فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۸

بررسی مکانیسم تشکیل کوردیریت از نانوذرات سیلیس– کلرید منیزیم– آلومینای اکتیو

احمدرضا عباسیان[۱*]، صفورا پاکدامن تهرانی[۲]، فریده طباطبایی[۲]

[۱] گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان،
[۲] گروه مهندسی مواد، موسسه آموزش عالی نقش جهان، اصفهان

* abbasian@eng.usb.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷
پذیرش: ۱۵ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

کوردیریت، نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم، انستاتیت، فورستریت، STA

چکیده:

سرامیک‌های کوردیریتی به علت داشتن ضریب انبساط حرارتی کم، مقاومت شیمیایی زیاد در برابر خوردگی و مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی کاربردهای زیادی در ابزار کوره و لوازم مصرفی در دمای بالا دارد. هدف پژوهش حاضر سنتز کوردیریت با استفاده از نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو است. سنتز به روش حالت‌جامد انجام می‌گردد. مکانیسم تشکیل کوردیریت با استفاده از آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) همراه با آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریزساختار پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که مکانیسم تشکیل کوردیریت از مواد اولیه ذکر شده با مکانیسم‌هایی که تاکنون برای تشکیل کوردیریت با استفاده از مواد اولیه دیگر گزارش شده، متفاوت است. واکنش‌های احتمالی در مسیر تشکیل کوردیریت در دماهای مختلف پیشنهاد داده شده است. دمای تشکیل کوردیریت از مواد اولیه نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو ۱۳۳۰°C تعیین شد. کوردیریت سنتز شده به‌صورت خالص نبوده و با ناخالصی‌های آلومینا، کریستوبالیت، اسپینل و فورستریت همراه است.

۱- مقدمه

کوردیریت با ترکیب شیمیایی $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ یکی از مهم‌ترین فازهای سیستم سه‌تایی $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ است [۱]. سرامیک‌های کوردیریتی به علت داشتن ضریب انبساط حرارتی کم، دیرگدازی و مقاومت شیمیایی بالا در برابر خوردگی، ضریب دی‌الکتریک پایین و مقاومت عالی در برابر شوک حرارتی کاربردهای زیادی دارند [۱-۳]. ابزار کوره و لوازم مصرفی در دمای بالا [۲, ۴]، فیلتر گاز داغ و مذاب فلزات [۲]، چینی‌های الکتریکی [۴]، پایه کاتالیست‌های لانه زنبوری اگزوز خودرو [۱]، فیلتر موتورهای دیزلی [۵, ۶] قطعات پیچیده مشعل‌های گاز [۲]، مبدل حرارتی موتور توربین‌های گازی [۴]، مبدل کاتالیستی [۴, ۵]، پوشش‌های دیرگداز [۷] و بستر مدارهای مجتمع [۱,

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

۴]، عایق‌های حرارتی [۲, ۴] کاربردهای مهم کوردیریت هستند.

به دلیل اینکه کوردیریت در طبیعت بسیار کمیاب است، به‌صورت مصنوعی سنتز می‌گردد [۸]. به‌طورکلی کوردیریت از واکنش حالت‌های جامد اکسیدهای MgO، SiO_2 و Al_2O_3 یا مواد شامل این اکسیدها تشکیل می‌شود. دمای تشکیل کوردیریت به نوع مواد اولیه مصرفی بستگی زیادی دارد. به همین علت مکانیسم و مسیر سنتز با توجه به نوع مواد اولیه متفاوت است [۹]. بررسی مکانیسم تشکیل کوردیریت با استفاده از مواد اولیه مختلف موضوع تحقیقات زیادی است. سنتز کوردیریت در حالت‌جامد را کرونرت و همکارانش [۱۰] در سال ۱۹۵۴ با استفاده از مواد اولیه کائولن و تالک مطالعه نمودند. آن‌ها مکانیسم تشکیل کوردیریت را مطابق با انجام واکنش‌های (۱) تا (۴) گزارش نمودند. طبق واکنش (۱) کائولن در دمای ۸۰۰°C به متاکائولن تبدیل می‌شود. به‌طور هم‌زمان تالک نیز طبق واکنش (۲) به انستاتیت و سیلیس آمورف تجزیه می‌شود. با افزایش دما به ۱۰۰۰°C متاکائولن به فاز مولایت و سیلیس کریستالی (کریستوبالیت) استحاله می‌یابد. سیلیس آمورف نیز در این دما به کریستوبالیت تبدیل می‌شود. سرانجام در دمای ۱۱۵۰°C کوردیریت از واکنش بین مولایت، کریستوبالیت و انستاتیت تشکیل می‌شود. لامار و وارنر [۱۱] نیز در سال ۱۹۵۴ این مکانیسم را پیشنهاد کردند ولی دمای تشکیل کوردیریت را ۱۳۰۰°C گزارش نمودند. طبق گزارش‌های کرونرت [۱۰] و لامار [۱۱] و همکارانشان تشکیل کوردیریت همراه با کمی ناخالصی مولایت است.

$$Al_2Si_2O_7.2H_2O \xrightarrow{800^\circ C} Al_2SiO_7 + H_2O \quad (۱$$

$$Mg_3Si_4O_{11}.H_2O \xrightarrow{800^\circ C} 3MgSiO_3 + SiO_2(amorphous) + H_2O \quad (۲$$

$$Al_2Si_2O_7 \xrightarrow{1000^\circ C} Al_2SiO_5 + SiO_2(cristobaelit) \quad (۳$$

$$2Al_2SiO_5 + 5SiO_2 + 6MgSiO_3 \xrightarrow{1150^\circ C} 3Mg_2Al_4Si5O_{18} \quad (۴$$

سنتز کوردیریت در حالت‌جامد با استفاده از مواد اولیه کربنات منیزیم، آلومینا و سیلیس آمورف (فیلینت) طبق واکنش‌های (۵) تا (۸) گزارش شده است [۱۰].

$$MgCO_3 \xrightarrow{800^\circ C} MgO + CO_2 \quad (۵$$

$$MgO + Al_2O_3 \xrightarrow{900^\circ C} MgAl_2O_4 \quad (۶$$

$$SiO_2(amorphous) \xrightarrow{1100^\circ C} SiO_2(cristobaelit) \quad (۷$$

$$2MgAl_2O_4 + 5SiO_2 \xrightarrow{1200^\circ C} Mg_2Al_4Si_5O_{18} \quad (۸$$

پارسینلو و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۳ برای سنتز کوردیریت از مواد اولیه نانوذرات آلومینا، نانوذرات اکسید منیزیم و رزین سیلیکونی استفاده نمودند. آن‌ها گزارش نمودند اسپینل آلومینات منیزیم در دمای ۱۰۰۰°C از

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

واکنش نانوذرات آلومینا و نانوذرات اکسید منیزیم تشکیل شده و تا دمای ۱۲۵۰°C پایدار است. در دمای ۱۲۵۰°C به‌طور هم‌زمان کریستوبالیت تشکیل شده و با واکنش با اسپینل به کوردیریت تبدیل می‌شود. در دمای ۱۳۵۰°C واکنش کامل شده و صرفاً کوردیریت بدون هیچ‌گونه ناخالصی دیگری تشکیل می‌شود.

بنیتو و همکارانش [۹] در سال ۲۰۱۲ برای سنتز کوردیریت از مواد اولیه کائولن و همچنین هیدروکسی کربنات منیزیم و تالک به‌طور هم‌زمان به‌عنوان منبع منیزیم استفاده نمودند. طبق مکانیسم پیشنهادی آن‌ها محصول نهایی کوردیریت همراه با اسپینل است که از طریق دو واکنش به دست می‌آید. نخست از واکنش انستاتیت با مولایت، کوردیریت و اسپینل تشکیل می‌شود. سپس از واکنش مولایت با پریکلاس (MgO)، کوردیریت و اسپینل تشکیل می‌شود ردائویی و همکارانش [۸] در سال ۲۰۱۸ برای سنتز کوردیریت از مواد اولیه کائولن و اکسید منیزیم سنتزی استفاده نمودند. طبق مکانیسم پیشنهادی آن‌ها محصول نهایی کوردیریت است. بررسی الگوهای XRD در گزارش این محققین نشان می‌دهد مقداری فاز ناخالصی سافیرین واکنش نکرده در کنار کوردیریت وجود دارد. طبق نظر آن‌ها در دمای ۹۵۰°C فازهای سافیرین و انستاتیت در کنار فاز کوارتز تشکیل می‌شود. در دمای ۱۰۰۰°C فاز انستاتیت کاملاً ناپدید شده و از مقدار فازهای سافیرین و کوارتز کاسته شده و هم‌زمان مولایت تشکیل می‌شود. با افزایش دما به ۱۱۰۰°C بر مقدار فاز مولایت افزوده شده ولی با افزایش بیشتر دما به ۱۱۵۰°C از مقدار آن به‌شدت کاسته و در دمای ۱۲۰۰°C ناپدید شده است. در عوض فاز کوردیریت شروع به تشکیل شدن کرده و مقدار آن افزایش می‌یابد. این در حالی است که سافیرین و سیلیس به‌صورت کریستوبالیت در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰°C حضور دارند. سرانجام در دمای ۱۲۵۰°C کریستوبالیت و سافیرین نیز به کوردیریت تبدیل می‌شوند.

همان‌طور که ملاحظه شد بسته به نوع مواد اولیه، مکانیسم تشکیل کوردیریت شامل دمای تشکیل، فازهای میانی تشکیل شده و ترکیب محصول نهایی، متفاوت است. در پژوهش حاضر مکانیسم تشکیل کوردیریت از مواد اولیه شامل نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو برای اولین بار مورد مطالعه قرار می‌گیرد. طبق نتایج تحقیقات گذشته، تشکیل فازهای میانی اسپینل و مولایت در تشکیل فاز نهایی کوردیریت مؤثر هستند. لذا انتظار است با کاهش دمای تشکیل این فازها بتوان کوردیریت را در دمای پایین‌تر سنتز کرد. هدف از انتخاب نانوذرات سیلیس در کنار آلومینای اکتیو این است که انتظار می‌رود استفاده از مواد با اندازه ذره کوچک بتواند سبب بهبود سینتیک انجام واکنش به دلیل مسیر نفوذ کوتاه‌تر اتم‌ها شده و درنهایت دمای تشکیل مولایت کاهش یابد. از طرف دیگر گزارش شده است که واکنش کلرید منیزیم با آلومینا می‌تواند دمای تشکیل اسپینل را به مقدار قابل‌توجهی حتی تا ۴۰۰°C کاهش دهد [۱۲]. در سال‌های اخیر گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از نانوذرات به‌عنوان افزودنی وجود دارد. ولی به‌عنوان ماده اولیه استفاده از نانوذرات به‌عنوان ماده اولیه محدود به سلیس کلوئیدی (سوسپانسیون نانوذرات سلیس) است [۱۳, ۱۴]. در کار حاضر برای اولین بار از نانوذرات سیلیس خشک که توسط یک شرکت دانش‌بنیان ایرانی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

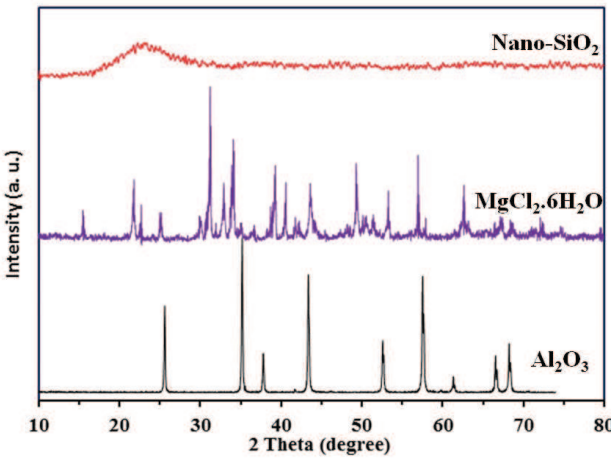
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

تولید می‌شود، استفاده شده است. همچنین استفاده از نمک ارزان قیمت کلرید منیزیم برای اولین بار گزارش می‌شود. استفاده از آلومینای اکتیو به‌عنوان یک ماده اولیه مناسب توسط برخی محققین گزارش شده است [۱۵].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از پودرهای نانوذرات سیلیس تجاری با خلوص ۹۸/۶ درصد و محدوده اندازه ذرات nm ۲۰-۱۵ تولید شرکت فدک ایران، آلومینای فعال‌شده با نام تجاری PFR 20 با خلوص ۹۹/۸ درصد و محدوده اندازه ذرات کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر با متوسط اندازه ذرات ۲/۲ میکرومتر تولید شرکت Alteo فرانسه و کلرید منیزیم شش آبه تولید شرکت مرک آلمان با کد ۱۰۵۸۳۳ به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد. برای شناسایی و تایید صحت مواد اولیه از آزمون XRD استفاده شد. آنالیزهای XRD در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود آلومینای اکتیو به‌صورت تک فاز است و از فاز کوراندوم منطبق بر کارت (۱۸۶۲-۰۷۵-۰۱) تشکیل شده است. همه پیک‌های تشکیل شده برای ترکیب کلرید منیزیم منطبق بر کارت (۰۱۰۰-۰۰۳-۰۰) است که نشان می‌دهد این ماده فاقد هرگونه فاز ناخالصی است. لازم به ذکر است که در الگوی XRD نانوذرات SiO_2 در محدوده زوایای ۲۰ تا ۳۰ درجه، یک پیک پهن مشاهده می‌شود که نشان دهنده آمورف بودن ساختار این ماده است. همه مواد اولیه مطابق با نسبت استوکیومتری ترکیب کوردیریت ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) توسط یک همزن توربو ساخت شرکت امین آسیا فناور پارس به حجم ۲ لیتر در حالت خشک به‌خوبی با یکدیگر مخلوط شدند. عملیات مخلوط کردن با سرعت ۶۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت در حالتی که حداکثر یک پنجم از حجم همزن با پودر پر بود، انجام شد. نسبت ترکیب مخلوط مواد اولیه برحسب درصد وزنی به‌صورت ۳۲/۹۸ درصد نانوذرات سیلیس (nano-SiO_2)، ۲۲/۳۸ درصد آلومینای فعال‌شده (Al_2O_3) و ۴۴/۶۴ درصد منیزیم کلراید شش آبه ($MgCl_2.6H_2O$) است.



شکل ۱- آنالیز XRD از مواد اولیه شامل آلومینا (Al_2O_3)، کلرید منیزیم ($MgCl_2.6H_2O$) و نانوذرات سیلیس (nano-SiO_2).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

۳- آزمون‌های تجربی

جهت تعیین مکانیسم واکنش‌ها در مسیر تشکیل کوردیریت به‌طور هم‌زمان آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و آنالیز توزین حرارتی (TG) توسط دستگاه TA ساخت کشور آمریکا روی مخلوط پودری اولیه انجام شد. بر اساس تغییرات حرارتی و وزنی آنالیز هم‌زمان حرارتی، مخلوط‌های پودرهای اولیه تهیه شده بدون اعمال هرگونه فشار در یک بوته آلومینایی ریخته شده و هرکدام به مدت ۳ ساعت در دماهای مختلف شامل ۳۵۰، ۵۲۵، ۷۵۰، ۹۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۵۰، ۱۲۹۰، ۱۳۳۰ و ۱۳۹۰°C کلسینه شدند. پس از سرد شدن مخلوط‌های پودری در کوره خاموش، آن‌ها تحت آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل D8 Advance ساخت شرکت بروکر آلمان قرار گرفتند. ریزساختار مخلوط پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزور تفکیک‌کننده انرژی (EDS) ساخت شرکت فناوری KYKY چین مدل EM3900M مورد مطالعه قرار گرفت.

۴- نتایج و بحث

منحنی‌های به‌دست‌آمده از آنالیزهای هم‌زمان DTA-TG با نرخ گرمایش $10°C\ min^{-1}$ در اتمسفر هوا روی مخلوط پودری شامل ۳۲/۹۸ درصد وزنی نانوذرات سیلیس، ۲۲/۳۸ درصد وزنی آلومینای فعال‌شده و ۴۴/۶۴ درصد وزنی منیزیم کلراید شش آبه، در شکل ۲ نشان داده شده است. سه پیک گرماگیر در منحنی DTA به ترتیب شامل دو پیک کوچک در دماهای ۱۰۵ و ۱۱۸°C و یک پیک بزرگ در دمای ۱۴۶°C مشاهده می‌شود. این سه پیک متناظر با کاهش وزن حدود ۱۹/۷ درصد در منحنی TG هستند. با توجه به مراجع [۱۶, ۱۷]، پیک‌های گرماگیر و کاهش وزن متناظر مربوط به کاهش آب ساختاری ترکیب $MgCl_2.6H_2O$ طی واکنش‌های متوالی است که مجموعاً به‌صورت واکنش (۹) بیان می‌شود.

$$MgCl_2.6H_2O(s) \rightarrow MgCl_2.nH_2O(s) + (6-n)H_2O(g) \quad (۹$$

چهارمین پیک مشاهده شده به‌صورت گرماگیر در دمای ۱۷۹°C رخ می‌دهد. این پیک متناظر با کاهش وزن حدود ۴/۷ درصد در منحنی TG است. با توجه به مراجع [۱۶, ۱۷] پیک گرماگیر مشاهده شده مربوط به تشکیل ترکیب Mg(OH)Cl طبق واکنش (۱۰) است. علت کاهش وزن، خروج HCl و بخشی از آب ساختاری به‌صورت گاز است.

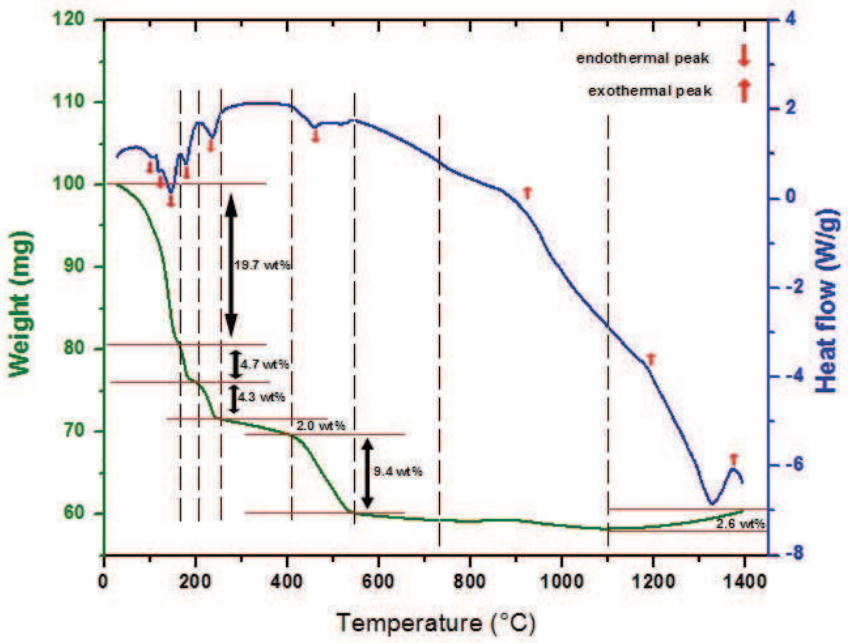
$$MgCl_2.nH_2O(s) \rightarrow Mg(OH)Cl.mH_2O(s) + HCl(g) + xH_2O(g) \quad (۱۰$$

پنجمین پیک مشاهده شده به‌صورت گرماگیر در دمای ۲۳۷°C متناظر با کاهش وزن حدود ۴/۳ درصد در منحنی TG است. با توجه به مراجع [۱۶, ۱۸] پیک گرماگیر مشاهده شده و کاهش وزن متناظر مربوط به از دست دادن آب ساختاری ترکیب Mg(OH)Cl مطابق واکنش (۱۱) است.

$$Mg(OH)Cl.mH_2O(s) \rightarrow MgOHCl(s) + mH_2O(g) \quad (۱۱$$

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]



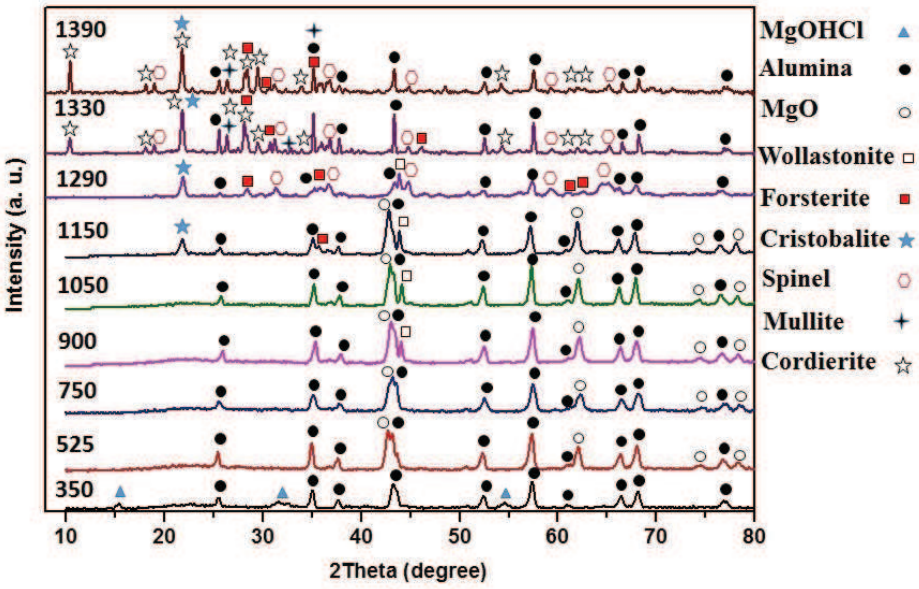
شکل ۲- آنالیزهای هم‌زمان DTA-TG با نرخ گرمایش $10\ ^{\circ}C\ min^{-1}$ در اتمسفر هوا از مخلوط پودری شامل ۳۲/۹۸ درصد وزنی نانوذرات سیلیس، ۲۲/۳۸ درصد وزنی آلومینای فعال‌شده و ۴۴/۶۴ درصد وزنی منیزیم کلراید شش آبه.

ششمین پیک به‌صورت گرماگیر در دمای ۴۵۷°C مشاهده می‌شود. این پیک متناظر با مجموع کاهش وزن به میزان ۱۱/۴ درصد در منحنی TG است که کاهش وزن طی دو مرحله به ترتیب ۲/۰ و ۹/۴ درصدی انجام می‌شود. علت پیک گرماگیر مشاهده شده در دمای ۴۵۷°C، استحاله تشکیل MgO از MgOHCl است. شکل ۳ آنالیز XRD مخلوط‌های اولیه که در دماهای مختلف کلسینه شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دمای ۳۵۰°C ترکیب شامل Al_2O_3 منطبق بر کارت (۱۸۶۲-۰۷۵-۰۱) و MgOHCl منطبق بر کارت (۰۱۰۰-۰۰۳-۰۰) است. لازم به ذکر است که SiO_2 به دلیل آمورف بودن مشاهده نمی‌شود. در دمای ۵۲۵°C اثری از پیک‌های MgOHCl مشاهده نمی‌شود و در کنار پیک‌های Al_2O_3 که بدون تغییر مانده‌اند، پیک‌های MgO منطبق بر شماره کارت (۰۱-۰۸۹-۷۷۴۶) مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت استحاله تشکیل MgO از MgOHCl طبق واکنش (۱۲)، علت پیک گرماگیر مشاهده شده در دمای ۴۵۷°C است. همچنین خروج آب ساختاری باقی‌مانده از واکنش (۱۱) و خروج گاز HCl به ترتیب علت کاهش وزن دو مرحله‌ای مشاهده است. این مشاهدات با گزارش‌های مراجع [۱۶, ۱۸] همخوانی دارد.

$$MgOHCl(s) \rightarrow MgO(s) + HCl(g) \qquad (۱۲$$

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]



شکل ۳- آنالیز XRD از مخلوط پودری شامل (۳۲/۹۸ درصد وزنی) nano-SiO_2، (۲۲/۳۸ درصد وزنی) Al_2O_3 و (۴۴/۶۴ درصد وزنی) $MgCl_2.6H_2O$ که در دماهای ۳۵۰، ۵۲۵، ۷۵۰، ۹۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۵۰، ۱۲۹۰، ۱۳۳۰ و ۱۳۹۰°C به مدت ۳ ساعت حرارت دهی شده‌اند.

در محدوده دمایی ۸۰۰–۱۰۰۰°C یک پیک پهن گرمازا بدون تغییر وزن قابل‌توجهی در نمودار TG مشاهده می‌شود. طبق شکل ۳ در دمای ۷۵۰°C الگوی XRD هیچ‌گونه تغییری نسبت به دمای ۵۵۰°C نشان نمی‌دهد. درحالی‌که در الگوی XRD در دمای ۹۰۰°C شاهد تشکیل فاز انستاتیت منطبق بر کارت (۲۹۳۲–۹۰۰–۹۶) هستیم. بنابراین می‌توان گفت پیک مشاهده شده در محدوده دمای ۸۰۰–۱۰۰۰°C مربوط به تشکیل فاز انستاتیت از طریق واکنش گرمازای (۱۳) است. در شکل ۴ الف ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C نشان داده شده است. با توجه شکل ۳ در الگوی XRD نمونه کلسینه شده در دمای ۱۰۵۰°C نسبت به دمای ۹۰۰°C تغییری چندانی مشاهده نمی‌شود. ولی در تصویر SEM مربوط به پودر کلسینه شده در دمای ۱۰۵۰°C (شکل ۴ب) شاهد رشد ذرات انستاتیت هستیم. تمام فازهای گزارش شده برای تصاویر SEM بر اساس آنالیز شیمیایی EDX تعیین شد. آنالیز شیمیایی مربوط به نواحی مختلف در شکل ۴، در جدول ۱ ارائه شده است.

$$MgO(s) + SiO_2(s) \rightarrow MgSiO_3(s) \qquad (۱۳$$

در محدوده دمایی بین ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰°C پیک بسیار ضعیف گرمازا مشاهده می‌شود. در دمای ۱۱۵۰°C شاهد تشکیل کریستوبالیت منطبق بر کارت (۰۹۳۹–۰۷۶–۰۱) در الگوی XRD هستیم. همچنین پیک‌های ضعیفی از فورستریت منطبق بر کارت (۵۱۳۰–۰۸۹–۰۱) مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت پیک گرمازای مشاهده شده در منحنی DSC به علت استحاله فاز سلیس آمورف به فاز کریستالی (کریستوبالیت) و همچنین تشکیل فاز فورستریت

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

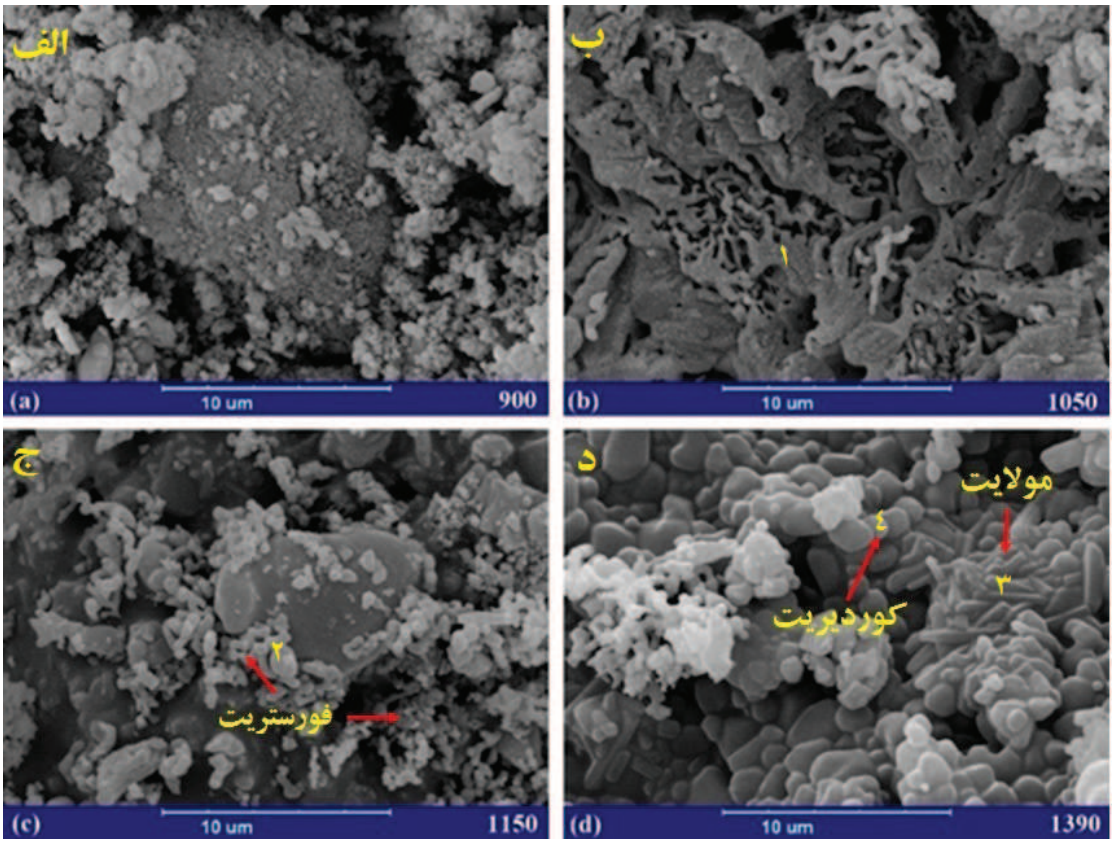
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

از طریق واکنش گرمازای (۱۴) است. ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای ۱۱۵۰°C در شکل ۴ ج نشان داده شده است. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد دانه‌های فورستریت با ابعاد نانومتری تشکیل شده است.

$$2MgO(s) + SiO_2(s) \rightarrow MgSiO_4(s) \qquad (۱۴$$

با افزایش دمای کلسیناسیون به ۱۲۹۰°C، در الگوی XRD از یک‌طرف شاهد افزایش شدت نسبی پیک‌های فورستریت، کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا Al_2O_3 و عدم مشاهده پیک‌های مربوط به MgO و انستاتیت هستیم.

از طرف دیگر شاهد تشکیل پیک‌های مربوط به اسپینل $MgAl_2O_4$ منطبق بر کارت شماره (۲۱۰۰-۹۰۰-۹۶) هستیم. بنابراین می‌توان گفت در محدوده دمایی ۱۲۹۰°C، بخشی از MgO با بخشی از Al_2O_3 موجود در ترکیب از طریق واکنش (۱۵) سبب تشکیل اسپینل $MgAl_2O_4$ می‌شود. همچنین بخش دیگر MgO با واکنش با انستاتیت سبب افزایش تشکیل فورستریت از طریق واکنش (۱۶) می‌شود. ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای ۱۲۹۰°C در شکل ۴ د نشان داده شده است.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مخلوط پودری شامل (۳۲/۹۸ درصد وزنی) nano-SiO_2، (۲۲/۳۸ درصد وزنی) Al_2O_3 و (۴۴/۶۴ درصد وزنی) $MgCl_2.6H_2O$ که در دماهای (الف) ۹۰۰، (ب) ۱۰۵۰، (ج) ۱۱۵۰ و (د) ۱۳۹۰°C به مدت ۳ ساعت حرارت دهی شده است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

جدول ۱- آنالیز EDX از نواحی مشخص شده در شکل ۴ با شماره‌های یک تا ۴

ناحیه انتخابی	عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
۱	O	۶۳/۴۰	۷۴/۷۹
	Mg	۶/۵۱	۵/۰۵
	Si	۲۹/۵۶	۱۹/۸۷
	Al	۰/۵۳	۰/۲۹
۲	O	۵۴/۰۵	۶۵/۲۹
	Mg	۲۸/۸۷	۲۲/۹۵
	Si	۱۷/۰۸	۱۱/۷۵
	Al	-	-
۳	O	۵۶/۰۲	۶۸/۳۱
	Mg	۱/۱۶	۱/۲۶
	Si	۱۰/۲۱	۷/۰۲
	Al	۳۲/۶۱	۲۳/۴۱
۴	O	۴۸/۵	۶۱/۷۷
	Mg	۸/۳۷	۷/۰۴
	Si	۲۳/۴۶	۱۷/۰۸
	Al	۱۹/۶۷	۱۴/۱۱

$$MgO(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow MgAl_2O_4(s) \quad (۱۵$$

$$MgO(s) + MgSiO_3(s) \rightarrow Mg_2SiO_4(s) \quad (۱۶$$

در دمای ۱۳۳۰°C در الگوی XRD علاوه بر حضور پیک‌های فازهای آلومینا، فورستریت و اسپینل، شاهد تشکیل فاز کوردیریت ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) منطبق بر کارت شماره (۱۱۲۱-۰۸۴-۰۱)، همچنین فاز مولایت (Al_2SiO_5) منطبق بر کارت شماره (۱۵۶۸-۹۰۰-۹۶) هستیم. با افزایش دما به ۱۳۹۰°C شاهد افزایش شدت نسبی پیک‌های مربوط به کوردیریت و کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا، فورستریت و کریستوبالیت هستیم. بنابراین می‌توان پیک گرمازای مشاهده شده در دمای ۱۳۷۰°C در منحنی آنالیز DTA که شروع آن از دمای ۱۳۳۰°C است را مربوط به تشکیل فازهای مولایت و کوردیریت مطابق با واکنش‌های (۱۷)، (۱۸) و (۱۹) تشخیص داد. لازم به ذکر است افزایش وزن ۲/۶ درصد وزنی در منحنی آنالیز TG در محدوده دمایی متناظر (شکل ۲) احتمالاً مربوط به جذب اکسیژن

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

محیط برای تشکیل کوردیریت یا مولایت است. از یک‌طرف، با توجه به اینکه آنالیز حرارتی در محیط هوا انجام می‌شود، تنها دلیل منطقی برای افزایش وزن می‌تواند جذب اکسیژن باشد. از طرف دیگر با توجه به اینکه افزایش وزن مشاهده شده در آنالیز حرارتی متناظر با تشکیل کوردیریت و مولایت طبق آنالیزهای XRD است، به نظر می‌رسد در ساختار شبکه کریستالی کوردیریتی یا مولایت که در دمای پایین‌تر تشکیل می‌شود احتمالاً نقایص زیادی وجود دارد که با افزایش دمای عملیات حرارتی اکسیژن وارد شبکه کوردیریت یا مولایت می‌شود.

$$SiO_2(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow Al_2SiO_5(s) \quad (۱۷$$

$$2SiO_2(s) + 2Al_2SiO_5(s) + Mg_2SiO_4 \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18}(s) \quad (۱۸$$

$$5SiO_2(s) + 2MgAl_2O_4(s) \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18}(s) \quad (۱۹$$

در شکل ۴ د تصویر SEM از ریزساختار مخلوط پودری کلسینه شده در دمای ۱۳۹۰°C نشان داده شده است. در این تصویر می‌توان تشکیل دانه‌های کوردیریت ریزدانه به‌صورت هم‌محور و همچنین تشکیل دانه‌های مولایت به‌صورت ستونی را مشاهده نمود. ریزساختار مشاهده شده در تطبیق با نتایج آنالیز فازی شکل ۳ است.

۵- نتیجه‌گیری

مکانیسم تشکیل کوردیریت از نانوذرات سیلیس، کلرید منیزیم و آلومینای اکتیو به‌صورت زیر است.

- استحاله کلرید منیزیم به اکسید منیزیم تا دمای ۴۶۰°C
- تشکیل انستاتیت از واکنش بین اکسید منیزیم و سیلیس آمورف در دمای ۹۰۰°C
- استحاله سیلیس آمورف به کریستوبالیت در دمای ۱۱۰۰°C
- تشکیل فورستریت از واکنش بین اکسید منیزیم و کریستوبالیت در دمای ۱۱۵۰°C
- افزایش مقدار تشکیل فورستریت از طریق واکنش انستاتیت با اکسید منیزیم در دمای ۱۲۹۰°C
- تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم از طریق واکنش آلومینا با اکسید منیزیم در دمای ۱۲۹۰°C
- تشکیل مولایت از طریق واکنش آلومینا با کریستوبالیت در دمای ۱۳۳۰°C
- تشکیل کوردیریت از طریق واکنش اسپینل آلومینات منیزیم با کریستوبالیت در دمای ۱۳۳۰°C
- تشکیل کوردیریت از طریق واکنش فورستریت با کریستوبالیت و مولایت در دمای ۱۳۳۰°C

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت پیشتاز نانوصنعت شریف برای حمایت مالی انجام شده از این پروژه قدردانی می‌گردد.

مراجع

[1] M. Kiani, T. Ebadzadeh, "Effect of mechanical activation and microwave sintering on crystallization and mechanical strength of cordierite nanograins", Ceramics International, Vol. 41, pp. 2342-2347, 2015.

[2] A. Srivastava, V. Kumar Singh, V. Kumar, P. Hemanth Kumar, "Low

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

cement castable based on auto combustion processed high alumina cement and mechanochemically synthesized cordierite: Formulation and properties", Ceramics International, Vol. 40, pp. 14061-14072, 2014.

[3] Y. Li, X. Cheng, R. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, "Effect of Excess MgO on the Properties of Cordierite Ceramic Sintered by Solid-State Method", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 12, pp. 443-450, 2015.

[4] T. Tunç, A.Ş. Demirkıran, "The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite", Powder Technology, Vol. 260, pp. 7-14, 2014.

[5] G. Parcianello, E. Bernardo, P. Colombo, "Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers", Ceramics International, Vol. 39, pp. 8893-8899, 2013.

[6] L. Fiocco, E. Bernardo, "Novel cordierite foams from preceramic polymers and reactive oxide fillers", Materials Letters, Vol. 159, pp. 98-101, 2015.

[7] Z. Aćimović-Pavlović, L. Andrić, V. Milošević, S. Milićević, "Refractory coating based on cordierite for application in new evaporate pattern casting process", Ceramics International, Vol. 37, pp. 99-104, 2011.

[8] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, "Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia", Ceramics International, Vol. 44, pp. 3649-3657, 2018.

[9] J. M. Benito, X. Turrillas, G. J. Cuello, A.H. De Aza, S. De Aza, M.A. Rodríguez, "Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32, pp. 371-379, 2012.

[10] G. N. Zirczy, "Kinetics of cordierite formation", The Faculty of the Division of Graduate Studies and Research, Georgia Institute of Technology, 1972.

[11] R. S. Lamar, M. F. Warner, "Reaction and Fired-Property Studies of Cordierite Compositions", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 37, pp. 602-610, 1954.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]

[۱۲] ف. محمـدی، س. اطـرج، م. نیلفروشـان، "تـاثیر افزودن کلرید منیزیم بـر تـشکیل نـانوذرات اسـپینل آلومینات منیزیم در دمای C° ۴۰۰"، نـانومواد، دوره ۵، شماره ۱۴، صص. ۹۹-۹۲، ۱۳۹۲.

[13] M.G.M.U. Ismail, H. Tsunatori, Z. Nakai, "Preparation of Mullite Cordierite Composite Powders by the Sol-Gel Method: Its Characteristics and Sintering", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, pp. 537-543, 1990.

[14] L. Nikzad, S. Ghofrani, H. Majidian, T. Ebadzadeh, "Microwave sintering of mullite–cordierite precursors prepared from solution combustion synthesis", Ceramics International, Vol. 41, pp. 9392-9398, 2015.

[۱۵] م. ملکی، ه. مجیدیان، م. ذاکری، س. بنـی جمـالی، "ارزیـابی پارامترهـای رئولـوژی دوغـاب‌هـای کوردیریتی"، مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۶، شماره۲۲، صص. ۱۵۸۶-۱۵۷۷، ۱۳۹۶.

[16] Q.-Z. Huang, G.-M. Lu, J. Wang, J.-G. Yu, "Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of $MgCl_2 \times 6H_2O$", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 41, pp. 1059-1066, 2010.

[17] M. Jin, Y. Sun, P. Li, J. Yu, J. Ulrich, "The thermal decomposition study of $MgCl_2{\cdot}6H_2O{\cdot}1,4\text{-}C_4H_8O_2$", Chemical Engineering Research and Design, Vol. 104, pp. 256-263, 2015.

[18] Q. Huang, G. Lu, J. Wang, J. Yu, "Thermal decomposition mechanisms of $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ and $MgCl_2{\cdot}H_2O$", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 91, pp. 159-164, 2011.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.1.2]