

بررسی اثر ترکیب جوانه‌زها بر رفتار تبلور شیشه سرامیک سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)

مرضیه جلیل پور^۱ و محمد رضوانی^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه تبریز، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

^۲ دانشیار، دانشگاه تبریز، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۵/۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۴/۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۰/۲۰

چکیده در تحقیق حاضر ترکیبات مختلف شیشه سرامیک سیستم لیتیم آلومینو سیلیکات ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) به منظور ساخت شیشه سرامیک با ضریب انبساط حرارتی پائین مورد بررسی قرار گرفت. رفتار جوانه‌زنی و تبلور شیشه پایه بهینه شده با انتخاب عوامل جوانه‌زای TiO_2 ، ZrO_2 ، P_2O_5 ، Y_2O_3 و CeO_2 به صورت منفرد، دوتایی، سه تایی و چهارتایی با استفاده از آنالیز حرارتی DTA مورد مطالعه قرار گرفت. در مورد نمونه‌های بهینه شده دماهای جوانه‌زنی و تبلور به روش ری و دی (Ray & Day) تعیین شد. بررسی فازی به روش XRD و ریزساختاری به روش SEM انجام شد. ترکیبات حاوی جوانه‌زهای دوتایی TiO_2 و ZrO_2 عوامل جوانه‌زای سه تایی TiO_2 ، ZrO_2 ، Y_2O_3 و TiO_2 ، ZrO_2 و CeO_2 از دمای پیک تبلور کمتر و پیک تبلور تیزتری برخوردار بودند. نتایج XRD در مورد نمونه‌های بهینه شده فاز نهایی h-کوارتز (محلول جامد β - کوارتز) را نتیجه داد که با توجه به ویژگی‌های ضریب انبساط این فاز، این محصولات به عنوان شیشه سرامیک مظلوف شوک‌پذیر کاربرد دارند.

واژه‌های کلیدی شیشه سرامیک، لیتیم آلومینوسیلیکات، ضریب انبساط حرارتی پایین، شوک‌پذیری.

Nucleating Agents on Crystallization Behavior of Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass-Ceramics

M. Jalilpour¹ and M. Rezvani^{1*}

¹Department of Materials Engineering, Engineering Faculty, Tabriz University, Tabriz, Iran

Abstract In this work, different composition of lithium aluminosilicate; $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) glass-ceramics was researched to achieve low-expansion glass ceramics. Nucleation and crystallization behavior of the base glass was studied with selection of the nucleating agents; TiO_2 ، ZrO_2 ، P_2O_5 ، Y_2O_3 and CeO_2 were used in single, twin, triples and foursome composition by differential thermal analysis (DTA). In optimized samples, nucleation and crystallization temperature was determined by Day and Ray procedure. Phase analysis and Microstructure studies were done by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The composition that containing twin TiO_2 and ZrO_2 nucleating agents and triple nucleating agents; TiO_2 ، ZrO_2 and Y_2O_3 also TiO_2 ، ZrO_2 and CeO_2 were shown lower crystallization temperature and sharper peak. XRD analysis of optimized samples was resulted h-Quartz as final phase, that by attention to coefficient of thermal expansion characteristic of this phase, recent products utilize as the thermal shock resistance glass-ceramic dishes.

Keywords Glass ceramic, Lithium aluminosilicate, Low coefficient of thermal expansion, Thermal shock resistance.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشگاه تبریز، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

تلفن: -، دورنگار: -، پیام نگار: m_rezani@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

شیشه‌های سرامیک‌ها مواد جامد چند بلوری هستند که با استفاده از فرآیند تبلور کنترل شده بر روی شیشه پایه حاصل می‌شوند [۱]. روش معمول برای ساخت قطعات شیشه سرامیکی، شکل‌دادن مذاب شیشه به روش‌های مرسوم و عملیات حرارتی این قطعات در دمای جوانه زنی و رشد می‌باشد. پیامد این فرآیند ایجاد فاز یا فازهای بلورین در زمینه شیشه باقیمانده خواهد بود [۲]. این قطعات در حالت نهایی معمولاً دارای فازهای بلورینی به میزان ۵۰ تا ۱۰۰ درصد حجمی هستند و این در حالی است که بقیه قطعه را فاز شیشه‌ای تشکیل می‌دهد. مقدار و نوع فازهای بلورین و ریز ساختار (ابعاد و شکل ذرات بلوری، نحوه آرایش بلورها، میزان تخلخل و...) تعیین‌کننده ویژگی‌های نهایی قطعه خواهد بود [۳]. شیشه سرامیک‌های سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)، نخستین شیشه سرامیک‌های تجاری‌اند که تحت عنوان ظروف شوک‌پذیر پیروسرام^۱ توسط کمپانی کورنینگ^۲ به بازار عرضه شدند که در این محصولات فازهای پایدار ایوکریپتیت، اسپودومن، پتالایت، فازهای فرایایدار محلول β -ایوکریپتیت (تحت عنوان h- کوآرتز هم شناخته می‌شود) و کیتایت از مهم ترین فازهای بلورین به شمار می‌روند و این محصولات در گروه شیشه سرامیک‌های LAS قرار می‌گیرند [۴،۵]. محصولاتمانند ظروف شوک‌پذیر آشپزخانه، کاشی‌ها و سنگ‌های ساختمانی، مقره‌های الکترونیکی، لوله‌ها و پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی، قطعات الکترونیکی و اپتیکی، صنایع هوا- فضا، دماغه موشک، آینه‌های تلسکوپ و بسیاری از فرآورده‌های دیگر می‌توانند با استفاده از فرآیند ساخت شیشه سرامیک‌ها تولید شوند [۶]. تولید تجاری محصولات $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ عمدتاً در چهار گروه ظروف، صفحه‌های مخصوص اجاق گاز، شیشه‌های تجاری و انواع فر و در نهایت آینه‌های تلسکوپ متمرکز می‌باشند [۴]. شیشه سرامیک‌های LAS با وجود ضریب انبساط حرارتی پایین (10^{-6}K^{-1} تا 10^{-4}K^{-1} در محدوده دمایی 300°C - ۰)

[۶]، شوک‌پذیری ($\Delta T > 500^\circ\text{C}$) [۴] و مقاومت شیمیایی بالا در مقایسه با شیشه سرامیک‌های کوردیریتی، دارای استحکام (۱۴۰-۱۰۰ MPa) [۴] و چقرمگی و هدایت حرارتی کمی هستند که کاربرد آنها را محدود می‌کند. البته این میزان استحکام برای شیشه سرامیک‌های مظروف پخت و پز کافی است [۶].

مؤثرترین عوامل جوانه‌زای معرفی شده در سیستم LAS، TiO_2 ، ZrO_2 و P_2O_5 می‌باشند که اغلب محققین در استفاده از این جوانه‌زها اتفاق نظر دارند [۲۵-۷]. البته Hsu و Speyer [۲۰]، Ta_2O_5 را مورد بررسی قرار دادند که نتایج آنها نشان داد، TiO_2 به عنوان جوانه‌زای مؤثر مناسب‌تر از Ta_2O_5 است. Hu و همکاران [۱۹] CeO_2 را نیز به عنوان جوانه‌زای مؤثر معرفی نموده است. Arnault و همکاران [۲۲] نتیجه گرفتند که در سیستم شیشه سرامیک LAS، حتی در حضور Mg^{2+} و Zn^{2+} جوانه‌زهای TiO_2 و ZrO_2 اثر خود را به عنوان جوانه‌زهای مؤثر حفظ می‌کنند. طبق اظهارات Gue و همکاران [۲۳] استفاده از P_2O_5 ، به دلیل ایجاد جدایش فازی موجب کاهش دمای تبلور شیشه شده و از طریق سازوکار جدایش فازی نقش مؤثر خود را ایفا می‌کند. همچنین محققانی مانند Khater و Idris [۲۶] نیز ثابت نمودند که در استفاده همزمان از دو عامل جوانه‌زای TiO_2 و ZrO_2 ، نتیجه بسیار بهتر از زمانی خواهد بود که از هر کدام از آن جوانه‌زها به صورت منفرد استفاده شود. در این تحقیق نیز، اثر جوانه‌زهای مختلف به صورت منفرد و چندتایی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش آزمایش

برای تعیین ترکیب شیشه پایه در مرحله نخست، از طریق مطالعه دیگرام‌های فازی و منابع مطالعاتی موجود، محدوده ترکیبی $76/4-62/4\%$ وزنی SiO_2 ، $27/4-13/4\%$ وزنی Al_2O_3 ، با مقدار ثابت $5/2\%$ وزنی Li_2O انتخاب شد [۲۵، ۱۶، ۱۹، ۲۲، ۲۴]. پس از یافتن مناسب ترین ترکیب شیشه پایه، عوامل جوانه‌زای TiO_2 ، ZrO_2 ، P_2O_5 ، Y_2O_3 و CeO_2 با نسبت‌های مختلف به صورت منفرد، دوتایی، سه تایی و چهارتایی به ترکیب شیشه پایه اضافه شدند. در این

^۱ Pyroceram
^۲ Corning

بالا ($1600-1650^{\circ}\text{C}$) تهیه شدند، لذا امکان تجزیه زیرکن در این دماها بالاست و به این دلیل از بوته های آلومینایی استفاده شد.

جدول ۱. درصد وزنی اکسید های مختلف به منظور تعیین ترکیب شیشه پایه (درصد وزنی).

کد	کد	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ZnO
S ₁	۶۲/۴	۲۷/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۲	۶۴/۴	۲۵/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۳	۶۶/۴	۲۳/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۴	۶۸/۴	۲۱/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۵	۷۰/۴	۱۹/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۶	۷۲/۴	۱۷/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۷	۷۴/۴	۱۵/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸
S _۸	۷۶/۴	۱۳/۰۴	۵/۲	۰/۶	۰/۶	۲/۰۸	۲/۰۸	۲/۰۸

شکل ۱ گرمانگاشت DTA برخی از نمونه ها را نمایش می دهد. در مورد انتخاب ترکیبات مختلف همواره تیزترین و کمترین دمای پیک تبلور، معیاری برای انتخاب جوانه زاهای موثر مد نظر قرار گرفته است. بر اساس اطلاعات حاصل از شکل ۱ با توجه به پیک حاصل شده، نمونه S_۳ به عنوان مناسب ترین ترکیب پایه در این گروه انتخاب شد.

پیک تبلور نمونه S_۳ در گرمانگاشت DTA مربوط به فاز h-کوارتز (محلول جامد β -ایوکریپتیت) است که در شکل ۲ الگوی پراش پرتو X آن نشان داده شده است. در سیستم مورد بررسی علاوه بر فاز اصلی h-کوارتز فازهای دیگری نیز می توانند متبلور شوند، اما به لحاظ شوک پذیری بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین در این گروه از شیشه های سرامیک ها، فاز h-کوارتز به لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی به عنوان فاز اصلی مناسب می باشد. در ترکیب S علاوه بر h-کوارتز پیک های کوارتز آزاد نیز مشاهده می شود.

پژوهش به استثنای Al₂O₃ و SiO₂ همگی مواد آماده مصرف و با خلوص بالا بودند. برای تامین Al₂O₃ و SiO₂ از آلومینای PB-502 شرکت Martinswerk ($d_{50} < 45\mu\text{m}$) و سیلیس همدان اسید شویی شده با خلوص بیش از ۹۹ درصد ($d_{50} < 45\mu\text{m}$) استفاده شد، که بر اساس آنالیز شیمیایی میزان ناخالصی ها در محاسبات مربوط به ترکیب مبنا نیز در نظر گرفته شدند. سایر مواد اولیه عبارت بودند از: K₂CO₃، NaCO₃، Li₂CO₃، CeO₂ و Y₂O₃، P₂O₅، ZrO₂، TiO₂، ZnO، Mg(OH)₂.

مخلوط مواد اولیه پس از همگن شدن با استفاده از بوته های آلومینایی در کوره الکتریکی با دمای $1600-1650^{\circ}\text{C}$ به مدت ۲ ساعت ذوب شدند. مذاب حاصل پس از ریختن در قالب فولادی پیش گرم شده به صورت طبیعی تا دمای محیط سرد شد. بررسی رفتار هر یک از آمیزهای شیشه و تعیین دمای جوانه زنی (T_n) و دمای تبلور (T_c) با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (Shimadzu DTG 60 AH) انجام شد که در آن ماده مرجع پودر α -Al₂O₃، جنس بوته پلاتینی و از سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. با اندازه گیری دمای T_g در مورد نمونه های بهینه شده، دمای جوانه زنی نیز در محدوده دمایی $700-800^{\circ}\text{C}$ تعیین شد.

به منظور شناسایی و بررسی تشکیل فاز یا فازهای بلورین احتمالی پس از هر مرحله عملیات حرارتی از دستگاه پراش پرتو ایکس (Siemens D-500) استفاده شد. نمونه های پولیش داده شده توسط محلول HF ۵٪ به مدت زمان ۳۰ ثانیه اسید شویی شده و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (LEO 440 i) بررسی ریز ساختاری در مورد آنها به عمل آمد.

۳- نتایج و بحث

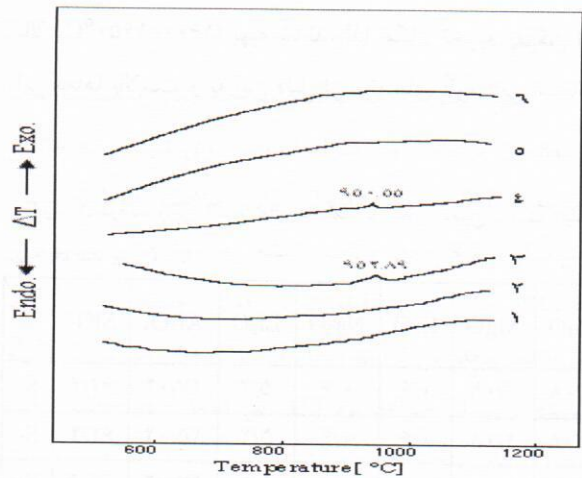
جدول ۱ آنالیز شیمیایی ترکیب های مختلف مورد استفاده در این تحقیق را برای تعیین ترکیب شیشه پایه نمایش می دهد. در جدول مذکور ترکیب شیشه پایه با نماد S نشان داده شده است. نتایج آنالیز شیمی تر مربوط به ترکیب شیشه پایه قبل و بعد از ذوب در بوته آلومینا تغییرات قابل توجهی در میزان آلومینا در ترکیب شیشه از خود نشان نداد.

از طرفی دیگر با توجه به اینکه مذاب شیشه در دماهای

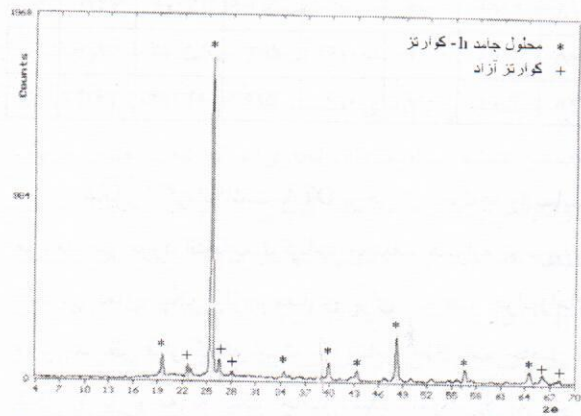
سرعت دیفوزیون اتمی در فرآیندهای جوانه‌زنی و رشد می‌شود [۱۶، ۲۶، ۲۷].

بررسی های DTA نشان داد که با افزایش مقدار ZrO_2 دمای پیک تبلور نسبت به نمونه‌های حاوی TiO_2 افزایش یافته و از ارتفاع پیک تبلور نیز کاسته شده و پیک‌ها همچنان پهن تر شده‌اند. به نظر می‌رسد Ti^{4+} بدلیل قدرت میدان یونی بالاتر نسبت به Zr^{4+} جدایش فازی را شدت بخشیده است، بنابراین در افزایش سرعت جوانه‌زنی هتروژن موثرتر از Zr^{4+} واقع می‌شود [۱۸ و ۲۶]. طبق نظر Ray و Day، پیک‌های تبلور پهن و کم ارتفاع بیانگر کم بودن غلظت جوانه‌زای موثر و در نتیجه کاهش سرعت رشد است. افزودن P_2O_5 به شیشه‌های LAS علاوه بر کاهش دمای تبلور، امکان تشکیل مستقیم فاز β -اسپودومن را فراهم می‌کند، اما در نمونه‌های تحقیق حاضر، در اثر وجود مقادیر بالای Al_2O_3 تمایل به جدایش فازی کاهش می‌یابد. علت این امر خنثی شدن بار الکتریکی، ناشی از حضور مقادیر بالای کاتیون‌های Al^{3+} و ایجاد اتصال پایدار بین چهار وجهی‌های AlO_4 است [۶]. Y_2O_3 در مقادیر کم ویسکوزیته سیستم را کاهش داده و دمای ذوب را پایین می‌آورد. علاوه بر این Y_2O_3 موجب کاهش اندازه دانه‌ها شده و منجر به بهبود شفافیت و استحکام مکانیکی می‌شود [۲۹].

برای مطالعه اثر نوع و میزان جوانه‌زاهای مورد استفاده در رفتار تبلور، جوانه‌زاهای مختلف به ترکیب پایه S اضافه شدند که جدول ۲ آنالیز شیمیایی ترکیب‌های مختلف را در حضور جوانه‌زها نمایش می‌دهد. در هر گروه نسبت‌های وزنی ۱، ۲، ۳ و ۴ از جوانه‌زهای TiO_2 ، ZrO_2 ، P_2O_5 ، Y_2O_3 و CeO_2 به صورت منفرد به شیشه پایه S اضافه شدند.



شکل ۱. الگوی DTA شیشه‌های S_1 [۱]، S_2 [۲]، S_3 [۳]، S_4 [۴]، S_5 [۵] و S_6 [۶] با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$.



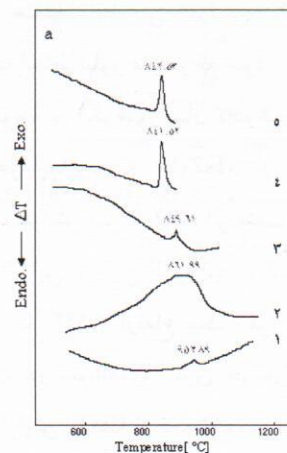
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب شیشه پایه S، متبلور شده در $953^\circ C$ به مدت ۳ ساعت.

الگوی DTA برخی از نمونه‌های مربوط به جوانه‌زاهای منفرد در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات حاصل از شکل ۳ استفاده از TiO_2 در غلظت‌های پائین تا ۴ درصد با تشویق جدایش فازی، به طور قابل ملاحظه‌ای فرآیند تبلور را تسهیل می‌نماید و باعث کاهش ویسکوزیته و دمای ذوب شیشه پایه می‌شود و در نتیجه منجر به افزایش

جدول ۲. ترکیب شیمیایی شیشه های آماده شده در حضور جوانه‌زاهای مختلف (نسبت وزنی).

CeO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	ZnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	اکسید کد شیشه
-	-	-	-	۱	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	ST ₁
-	-	-	-	۲	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	ST ₂
-	-	-	-	۳	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	ST ₃
-	-	-	-	۴	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	ST ₄
-	-	-	۱	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SZ ₁
-	-	-	۲	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SZ ₂
-	-	-	۳	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SZ ₃
-	-	-	۴	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SZ ₄
-	-	۱	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SP ₁
-	-	۲	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SP ₂
-	-	۳	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SP ₃
-	-	۴	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SP ₄
-	۱	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SY ₁
-	۲	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SY ₂
-	۳	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SY ₃
-	۴	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SY ₄
۱	-	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SC ₁
۲	-	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SC ₂
۳	-	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SC ₃
۴	-	-	-	-	۲/۰۸	۲/۰۸	۰/۶	۰/۶	۵/۲	۲۳/۰۴	۶۶/۴	SC ₄

دلیل غلبه‌ی عوامل ترمودینامیکی، انرژی انگیختگی برای تبلور مجدداً افزایش می‌یابد و موجب کاهش سرعت جوانه‌زنی می‌شود که نتایج حاصل از تحقیقات Zheng و همکاران [۱۵] مطابقت دارد. در مورد نقش CeO₂ با توجه به مشاهدات تجربی حاصل شده می‌توان گفت این اکسید گداز آور بسیار مناسبی است به طوری که مذاب‌های حاصل نسبت به سایر ترکیبات حاوی جوانه‌زای منفرد از روانی بسیار بالایی برخوردار بودند و قابلیت ریخته‌گری بسیار مناسبی از خود نشان دادند. اما با توجه به نبود پیک تبلور طبق گرمانگاشت های DTA بدست آمده می‌توان اظهار داشت CeO₂ به تنهایی نمی‌تواند به عنوان عامل جوانه‌زا نقش موثری داشته باشد، در حالی که Hu و همکاران [۱۹] CeO₂ را به عنوان عامل گداز آور و جوانه‌زا معرفی نموده بودند.



شکل ۳. الگوی DTA شیشه [ST₁], [SC₁], [SC₂], [SC₃], [SC₄] با سرعت گرمایش ۱۰°C/min.

بررسی های DTA نشان داد که با بیشتر شدن Y₂O₃ به

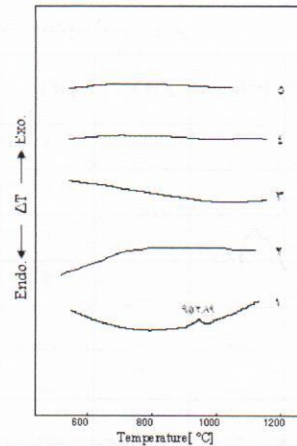
دو پیک تبلور با دماهای $837/81^\circ\text{C}$ و $856/28^\circ\text{C}$ پیک اول مربوط به تشکیل h-کوآرتزو دومی دگرگونی فازی h-کوآرتزو به β -اسپودومن است [۲۶ و ۲۷].

در مورد استفاده همزمان از دو عامل جوانه‌زای TiO_2 و P_2O_5 پیک قابل ملاحظه‌ای ایجاد نشده است و دلیل آن نزدیکی شعاع یونی های آلومینیوم (Al^{4+}) و فسفر (P^{5+}) به شعاع Si^{4+} در ساختار سیلیکاتی است که جایگزین شبکه ساز Si^{4+} شده و با تشکیل چهار وجهی های PO_4 ، AlO_4 و ایجاد خنثایی بار الکتریکی، عامل ناهمگنی ساختار و جدایش فازی به تعویق افتاده و جوانه‌زنی هتروژن با مشکل مواجه می‌شود.

در بررسی نمونه‌های حاوی عوامل جوانه‌زای سه تایی ترکیب های $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{Y}_1$ با نسبت وزنی ۳ از TiO_2 و ۱ از ZrO_2 و ۱ از Y_2O_3 و $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{C}_3$ با نسبت وزنی ۳ از TiO_2 و ۱ از ZrO_2 و ۱ از CeO_2 ، مناسب‌تر از بقیه ترکیبات مورد بررسی در این گروه می‌باشند. شکل ۶ و ۷ نتایج الگوی DTA شیشه‌های مذکور را نمایش می‌دهد.

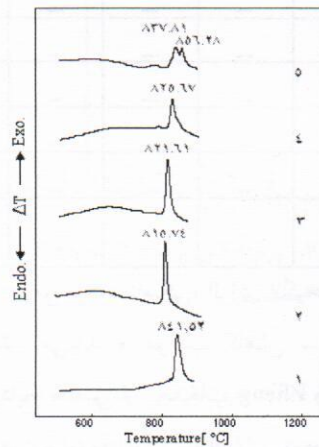
در نمونه‌های حاوی جوانه‌زاهای TiO_2 ، ZrO_2 و P_2O_5 علی‌رغم برخورداری از رفتار تبلور مناسب، با افزایش مقدار P_2O_5 ، دمای پیک تبلور از 827°C تا 853°C افزایش می‌یابد و از ارتفاع پیک های تبلور نیز کاسته می‌شود. ترکیب‌های دارای سه عامل جوانه‌زا نسبت به ترکیب ST_3Z_1 با دمای پیک تبلور 815°C از دمای پیک تبلور بالاتر و تیزی پیک کمتری برخوردار هستند. بنابراین افزایش P_2O_5 در این حالت نمی‌تواند به لحاظ تبلور مفید واقع شود.

با توجه به الگوهای نشان داده شده در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، هر چند نمونه $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{Y}_1$ از پیک تیزی برخوردار است، اما با افزایش میزان Y_2O_3 اثر مثبت عوامل جوانه‌زا از بین می‌رود، بنابراین در این گروه نیز ترکیب $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{Y}_1$ با دمای پیک تبلور 823°C و ارتفاع پیک تبلور مشابه با ST_3Z_1 قابل توجه است. در نمونه‌های حاوی جوانه‌زاهای TiO_2 ، ZrO_2 و CeO_2 با افزایش CeO_2 از نسبت وزنی ۱ تا ۲ از شدت پیک تبلور کاسته می‌شود. اما در ترکیب $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{C}_3$ بر تیزی و دمای پیک تبلور نسبت به نمونه ST_3Z_1 افزوده شده است. نتیجه حاصل از بررسی الگوهای DTA ترکیب های حاوی



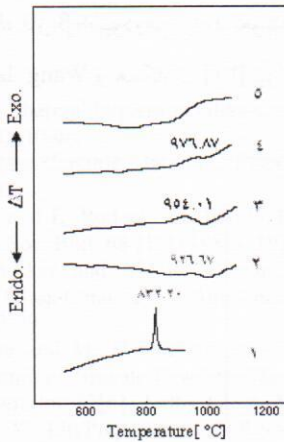
شکل ۴. الگوی DTA شیشه [۱]S، [۲]ST₁، [۳]ST₂، [۴]ST₃، [۵]ST₄ با سرعت گرمایش ۱۰°C/min.

طبق بررسی های مربوط به الگوی DTA (شکل ۵) در مورد بررسی اثر جوانه‌زاهای دوتایی نمونه ST_3Z_1 (نسبت وزنی ۳ از TiO_2 و ۱ از ZrO_2) مناسب‌تر از بقیه ترکیبات می‌باشد.



شکل ۵. الگوی DTA شیشه [۱]ST₃، [۲]ST₃P₁، [۳]ST₃P₂ و [۴]ST₃P₃ با سرعت گرمایش ۱۰°C/min.

همانطور که ملاحظه می‌شود با استفاده همزمان از دو عامل جوانه‌زا، دمای پیک تبلور نسبت به نمونه حاوی جوانه‌زای منفرد TiO_2 از 841°C به 837°C کاهش یافته است، اما با افزایش مقدار ZrO_2 از شدت پیک تبلور کاسته می‌شود. زمانی که TiO_2 در کنار ZrO_2 باشد عامل جوانه‌زای ZrO_2 مانند TiO_2 ایجاد مراکز جوانه‌زنی نموده و فاز بلورین ایجاد شده را یکنواخت تر می‌کند [V]. کمترین دمای تبلور و تیزترین پیک مربوط به نمونه ST_3Z_1 می‌باشد. در مورد نمونه ST_3Z_4



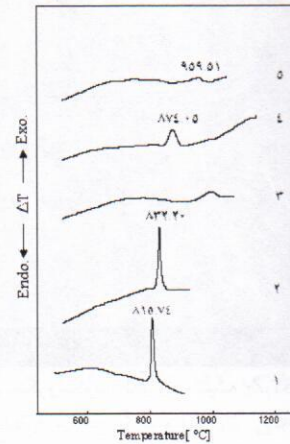
شکل ۸ الگوی DTA شیشه [۱] $ST_3Z_1Y_1$ ، [۲] $ST_3Z_1Y_1P_2$ ، [۳] $ST_3Z_1Y_1P_1$ ، [۴] $ST_3Z_1Y_1P_3$ ، [۵] $ST_3Z_1Y_1P_4$ با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$

به منظور بررسی فازی شیشه‌های مبنا و ترکیبات متبلور شده از پراش پرتو ایکس استفاده شد که در مورد شیشه مبنا و سایر ترکیبات شیشه ای پیکی مشاهده نشد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس شیشه پایه S متبلور شده در دمای پیک تبلور $953^\circ C$ به مدت ۳ ساعت را نمایش می‌دهد. همانطورکه ملاحظه می‌شود در $2\theta = 25/59^\circ$ ، پیک اصلی h-کوارتز (محلول جامد β -ایوکریپتیت) طبق کارت JCPDS=70-1580 به وضوح مشاهده می‌شود. اما علاوه بر فاز اصلی، کوارتز آزاد نیز در کنار فاز h-کوارتز مشاهده می‌شود. به لحاظ ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مناسب h-کوارتز بهتر است، زیرا این فاز از شدت نسبی بالاتری برخوردار است.

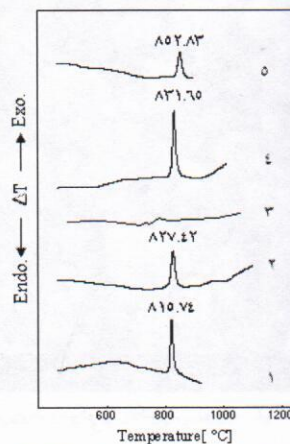
شکل ۹ نمایانگر الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ST_3Z_1 می‌باشد که در دمای تبلور $945/2^\circ C$ به مدت ۳ ساعت متبلور شده است. با توجه به شدت پیک ها و حضور فاز h-کوارتز به عنوان تنها فاز تشکیل شده در این نمونه بیانگر اثر مثبت حضور همزمان دو جوانه‌زای TiO_2 و ZrO_2 بر رفتار تبلور است.

طبق مطالعات انجام گرفته توسط Khater و همکاران [۲۶] با استفاده از عامل جوانه‌زای TiO_2 از دمای تبلور کاسته شده و فاز β -اسپودومن به عنوان فاز غالب تشکیل شد. TiO_2 در نزدیکی دمای T_g منجر به جدایش فازی شیشه پایه شده و در نهایت فاز بلورین $Al_2Ti_2O_7$ در بخش جدایش یافته فقیرتر از SiO_2 تشکیل می‌شود. اما وجود ZrO_2 با تشکیل فاز

جوانه‌زای چهارتایی (شکل ۸) نشان می‌دهد که حضور همزمان دو عامل جوانه‌زای Y_2O_3 و P_2O_5 در کنار TiO_2 و ZrO_2 منجر به کاهش سرعت جوانه‌زایی در ترکیب ST_3Z_1 می‌شوند. با توجه به بررسی های به عمل آمده و نتایج هر کدام مشاهده می‌شود که حضور جوانه‌زاها به صورت چهارتایی به عنوان جوانه‌زای موثر نقش مثبتی ایفا نمی‌کنند.

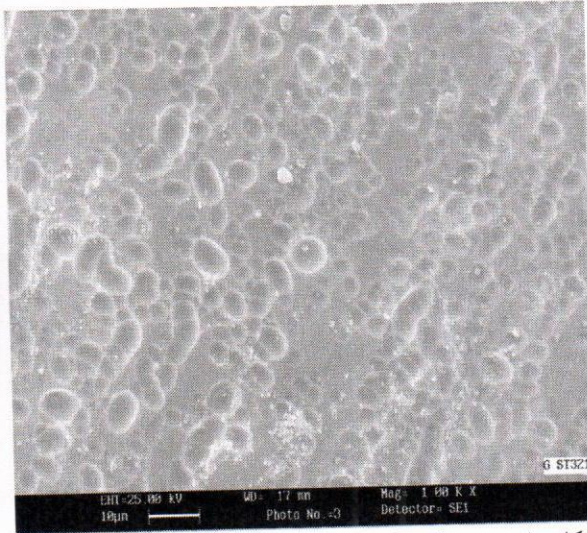


شکل ۶ الگوی DTA شیشه های [۱] ST_3Z_1 ، [۲] $ST_3Z_1Y_1$ ، [۳] $ST_3Z_1Y_2$ ، [۴] $ST_3Z_1C_1$ ، [۵] $ST_3Z_1C_2$ با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$



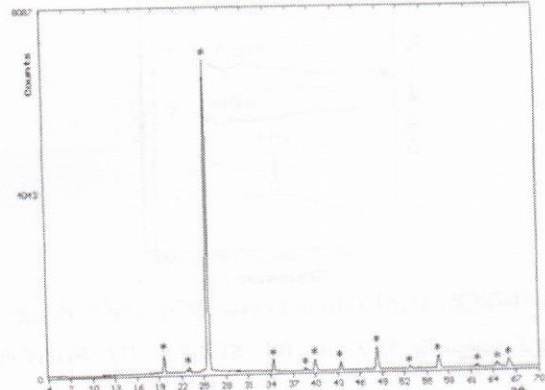
شکل ۷ الگوی DTA شیشه [۱] ST_3Z_1 ، [۲] $ST_3Z_1C_1$ ، [۳] $ST_3Z_1C_2$ ، [۴] $ST_3Z_1Y_4$ ، $ST_3Z_1C_3$ با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$

با مقایسه الگوهای XRD دو نمونه ST_3Z_1 و ST_3Y_1 می‌توان به روند صحیح انتخاب جوانه‌زاهای ترکیبی پی برد.



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی شیشه ST_3Z_1

h-کوارتز، ایجاد فاز β -اسپودومن را به تعویق می‌اندازد که این نتیجه قبلاً توسط Wang و همکاران [۳۰] نیز تایید شده بود.

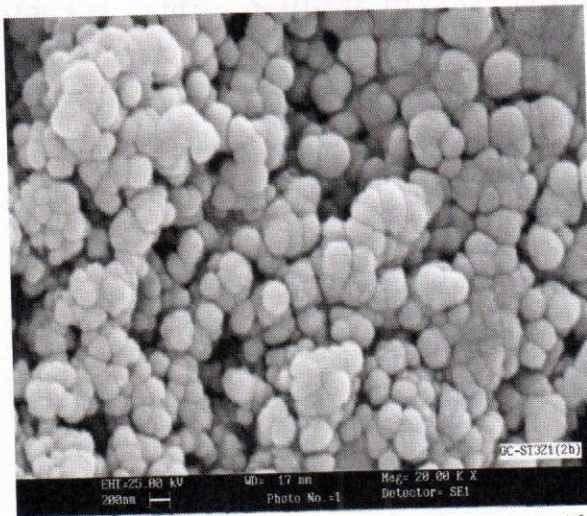


شکل ۹. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب ST_3Z_1 متبلور شده در دمای (T_p) ۹۴۵/۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت (تک فاز محلول جامد h-کوارتز است).

Hsu و همکاران [۲۰] نشان دادند که ZrO_2 و TiO_2 با جدایش فازی در زمینه شیشه در فاز فقیر از SiO_2 رسوب‌های $ZrTiO_4$ به عنوان جوانه‌زای فاز نهایی عمل می‌کند. در خصوص سازوکار رفتار تبلور با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی حاصل شده از شیشه ST_3Z_1 (شکل ۱۰) نواحی جدایش یافته از زمینه شیشه به خوبی مشاهده می‌شود. بنابراین عوامل جوانه‌زای TiO_2 و ZrO_2 با ایجاد جدایش فازی در زمینه شیشه مبنای ایجاد جوانه و تشکیل فاز بلورین نهایی خواهد بود (شکل ۱۱).

با توجه به اینکه اندازه بلورهای حاصل شده بطور تقریبی در محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ میکرومتر است و دانه‌ها پولکی شکل هستند، لذا نسبت به مورفولوژی‌های کروی شکل (Spherulitic) از استحکام مکانیکی بهتری برخوردارند. در مورفولوژی‌های Spherulitic به دلیل اینکه رشد از مراکز جوانه‌زای دور از هم آغاز می‌شود و با ایجاد شاخه‌های اصلی و فرعی متعدد به شکل گلبرگ فضا را پر می‌کنند، عموماً استحکام مکانیکی مناسبی ندارند.

شکل ۱۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ST_3Y_1 را نمایش می‌دهد که در این نمونه شدت پیک‌های فاز h-کوارتز در مقایسه با ST_3Z_1 تقریباً به نصف کاهش یافته است. بنابراین

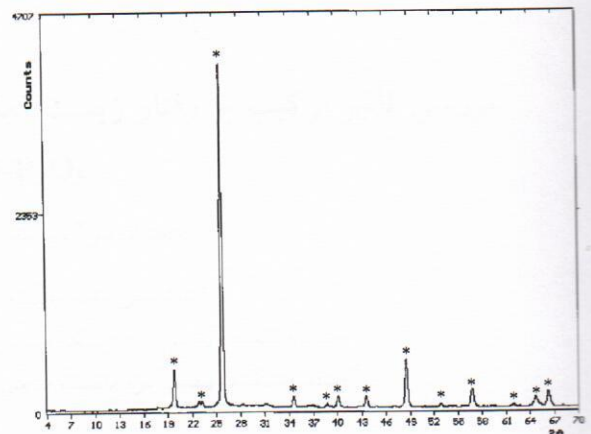


شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ST_3Z_1 متبلور شده در دمای ۹۴۵/۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت.

۳. واهاک مارقوسیان، شیشه ساختار خواص و کاربرد، دانشگاه علم و

صنعت، ۱۳۸۱.

4. H. Bach, Low Thermal Expansion Glass-Ceramics, Springer, Berlin (1995), 10-46
5. Z. Strnad, Glass Ceramic Materials, Elsevier, New York, (1986)85-105.
6. H. Scheidler and E. Rodeck, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull. 68 [11] (1989), 1926-1930.
7. S. Kinckerbocker and M. R. Tuzzolo, Sinterable β -Spodumene Glass-Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 72[10] (1989), 1873-79.
8. M. Chatterjee and M. K. Naskar, Sol-Gel Synthesis of Lithium Aluminum Silicate Powders: The Effect of Silica Source, Ceram. Int., 32[6] (2006), 623-632.
9. S. Wu and Y. Liu, Preparation of β -Spodumene-Based Glass-Ceramic Powders Polyacrylamid Gel Process, Mat. Lett. 58(2004)2772-2775 .
10. ibid 5. 9-28
11. L. Higashi, Kinetics of Crystallization, Phase Transformation and Microstructural Analysis of Corning 9608 glass, Ceram. Int; 23 (1997)471-481.
12. L. Barbieri and C. Leonell, Nucleation and Crystallization of a Lithium Alumino Silicate Glass, J. Am. Ceram. Soc 80[12] (1997), 3077-83.
13. K. Cheng et al, Determination of Crystallization Kinetic Parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses from Derivative Differential Thermal Analysis Curve, Mat. Sci. & Eng. B60(1999), 194-199.
14. M. Guedes and A. C. Ferro, Nucleation and Crystal Growth in Commercial LAS Compositions, J. Eur. Ceram. Soc., (2001), 1187-1194.
15. J. Rocherulle, Nucleation and Growth of a Lithium Aluminum Silicate Glass Studied by DTA, Mat. Reser. Bull., 35(2000), 2353-2361.
16. P. Riello and P. Canton, Nucleation and Crystallization Behavior of Glass-Ceramic Material in the LAS System of Interest for Their Transparency Properties, J. Non. Cryst. Solid., 288(2001), 127-139.
17. H.A Min and L.K. Ming, Crystallization and Microstructural Changes in Fluorine Containing LAS Glasses, Thermo. Act., 413(2004), 53-55 .
18. M. Nocun and W. Baugajski, Effect of Y-PSZ Additive on the Structure, Thermal Behavior and Mechanical Properties of β -Spodumene Ceramics, Key Eng. Mat., 32-136(1997), 952-955.
19. A.M.Hu and K.M Liang, Phase Transformation of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses with CeO_2 Addition, Ceram. Int., 31(2005), 11-14.
20. J. Hsu, R.F. Speyer, Comparison of the Effect of Titanium and Tantalum Oxide Nucleating Agents on the Crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses, J. Am. Ceram. Soc., 72[12] (1989), 2334-41.
21. D. N. Coon and R. N. Neilson, Effect of MgO Addition on the Glass Transition Temperature of LAS Glasses, J. Mat. Sci. Lett., 7 (1998), 33-35.
22. L. Arnault and M. Gerland, Microstructural Study of two LAS-type Glass-Ceramics and Their Parent Glass, J. Mat. Sci., 35 (2000), 2331-2345.
23. X. Guo and H. Yang, Nucleation and Crystallization Behavior of LAS System Glass-Ceramics Containing Little and no Fluorine, J. Non. Cryst. Solid., 351(2005) 2133-2137.
24. K. Cheng, Carbon Effect on Crystallization Kinetics of LAS Glasses, J. Non. Cryst. Solid., 238 (1998) 152-157.
25. ibid 4, pp:51-104



شکل ۱۲. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب ST_3Y_1 متبلور شده در $T_p = 945.2^\circ\text{C}$ به مدت ۳ ساعت (تک فاز محلول جامد h کوارتز است).

۴- نتیجه گیری

پس از بررسی‌های انجام شده در این محدوده ترکیبی از میان ترکیب‌های کار شده با توجه به ارتفاع و دمای پیک تبلور، مناسب‌ترین ترکیب در سری جوانه‌زاهای منفرد ترکیب ST_3 ، جوانه‌زاهای دوتائی ST_3Z_1 ، جوانه‌زاهای سه تائی $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{C}_3$ و $\text{ST}_3\text{Z}_1\text{Y}_1$ می‌باشند. در سری جوانه‌زاهای چهارتائی ترکیب مناسبی حاصل نشد. ترکیبات ذکر شده تبلور توده‌ای دارند و نتایج XRD در مورد برخی از نمونه‌ها علاوه بر فاز اصلی h-کوارتز، فاز فرعی کوارتز آزاد را نیز اثبات نمود. با توجه به تصاویر SEM حاصل در مورد نمونه‌های ST_3Z_1 به نظر می‌رسد که در شیشه مینا جدایش فازی رخ داده و این مینایی برای تشکیل جوانه‌های $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ یا ZrTiO_4 به عنوان جوانه‌زای مینای تشکیل فاز h-کوارتز خواهد بود. همچنین با توجه به صفحه‌ای شکل بودن نمونه متبلور شده ST_3Z_1 و کوچک بودن اندازه بلورها به نظر می‌رسد که نمونه می‌تواند از استحکام مکانیکی مناسبی برخوردار باشد.

مراجع

1. A. W. A. El-Shenavi, A. A. Omar, A. R. El-Ghannam, Expansion Characteristics of Some $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses and Glass-Ceramics, Ceram. Int. 17 (1991) 25-29.
2. P. W. McMillan, Glass Ceramics, Academic Press, New York, (1982) 66-75.

26. G.A. Khater and M.H. Idris, Role of TiO_2 and ZrO_2 on Crystallizing Phases and Microstructure in Li, Ba Aluminosilicate Glass, *Ceramics International*, 33[10] (2007) 233-238.
27. P. W. Mc MILLAN, *Glass-Ceramics*, Nelson Research Laboratories English Electric Co. Ltd. Stafford, England (1964) PP: 9-84.
28. X. J. Xu, C. S. Ray and D. E. Day, Nucleation and Crystallization of $Na_2O \cdot 0.2CaO \cdot 3SiO_2$ Glass by Differential Thermal Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[5] (1991), 909-14.
29. W. Zheng et al, Effect of Y_2O_3 Addition on Viscosity and Crystallization of the Lithium Aluminosilicate Glasses, 456 (2007), 69-74.
30. M.C.Wang et al, Sintering $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ precursor powder with Ultrafine TiO_2 Additive *Materials Chemistry and Physics*, 76 (2002), 162- 70.