

## بررسی ساخت شیشه و شیشه سرامیک‌های اکسی فلوریدی شفاف حاوی نانوبلورهای فلورید کلسیم در حضور مقادیر مختلف $K_2O$

لاله فرحی نیا\*<sup>۱</sup> و محمد رضوانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه تبریز، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۴/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۷/۰۵

**چکیده** طی دهه‌های اخیر شیشه سرامیک‌های اکسی فلوریدی حاوی نانوبلورهای فلوریدی به دلیل داشتن ویژگی‌هایی چون انرژی فونونی پایین ( $\sim 500$  1/cm) و مقاومت شیمیایی، حرارتی و مکانیکی مطلوب مورد توجه پژوهشگران زمینه فوتونیک قرار گرفته‌اند. اهداف پژوهش حاضر مطالعه تأثیر افزودنی  $K_2O$  در ساخت شیشه‌های اکسی فلوریدی، تبلور، ساختار و شفافیت آن‌ها است. برای این منظور شیشه‌های سیستم  $SiO_2$ -  $Al_2O_3$ -  $CaO$ -  $CaF_2$  در حضور مقادیر مختلف افزودنی  $K_2O$  (۳ و ۴/۵ نسبت وزنی) با عملیات ذوب و ریخته‌گری ساخته شدند. طبق نتایج DTA، دو پیک گرمای مربوط به تبلور  $CaF_2$  ( $\sim 700$  °C) و فازی که تاکنون تفسیر متقاعد کننده‌ای برای آن ارائه نشده ( $\sim 900$  °C) ظاهر گردیدند. الگوهای پراش اشعه ایکس، تصاویر SEM و آنالیز عنصری نقطه‌ای EDX علاوه بر تایید نتایج DTA، پیک گرمای دوم را معرف تبلور فاز آنورتیت بیان کردند. همچنین در شیشه سرامیک‌های ساخته شده بر اساس دمای پیک گرمای اول، تنها فاز متبلور شده نانوبلورهای فلورید کلسیم بود. برای بررسی تأثیر مقدار  $K_2O$  بر شفافیت و ساختار شیشه‌ها، طیف‌های فرابنفش- مرئی و طیف‌های FT-IR آن‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت بر اساس رفتار تبلور بهتر و افزایش درصد عبور در ناحیه فرابنفش- مرئی (87٪)، نمونه حاوی افزودنی  $K_2O$  به مقدار ۴/۵ نسبت وزنی، به عنوان بهترین شیشه پایه معرفی شد.

**کلمات کلیدی:** شیشه سرامیک اکسی فلوریدی، بلور  $CaF_2$ ، افزودنی  $K_2O$ .

## Investigation into the Processing of Transparent Oxyfluoride Glass and Glass Ceramics Containing $CaF_2$ Nanocrystals in Presence of $K_2O$ Additive

Laleh Farahinia\*<sup>1</sup>, Mohammad Rezvani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Tabriz, Mechanical Engineering Faculty, Materials Engineering Department, Tabriz, Iran.

**Abstract** During the last few decades, oxyfluoride glass ceramics containing fluoride nanocrystals have received more attention in photonic applications due to their low phonon energies ( $\sim 500$  1/cm) and favorable mechanical, thermal and chemical stability. Main purposes of the present research are investigation of the  $K_2O$  role on their processing, crystallization behavior structure and transparency. Glasses in the  $SiO_2$ -  $Al_2O_3$ -  $CaO$ -  $CaF_2$  system with different amounts of  $K_2O$  additive (1.5, 3 and 4.5 weight ratio) were prepared by convenient melting process. DTA curves exhibited two exothermic peaks, one related to  $CaF_2$  crystallization ( $\sim 700$  °C) and the other which had not been interpreted clearly before ( $\sim 900$  °C). XRD patterns, SEM images and EDX analysis confirmed the DTA results and revealed that the second exothermic peak was related to crystallization of anorthite. Glass ceramic samples were prepared on the basis of crystallization temperatures derived from DTA. The only precipitated crystalline phase in the glass samples heat treated on the basis of the first peak of DTA, was  $CaF_2$ . With the aim of studying the transparency and structural changes of glass samples with different amounts of  $K_2O$  content, transmittance in UV- Vis region and FT-IR spectra of them were studied. According to the better crystallization behavior and higher transparency in UV- Vis region ( $\sim 87\%$ ), the glass containing 4.5 (weight ratio)  $K_2O$  additive has been introduced as the best basic glass.

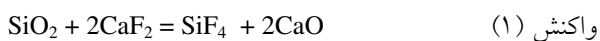
**Keywords:** oxyfluoride glass ceramic,  $CaF_2$  crystals,  $K_2O$  additive.

## ۱- مقدمه

خاکی نادر مختلف مورد بررسی پژوهشگران قرار گرفته، اما کمتر به جنبه موادی آن‌ها پرداخته شده است. با این حال مطالعات سینتیکی بر روی تبلور شیشه‌های اکسی فلوریدی [۱۱-۱۲] و همچنین رفتار تبلور نانوبلورهای  $\text{CaF}_2$  از شیشه‌های  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [۱۳] انجام گرفته است. ایمانیه و همکارانش [۸] نیز تأثیر نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  و همچنین مقدار  $\text{CaF}_2$  را بر روی تبلور شیشه‌های سیستم  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  مطالعه کرده‌اند. در پژوهش حاضر افزودنی  $\text{K}_2\text{O}$  که توسط سایر محققین به صورت مجزا مورد بررسی قرار نگرفته، به عنوان یک افزودنی گدازآور جدید در شیشه‌های سیستم  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{CaF}_2$  مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر مقادیر مختلف آن بر روی تبلور، ساختار و شفافیت شیشه‌ها مطالعه شد. اگرچه مقادیر بالاتر  $\text{K}_2\text{O}$  باعث افزایش اندازه بلورهای  $\text{CaF}_2$  می‌شود اما درصد عبور در محدوده فرابنفش مرئی تا ۸۷٪ افزایش می‌یابد. از این‌رو شیشه حاوی بیشترین مقدار  $\text{K}_2\text{O}$  (۴/۵ نسبت وزنی) به عنوان ترکیب بهینه معرفی گردید.

## ۲- روش تحقیق

جدول (۱) ترکیب شیشه‌های پایه را برحسب نسبت وزنی نشان می‌دهد. این ترکیب پرکاربردترین ترکیبی می‌باشد که توسط سایر محققین مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر سه جز اصلی  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ ، مقداری  $\text{CaO}$  نیز به کار برده شده است. در واقع جایگزینی مقداری از  $\text{CaF}_2$  با  $\text{CaO}$  طبق واکنش (۱) و اصل لوشاتلیه، تا حدودی از اتلاف  $\text{CaF}_2$  (به صورت یون  $\text{F}^-$ ) جلوگیری می‌نماید [۱۴].



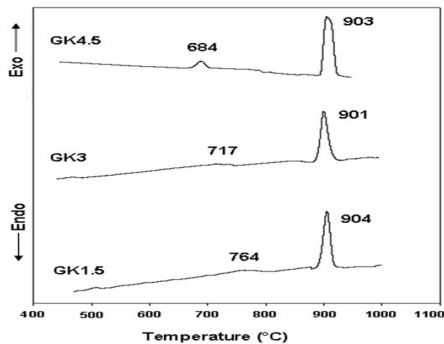
$\text{Sb}_2\text{O}_3$  و  $\text{As}_2\text{O}_3$  نیز به عنوان عوامل حباب‌زدا مورد استفاده قرار گرفتند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، علاوه بر ترکیب گزارش شده توسط سایر محققین، افزودنی  $\text{K}_2\text{O}$  در سه مقدار مختلف نیز به ترکیب اضافه گردید تا تأثیر این کمک ذوب مورد مطالعه قرار گیرد.

تک بلورها و شیشه‌های فلوریدی به دلیل ویژگی‌هایی چون عبوردهی مطلوب در محدوده طول موج‌های فرابنفش تا فرورسرخ، قابلیت انحلال مقدار قابل توجهی از عناصر خاکی نادر در شبکه خود و انرژی فونونی کم، به بهترین گزینه برای شبکه میزبان در کاربردهای لیزر تبدیل شده‌اند [۲-۱]. علی‌رغم ویژگی‌های مطلوب ذکر شده، شیشه‌های فلوریدی در مقایسه با شیشه‌های اکسیدی مقاومت حرارتی، شیمیایی و مکانیکی پایین‌تری دارند. تک بلورهای فلوریدی نیز همانند ساخت سایر تک بلورها با مشکلات ساخت زیادی مواجه هستند [۳-۴]. از طرف دیگر، شیشه‌های اکسیدی با وجود داشتن ویژگی‌های مطلوب حرارتی، شیمیایی و مکانیکی، عملاً به دلیل انرژی فونونی بالا کاربردهای اپتیکی کمتری دارند [۴-۵]. در راستای رفع مشکلات مذکور، به تازگی شیشه‌های اکسیدی جدیدی تحت عنوان شیشه‌های اکسیدی فلوریدی توسط اهوآکی و وانگ<sup>۱</sup> [۵] ابداع شده‌اند که به طور همزمان از خواص مطلوب شیشه‌های اکسیدی و مواد فلوریدی بهره‌مند هستند. در واقع چنین شیشه‌های اکسیدی-فلوریدی هستند که در آن‌ها یک فاز نانوبلوری فلوریدی در زمینه شیشه‌ای آلومینوسیلیکاتی قرار گرفته است [۶]. نانوبلورهای فلوریدی متبلور شده در این شیشه‌های اکسیدی فلوریدی اغلب  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{PbF}_2$  و  $\text{LaF}_3$  هستند، اما  $\text{CdF}_2$  و  $\text{PbF}_2$  اثرات سوء زیست‌محیطی داشته و شیشه‌های اکسیدی فلوریدی  $\text{LaF}_3$  به دلیل هزینه بالای  $\text{LaF}_3$ ، تولید پرهزینه‌ای دارند [۷]. اخیراً به دلیل هزینه پایین و سمی نبودن، تبلور نانوبلورهای  $\text{MF}_2$  (M= Ca, Sr, Ba) در این شیشه‌های اکسیدی فلوریدی مورد توجه قرار گرفته است [۸]، به ویژه دسته‌ای که حاوی نانوبلورهای  $\text{CaF}_2$  هستند در مقایسه با سایر شیشه‌های اکسیدی فلوریدی به علت قیمت پایین، سمی نبودن، شفافیت در محدوده طول موج ۰/۱۳ تا ۹/۵ میکرومتر، همخوانی ضریب شکست بلور  $\text{CaF}_2$  با زمینه شیشه‌ای و حلالیت بالا برای یون‌های خاکی نادر از جذب زیاد برخوردارند [۹-۱۰]. تا کنون ویژگی‌های لومینسنسی و تبدیل رو به بالای<sup>۲</sup> شیشه‌های اکسیدی فلوریدی  $\text{CaF}_2$  آلائیده شده به یون‌های

<sup>۱</sup> Ohwaki and Wang<sup>۲</sup> Upconversion

ظریف و پهنی که در حدود دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ظاهر شده مربوط به تبلور فاز  $\text{CaF}_2$  و پیک تیزتر و آشکارتر موجود در حدود  $900^{\circ}\text{C}$  مربوط به فاز دومی است که در برخی مراجع آن را به فاز  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$  [۸] نسبت داده و برخی دیگر [۱۵] قادر به شناسایی این فاز نبوده‌اند.

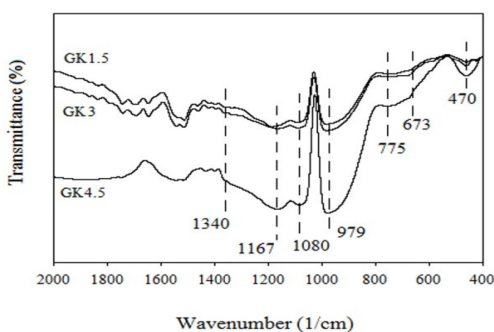
همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار  $\text{K}_2\text{O}$ ، وضوح دماهای پیک تبلور بیشتر شده است. همچنین وجود  $\text{K}_2\text{O}$  بیشتر در نمونه‌های شیشه‌ای دمای پیک تبلور  $\text{CaF}_2$  را به دماهای پایین‌تری انتقال می‌دهد زیرا فرایند تبلور  $\text{CaF}_2$  در این شیشه‌ها یک فرایند کنترل شونده با ساز و کار نفوذ است [۱۳]. با توجه به این‌که  $\text{K}_2\text{O}$  نقش دگرگون‌سازی را در شبکه شیشه‌ای دارد و متعاقباً اکسیژن‌های غیر پلزن را در شبکه افزایش می‌دهد، نفوذ در ساختار شیشه بیشتر شده [۱۶] و فرایند تبلور با سهولت بیشتری انجام می‌گیرد. نهایتاً این امر باعث می‌شود تا دمای تبلور  $\text{CaF}_2$  به دماهای پایینی انتقال یابد.



شکل ۱. نمودار DTA شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف  $\text{K}_2\text{O}$ .

### ۳-۲- طیف سنجی FT-IR و مطالعه ساختاری

برای مطالعه تاثیر  $\text{K}_2\text{O}$  بر ساختار شیشه‌های اکسی فلوریدی، طیف‌های FT-IR آنها مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲) طیف‌های FT-IR مربوط به شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف  $\text{K}_2\text{O}$  را نشان می‌دهد.



شکل ۲. طیف FT-IR شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف  $\text{K}_2\text{O}$ .

کد نمونه	ترکیب (نسبت وزنی)						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CaF}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$
GK1.5	۲۷/۲۶	۲/۸/۱۱	۷/۷/۲	۲۶/۸/۹	۱/۵	۰/۲	۰/۲
GK3	۲۷/۲۶	۲/۸/۱۱	۷/۷/۲	۲۶/۸/۹	۲	۰/۲	۰/۲
GK4.5	۲۷/۲۶	۲/۸/۱۱	۷/۷/۲	۲۶/۸/۹	۴/۵	۰/۲	۰/۲

جدول ۱. ترکیب شیشه پایه بر حسب نسبت وزنی.

مواد اولیه با خلوص بالا توسط ترازوی دیجیتالی با دقت  $0.01$  گرم، توزین و به صورت مکانیکی کاملاً مخلوط شدند. مخلوط‌های حاصل در بوته آلومینایی سرپوشیده در کوره الکتریکی در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت ذوب گردید. مذاب‌های شیشه‌ای در قالب فولادی زنگ نزن پیش گرم شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  ریخته و به صورت قرص‌هایی با ضخامت تقریباً  $0.5$  cm شکل‌دهی شدند. به منظور رفع تنش‌های داخلی، قطعات شیشه‌ای در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت  $0.5$  ساعت تحت عملیات حرارتی تنش‌زدایی قرار گرفتند.

برای تعیین دمای تبلور از دستگاه آنالیز حرارتی DTG - 60AH Shimadzu و برای انجام آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) استفاده گردید. مطالعه و شناسایی فازهای بلوری تبلور در نمونه‌های شیشه‌های سرامیکی از طریق الگوهای XRD گرفته شده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D - Diffractometer 500 ساخت شرکت Siemens انجام گرفت. به منظور تعیین ساختار و چگونگی قرار گرفتن گروه‌های مختلف در شیشه شیشه سرامیکها از دستگاه آنالیز FT-IR (مدل Tensor 27 محصول شرکت Bruker کشور آلمان) استفاده شد. برای بررسی تاثیر  $\text{K}_2\text{O}$  بر میزان شفافیت شیشه‌ها آنالیز جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه UV-Vis Shimadzu 1700 انجام گرفت. برای بررسی ریزساختاری و آنالیز نقطه‌ای EDX نمونه‌های شیشه سرامیکی، دستگاه SEM MIRA3 FEG-SEM (مدل میکروسکوپ الکترونی روبشی) ساخت کمپانی Tescan کشور چک مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

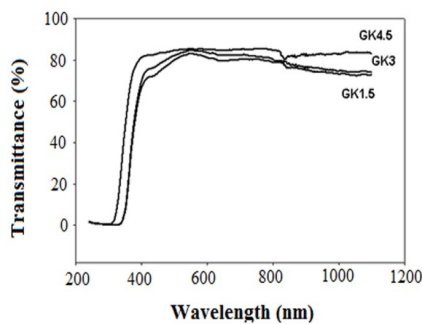
#### ۳-۱- بررسی آنالیز حرارتی

شکل (۱) نتایج آنالیز DTA شیشه‌های اکسی فلوریدی حاوی مقادیر مختلف  $\text{K}_2\text{O}$  را نشان می‌دهد. همچنین دو پیک گرمازا در الگوهای DTA شیشه‌ها نیز مشاهده می‌شود. پیک

بازتر شیشه منجر به شدت جذب بالاتر پیوندها شده‌اند.

### ۳-۳- بررسی شفافیت شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف $K_2O$

برای مطالعه شفافیت نمونه‌های اکسی فلوریدی، طیف‌های عبوری آنها مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۳) طیف‌های عبوری نمونه‌ها آورده شده است. از روی طیف‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار  $K_2O$  موجود در ترکیب شیشه‌ها، درصد عبور افزایش یافته است. به عبارت دیگر به دلیل ایجاد اکسیژن‌های غیر پل‌زن در حضور  $K_2O$  بیشتر، شبکه شیشه‌ای بازتر شده و مقدار عبور نور در نمونه حاوی ۴/۵ نسبت وزنی  $K_2O$  به حدود ۸۷٪ افزایش می‌یابد.



شکل ۳. طیف‌های عبوری شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف  $K_2O$  در محدوده طول موج فرابنفش - مرئی.

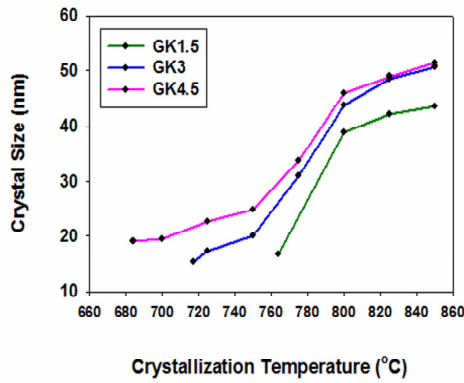
### ۳-۴- فرآیند تبلور و بررسی فازی

براساس نمودارهای DTA شکل (۱) دمای تبلور شیشه‌ها انتخاب شدند. شرایط مربوط به عملیات حرارتی تبلور تک‌مرحله‌ای برای شیشه‌های اکسی فلوراید حاوی مقادیر مختلف  $K_2O$  در جدول (۲) آورده شده است. دماهای تبلور از دمای پیک تبلور اولیه نمونه‌ها آغاز و با فواصل دمایی  $25^\circ C$  افزایش یافته است. این روند افزایش دمای عملیات حرارتی تا مرحله کدر شدن نمونه‌ها ادامه یافت. همچنین نمونه‌ها در دمای پیک تبلور فاز دوم مشاهده شده در الگوی DTA نیز تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

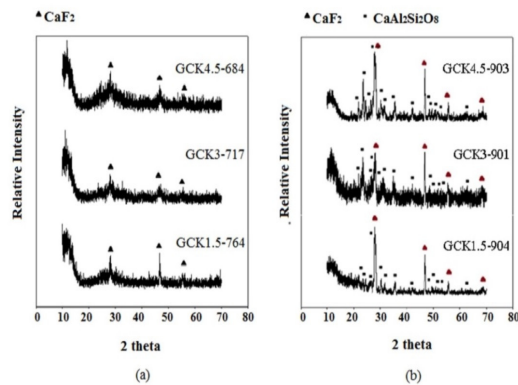
شکل ۵(a) نتایج XRD نمونه‌های شیشه‌های سرامیکی حاوی مقادیر مختلف  $K_2O$  را نشان می‌دهد که در دمای اولین پیک تبلورشان تولید شده‌اند. چنانچه از این الگوها برمی‌آید

مطابق شکل (۲)، باندهای قرار گرفته در  $470\text{ cm}^{-1}$ ،  $673\text{ cm}^{-1}$  و  $1167\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی، ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش کششی نامتقارن پیوندهای Si-O-Si هستند [۱۷]. پیک موجود در  $673\text{ cm}^{-1}$  پیک بسیار پهنی است و از آن جایی که پیک مربوط به ارتعاش کششی Ca-F در محدوده  $775\text{ cm}^{-1}$  قرار می‌گیرد [۱۸]، احتمالاً پیک‌های مربوط به ارتعاش کششی Ca-F و ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si با هم همپوشانی ایجاد نموده‌اند. به علت این که Ca موجود در نمونه‌های شیشه مقدار بالایی است، بنابراین باندهای  $979\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است را می‌توان به ارتعاش پیوند Si-O-Ca نسبت داد [۱۷]. در شیشه‌های اکسی فلوریدی،  $Al_2O_3$  نقش شبکه‌سازی را دارد و این واقعیت با پیک موجود در  $1080\text{ cm}^{-1}$  توجیه می‌شود زیرا این پیک مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Al است [۱۹]. همچنین طبق گزارش هیل<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۴]، در شیشه‌های اکسی فلوریدی یون‌های  $F^-$  تنها به کاتیون‌های آلومینیوم اتصال می‌یابند در نتیجه پیوندهای Al-F نیز در شبکه وجود خواهند داشت. پیک مربوط به این پیوند در عدد موج  $1340\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است [۲۰]. در بخش عددهای موج بالاتر پیک‌های ضعیفی وجود دارند. پیک‌های موجود در  $1550\text{ cm}^{-1}$  و  $1513\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های CO و آب مولکولی است. گروه‌های CO به دلیل جذب شیمیایی  $CO_2$  محیط می‌باشد که از تجزیه کربنات‌های موجود در مواد اولیه نشأت گرفته است. البته گاهی این پیک‌ها را مرتبط با کربنات‌ها دانسته‌اند که به طور کامل تجزیه نشده‌اند. پیک‌های ریز و کوچک قابل تشخیص در  $1643\text{ cm}^{-1}$  -  $1743\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش خمشی O-H هستند که منشا آنها آب‌های سطحی جذب شده می‌باشد [۲۱]. پیوندهای K-O نیز در  $463\text{ cm}^{-1}$  [۲۲] با ارتعاشات خمشی Si-O-Si همپوشانی کرده و با افزایش مقدار  $K_2O$  شدت این پیک‌ها نیز افزایش یافته است. از آن جایی که  $K_2O$  نقش دگرگون‌سازی در شبکه شیشه دارد، در طیف‌های FT-IR مربوط به شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف  $K_2O$ ، عددهای موج مربوط به باندهای مختلف تغییر چندانی نکرده، اما ایجاد اکسیژن‌های غیر پل و شبکه

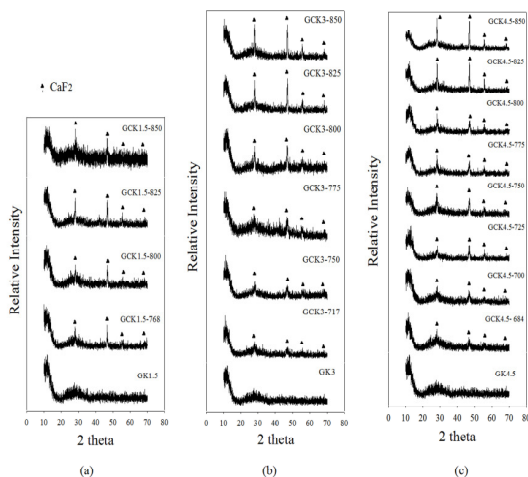
<sup>۱</sup> Hill



شکل ۴. نمودار نشان دهنده ارتباط بین اندازه بلور، دمای تبلور و مقدار افزودنی K<sub>2</sub>O



شکل ۵. الگوهای XRD شیشه‌های سرامیک‌های تبلور یافته در دمای (a) پیک تبلور اول (b) پیک تبلور دوم.



شکل ۶. الگوهای XRD شیشه‌های سرامیک‌های حاصل از شیشه (a) GK1.5 (b) GK3 (c) GK4.5 که در دماهای مختلف تبلور شده‌اند.

شیشه سرامیک‌های اکسی فلوریدی حاوی نانو بلورهای CaF<sub>2</sub> حاصل از تبلور شیشه GK1.5 از همان دماهای اولیه در نظر گرفته شده برای تبلور، شفافیت مطلوبی از خود نشان

تنها فاز متبلور شده در هر سه نمونه شیشه سرامیکی، فاز CaF<sub>2</sub> است. نمونه‌هایی که در دمای پیک تبلور دوم عملیات حرارتی شده‌اند، دو فاز CaF<sub>2</sub> و آنورتیت را هم زمان در کنار هم دارا هستند (شکل (b) ۴). بنابراین می‌توان پیک گرمزای دوم را به تبلور فاز آنورتیت (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) نسبت داد.

نمونه‌های شیشه سرامیکی تهیه شده با شرایط عملیات حرارتی (جدول ۲) تحت آنالیز XRD نیز قرار گرفتند. شکل (۶) نتایج XRD آن‌ها را نشان می‌دهد که تا دمای ۸۵۰ °C تنها فاز تبلور یافته CaF<sub>2</sub> بوده است.

از رابطه شرر<sup>۱</sup> (رابطه ۱) برای محاسبه اندازه بلورهای ایجاد شده در زمینه شیشه‌ای استفاده شد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{معادله (۱)}$$

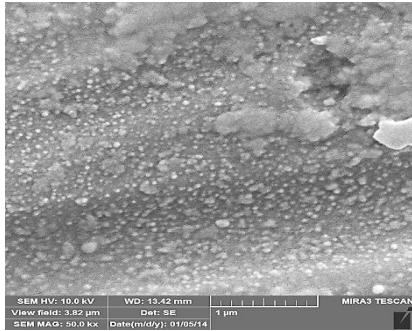
که در رابطه فوق، D اندازه بلور، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان، λ طول موج پرتو X و θ<sub>B</sub> زاویه براگ مربوط به پیک پراش است. اندازه متوسط بلورهایی که با این شیوه محاسبه شده‌اند، برای تمام نمونه‌های شیشه سرامیکی در جدول (۲) گردآوری شده و در نمودار شکل (۴) رابطه میان اندازه بلور، دمای تبلور و مقدار K<sub>2</sub>O نشان داده شده است.

جدول ۲. شرایط عملیات حرارتی تبلور برای نمونه‌های با مقادیر مختلف K<sub>2</sub>O

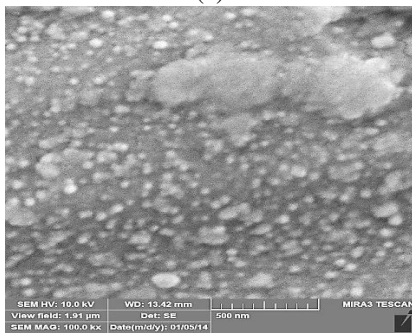
کد نمونه	مقدار افزودنی K <sub>2</sub> O (%mol)	دمای عملیات حرارتی (°C)	سرعت گرمایش (°C/min)	زمان نگهداری (hr)	متوسط اندازه بلورها (nm)
GCK1.5-764	۱۵	۷۶۴	۱۰	۲	۱۶۶۷
GCK1.5-800		۸۰۰			
GCK1.5-825		۸۲۵			
GCK1.5-850		۸۵۰			
GCK1.5-904	۹۰۴	۳	۱۰	۲	-
GCK3-717	۷۱۷				
GCK3-725	۷۲۵				
GCK3-750	۷۵۰				
GCK3-775	۷۷۵	۴۵	۱۰	۲	۳۰۸۱
GCK3-800	۸۰۰				
GCK3-825	۸۲۵				
GCK3-850	۸۵۰				
GCK3-901	۹۰۱	۴۵	۱۰	۲	-
GCK4.5-684	۶۸۴				
GCK4.5-700	۷۰۰				
GCK4.5-725	۷۲۵				
GCK4.5-750	۷۵۰	۴۵	۱۰	۲	۳۴۷۵
GCK4.5-775	۷۷۵				
GCK4.5-800	۸۰۰				
GCK4.5-825	۸۲۵				
GCK4.5-850	۸۵۰	۴۵	۱۰	۲	۴۸۸۵
GCK4.5-903	۹۰۳				

<sup>۱</sup> Scherer equation

برخی مناطق به چشم می‌خورند نیز مربوط به فاز آنورتیت هستند زیرا در آنالیز EDX ناحیه C پیک‌های مربوط به عناصر این فاز وجود دارند (شکل ۸(b)).

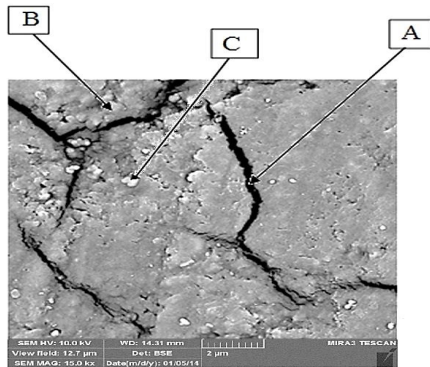


(a)

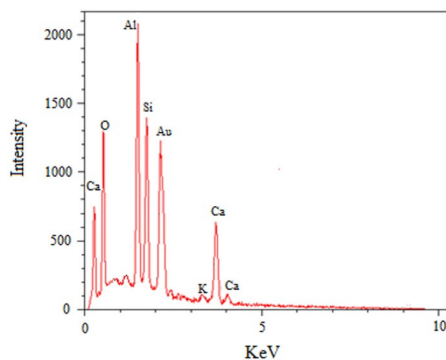


(b)

شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شیشه GCK4.5-775 با بزرگنمایی (a) ۵۰۰۰۰ و (b) ۱۰۰۰۰۰.



(a)



(b)

شکل ۸. (a) تصویر SEM حاصل از الکترون‌های برگشتی شیشه سرامیک اکسی فلوریدی متبلور شده در دمای پیک دوم (b) آنالیز EDX فاز بلوری آنورتیت (ناحیه C).

ندادند. اما نمونه‌های تولید شده از شیشه‌های GK3 و GK4.5 در ابتدا کاملاً شفاف بوده و با افزایش دمای تبلور به تدریج شفافیت خود را از دست داده و نهایتاً در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  به صورت کاملاً سفید رنگ و مات درآمدند.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار  $\text{K}_2\text{O}$  اندازه بلورهای ایجاد شده افزایش یافته (نمودار شکل ۵)، زیرا چنانچه اشاره شد، فرایند تبلور  $\text{CaF}_2$  در شیشه سرامیک‌های اکسی فلوریدی، سازوکار کنترل شونده با نفوذ است. از طرف دیگر راسل<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۳] اشاره به سطحی داشتند که در حین تبلور  $\text{CaF}_2$  در اطراف بلورهای فلورید کلسیم تشکیل می‌شوند و از رشد بیشتر بلورها جلوگیری می‌کنند. در واقع با تبلور فلورید کلسیم شیشه اطراف بلورها غنی از سیلیس و آلومینا شده و از نفوذ بیشتر برای رشد بلورها ممانعت می‌کنند. اما در شیشه‌های حاوی مقادیر بیشتر  $\text{K}_2\text{O}$ ، به دلیل گرانیوی کمتر شیشه، نفوذ بیشتر بوده و رشد بلورها بیشتر خواهد بود.

### ۳-۵- مطالعه ریزساختاری شیشه سرامیک‌های اکسی فلوریدی حاوی ۴/۵ نسبت وزنی افزودنی $\text{K}_2\text{O}$

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شیشه سرامیک GCK4.5-775 در شکل (۷) با بزرگنمایی‌های ۵۰۰۰۰ و ۱۰۰۰۰۰ آورده شده و ملاحظه می‌شود که بلورهای  $\text{CaF}_2$  در دل زمینه شیشه‌ای قرار گرفته‌اند. به دلیل تک مرحله‌ای بودن فرایند تبلور، خوشه‌ای شدن بلورها و عدم یکسان بودن اندازه آن‌ها کاملاً مشهود است.

شکل ۸(a) تصویر SEM حاصل از الکترون‌های برگشتی شیشه سرامیک اکسی فلوریدی متبلور شده در دمای پیک دوم ( $903^{\circ}\text{C}$ ) را نمایش می‌دهد که براساس آن نمونه مذکور به طور کامل متبلور شده است. براساس نتایج XRD انتظار می‌رفت دو فاز بلوری مختلف در این شیشه سرامیک‌ها وجود داشته باشد. منطقه A که در شکل ۸(a) نشان داده شده، مربوط به فاز شیشه‌ای می‌باشد که در اثر حکاکی تاحدودی خورده شده است. نواحی روشن‌تر مانند منطقه B که قسمت اعظم نمونه را دربر گرفته‌اند مربوط به فاز بلورین  $\text{CaF}_2$  هستند. مناطقی همانند ناحیه C که در شکل نشان داده شده و تنها در

<sup>۱</sup> Russel

7. Sun, X., Gu, M., Huang, Sh., Jin, X., Liu, X., Liu, B., Ni, Ch., "Luminescence behavior of Tb<sup>3+</sup> ions in transparent glass and glass- ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals", *J. Lumin.*, 2009, 129, 773- 777.
8. Imanieh, M. H., Eftekhari Yekta, B., Marghussian, V., Shakhessi, S., Martin, I. R., "Crystallization of nano calcium fluoride in CaF<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> system", *Solid State Sci.*, 2013, 17, 76- 82.
9. Chen, D., Wang, Y., Yu, Y., Ma, E., Liu, F., "Fluorescence and Judd- Ofelt analysis of Nd<sup>3+</sup> ions in oxyfluoride glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals", *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, 68, 193-200.
10. Hu, Zh., Wang, Y., Ma, E., Chen, D., Bao, F., "Crystallization and spectroscopic properties investigations of Er<sup>3+</sup> doped transparent glass ceramics containing CaF<sub>2</sub>", *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 101, 234-237.
11. Russel, C., "Nano crystallization of CaF<sub>2</sub> from Na<sub>2</sub>O/ K<sub>2</sub>O/ CaO/ CaF<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ SiO<sub>2</sub> glasses", *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5843- 5847.
12. Sung, Y., "crystallization kinetics of fluoride nanocrystals in oxyfluoride glasses", *J. Non- cryst. Solids*, 2012, 358, 36- 39.
13. Secu, M., Secu, C. E., Polosan, S., Aldica, G., Ghica, C., "crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped CaF<sub>2</sub> nanocrystals in transparent oxyfluoride glass- ceramics", *J. Non- cryst. Solids*, 2009, 355, 1869-1872.
14. Hill, R., Wood, D., Thomas, M., "Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine", *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 1767-1774.
15. Aldica, G., Secu, M., "Investigations of the Non-isothermal Crystallization of CaF<sub>2</sub> Nanoparticles in Sm-doped Oxyfluoride Glasses", *J. Non- cryst. Solids*, 2010, 356, 1631- 1636.
16. Matijasevic, S. D., Tosic, M. B., Grujic, S. R., Stojanovic, J. N., Zivanovic, V. D., Nikolic, J. D., "The Effect of K<sub>2</sub>O on the Crystallization of Niobium Germanate Glasses", *Science of Sintering*, 2011, 43, 47-53.
17. Mukherjee, D. P., Kumar Das, S., Effects of nano silica on synthesis and properties of glass ceramics in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CaO- CaF<sub>2</sub> glass system: A comparison, *J. Non-Cryst. Solids*, 2013, 368, 98- 104.
18. M. M. Khunur, Risdianto, A., Mutrofin, S., Prananto, Y. P., "Synthesis of Fluorite (CaF<sub>2</sub>) Crystal from Gypsum Waste of Phosphoric Acid Factory in Silica Gel, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis", 2012, 7, 71- 77.
19. Kim, G. H., Sohn, II., "Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Viscosity and Structure of Calcium Silicate - Based Melts Containing Na<sub>2</sub>O and CaF<sub>2</sub>", *Journal of Non- Crystalline Solids*, 2012, 358, 1530- 1537.
20. Zhang, Y., Chen, D., Multilayer integrated film bulk acoustic resonators, Springer, New York, 2013.
21. Huang, C. K., Kerr, P. F., Infrared Study of the Carbonate Minerals, The American Mineralogist, 1960, 45, 58- 59.
22. Theodosoglou, E., Koroneos A., Soldatos T., Zorba T., Paraskevopoulos K.M., "Comparative Fourier transform infrared and X- ray powder diffraction analysis of naturally occurred K- feldspars, Proceedings of the 12th International Congress", Patras, May, 2010.

#### ۴- نتیجه گیری

۱. با افزایش مقدار افزودنی K<sub>2</sub>O و متعاقبا افزایش اکسیژن‌های غیر پل زن و تسهیل نفوذ، دمای تبلور فاز CaF<sub>2</sub> از ۷۶۴ به ۶۸۴°C کاهش یافت.
۲. مطالعات ساختاری براساس طیف‌های FT-IR کاملا تایید کننده ساختار یک شیشه اکسی فلوریدی بودند. همچنین افزایش مقدار افزودنی K<sub>2</sub>O منجر به افزایش شدت جذب پیوندهای موجود شده بود.
۳. به دلیل افزایش مقدار اکسیژن‌های غیر پل زن، شفافیت شیشه‌ها در حضور مقدار بیشتری از افزودنی K<sub>2</sub>O افزایش و در نمونه حاوی ۴/۵ نسبت وزنی K<sub>2</sub>O به ۸۷٪ رسید.
۴. با وجود این که K<sub>2</sub>O باعث افزایش اندازه بلورهای ایجاد شده در نمونه‌های شیشه سرامیکی شد، ولی منجر به افزایش شفافیت و کاهش دمای تبلور فاز CaF<sub>2</sub> گردید در نتیجه مقدار ۴/۵ نسبت وزنی K<sub>2</sub>O به عنوان میزان بهینه افزودنی معرفی شد.
۵. طبق نتایج XRD و آنالیز EDX، پیک گرمازای دوم که در الگوهای DTA حضور داشتند به تبلور فاز آنورتیت نسبت داده شد.

#### مراجع

1. Gan, F., Optical properties of fluoride glasses: a review, *J. Non- Cryst. Solids*, 1995, 184, 9-20.
2. Nazabal, V., Poulain, M., Olivier, M., Pirasteh, P., Camy, P., Dualan, J., Guy, S., Djouama, T., Boultafaia, A., Adam, J. L., "Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications", *J. Fluorine Chem.*, 2012, 134, 18-23.
3. Fu, J., Parker, J. M., Flower, P. S., Brown, R. M., "Eu<sup>3+</sup> ions and CaF<sub>2</sub>- containing transparent glass- ceramics" *Mater. Res. Bull.* 2002, 37, 1843-1849.
4. Kishi, Y., Tanabe, S., "Infrared- to- visible upconversion of rare- earth doped glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> crystals", *J. Alloy. Compd.*, 2006, 408- 412, 842- 844.
5. Wang, Y., Ohwaki, J., "New transparent vitroceramics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency upconversion", *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(24), 3268-3270.
6. Babu, P., Jang, K. H., Kim, E. S., Shi, L., Seo, H. J., "Optical Properties and white- light emission in Dy<sup>3+</sup> - doped transparent oxyfluoride glass and glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals", *J. Korean Phys. Soc.*, 2009, 4, 1488- 1491.