





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

حسن شوشتریزاده'، رسول ملکفر'، سجاد نصیری'، امید علیزاده'، مهدی انصاری' و اکبر چراغی '

^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 C⁰۰۰۰ ، در دماهای مختلف C⁰۰۱۱۰۰ و T⁰۰۰۰ به مدت ۲ سنتز شدند. به منظور شناخت فازهای موجود، ریختشناسی و آنالیز اپتیکی و حرارتی از روشهای XRD XRD و TTIR و DTA/TGA استفاده گردید. نتایج حاصل از XRD و DTA/TGA نشان داد که *a-cordierite* در دمای ۱۹۰۰^۵ تشکیل و مقدار آن بطور پیوسته با افزایش دمای پخت تا ۱۳۰۰⁰ افزایش یافت. همچنین نتایج XRD 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 O-A ماک و O-M 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^{0} C and then The prepared specimens were thermally treated at 1100^{0} C, 1200^{0} C and 1300^{0} 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

مطالعه خواص شيشه سراميك كورديريتى بدليل 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 تلسكویی استفاده می شوند [۱]. برای سنتز شیشه سرامیک کوردیریت روشهای مختلفی بیش از چند دهه پیشنهاد شده است از جمله ۱) واکنش حالت جامد Al₂O₃ ،MgO و SiO₂ 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 معايب اين فرايندها ميتوان به مواد شروع كننده 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 طبيعى به منظور توليد و فراورى 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 هزينه توليد كورديريت را با استفاده از روش واكنش 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 می توان 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، 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 كارخانه فيلييس استفاده شد. نتايج حاصله نشان داد که برای رسیدن به استوکیومتری نزدیک به كورديريت (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) از مخلوط مواد مطابق جدول ۱ استفاده می شود. 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 ${\rm Acc}^{0}{
m C}$ حرارتی، مواد را با نرخ ${\rm Nc}^{0}{
m C/min}$ به دمای رسانده و ۲h ساعت در این دما نگه داشته می شود. سپس مواد را درون نیتروژن مایع ریخته و یک شوک حرارتی به آن وارد میکنیم. در نهایت پودر حاصله برای $^{0}\mathrm{C}$ انجام عملیات تکلیس نهایی در دماهای 0 ۱۱۰۰، و 0 ۱۳۰۰ و 0 درون کوره قرار داده و مطابق شکل $^{\circ}$ 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، ريخت شناسي مواد نيز با استفاده از SEM مدل XL30 كارخانه فيليپس و آناليز FTIR نيز با استفاده از دستگاه Nicolet Almega انجام شد.

عنصر	بنتونيت	تالک	كائولن	آلومينا		
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		
0	56.92	54.7	68.12	66.94		
Н	0.6	0.57	0.72	0.7		
جدول۲: درصد وزنی مواد مورد استفاده در سنتز						
نمونه	بنتونيت	تالک	كائولن	آلومينا		
درصد وزنی	0.73	64.17	1.64	32.26		
1000 1000 1000 ⁽²) 1000 ⁽²) 1000 ⁽²) 1000 ⁽²) 1000 ⁽²)						

جدول۱: نتایج EDX

شکل۱: نرخ عملیات حرارتی مواد سنتز شده در دماهای مختلف

time (h)

۳- نتایج و بحث

■ TA/TGA 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 C^oC را نشان میدهد که بر یک واکنش گرماگیر دلالت می کند. در مرحله دوم که TGA با کاهش وزن ۷.۶٪ همراه است، مربوط به حذف آب که در ساختار ماده نفوذ كرده است، مىباشد. در اين مرحله منحنى DTA یک اختلاف دمایی منفی در دمای پیک °۴۶۱.۴ bTA 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 اختلاف دمای منفی در دمای DTA دو



پیک 2°۹۵۸.۹ و 2°۲۰۷۲.۵ از 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 2°۸.۱۱۶۰ 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 2°۸.۱۱۶۰ میباشد.

T-T- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

در شکل ۳ تجزیه و تحلیل طیفهای پراش پرتو X ارائه شده است. همانگونه که می بینید در دمای C°۱۱۰۰ فاز غالب اینستاتیت و دولومیت بوده، فاز اسپینل نیز حضور داشته و فاز کوردیریت در این دما به آهستگی شروع به تبلور می کند. در دمای ۲۲۰۰°C با توجه به افزایش دما و زمان تفجوشي همچنان فاز اينستاتيت فاز غالب بوده ولي از شدت آن نسبت به دمای C°۱۱۰۰ کاسته شده و در مقابل شدت فازهای اسپینل و کوردیریت افزایش مییابد، و در نهایت در دمای ۲۳۰۰°C با افزایش مجدد دما و زمان تفجوشی، فاز کوردیریت به فاز غالب تبدیل می گردد. از آن جایی که با افزایش زمان تفجوشی زمینه برای رشد بلور مهیا می شود، 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 می گیرد. 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 می گردد.



SEM تحليل تصاوير SEM

از پودرهای شیشه سرامیکهای کوردیریتی سنتز شده در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی عکسبرداری شد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می شود با بالا رفتن دمای تکلیس اندازه نانوبلورها نیز بزرگ می شود که در واقع همان نتیجهای است که مورد نظر می باشد. با توجه به عکس های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی

روبشی، اندازه ذرات نانو پودر شیشه سرامیک کوردیریتی به صورت میانگین دارای اندازه هایی 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 C°۱۳۰۰، بلور ما به فاز شیشه سرامیک کوردیریتی مورد نظر تبدیل میشود.



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

FTIR تحليل نتايج طيف سنجى

مطالعات FTIR برای بررسی تغییرات ساختاری رخ داده شده به سمت تشکیل α-cordierite از طریق انتقال فازهای مختلف پودرهای تکلیس شده در دماهای فازهای مختلف پودرهای تکلیس شده در دماهای FTIR و C⁻¹ در محدوده طول موج FTIR تا ¹⁻ ۱۴۰۰ صورت گرفت. طیف The inpublic term مرامیک کوردیریتی در شکل ۵ و مشخصهیابی طیف مادون قرمز در جدولهای ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می کنید،



wavenumbers (cm⁻¹) 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.

طيف FTIR	مشخصهيابى	جدول۳:
----------	-----------	--------

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 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 $\Gamma \cdot \Lambda \cdot \Lambda$ 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 ۲۰۰۳ میباشند.

مراجع

[1] H. Bartar Esfahani, B. Eftekhari Yekta, V.K. Marghussian, Sintering, crystallization and mechanical properties of a gelcast 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.