

# ساز و کار تشکیل کوردیریت در شیشه-سرامیک سیستم MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش سل-ژل

هلنا ملک‌زاده<sup>۱\*</sup> و محمد رضوانی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

۲- دانشیار، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

\*h.malekzadeh88@ms.tabrizu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۵/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۰۲)

## چکیده

سل-ژل یکی از روش‌های شیمیایی در سنتز نانوپودر می‌باشد که در سال‌های اخیر مطرح شده است. در این تحقیق، نانوپودر آمورف با ترکیب کوردیریت استوکیومتری در سیستم MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> با استفاده از تترااتیل اورتوسیلیکات<sup>۱</sup> (TEOS) و کلریدهای آلومینیوم و منیزیم تهیه شد. توزیع اندازه ذرات پودر سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز لیزری بررسی شد. بررسی ساختار ژل در دماهای ۱۰۰ و ۱۳۸۵°C توسط آنالیز FT-IR انجام گرفت. همچنین سازوکار تشکیل کوردیریت و واکنش‌های اتفاق افتاده در حین عملیات حرارتی ژل تا تبدیل کامل به کوردیریت (۱۳۸۵°C) با استفاده از DSC و XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش اشعه ایکس نشان داد که اسپینل و کریستوبالیت در ابتدای عملیات حرارتی تشکیل شده و سپس با واکنش بین آن‌ها α-کوردیریت به عنوان فاز اصلی در دمای پیک تبلور در شیشه-سرامیک سینتر شده تشکیل شد. همچنین تبدیل از μ-کوردیریت به α-کوردیریت و نیز تبلور مستقیم α-کوردیریت از فاز شیشه صورت می‌گیرد.

## واژه‌های کلیدی:

سنتز نانوپودر، شیشه-سرامیک MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> بر پایه کوردیریت، سل-ژل، تبلور

## ۱- مقدمه

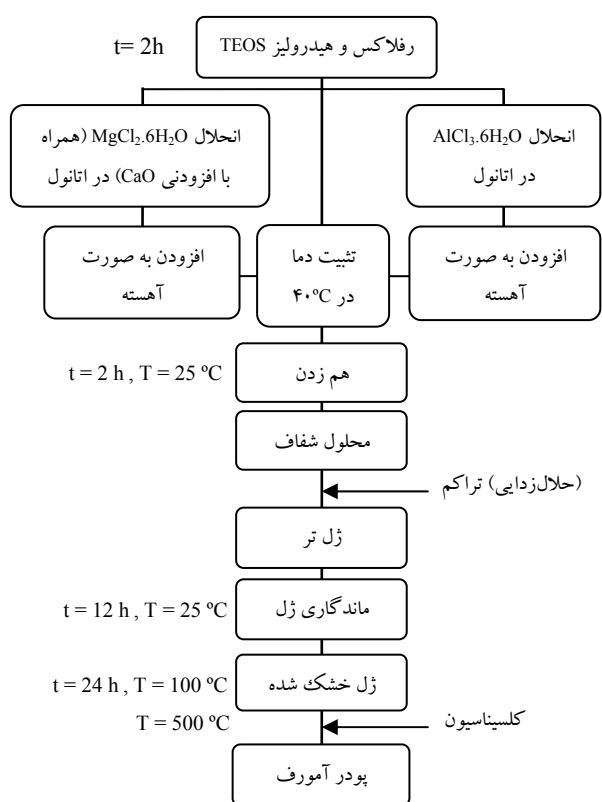
شیشه-سرامیک‌ها مواد چندبلورینی هستند که با تبلور کنترل شده شیشه تهیه می‌شوند. ریزساختار حاصله معمولاً دارای ۵۰-۹۵ درصد حجمی بلورین همراه با شیشه باقی‌مانده است [۱]. مواد بس‌بلور بر اساس سیستم MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ممکن است شامل فازهای بلورین متعدد نظیر کریستوبالیت، کوردیریت<sup>۲</sup> (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>)، انستاتیت<sup>۳</sup> (MgO.SiO<sub>2</sub>)، مولایت<sup>۴</sup> (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>)، سافیرین<sup>۵</sup> (4MgO.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>)، اسپینل<sup>۶</sup> (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، فورستریت<sup>۷</sup> (2MgO.SiO<sub>2</sub>) و ... باشند [۲-۳]. کوردیریت در سه حالت پلی‌مورفی وجود دارد: فاز ایندیالیت یا α-کوردیریت دمابالا با ساختار هگزاگونال، فاز β-کوردیریت دماپایین با ساختار اورتورومبیک و فاز فراپایدار μ-کوردیریت که یک محلول جامد با ساختار β-کوارتز است [۳-۵].

شیشه-سرامیک‌ها مواد چندبلورینی هستند که با تبلور کنترل شده شیشه تهیه می‌شوند. ریزساختار حاصله معمولاً دارای ۵۰-۹۵ درصد حجمی بلورین همراه با شیشه باقی‌مانده است [۱]. مواد بس‌بلور بر اساس سیستم MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ممکن است شامل فازهای بلورین متعدد نظیر کریستوبالیت، کوردیریت<sup>۲</sup> (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>)، انستاتیت<sup>۳</sup> (MgO.SiO<sub>2</sub>)، مولایت<sup>۴</sup>

برای سنتز کوردیریت روش‌های مختلفی وجود دارد که از جمله به واکنش حالت جامد، سل-ژل و تبلور از شیشه به روش ذوب و سینتر می‌توان اشاره نمود [۶]. در واکنش حالت جامد، سینتر کوردیریت استوکیومتری و ساخت بدنه چگال، بدون استفاده از کمک‌سینتر مشکل است زیرا محدوده دمای سینتر بسیار باریک (حدود  $20-30^{\circ}\text{C}$ ) بوده و نزدیک به دمای ذوب نامتجانس آن است. در روش ذوب، برای فراوری شیشه مشکلاتی نظیر دمای ذوب بالاتر از  $1500^{\circ}\text{C}$ ، جدایش فازی در شیشه اولیه و عدم استوکیومتری شیمیایی کوردیریت سنتز شده وجود دارند [۷-۹]. در روش سینتر پودر شیشه نیز شیشه-سرامیک از دانسته کمتری برخوردار است [۱۰]. به منظور کاهش دمای سنتز و بهبود ویژگی‌های پودر از روش شیمیایی سل-ژل استفاده می‌شود. در روش سل-ژل، پودرهای سنتز شده به علت اندازه ذرات ریز از انرژی آزاد سطحی بالایی برخوردارند که سبب کاهش دمای سینتر شده و چگالش تقریباً به راحتی صورت می‌گیرد [۱۱]. همچنین سطح ویژه بالا و قابلیت سینترپذیری پودرهای حاصل از سل-ژل، محدوده دمای سینتر را وسیع‌تر می‌سازند [۳].

تهیه شیشه-سرامیک‌های بر پایه کوردیریت در سیستم‌های  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  و  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  با روش سل-ژل به طور گسترده‌ای در سال‌های اخیر انجام گرفته است [۱۰-۱۳]. در تحقیق حاضر، ترکیب شیشه مینا بر پایه فاز کوردیریت با توجه به ترکیب استوکیومتری انتخاب شد.  $\text{CaO}$  به عنوان یک اکسید دگرگون‌ساز اضافه شد. این اکسید، شبکه سیلیکاتی را گسسته و ویسکوزیته شیشه را کاهش می‌دهد. این امر منجر به تسریع چگالش شده و همچنین به دلیل شکسته شدن پیوندهای یونی قوی، آرایش مجدد مولکول‌ها را برای جوانه‌زنی و رشد بلور امکان‌پذیر می‌سازد. در نتیجه دمای تبلور را کاهش می‌دهد [۱۴]. در نهایت، رفتار تبلور و سازوکار تشکیل کوردیریت در این سیستم مورد بررسی قرار گرفت.

همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود ابتدا TEOS همراه با اتانول و مقداری آب (به منظور هیدرولیز جزئی TEOS) با نسبت‌های مولی  $1:2:9 = \text{آتانول}:\text{آب}:\text{TEOS}$  رفلکس<sup>۱۱</sup> (فرآیند جوشیدن مایع همراه با عمل میعان است) شد. بعد از اتمام رفلکس، دمای آن در  $40^{\circ}\text{C}$  تثبیت شد. سپس نمک‌های  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  که به طور جداگانه در اتانول و در دمای محیط حل شده‌اند به محلول الکلی TEOS با دمای



شکل (۱): نمودار جریان تهیه پودر کوردیریت

همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود ابتدا TEOS همراه با اتانول و مقداری آب (به منظور هیدرولیز جزئی TEOS) با نسبت‌های مولی  $1:2:9 = \text{آتانول}:\text{آب}:\text{TEOS}$  رفلکس<sup>۱۱</sup> (فرآیند جوشیدن مایع همراه با عمل میعان است) شد. بعد از اتمام رفلکس، دمای آن در  $40^{\circ}\text{C}$  تثبیت شد. سپس نمک‌های  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  که به طور جداگانه در اتانول و در دمای محیط حل شده‌اند به محلول الکلی TEOS با دمای

## ۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیشه مینا بر پایه فاز کوردیریت به صورت (درصدوزنی)

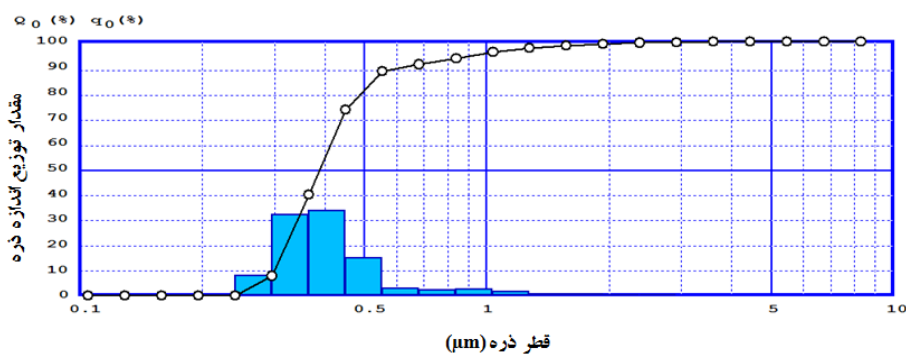
بررسی رفتار تبلور از گرماسنجی افتراقی هم‌زمان DSC/TG (Netzsch STA 409) استفاده شد. نمونه‌های قرصی شکل با قطر ۲۲ و ضخامت ۴ میلی‌متر با فشار اعمالی  $1000 \text{ Kg/cm}^2$  شکل داده شدند. دماهای مختلف عملیات حرارتی  $1050^\circ\text{C}$ ،  $1150^\circ\text{C}$ ،  $1250^\circ\text{C}$  و  $1385^\circ\text{C}$  (دمای بیشینه تبلور) با نرخ  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  و زمان نگهداری ۲ ساعت انتخاب شدند. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف و دمای بیشینه تبلور از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. نوع فازهای بلورین با استفاده از نتایج به دست آمده توسط پراش سنج اشعه ایکس (Siemens D500, Germany) شناسایی شدند.

### ۳- نتایج و بحث

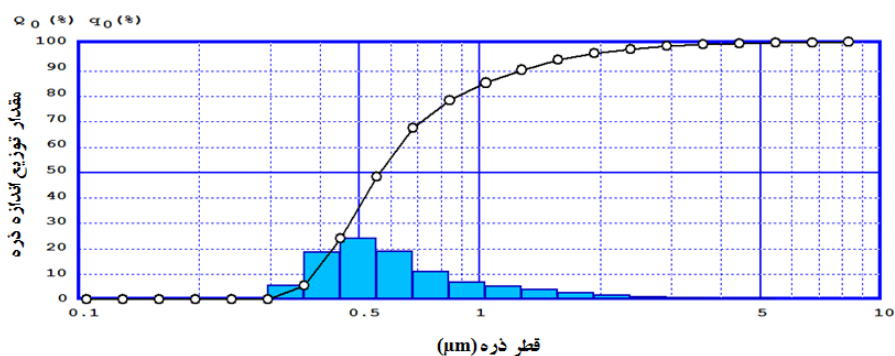
شکل‌های (۲) و (۳) به ترتیب میانگین اندازه ذرات پودر سنتز شده را پس از عملیات حرارتی در دماهای  $100^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  نشان می‌دهند. نتایج حاصل شده در جدول (۱) آورده شده است.

$40^\circ\text{C}$  افزوده شدند. محتوای ظرف بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط به شدت همزده شد. به این ترتیب سل کاملاً هموژن و یکنواخت تهیه شد. برای کامل شدن واکنش‌ها، محلول با سرعت آهسته‌الکل زدایی شد. در ادامه، با افزایش دما و گذشت زمان در اثر واکنش تراکم (با تبخیر حلال) و افزایش غلظت، محلول به ژل تبدیل گردید. ژل حاصل به دلیل وجود باندهای سیلوکسان ( $=Si-O-Si=$ )، ژل پلیمری با ساختار زنجیره‌ای محسوب می‌شود که فاز مایع در داخل آن حبس شده است. در نهایت، ژل خشک شده در  $500^\circ\text{C}$  کلسینه گردید و پودر آمورف با ذرات یکنواخت و بسیار ریز به دست آمد.

تعیین اندازه ذرات پودر سنتز شده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذرات (SALD-2101, Shimadzo) به روش لیزر انجام گرفت. به منظور مطالعه نوع پیوندهای موجود در ساختار نمونه‌ها از دستگاه آنالیز FT-IR (Tensor 27, Bruker) در محدوده عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. برای

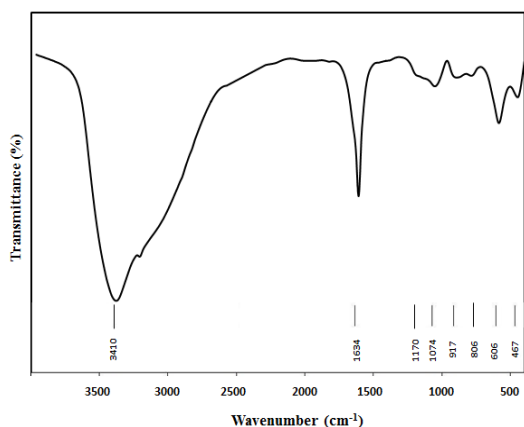


شکل (۲): توزیع اندازه ذرات ژل خشک شده در  $100^\circ\text{C}$

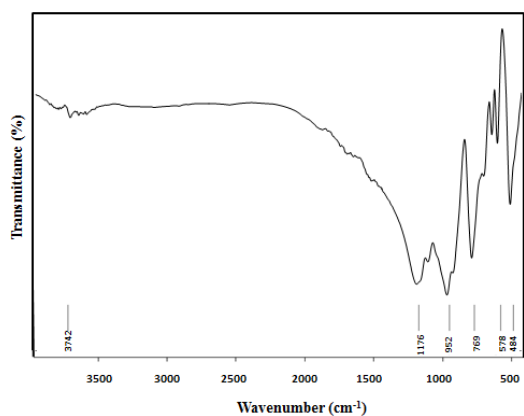


شکل (۳): توزیع اندازه ذرات ژل کلسینه شده در  $500^\circ\text{C}$

علت، ژل‌ها تا دمای اکسیداسیون کربن باید کلسینه گردند. شکل (۵) طیف FT-IR پودر حاصل از ژل خشک شده در دمای ۱۰۰°C و عملیات حرارتی شده در ۱۳۸۵°C (دمای پیک تبلور) را نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل (۵): طیف FT-IR از ماده سنتز شده در (الف) ۱۰۰°C و (ب) ۱۳۸۵°C

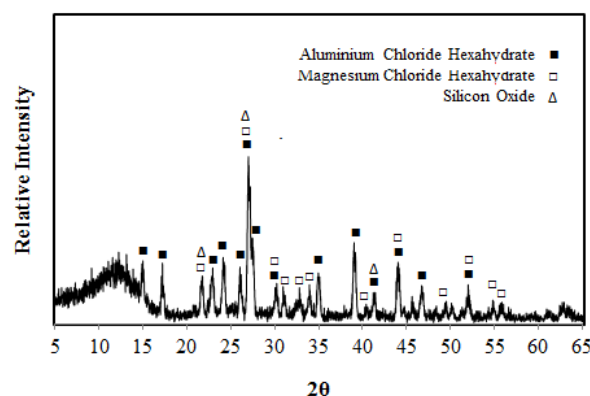
همان‌طور که در شکل (۵-الف) ملاحظه می‌شود پیک‌هایی با عدد موج‌های  $467, 806, 917, 1074$  و  $1170 \text{ cm}^{-1}$  در طیف FT-IR ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی باند Si-O-Si، ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si و ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si می‌باشند [۵-۱۶]. این پیوندها از واکنش هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدهای سیلیکون به دست آمده‌اند.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که اندازه ذرات در ۵۰۰°C نسبت به ۱۰۰°C، افزایش می‌یابد.

جدول (۱): نتایج اندازه میانگین ذرات پودر سنتز شده

اندازه میانگین ذره (nm)	دمای کلسیناسیون (°C)
۴۲۰	۱۰۰
۶۴۷	۵۰۰

با افزایش دما، افزایش تدریجی در اندازه ذرات ناشی از آگلومره شدن ذرات است. هدف از کلسیناسیون خروج مواد فرار، تجزیه نمک‌ها و اکسید شدن کربن و مواد آلی است [۷]. آنالیز پراش اشعه ایکس ژل خشک شده در ۱۰۰°C (شکل (۴)) نیز نشان می‌دهد که کلسینه کردن ژل در ۵۰۰°C یک مرحله الزامی است. این مرحله به منظور تشکیل شیشه حاصل از ژل ضروری است [۱۵].



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس ژل‌های خشک شده در ۱۰۰°C

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، پیک‌های  $(01-076- \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (01-073-0301), (01-086-1564) \text{SiO}_2, (0789)$  به وضوح مشاهده می‌شوند. در الگوی حاصل، نمک‌های معدنی شناسایی شدند که نشان می‌دهد به علت خروج ناکامل مواد فرار و عدم تراکم کافی در این دما، ساختار شیشه به طور کامل تشکیل نشده است. به همین

شده به صورت فیزیکی است، همچنین این کاهش وزن ممکن است ناشی از تجزیه نمک‌های معدنی باشد. دومین کاهش وزن در نتیجه پیرولیز و اکسیداسیون گروه‌های آلی باقی‌مانده در ژل می‌باشد. در دماهای بالاتر از ۵۰۰°C، تغییرات وزنی پودر کاهش یافت. کاهش وزن اندک در این دماها نیز ناشی از ساختار کانال مانند کوردیریت است که سبب حبس شدن حلال در کانال می‌شود و حذف آن در دماهای بالاتر ممکن است منجر به ایجاد تخلخل بسته شود.

در ساختار کوردیریت، دو نوع لایه را می‌توان تشخیص داد:

- (۱) لایه‌های چهاروجهی (Si/Al)O<sub>4</sub> تشکیل دهنده حلقه‌ها
- (۲) لایه‌های چهاروجهی (Si/Al)O<sub>4</sub> ترکیب شده با شش‌وجهی MgO<sub>6</sub>.

این نوع ساختار لایه‌ای، تعداد زیادی فضای خالی محبوس در ساختار کوردیریت به جا می‌گذارد که کانال‌های متوالی موازی با محور C را تشکیل می‌دهند. این کانال‌ها با قطر ۵/۶ آنگستروم در ساختار کوردیریت استوکیومتری، خالی هستند. مواضع کانال‌های خالی می‌تواند با انواع گونه‌های عنصری یا مولکولی شامل کاتیون‌های مواد افزودنی، آب و سایر مولکول‌های کوچک اشغال گردند [۲۱].

در الگوی DSC، پیک گرماگیر در دمای ۱۷۵°C ناشی از تبخیر آب و الکل است. یک پیک گرمازای ضعیف نیز در حدود ۴۲۰°C مربوط به حذف گروه‌های OR و اکسیداسیون مواد آلی می‌باشد. در این منحنی‌ها، روند رفتار حرارتی شیشه‌های حاصل از ژل نشان داده شده است. با استفاده از مشتق الگوهای DSC (DDSC)، دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) برای پودرهای حاصل از ژل حدود ۸۶۰°C است. دو پیک گرمازا در دماهای ۱۱۶۰°C و ۱۳۸۵°C به طور متناظر نشان‌دهنده فازهای بلورین کریستوبالیت و کوردیریت هستند که توسط الگوهای پراش اشعه ایکس شناسایی شدند.

در این الگو، پیک مجزا برای μ-کوردیریت وجود ندارد بلکه پیک موجود در ۱۳۸۵°C ناشی از هم‌پوشانی دو پیک متناظر با μ- و α-کوردیریت است.

پیک قرار گرفته در ۶۰۶ cm<sup>-1</sup> مربوط به باند AlO<sub>6</sub> و پیک کوچک واقع شده در ۹۱۷ cm<sup>-1</sup> ناشی از باند AlO<sub>4</sub> است [۱۵ و ۱۷-۱۸]. با توجه به شدت کم و کوتاه بودن پیک در ۹۱۷ cm<sup>-1</sup> نمی‌توان آن را به پیوند قطبی Si-O-M (M=Mg,Al) نسبت داد که این نشان دهنده عدم تکامل واکنش‌ها و عدم تشکیل ساختار شیشه در ژل خشک شده در ۱۰۰°C است. پیک کوچک در ۱۱۷۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه‌های OR باقی‌مانده است [۱۵].

پیک واقع در عدد موج ۱۶۳۴ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات خمشی مولکول‌های H<sub>2</sub>O و در ۳۴۱۰ cm<sup>-1</sup> ناشی از ارتعاشات کششی گروه‌های OH (حاصل از اتانول و آب) است [۱۹-۲۰]. در نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل نسبت به روش ذوب، گروه‌های OH محدوده وسیعی از عدد موج را شامل می‌شوند.

در شکل (۵-ب)، پیک ناشی از ارتعاش کششی نامتقارن باند Si-O-Si در عدد موج بالاتری (۱۱۷۶ cm<sup>-1</sup>) نسبت به شکل (۵-الف) قرار گرفته است که می‌تواند مربوط به استحکام بالای باند Si-O در ساختار باشد که با افزایش دما و حذف مواد فرار، تراکم ایجاد شده است [۱۵].

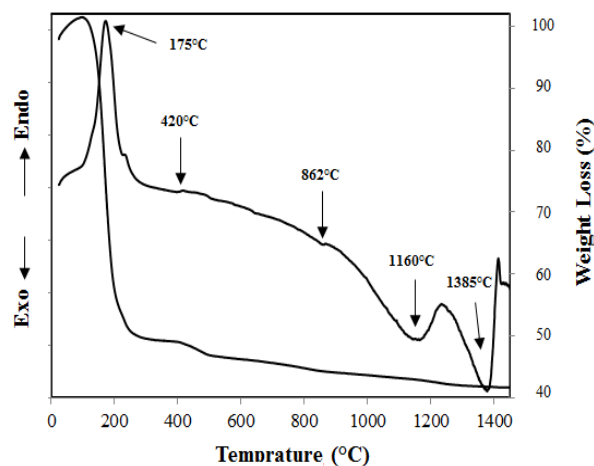
در ۹۵۲ cm<sup>-1</sup> پیک واضحی از باند Si-O-M (M=Mg,Al) مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل کوردیریت در دمای بالاست [۱۵]. باند حاصل از ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si در عدد موج ۷۶۹ cm<sup>-1</sup> متناظر با تشکیل حلقه شش ضلعی (متشکل از چهاروجهی‌های SiO<sub>4</sub>) در ساختار کوردیریت است [۱۷-۱۸]. دو پیک موجود در ۴۸۴ و ۵۷۸ cm<sup>-1</sup> نیز به ارتعاشات نسبت داده می‌شوند.

شکل (۶) گرمانگاشت آنالیز حرارتی DSC/TG پودر حاصل از ژل را نشان می‌دهد. بر اساس اطلاعات شکل (۶) و نمودار TG، کاهش وزن حدود ۶۰٪ در محدوده دمایی ۴۰۰-۱۲۰°C در یک مرحله و دومین کاهش وزن حدود ۵٪ در ۴۰۰-۵۰۰°C وجود دارد. در مرحله سوم، حداکثر تا ۱۱۰۰°C مقدار کمی کاهش وزن مشاهده می‌شود.

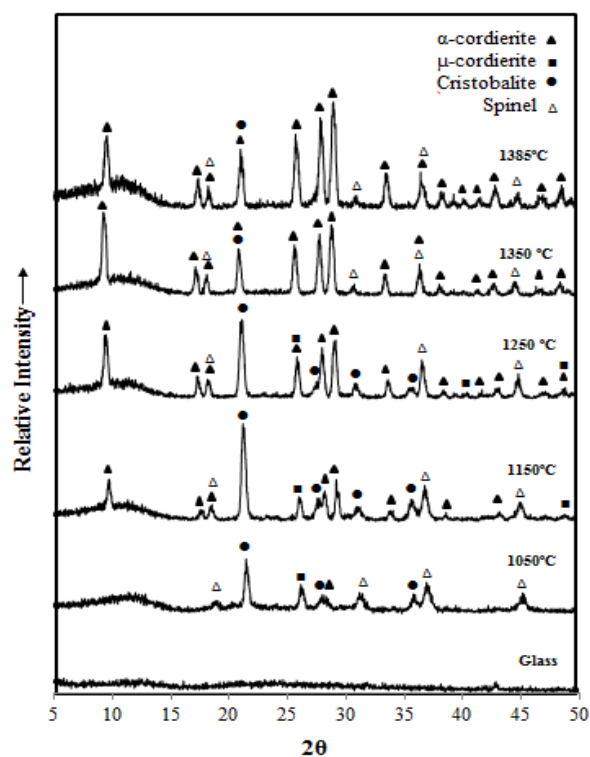
اولین کاهش وزن مربوط به تبخیر آب، الکل و رطوبت جذب

زمینه منطبق شده‌اند). با افزایش دما تا  $1150^{\circ}\text{C}$  میزان فاز کریستوبالیت افزایش می‌یابد و در  $1250^{\circ}\text{C}$  از شدت آن کاسته شده و مقدار فاز  $\alpha$ -کوردیریت افزایش می‌یابد، به طوری که با افزایش دما تا  $1385^{\circ}\text{C}$ ،  $\alpha$ -کوردیریت فاز غالب می‌باشد.

همچنین  $\alpha$ -کوردیریت در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  با شدت بسیار کم متبلور می‌شود. دلیل این رفتار این است که مقداری  $\alpha$ -کوردیریت به طور مستقیم از فاز آمورف متبلور می‌شود و مقدار بیشتر آن در دماهای بالاتر (تا  $1385^{\circ}\text{C}$ ) از طریق واکنش بین اسپینل و کریستوبالیت تشکیل می‌شود و یا اینکه از  $\mu$ -کوردیریت تبدیل می‌شود.



شکل (۶): آنالیز DSC-TG ژل خشک شده



شکل (۷): الگوی XRD پودر آمورف و شیشه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان دو ساعت

به طور کلی می‌توان گفت که سنتز کوردیریت از اکسیدهای متناظر، شامل تشکیل اسپینل است که در دمای بالاتر با سیلیکا واکنش می‌دهد. تبلور شیشه از طریق تشکیل  $\mu$ -کوردیریت ادامه می‌یابد که در دمای بالاتر به  $\alpha$ -کوردیریت تبدیل می‌شود [۲۴].

برخی گزارش‌ها نشان می‌دهند که فرآیند تبلور شیشه حاصل از ژل MAS، فرآیند دو مرحله‌ای است که ابتدا فاز  $\mu$ - و سپس فاز  $\alpha$ -کوردیریت متبلور می‌شود. با وجود این، از منحنی آنالیز حرارتی نمی‌توان نتیجه گرفت که  $\alpha$ -کوردیریت مستقیماً از شیشه متبلور می‌شود یا از  $\mu$ -کوردیریت تبدیل می‌شود [۲۲]. معمولاً  $\mu$ -کوردیریت قبل از  $\alpha$ -کوردیریت تشکیل می‌شود. اما در گزارش‌های علمی متعدد هیچ اثری از  $\mu$ -کوردیریت در الگوهای پراش اشعه ایکس و منحنی‌های DTA مشاهده نشده است [۲۳]. شکل (۷) پراش اشعه ایکس پودر آمورف و نمونه‌های عملیات حرارتی شده را در محدوده دمایی  $1050^{\circ}\text{C}$  -  $1385^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت نشان می‌دهد. در دمای  $1385^{\circ}\text{C}$ ، پیک  $\alpha$ -کوردیریت در  $2\theta = 29/757^{\circ}$  درجه (00-002-0646) به عنوان فاز اصلی همراه با کریستوبالیت در  $2\theta = 21/762^{\circ}$  درجه (01-082-0512) به وضوح مشاهده می‌شود. همچنین پیک فاز اسپینل در  $2\theta = 36/871^{\circ}$  درجه (01-075-1796) به مقدار خیلی کم وجود دارد. همان‌طور که در الگوی XRD شیشه-سرامیک کوردیریتی مشاهده می‌شود، پودر حاصل از ژل کلسینه شده در  $500^{\circ}\text{C}$ ، آمورف است. در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  فازهای اسپینل و کریستوبالیت و  $\mu$ -کوردیریت ( $2\theta = 25/902^{\circ}$  درجه، (00-027-0716)) تبلور می‌یابند (سایر پیک‌های  $\mu$ -کوردیریت در این دما به علت شدت بسیار کم بر

## ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، شیشه-سرامیک کوردیریتی با تبلور شیشه حاصل از ژل سه جزئی در سیستم MAS تهیه شد. فرآیند سنتز پودر با استفاده از مخلوط نمک‌های کلریدی و آلکوکسید سیلیکون انجام گرفت و با انجام عملیات حرارتی و با تبلور ژل، شیشه-سرامیک کوردیریتی تهیه شد.

بررسی‌های FT-IR، باندهای مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در چهاروجهی  $SiO_4$  و باندهای Al-O در شش‌وجهی  $AlO_6$  و چهاروجهی  $AlO_4$  را در پودرهای سنتز شده نشان دادند. همچنین با توجه به طیف FT-IR نمونه، گروه‌های هیدروکسیل در محدوده  $1634$  و  $3415$   $cm^{-1}$  وجود دارند. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز اندازه ذرات پودر سنتز شده ذرات با ابعاد نانومتری هستند و با افزایش دمای کلسیناسیون تا  $500^\circ C$ ، اندازه ذرات تا حدودی افزایش یافت.

الگوی XRD حاصل از ژل خشک شده در  $100^\circ C$  بیان می‌کند که برای تشکیل ساختار شیشه باید نمونه زیر  $T_g$  کلسینه گردد. آنالیز XRD نشان داد که نمونه کلسینه شده در دمای  $500^\circ C$  دارای ساختار آمورف است و نشانگر شیشه حاصل شده از ژل می‌باشد. این محصول پودری کاملاً آمورف با سطح مخصوص بسیار بالا است. الگوی پراش اشعه ایکس حاصل از نمونه حرارت داده شده در دمای پیک تبلور نشان می‌دهد که ترکیب شامل فاز  $\alpha$ -کوردیریت به عنوان فاز اصلی و کریستوبالیت به همراه مقدار جزئی فاز اسپینل می‌باشد.

مطابق الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف، روند تبلور به صورت زیر است:

ابتدا تبدیل منیزیا و آلومینا به اسپینل و واکنش اسپینل در دمای بالا با کریستوبالیت اتفاق می‌افتد. تبلور شیشه از طریق تشکیل  $\mu$ -کوردیریت ادامه یافته و در دمای بالا به  $\alpha$ -کوردیریت تبدیل می‌شود. همچنین مقداری  $\alpha$ -کوردیریت به طور مستقیم از فاز آمورف متبلور می‌شود.

## ۵- مراجع

- [1] R. D. Rawlings, J. P. Wu and A. R. Boccacini, "Glass-Ceramics: Their Production from Wastes-A Review", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 733-761, 2006.
- [2] Z. Strand, *Glass-Ceramic Materials*, p. 97-98, Elsevier Science Publishing Company, New York, U.S.A., 1986.
- [3] E. Tkalcec, J. Popovic, B. Grzeta and H. Ivankovic, "Crystallization Studies of Cordierite Originated from Sol-Gel Precursors", *Proceedings of the 10th International Congress of the European Ceramic Society*, No. 315869 *Journal*, pp. 275-279, 2007.
- [4] B. Tang, Y. W. Fang, S. R. Zhang, H. Y. Ning and C. Y. Jing, "Preparation and Characterization of Cordierite Powders by Water-Based Sol-Gel Method", *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, Vol. 18, pp. 221-226, 2011.
- [5] R. Petrovic', Dj. Janackovic, S. Zec, S. Drmanic' and Lj. Kostic'-Gvozdenovic, "Phase-Transformation Kinetics in Triphasic Cordierite Gel", *Journal of Materials Research*, Vol. 16, pp. 451-458, 2001.
- [6] B. Johar, H. Mohamad and Z. A. Ahmad, "Characterization and Phase Evolution of Cordierite Based Glass Synthesis from Pure Oxide and Minerals", *Advanced Materials Research*, Vol. 173, pp. 196-201, 2011 .
- [7] S. Wang and H. Zhou, "Sintering Characteristics and Crystallization for Sol-Gel-Driven Powders for Low-Dielectric and Low-Temperature Sintering Ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 15, pp. 55-59, 2004.
- [8] J. M. F. Ferreira, S. Mei and J. Yang, "Microstructural Evolution in Sol-Gel Derived  $P_2O_5$ -Doped Cordierite Powders", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 2191-2197, 2000.
- [9] Y. P. Fu and C. H. Lin, "Synthesis and Microwave Characterization of  $2(MgO, CaO)-2Al_2O_3-5SiO_2$  Glass Ceramics from the Sol-Gel Process", *Journal of Materials Science*, Vol. 38, pp. 3081-3084, 2003.
- [10] P. Zhang, Q. Yuan, L. Gao, H. Peng, X. Ren and D. Zhang, "MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Glass-Ceramic Prepared by Sol-Gel Method", *Advanced Materials Research*, Vol. 92, pp. 131-137, 2010.
- [11] D. Pal, A. K. Chakraborty, S. Sen and S. K. Sen, "The Synthesis, Characterization and Sintering of Sol-Gel Driven Cordierite Ceramics for Electronic Applications", *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 3995-4005, 1996.
- [12] C. F. Yang, "The Sintering Characteristics of MgO-CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Composite Powder Made by Sol-Gel Method", *Ceramics International*, Vol. 24, pp. 243-247, 1998.
- [13] S. Wang and F. Kuang, "Sol-gel Preparation and Infrared Radiation Property of Boron-substituted Cordierite Glass-Ceramics", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 26, pp. 445-448, 2010.

Society, Vol. 76, pp. 1873-76, 1993.

- [22] Z. Yue, J. Zhou, H. Zhang, Z. Gui and L. Li, "Low-Temperature Sinterable Cordierite Glass-Ceramics for High-Frequency Multilayer Chip Inductors", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, pp. 213-215, 2000.
- [23] Y. S. Cho, W. A. Schulze and V. R. W. Amarakoon, "Crystallization Kinetics and Properties of Nonstoichiometric Cordierite-Based Thick-Film Dielectrics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 3186-92, 1999.
- [24] Y. F. Chen and S. Vilminot, "Cordierite Gels from TEOS and Aluminum and Magnesium Nitrates under Basic Conditions", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 5, pp. 41-47, 1995.

- [14] J. Banjuraizah, "Densification and Crystallization of Nonstoichiometric Cordierite Glass with Excess MgO Synthesized from Kaolin and Tale", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, pp. 687-694, 2011.
- [15] M. Sales and G. Alarcon, "Crystallization of Sol-Gel Drived Glass Ceramic Powders in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System", part II, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp 2341-2347, 1995.
- [16] K. T. Moon and D. P. Kim, "Preparation of Porous Cordierite with Thermally Stable Pore Structure", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 26, pp. 229-234, 2003.
- [17] M. K. Naskar and M. Chatterjee, "A Novel Process for the Synthesis of Cordierite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) Powders from Rice Husk Ash and Other Sources of Silica and their Comparative Study", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 3499-3508, 2004.
- [18] R. Petrović and D.J. Janačković, "Crystallization Behavior of Alkoxy-Derived Cordierite Gels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 28, pp. 111-118, 2003.
- [19] E. M. A. Hamzawy and A. F. Ali, "Sol-Gel Preparation of Boron-Containing Cordierite Mg<sub>2</sub>(Al<sub>4-3</sub>B<sub>x</sub>)Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> and its Crystallization", *Materials Characterization*, Vol. 57, pp. 414-418, 2006.
- [20] Z. M. Shi, F. Pan, D. Y. Liu, K. M. Liang and S. R. Gu, "Effect of Ce<sup>4+</sup>-Modified Amorphous SiO<sub>2</sub> on Phase Transformation Towards α-Cordierite", *Materials Letters*, Vol. 57, 409- 413, 2002.
- [21] S. S. V. S. S. Vepa and A. M. Umarji, "Effect of Substitution of Ca on Thermal Expansion of Cordierite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)", *Journal of the American Ceramic*

## ۶- پی نوشت

- 1- Tetraethyl Orthosilicate
- 2- Cordierite
- 3- Enstatite
- 4- Mullite
- 5- Sapphirine
- 6- Spinel
- 7- Forsterite
- 8- Aluminium Chloride Hexahydrate
- 9- Magnesium Chloride Hexahydrate
- 10- Calcium Chloride Dihydrate
- 11- Reflux