

## بررسی و ساخت شیشه‌سرامیک‌های سرباره‌ای با استحکام مکانیکی و سختی بالا با استفاده از جوانه‌زاهای مختلف

محمد رضوانی\*

دانشگاه تبریز، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۵/۲/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۶/۹/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۶/۱۲/۲۳

**چکیده** در سال‌های اخیر استفاده از مواد ضایعاتی از جمله سرباره‌های مس، روی، سرب، آهن و فولاد برای ساخت محصولات شیشه‌ای و شیشه‌سرامیک در صنایع ساختمانی، مواد آستری در نقش پوشش‌های ضد خوردگی و ضد سایش در فلزات و ... به پیشرفت‌های فراوانی در تکنولوژی شیشه منجر شده است. ترکیب شیشه‌سرامیک‌های سرباره‌ای عمدتاً در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  قرار گرفته که یکی از مشکلات اصلی استفاده از این مواد در ساخت محصولات شیشه‌سرامیکی، جوانه‌زنی و رشد شیشه اولیه است. در تحقیق حاضر با انتخاب جوانه‌زاهای مختلف مانند  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  به صورت منفرد، دو و سه تایی به ترکیب پایه مناسب در سیستم چهار جزئی اضافه شد و رفتار جوانه‌زنی و تبلور با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی DTA بررسی شد. پس از تعیین و انتخاب مناسب‌ترین جوانه‌زها، بررسی‌های فازی و ریزساختاری به ترتیب با روش‌های XRD و SEM انجام شد. با توجه به اهمیت خواص مکانیکی و شیمیایی در مورد نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک به دست آمده، استحکام خمشی سه نقطه‌ای، میکروسختی سنجی و مقاومت شیمیایی انجام شد. با توجه به نتایج به دست آمده، استحکام خمشی و میکروسختی سنجی نمونه‌های شیشه‌سرامیکی در مقایسه با کاشی‌های کف و سنگ‌های گرانیتی بسیار بالاتر است. با این نتایج محصولات به دست آمده به لحاظ ویژگی‌های مکانیکی و سطحی جایگزین بسیار مناسبی نسبت به سنگ‌های تزئینی، کاشی‌های کف و نماست.

**کلمات کلیدی** شیشه، شیشه‌سرامیک، سرباره فلز، مواد ارزان قیمت.

## Investigation and Manufacturing of Slag Glass Ceramic with High Mechanical Strength and Hardness in the Presence of Various Nucleating Agents

M. Rezvani\*

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

**Abstract** The application of inexpensive materials such as copper, zinc, lead, iron and steel slag's in manufacturing of glass and glass ceramic products in construction industry, lining materials as anti-corrosion and anti-abrasion coatings in metals and etc, has led to considerable progress in glass technology in recent years. The composition of slag glass ceramics is mainly located in the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  system, in which one of the most important problems is nucleation and crystallization of initial glass. In the present work, the crystallization behavior of various compositions containing different nucleating agents  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  in the single, double and triple forms was studied by differential thermal analysis (DTA). Crystalline phases were determined by the X-Ray diffractometry and the microstructural analysis was studied using the SEM micrographs after determination of proper nuclei. The three point bending strength, microhardness and the chemical resistance of the best glasses and glasses ceramics samples were determined. According to the results, the resulted glass ceramic had a better specification than the stoneware floor tiles and the granite. The mechanical and surface properties of products considered as decoration stones and tiles.

**Keywords** Glass, Glass Ceramic, Metal Slag, Inexpensive Material.

\*عهده‌دار مکاتبات

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

تلفن: ۰۴۱۱-۳۳۵۴۲۰۰، دورنگار: ۰۴۱۱-۳۳۶۲۲۸۲، پیام‌نگار: m\_Rezvani@tabrizu.ac.ir

## ۱- مقدمه

شیشه‌های سرامیک‌ها از طریق تبلور کنترل شده شیشه‌ها حاصل می‌شوند که با توجه به ترکیب شیشه مینا، نوع فاز بلورین، جوانه‌زها و دمای مختلف عملیات حرارتی، این محصولات خواص متنوعی از خود نشان می‌دهند. از فرآیند ساخت شیشه‌های معمولی برای ساخت شیشه‌های سرامیک‌ها استفاده می‌شود به طوری که؛ پس از شکل دادن مذاب شیشه و انجام عملیات حرارتی در دماهای جوانه‌زنی و رشد بیش از ۵۰ درصد حجمی قطعه اولیه به صورت فاز یا فازهای بلورین در زمینه شیشه تشکیل می‌شود [۱].

خواصی مانند چگالی کم، مقاومت شیمیایی و الکتریکی بسیار بالا، استحکام مکانیکی مناسب، مقاومت بالا در برابر خوردگی و اکسیداسیون، سختی زیاد و مقاومت سایشی بسیار بالا باعث شده است که از این محصولات به طور گسترده‌ای در قطعات مهندسی و تجهیزات صنعتی مانند یاتاقان‌ها، پمپ‌ها، شیرآلات و لوله‌های حاوی محلول‌های شیمیایی، سرامیک‌های ساختمانی به صورت سنگ‌های نما، کف و... استفاده شود [۲،۱]. امروزه استفاده از مواد ارزان قیمت مثل سرباره‌های متالورژیکی، مواد ضایعاتی، صنایع شیمیایی، بازالت‌ها، گرانیت‌ها و توف‌ها برای ساخت شیشه و شیشه‌سرامیک‌ها به پیشرفت تکنولوژی شیشه منجر شده است. از این میان شیشه‌سرامیک خانواده  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO.MgO}$  با توجه به قیمت ارزان مواد اولیه مصرفی، استحکام مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی و سایش مناسب، به صورت یکی از خانواده‌های بااهمیت شیشه‌سرامیک‌ها مطرح شده است [۳-۶]. نوع و مقدار جوانه‌زا بر روی خواص شیشه‌سرامیک این خانواده نقش به‌سزایی دارد؛ بنابراین از جوانه‌زهای مختلفی در این سیستم استفاده شده است. در سال ۱۹۶۶ نتایج حاصل از تحقیق Leger و Bray [۷] نشان داد که استفاده از ۵ تا ۱۰ درصد وزنی  $\text{TiO}_2$  می‌تواند به تبلور توده‌ای

منجر شود که با افزایش  $\text{MgO}$  ساختار دانه ریزتر شده و با کاهش فاز بلورین آنورتیت ( $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ) بر میزان فاز بلورین دایوپساید ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) افزوده می‌گردد. در سال ۱۹۶۸ Williamson و Rogers [۷] با استفاده از  $\text{FeO}$  تبلور سطحی را نتیجه گرفتند و با ادامه تحقیق در سال ۱۹۶۹،  $\text{V}_2\text{O}_5$  را جوانه‌زای مؤثر معرفی کردند؛ اما Vekey و Majumdar،  $\text{TiO}_2$  را عامل جوانه‌زای مؤثر تشخیص دادند [۷]. با توجه به اینکه تبلور سطحی یکی از مشکلات این سیستم شیشه‌سرامیکی است، برای رفع مشکل و ایجاد تبلور توده‌ای اغلب محققان در استفاده از جوانه‌زهای  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CaF}_2$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  اجماع نظر دارند. اما برخی از محققان عمدتاً  $\text{P}_2\text{O}_5$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  یا  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  را جوانه‌زای مؤثر معرفی کرده‌اند؛ در حالی که در مقاله حاضر و بر اساس نظر برخی از محققان، استفاده همزمان از سه عامل جوانه‌زای  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به صورت جوانه‌زهای مؤثر در ایجاد تبلور توده‌ای معرفی شده‌اند [۸-۱۶]. برخی دیگر از محققان گفته‌اند که  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به تشکیل اسپینل به منزله جوانه‌زا منجر شده و در نهایت تبلور فاز نهایی بر روی جوانه‌های اسپینل انجام می‌گیرد [۱۷]. طبق اظهارات McMillan کاتیون  $\text{Cr}^{6+}$  به دلیل قدرت میدان یونی بالا منجر به جدایی فازی در شیشه می‌شود و در فاز غنی از کروم محلول جامد  $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Fe,Cr})_2\text{O}_4$  متبلور می‌شود که این محلول جامد نقش عامل جوانه‌ز را در تبلور فاز نهایی بر عهده دارد [۲]. Marghussian و همکارانش اظهارات Mc Millan را تایید کردند؛ اما شرط لازم و کافی برای این سازوکار فوق را حضور اکسیدهای  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در کنار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  دانسته‌اند [۱۱، ۱۳، ۱۴]. نتایج حاصل از تحقیقات نویسنده و همکارانش نشان داد که حضور  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  در کنار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به کاهش ویسکوزیته شیشه منجر می‌شود و حلالیت  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در زمینه شیشه را نیز می‌افزاید. همچنین تشکیل اسپینل که  $\text{Ti}$  نیز در آن حل شده است، به افزایش ثابت شبکه در جهت b منجر می‌شود و عدم انطباق

ساعت ذوب شد. مذاب حاصل پس از ریخته‌شدن در قالب فولادی پیش‌گرم شده به صورت طبیعی تا دمای محیط سرد شد. در مورد نمونه‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری خواص مکانیکی، پس از شکل‌دهی شیشه در قالب فولادی، بلافاصله قطعات به کوره آنیل با دمای  $650^{\circ}\text{C}$  منتقل شدند و با روال طبیعی در کوره سرد شدند. بررسی رفتار هر یک از آمیزه‌های شیشه و تعیین دماهای انتقال به شیشه ( $T_g$ )، دمای جوانه‌زنی ( $T_n$ ) و دمای تبلور ( $T_c$ ) با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (Shimadzu DTG 60 AH) انجام شد. ماده مرجع در این آزمایش‌ها پودر  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، جنس بوتله آلومینایی و سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انتخاب شد.

برای شناسایی و بررسی تشکیل فاز یا فازهای بلورین احتمالی پس از هر مرحله از عملیات حرارتی از دستگاه پراشگر پرتوایکس (Siemens D.500) استفاده شد. سختی نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک پس از پولیش تا  $5\mu\text{m}$  با استفاده از میکروسختی‌سنج (Leitz GMBH D.6630 Wetzlar) برای ده بار در هر نمونه ( $n=10$ ) اندازه‌گیری شد. همچنین اندازه‌گیری استحکام خمشی شیشه و شیشه‌سرامیک‌ها با استفاده از دستگاه استحکام‌سنج (Universal Testing 1196 Instron) با سرعت  $0.5\text{mm}/\text{min}$  و بر اساس استاندارد ASTM شماره C158.84 به روش سه‌نقطه‌ای انجام شد. تعداد نمونه‌های مورد آزمایش در هر ترکیب ۵ نمونه و ابعاد آنها  $5 \times 10 \times 40\text{mm}$  بود. نمونه‌های پولیش‌داده شده با محلول ۵٪ HF برای مدت ۱۵ تا ۳۰ ثانیه اسید شویی و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (Stereoscan 360 Cambridge) بررسی ریزساختاری در مورد آنها به عمل آمد.

در نهایت بررسی مقاومت شیمیایی نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک پولیش‌داده شده با محلول‌های ۵٪ NaOH و ۵٪ HCl در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از قراردادن در محلول‌های شیمیایی

با شبکه دایوپساید در جهت مذکور را کاهش می‌دهد. سرانجام از طریق جوانه‌زنی هتروژن بر روی محلول جامد اسپینل، فاز نهایی دایوپساید متبلور می‌شود [۱۶، ۱۵].  
باتوجه به مشخصات مکانیکی این گروه از شیشه‌سرامیک‌ها به ویژه استحکام مکانیکی خوب، مقاومت در برابر سایش بالا، مقاومت در برابر عوامل شیمیایی در محیط‌های اسیدی و اتمسفر هوا، از این شیشه‌سرامیک‌ها در سنگ‌های نما، کاشی کف و ضد اسید، پوشش‌های فلزی و... استفاده می‌شود. استحکام خمشی این شیشه‌سرامیک‌ها در محدوده ۶۲ تا  $137\text{MPa}$  و سختی آنها از  $5880$  تا  $7850\text{MPa}$  متغیر است [۱۱].

## ۲- نحوه انجام آزمایش

ترکیب شیشه پایه براساس نتایج تحقیقات انجام‌شده [۱۳] با نسبت‌های وزنی  $55/05$ ،  $13/61$ ،  $Al_2O_3$ ،  $24/42$ ،  $CaO$ ،  $6/92$ ،  $MgO$ ،  $2/82$ ،  $Na_2O$  و  $3/02$  انتخاب شد. عوامل جوانه‌زای مختلف مانند  $Fe_2O_3$ ،  $Cr_2O_3$  و  $TiO_2$  با نسبت‌های متفاوت به صورت منفرد، دوتایی و سه‌تایی به ترکیب شیشه پایه اضافه شدند. مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش به استثنای  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  همگی مواد آماده مصرف و با خلوص بالا بودند. برای تأمین  $Al_2O_3$  از آلومینای PB.502 شرکت Martinswerk ( $d < 45\mu\text{m}$ ) و سیلیس همدان اسیدشویی شده با خلوص بیش از ۹۹ درصد ( $d < 45\mu\text{m}$ ) استفاده شد که براساس آنالیز شیمیایی، میزان ناخالصی‌ها در محاسبات مربوط به ترکیب مبنای در نظر گرفته شدند. سایر مواد اولیه عبارت‌اند از:  $TiO_2$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $Cr_2O_3$ ،  $Na_2CO_3$ ،  $Mg(OH)_2$ ،  $K_2CO_3$ ،  $CaCO_3$ . مخلوط مواد اولیه پس از همگن شدن با استفاده از بوتله‌های آلومینایی در کوره الکتریکی با دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲

معیاری از مقاومت شیمیایی نمونه‌هاست. همچنین دانسیته نمونه‌ها به روش غوطه‌وری اندازه‌گیری شد.

در تحقیق موردنظر را نشان می‌دهد (نسبت وزنی). در این جدول ترکیب شیشه پایه به صورت AR نشان داده شده است. شکل ۱ منحنی DTA برخی از نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. در مورد انتخاب ترکیبات مختلف همواره تیزترین و کمترین دمای پیک تبلور، معیاری برای انتخاب جوانه‌زاهای مؤثر مدنظر بوده است. جدول ۲ خلاصه نتایج دماهای  $T_g$  (دمای

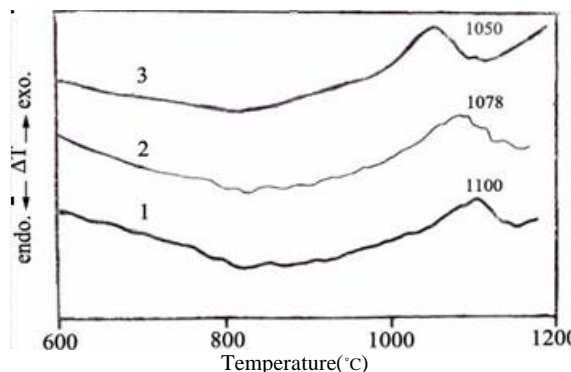
جدول ۱ آنالیز شیمیایی ترکیب‌های مختلف مورد استفاده

### ۳- نتایج و بحث

جدول ۱. ترکیب شیمیایی شیشه‌های آماده شده (نسبت وزنی).

شیشه	کد نمونه	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
۱	AR	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	---	---
۲	A.Cr <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	---	---	۱	---	---
۳	AR.Cr <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۱	---	---
۴	AR.Cr <sub>3</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	---	---
۵	AR.Cr <sub>5</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۵	---	---
۶	AR.Fe <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	۱	---
۷	AR.Fe <sub>3</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	۳	---
۸	AR.Fe <sub>5</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	۵	---
۹	AR.Ti <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	---	۱
۱۰	AR.Ti <sub>3</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	---	۳
۱۱	AR.Ti <sub>5</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	---	---	۵
۱۲	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	۱	---
۱۳	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	۳	---
۱۴	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	۵	---
۱۵	AR.Cr <sub>3</sub> Ti <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	---	۱
۱۶	AR.Cr <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	---	۳
۱۷	AR.Cr <sub>3</sub> Ti <sub>5</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	---	۵
۱۸	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>1</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	۵	۱
۱۹	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	۵	۳
۲۰	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>5</sub>	۵۵/۰۵	۱۳/۶۱	۲۴/۴۲	۶/۹۲	۲/۸۲	۳/۰۲	۳	۵	۵

ویسکوزیته شیشه منجر می شود و در نتیجه باعث کاهش سرعت دیفوزیونی اتمی در فرآیندهای جوانه زنی و رشد می شود.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  انحلال ضعیفی در اغلب شیشه ها دارد؛ ولی حضور عوامل قلیایی، میزان حلالیت  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در شیشه را افزایش می دهد [۲۱]. بررسی های DTA نشان داد که نمونه های حاوی جوانه زاهای منفرد  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با نسبت وزنی ۳، نمونه های حاوی جوانه زاهای دوتایی با نسبت های وزنی ۳ از  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و ۵ از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و سرانجام نسبت های وزنی ۳، ۵ و ۵ از  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  بهترین ترکیبات مورد نظر در تحقیق حاضرند. براساس نتایج حاصل از جدول ۲، افزودن  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به ترکیب شیشه مینا به افزایش دمای انتقال به شیشه ( $T_g$ ) منجر شده و ویسکوزیته شیشه مینا را افزایش داده است؛ اما وجود  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در کنار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  موجب کاهش  $T_g$  نسبت به شیشه مینا شده است. این روند با افزودن  $\text{TiO}_2$  ادامه یافته؛ به طوری که  $T_g$  شیشه از  $774^\circ\text{C}$  تا  $702^\circ\text{C}$  کاهش یافته است. بنابراین می توان گفت افزایش این اکسیدهای به کاهش سد سینتیکی تبلور (عامل بازدارنده تبلور) در ترکیبات مذکور



شکل ۱. الگوی DTA شیشه (۱)  $\text{AR.Cr}_1$ ، (۲)  $\text{AR}$  و (۳)  $\text{AR.Cr}_1$  با سرعت گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

شیشه ای شدن)،  $T_c$  (دمای تبلور).

$T_1$  (دمای لیکوئیدوس یا شروع ذوب) ترکیبات بهینه شده در هر گروه را نشان می دهد. بر اساس اطلاعات حاصل از شکل ۱ حضور جوانه زای منفرد  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  زمانی مؤثر خواهد بود که با عوامل قلیایی همراه باشد؛ زیرا  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به تنهایی به افزایش

جدول ۲. خلاصه دمای  $T_c$ ،  $T_g$  و  $T_1$  برخی از شیشه ها.

$\Delta T = T_1 - T_c$	$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	ترکیب
۱۵۶	۱۲۳۴	۱۰۷۸	۷۷۴	AR
۲۵۵	۱۲۵۷	۱۰۰۲	۸۰۵	AR.Cr <sub>3</sub>
۱۶۹	۱۲۱۵	۱۰۴۶	۷۱۰	AR.Fe <sub>5</sub>
۱۶۵	۱۲۲۴	۱۰۵۹	۷۱۵	AR.Ti <sub>5</sub>
۲۵۸	۱۲۶۴	۱۰۰۶	۷۶۷	AR.Cr <sub>3</sub> Ti <sub>1</sub>
۲۸۴	۱۲۲۰	۹۳۶	۷۲۵	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub>
۳۰۳	۱۲۰۶	۹۰۳	۷۰۲	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>5</sub>

بیک فاز اسپینل  $MgCr_2O_4$  به وضوح مشاهده شد. تشکیل اسپینل  $Mg.Cr$  در مذاب شیشه سرد شده را نیز Barbieri [۱۰] و Karamanov [۲۳] اثبات کرده اند. ظاهراً وجود  $Fe_2O_3$  و  $TiO_2$  به انحلال  $Cr_2O_3$  در دمای بالا حین ذوب کمک شایانی نموده، به طوری که در شیشه  $AR.Cr_3Fe_5Ti_5$  اثری از اسپینل دیده نمی شود. به نظر می رسد که حضور  $Fe$  و  $Ti$  به دلیل کاهش ویسکوزیته مذاب به ایجاد اکسیژن های غیر پیل زن منجر می شود. در این حالت  $Cr$  راحت تر کوردیناسیون خود را کامل کرده و انحلال آن در شیشه افزایش می یابد. در مرحله بعدی عملیات حرارتی جوانه زنی نمونه های شیشه ای از  $Cr_2O_3$  فوق اشباع شده و به دلیل ویسکوزیته کمتر جوانه زنی و تبلور توده ای تسریع می شود. با وارد شدن کاتیون های  $Fe^{3+}$  و حتی  $Ti^{3+}$  در ساختار  $MgO.Cr_2O_3$  طول سلول واحد اسپینل افزایش می یابد و با کاهش عدم انطباق در جهت  $b$  فاز نهایی دایوپساید بر روی اسپینل تشکیل می شود.

برای بررسی و مقایسه خواص مکانیکی نمونه های جدول ۲ (به جز  $AR$ ) قبل از تبلور، دمای جوانه زنی هر یک از ترکیبات مذکور تعیین شدند. برای تعیین دمای جوانه زنی ترکیبات بهینه شده از هر سری جوانه زنی از روش Ray و Day [۲۴] استفاده شد. برای مثال در مورد ترکیب  $AR.Cr_3$  با توجه به اینکه دمای  $T_g=805^\circ C$  است، شیشه ابتدا به مدت ۳ ساعت به طور مجزا در دماهای  $790, 800, 810, 820, 830, 840, 850, 860$  و  $870^\circ C$  عملیات حرارتی شدند. سپس در مورد نمونه های مذکور آنالیز DTA انجام گرفت که برخی از نتایج حاصل در شکل ۲ مشخص شده است و بر این اساس دمای جوانه زنی  $AR.Cr_3$   $840^\circ C$  است.

پس از تعیین دمای جوانه زنی و عملیات حرارتی سایر نمونه ها در دماهای جوانه زنی به مدت ۳ ساعت، دمای تبلور ترکیبات در جدول ۳ آمده است. برای بررسی فازی شیشه های مینا و ترکیبات متبلور شده، از پراش پرتو ایکس استفاده شد.

منجر شده است. نکته دیگری که می تواند حائز اهمیت باشد روند تغییرات دمای لیکودوس است. تغییر انرژی آزاد به ازای واحد حجم جوانه ایجاد شده  $\Delta G_v$  و همچنین مقدار انرژی سطحی ( $\gamma$ ) ناشی از ایجاد جوانه جدید در فاز زمینه تعیین کننده بزرگی عامل ترمودینامیکی استحاله و به عبارتی نیرو محرکه تبلور است. از سوی دیگر نیروی محرکه انجام استحاله را در یک سیستم ساده تبلور می توان به صورت رابطه زیر نوشت [۲۲]:

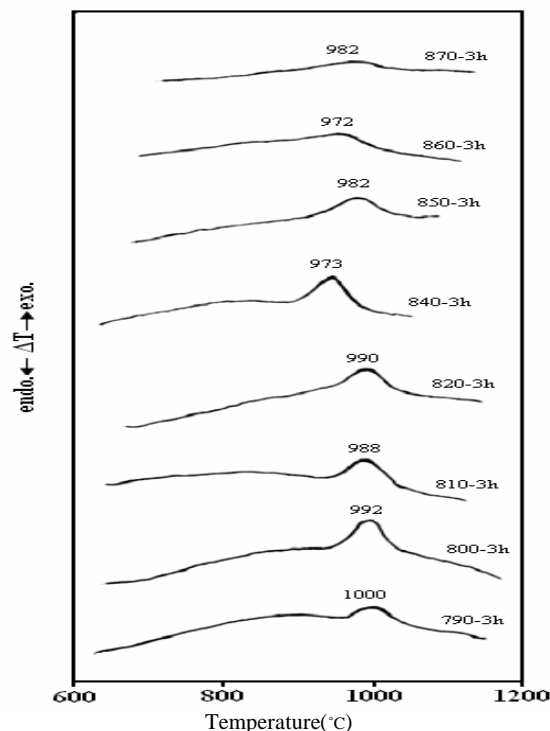
$$\Delta G = \frac{-\Delta H_f (T_1 - T_c)}{T_1}$$

در این رابطه  $T_1$  دمای لیکودوس،  $T_c$  دمای تبلور،  $\Delta H_f$  آنتالپی تشکیل فاز بلورین هستند. واضح است که کاهش  $T_1$  افت  $\Delta G$  را در پی خواهد داشت که به معنی کاهش سرعت جوانه زنی است؛ اما توجه داشته باشیم که فاکتور مهم دیگر در مورد رابطه مذکور ( $T_1, T_c$ ) است و بزرگ تر شدن این عامل، افزایش  $\Delta G$  (تغییرات انرژی آزاد منفی بزرگ) را در پی خواهد داشت. همان طور که از اطلاعات جدول ۲ نیز ملاحظه می شود با انتخاب جوانه زهای بهینه در سری های منفرد، دو تایی و سه تایی روند افزایش ( $T_1, T_c$ ) به خوبی مشهود است، به طوری که در ترکیب بهینه این عامل دو برابر شیشه میناست. بنابراین به نظر می رسد که در رقابت بین دو نقش کاهنده و افزایش  $T_1$  بر  $\Delta G$ ، ( $T_1, T_c$ ) بر دیگری غلبه می کند و موجب افزایش سرعت و میزان تبلور شیشه می گردد. این توجیه نشان دهنده انتخاب منطقی ترکیبات مختلف حاوی جوانه زها در استحاله تبلور است.

در ارتباط با بررسی سازوکار تبلور در تحقیقات قبلی [۱۶، ۱۵] ثابت شد  $Cr_2O_3$  به تنهایی در اغلب شیشه ها انحلال کمی دارد؛ لذا بر اساس نتایج XRD در مورد شیشه  $AR.Cr_3$

تقریباً در نتایج XRD اغلب شیشه‌های مینا هیچ پیکی مشاهده نشد. پس از نگهداری شیشه‌ها در دماهای جوانه‌زنی و زمان ۳ ساعت در تمامی نمونه‌ها فاز اصلی متبلور شده محلول جامد دایوپساید-آلومینین است و تنها تفاوت در شدت پیک‌های حاصل است. در الگوی XRD ترکیب  $AR.Cr_3$  شکل ۳ علاوه بر دایوپساید فاز ولاستونیت نیز مشاهده می‌شود. با توجه به ویژگی‌های فازی، ترکیبی به‌عنوان مناسب‌ترین حالت موردنظر به‌شما می‌آید که صرفاً فاز دایوپساید در آن متبلور شود و شدیدترین پیک آن (صفحات بلورین (221) در  $\theta = 29.9^\circ$  (JCPDS\_41\_1370 Diopside Aluminum از شدت نسبی بالاتری برخوردار باشد. در ادامه برای بررسی اثر زمان نگهداری در دمای پیک تبلور بر پیشرفت کیفی و کمی فاز دایوپساید در ترکیب جوانه‌زنی شده  $AR.Cr_3Fe_5Ti_5$  و حذف خطاهای احتمالی که معمولاً با توزین و آماده‌سازی پودر همراه است، از پودر سیلیکون خالص به صورت مرجع استفاده شد.

ترکیب شیشه بهینه جوانه‌زنی‌شده در  $740^\circ C$  و زمان ۳ ساعت در زمان‌های ۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه متبلور شدند. به هر یک از نمونه‌ها ۱۰ درصد وزنی پودر سیلیکون برای مقایسه میزان تغییرات شدت پیک مربوط به صفحات (221) دایوپساید به شدت پیک صفحات (۱۱۱) سیلیکون، اضافه شد. منحنی تغییرات نسبی شدت پیک‌های ۱۰۰ دایوپساید به شدت پیک ۱۰۰ سیلیکون در شکل ۴ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود از زمان ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییرات چشمگیری در شدت نسبی مشاهده نمی‌شود؛ اما از ۱۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه این نسبت افزایش می‌یابد و بعد از ۱۸۰ دقیقه دوباره روند تغییرات ثابت می‌شود. با این توضیحات مشخص می‌شود که در این شرایط زمان نگهداری ۱۸۰ دقیقه به‌طور تقریبی می‌تواند مؤید زمان تبلور بهینه باشد. برای بررسی



شکل ۲. خلاصه منحنی‌های DTA ترکیب شیشه  $ARCr_3$  عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان نگهداری ۳ ساعت.

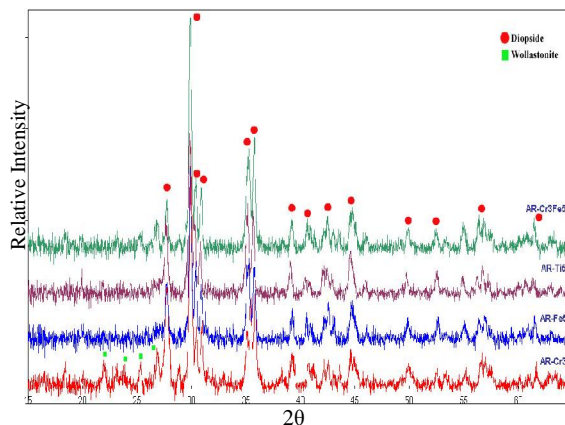
جدول ۳. خلاصه نتایج دمای تبلور پس از ۳ ساعت نگهداری در دمای جوانه‌زنی.

ترکیب	دمای $T_n$ ( $^\circ C$ ) جوانه زنی	دمای $T_c$ ( $^\circ C$ ) تبلور
$AR.Cr_3$	۸۴۰	۹۷۳
$AR.Fe_5$	۷۵۵	۹۴۲
$AR.Ti_5$	۷۶۰	۱۰۲۵
$AR.Cr_3Ti_1$	۸۰۷	۹۹۳
$AR.Cr_3Fe_5$	۷۶۵	۹۲۶
$AR.Cr_3Fe_5Ti_5$	۷۴۰	۸۸۵

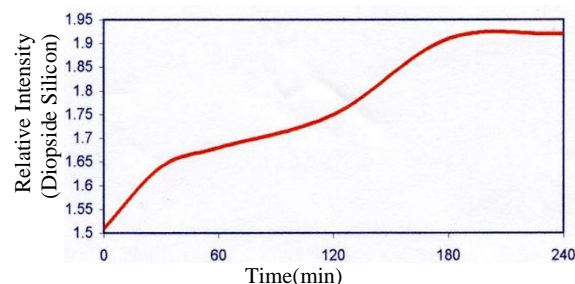
همچنانکه ملاحظه می‌شود درمورد هر نمونه به جز  $AR.Ti_5$  با ایجاد فاز بلورین میزان استحکام خمشی افزایش یافته است. سازوکار تبلور در  $AR.Ti_5$  سطحی است [۱۶،۱۵] و با توجه به اینکه رشد بلورها از سطح به سمت داخل انجام شده است، میزان استحکام پس از تبلور کاهش یافته است. از فاکتورهای مؤثر در تغییرات استحکام مکانیکی می‌توان به مقدار فاز بلورین، شکل و اندازه بلورها و میزان تخلخل اشاره کرد. تخلخل‌ها در شیشه‌سرامیک‌ها معمولاً در مرحله آخر تبلور رخ می‌دهد که ناشی از نبودن شیشه باقی مانده و اختلاف دانسیته شیشه و فاز بلورین است. معمولاً در مراحل ابتدایی تبلور، ویسکوز فلوئید شیشه تخلخل‌ها را پر می‌کند و انقباضی بدون تشکیل تخلخل‌های چشمگیر رخ می‌دهد. دانسیته نمونه‌های شیشه‌ای از  $2/73$  تا  $2/83$  متغیر است؛ درحالی‌که برای شیشه‌سرامیک‌ها به جز از  $AR.Ti_5$  میزان دانسیته افزایش می‌یابد؛ به طوری‌که درمورد نمونه  $AR.Cr_3Fe_5Ti_5$  دانسیته نمونه شیشه‌سرامیک نزدیک به دانسیته فاز بلورین دایوپساید محلول جامد ( $3/15 g/cm^3$ ) است.

پس با این مشخصات استحکام نمونه بهینه شده بالاترین مقدار است؛ به طوری که با میانگین استحکام  $166 MPa$  نسبت به شیشه‌سرامیک‌های سرباره‌ای (۶۲ تا  $137 MPa$ ) چشمگیر است. میزان فاز بلورین در نمونه شیشه‌سرامیک مذکور  $97/51$  درصد است [۱۶].

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه شیشه‌سرامیک مذکور که در دمای تبلور به مدت ۲۰ دقیقه نگهداری شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود شکل دانه‌ها پولکی شکل بوده و چون مشکلات مربوط به کم بودن سرعت رشد به لحاظ ممانعت‌های فضایی را نداشته است، لذا نسبت به مورفولوژی اسفرولیتیکی که درمورد فاز ولاستونیت گزارش شده از خواص مکانیکی بهتری برخوردار است. در مورد اسفرولایتی رشد از مراکز جوانه‌ها آغاز می‌شود



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس شیشه‌سرامیک‌های  $AR.Fe_5$ ،  $AR.Cr_3$ ،  $AR.Cr_3Fe_5$  و  $AR.Ti_5$



شکل ۴. تغییرات شدت پیک صفحات (221) دایوپساید به شدت پیک صفحات (111) سیلیکون در ترکیب شیشه  $AR.Cr_3Fe_5Ti_5$  جوانه‌زنی شده در  $740^\circ C$  و زمان ۳ ساعت، متبلور شده در دمای  $885$  و زمان‌های مختلف نگهداری.

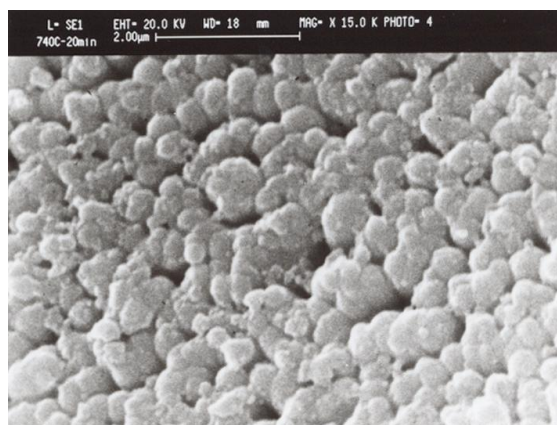
خواص مکانیکی ترکیبات مختلف براساس اطلاعات جدول ۳ تمامی نمونه‌ها در دماهای جوانه‌زنی به مدت ۳ ساعت نگهداری شدند و در نهایت در دماهای تبلور برای زمان ۳ ساعت نیز عملیات حرارتی شدند.

جدول ۴ میانگین و انحراف معیار استاندارد استحکام خمشی، سختی و دانسیته ترکیبات مختلف را نشان می‌دهد.



جدول ۴. میانگین و انحراف معیار استاندارد استحکام شکست، سختی و دانسیته بالک شیشه و شیشه‌سرامیک‌ها.

دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )		سختی (Kg/mm <sup>2</sup> )		استحکام شکست (MPa)		نمونه
شیشه	شیشه سرامیک	شیشه	شیشه سرامیک	شیشه	شیشه سرامیک	
۲/۸۲	۲/۷۵	۷۲۷/۶ (±۲۱)	۵۸۲/۷ (±۲۳)	۱۳۵ (±۱۱)	۶۴ (±۱۲)	AR.Cr <sub>3</sub>
۲/۸۴	۲/۸۰	۶۲۸/۲ (±۲۴)	۵۲۰/۶ ±(۱۸)	۱۱۰ (±۸)	۹۲ (±۱۷)	AR.Fe <sub>5</sub>
۲/۶۰	۲/۷۳	۲۰۲/۳ ±(۲۸)	۴۹۶/۵ (±۳۹)	۲۹ (±۱۳)	۱۰۰ (±۱۲)	AR.Ti <sub>5</sub>
۲/۸۰	۲/۷۴	۷۹۶/۳ (±۳۷)	۷۷۷/۳ (±۲۶)	۱۲۰ (±۲۰)	۷۲ (±۲۱)	AR.Cr <sub>3</sub> Ti <sub>1</sub>
۲/۸۸	۲/۸۲	۸۲۵/۶ (±۳۲)	۷۹۶/۳ (±۲۵)	۱۵۴ (±۸)	۱۰۲ (±۲۴)	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub>
۳/۰۱	۲/۸۳	۸۵۰/۵ (±۲۰)	۸۰۰/۳ (±۲۵)	۱۶۶ (±۶)	۱۱۲ (±۱۴)	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>5</sub>



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی AR.Cr<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub> جوانه‌زنی شده در دمای ۷۴۰ به مدت ۳ ساعت و متبلور شده در ۸۸۵ و زمان ۲۰ دقیقه.

گلبیگ (فضاهای خالی پر می‌شوند [۲۵]. در مورد ترکیب AR.Cr<sub>3</sub> با توجه به اینکه در شکل ۳ الگوی XRD حضور فاز ولاستونیت را در این نمونه به اثبات رساند لذا به دلیل

و پس از مدت کوتاهی شروع به شاخه‌زدن در جهات مختلف می‌کند. در این حالت اصولاً به علت دور بودن نسبی جوانه‌ها از یکدیگر با ایجاد شاخه‌های اصلی و فرعی متعدد (به شکل

محیط قلیایی تقریباً می‌توان گفت که نمونه‌های شیشه سرامیکی هیچ افت وزنی از خود نشان نمی‌دهند. با این توضیحات علاوه بر کاربردهای ساختمانی از ترکیب‌های حاصل در کاشی‌های ضداسید و پوشش‌های مورد استفاده در محیط‌های شیمیایی به راحتی می‌توان بهره گرفت. بنابراین نتایج حاصل از استحکام مکانیکی، میکروسختی، مقاومت شیمیایی و دانسیته، همگی روال منطقی تحقیق انجام شده در راستای بهینه‌کردن نوع و میزان جوانه‌زهای مذکور را نشان می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

استفاده همزمان از عوامل جوانه‌زای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

مورفولوژی سوزنی شکل این فاز، شیشه سرامیک مذکور استحکام چشمگیری دارد در مورد میکروسختی سنجی نمونه‌ها همان‌گونه که ملاحظه می‌شود به جز  $\text{AR.Ti}_5$  در سایر موارد سختی شیشه سرامیک‌ها از شیشه‌ها بالاتر است؛ به طوری که در مورد نمونه  $\text{AR.Cr}_3\text{Fe}_5\text{Ti}_5$  عدد سختی حاصل بسیار بالاتر از شیشه سرامیک‌های مرسوم در سیستم مورد بررسی است این مسئله ناشی از افزایش میزان تبلور و پیوستگی فازهای بلورین در سطح است. جدول ۵ مقاومت شیمیایی شیشه و شیشه سرامیک را نشان می‌دهد. چنان‌که از نتایج جدول مشخص است مقاومت شیمیایی در محیط قلیایی بالاتر از محیط اسیدی است و میزان افت وزنی بسیار کمتر از شیشه و شیشه سرامیک‌های سیستم  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$  است.

در این نوع از شیشه سرامیک‌ها، مقاومت شیمیایی از  $0.75$  تا  $375 \text{mg.cm}^{-2}$  متغیر است [۲۶، ۱۱، ۴]؛ در حالی که در

جدول ۵. مقاومت شیمیایی شیشه و شیشه سرامیک.

کاهش وزن در محلول ۵٪ HCl ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )		کاهش وزن در محلول ۵٪ NaOH ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )		نمونه
شیشه سرامیک	شیشه	شیشه سرامیک	شیشه	
۰/۰۱	۰/۰۳	۰	۰/۰۲	AR.Cr <sub>3</sub>
۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۴	AR.Fe <sub>5</sub>
۰/۱	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۴	AR.Ti <sub>5</sub>
۰/۰۱	۰/۰۲	۰	۰	AR.Cr <sub>3</sub> Ti <sub>1</sub>
۰/۰۱	۰/۰۲	۰	۰	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub>
۰	۰/۰۱	۰	۰	AR.Cr <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>5</sub>

2. Mc Millan, P. W., "Glass Ceramics", Academic Press, New York (1979) 155-200.
3. Frantsenyuk, L. I., Blinstove, I. V. and Seredkin, A. E., "Synthesis of Slag Glass Ceramics Glass and Ceramics", Vol. 53 No. 11-12 (1996) 356-361.
4. Shelestak, L. J., Chavez, R. A. and Mackenzi, J. D., "Glasses and Glasses-Ceramics from Naturally Occurring CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>", Materials (I) Glass Formation and Properties, *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 27 (1978) 75-81.
5. Shelestak, L. J., Chavez, R. A. and Mackenzi, J. D., "Glasses and Glasses-Ceramics from Naturally Occurring CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>", Materials (II), Crystallization Behavior, *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 27 (1978) 83-97.
6. Agarwal, G., Hong, K. S., Fletcher, M. R. and Speyer, R. F. "Crystallization Behavior of Copola Slag Glass-Ceramics", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 130 (1991) 187-197.
7. Topping, J. A., "The Fabrication of Glass-Ceramic Materials Based on Blast Furnace Slag-a Review", *J. of the Canadian Ceramic Society*, Vol. 45 (1976) 105-114.
8. Omar, A. A., Elshennawi, W. A. and Khater, G. A., "The Role of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF and Their Mixtures on Crystalline Phase Formation and Microstructure in Ba. Ca, Mg Aluminosilicates Glass", *Br. Ceram. Trans. J.*, Vol. 90 (1991) 179-183.
9. Duan, R. G., Liang, K. M. and Gu, R. S., "Effect of Changing TiO<sub>2</sub> Content on Structure and Crystallization of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System Glasses", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18 (1998) 1729-1735.
10. Leonelli, L. C., Manfredini, T. G., Pellacani, C., Siligardi, C., Tondello, E. and Bertocello, R., "Solubility Reactivity and Nucleation Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glassy System", *J. Mater. Sci.*, Vol. 29 (1994) 6273-6280.
11. Marghussian, V. K. and Dayi Niaki, M. H., "Effect of Composition Changes on the Crystallization Behavior and Properties of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O) Glass-Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 15 (1995) 343-348.
12. Morimoto, S. and kuriyaman, N., "Effect of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the Crystallization of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO-Na<sub>2</sub>O Glass System", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 104 No. 5 (1996) 442-443.
13. Marghussian, V. K. and Arjomandnia, S., "Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Nucleation of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO (R<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) Glass Ceramic", *Phy. Chem. Glasses*, Vol. 39 No. 4 (1998) 246-251.
14. Marghussian, V. K. and Arjomandnia, S., "Crystallization Behavior of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO (R<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) Glass Ceramics in the Presence of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nucleate", *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 40 No. 8 (1999) 311-313.
15. Rezvani, M., Eftekhari-Yekta, B., Solati-Hashjin, M. and Marghussian, V. K., "Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Nucleants on the Crystallization Behavior of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO(R<sub>2</sub>O)Glass-Ceramics", *Ceram. Int.*, Vol. 31 (2005) 75-80.
16. Rezvani, M., Eftekhari-Yekta, B. and Marghussian, V. K., "Utilization of DTA in Determination of Crystallization (R<sub>2</sub>O) Glasses in Presence of Various Nuclei", *J. Eur Ceram. Soc.*, Vol. 25 (2005) 1525-1530.

TiO<sub>2</sub> با نسبت‌های وزنی ۳، ۳ و ۵ مناسب‌ترین انتخاب در ایجاد تبلور توده‌ای با بیشترین مقدار فاز بلورین در شیشه سرامیک‌های این سیستم است. البته براساس محاسبات سینتیکی حاصل از تحقیقات قبلی شکل فاز بلورین باید ورقه‌ای شکل باشد و تصویر SEM نیز پیش‌بینی قبلی را اثبات کرد. نتایج XRD ترکیبات مختلف بعضاً فاز فرعی ولاستونیت را در کنار فاز اصلی یعنی محلول جامد دایوپساید آلومینین اثبات نمود که این فاز فرعی می‌تواند در برخی ترکیب‌ها به افزایش استحکام مکانیکی منجر شود. دمای جوانه‌زنی ترکیب بهینه ۷۴۰°C در مدت ۳ ساعت است. این دما منجر به کاهش دمای تبلور از ۹۰۳°C به ۸۸۵°C می‌شود که این امر نیز کمابیش در مورد سایر ترکیبات نیز صدق می‌کند؛ اما در ترکیب بهینه آشکارتر است. نتایج حاصل از استحکام مکانیکی و میکروسختی نمونه‌های جوانه‌زنی شده و تبلور یافته در دمای پیک تبلور به مدت ۳ ساعت، نشان داد که ترکیب بهینه بالاترین اعداد را به خود اختصاص داده است.

همچنین نسبت به اعداد استحکام شکست و سختی سیستم SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO بسیار بالاتر است که این اثر، ثمربخش بودن نوع و میزان جوانه‌زها را نشان می‌دهد. همچنین مکمل این قضیه نتایج حاصل از دانسیته و مقاومت شیمیایی نمونه‌های بررسی شده است؛ به طوری که این خواص نیز نسبت به سایر پژوهش‌های محققان که بر این سیستم متمرکز شده‌اند بهتر است. بنابراین ترکیب بهینه شده با توجه به ویژگی‌های مکانیکی انتخاب خوبی برای استفاده در انواع محصولات کاشی کف، نما و پوشش‌های ضد عوامل شیمیایی خواهد بود.

## مراجع

1. Strnad, Z., "Glass Ceramic Materials", Elsevier, New York (1986) 5-9.

New York (1990) 154.

22. Simmons, J. H., Uhlmann, D. R. and Beall, G. H., "Advances in Ceramics Nucleation and Crystallization in Glasses", *The American Ceramic Society Inc.*, Ohio, Vol. 4 (1982) 1-29.

23. Pisciella, A. P. and Pelino, M., "The Effect of  $Cr_2O_3$  as a Nucleating Agent in Iron-Rich Glass-Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19 (1999) 2641-2645.

24. Ray, C. S. and Day, D. E., "Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73 No. 2 (1990) 439-442.

۲۵. واهاک، مارقوسیان، شیشه ساختار خواص و کاربرد، مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۱، صفحات ۵۶-۷۸.

25. Ibid 1, 230-235.

17. Davies, M.W., Kerrison, B., Gross, W. E., Robson, M. J. and Wichall, D. F., "Slag Ceramics-a Glass Ceramic from Blast-Furnace Slag", *J. Iron Steel Inst.*, Vol. 208 (1970) 348-370.

18. Toya, T., Tamura, Y., Kameshima, Y. and Okada, K., "Preparation and Properties of CaO-MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Glass Ceramic from Kaolin Clay Refining Waste (Kira) and Dolomite", *Ceram. Int.*, Vol. 30 (2004) 983-989.

19. Karamanov, A., Arriza, L., Matekovits, I. and Pelino, M., "Properties of Sintered Glass Ceramics in the Diopside-Albite System", *Ceram. Int.*, Vol. 30 (2004) 2129-2135.

20. Toya, T., Kameshima, Y., Yasumori, A. and Okada, K., "Preparation and Properties of Glass-Ceramics from Wastes (Kira) of Silica Sand and Kaolin Clay Refining", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24 (2004) 2367-2372.

21. Volf, M. B., "Technical Approach to Glass", Elsevier,