



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



سنتز نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریت با استفاده از ماده معدنی بنتونیت با بکارگیری فرآیند شوک حرارتی

حسن شوشتری زاده^۱، رسول ملکفر^۱، سجاد نصیری^۲، امید علیزاده^۲، مهدی انصاری^۱ و اکبر چراغی^۱

^۱بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس
^۲بخش نانو مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده - نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریت با یک استوکیومتری بسیار دقیق و با استفاده از مواد خام اولیه بنتونیت، تالک، کائولن و آلومینات تهیه شد و پس از انجام عملیات شوک حرارتی 1000°C ، در دماهای مختلف 1100°C ، 1200°C و 1300°C به مدت 2 h سنتز شدند. به منظور شناخت فازهای موجود، ریخت شناسی و آنالیز اپتیکی و حرارتی از روش های *SEM XRD*، *FTIR* و *DTA/TGA* استفاده گردید. نتایج حاصل از *DTA/TGA* و *XRD* نشان داد که *α-cordierite* در دمای 1160°C تشکیل و مقدار آن بطور پیوسته با افزایش دمای پخت تا 1300°C افزایش یافت. همچنین نتایج *SEM* و *XRD* نشان داد که با افزایش دمای پخت، میزان بلورندگی و سایز ذرات افزایش می یابد. طیف *FTIR* وجود ارتعاشاتی نوار پهن مرتبط به ارتعاشات *Al-O*، *Si-O* و *Mg-O* را نشان می دهد.

کلید واژه - بنتونیت، شوک حرارتی، شیشه سرامیک، کوردیریت.

Synthesis of cordierite glass ceramic nanopowder from mineral bentonite using thermal shock processing

H. Shoushtari zadeh¹, R. Malekfar¹, O. Alizadeh², and M. Ansari², A. Cheraghi¹

¹Department of Physics, Tarbiat Modares University

²Department of Engineering, Tarbiat Modares University

Abstract- cordierite glass ceramic nanopowder has been produced with an accurate stoichiometric by utilizing bentonite, talc alumina and kaolin as raw materials and using thermal shock process 1000°C and then The prepared specimens were thermally treated at 1100°C ، 1200°C and 1300°C for 2 h. In order to identify the phases, morphology, optical analysis and thermal analysis of the glass ceramics XRD, SEM, FTIR and DTA/TGA have been used. XRD and DTA/TGA results showed that α -cordierite has been formed above 1160°C and its quantity has been increased continuously with increasing sintering temperature to 1300°C . Also XRD and SEM results showed size and crystallization of α -cordierite increases with increasing temperature. The FTIR spectra reveals the presence of broad band vibrations due to Al-O, Si-O and Mg-O.

Keywords: Bentonite; Thermal shock; Glass ceramic; Cordierite.

۱- مقدمه

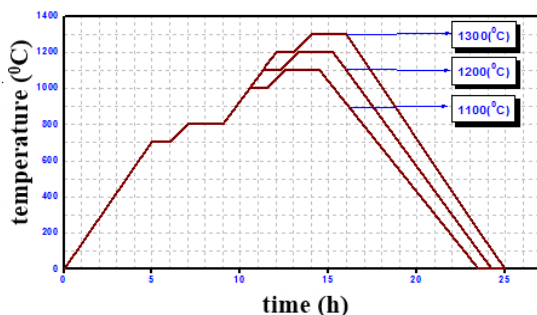
اصفهان استخراج شده‌اند، استفاده شد. برای محاسبه استوکیومتری و بدست آوردن درصد وزنی مناسب از دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس (EDX) مدل XL30 کارخانه فیلیپس استفاده شد. نتایج حاصله نشان داد که برای رسیدن به استوکیومتری نزدیک به کوردیریت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) از مخلوط مواد مطابق جدول ۱ استفاده می‌شود. پس از بدست آوردن مخلوط آن را به مدت ۲۴h و با سرعت ۲۵۰rpm درون آسیاب قرار داده و پس از آن برای انجام عملیات شوک حرارتی، مواد را با نرخ $10^\circ C/min$ به دمای $800^\circ C$ رسانده و ۲h ساعت در این دما نگه داشته می‌شود. سپس مواد را درون نیتروژن مایع ریخته و یک شوک حرارتی $1000^\circ C$ به آن وارد می‌کنیم. در نهایت پودر حاصله برای انجام عملیات تکلیس نهایی در دماهای $1100^\circ C$ ، $1200^\circ C$ و $1300^\circ C$ درون کوره قرار داده و مطابق شکل ۱ تحت عملیات حرارتی قرار می‌دهیم. برای بدست آوردن آنالیز DTA/TGA از دستگاه Netzsch مدل STA 409 PC، آنالیز فازی مواد با استفاده از دستگاه XRD مدل Xpert 1480، ریخت شناسی مواد نیز با استفاده از SEM مدل XL30 کارخانه فیلیپس و آنالیز FTIR نیز با استفاده از دستگاه Nicolet Almega انجام شد.

جدول ۱: نتایج EDX

| عنصر | بنتونیت | تالک | کائولن | آلومینا |
|------|---------|------|--------|---------|
| Mg | 0.72 | 9.69 | 0.31 | 0.4 |
| Al | 5.6 | 1.02 | 9.76 | 19 |
| Si | 33.32 | 32.2 | 19.94 | 3.93 |
| K | 0.35 | 0.18 | 0.28 | 5.63 |
| Ca | 1.49 | 1.37 | 0.2 | 0.84 |
| Ti | 0.18 | 0.2 | 0.27 | 0.53 |
| Fe | 0.82 | 0.25 | 0.4 | 2.03 |
| O | 56.92 | 54.7 | 68.12 | 66.94 |
| H | 0.6 | 0.57 | 0.72 | 0.7 |

جدول ۲: درصد وزنی مواد مورد استفاده در سنتز

| نمونه | بنتونیت | تالک | کائولن | آلومینا |
|-----------|---------|-------|--------|---------|
| درصد وزنی | 0.73 | 64.17 | 1.64 | 32.26 |



شکل ۱: نرخ عملیات حرارتی مواد سنتز شده در دماهای مختلف

مطالعه خواص شیشه سرامیک کوردیریتی بدلیل مقاومت مکانیکی خوب و مقاومت بالا در برابر سایش، کاربرد آن‌ها را در مواردی که نیازمند خواص مکانیکی خوبی هستند افزایش داده است. علاوه بر خواص مکانیکی، خواص حرارتی و الکتریکی آن‌ها نیز بدلیل ضریب انبساط حرارتی، ضریب دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف دی‌الکتریک پایین و چگالی بالا که با پایداری گرمایی و شیمیایی بالایی همراه است باعث شده است که از این شیشه سرامیک‌ها در بخش‌های مختلف صنعت از جمله در مبدل‌های حرارتی، کوره‌های صنعتی، رادوم‌ها و غیره استفاده شود. شیشه سرامیک‌ها به دلیل انبساط کمی که دارند در ساخت اجزای لیزر و همچنین در آینه‌های تلسکوپی استفاده می‌شوند [۱]. برای سنتز شیشه سرامیک کوردیریت روش‌های مختلفی بیش از چند دهه پیشنهاد شده است از جمله (۱) واکنش حالت جامد MgO ، Al_2O_3 و SiO_2 یا پیش سازه‌های آن و (۲) روش‌های شیمیایی مرطوب مانند سل-ژل، هیدرولیز، تجزیه در اثر حرارت اسپری و سنتز احتراقی [۲-۴]. از جمله معایب این فرایندها می‌توان به مواد شروع کننده گران قیمت، بازده کم و روش‌های پردازش پیچیده که مناسب برای برنامه‌های کاربردی در مقیاس بزرگ کم هزینه نیستند، اشاره کرد [۵]. برای جایگزینی مواد خام از مواد طبیعی به منظور تولید و فراوری محصول بطور گسترده و همچنین اصلاح روش‌ها و پارامترهای فرایند، در طول سال‌های اخیر مطالعات بسیاری صورت گرفته شده است. که از جمله جایگزین‌های ارزان قیمت می‌توان به واکنش پخت با استفاده از موادی مانند تالک، کائولن، ورمیکولیت، ریکتولیت و غیره اشاره کرد [۶]. در این مقاله هزینه تولید کوردیریت را با استفاده از روش واکنش حالت جامد و استفاده از مواد معدنی خام مانند بنتونیت، تالک و کائولن و با بکارگیری فرآیند شوک حرارتی بسیار کاهش داده و به تولید انبوه رسانده شده است. پس از تهیه شیشه سرامیک نتایج را می‌توان با استفاده از SEM، XRD، FTIR و DTA/TGA مورد تجزیه و تحلیل قرار داد.

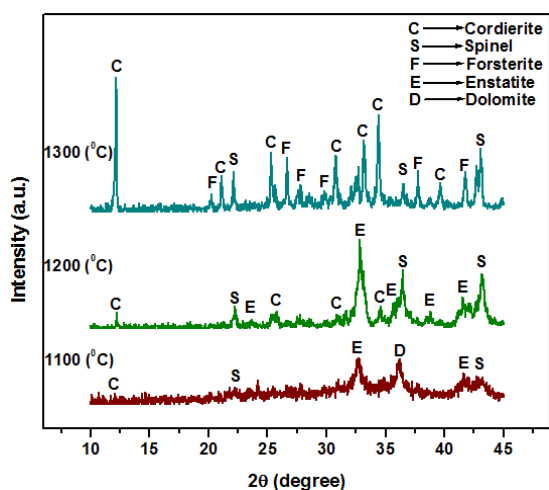
۲- فعایت‌های تجربی

در این تحقیق از مواد معدنی بنتونیت، تالک، کائولن و آلومینا که به ترتیب از معادن فردوس، ناپین، یزد و

۳- نتایج و بحث

۳-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

در شکل ۳ تجزیه و تحلیل طیف‌های پراش پرتو X ارائه شده است. همانگونه که می‌بینید در دمای 1100°C فاز غالب اینستا تیت و دولومیت بوده، فاز اسپینل نیز حضور داشته و فاز کوردیریت در این دما به آهستگی شروع به تبلور می‌کند. در دمای 1200°C با توجه به افزایش دما و زمان تفجوشی همچنان فاز اینستا تیت فاز غالب بوده ولی از شدت آن نسبت به دمای 1100°C کاسته شده و در مقابل شدت فازهای اسپینل و کوردیریت افزایش می‌یابد، و در نهایت در دمای 1300°C با افزایش مجدد دما و زمان تفجوشی، فاز کوردیریت به فاز غالب تبدیل می‌گردد. از آن جایی که با افزایش زمان تفجوشی زمینه برای رشد بلور مهیا می‌شود، انتظار داریم که با افزایش دما و زمان تفجوشی اندازه ذرات افزایش یابد، که این عبارت با توجه به کاهش (FWHM) که در شکل مشخص است و رابطه معکوسی با اندازه ذرات دارد، مورد تایید قرار می‌گیرد. همچنین با افزایش دما، ساختار بلوری منظم‌تر و قوی‌تر شده و همین امر باعث افزایش شدت قله‌های بلورها و کاهش پهنای قله‌ها در الگوی پراش پرتو X می‌گردد.



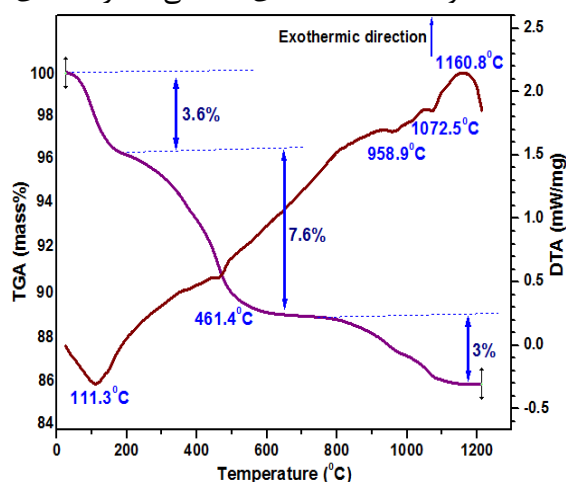
شکل ۳: نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) در سه دمای مختلف

۳-۳- تحلیل تصاویر SEM

از پودرهای شیشه سرامیک‌های کوردیریتی سنتز شده در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی عکسبرداری شد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با بالا رفتن دمای تکلیس اندازه نانوبلورها نیز بزرگ می‌شود که در واقع همان نتیجه‌ای است که مورد نظر می‌باشد. با توجه به عکس‌های به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی

۳-۱- آنالیز حرارتی DTA/TGA

با توجه به تقسیم‌بندی‌های صورت گرفته شده در شکل ۲ اطلاعات حاصل از TGA (نمودار بنفش رنگ) قابل انطباق بر اطلاعات DTA (نمودار قرمز رنگ) می‌باشد. مرحله اول TGA که با کاهش وزن ۳.۶٪ همراه است، مربوط به حذف فیزیکی آب از سطح پودر می‌باشد و در همین مرحله منحنی DTA یک اختلاف دمایی منفی در دمای پیک 111.3°C را نشان می‌دهد که بر یک واکنش گرماگیر دلالت می‌کند. در مرحله دوم که TGA با کاهش وزن ۷.۶٪ همراه است، مربوط به حذف آب که در ساختار ماده نفوذ کرده است، می‌باشد. در این مرحله منحنی DTA یک اختلاف دمایی منفی در دمای پیک 461.4°C را نشان می‌دهد که بر یک واکنش گرماگیر دلالت می‌کند. در مرحله سوم که TGA با ۳٪ کاهش وزن همراه است، مربوط به حذف فیزیکی آب از ساختار مولکولی مواد معدنی تالک و بنتونیت می‌باشد. در همین مرحله منحنی DTA دو اختلاف دمایی منفی در دمای



شکل ۲: نمودار همزمان آنالیز حرارتی DTA/TGA

پیک 958.9°C و 1072.5°C را نشان می‌دهد که بر یک واکنش گرماگیر دلالت دارد. در مرحله پنجم که TGA بدون کاهش وزن همراه است، یک واکنش گرماده در دمای پیک 1160.8°C اتفاق می‌افتد که ناشی از انتقال فاز می‌باشد. در این دما با توجه به نتایج XRD که در بخش بعد نشان خواهیم داد، فاز اسپینل به فاز کوردیریت تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر حداقل دمای مورد نیاز برای تشکیل فاز کوردیریت برابر با 1160.8°C می‌باشد.

جدول ۳: مشخصه‌یابی طیف FTIR

| عدد موج | نوع فاز | نوع ساختار | نوع باند |
|----------|----------------------|-----------------------------|-------------------|
| 426 | α -cordierite | Hexagonal MgO ₆ | Mg-O-Si |
| 510 | μ -cordierite | Hexagonal AlO ₆ | Al-O |
| 687, 694 | Spinel | Tetragonal SiO ₄ | Si-O-Si: Symm. |
| 765 | α -cordierite | Tetragonal SiO ₄ | Si-O-Si: Symm. |
| 948, 954 | α -cordierite | Tetragonal AlO ₄ | Al-O-Si: Symm. |
| 1085 | μ -cordierite | Tetragonal SiO ₄ | Si-O-Si: AntiSym. |
| 1171 | α -cordierite | Tetragonal SiO ₄ | Si-O-Si: AntiSymm |

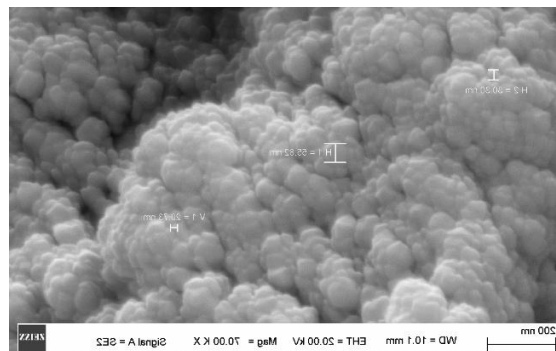
۴- نتیجه‌گیری

نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریتی که به وسیله مواد معدنی خام بدست آمده است توسط ابزار مشخصه‌یابی ساختاری، حرارتی، اپتیکی و ریخت شناسی سطحی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. آنالیز حرارتی مواد نشان داد که حداقل دمای مورد نیاز برای تشکیل فاز کوردیریت برابر با 1160.8°C می‌باشد. فازهای موجود توسط روش پراش اشعه ایکس تعیین شدند. نتایج موید نزدیک تر شدن فازهای موجود در قرص‌ها با افزایش دما، به فازهای شیشه سرامیک کوردیریتی مورد نظر می‌باشد. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دادند که ابعاد ذرات کمتر از 100nm می‌باشند.

مراجع

- [1] H. Bartar Esfahani, B. Eftekhari Yekta, V.K. Marghussian, Sintering, crystallization and mechanical properties of a gel-cast cordierite glass-ceramic body, *Ceramics International* 38, 1523–1527, 2012.
- [2] Nozhat Mofteh El-Buaishi, Ivona Jankovic, Djordje Veljovic, Djordje Janac'kovic, Rada Petrovic, Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route, *Ceramics International* xxx-xxx, 2011.
- [3] E.M.M. Ewais, Y.M.Z. Ahmed and A.M.M. Ameen, Preparation of porous cordierite ceramic using a silica secondary (silica fumes) for dust filtration purposes, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 6, pp. 721~728, 2009.
- [4] Salwa A.M. Abdel-Hameed, I.M. Bakr, Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass-ceramic basalt rock, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1893–1897, 2007.
- [5] Johar Banjuraizah, Hasmaliza Mohamad, Zainal Arifin Ahmad, Effect of impurities content from minerals on phase transformation, densification and crystallization of cordierite glass-ceramic, *Journal of Alloys and Compounds* 5.9, 7645–7651, 2011.
- [6] Jian-er Zhou, Yingchao Dong, Stuart Hampshire, Guangyao Meng, Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics, *Applied Clay Science* 52, 328–332, 2011.

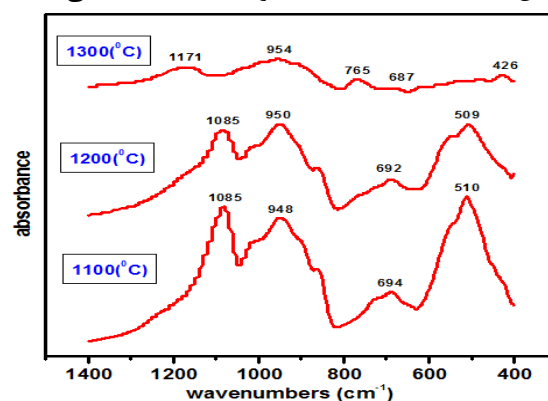
روشی، اندازه ذرات نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریتی به صورت میانگین دارای اندازه‌هایی در ابعاد نانو و کوچکتر از 100 نانو متر می‌باشند. همچنین با افزایش دمای تکلیس شکل ساختار بلور منظم‌تر و مرتب‌تر گشته و نشان می‌دهد که در دمای 1300°C ، بلور ما به فاز شیشه سرامیک کوردیریتی مورد نظر تبدیل می‌شود.



شکل ۴: تصاویر SEM نمونه تکلیس شده در دمای 1300°C

۳-۴- تحلیل نتایج طیف سنجی FTIR

مطالعات FTIR برای بررسی تغییرات ساختاری رخ داده شده به سمت تشکیل α -cordierite از طریق انتقال فازهای مختلف پودرهای تکلیس شده در دماهای 1100°C ، 1200°C و 1300°C در محدوده طول موج 400 cm^{-1} تا 1400 cm^{-1} صورت گرفت. طیف FTIR نمونه‌های کلسینه شده سرامیک کوردیریتی در شکل ۵ و مشخصه‌یابی طیف مادون قرمز در جدول‌های ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌کنید،



شکل ۵: طیف FTIR نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف با افزایش دما از شدت پیک‌های فازهای اسپینل و μ -cordierite کاسته شده و بر شدت پیک‌های α -cordierite افزوده می‌شود و این نشان می‌دهد که نمونه‌های کلسینه شده با افزایش دما به سمت بلورینگی بهتر و تشکیل فاز α -cordierite پیش می‌روند.