

# بررسی ساختاری شیشه-سرامیک کوردیریتی حاصل از روش سل-ژل در سیستم سه جزئی $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

هلنا ملک‌زاده<sup>۱\*</sup>، محمد رضوانی<sup>۲</sup>، شاهین خامنه‌اصل<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، گروه مهندسی مواد، تبریز،

ایران

۲- دانشیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- استادیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

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

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۸/۰۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۰۲)

## چکیده

کوردیریت یکی از فازهای مهم با کاربردهای فراوان در زمینه مهندسی است که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در تحقیق حاضر، کوردیریت با خلوص بالا با استفاده از مواد اولیه  $Si(OC_2H_5)_4$ ،  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  به روش سل-ژل سنتز شد و مراحل مختلف تبدیلات فازی در تشکیل کوردیریت در دماهای مختلف با استفاده از آنالیزهای DSC، FT-IR و XRD مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های FT-IR، حضور گروه‌های هیدروکسیل را در پودر سنتز شده نشان دادند. هم‌چنین باندهای مشخصه  $\alpha$ -کوردیریت در دماهای عملیاتی بالاتر مشاهده شدند که با نتایج XRD تائید شد. نتایج XRD نیز تبلور  $\alpha$ -کوردیریت را به عنوان فاز اصلی به همراه کریستوبالیت و اسپینل نشان دادند.

## واژه‌های کلیدی:

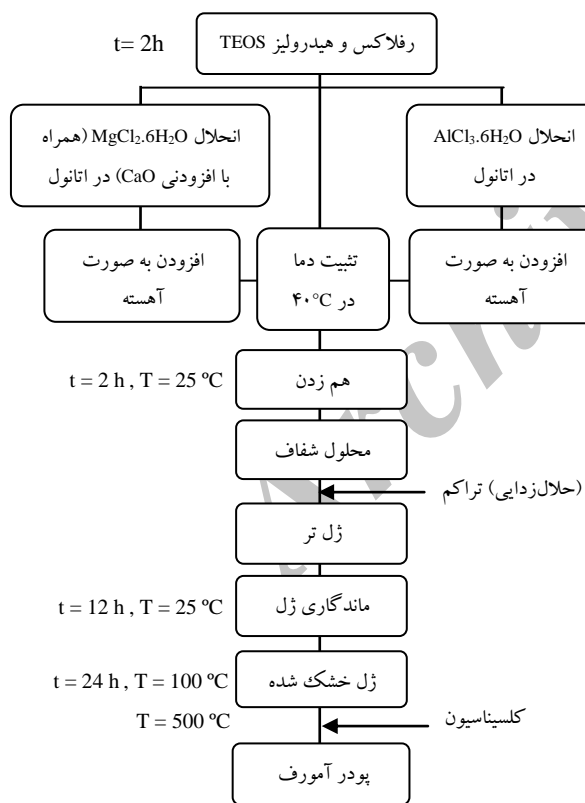
شیشه-سرامیک کوردیریتی، سل-ژل، طیف‌نمایی FT-IR

## ۱- مقدمه

کاتیون‌های مرتب شده به صورت چهاروجهی  $(Al/Si)O_4$  (T2) عمود بر محور C هستند، تشکیل شده است. حلقه‌ها، یکی بالای دیگری در جهت محور C چیده شده‌اند. این حلقه‌ها توسط یک چهاروجهی  $(Al/Si)O_4$  دیگر (T1) و هشت وجهی  $MgO_6$  (که به طور یک‌درمیان بین لایه‌های ساختارهای حلقوی هگزاگونال قرار می‌گیرند) به هم متصل می‌شوند. از روی هم انباشته شدن حلقه‌ها در امتداد محور C، کانال‌های موازی با محور C ایجاد می‌شوند. سیلیسیم، اغلب موضعی در حلقه‌های چهاروجهی T2

شیشه-سرامیک‌های کوردیریتی ویژگی‌های فیزیکی مناسب نظیر ثابت دی‌الکتریک پایین ( $\epsilon \sim 5$  در ۱ MHz) و ضریب انبساط حرارتی کم ( $1-2 \times 10^{-6}/K$  از  $100-25^\circ C$ ) دارند [۱ و ۲]. بنابراین ترکیب‌های مختلف شیشه و سرامیک بر پایه کوردیریت در کاربردهایی که ثابت دی‌الکتریک پائین و مقاومت به شوک حرارتی نیاز باشد، به طور فزاینده‌ای استفاده می‌شوند [۳]. کوردیریت از حلقه‌های شش‌ضلعی که شامل

آورده شده است. همان طور که در نمودار جریان مشاهده می-شود ابتدا رفلاکس<sup>۳</sup> (فرآیند جوشیدن مایع همراه با عمل میعان) و هیدرولیز جزئی TEOS با نسبت مولی ۱:۲:۹=اتانول:آب:TEOS انجام شد. سپس نمک های  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  و  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (همراه با  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) حل شده در اتانول، به طور جداگانه به محلول الکلی TEOS (با دمای  $40^\circ C$ ) به صورت قطره قطره 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. سپس محلول با سرعت آهسته الکل زدایی شد. با تبخیر حلال، محلول غلیظ شده و به ژل تبدیل شد. بعد از ۱۲ ساعت ماندگاری ژل در دمای محیط، در  $100^\circ C$  خشک شده و به پودر تبدیل شد.



شکل (۱): نمودار جریان تحقیق تهیه پودر کوردیریت

به منظور بررسی و تشخیص نوع پیوندهای موجود در ژل خشک شده در  $100^\circ C$  و کلسینه شده در دماهای بالاتر و نیز بررسی

و آلومینیوم، مواضع متصل به چهاروجهی T1 را اشغال می کند. تفاوت بین کوردیریت های دمابالا و دمپائین در درجه بی نظمی بین اتم های آلومینیوم و سیلیسیم در مواضع T1 و T2 است. هگزائگونال دمابالا ( $\alpha$ -کوردیریت)، شکل با نظم کمتر است که در آن توزیع اتفاقی بیشتر یا کمتر Al و Si در چهاروجهی T1 و T2 وجود دارد. چیده شدن منظم Al و Si در مواضع چهاروجهی سبب کاهش تقارن و ایجاد  $\beta$ -کوردیریت اورتورومبیک می شود [۵ و ۴]. در برخی سیستم های کوردیریتی، فاز فرآینددار ( $\mu$ -کوردیریت) نیز از شیشه ها تشکیل می شود که یک محلول جامد کوارتزبالاتر با ساختار بلوری  $\beta$ -کوارتز هگزائگونال است. ساختار  $\beta$ -کوارتز با ورود کاتیون های کوچک ( $Mg^{+2}$  و  $Al^{+3}$ ) به کانال های ساختاری و جایگزینی جزئی Si توسط Al و Mg به کانال های ساختاری می شود [۳-۴ و ۶-۷].

در این تحقیق، ترکیب شیشه مبنای پایه فاز کوردیریت با توجه به ترکیب استوکیومتری انتخاب شد. CaO به عنوان اکسید دیگر گون ساز اضافه شد. این اکسید، ساختار شبکه شیشه را با ایجاد یون اکسیژن غیرپل ساز تضعیف می کند به طوری که آرایش مجدد اتم برای تبلور به طور فزاینده ای صورت می گیرد. وجود اکسید دیگر گون ساز در شبکه شیشه، کشش سطحی را کاهش داده و در نتیجه تبلور افزایش می یابد [۸].

در نهایت، رفتار تبلور و تغییرات ساختاری حین تبدیل ژل به کوردیریت در دماهای عملیاتی مختلف با استفاده از آنالیزهای DSC، FT-IR و XRD مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

برای تهیه ژل از  $Si(OC_2H_5)_4$  (TEOS) (۸۰۰۶۵۸)،  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Merck ۱۰۱۰۸۴)،  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (Merck ۱۷۲۵۷۱)،  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck ۱۷۲۵۷۰) با خلوص بالای ۹۹/۹٪ و اتانول به عنوان حلال استفاده شد. ترکیب شیشه مبنای پایه فاز کوردیریت به صورت (درصد وزنی)  $SiO_2$  ۵۱/۳۷٪،  $Al_2O_3$  ۳۴/۹۳٪،  $MgO$  ۱۳/۷٪ و ۱ درصد وزنی CaO انتخاب شد. روش انجام فرآیند تحقیق در شکل (۱)

کاهش وزن نیز حداکثر تا ۱۱۰۰°C وجود دارد که مربوط به خروج حلال حبس شده در کانال‌های ساختاری کوردیریت است.

با توجه به منحنی DSC، یک پیک گرم‌گیر با شدت زیاد در ۱۶۷°C و یک پیک گرم‌زای ضعیف در حدود ۴۲۰°C به ترتیب به تبخیر حلال و اکسیداسیون مواد آلی نسبت داده می‌شوند. اثری از پیک گرم‌گیر واضحی که مبین دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) باشد، مشاهده نشد. عدم حضور این پیک ممکن است ناشی از واکنش‌پذیری بالای پودر آمورف ریز باشد [۹]. با استفاده از مشتق الگوهای DSC (DDSC)، T<sub>g</sub> برای پودرهای حاصل از ژل حدود ۸۶۰°C است. دو پیک گرم‌زای در دماهای ۱۱۴۸°C و ۱۳۹۳°C به طور متناظر نشان دهنده فازهای بلورین کریستوبالیت و  $\mu$ - و  $\alpha$ -کوردیریت است که توسط الگوهای پراش اشعه ایکس شناسایی شدند.

بر اساس اطلاعات حاصل از آنالیز حرارتی می‌توان نتیجه گرفت که پیرولیز مقدار زیاد گروه‌های آلی باقی‌مانده و تجزیه نمک‌های معدنی حداکثر تا ۵۰۰°C اتفاق می‌افتد. در نتیجه، کلسیناسیون ژل خشک شده در ۵۰۰°C به منظور تشکیل ساختار شیشه حاصل از ژل ضروری است [۱۰]. بررسی ساختاری ژل‌ها در دماهای مختلف در دو مرحله انجام گرفت:

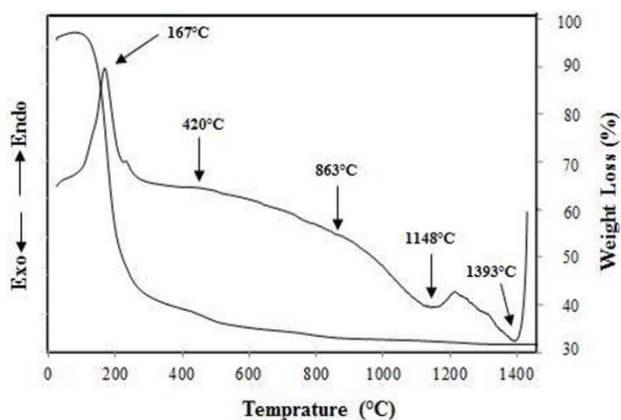
الف) بررسی روند حلال‌زدایی و خروج مواد فرار در عدد موج‌های بالاتر از ۱۵۰۰cm<sup>-1</sup>: جذب در این نواحی ناشی از گروه‌های هیدروکسیل و پیوندهای آلی-کربن-اکسیژن می‌باشد. در این مرحله، نتایج حاصل از FT-IR با نتایج به دست آمده از آنالیز TG مطابقت دارند. طیف FT-IR ژل خشک شده در ۱۰۰°C و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای بالاتر در محدوده عدد موج ۱۵۰۰-۴۰۰۰cm<sup>-1</sup> در شکل (۳) نشان داده شده است.

طیف حاصل از ژل خشک شده در ۱۰۰°C، یک باند بزرگ و پهن را در ناحیه ۳۴۱۰cm<sup>-1</sup> نشان می‌دهد که ناشی از ارتعاشات کششی هیدروژن‌های متصل به گروه‌های OH (حاصل از اتانول و آب) است [۱۱و۷]. با افزایش دما از ۱۰۰°C به ۱۰۵۰°C

تغییرات ساختاری ایجاد شده حین تشکیل کوردیریت از دستگاه آنالیز FT-IR (مدل Tensor 27 محصول شرکت Bruker کشور آلمان) در محدوده عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰cm<sup>-1</sup> استفاده شد. برای 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 ۱۰۰۰ Kg/cm<sup>2</sup> شکل داده شدند. دماهای مختلف عملیات حرارتی (محدوده دمایی قبل و بعد از دمای بیشینه تبلور (۱۳۹۳°C)) با نرخ ۱۰°C min<sup>-1</sup> و زمان نگهداری ۲ ساعت انتخاب شدند. برای شناسایی نوع فازهای بلورین در دماهای مختلف از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه Siemens D500 ساخت آلمان استفاده شد. اشعه ایکس تولید شده توسط این دستگاه Cu-K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ Å می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۲) گرم‌نگاشت آنالیز حرارتی DSC/TG ترکیب موردنظر را نشان می‌دهد.



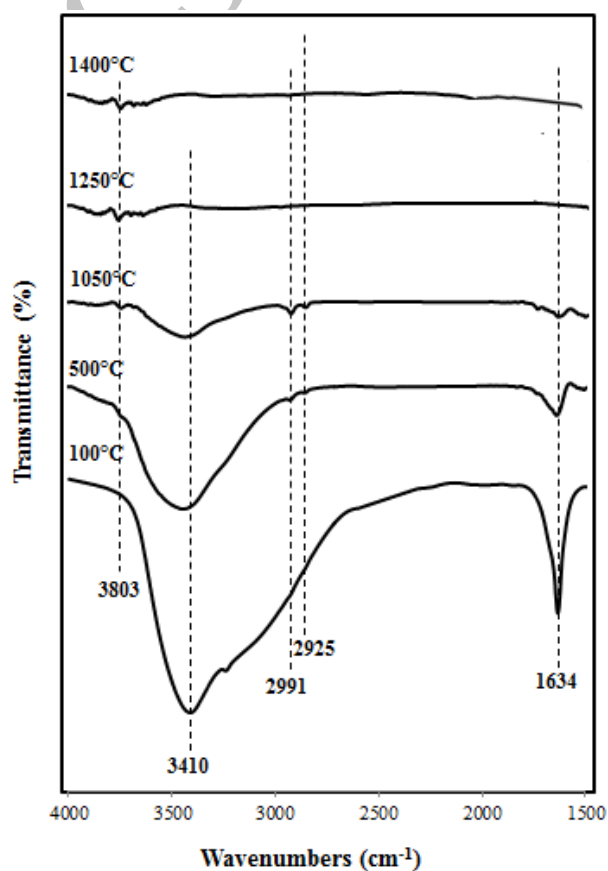
شکل (۲): آنالیز DSC-TG ژل خشک شده

با استناد به منحنی TG، افت وزنی حدود ۶۰٪ در دمای ۴۰۰-۱۲۰°C و ۵٪ کاهش وزن در دمای ۴۰۰-۵۰۰°C وجود دارد که این تغییرات وزن به طور متناظر ناشی از تبخیر آب و الکل موجود در منافذ ژل، تجزیه نمک‌های معدنی و حذف گروه‌های آلی باقی‌مانده از TEOS و اتانول است [۳]. اندکی

ارتعاش کششی OH مربوط به (Si,Al)-OH است. مشاهده تنها یک باند در محدوده  $3800-3700 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر این است که فقط گروه‌های سیلانول (Si-OH) در سطح وجود دارند و پیک ناشی از ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیل متصل به Al مشاهده نمی‌شود. زیرا گروه‌های Al-OH به صورت Al-O-Si و Al-O-Al متراکم شده‌اند [۱۱]. دو باند ضعیف ظاهر شده در  $2925$  و  $2991$  تا دمای  $1050^\circ\text{C}$  نیز ناشی از ارتعاشات کششی نامتقارن گروه‌های C-H مواد آلی باقی‌مانده (حاصل از اتانول و TEOS) هستند (به مقدار ۵٪ توسط آنالیز TG شناسایی شدند) که به تدریج با عملیات حرارتی خارج می‌شوند [۱۱]. باندهای C-H (در محدوده  $2900-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) در  $100^\circ\text{C}$  زیر طیف وسیع حاصل از گروه‌های OH در  $3410 \text{ cm}^{-1}$  پنهان شده‌اند.

ب) بررسی فعل و انفعالات عناصر اصلی تشکیل دهنده ساختار شیشه-سرامیک در نواحی با عدد موج کمتر از  $1500 \text{ cm}^{-1}$ :  
 شکل (۴)، طیف FT-IR پودر حاصل از ژل در محدوده  $400-1500 \text{ cm}^{-1}$  در دماهای مختلف نشان می‌دهد. پیک موجود در  $1078 \text{ cm}^{-1}$  و یک شانه<sup>۴</sup> در  $1213 \text{ cm}^{-1}$  هر دو مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si در چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  هستند. با افزایش دما تا  $1050^\circ\text{C}$  هر دو پیک به عدد موج بالاتر تغییر مکان می‌دهند. انتقال باندها به عدد موج بالاتر می‌تواند مربوط به استحکام بالای باند Si-O در ساختار باشد که نشان دهنده آغاز تشکیل ساختار کوردیریت است [۱۱و۳]. بنابراین می‌توان گفت که قوی‌تر شدن پیک موجود در  $1078 \text{ cm}^{-1}$  با افزایش دما به علت تثبیت یون‌ها در ساختار سه بعدی  $\text{SiO}_4$  است که با آب‌زدایی و حذف مواد آلی باقی‌مانده حین عملیات حرارتی همراه است. به عبارت دیگر تغییر مکان باند موجود در  $1078 \text{ cm}^{-1}$  و شدت یافتن آن در دمای بالا بیانگر تراکم شبکه چهاروجهی همراه با تغییراتی در فواصل باندهای Si-O از چهاروجهی‌های  $\text{SiO}_4$  دیگر است. این تغییرات ساختاری ناشی از فرآیند حلال‌زدایی بالای  $100^\circ\text{C}$  می‌باشد [۱۱و۷]. با توجه به

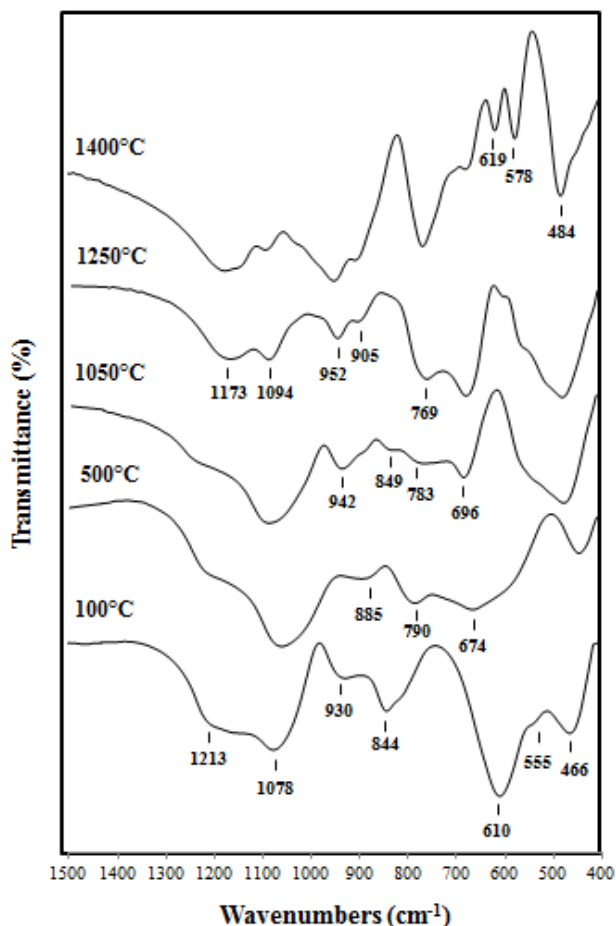
شدت این باند کاهش می‌یابد و در  $1250^\circ\text{C}$  از بین می‌رود. یک باند تیز و قوی در ناحیه  $1634 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاشات خمشی مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  است که به تدریج با افزایش دما، شدت آن کاهش یافته و در دمای بالاتر از  $1050^\circ\text{C}$  از بین می‌رود. وجود باندها در این عدد موج‌ها، حضور  $\text{H}_2\text{O}$  و OH هر دو را به اثبات می‌رساند [۱۱و۷]. در نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل، سهم OH نسبت به روش ذوب بیشتر است. این باندها در دماهای بالا (تا  $1050^\circ\text{C}$ ) نیز باقی‌مانده اما از شدت آن‌ها کاسته شد. باندهای OH در فرآیند تبلور و به هنگام خروج در دمای بالا می‌توانند منجر به ایجاد تخلخل‌های بزرگ در ساختار شیشه-سرامیک شوند.



شکل (۳): طیف FT-IR پودر حاصل از ژل عملیات حرارتی شده در دماهای  $100-1400^\circ\text{C}$  در محدوده عدد موج  $400-1500 \text{ cm}^{-1}$

باند ضعیف موجود در  $3803 \text{ cm}^{-1}$  در دماهای بالا، مشخصه

نسبت داد [۱۵].



شکل (۴): طیف FT-IR پودر حاصل از ژل عملیات حرارتی شده در دماهای ۱۰۰-۱۴۰۰°C در محدوده عدد موج ۴۰۰-۱۵۰۰ cm<sup>-1</sup>

در ۸۴۴ cm<sup>-1</sup> نیز بانندی وجود دارد که با توجه به حذف آن در دمای ۵۰۰°C می‌تواند ناشی از گروه‌های O-R باقی مانده باشد [۱۶]. این موضوع با نتایج آنالیز حرارتی TG مطابقت دارد.

پیک واقع شده در ۹۳۰ cm<sup>-1</sup> متناظر با کشش متقارن چهاروجهی AIO<sub>4</sub> است. با افزایش دما در ۵۰۰°C، این پیک محو شده، به طوری که پیک ضعیف در ۸۸۵ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به عنوان ارتعاشات کششی Al-O در چهاروجهی AIO<sub>4</sub> و نیز ارتعاشات واحدهای چهاروجهی SiO<sub>4</sub> در نظر گرفت. با افزایش دما در ۱۰۵۰°C در ۹۴۲ cm<sup>-1</sup> پیک واضحی از بانند Si-O-M (M=Mg,Al) مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل

کاهش شدت پیک کوچک موجود در ۱۲۱۳ cm<sup>-1</sup> تا ۱۰۵۰°C و حذف آن در دماهای بالاتر می‌توان گفت که این پیک به میزان کمی در ارتعاشات گروه‌های آلکوکسید (OR) باقی مانده (مربوط به بانند Si-O-R) نیز سهم دارد [۳]. در ساختار کوردیریت، در هر حلقه شش ضلعی سیلیکواکسیژن<sup>۵</sup>، ششمین کاتیون Si<sup>4+</sup> توسط Al<sup>3+</sup> جایگزین می‌شود و در سیستم نقش شبکه‌سازی دارد. به غیر از کاتیون‌های Al<sup>3+</sup>، منیزیم نیز به تدریج در ساختار حلقه‌ها ادغام می‌شود. بنابراین ارتعاش نامتقارن Si-O-Al را نیز می‌توان جزئی از بانند موجود در ۱۰۷۸ cm<sup>-1</sup> به حساب آورد. جایگزینی یک کاتیون Al<sup>3+</sup> در حلقه سیلیکواکسیژن منجر به انتقال بانند به عدد موج بالاتر می‌شود. به طوری که با افزایش دما تا ۱۰۵۰°C پیک موجود در ۱۰۷۸ cm<sup>-1</sup> به عدد موج بالاتر تغییر مکان داده و در ۱۲۵۰°C، به دو پیک با عدد موج ۱۰۹۴ cm<sup>-1</sup> و ۱۱۷۳ cm<sup>-1</sup> تقسیم شده است که به ترتیب مربوط به باندهای Si-O-Si و Si-O-Al هستند (پیک ناشی از حلقه‌های آلومینوسیلیکواکسیژن<sup>۶</sup> با شدت زیاد در عدد موج بالاتری نسبت به حلقه‌های سیلیکواکسیژن اولیه قرار می‌گیرد). بنابراین ظاهر شدن بانند Si-O-Al در عدد موج بالا به علت جایگزینی Si<sup>4+</sup> → Al<sup>3+</sup> در موقعیت چهاروجهی است [۱۳].

پیک‌های قرار گرفته در محدوده ۴۰۰-۸۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به باندهای Si-O و Al-O هستند. در عدد موج ۴۶۶ cm<sup>-1</sup> پیک حاصل از ارتعاش خمشی بانند Si-O-Si وجود دارد که در همه دماها مشاهده می‌شود. با افزایش دما در ۱۰۵۰°C، پیک پهن‌تر شده و به عدد موج بالاتر (۴۸۴ cm<sup>-1</sup>) انتقال یافت (مشابه آنچه که برای بانند واقع شده در ۱۰۷۸ cm<sup>-1</sup> مشاهده شد) [۳ و ۱۴]. نهایتاً در ۱۴۰۰°C به سه بانند مجزا در ۴۸۴ cm<sup>-1</sup>، ۵۷۸ cm<sup>-1</sup> و ۶۱۹ cm<sup>-1</sup> که از پیک‌های مشخصه α-کوردیریت است، تقسیم شد [۱۴].

پیک‌های قرار گرفته در ۶۱۰ cm<sup>-1</sup> و ۵۵۵ cm<sup>-1</sup> مربوط به بانند Al-O در هشت وجهی AIO<sub>6</sub> است که با افزایش دما ناپدید شدند [۳ و ۱۴]. هم‌چنین می‌توان این بانند را به هشت وجهی MgO<sub>6</sub> نیز

چهاروجهی های  $\text{AlO}_4$  غالب می‌باشند. این پیشرفت ساختاری مربوط به فرآیند آب‌زدایی در دمای  $500^\circ\text{C}$  و بالاتر از آن است که نقش بازدارندگی مقادیر زیاد OH را در تشکیل واحدهای  $\text{AlO}_4$  و تراکم بعدی شبکه نشان می‌دهد [۷].

پیک موجود در  $790\text{ cm}^{-1}$  با افزایش دما در  $1050^\circ\text{C}$  به دو پیک در  $783\text{ cm}^{-1}$  و  $849\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی Si-O و Al-O تقسیم شده است. جدا شدن باندهای Al-O و Si-O، یکنواختی ابعاد چهاروجهی  $\text{AlO}_4$  را نشان می‌دهد که بیانگر این است که باندها در  $\mu$ -کوردیریت نسبت به نمونه‌های آمورف در دماهای پایین، بیشتر سازماندهی و مرتب شده‌اند. بنابراین تبدیل یک باند به دو باند در ناحیه ارتعاش کششی واحدهای چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  به علت حالت بلورین  $\mu$ -کوردیریت است که با درجه بالای نظم در آرایش Si/Al کنترل شده است [۷]. به طوری که انشعاب یافتن باند در  $790\text{ cm}^{-1}$  به دو باند در  $783\text{ cm}^{-1}$  و  $849\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ترتیب به ارتعاش کششی Al-O و Si-O نسبت داد که در دمای  $1250^\circ\text{C}$ ، باند موجود در  $849\text{ cm}^{-1}$  از بین رفته و باند در  $783\text{ cm}^{-1}$  با شدت بیشتری در عدد موج  $769\text{ cm}^{-1}$  واقع شده است که تا دمای  $1400^\circ\text{C}$  نیز شدت یافته است.

شکل (۵)، پراش اشعه ایکس پودر آمورف و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در محدوده دمایی  $1050$ – $1400^\circ\text{C}$  را به مدت ۲ ساعت نشان می‌دهد.

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  $1050^\circ\text{C}$ ، اسپینل ( $2\theta=36/871^\circ$ ) درجه) و کریستوبالیت ( $2\theta=21/762^\circ$ ) درجه) هر دو به مقدار کمی تبلور می‌یابند و مقدار  $\mu$ -کوردیریت ( $2\theta=25/902^\circ$ ) درجه) در این دما بسیار ناچیز است که با افزایش دما شدت آن نیز افزایش می‌یابد. در دمای  $1150^\circ\text{C}$  فاز کریستوبالیت به شدت افزایش یافته که این افزایش تا  $1250^\circ\text{C}$  ادامه یافته است. با افزایش دما تا  $1400^\circ\text{C}$  از شدت آن کاسته شده و شدت

کوردیریت در نمونه‌های عملیات حرارتی شده بالای  $500^\circ\text{C}$  است [۱۴، ۱۶–۱۷]. هم‌چنین این پیک را می‌توان به ارتعاشات واحدهای Si-O-Si نسبت داد [۱۷]. بنابراین انشعاب یافتن باند موجود در ناحیه  $942\text{ cm}^{-1}$  به دو باند در  $905\text{ cm}^{-1}$  و  $952\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به ترتیب مربوط به ارتعاش Si-O-Si و Si-O-Al باشد.

در  $500^\circ\text{C}$ ، پیک ضعیفی در  $674\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که ناشی از ارتعاش کششی متقارن باند Si-O-Si است که با باندهای M-O (Mg-O, Al-O) همپوشانی دارد [۱۸–۱۹]. این باند در  $1050^\circ\text{C}$  به علت تبلور اسپینل و  $\alpha$ -کریستوبالیت با شدت نسبتاً زیادی در  $696\text{ cm}^{-1}$  واقع شده است. شدت آن در دمای  $1250^\circ\text{C}$  نیز بیشتر شده اما کاهش شدت این باند در  $1400^\circ\text{C}$  بیانگر کاهش میزان اسپینل و کریستوبالیت با افزایش تشکیل فاز  $\alpha$ -کوردیریت از طریق واکنش بین آن‌ها است. هم‌چنین کاهش شدت آن و ظاهر شدن باند جدید در  $619\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند بیانگر تبدیل  $\alpha$ -کریستوبالیت به  $\beta$ -کریستوبالیت باشد [۲۰].

باند ظاهر شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  مربوط به عدد موج  $790\text{ cm}^{-1}$  نیز متناظر با باندهای Si-O (ناشی از ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si در چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  همراه با تشکیل باند Si-O-M) و Al-O (حاصل از ارتعاش کششی واحدهای چهاروجهی  $\text{AlO}_4$ ) است [۲۱ و ۷]. در این محدوده عدد موج، باند Si-O متناظر با تشکیل حلقه شش ضلعی در ساختار کوردیریت در دمای بالا می‌باشد. اگرچه مطابق الگوهای XRD، نمونه‌های عملیات حرارتی شده در  $500^\circ\text{C}$  آمورف هستند، وجود این باند دلیل محکمی برای افزایش درجه تراکم شبکه شامل تغییر فواصل باندهای Al-O و Si-O از سایر چهاروجهی‌های  $\text{AlO}_4$  و  $\text{SiO}_4$  است (مشابه باندهایی که در  $\mu$ -کوردیریت بلورین پدید می‌آیند) [۲۲ و ۷].

ارتعاش کششی Al-O واحدهای  $\text{AlO}_4$  در  $790\text{ cm}^{-1}$  در دمای  $500^\circ\text{C}$  به علت کاهش شدید میزان آب در دو حالت  $\text{H}_2\text{O}$  و گروه‌های OH است. در دمای پایین هشت‌وجهی‌های  $\text{AlO}_6$ ، واحدهای ساختاری غالب هستند و با افزایش دما

تشکیل می‌شود. در دماهای بالاتر از واکنش نفوذی بین کریستوبالیت و اسپینل،  $\alpha$ -کوردیریت بیشتری تولید می‌شود و میزان اسپینل و کریستوبالیت کاهش می‌یابد.  $\mu$ -کوردیریت نیز در دمای پایین از فاز آمورف متبلور می‌شود. رفتار تبلور به واکنش نفوذی و هم به افت و خیز ترکیب در سیستم MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> بستگی دارد [۲۳].

#### ۴- نتیجه گیری

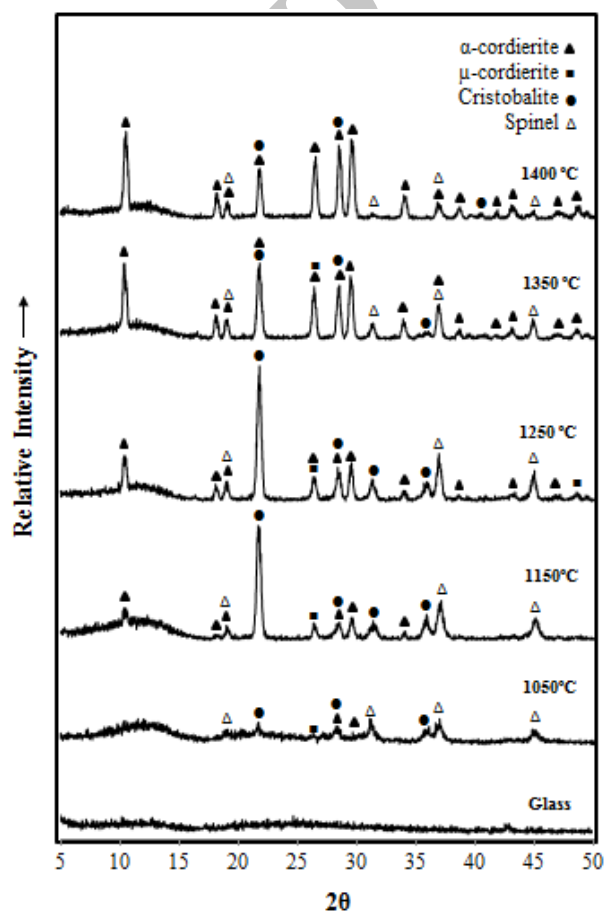
سنتز موفقیت آمیز شیشه-سرامیک کوردیریتی به روش سل-ژل با استفاده از نمک‌های منیزیم و آلومینیوم در حضور تترائیل اورتوسیلیکات انجام شد. آنالیز FT-IR، حضور گروه‌های هیدروکسیل را در ژل سنتز شده اثبات کرد که تأییدی بر نتایج آنالیز TG بود. گروه‌های هیدروکسیل موجود در پودر سنتز شده ناشی از واکنش اتانول با مواد اولیه در ساختار ماده و یا مربوط به آب جذب شده به طور فیزیکی است. هم‌چنین بعد از عملیات حرارتی، وجود آب مولکولی در کانال‌های ساختاری کوردیریت حداکثر تا دمای ۱۰۵۰°C مشاهده شد. توسط طیف‌نمایی FT-IR، گروه‌های OH متعلق به گونه‌های سیلانول نیز نشان داده شدند. هیچ فرکانس جذبی متناظر با Al-OH یا Mg-OH مشاهده نشد.

با عملیات حرارتی شیشه در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت، فازهای بلورین اسپینل، کریستوبالیت و کوردیریت تشکیل شدند.

در بررسی FT-IR، باندهای مشخصه ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si در چهاروجهی SiO<sub>4</sub>، باندهای Al-O در هشت‌وجهی AlO<sub>6</sub> و چهاروجهی AlO<sub>4</sub>، هم‌چنین باندهای Mg-O در هشت‌وجهی MgO<sub>6</sub> مشاهده شد. بنابراین می‌توان گفت که حین تبدیل ژل به پودرهای اکسیدی، کوردیریت از طریق برهم‌کنش‌های مختلف چهاروجهی SiO<sub>4</sub>، چهاروجهی AlO<sub>4</sub>، هشت‌وجهی AlO<sub>6</sub> و هشت‌وجهی MgO<sub>6</sub> تشکیل می‌شود.

بررسی XRD نیز نشان داد که تبدیل از ژل به کوردیریت با

$\alpha$ -کوردیریت (در  $\theta = 29.75^\circ$ ) افزایش می‌یابد. هم‌چنین  $\alpha$ -کوردیریت به مقدار خیلی جزئی در ۱۰۵۰°C از فاز آمورف متبلور می‌شود که در ۱۱۵۰°C پیک واضحی از آن مشاهده می‌شود. در دماهای بالاتر با واکنش بین اسپینل و کریستوبالیت مقدار زیادی  $\alpha$ -کوردیریت تشکیل شده و یا از  $\mu$ -کوردیریت به  $\alpha$ -کوردیریت تبدیل می‌شود به گونه‌ای که تا ۱۴۰۰°C شدت آن افزایش یافته و به عنوان فاز اول می‌باشد.



شکل (۵): الگوی XRD پودر آمورف و شیشه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت

تشکیل  $\alpha$ -کوردیریت در دمای پایین ناشی از واکنش بین MgO، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و سیلیکای آمورف است. با افزایش دما، کریستوبالیت از منطقه غنی از سیلیکا در زمینه آمورف متبلور شده و اسپینل از منطقه‌ای که در آن کمبود سیلیکا وجود دارد،

- 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.
- [11] V. Lorenzelli, T. M. Mejean, H. Vesteghem and P. Quintard, "FT-IR Investigation of Cordierite Aerogel", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 175, pp. 401-406, 1988.
- [12] P. Alizadeh, M. R. Tohidifar, P. Riello, B. Eftekhari-yekta and A. R. Aghaei, "Sol-Gel Preparation and Characterization of Nano-Crystalline Lithium-Mica Glass-Ceramic", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2813-2821, 2012.
- [13] M. Sitarz, M. Handke and W. Mozgawa, "FTIR Studies of the Cyclosilicate-Like Structures", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 596, pp. 185-189, 2001.
- [14] M. K. Naskar and M. Chatterjee, "A Novel Process for the Synthesis of Cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) 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.
- [15] M. A. Villegasa and J. Alarcon, "Mechanism of Crystallization of Co-Cordierites from Stoichiometric Powdered Glasses", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 487-494, 2002.
- [16] 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.
- [17] J. M. F. Ferreira, S. Agathopoulos, D. U. Tulyaganov, J. M. G. Ventura, S. Kannan and M. A. Karakassides, "Formation of Hydroxyapatite onto Glasses of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> System with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additives", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 1832-1840, 2006.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] M. Sitarz, M. Handke and W. Mozgawa, "Identification of Silicoxygen Rings in SiO<sub>2</sub> Based on IR Spectra", *Spectrochimica Acta, Part A*, Vol. 56, pp. 1819-1823, 2000.
- [21] C. L. Estrada, L. C. Torres-Gonzalez, A. F. Fuentes, L. M. Torres-Martinez and P. Quintana, "Synthesis of New Vanadium Cordierite Pigment by Sol-Gel Processing", *British Ceramic Transactions*, Vol. 99, pp. 67-71, 2000.
- [22] R. Petrović, D. J. Janacković, S. Zec, S. Drmanić and Lj. Kostić-Gvozdenović, "Phase-Transformation Kinetics in Triphasic Cordierite Gel", *Journal of Materials Research*, Vol. 16, pp. 451-458, 2001.
- [23] X. Z. Yong, L. Hui, X. M. Xia and X. T. Xian, "Synthesis of Cordierite by Decomposition of Metal Nitrates on the
- افزایش دما به تدریج اتفاق می افتد. روند تبلور در نمونه عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به صورت زیر است:
- نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C دارای ساختار آمورف است و نشانگر شیشه حاصل شده از ژل می باشد. با عملیات حرارتی در دماهای بالا مقداری α-کوردیریت به طور مستقیم از فاز آمورف متبلور شده و در دماهای بالاتر از واکنش اسپینل و کریستوبالیت تشکیل می شود. هم چنین تبلور می تواند از طریق تشکیل μ-کوردیریت ادامه یافته که در دمای بالا به α-کوردیریت تبدیل می شود.
- ### ۵- مراجع
- [1] Y. P. Fu and C. H. Lin, "Synthesis and Microwave Characterization of 2(MgO,CaO)-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub> Glass Ceramics from the Sol-Gel Process", *Journal of Materials Science*, Vol. 38, pp. 3081-3084, 2003.
- [2] J. M. F. Ferreira, S. Mei and J. Yang, "Sol-Gel Derived P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doped Cordierite Powders: Characterization and Phase Transformation", *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, pp. 799-810, 2001.
- [3] M. Sales and G. Alarcon, "Crystallization of Sol-Gel Driven 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.
- [4] 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.
- [5] N. T. Silva, N. F. Nascimento, L. S. Cividanes, C. A. Bertran and G. P. Thim, "Kinetics of Cordierite Crystallization from Diphasic Gels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 47, pp. 140-147, 2008.
- [6] Z. Strand, *Glass-Ceramic Materials*, p. 98, Elsevier Science Publishing Company, New York, U.S.A., 1986.
- [7] D. Voll and A. Beran, "Dehydration Process and Structural Development of Cordierite Ceramic Precursors Derived from FTIR Spectroscopic Investigations", *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 29, pp. 545-551, 2002.
- [8] B. Johar, H. Mohamad and Z. A. Ahmad, "Densification and Crystallization of Nonstoichiometric Cordierite Glass with Excess MgO Synthesized from Kaolin and Talc", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, pp. 687-694, 2011.
- [9] 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.
- [10] S. Wang and H. Zhou, "Sintering Characteristics and



## ۶- پی نوشت

Surface of Carbon Black Powder", Journal of Wuhan University of Technology- Mater.Sci. Ed., Vol. 19, pp. 103-105, 2004.

1. High-Quartz Solid Solution
2. Tetraethyl orthosilicate
3. Reflux
4. Shoulder
5. Silicoxygen
6. Aluminosilicoxygen

Archive of SID