بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

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

حسن شوشتری‌زاده[۱]، رسول ملک‌فر[۱]، سجاد نصیری[۲]، امید علیزاده[۲]، مهدی انصاری[۲] و اکبر چراغی [۱]

[۱]بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس
[۲]بخش 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 آلومیناتهیه شد و پس از انجام عملیات شوک حرارتی 1000^0C ، در دماهای مختلف 1100^0C، 1200^0C و 1300^0C به مدت $2\ h$ سنتز شدند. به منظور شناخت فازهای موجود، ریخت‌شناسی و آنالیز اپتیکی و حرارتی از روش‌های *XRD*، *SEM*، *FTIR* و *DTA/TGA* استفاده گردید. نتایج حاصل از *XRD* و *DTA/TGA* نشان داد که *α-cordierite* در دمای 1160^0C تشکیل و مقدار آن بطور پیوسته با افزایش دمای پخت تا 1300^0C افزایش یافت. همچنین نتایج *XRD* و *SEM* نشان داد که با افزایش دمای پخت، میزان بلورندگی و سایز ذرات افزایش می‌یابد. طیف *FTIR* وجود ارتعاشاتی نوار پهن مرتبط به ارتعاشات *Al-O*، *Si-O* و *Mg-O* را نشان می‌دهد.

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

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

H. Shoushtari zadeh[1], R. Malekfar[1], O. Alizadeh[2], and M. Ansari[2], A. Cheraghi[1]

[1]Department of Physics, Tarbiat Modares University

[2]Department 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 1000^0C and then The prepared specimens were thermally treated at 1100^0C, 1200^0C and 1300^0C 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^oC and its quantity has been increased continuously with increasing sintering temperature to 1300^oC. 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.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

۱- مقدمه

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 و 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 XRD، SEM، FTIR و DTA/TGA مورد تجزیه و تحلیل قرار داد.

۲- فعایت‌های تجربی

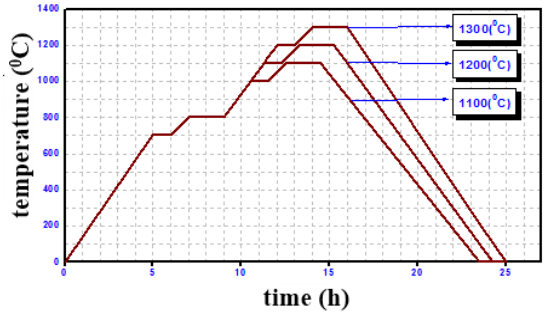
در این تحقیق از مواد معدنی بنتونیت، تالک، کائولن و آلومینا که به ترتیب از معادن فردوس، نایین، یزد و اصفهان استخراج شده‌اند، استفاده شد. برای محاسبه استوکیومتری و بدست آوردن درصد وزنی مناسب از دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس (EDX) مدل XL30 کارخانه فیلیپس استفاده شد. نتایج حاصله نشان داد که برای رسیدن به استوکیومتری نزدیک به کوردیریت ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) 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 $10^0C/min$ به دمای 800^0C رسانده و ۲h ساعت در این دما نگه داشته می‌شود. سپس مواد را درون نیتروژن مایع ریخته و یک شوک حرارتی 1000^0C به آن وارد می‌کنیم. در نهایت پودر حاصله برای انجام عملیات تکلیس نهایی در دماهای 1100^0C، 1200^0C و 1300^0C 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.

جدول۱: 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

جدول۲: درصد وزنی مواد مورد استفاده در سنتز

نمونه	بنتونیت	تالک	کائولن	آلومینا
درصد وزنی	0.73	64.17	1.64	32.26



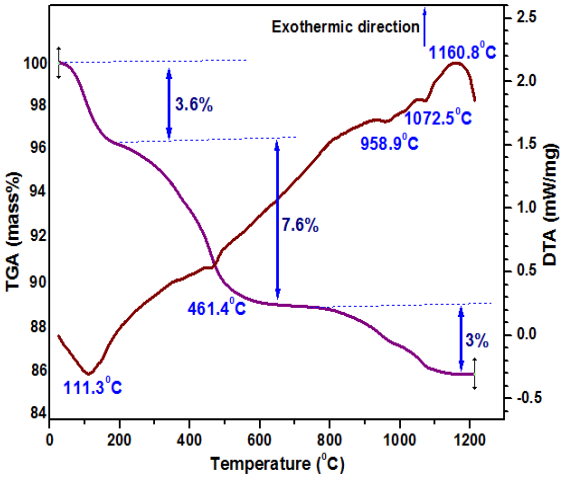
شکل۱: نرخ عملیات حرارتی مواد سنتز شده در دماهای مختلف

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

۳- نتایج و بحث

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 ۱۱۱.۳°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 ۴۶۱.۴°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 دمای منفی در دمای

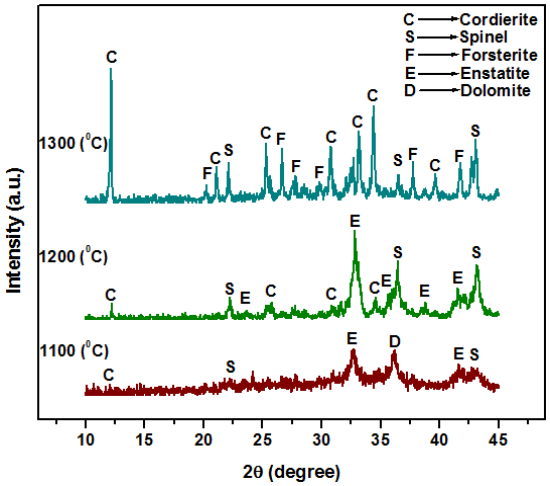


شکل ۲: نمودار همزمان آنالیز حرارتی DTA/TGA

پیک ۹۵۸.۹°C و ۱۰۷۲.۵°Cرا 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 ۱۱۶۰.۸°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 ۱۱۶۰.۸°C می‌باشد.

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 ۱۱۰۰°C فاز غالب اینستاتیت و دولومیت بوده، فاز اسپینل نیز حضور داشته و فاز کوردیریت در این دما به آهستگی شروع به تبلور می‌کند. در دمای ۱۲۰۰°C با توجه به افزایش دما و زمان تفجوشی همچنان فاز اینستاتیت فاز غالب بوده ولی از شدت آن نسبت به دمای ۱۱۰۰°C کاسته شده و در مقابل شدت فازهای اسپینل و کوردیریت افزایش می‌یابد، و در نهایت در دمای ۱۳۰۰°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.



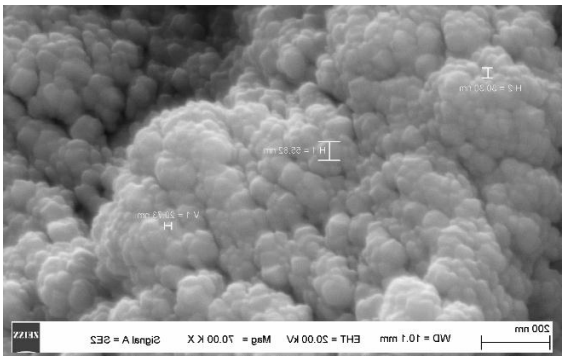
شکل۳: نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) در سه دمای مختلف

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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

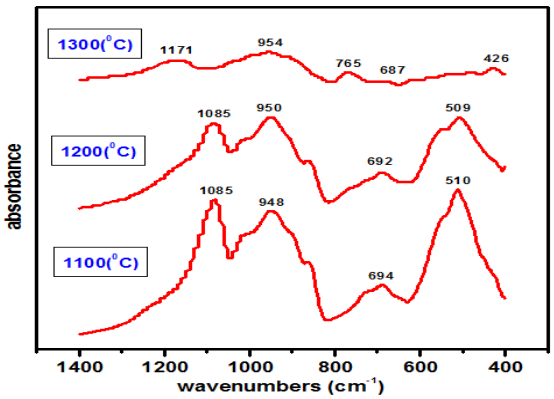
روبشی، اندازه ذرات نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریتی به‌صورت میانگین دارای اندازه‌هایی در ابعاد نانو و کوچکتر از ۱۰۰ نانو متر می‌باشند. همچنین با افزایش دمای تکلیس شکل ساختار بلور منظم‌تر و مرتب‌تر گشته و نشان می‌دهد که در دمای ۱۳۰۰°C، بلور ما به فاز شیشه سرامیک کوردیریتی مورد نظر تبدیل می‌شود.



شکل۴: تصاویر SEM نمونه تکلیس شده در دمای ۱۳۰۰°C

۴-۳- 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 ۱۱۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۳۰۰°Cدر محدوده طول موج ۴۰۰ cm^{-1} تا ۱۴۰۰ cm^{-1} صورت گرفت. طیف FTIR نمونه‌های کلسینه شده شیشه سرامیک کوردیریتی در شکل ۵ و مشخصه‌یابی طیف مادون قرمز در جدول‌های ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌کنید،



شکل۵: 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 نمونه های کلسینه شده با افزایش دما به سمت بلورینگی بهتر و تشکیل فاز α-cordierite پیش می روند.

جدول۳: مشخصه‌یابی طیف FTIR

نوع باند	نوع ساختار	نوع فاز	عدد موج
Mg-O-Si	Hexagonal MgO_6	α-cordierite	426
Al-O	Hexagonal AlO_6	μ-cordierite	510
Si-O-Si: Symm.	Tetragonal SiO_4	Spinel	687 , 694
Si-O-Si: Symm.	Tetragonal SiO_4	α-cordierite	765
Al-O-Si: Symm.	Tetragonal AlO_4	α-cordierite	948 , 954
Si-O-Si: AntiSym.	Tetragonal SiO_4	μ-cordierite	1085
Si-O-Si: AntiSymm	Tetragonal SiO_4	α-cordierite	1171

۴- نتیجه‌گیری

نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریتی که به وسیله مواد معدنی خام بدست آمده است توسط ابزار مشخصه یابی 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 ۱۱۶۰.۸°C می‌باشد. فازهای موجود توسط روش پراش اشعه ایکس تعیین شدند. نتایج موید نزدیک تر شدن فازهای موجود در قرص ها با افزایش دما، به فازهای شیشه سرامیک کوردیریتی مورد نظر می باشد. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دادند که ابعاد ذرات کمتر از ۱۰۰nm 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 Moftah 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.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]