

# بررسی رفتار تبلور و سینترپذیری شیشه-سرامیک کوردیریتی حاصل از روش سل-ژل در حضور افزودنی‌های $B_2O_3$ و $CaO$

هلنا ملک‌زاده<sup>۱\*</sup>، محمد رضوانی<sup>۲</sup> و بهروز شعبانی<sup>۳</sup>

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

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

۳- دانشیار و عضو هیئت علمی گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

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

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۸/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۰۳)

## چکیده

در این تحقیق، فرآیند سنتز پودر با ترکیب کوردیریت استوکیومتری در سیستم  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  همراه با افزودنی‌های  $B_2O_3$  و  $CaO$  با استفاده از تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و کلریدهای آلومینیوم و منیزیم انجام گرفت. رفتار تبلور و سینترپذیری نمونه‌های شیشه-سرامیک در دماهای مختلف بررسی شدند. به منظور ارزیابی ویژگی‌های به دست آمده از روش‌های تجزیه و تحلیل DSC، FT-IR، XRD و SEM/EDX استفاده شد. نتایج نشان دادند که تبلور به صورت چند مرحله‌ای اتفاق افتاده و نمونه‌ها تحت تاثیر تبلور قبل از چگالش کامل از سینترپذیری خوبی برخوردار نیستند. بررسی SEM نیز مورفولوژی  $\alpha$ -کوردیریت را نشان داد که آنالیز EDX نیز این نتیجه را تأیید کرد. با افزودن  $CaO$ ، دمای تبلور  $\alpha$ -کوردیریت کاهش و شدت آن افزایش یافت، همچنین سبب بهبود سینترپذیری در مقایسه با ترکیب پایه شد. افزودن  $B_2O_3$  نیز سبب تسریع تشکیل  $\alpha$ -کوردیریت و افزایش میزان آن شد.

## واژه‌های کلیدی:

شیشه-سرامیک کوردیریتی، سل-ژل، سینتر، تبلور، افزودنی

## ۱- مقدمه

کند که این به ایجاد ساختار بدون منفذ کمک می‌کند [۲-۳]. شیشه-سرامیک‌های بر پایه کوردیریت به علت ویژگی‌هایی نظیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک پایین، ضریب انبساط حرارتی کم و مقاومت به شوک حرارتی خوب در کاربردهای الکترونیکی به کار می‌روند [۴-۵]. چندریختی<sup>۱</sup> کوردیریت می‌تواند منجر به تغییر ریزساختاری پیچیده‌ای حین فراوری<sup>۲</sup> شیشه-سرامیک‌ها گردد که در یک فاز فراپایدار و دو حالت پایدار

شیشه-سرامیک‌ها، گروهی از مواد سرامیکی هستند که از تبلور کنترل شده شیشه تهیه می‌شوند. تبلور شامل دو مرحله جوانه‌زنی و رشد است که سرعت این دو فرآیند تابع دماست. با افزودن عوامل جوانه‌زنی به شیشه پایه می‌توان فرآیند جوانه‌زنی را کنترل کرد [۱]. فرآیند تبلور همیشه ۱۰۰٪ کامل نیست، ریزساختار آن معمولاً دارای ۹۵-۵۰ درصد حجمی بلورین همراه با شیشه باقی‌مانده است. فاز شیشه باقی‌مانده به طور موثری مرزدانه را بر می

که با افزایش میزان اکسید بور در ترکیب شیشه، اتصالات قوی-تر می‌شوند. شیشه‌های با اتصالات قوی‌تر، مقاومت بیشتری برای تبلور حین عملیات حرارتی نشان می‌دهند [۱۵].

## ۲- روش انجام آزمایشات

ترکیب شیشه پایه بر اساس ترکیب استوکیومتری کوردیریت در سیستم  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  انتخاب شد. سپس افزودنی‌های  $B_2O_3$  و  $CaO$  در مقادیر مشخص، مطابق جدول (۱) به ترکیب اصلی افزوده شدند.

جدول (۱): نسبت وزنی اکسیدها در ترکیب‌های شیشه

اکسید نمونه	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$B_2O_3$
MAS	۵۱/۳۷	۳۴/۹۳	۱۳/۷	-	-
MASC5	۵۱/۳۷	۳۴/۹۳	۱۳/۷	۵	-
MASC5B1	۵۱/۳۷	۳۴/۹۳	۱۳/۷	۵	۱

مواد اولیه مصرفی برای تهیه ژل شامل  $Si(OC_2H_5)_4$  (TEOS)،  $H_3BO_3$  با  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ،  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ،  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  خلوص بالای ۹۹/۹٪ (Merck) می‌باشند. اتانول نیز به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت.  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (همراه با  $H_3BO_3$ ) و  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (همراه با  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) در اتانول حل شدند و TEOS با نسبت مولی ۱:۲:۹=اتانول:آب:TEOS به مدت ۲ ساعت رفلکس<sup>۵</sup> (فرآیند جوشیدن مایع همراه با عمل میعان) شد. سپس نمک‌های حل شده در اتانول به محلول از پیش هیدرولیز شده TEOS افزوده شدند. بعد از همزدن محلول در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت، سل کاملاً یکنواخت و شفاف تهیه شد. در مرحله بعد با گرمایش تدریجی، سل به ژل تبدیل شده و بعد از ۱۲ ساعت ماندگاری ژل در  $100^\circ C$  خشک شد. در نهایت، به منظور حذف حلال و مواد آلی باقی‌مانده و همچنین تشکیل ساختار شیشه، ژل خشک شده را در دمای  $500^\circ C$  کلسینه کرده تا پودر آمورف ریز به دست آید.

وجود دارد. فاز فرایابدار ( $\mu$ -کوردیریت) فقط از شیشه‌ها تشکیل می‌شود و یک محلول جامد کوارتزبالاتر<sup>۳</sup> با ساختار بلوری  $\beta$ -کوارتز هگزائگونال است. ساختار  $\beta$ -کوارتز با ورود کاتیون‌های کوچک ( $Mg^{+2}$  و  $Al^{+3}$ ) به کانال‌های ساختاری و جایگزینی جزئی Si توسط Al و  $Mg$  ( $2Si^{4+} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Al^{3+}$ ) تشکیل می‌شود. فاز دمابالای هگزائگونال نامنظم ( $\alpha$ -کوردیریت) و فاز دمابالین اورتورومبیک منظم ( $\beta$ -کوردیریت)، حالت‌های پایدار کوردیریت هستند [۴-۶].

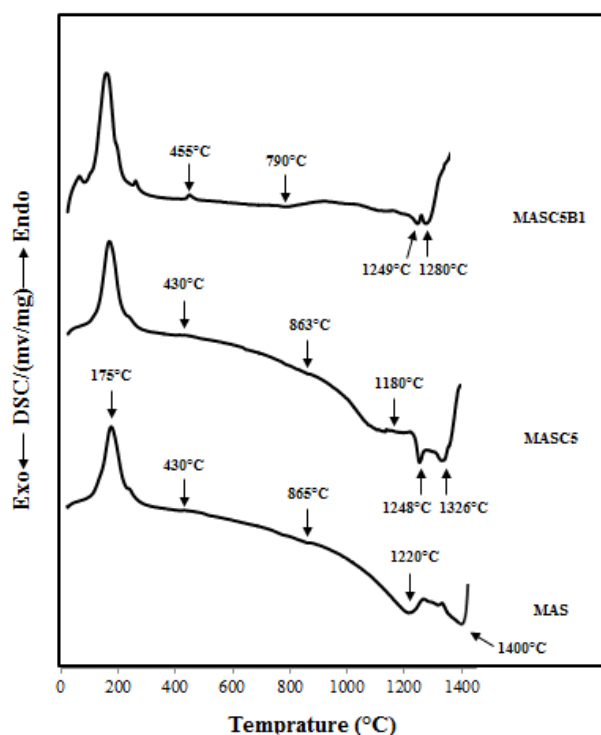
برای سنتز کوردیریت روش‌های مختلفی وجود دارد که از جمله می‌توان به واکنش حالت جامد، سل-ژل و تبلور از شیشه به روش ذوب و سینتر اشاره نمود [۷]. بسیاری از ویژگی‌های مطلوب کوردیریت به نوع افزودنی و روش فراوری حساس هستند [۸-۹]. با روش سل-ژل، ایجاد شبکه شیشه با همگنی شیمیایی بالا را می‌توان از طریق محلول در دمای اتاق به دست آورد [۸-۱۰]. از طرف دیگر یکنواختی مخلوط مواد اولیه می‌تواند در حد نانو یا حتی مولکولی صورت گیرد [۱۱]. در فرآیند سل-ژل رسوب همزمان هیدروکسیدهای فلزی و آب‌زدایی آنها منجر به مخلوط‌سازی بسیار همگن محصولات آمورف می‌شود [۱۲].

در این تحقیق اثر افزودن  $CaO$  به صورت منفرد و افزودن توام  $B_2O_3$  و  $CaO$  بر رفتار تبلور و سینتر پذیری شیشه-سرامیک کوردیریتی در سیستم  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  مورد بررسی قرار گرفت.

تحقیقات نویسندگان مقاله حاضر، نشان داد که تبلور کوردیریت در مقادیر کمتر  $CaO$  (۱ و ۳ درصد وزنی)، در دمای بالا و نزدیک به دمای تبلور ترکیب استوکیومتری رخ داده است [۱۳-۱۴]. در کار حاضر، مقدار بیشتری  $CaO$  به ترکیب استوکیومتری افزوده شد. سپس به ترکیب حاوی  $CaO$  مقدار کمی  $B_2O_3$  با نقطه ذوب پایین (به عنوان گداز آور) افزوده شد و ویژگی‌های تبلور و سینتر پذیری بررسی شد. مقادیر زیاد  $B_2O_3$  دمای بیشینه تبلور را افزایش داده و تمایل به تبلور در این شیشه‌ها کاهش می‌یابد. این رفتار مربوط به قابلیت شیشه‌ساز بودن  $B_2O_3$  است

تشکیل فاز اصلی اثر گذاشته و با فرآیند نفوذ کنترل می-شود [۱۶].

همان طور که ملاحظه می-شود افزودن یک درصد وزنی  $B_2O_3$  به ترکیب MASC5 به عنوان گداز آور، گرانیوی<sup>۲</sup> و به دنبال آن  $T_p$  و  $T_g$  (دمای بیشینه تبلور) را کاهش داده است.



شکل (۱): آنالیز DSC ترکیب پایه و ترکیب‌های حاوی افزودنی‌های  $B_2O_3$  و CaO

دو پیک گرمازا در ترکیب MAS به ترتیب مربوط به تبلور فاز-های کریستوبالیت و  $\alpha$ -کوردیریت هستند. در ترکیب MASC5 شدت پیک مربوط به کریستوبالیت کاهش و در MASC5B1 از بین رفته است. در ترکیب‌های حاوی CaO و  $B_2O_3$ ، پیک گرمازای نهایی به صورت دوقلو تبدیل شده و مربوط به تبلور  $\mu$ -کوردیریت و تبدیل آن به  $\alpha$ -کوردیریت است. به طوری که می-توان گفت پهن شدن پیک گرمازای نهایی در ترکیب MAS به علت هم‌پوشانی دو پیک متناظر با تبلور  $\alpha$ -کوردیریت و تبدیل  $\mu$ -به  $\alpha$ -کوردیریت است که در سایر ترکیب‌ها، پیک

به منظور بررسی رفتار تبلور از گرماسنجی افتراقی هم‌زمان DSC/TG (Netzsch STA 409) استفاده شد. بررسی ساختار شیشه‌ها توسط دستگاه آنالیز FT-IR (Tensor 27, Bruker) انجام گرفت. نمونه‌های قرصی شکل به قطر ۲۲ mm و ضخامت ۴ mm با استفاده از روش پرس با فشار  $1000 \text{ Kg/cm}^2$  شکل داده شدند. دماهای مختلف عملیات حرارتی با نرخ  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  و زمان نگهداری ۲ ساعت انتخاب شدند. به منظور بررسی تبلور، نمونه‌ها در دماهای بیشینه تبلور و برای بررسی سینترپذیری در محدوده دمایی  $1050\text{--}1400^\circ\text{C}$  عملیات حرارتی شدند. ارزیابی سینترپذیری هر ترکیب با اندازه‌گیری جذب آب و دانسیته نسبی به روش ارشمیدس و چگالی پیکنومتری انجام گرفت. برای شناسایی نوع فازهای بلورین ایجاد شده در هر ترکیب از دستگاه پراش اشعه ایکس (Siemens D500, Germany) استفاده شد. در نهایت، مورفولوژی و ریزساختار ترکیب بهینه با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (Hitachi S-4160) FE-SEM بررسی شد.

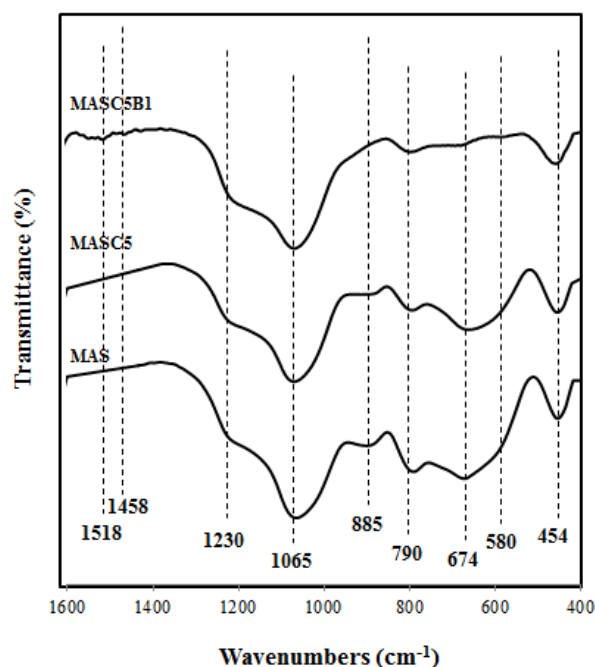
### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) گرمانگاشت آنالیز حرارتی DSC ترکیب‌های مختلف را نشان می‌دهد.

در الگوهای DSC، پیک گرماگیر در حدود  $175^\circ\text{C}$  ناشی از تبخیر آب و الکل است. یک پیک ضعیف نیز در حدود  $430^\circ\text{C}$  و  $455^\circ\text{C}$  مربوط به تجزیه نمک‌های معدنی و حذف مواد آلی باقی‌مانده می‌باشد. با استفاده از مشتق الگوهای DSC (DDSC)، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) برای ترکیب MAS حدود  $865^\circ\text{C}$  تعیین شد. با افزودن CaO،  $T_g$  مقداری کاهش یافته و در مورد ترکیب حاوی افزودنی‌های CaO و  $B_2O_3$  کاهش چشمگیری را نشان داد.

کلسیم یک کاتیون دگرگون‌ساز است و با افزایش مقدار CaO، تعداد اکسیژن‌های غیرپل‌ساز در ساختار شیشه افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش اکسیژن‌های غیرپل‌ساز، شبکه شیشه ضعیف‌تر شده و گرانیوی کاهش می‌یابد. این تغییر ساختار شیشه بر

مجزا برای این دو فاز وجود دارد. شکل (۲) طیف FT-IR شیشه های حاصل از پودر کلسینه شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد. باندهای جذبی در طیف FT-IR در عدد موج های  $1065, 790, 674, 580, 454, 1458$  و  $1518 \text{ cm}^{-1}$  تشکیل شبکه سه بعدی Si-O را در ساختار چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  نشان دادند. این باندها که به عنوان مشخصه اصلی پیوندهای سیلیکونی می باشند در تمامی نمونه ها مشخص هستند. وجود پیک در  $1065 \text{ cm}^{-1}$  همراه با کناره در  $1230 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si در شبکه نمونه هاست. جذب در  $674$  و  $790 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si است که با باند M-O ( $M=\text{Mg, Al}$ ) در  $674 \text{ cm}^{-1}$  و Si-O-M در  $790 \text{ cm}^{-1}$  همراه است. همچنین جذب در ناحیه  $454 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش خمشی Si-O-Si است. پیک ضعیف در  $1458 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی Al-O موجود در چهاروجهی  $\text{AlO}_4$  است. همچنین می توان آن را به علت ارتعاشات واحدهای چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  با سه اکسیژن غیرپل ساز ( $Q^0$ ) در نظر گرفت.



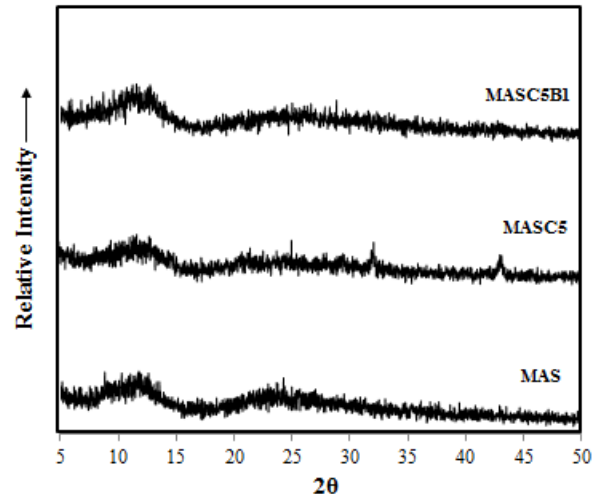
شکل (۲): طیف FT-IR شیشه های ترکیبات مختلف در محدوده عدد موج  $1600-400 \text{ cm}^{-1}$

با افزودن  $\text{CaO}$  به ترکیب پایه، تغییراتی در طیف FT-IR شیشه رخ می دهد. این تغییرات شامل تغییر مکان اندک پیک ها و کاهش شدت برخی از آنها به ویژه در  $674$  و  $885 \text{ cm}^{-1}$  است. ترکیب MAS در  $674 \text{ cm}^{-1}$  پیک تیزتری را با عدد موج بیشتری در مقایسه با ترکیب حاوی  $\text{CaO}$  نشان می دهد. بنابراین افزودن  $\text{CaO}$  به ساختار شیشه منجر به بی نظمی در واحدهای ساختاری  $\text{SiO}_4$  می شود، به همین دلیل پیک ها پهن تر ظاهر می شوند. یعنی  $\text{CaO}$  به عنوان دگرگون ساز شبکه عمل می کند و اکسیژن غیرپل ساز در شبکه سیلیکاتی ایجاد می کند [۱۷]. به این ترتیب ساختار گسسته تر شده و چهار وجهی های  $\text{SiO}_4$  با اکسیژن های غیرپل ساز بیشتری در ساختار افزایش می یابد. به عبارتی کاهش شدت پیک را می توان به دلیل افزایش هر چه بیشتر باندهای یونی نسبت به باندهای کووالانسی دانست که ناشی از عدم پلیمریزاسیون شبکه سیلیکاتی در حضور دگرگون ساز است.

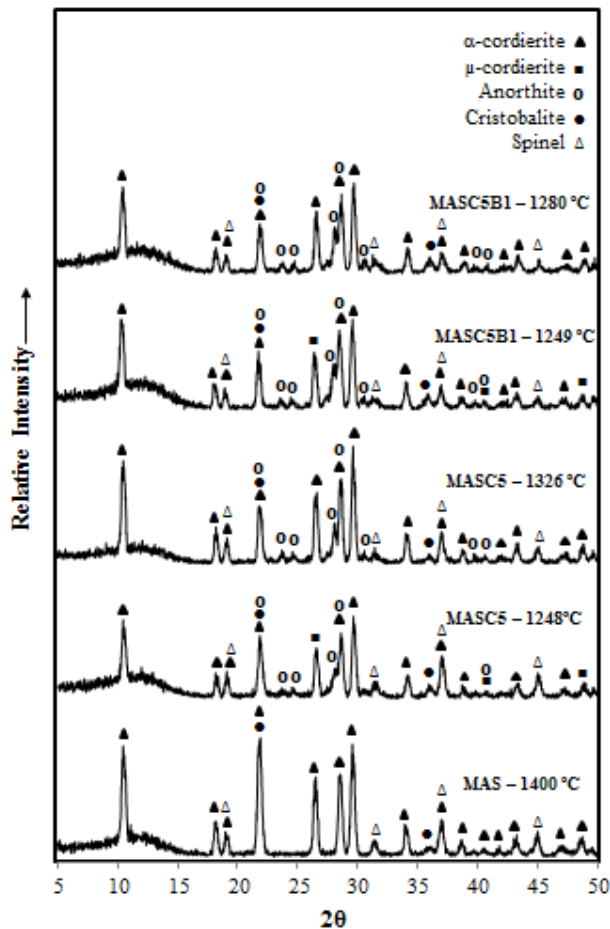
در الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیبات آمورف حاصل از ژل کلسینه شده در  $500^{\circ}\text{C}$  تقریباً هیچ پیکی مشاهده نشد (شکل (۳)). وجود چند پیک با شدت ضعیف ناشی از نمک های معدنی

باقی مانده است که به طور کامل تجزیه نشده‌اند.

و  $\alpha$ -کوردیریت مربوط به این پیک‌ها توسط الگوهای XRD تأیید شد. با افزایش دما (از دمای پیک تبلور  $\mu$ - به دمای پیک تبلور  $\alpha$ -کوردیریت) فاز  $\mu$ -کوردیریت به  $\alpha$ -کوردیریت تبدیل شده است زیرا  $\mu$ -کوردیریت در دماهای بالاتر ناپایدار است (در اثر این تبدیل تغییر زاویه به صورت  $2\theta = 25/90.2^\circ \rightarrow 26/32^\circ$  درجه است).



شکل (۳): الگوهای XRD ترکیبات آمورف حاصل از ژل کلسینه شده در  $50^\circ\text{C}$



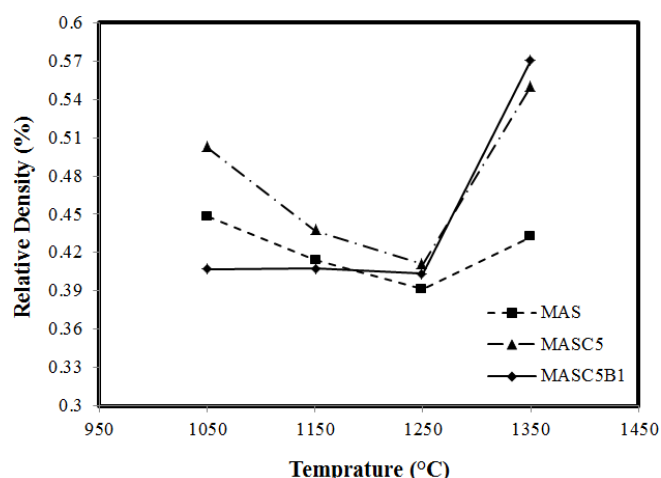
شکل (۴): الگوهای XRD ترکیب پایه و ترکیب‌های حاوی افزودنی‌های  $\text{CaO}$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  در دماهای بیشینه تبلور و زمان ۲ ساعت

با توجه به شروع دمای سینتر ( $T_g$ ) و دمای تبلور ( $T_p$ ) مربوط به اطلاعات شکل (۱)، دماهای  $140^\circ\text{C}$ ،  $135^\circ\text{C}$ ،  $125^\circ\text{C}$ ،  $115^\circ\text{C}$  و  $105^\circ\text{C}$  و مدت زمان نگهداری ۲ ساعت به عنوان دماهای عملیات حرارتی برای بررسی سینتر پذیری انتخاب شدند. با عملیات

شکل (۴) پراش اشعه ایکس ترکیب پایه و ترکیب‌های حاوی افزودنی‌های  $\text{CaO}$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  عملیات حرارتی شده در دمای پیک تبلور (نسبت داده شده به  $\mu$ - به  $\alpha$ -کوردیریت) و زمان ۲ ساعت را نشان می‌دهد.

با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس، در این ترکیب‌ها در  $2\theta = 29/757^\circ$  درجه، پیک  $\alpha$ -کوردیریت به عنوان فاز اصلی همراه با کریستوبالیت (در  $2\theta = 21/762^\circ$  درجه) به وضوح مشاهده می‌شود. همچنین پیک فاز اسپینل در  $2\theta = 36/871^\circ$  درجه به مقدار خیلی کم وجود دارد. در ترکیب استوکیومتری، شدت پیک کریستوبالیت بیشتر از  $\alpha$ -کوردیریت است. با افزودن  $\text{CaO}$  مقدار فاز  $\alpha$ -کوردیریت نسبت به کریستوبالیت به شدت افزایش می‌یابد و نقش افزودنی به وضوح مشاهده می‌گردد. با افزودن  $\text{CaO}$  علاوه بر رشد فاز اصلی  $\alpha$ -کوردیریت، تبلور مقدار کمی فاز آنورتیت نیز در  $2\theta = 28/030^\circ$  درجه در دمای بیشینه تبلور کوردیریت مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۱) نیز دو پیک گرمازا در نمونه‌های حاوی  $\text{CaO}$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  کنار هم مشاهده شدند، وجود  $\mu$ -کوردیریت ( $2\theta = 25/90.2^\circ$  درجه)

کریستوبالیت با شدت بیشتر و مقدار کمتر  $\alpha$ -کوردیریت تشکیل می‌شود. با تبلور بیشتر فاز کریستوبالیت، گرانروی شیشه افزایش خواهد یافت. همچنین به نظر می‌رسد به علت عدم وجود اکسید دگرگون‌ساز CaO، جریان ناروان در این ترکیب به خوبی صورت نمی‌گیرد. در نتیجه از سینتر شدن شیشه-سرامیک ممانعت می‌کند.



شکل (۵): نمودار چگالی نسبی ترکیب‌های شیشه-سرامیک

دانشیه کمتر از مقدار تئوری در تمام نمونه‌ها به علت وجود تخلخل بسته و پیشرفت تبلور در حین عملیات حرارتی است. تشکیل فازهای بلورین منجر به افزایش گرانروی فاز آمورف باقی‌مانده شده و جریان ناروان فاز آمورف را به تاخیر می‌اندازد که این سبب می‌شود تخلخل به طور کامل حذف نشود. به عبارتی فرآیند "تبلور قبل از چگالش" رخ داده که در این حالت چگالش از طریق جریان ناروان به خوبی رخ نمی‌دهد و منجر به باقی ماندن تخلخل می‌شود. در تمامی نمونه‌ها از  $1050^{\circ}\text{C}$  با شروع تبلور اسپینل و کریستوبالیت و افزایش شدت آنها در دما-های بالاتر تا تبلور کامل  $\alpha$ -کوردیریت، چگالش در این محدوده‌های دمایی مناسب نیست.

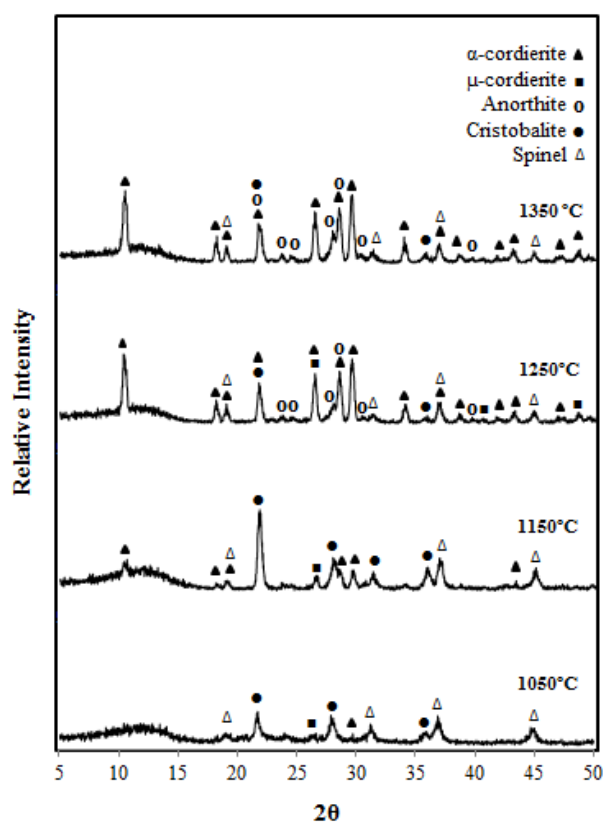
در نمونه‌های حاصل از روش سل-ژل اغلب تبلور قبل از چگالش کامل اتفاق می‌افتد. این مشکل معمولاً در ژل‌های چندجزئی حاوی سیلیکا به وجود می‌آید که در معرض سینتر

حرارتی نمونه‌ها در  $1400^{\circ}\text{C}$ ، نمونه‌های MASC5 و MASC5B1 ذوب شدند. بنابراین، بررسی مربوط به سینترپذیری برای کلیه نمونه‌ها در دمای مذکور انجام نگرفت. درصد تخلخل باز و جذب آب در مورد شیشه-سرامیک‌های حاوی CaO و  $\text{B}_2\text{O}_3$  سینتر شده در  $1350^{\circ}\text{C}$  صفر به دست آمد. معیار چگالی نسبی بالاتر، نشان‌دهنده تخلخل بسته کمتر و سینترپذیری بهتر می‌باشد. مطابق شکل (۵)، همه ترکیب‌ها در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  از بیشترین دانسیته نسبی برخوردارند. افزایش ناگهانی دانسیته در محدوده دمایی  $1250^{\circ}\text{C}$ – $1350^{\circ}\text{C}$  بر اساس سازوکار<sup>۷</sup> جریان ناروان<sup>۸</sup> اتفاق می‌افتد. قابلیت سینترپذیری شیشه‌ها با افزودن CaO و  $\text{B}_2\text{O}_3$  افزایش می‌یابد، به طوری که شیشه-سرامیک MASC5B1 دارای بالاترین دانسیته نسبی در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  است.

یکی از پارامترهای موثر بر گرانروی شیشه، حضور عوامل دگرگون‌ساز قلیایی خاکی است که منجر به گرانروی کمتر آن در دماهای بالاتر شده و سینتر نمونه را با سازوکار جریان ناروان تشویق می‌کند. جریان ناروان ذرات شیشه سبب انقباض و رشد گردنه به طور همزمان شده که ناشی از انتقال ماده است. جریان ناروان و چگالش کامل، دیفوزیون اتمی را در ساختار آمورف افزایش می‌دهند. زمان ماندگاری زیاد یا افزایش دمای سینتر برای تشویق جریان ناروان مورد نیاز است تا چگالش و تبلور افزایش یابد [۲۰]. علاوه بر این، در مقادیر کمتر  $\text{B}_2\text{O}_3$  با جایگزینی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  توسط  $\text{B}_2\text{O}_3$ ، قابلیت سینتر پودر آمورف بهبود می‌یابد. در اثر این جایگزینی نقطه نرم شوندهگی شیشه و همچنین گرانروی آن در دمای بالا کاهش می‌یابد [۲۱]. به علت نقطه ذوب پایین  $\text{B}_2\text{O}_3$ ، روند سینتر شدن ترکیب MASC5B1 به صورت فرآیند سینتر فاز مایع واکنشی است که شامل انحلال اکسیدهای حاصل از مواد اولیه در گدازآور است. با تشکیل مایع، چگالش به علت نیروی کاپیلاری اعمال شده توسط مایع روی ذرات وجود دارد [۲۲].

ترکیب MAS نسبت به سایر ترکیب‌ها بیشتر به تبلور فاز کریستوبالیت کمک می‌کند به طوری که در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$

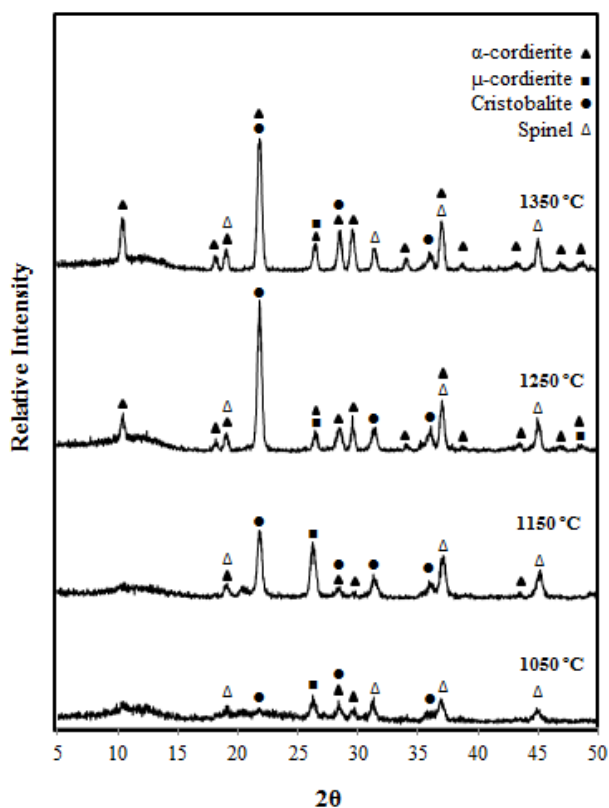
در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  با شدت بسیار کم متبلور می‌شود. دلیل این رفتار این است که مقداری  $\alpha$ -کوردیریت به طور مستقیم از فاز آمورف متبلور می‌شود و مقدار بیشتر آن در دماهای بالاتر (تا  $1350^{\circ}\text{C}$ ) از طریق واکنش بین اسپینل و کریستوبالیت تشکیل می‌شود یا اینکه فاز  $\mu$ -کوردیریت به  $\alpha$ -کوردیریت تبدیل می‌شود. با توجه به اینکه در ترکیب MAS دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  کمتر از دمای پیک تبلور  $\alpha$ -کوردیریت ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) است، افزایش زیادی در شدت فاز  $\alpha$ -کوردیریت مشاهده نمی‌شود و فاز کریستوبالیت همچنان غالب است. شکل (۷) الگوی XRD ترکیب MAS5 را نشان می‌دهد.



شکل (۷): الگوی XRD ترکیب MAS5 عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت

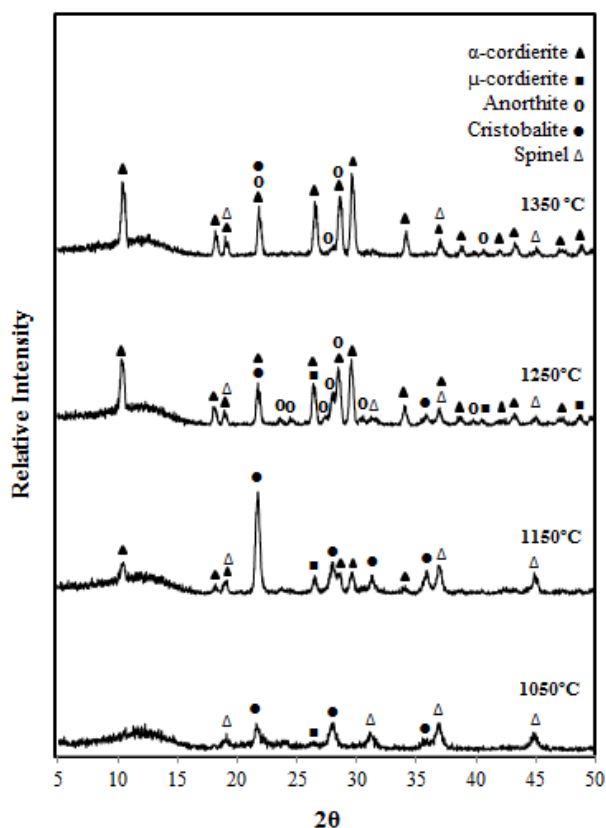
در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$ ، تبلور پیک  $\mu$ -کوردیریت، اسپینل و کریستوبالیت همراه با پیک ضعیفی از  $\alpha$ -کوردیریت وجود دارند. در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  نیز فاز کریستوبالیت با شدت زیاد

ویسکوز قرار دارند. سرعت چگالش با انتقال ماده به روش جریان ناروان نسبت به نفوذ اتمی بیشتر است. زدودن منافذ باقی‌مانده بعد از آغاز تبلور مشکل است. بنابراین برای حصول بدنه‌های سینتر شده چگال، شناسایی دما و زمان مناسب مهم است تا سرعت سینتر شدن به طور قابل ملاحظه‌ای سریع‌تر از تبلور باشد [۵]. شکل‌های (۶) تا (۸) الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های تبلور یافته در دماهای مختلف را نشان می‌دهند. الگوی XRD شیشه‌های عملیات حرارتی شده ترکیب MAS در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل (۶): الگوی XRD ترکیب MAS عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت

در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$ ، پیک ضعیفی از فازهای اسپینل ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) و  $\mu$ -کوردیریت مشاهده می‌شود. در  $1150^{\circ}\text{C}$  پیک واضحی از فاز کریستوبالیت را می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دما تا  $1350^{\circ}\text{C}$  شدت آن افزایش می‌یابد. همچنین فاز  $\alpha$ -کوردیریت



شکل (۸): الگوی XRD ترکیب MASC5B1 عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت

جدول (۲)، فازهای موجود در ترکیب‌های MAS، MASC5 و MASC5B1 را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول (۲) و الگوهای XRD نیز مشاهده می‌شود، در همه ترکیب‌ها فازهای اسپینل، کریستوبالیت و  $\mu$ -کوردیریت تبلور یافته و با افزایش دما از شدت آنها کاسته شده و شدت  $\alpha$ -کوردیریت افزایش می‌یابد (به جز ترکیب MAS که دمای  $1350^\circ\text{C}$  کمتر از دمای پیک تبلور  $\alpha$ -کوردیریت ( $1400^\circ\text{C}$ ) است).

همچنین در ترکیب‌های حاوی CaO از دمای  $1250^\circ\text{C}$ ، فاز آنورتیت نیز تبلور می‌یابد.

مشاهده می‌شود. با افزایش دما تا  $1250^\circ\text{C}$ ، فاز  $\alpha$ -کوردیریت غالب شده و شدت فاز کریستوبالیت کاهش می‌یابد. همچنین پیک ضعیف فاز آنورتیت نیز در این دما ظاهر می‌شود. در دمای نهایی مقادیر کمی از فازهای اسپینل و کریستوبالیت به همراه فاز اصلی  $\alpha$ -کوردیریت مشاهده می‌شوند.

همان‌طور که در الگوی XRD ترکیب MASC5B1 مشاهده می‌شود با افزایش دما تا  $1350^\circ\text{C}$  فاز  $\alpha$ -کوردیریت افزایش می‌یابد. عدم تبلور فاز  $\alpha$ -کوردیریت در دمای  $1050^\circ\text{C}$  بیانگر این است که  $\alpha$ -کوردیریت به طور مستقیم از فاز آمورف تبلور نمی‌شود بلکه فقط از واکنش اسپینل و کریستوبالیت مقداری  $\alpha$ -کوردیریت سریع در دماهای پایین تشکیل می‌شود. مقدار بیشتر  $\alpha$ -کوردیریت در دماهای بالاتر با شدت یافتن واکنش نفوذی اسپینل و کریستوبالیت و همچنین از تبدیل  $\mu$ -کوردیریت حاصل می‌شود. فاز  $\mu$ -کوردیریت یک فاز فراپایدار است که در دماهای بالاتر با تبدیل به  $\alpha$ -کوردیریت از بین می‌رود.

در دمای  $1050^\circ\text{C}$  پیک فاز کریستوبالیت مشاهده می‌شود و همزمان با آن فازهای اسپینل و  $\mu$ -کوردیریت تبلور می‌یابند. در دمای  $1150^\circ\text{C}$  فاز کریستوبالیت به شدت افزایش یافته و از  $1250^\circ\text{C}$  شدت آن کاهش می‌یابد. در دمای  $1250^\circ\text{C}$ ، فاز آنورتیت نیز تبلور می‌یابد و با افزایش دما، در مقایسه با ترکیب MASC5 از شدت این فاز کاسته می‌شود. این امر ممکن است مربوط به افزودن  $\text{B}_2\text{O}_3$  باشد که منجر به تبلور مقدار زیاد  $\alpha$ -کوردیریت شده و میزان تشکیل ترکیب‌های سیلیکاتی دیگر را کاهش می‌دهد [۲۳].

نتایج حاصل از سینتر پذیری شیشه-سرامیک MASC5B1 نشان داد که دمای  $1350^\circ\text{C}$  با بالاترین دانسیته نسبی به عنوان دمای بهینه برای این ترکیب می‌باشد.

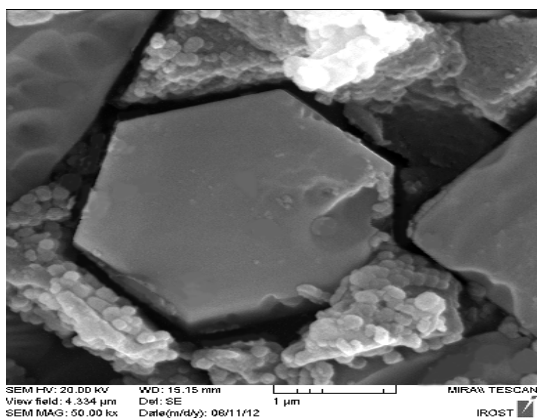
بنابراین مقدار کم افزودنی  $\text{B}_2\text{O}_3$ ، قابلیت سینتر پذیری پودرها را بهبود می‌بخشد زیرا به عنوان گداز آور عمل کرده و گرانروی را حین سازوکار جریان ناروان کاهش می‌دهد [۲۴-۲۵].



جدول (۲): فازهای بلوری شیشه-سرامیک ترکیب‌های MAS، MASC5 و MASC5B1

سینتر شده در دماهای مختلف

نوع فازهای بلورین تشکیل یافته	دمای سینتر (°C)	ترکیب
اسپینل، $\mu$ -کوردیریت، $\alpha$ -کوردیریت، کریستوبالیت	۱۰۵۰	MAS
کریستوبالیت، $\mu$ -کوردیریت، اسپینل، $\alpha$ -کوردیریت	۱۱۵۰	MAS
کریستوبالیت، اسپینل، $\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت	۱۲۵۰	MAS
کریستوبالیت، اسپینل، $\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت	۱۳۵۰	MAS
کریستوبالیت، اسپینل، $\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت	۱۰۵۰	MASC5
کریستوبالیت، اسپینل، $\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت	۱۱۵۰	MASC5
$\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت، کریستوبالیت، اسپینل، آنورتیت	۱۲۵۰	MASC5
$\alpha$ -کوردیریت، کریستوبالیت، آنورتیت، اسپینل	۱۳۵۰	MASC5
کریستوبالیت، اسپینل، $\mu$ -کوردیریت	۱۰۵۰	MASC5B1
کریستوبالیت، اسپینل، $\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت	۱۱۵۰	MASC5B1
$\alpha$ -کوردیریت، $\mu$ -کوردیریت، کریستوبالیت، آنورتیت، اسپینل	۱۲۵۰	MASC5B1
$\alpha$ -کوردیریت، کریستوبالیت، اسپینل، آنورتیت	۱۳۵۰	MASC5B1



شکل (۹): تصویر میکروسکوپ الکترون روشی شیشه-سرامیک MASC5B1 عملیات حرارتی شده در ۱۳۵۰°C با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰

ویژگی‌های کریستالوشیمیایی  $B^{3+}$ ، اتصال آن را با اکسیژن‌ها در بلورها به صورت تری‌گونا (BO<sub>3</sub>) یا چهاروجهی (BO<sub>4</sub>) امکان‌پذیر می‌سازد. ساختار  $\alpha$ -کوردیریت دارای دو نوع موضع چهاروجهی است: حلقه‌های شش ضلعی شامل کاتیون‌های

شکل‌های (۹) و (۱۰)، تصویر SEM و آنالیز EDX نقطه‌ای نمونه بهینه MASC5B1 را در دمای ۱۳۵۰°C نشان می‌دهند. در تصویر SEM، مورفولوژی منشور هگزاگونالی مشاهده می‌شود که این مورفولوژی نشان دهنده فاز  $\alpha$ -کوردیریت می‌باشد و آنالیز EDX در نقطه A موجود در منشور هگزاگونالی نیز حضور عناصر اصلی تشکیل دهنده آن را تأیید نمود.

با توجه به نتایج EDX، وجود مقداری CaO در بلورهای  $\alpha$ -کوردیریت را می‌توان با تشکیل محلول جامد توسط جایگزینی  $Mg^{2+}$  با  $Ca^{2+}$  توضیح داد [۲۵]. همچنین هیچ مقدار B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در بلورها وجود ندارد زیرا فرض شده است که هیچ اکسید بور در مواضع درون ساختار کوردیریت وارد نشده است. دلیل اصلی آن، اختلاف اندازه  $B^{3+}$  با  $Si^{4+}$  و  $Al^{3+}$  در ساختار چهاروجهی است [۲۴].

۱- تهیه و سنتز شیشه-سرامیک‌های کوردیریتی وابستگی زیادی به ترکیب اولیه شیشه و دمای عملیات حرارتی شیشه‌ها دارد. به طوری که با افزودن اکسیدهای کلسیم و بور دمای انتقال شیشه‌ای و دمای تبلور فازهای بلوری کاهش یافت.

۲- آنالیز FT-IR شیشه‌های ترکیب‌های مختلف وجود پیوندهای Si-O-Si، Si-O-M و M-O را اثبات کرد. با افزودن CaO در ترکیب پایه به عنوان دگرگون‌ساز شبکه، پیک‌های موجود در  $674$  و  $885$   $\text{cm}^{-1}$  پهن‌تر شدند و با افزودن  $\text{B}_2\text{O}_3$ ، پیک‌های ضعیف ناشی از ارتعاش پیوندهای B-O-Si و B-O-B ظاهر شدند.

۳- فازهای تشکیل شده در ترکیب پایه در دماهای پایین شامل  $\mu$ -کوردیریت، اسپینل و کریستوبالیت است و در ترکیب‌های حاوی CaO در دمای بالاتر علاوه بر فازهای مذکور فاز آنورتیت نیز تبلور یافت.

۴- در ترکیب‌های MAS و MASC5، تبلور مستقیم  $\alpha$ -کوردیریت از فاز آمورف وجود دارد. همچنین فاز  $\alpha$ -کوردیریت در دماهای بالاتر از واکنش بین اسپینل و کریستوبالیت تشکیل شده و یا از  $\mu$ -کوردیریت تبدیل می‌شود. اما تبلور در ترکیب MASC5B1 فقط از طریق دو مکانسیم آخر صورت گرفت.

۵- شیشه-سرامیک‌های حاوی CaO و  $\text{B}_2\text{O}_3$  از قابلیت سینتر پذیری بهتری نسبت به شیشه-سرامیک‌های بدون افزودنی برخوردار بودند. نتایج حاصله نشان داد که افزودن توام CaO و  $\text{B}_2\text{O}_3$  از این نظر بر CaO نیز برتری دارد و دمای  $1350^\circ\text{C}$  به عنوان دمای بهینه سینترپذیری انتخاب شد.

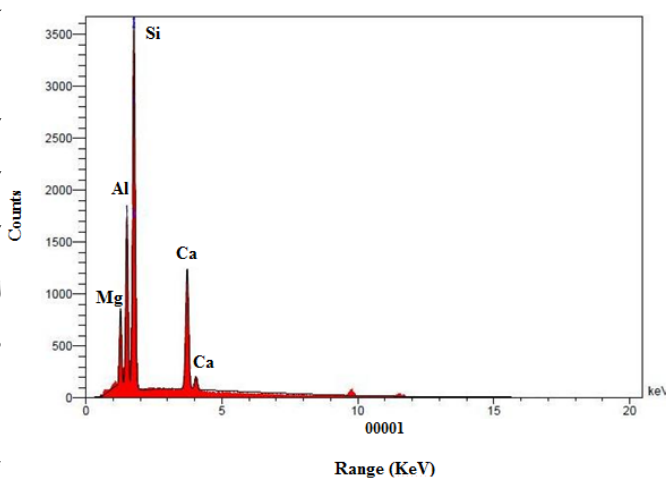
۶- دانسیته نمونه‌ها تحت تاثیر تبلور قبل از چگالش کمتر از مقدار دانسیته تئوری به دست آمد.

۷- ریزساختار ترکیب بهینه MASC5B1 حاوی بلورهایی با مورفولوژی منشور هگزاگونالی است که نتایج آنالیز EDX وجود  $\alpha$ -کوردیریت را تأیید کرد.

## ۵- مراجع

مرتب شده به صورت چهاروجهی (T2) عمود بر محور C و لایه‌های حلقوی هگزاگونال که به صورت چهاروجهی به طور یک‌درمیان به هم متصل شده‌اند (T1). سیلیسیم، معمولاً چهار-وجهی T2 و آلومینیوم، چهاروجهی T1 را اشغال می‌کند. اما  $\text{B}^{3+}$  برای جایگزین شدن به جای  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Si}^{4+}$  در چندوجهی‌های مرتب شده به صورت چهاروجهی، خیلی کوچک است. بنابراین فرض می‌شود که کل  $\text{B}_2\text{O}_3$  در شیشه باقی مانده است [۲۵]. لی<sup>۱۱</sup> و گلندینینگ<sup>۱۱</sup> [۲۶] نیز بیان کرده‌اند که گنجاندن  $\text{B}^{3+}$  در ساختاری بلوری کوردیریت به علت چگالی زیاد بار یونها مشکل است.

همچنین لازم به ذکر است که شناسایی عنصر بور به دلیل عدد اتمی پایین با مد EDX میکروسکوپ SEM امکان‌پذیر نیست.



شکل (۱۰): آنالیز EDX نقطه (A) در منشور هگزاگونالی مربوط به شیشه-سرامیک MASC5B1 عملیات حرارتی شده در  $1350^\circ\text{C}$

## ۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر شیشه-سرامیک کوردیریتی حاوی افزودنی‌های CaO و  $\text{B}_2\text{O}_3$  به روش سل-ژل تهیه شد و سپس اثر افزودنی‌ها بر رفتار حرارتی پودر سنتز شده، ساختار شیشه‌های حاصل، فاز-های تشکیل شده و مورفولوژی فازهای تبلور یافته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در این تحقیق به شرح زیر می‌باشند:

- [11] A. M. Menchia , A. N. Scian, "Mechanism of Cordierite Formation Obtained by the Sol-Gel Technique", *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 2664-2667, 2005.
- [12] R. W. Dupon, R. L. McConville, D. J. Musolf, A. C. Tanous, and M. S. Thompson, "Preparation of Cordierite below 1000°C via Bismuth Oxide Flux", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, pp. 335-39, 1990.
- [13] ه. ملک‌زاده، م. رضوانی، "سازوکار تشکیل کوردیریت در شیشه-سرامیک سیستم  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل"، نشریه مهندسی مواد مجلسی، سال ۷ شماره ۲، ص. ۹۴-۸۷، تابستان ۱۳۹۲.
- [14] ه. ملک‌زاده، م. رضوانی و ش. خامنه‌اصل، "بررسی ساختاری شیشه-سرامیک کوردیریتی حاصل از روش سل-ژل در سیستم سه جزئی  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ "، نشریه مهندسی مواد مجلسی، پذیرفته شده در سال ۱۳۹۱.
- [15] Y. Demirci , E. Günay, "Crystallization Behavior and Properties of Cordierite Glass-Ceramics with Added Boron Oxide", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 12, pp. 352-356, 2011.
- [16] G. H. Chen, "Sintering, Crystallization, and Properties of CaO Doped Cordierite-Based Glass-Ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 455, PP. 298-302, 2008.
- [17] M. Reben , H. Li, "Thermal Stability and Crystallization Kinetics of  $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  Glasses", *International Journal of Applied Glass Science*, Vol. 2, pp. 96-107, 2011.
- [18] H. Shao, H. Zhou and X. Shen, "The Influence of  $B_2O_3$  on the Microstructures and Properties of  $CaO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$  Glass-Ceramics ( $\alpha-Al_2O_3$ ) System", *Advanced Materials Research*, Vols. 12189-193, pp. 4466-4471, 2011.
- [19] 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  $CaO-MgO-SiO_2$  System with  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $CaF_2$  and  $P_2O_5$  Additives", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 1832-1840, 2006.
- [20] J. Banjuraizah, 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. 474, 2007.
- [1] C. B. Carter , M. G. Norton, "Ceramic Materials - Science and Engineering", published in Springer, pp. 474, 2007.
- [2] R. D. Rawlings, J. P. Wu and A. R. Boccaccini, "Glass-Ceramics: Their Production from Wastes-A Review", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 733-761, 2006.
- [3] J. F. Shackelford, *Bioceramics (Advanced ceramics; v. 1)*, published in the Taylor & Francis e-Library, California, U.S.A., pp 30, 2005.
- [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] D. Voll , 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.
- [7] 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.
- [8] M. Sales, G. Alarcon, "Crystallization of Sol-Gel Derived Glass Ceramic Powders in the  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  System", part II, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 2341-2347, 1995.
- [9] S. S. V. S. S. Vepa, A. M. Umarji, "Effect of Substitution of Ca on Thermal Expansion of Cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.76 [7] ,pp.1873-76, 1993
- [10] S. Wang , 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.

1232, 2004.

- [26] M. D. Glendenning, W. E. Lee, "Microstructural Development on Crystallizing Hot-Pressed Pellets of Cordierite Melt-Derived Glass Containing  $B_2O_3$  and  $P_2O_5$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 705-13, 1996.

### ۶- پی نوشت

- 
1. Polymorphism
  2. Processing
  3. High-Quartz Solid Solution
  4. Tetraethyl orthosilicate
  5. Reflux
  6. Viscosity
  7. Mechanism
  8. Viscous flow
  9. Crystallochemical
  10. Lee
  11. Glendenning

687-694, 2011.

- [21] S. Wang , F. Kuang, "Sol-gel Preparation and Infrared Radiation Property of Boron-substituted Cordierite Glass-ceramics", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 26, pp. 445-448, 2010.
- [22] C. F. Yang , C. M. Cheng, "The Influence of  $B_2O_3$  on the Sintering of  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  Composite Glass Powder", *Ceramics International*, Vol. 25, pp. 383-387, 1999.
- [23] L. Luo, H. Zhou and C. Xu , "Synthesis, Characterization, and Sintering of Sol-Gel Derived Cordierite Ceramics for High-Frequency MLCIs", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 13, pp. 381-386, 2002.
- [24] F. J. Torres , J. Alarco'n, "Effect of  $MgO/CaO$  Ratio on the Microstructure of Cordierite-Based Glass-Ceramic Glazes for Floor Tiles", *Ceramics International*, Vol. 31, pp. 683-690, 2005.
- [25] F. J. Torres ,J. Alarco'n, "Microstructural Evolution in Fast-Heated Cordierite-Based Glass-Ceramic Glazes for Ceramic Tile", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, pp. 1227-