



# بررسی اثر افزودنی فلورایدی بر فرایند تشکیل آلومینای آلفا از آلومینای فعال

فصلنامه  
سرامیک ایران

جواد آزاد<sup>۱</sup>، محسن نوری خضرآباد<sup>۲</sup>، سعید حسنی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران  
<sup>۲</sup> استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران  
<sup>۳</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران



نویسنده مسئول:

دکتر محسن نوری خضرآباد

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی،

دانشگاه یزد، یزد

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۳۶ تا ۴۳

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۵/۱۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۶/۰۱

m.nouri@yazd.ac.ir

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.9.6

**چکیده:** آلومینای آلفا مهم‌ترین ماده مصرفی در ساخت سرامیک‌های مهندسی و دیرگدازهای آلومینایی است. آلومینای فعال (اکتیو) که با نام‌های آلومینای هیدراته شونده و  $p\text{-Al}_2\text{O}_3$  نیز شناخته می‌شود، نوعی آلومینای واسطه است که از حرارت‌دهی لحظه‌ای گیبسیت در دماهای  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  بدست می‌آید. در این پژوهش اثر افزودنی آمونیوم بی‌فلوراید ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) بر فرآیند تشکیل آلومینای آلفا از آلومینای فعال مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا دوغاب‌هایی حاوی آلومینای فعال و مقادیر مختلف افزودنی (۰ تا ۳٪ وزنی افزودنی آمونیم بی‌فلوراید) تهیه و به مدت یک ساعت هم زده شدند. سپس آب هر دوغاب توسط کاغذ صافی گرفته شده و پودر حاصل در خشک‌کن با دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. پودرها جهت آنالیز فازی و DSC تا دمای  $1400^\circ\text{C}$  کلسینه شدند. نتایج نشان داد در مقدار افزودنی فلورایدی ۱٪ پیک تندی در دمای  $1100$  درجه ظاهر شد که تایید تشکیل آلومینای آلفا می‌باشد. پیک مذکور با افزایش درصد افزودنی تا ۳٪ به دماهای پایین‌تری تا حدود  $925^\circ\text{C}$  منتقل شد. بررسی‌های ریزساختاری با FESEM نشان داد در نمونه‌های حاوی افزودنی، ذرات دارای شکل شش ضلعی هستند. ساختار شش‌ضلعی ذرات با افزایش درصد افزودنی منظم‌تر شده و ضخامت ورقه‌های شش‌ضلعی نیز بیش‌تر می‌شود. در انتها، مکانیزم‌های اثر افزودنی فلورایدی در تشکیل فاز آلفا با توجه به منابع موجود تحلیل شده و صحت یافته‌ها در مقایسه با دیگر پژوهش‌های انجام شده در این خصوص بررسی گردید.

کلمات کلیدی: آلومینا، فعال، کلسینه، ریزساختار، آلفا.

## ۱- مقدمه

آلومینا یکی از مهم‌ترین مواد اولیه مصرفی در صنعت سرامیک است. امروزه سرامیک‌های آلومینایی از جمله مواد مهم برای توسعه فناوری‌های جدید و پیشرفته محسوب می‌شوند [۱]. آلومینا در انواع مختلفی وجود دارد که شامل ۸ فاز واسطه و یک فاز دمای بالا (آلفا) می‌باشد. آلومینای مصرفی برای تولید فلز آلومینیوم از انواع واسطه است، اما برای کاربردهای سرامیک‌های مهندسی و دیرگداز، تنها فاز پایداری که قابل استفاده می‌باشد فاز آلفا است که برای دستیابی به این فاز لازم است آلومیناهای واسطه تا دماهای بالا حرارت داده شوند که اصطلاحاً پس از حرارت‌دهی به آن‌ها آلومینای کلسینه گفته می‌شود [۲]. تولید سالیانه آلومینا در جهان در سال ۲۰۲۱ برابر با ۱۳۸ میلیون تن بوده است که سهم تولید سالیانه ایران حدود ۲۵۰ هزار تن بوده است. برای تولید هر تن فلز آلومینیوم به ۲ تن آلومینا نیاز است و از سوی دیگر برای تولید هر تن آلومینا ۲ یا ۳ تن سنگ معدنی بوکسیت لازم است. تنها تولیدکننده آلومینا در ایران، شرکت آلومینای ایران است که در شهرستان جاجرم قرار دارد. این شرکت تنها تولیدکننده پودر آلومینا در کشور است که این محصول به عنوان ماده اولیه واحدهای تولیدی آلومینیوم‌سازی از جمله ایرالکو،



المهدی، هرمزال، سالکو و نیز تولید شمش در جازم به مصرف می‌رسد. با این حال هنوز تولید تجاری و انبوه آلومینای مورد نیاز برای سرامیک‌های مهندسی و دیرگذاها موفقیت‌آمیز نبوده و همچنان عمده نیاز این بخش، از خارج کشور وارد می‌شود. برای دستیابی به فاز آلفا، آلومیناهای واسطه (مانند فاز گاما) باید تا دماهای بالایی حدود  $1400^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شوند. در این میان می‌توان با استفاده از افزودنی‌های فلورایدی این دما را کاهش داد و تشکیل فاز  $\alpha$  را تسریع نمود. انواع مختلفی از افزودنی‌های فلورایدی در منابع استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به  $\text{LiF}$ ،  $\text{AlF}_3$ ،  $\text{ZnF}_2$ ،  $\text{MgF}_2$ ،  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{NaF}$ ،  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  و  $\text{NH}_4\text{F}_{10}$  [۳-۱۰] اشاره نمود.

Zivkovic و همکارانش [۳]، نشان دادند که تمامی انواع افزودنی‌های فلورایدی قادر نیستند که تشکیل آلومینای آلفا را تسریع کنند. نتایج آن‌ها با استفاده از افزودنی‌های  $\text{LiF}$ ،  $\text{AlF}_3$ ،  $\text{MgF}_2$ ،  $\text{CaF}_2$  و  $\text{NaF}$  و  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  نشان داد که با افزودن ۲٪ وزنی از هر یک از افزودنی‌های فوق، دمای تبدیل آلومینای گاما به آلفا در مورد  $\text{AlF}_3$   $400^{\circ}\text{C}$  و  $\text{MgF}_2$   $220^{\circ}\text{C}$  و برای  $\text{CaF}_2$  حدود  $130^{\circ}\text{C}$  کاهش داشته است، اما در حضور سه افزودنی دیگر دمای تبدیل گاما به آلفا کاهش نیافته است. در توضیح مکانیزم عملکرد یون فلوراید، این محققین تشکیل پل‌های فلورایدی بین سطح آلومینای گاما و کاتیون افزودنی ( $\text{Ca}$ ،  $\text{Mg}$  یا  $\text{Al}$ ) را در کاهش انرژی فعال‌سازی تشکیل آلومینای آلفا موثر دانسته‌اند.

اگر چه در تمامی مقالات موجود نقش تسریع‌کننده‌ی یون فلوراید در تشکیل آلومینای آلفا به اثبات رسیده است، با این حال مکانیزم مشخص و واحدی برای این اثر تسریعی در تمامی مقالات ارائه نشده است. Tian و همکارانش [۴]، تأثیر افزودن  $\text{AlF}_3$  و فلوراید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) بر تبدیل آلومینای آلفا از بوهمیت را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، هنگامی که بوهمیت حاوی افزودنی‌های  $\text{AlF}_3$  و  $\text{NH}_4\text{F}$  بود دمای تبدیل به ترتیب  $150^{\circ}\text{C}$  و  $300^{\circ}\text{C}$  نسبت به حالتی که حاوی هیچ افزودنی نبود کاهش یافت. پودرهای آلومینای آلفای تشکیل شده به صورت ذرات شش‌ضلعی و با قطر حدود ۳-۲ میکرومتر و ضخامت ۲۰۰ نانومتر شناسایی شد. یون‌های فلوراید در  $\text{AlF}_3$  یا  $\text{NH}_4\text{F}$  تا حدی وارد شبکه‌های آلومینای آلفا می‌شوند و بقیه به سطح کریستال‌های آلومینا متصل شده، که پیوند شیمیایی F-Al-O تشکیل می‌دهند. نتایج همچنین نشان داد که تشکیل پیوند F-Al-O در حین مخلوط کردن پودر در آب قبل از کلسینه کردن آن، امکان دستیابی به ساختار شش‌ضلعی از دانه‌های ذره مانند آلومینای آلفا را تسهیل می‌کند.

Li و همکارانش [۵]، تأثیر مواد افزودنی  $\text{LiF}$ ،  $\text{ZnF}_2$  و  $\text{AlF}_3$  را برای نمونه‌های بوهمیت برای توسعه فاز آلفا بررسی کردند. با اضافه کردن مقدار ۲ درصد  $\text{AlF}_3$  و  $\text{LiF}$  به آلومینای واسطه، دمای تبدیل آلومینای آلفا حدود  $300^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و همچنین ذرات آلومینای آلفا با اندازه ذرات متوسط ۲ میکرون تولید گردید. این محققین مکانیزم اثر یون فلوراید را به تشکیل ترکیب میانی AIOF و تأثیر آن در افزایش انتقال جرم بین آلومینای تتا و آلفا نسبت دادند.

در منابع مطالعاتی به اثر افزودنی آمونیم بی‌فلوراید ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) در تشکیل فاز آلفا اشاره‌ای نشده است و همچنین اثر یون فلوراید بر تشکیل آلومینای آلفا از آلومینای هیدراته‌شونده نیز بررسی نشده است. آلومینای هیدراته‌شونده یا آلومینای فعال که با نام  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  نیز شناخته می‌شود، نوعی آلومینای واسطه است که از حرارت‌دهی لحظه‌ای گیسیت در دماهای  $500^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}$  بدست می‌آید [۱۱]. به همین دلیل در پژوهش حاضر، اثر افزودنی فلورایدی آمونیوم بی‌فلوراید روی سنتز آلومینای کلسینه با استفاده از آلومینای فعال بررسی شده است.

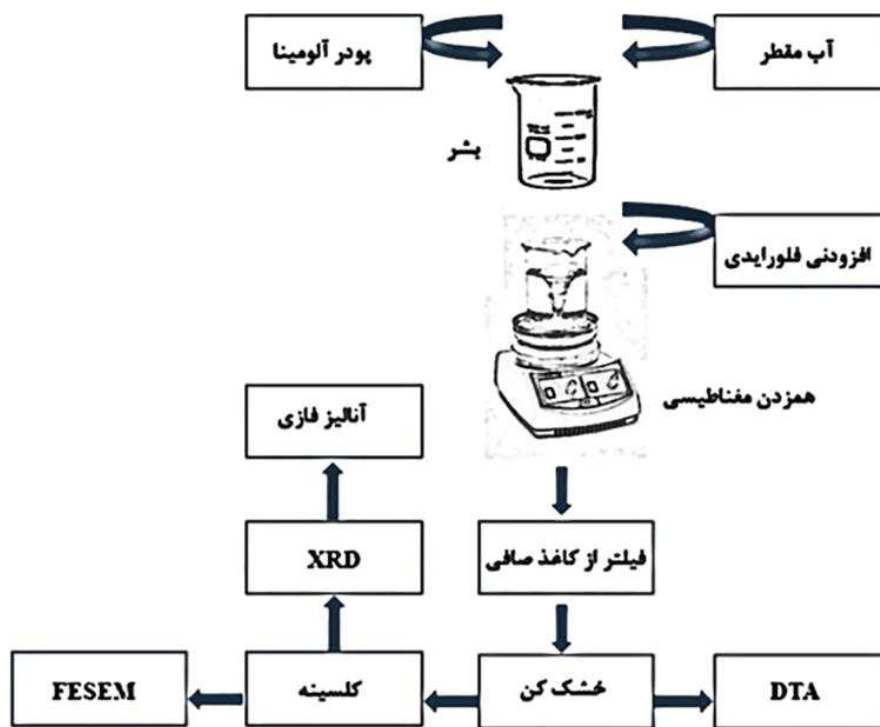
## ۲- مواد و روش تحقیق

آلومینای فعال چینی (با مشخصات ذکر شده در جدول ۱) و افزودنی آمونیوم بی‌فلوراید مواد اولیه اصلی مصرفی در این پژوهش بودند. در شکل ۱ شمایی از فرایند آماده‌سازی نمونه‌ها و آزمایشات انجام شده نشان داده شده است. پس از تهیه دوغاب‌هایی از آلومینای فعال و آب مقطر، مقادیر ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی افزودنی فلورایدی به آن‌ها اضافه گردید. سپس هر دوغاب به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شد و پس از عبور از کاغذ صافی، پودر حاصله در خشک‌کن در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و برای بررسی‌های بعدی توسط آزمون‌های DSC یا XRD مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ترکیب فازی نمونه‌های پودری توسط آزمون

پراش پرتو ایکس (XRD-D8ADVANCE) انجام شد. الگوی پراش با استفاده از لامپ Cu-K $\alpha$  با طول موج  $\lambda = 1/541 \text{ \AA}$  در بازه  $10 > 2\theta > 80$  و در شرایط گام  $0/05$  و زمان گام ۱ ثانیه به دست آمده است. فازبندی با استفاده از اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد و نرم‌افزار X'Pert صورت گرفت. جهت شناسایی دمای تشکیل فاز آلفا، نمونه‌ها توسط آزمون گرماسنجی افتراقی (STA-409 NETZSCH) تحت اتمسفر هوا با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی ریزساختاری نمونه‌های پودری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM-MIRA3-TESCAN) با ولتاژ کاری ۱۵ kv انجام شد.

جدول ۱- مشخصات آلومینای فعال چینی.

ترکیب شیمیایی	میزان (درصد)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> ۸۲
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< ۰/۱۰
SiO <sub>2</sub>	< ۰/۱۵
Na <sub>2</sub> O	< ۰/۴۰
L.O.I	< ۱۶-۱۵
D50	< ۴-۸ $\mu$



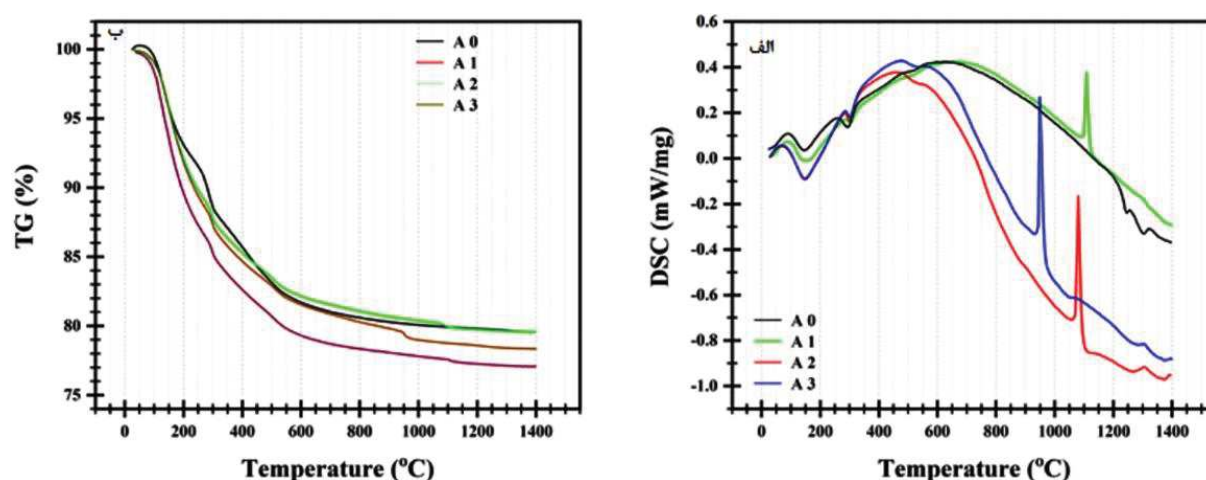
شکل ۱- شمای کلی از فرایند انجام پژوهش.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ (الف) و ۲ (ب)، نتایج آنالیزهای DSC و TG برای نمونه‌های حاوی ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد افزودنی نشان داده شده است. مطابق با شکل ۲ (الف) در نمونه بدون افزودنی قله مربوط به تشکیل آلومینای آلفا در دماهای حدود  $1250^\circ\text{C}$  و با شدت بسیار کمی مشاهده گردید. اما با افزایش درصد افزودنی از ۱ تا ۳ درصد، شدت پیک مربوط به استحاله تبدیل به آلومینای آلفا افزایش یافته و این قله به دماهای پایین‌تری منتقل شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد افزودنی از ۱ درصد به ۲ درصد، دمای پیک استحاله تنها  $50^\circ\text{C}$  کاهش می‌یابد اما با افزایش مقدار افزودنی به ۳ درصد، دمای استحاله به طور قابل ملاحظه‌ای

تا دمای  $925^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌یابد. نتایج TG شکل ۲ (ب) نشان می‌دهد در همه نمونه‌ها کاهش وزن تقریباً تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  انجام شده و پس از آن وزن نمونه‌ها تقریباً ثابت می‌گردد.

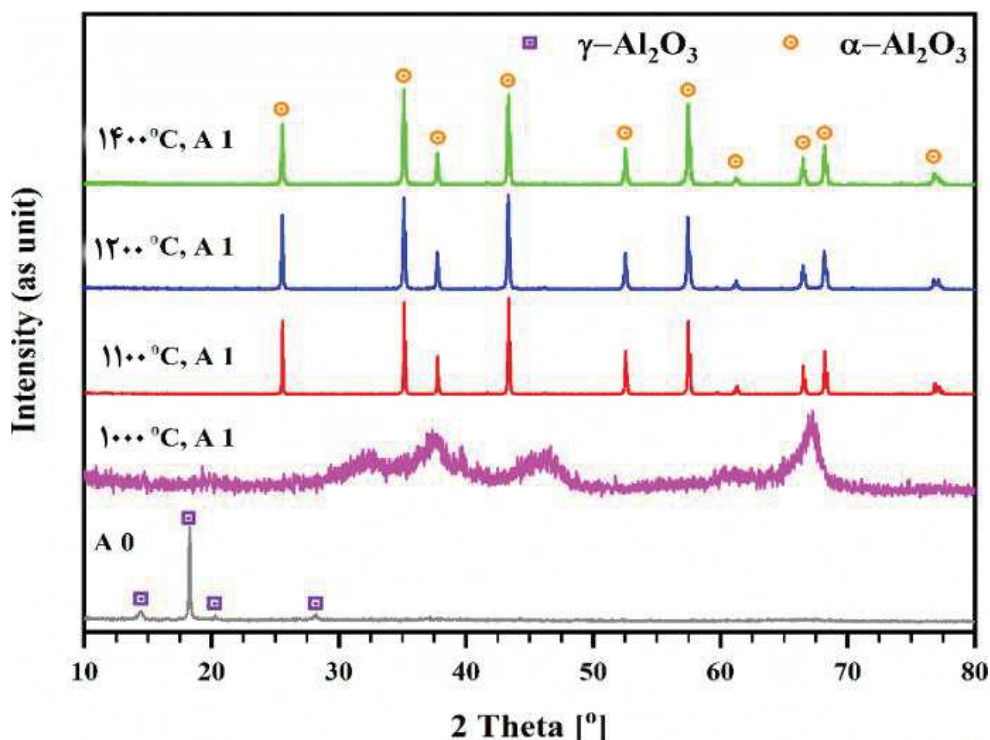
به منظور بررسی دمای بهینه برای تشکیل فاز آلومینای آلفا، نمونه‌های حاوی ۱ درصد افزودنی با سرعت  $10^{\circ}\text{C}$  بر دقیقه تا دماهای  $1000$ ،  $1100$ ،  $1200$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  در کوره الکتریکی حرارت داده شدند و سپس کوره خاموش گردید و سرد شدن کوره به آرامی صورت گرفت، نمونه‌ها به وسیله XRD مورد بررسی فازی قرار گرفتند و نتایج با الگوی پراش نمونه آلومینای فعال خام مقایسه گردید (شکل ۳). الگوی نمونه آلومینای فعال خام نشان می‌دهد که این آلومینا کاملاً ساختار آمورف ندارد بلکه مقداری آلومینای گاما در ساختار آن وجود دارد. با این حال با افزودن ۱ درصد وزنی فلورایدی و حرارت‌دهی این نمونه تا دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ابتدا ساختار نمونه آمورف می‌شود. در این حالت باقی‌مانده آب کریستالی موجود در آلومینای فعال خارج شده اما هنوز ساختار کریستالی جدیدی شکل نگرفته است. اما با حرارت‌دهی نمونه‌ها تا  $1100^{\circ}\text{C}$ ، فاز آلومینای آلفا تشکیل می‌گردد. با این حال افزایش بیش‌تر دما تا  $1400^{\circ}\text{C}$  تغییری در وضعیت پیک‌ها ایجاد نکرده است و وضعیت ظاهری پیک‌ها بسیار به هم شبیه هستند.



شکل ۲. منحنی‌های (الف) DSC و (ب) TG برای نمونه‌های حاوی ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد افزودنی فلورایدی

بر اساس نتایج XRD در حضور افزودنی فلورایدی دمای تشکیل آلومینای آلفا بین  $1000$  تا  $1100^{\circ}\text{C}$  است. در حالی که طبق نتایج DSC در نمونه‌ی بدون افزودنی دمای استحاله فازی معمولاً بالای  $1250^{\circ}\text{C}$  است. استحاله تشکیل فاز  $\alpha$  از نوع بازساز (Reconstructive) است که طی آن یک فرآیند جوانه‌زنی و رشد انجام می‌شود و به انرژی زیادی برای غلبه بر سد انرژی جوانه زنی نیاز است. بنابراین می‌توان گفت که ساختار کریستالی تغییر شکل می‌دهد و عیوبی در آن ایجاد می‌شود. مکانیزم جانشینی یون فلوتور به جای اکسیژن در شبکه کریستالی و ایجاد جاهای خالی کاتیونی برای حفظ خنثایی بار الکتریکی، می‌تواند مکانیزم غالب در این خصوص باشد که در منابع نیز به آن اشاره شده است [۱۲]. بر اساس مقادیر شعاع یونی ( $\text{F}^-$  با شعاع یونی  $0.136$  نانومتر و  $\text{O}_2^-$  با شعاع یونی  $0.176$  نانومتر) می‌توان نتیجه گرفت که یون  $\text{F}^-$  می‌تواند وارد زیر شبکه آنیونی شود. با توجه به اینکه فرآیند تشکیل آلومینای  $\alpha$  فرآیند نفوذی و مبتنی بر نفوذ کاتیون‌ها می‌باشد، به نظر می‌رسد که یون  $\text{F}^-$  حرکت کاتیون‌ها را در داخل شبکه ی آلومینا تسریع می‌نماید.

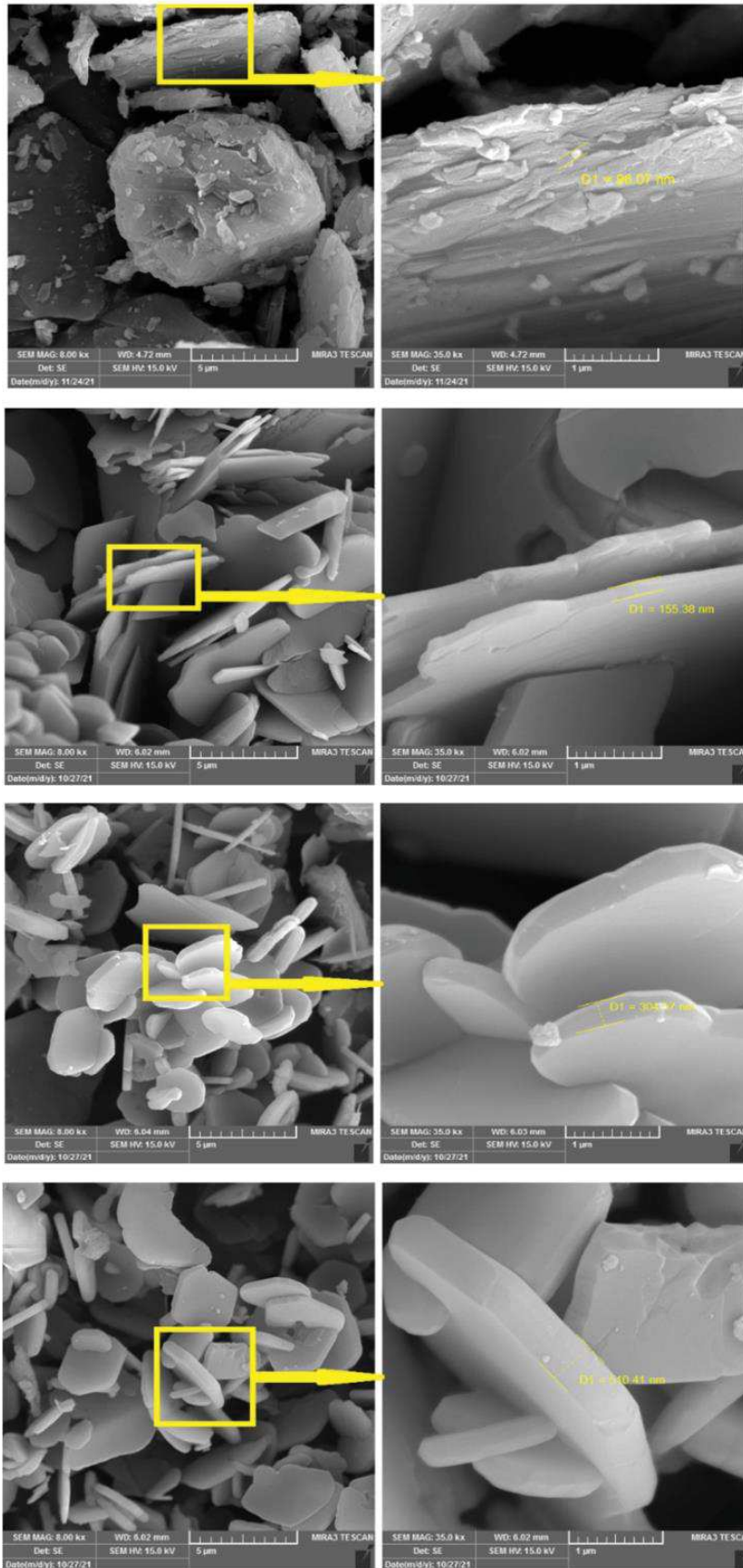
در شکل ۴ (الف) تصاویر ریزساختاری از آلومینای فعال پس از حرارت‌دهی تا  $1200^{\circ}\text{C}$  (بدون افزودنی) مشاهده می‌گردد. ساختار نامنظم و ذره‌ای این آلومینا و همچنین تخلخل‌هایی که در ساختار آن مشاهده می‌شود حاکی از آن است که تبدیل به فاز  $\alpha$  در این آلومینا هنوز به خوبی صورت نگرفته است. نتایج DTA نیز نشان دادند که برای تبدیل آلومینای فعال به  $\alpha$  در نبود افزودنی دماهای بالاتری لازم است و پیک تشکیل فاز  $\alpha$  در این نمونه از شدت کمی برخوردار بود.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه خام و نمونه حاوی ۱ درصد افزودنی پس از حرارت‌دهی در دماهای مختلف.

با افزودن ۱ درصد افزودنی فلورایدی، ساختار کریستالی حاصل کاملاً متفاوت است. در این حالت شکل ظاهری آلومینای آلفا به کریستال‌های شش‌ضلعی ورقه‌ای شکل تغییر یافته است. بلورهای شش‌ضلعی دارای لبه‌های گرد و نامنظم هستند. با توجه به نتایج XRD، مشخص می‌شود که این بلورها همان آلومینای آلفا هستند که با افزایش درصد افزودنی فلورایدی تشکیل شده‌اند. اندازه و ضخامت این کریستال‌ها از تصاویر FESEM، معادل ۱۵۵ nm اندازه‌گیری شد (شکل ۴ (ب)). در شکل ۴ (ج) تصاویر ریز ساختار پودر آلومینای α در حضور ۲٪ وزنی افزودنی فلورایدی نشان داده شده است.

همانگونه که مشخص است با افزایش درصد افزودنی آمونیوم بی‌فلوراید شکل ظاهری ورقه‌های شش‌وجهی نظم‌بیش‌تری یافته و ضخامت ورقه‌ها نیز به ۳۰۴ nm افزایش یافته است. در شکل ۴ (د) تصاویر نمونه‌های حاوی ۳ درصد افزودنی فلورایدی نشان داده شده است. در پودر حاصل از این نمونه ساختار شش‌ضلعی بلورها تقریباً کامل شده و ضخامت بلورها نیز افزایش بیش‌تری یافته است. ضخامت بلورها در این حالت ۵۱۰ nm نانومتر محاسبه گردید که نسبت به نمونه ۲٪ افزودنی، افزایشی حدود ۷۰ درصدی را دارد. همچنین ورقه‌های شش‌ضلعی ایجاد شده لبه‌های منظم‌تر و صاف‌تری نسبت به نمونه ۱٪ و ۲٪ افزودنی دارد. در خصوص دلیل ایجاد این ساختار شش‌ضلعی می‌توان گفت با جذب فلئوئر روی سطوح شبکه، میزان رسوب آلومینای آلفا در سطوح کاهش می‌یابد. با این حال به دلیل گزینش‌پذیری وجوه شبکه به یون‌های F<sup>-</sup>، وجوه شبکه مقادیر متفاوتی از یون‌های F<sup>-</sup> را جذب می‌کنند و باعث می‌شوند که سطوح شبکه با سرعت‌های متفاوتی رشد کنند. بنابراین صفحات کریستالی با نرخ رشد بالا، کوچک‌تر و کوچک‌تر می‌شوند و حتی ناپدید می‌شوند. در حالی که آن‌هایی که نرخ رشد پایینی دارند، می‌توانند وجوه آزاد کریستال را حفظ کرده و در نهایت تشکیل α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دهند که باعث به وجود آمدن بلورهای شش‌ضلعی آلومینای آلفا می‌شوند.



الف

ب.

ج

د

شکل ۴. تصاویر FESEM پس از حرارت‌دهی تا دمای ۱۲۰۰°C برای نمونه‌های (الف) بدون افزودنی، (ب) یک درصد افزودنی، (ج) دو درصد افزودنی و (د) سه درصد افزودنی.



#### ۴- نتیجه گیری

به منظور تولید آلومینای آلفا، بدون حضور افزودنی فلورایدی لازم است تا آلومینای واسطه تا دماهای بالایی در حدود  $1250^{\circ}\text{C}$  کلسینه شود و البته ساختار حاصل در این حالت حاوی ذرات نامنظم است. با افزودن مقادیر ۱، ۲ و ۳٪ افزودنی آمونیوم بی‌فلوراید، آلومینای آلفا در دماهای پایین‌تری تشکیل شد که این استحاله رابطه مستقیمی با مقدار افزودنی مورد نظر داشت و در مقادیر حاوی ۳٪ افزودنی دمای تشکیل آلومینای آلفا تا حدود  $925^{\circ}\text{C}$  کاهش یافت. همچنین نتایج FESEM نشان داد در نمونه‌های حاوی افزودنی ذرات دارای شکل هگزاگونال بوده و ساختار شش‌ضلعی ذرات با افزایش درصد افزودنی منظم‌تر شده و ضخامت ورقه‌های شش‌ضلعی نیز بیش‌تر شد. کاهش دمای استحاله هزینه‌های تولید آلومینا و مراحل خردایش نهایی را کاهش می‌دهد. مقدار افزودنی فلورایدی با توجه به هزینه‌ی آن می‌تواند بین ۲ تا ۳٪ انتخاب شود.

#### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت پات روشن نیکتا (گروه پاترون) برای همکاری در تامین مواد اولیه این تحقیق و انجام بخشی از تست‌ها تشکر و قدردانی می‌گردد.

#### مراجع

- [1] L. D. Hart and E. Lense, Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, 1990.
- [2] P. S. Santos, H. S. Santos, S.P. Toledo, Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies, Materials Research, 3 [4], 104-114, (2000).
- [3] Z. Živkovic, N. Strbac, J. Sestak, Influence of Fluorides on Polymorphous Transformation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Formation. Thermochemical Acta, 266, 293-300 (1995).
- [4] Q. B. Tian, Y. Y Zhang, X.J. Yang, J. S. Dai and Z.J Lv, Influences of  $\text{NH}_4\text{F}$  on Transformation and Morphology of High-Pure  $\alpha$ -Alumina. Materials Research Express, 4 [10], 105904 (2017).
- [5] D. Riello, C.Zetterström, C.Parr, M.A.L.Braulio, M.Moreira, J.B.Gallo, V.C.Pandolfelli.  $\text{AlF}_3$  Reaction Mechanism and Its Influence on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Mineralization, Ceramics International, 42 [8], 9804-9814, (2016).
- [6] G.F. Fu, J. Wang, J. Kang, Influence of  $\text{AlF}_3$  and Hydrothermal Conditions on Morphologies of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18 [3], 743-748 (2008).
- [7] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, J. Guo. Influence of Fluorides on Phase Transition of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Formation. Ceramics International, 33 [6], 919-923 (2007).
- [8] Y.Q. Wu, Y. Zhang, X. Huang, J. Guo, Preparation of Platelike Nano Alpha Alumina Particles. Ceramics International, 27 [3], 265-268 (2001).
- [9] Y.Y. Wu, G. Zhang, J. Pezzotti, Guo. Influence of  $\text{AlF}_3$  and  $\text{ZnF}_2$  on the Phase Transformation of Gamma to Alpha Alumina. Materials Letters, 52 [4-5], 366-369 (2002).
- [10] Q. B. Tian, X. Yang, Y. Wang, Z. Lv, The Influences of Fluorides on the Transformation of  $\alpha$ -Alumina Crystals. Ceramics-Silikáty, 61 [4], 357-366 (2017).
- [11] W. Mišta, and J. Wrzyszc, Rehydration of Transition Aluminas Obtained by Flash Calcination of Gibbsite. Thermochemica Acta, 331 [1], 67-72 (1999).
- [12] E. Kostić, S. Bošković, Š. Kiš., Influence of fluorine ion on the spinel synthesis", Journal of Materials Science Letters, 1 [12], 507-510 (1982).



# Effect of Fluoride Additive on Alpha-Alumina Formation from Active Alumina

Javad Azad<sup>1</sup>, Mohsen Nouri Khezrabad<sup>2□</sup>, Saied Hasani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>2</sup> Assistant Prof., Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>3</sup> Associate Prof. Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

\* M.nouri@yazd.ac.ir

**Abstract:**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most important raw material for synthesizing modern ceramics and high alumina refractories. Active Alumina (also known as Hydratable Alumina and  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is a kind of transition alumina which is produced by flash-calcining of Gibbsite at 500-600°C. In this research, the effect of Ammonium bi-fluoride additive (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), on the formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from active alumina was investigated. Suspensions containing active alumina and different amounts of fluoride additive (0-3 wt%) were stirred for 1 hour. The water of each suspension was removed by filter paper and the resultant powders were dried at 110°C for 24 hrs. Powders were calcined up to 1400°C for DSC and XRD analysis. The DSC test results showed that by having 1 wt% fluoride additive, a sharp peak appeared at 1100°C indicating the formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Increasing the additive amount to 3 wt%, shifted the transformation peak to as low temperatures as 925°C. FESEM studies showed that in samples containing fluoride additive, the particles possessed hexagonal morphology. However, the ordering of the platelets and their thickness was a function of additive content. The higher the fluoride additive, the more ordered hexagonal shape as well as more thickness of the platelets.

**Keywords:**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Active Alumina, Fluoride Additive, Microstructure.