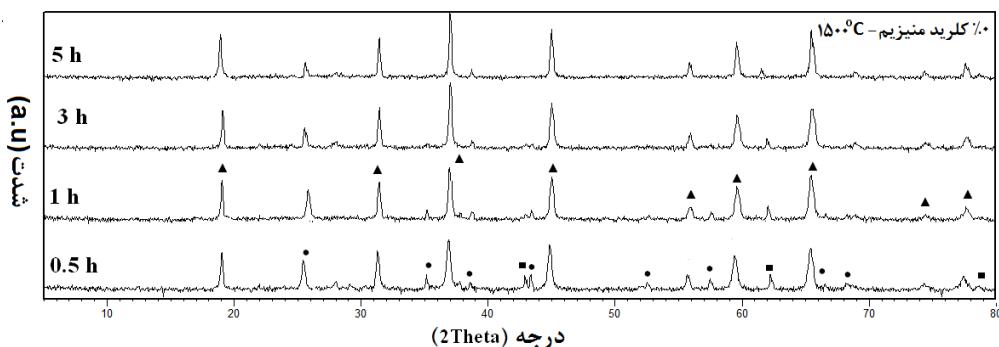
با جایگذاری مقدار K به دست آمده برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم در دو دمای 1300 و 1500°C ، مقدار K و $1/T$ محاسبه شد [۱۷، ۲۴]. مطالعات ریز ساختاری نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی (FE-SEM) مدل JEOL 7500 F بر روی سطح شکست نمونه‌های پخته شده در دماهای 1300 و 1500°C انجام شد.



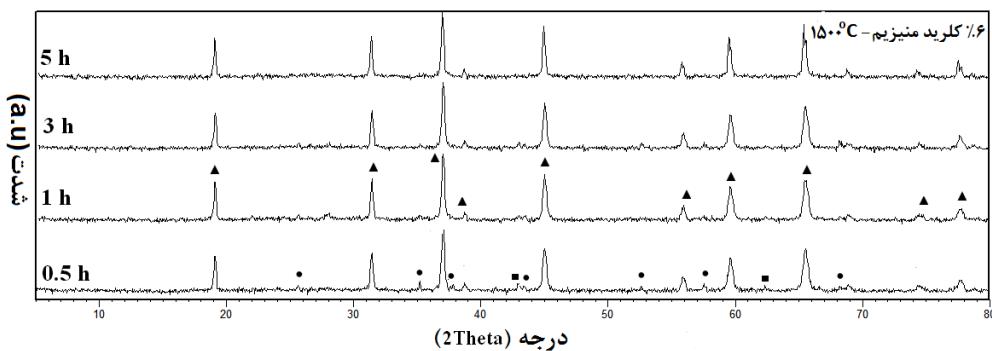
شکل ۲- نتایج تحلیل فازی ترکیبات حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای 1300°C و در زمان‌های مختلف
■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum



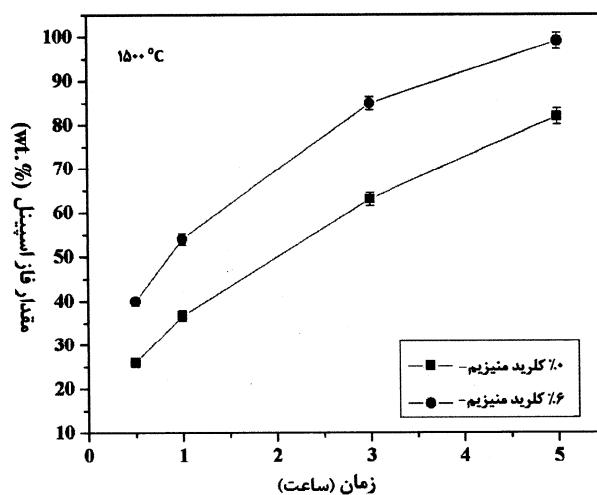
شکل ۳- تاثیر زمان پخت بر مقدار اسپینل تشکیل شده در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم
پخته شده در دمای 1300°C



شکل ۴- نتایج تحلیل فازی ترکیبات بدون افزودنی پخته شده در دمای 1500°C و در زمان‌های مختلف
■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum



شکل ۵- نتایج تحلیل فازی ترکیبات حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم پخته شده در دمای 1500°C و در زمان‌های مختلف
■: Periclase, ▲: Spinel, ●: Corundum



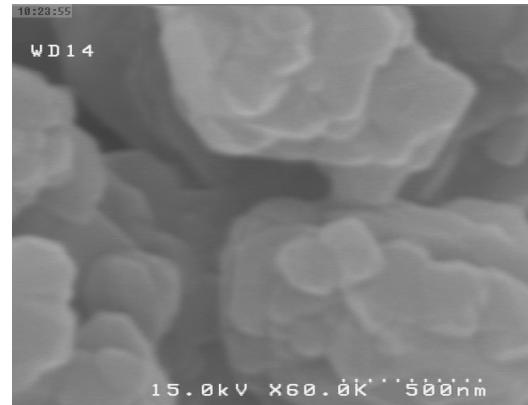
شکل ۶- تاثیر زمان پخت بر مقدار اسپینل تشکیل شده در ترکیبات بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد کلرید منیزیم
پخته شده در دمای 1500°C

افزایش دما مربوط است. افزایش ضریب نفوذ یون‌ها نیز باعث تسريع سرعت واکنش‌های هتروژن گشته، محصول بیشتری تولید می‌شود [۲۱، ۲۴]. با توجه به نتایج نیز این امر دیده می‌شود که افزایش دما از 1300°C به 1500°C باعث افزایش سرعت واکنش‌ها و افزایش مقدار اسپینل تشکیل شده است. اما از طرف دیگر افروزن کلرید منیزیم تاثیر بیشتری بر تشکیل اسپینل در دمای پخت 1300°C دارد. بهطور کلی در دمای 1300°C هنوز سرعت واکنش‌ها زیاد نیست و ضریب نفوذ

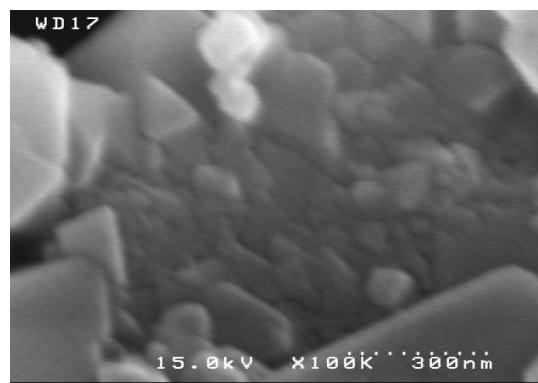
مشابه، ملاحظه می‌شود که استفاده از افزودنی کلرید منیزیم باعث تشکیل مقدار اسپینل بیشتر در دمای 1500°C و زمان‌های مختلف نسبت به نمونه بدون افزودنی می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کلرید منیزیم باعث افزایش سرعت تشکیل اسپینل می‌شود که این تاثیر در دمای 1300°C نسبت به 1500°C بیشتر مشهود است.

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

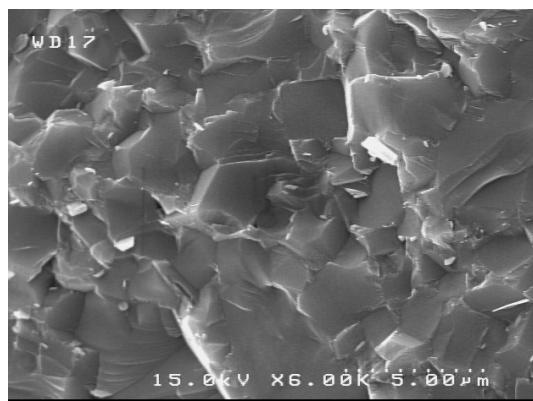
یون‌ها نیز در ساختار نسبتاً پایین است. اما برای نفوذ یون‌ها در ساختار علاوه بر افزایش ضروری دما باید میزان جاهای خالی مناسبی نیز در ساختار وجود داشته باشد [۲۱، ۲۴]. بر این اساس یکی از دلایل افزایش سرعت تشکیل اسپینل با افزودن کلرید منیزیم می‌تواند به ایجاد عیوب کریستالی ناشی از خروج رطوبت در ترکیب مربوط 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 ALF_3 کلرید منیزیم با افزایش دما می‌تواند همانند ترکیب پیروهیدرولیز و منیزیات فعال در بدنه ایجاد کند که این ماده با سرعت بیشتری با آلمینا واکنش داده، در نتیجه سرعت تشکیل اسپینل ریز دانه افزایش می‌باشد. 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 آلمینا و منیزیات موجود در سیستم حاصل می‌شود، افزایش می‌دهد [۱۶، ۱۷]. از طرف دیگر استفاده از کلرید منیزیم می‌تواند با ناخالصی‌های مواد اولیه تشکیل یوتکنیک 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 سیترینگ 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°C را نشان می‌دهند. همچنین شکل‌های (۹) و (۱۰) تصاویر مربوط به



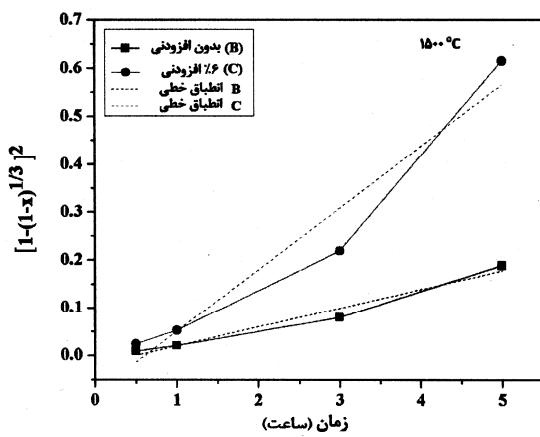
شکل ۷- تصویر ریزساختار ترکیب بدون افزودنی پخته شده در دمای 1300°C



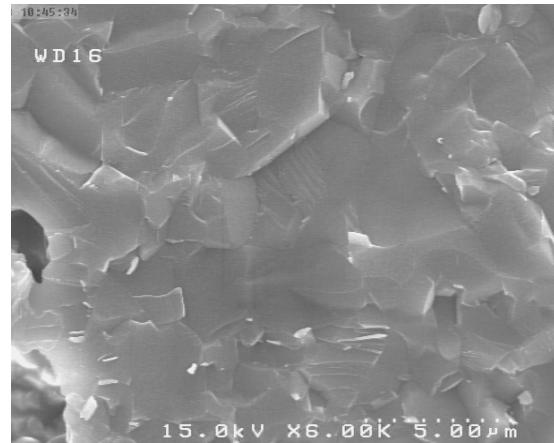
شکل ۸- تصویر ریزساختار ترکیب حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم پخته شده در دمای 1300°C



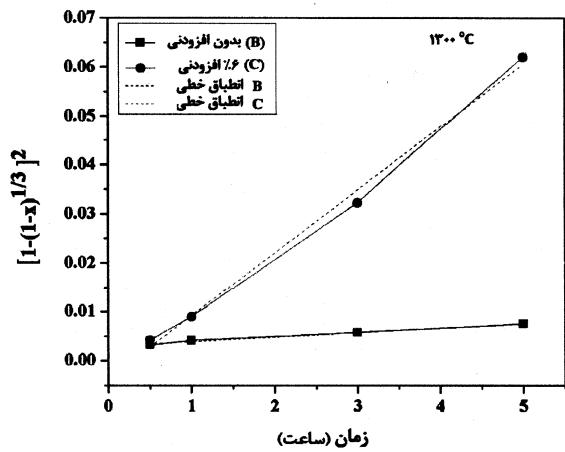
شکل ۹- تصویر ریزساختار ترکیب بدون افزودنی پخته شده در دمای 1500°C



شکل ۱۲- تاثیر زمان سیترینگ 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 1500°C



شکل ۱۰- تصویر ریزساختار ترکیب حاوی ۶ درصد افزودنی کلرید منیزیم پخته شده در دمای 1500°C



شکل ۱۱- تاثیر زمان سیترینگ 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 1300°C

۲-۳-۳- ارزیابی انرژی فعالسازی
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 1300°C و 1500°C در شکل های (۷) و (۸) ارائه شده است. مقادیر شبیب 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 شبیب نمایان گر سرعت انجام واکنش (K) است [۲۴]. همان طور که در جدول (۳) و (۴) مشاهده می شود، با افزایش دما و زمان شبیب نمودارها افزایش پیدا کرده و در نتیجه مقدار اسپینل تشکیل شده بیشتر شده است. همچنین در هر دو دمای 1300°C و 1500°C ، شبیب نمودار حاوی افزودنی کلرید منیزیم (C) از شبیب نمودار بدون افزودنی (B) بیشتر است. در نتیجه سرعت تشکیل اسپینل در اثر افزودن کلرید منیزیم افزایش یافته است. نمودار تغییرات $\ln K / T$ بر حسب $\ln K$ برای هر یک از نمونه های بدون افزودنی و حاوی ۶٪ افزودنی کلرید منیزیم، در شکل (۱۳) ارائه شده است. مقادیر شبیب و عرض از مبدا منحنی های شکل (۱۳) در جدول (۵) آورده شده است. با توجه به جدول (۵) ملاحظه

ریزساختار نمونه های بدون افزودنی و حاوی ۶ درصد وزنی کلرید منیزیم پس از پخت در دمای 1500°C را نشان می دهد. تصاویر ارائه شده نیز تایید کننده ت تشکیل اسپینل بیشتر و دانه ریزتر و همچنین ایجاد فاز مذاب با افزودن کلرید منیزیم آند.

جدول ۳- مقادیر شیب و عرض از مبدأ رابط خطی نمودار B و C در دمای 1300°C

$[1-(1-x)^{1/3}]^2=kt$	معادله
۰/۰۰۲۹۵	عرض از مبدأ
۰/۰۰۰۹۱۵۲۷	شیب
-۰/۰۰۳۶۳	عرض از مبدأ
۰/۰۱۲۸۳	شیب

جدول ۴- مقادیر شیب و عرض از مبدأ رابط خطی نمودار B و C در دمای 1500°C

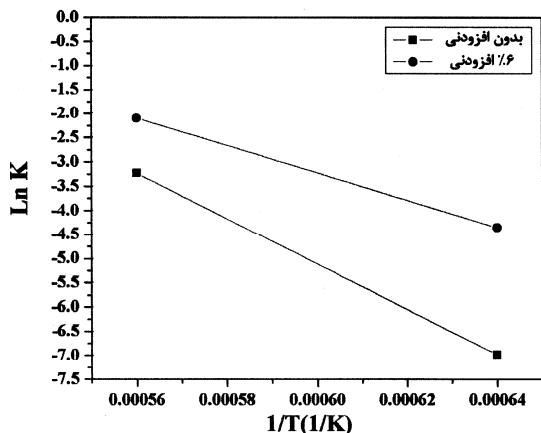
$[1-(1-x)^{1/3}]^2=kt$	معادله
-۰/۰۱۹۵۶	عرض از مبدأ
۰/۰۳۹۵	شیب
-۰/۰۷۸۵۱	عرض از مبدأ
۰/۱۲۸۸۵	شیب

شود. این تاثیر در دمای 1300°C نسبت به 1500°C بیشتر مشاهده می‌شود. یکی از دلایل افزایش سیستمیک تشکیل اسپینل می‌تواند مربوط به ایجاد عیوب کربستالی ناشی از خروج رطوبت در ترکیب باشد. کلرید منیزیم یک ماده جاذب رطوبت بوده و در هنگام پیروهیدرولیز به MgO و HCl تبدیل می‌شود که MgO حاصل دارای گروههای سطحی هیدروکسیل بوده و باعث تسهیل خروج رطوبت سطحی و ایجاد عیوب در شبکه می‌شود. عیوب ایجاد شده نیز باعث افزایش نفوذ و در نتیجه افزایش سرعت تشکیل اسپینل می‌شود. همچنین کلرید منیزیم به همراه ناخالصی‌های موجود در سیستم تشکیل یوتکتیک داده و فاز مذاب ایجاد می‌کند که فاز مذاب ایجاد شده به نفوذ بیشتر در سیستم کمک کرده، باعث افزایش سرعت تشکیل اسپینل می‌شود. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه بدون افزودنی کلرید منیزیم با استفاده از افرایش سرعت تشکیل اسپینل MA با استفاده کیلوکالری بر مول و برای نمونه حاوی 6% درصد کلرید منیزیم، مقدار این انرژی $55/71$ کیلوکالری بر مول به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی این است که انرژی کمتر برای تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم مورد نیاز است که این تاییدکننده‌ی افزایش سرعت تشکیل اسپینل MA با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم است.

می‌شود که شیب نمودار نمونه‌ی اسپینلی حاوی افزودنی کمتر از نمونه‌ی بدون افزودنی است. در نتیجه می‌توان دریافت که سرعت واکنش تشکیل اسپینل در نمونه حاوی افزودنی کلرید منیزیم کمتر به دما وابسته است و بر عکس در نمونه بدون افزودنی دما تاثیر بیشتری بر سرعت تشکیل فاز اسپینل دارد. با توجه به شیب خطوط داده شده در جدول (۵) و با استفاده از معادله‌ی آرنیوس انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی افزودنی کلرید منیزیم محاسبه شد. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه بدون افزودنی کلرید منیزیم $93/06$ کیلوکالری بر مول و برای نمونه حاوی 6% درصد کلرید منیزیم، مقدار این انرژی $55/71$ کیلوکالری بر مول به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی این است که انرژی کمتر برای تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم مورد نیاز است که این تاییدکننده‌ی افزایش سرعت تشکیل اسپینل MA با استفاده از افزودنی کلرید منیزیم است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که افزودن کلرید منیزیم می‌تواند 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 شب و عرض از مبدأ نمودارهای شکل ۱۳

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

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 Spinel", *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 Matretil 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 Spinel", *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 Pogrebennkov, 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", *Thermochimica Acta*, Vol. 388, pp. 105-114, 2002.

