

تأثیر نوع و اندازه ذرات جوانه‌زا بر فازهای بلوری و ریزساختار شیشه-سرامیک‌های

دی‌سیلیکات لیتیم مصرفی در دندانپزشکی

پریسا گوهریان^{۱*}، علی نعمتی^۲، میترا شهبانیان^۳ و عبدالله افشار^۲^۱دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، دانشکده مهندسی، گروه مواد^۲دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی علم و مواد^۳دانشگاه اصفهان، دانشکده دندانپزشکی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۸/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۱۲/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۳/۵

چکیده هدف از این تحقیق، بررسی اثر نوع و اندازه ذرات جوانه‌زا بر روی خصوصیات شیشه-سرامیک‌های دی‌سیلیکات لیتیم مصرفی در دندانپزشکی است. برای رسیدن به این هدف، سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ برای تهیه شیشه-سرامیک در نظر گرفته شد و از P_2O_5 و Nb_2O_5 به‌منزله عامل جوانه‌زا استفاده شد. پس از ذوب مواد اولیه، شیشه حاصله در محدوده دمایی $900\text{-}500^\circ\text{C}$ تحت عملیات حرارتی قرار گرفت، تا شیشه-سرامیک با فاز بلوری اصلی دی‌سیلیکات لیتیم تشکیل شود. در نهایت استحکام خمشی و میکروسختی نمونه‌ها بررسی شد. سپس اندازه ذرات جوانه‌زای P_2O_5 به اندازه ذرات نانو تغییر یافت و تأثیر جوانه‌زا با اندازه نانومتری بر روی خصوصیات این شیشه-سرامیک‌ها بررسی شد. با توجه به نتایج حرارتی، آنالیزهای فازی، بررسی‌های میکروسکوپی و نتایج آزمایشات معلوم شد که نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه‌زا باعث کاهش دمای جوانه‌زنی، تغییر مورفولوژی فاز دی‌سیلیکات لیتیم از سوزنی به کروی، افزایش جزء حجمی فاز بلوری اصلی دی‌سیلیکات لیتیم، کاهش جزء حجمی فازهای فرعی و میانی و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی می‌شود. در مرحله بعد با حفظ ترکیب پایه، از Nb_2O_5 در نقش جوانه‌زا استفاده شد. تغییر نوع جوانه‌زا منجر به تغییر نوع فازهای بلوری، ریزساختار و تغییر مکانیزم تبلور از حجمی به سطحی شد. با استفاده از جوانه‌زای Nb_2O_5 فاز بلوری اصلی، اسپودومن بود.

کلمات کلیدی دی‌سیلیکات لیتیم، ریزساختار، فاز بلوری، عامل جوانه‌زا، خواص مکانیکی.

Effects Kind of Nucleation Agent Particle Size on the Crystalline Phases and Microstructure of Glass-Ceramics for Dentistry Applications

P. Goharian^{*1}, A. Nemati², M. Shabanian³ and A. Afshar²¹Group of Materials Engineering, Department of Engineering, Shahrza Branch, Islamic Azad University²Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology³Department of Density, Isfahan University

Abstract The objective of the study was to evaluate the effects of nucleation agent particle size on the properties of lithium disilicate glass ceramics for dentistry applications. In order to achieve this aim, the $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system was investigated by incorporation of P_2O_5 and Nb_2O_5 as nucleation agent. Raw materials were melted and glass heat treated at different temperatures ranging from $500\text{-}900^\circ\text{C}$ to produce glass-ceramic with the lithium disilicate major crystalline phase. In the end, flexural strength and micro hardness of the samples were studied. Then, the size of P_2O_5 particles was changed to the size of nano particles and the effects of nucleation agent particle size on the properties of the glass-ceramics were discussed. The change of nucleation agent particle size to nano size resulted in decreasing the nucleation temperature, the changing morphology of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ crystals from needle-shaped to spherical-like, the increasing volume fraction of the lithium disilicate major crystalline phase, the decreasing volume fraction of the minor and middle phases and the optimizing of mechanical properties. In the next step, Nb_2O_5 was used as a nucleating agent. The changing of nucleation agent resulted in the changing kind of crystalline phases and microstructure and the changing of crystallization mechanism from volume to surface. In this step, due to the crystalline phase's directional crystallization and coarsening, many cracks were observed in these samples. By using the nucleating agent Nb_2O_5 , the major crystalline phase became spodumene.

Keywords Lithium Disilicate; Microstructure; Crystalline Phase, Nucleation Agent; Mechanical Properties.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، دانشکده مهندسی، گروه مواد.

تلفن: ۰۹۱۳۲۸۸۶۸۵۸، دورنگار: ۰۳۱-۱۷۸۶۴۴۴۷، پیام‌نگار: parisagoharian@yahoo.com

۱- مقدمه

[۲]. بنابراین این مواد به صورت ماده دندان‌دانی در دندانپزشکی کاربرد فراوانی دارند. هدف از تحقیق حاضر بررسی اثر نوع و اندازه ذرات جوانه‌زا بر روی نوع و مورفولوژی فازهای بلوری، ریزساختار و خواص شیشه-سرامیک های دی سیلیکات لیتیم مصرفی در دندانپزشکی است.

۲- نحوه انجام آزمایش

از پودرهای سیلیس (با خلوص ۹۹/۵ درصد)، کربنات لیتیم (با خلوص ۹۹ درصد - Merck 6100)، کربنات کلسیم، آلومینا، اکسید تیتانیم (با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد)، اکسید زیرکونیم (با خلوص ۹۹ درصد)، اکسید نیوبیم و پنتوکسید فسفر (با اندازه ذرات نانو و غیرنانو) به صورت مواد اولیه استفاده شد. در جدول ۱، آنالیز شیمیایی شیشه‌های پایه آمده است. روشی که برای تهیه شیشه-سرامیک در نظر گرفته شد، تهیه شیشه بالک و عملیات حرارتی آن بود. بنابراین مواد اولیه، پس از توزین با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ گرم، آسیاب شدند و با فشار اندکی فشرده و درون بوتله‌های آلومینایی قرار

شیشه-سرامیک‌ها موادی هستند که از تبلور کنترل شده پودر شیشه تهیه می‌شوند. روش عمومی ساخت قطعات شیشه-سرامیک، شکل دادن مذاب شیشه به روش‌های مختلف و سپس عملیات حرارتی آن در دمای جوانه‌زنی و رشد است. معمولاً در شیشه-سرامیک‌ها نوع فاز بلوری و نحوه توزیع آن در زمینه شیشه‌ای موجب القاء ویژگی‌های خاص در قطعه نهایی می‌شود. فاز بلوری عمدتاً سیلیکاتی است؛ ولی براساس کاربردهای خاص ممکن است فازهای غیرسیلیکاتی نیز در سیستم متبلور شود [۱]. اولین مطالعات سیستماتیک در مبحث شیشه-سرامیک بر روی شیشه‌های حساس به نور را استوکی^۱ و همکارانش در سال‌های ۱۹۴۹ تا ۱۹۵۴ در شرکت کورنینگ آمریکا انجام دادند [۱]. اولین شیشه-سرامیکی که استوکی تولید کرد، شیشه-سرامیک دی سیلیکات لیتیم است. شیشه-سرامیک‌های برپایه فاز بلوری دی سیلیکات لیتیم استحکام مکانیکی بالایی دارند؛ همچنین تافنس شکست بالا، زیست سازگاری عالی، تبلور کنترل شده و فراتابی مطابق با دندان طبیعی، خصوصیات حرارتی و مقاومت به سایش این مواد شبیه به مینای دندان است

جدول ۱. آنالیز شیمیایی شیشه‌های پایه بر حسب درصد وزنی.

Glass	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	submicron-P ₂ O ₅	nano-P ₂ O ₅	CaO	Li ₂ O	submicro n-Nb ₂ O ₅
A	۱/۵	۶۵/۵	۲/۳	۲/۸	-	۵/۳	۶/۲	۱۶/۴	-
B	۱/۵	۶۵/۵	۲/۳	۲/۸	۵/۳	-	۶/۲	۱۶/۴	-
C	۱/۵	۶۵/۵	۲/۳	۲/۸	-	-	۶/۲	۱۶/۴	۵/۳

و ۶۰۰ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی

نتایج آنالیز حرارتی شیشه های دارای جوانه زای $\text{submicron-Nb}_2\text{O}_5$ و $\text{submicron-P}_2\text{O}_5$ و $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در شکل های ۱، ۲ و ۳ آمده است. در منحنی DSC شیشه دارای جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ دو پیک مشاهده شد که دمای نزدیک به دمای پیک اول (حدود 510°C) و پیک دوم (حدود 625°C) برای عملیات حرارتی انتخاب و نمونه ها به صورت GP-nano-510 و GP-nano-625 کدگذاری شدند. در منحنی DSC شیشه دارای جوانه زای $\text{submicron-P}_2\text{O}_5$ یک پیک دیده شد که دمای نزدیک به آن (دمای 610°C) برای عملیات حرارتی انتخاب شد. برای مقایسه دمای جوانه زنی دو شیشه دارای جوانه زای نانو و غیرنانو، دمای 510°C نیز برای این نمونه انتخاب و نمونه ها به صورت GP-610 و GP-510 کدگذاری شدند. در شیشه-سرامیک های دی سیلیکات لیتیم، یکی از معمول ترین عامل های جوانه زنی، P_2O_5 است که باعث جدایش فازی و انجام جوانه زنی به صورت حجمی می شود [۳]. [۸] افزایش مقدار P_2O_5 ، باعث افزایش جدایش فازی، کاهش انرژی جوانه زنی و در نتیجه افزایش سرعت جوانه زنی می شود [۳-۶]. با توجه به نتایج آنالیز DSC مشاهده می شود که با نانوشدن اندازه ذرات P_2O_5 دمای جوانه زنی کاهش یافته است. با توجه به تحقیقات جمیز [۹] برطبق رابطه ۱ تأثیر P_2O_5 برروی کاهش W^* بیشتر از ΔG_D است. در این فرمول I سرعت جوانه زنی، W^* سد ترمودینامیکی انرژی، ΔG_D سد سینتیکی انرژی و K ثابت بولتزمن است.

$$I = A \exp[-(W^* + \Delta G_D)K^{-1}T^{-1}] \quad \text{رابطه (۱)}$$

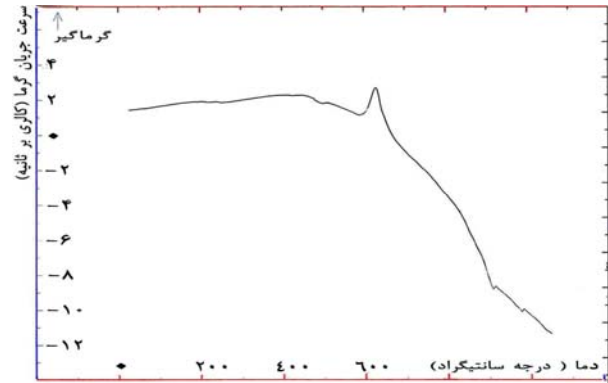
گرفتند. به مدت ۴ ساعت در کوره الکتریکی در دمای 1400°C حرارت دیدند تا مذابی همگن و بدون حباب ایجاد شود. بعد از ذوب مواد اولیه، مذاب شیشه در قالبی از فولاد ریخته شد و برای جلوگیری از ایجاد شوک حرارتی فوراً به کوره با دمای 450°C انتقال یافت و ۱ ساعت در این دما ماند. بعد از گذشت این زمان، با خاموش کردن کوره، بلوک های شیشه ای داخل کوره تا دمای اتاق سرد شدند. برای بررسی رفتار حرارتی ترکیب شیشه و تعیین دمای تبلور آن، آنالیز حرارتی (DSC) با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی (Setaram Instrumentation) انجام شد. در این آزمایش، نمونه های شیشه ای به وزن تقریبی ۱۰ میلی گرم با سرعت های گرمایش ۵ و $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا دمای 1100°C آزمایش شدند. آنالیز فازی به روش پراش پرتو ایکس با دستگاه Bruker D8ADVANC انجام شد. بدین منظور نمونه ها در هاون عقیق کاملاً پودر و از الک $45\mu\text{m}$ عبور داده شدند. برای بررسی ریزساختار و تهیه تصاویر میکروسکوپی، سطح شکست نمونه ها پس از اچ شدن، ۵ ثانیه در محلول ۲/۵ درصد حجمی اسید هیدروفلوئوریک، با طلا پوشش یافت و با میکروسکوپ الکترونی با مدل VEGA/TESCAN بررسی شد.

بررسی میزان ریزسختی شیشه-سرامیک با استفاده از ریزسختی سنج ویکرز MVK-H21 ساخت شرکت Akashi ژاپن تحت بار ۵۰g و در زمان ۱۵ ثانیه انجام شد. به این منظور، سطح نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده ۶۰۰ و ۸۰۰ و ۱۲۰۰ کاملاً صیقلی شد. برای دستیابی به نتایج دقیق تر، ریزسختی سنجی در ۳ نقطه متفاوت انجام و سپس میانگین گیری شد. اندازه گیری استحکام خمشی نمونه ها با دستگاه Instron Universal Testing Machine 119 به روش سه نقطه ای انجام شد. تعداد نمونه های آزمایشی حداقل ۵ عدد و ابعاد آنها $25 \times 25 \times 2.5$ بود. برای از بین بردن تاب احتمالی و صیقلی کردن سطوح نمونه ها از کاغذهای سمباده ۶۰، ۱۲۰، ۴۰۰، ۲۰۰

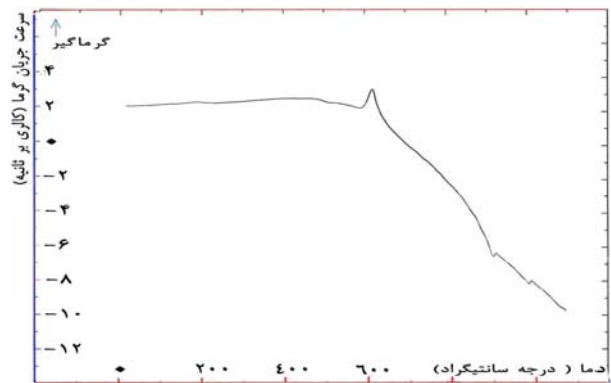
ویژه این ذرات، کاهش انرژی سطحی توسط $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ نسبت به $\text{submicron-P}_2\text{O}_5$ بیشتر و باتوجه به رابطه مستقیم W^* با انرژی سطحی، نانومتري شدن اندازه ذرات، اثر بیشتری بر روی کاهش W^* داشته است. در نتیجه سرعت جوانه زنی در شیشه-سرامیک دارای جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ بیشتر بوده است. همچنین باتوجه به نتایج آنالیز DSC، با نانومتري شدن اندازه ذرات P_2O_5 دمای رشد افزایش یافته است. علت این پدیده را به این صورت می توان توضیح داد که در شیشه-سرامیک های دی سیلیکات لیتیم وقتی مقدار بلورهای اورتوفسفات لیتیم زیاد است دمای رشد بیشتر خواهد بود [۳،۴]. در شیشه-سرامیک دارای جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ (همان طور که در الگوی پراش پرتو ایکس نیز مشاهده می شود)، مقدار بلورهای اورتوفسفات لیتیم و دی سیلیکات لیتیم زیاد است؛ در نتیجه بلورهای دی سیلیکات لیتیم در حین رشد به یکدیگر و همچنین به بلورهای اورتوفسفات لیتیم برخورد می کنند و از رشد آنها جلوگیری می شود. طبق رابطه ۲، برای رشد بیشتر این بلورها به دماهای بیشتری نیاز است. در رابطه ۲، U سرعت رشد بلورها، η و ΔG_a انرژی اکتیواسیون رشد، C مقدار ثابت، V_m حجم مولی و R ثابت و R ثابت گازهاست.

$$U = CT\eta^{-1} [1 - \exp(-\Delta G_a \cdot V_m R^{-1} T^{-1})] \quad (2)$$

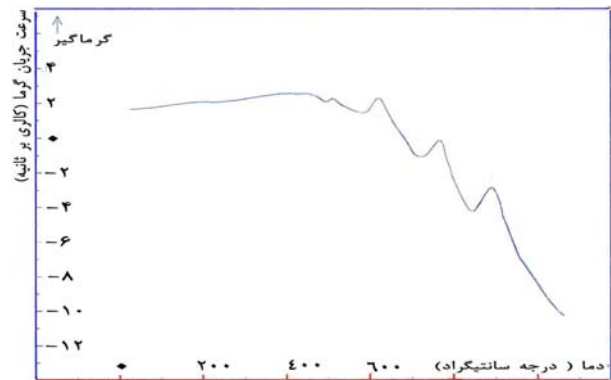
در مرحله بعد با حفظ ترکیب شیشه پایه، نوع جوانه زا تغییر یافت و از $\text{submicron-Nb}_2\text{O}_5$ به عنوان عامل جوانه زا استفاده شد. براساس منحنی DSC مربوط به این نمونه، دمای نزدیک به دمای پیک اول (دمای 515°C)، پیک دوم (دمای 610°C)، پیک سوم (دمای 770°C) و پیک چهارم (دمای 880°C) برای عملیات حرارتی در نظر گرفته شد. چون مکانیزم تبلور در این نمونه ها به صورت سطحی بود به صورت GN-S-515، GN-S-610، GN-S-770 و GN-S-880 کدگذاری شدند (جدول ۲). بعد از تعیین دماهای مناسب برای جوانه زنی و رشد، نمونه ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.



شکل ۱. منحنی DSC شیشه دارای جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$.



شکل ۲. منحنی DSC شیشه دارای جوانه زای $\text{submicron-P}_2\text{O}_5$.



شکل ۳. منحنی DSC شیشه دارای جوانه زای $\text{submicron-Nb}_2\text{O}_5$.

برطبق نتایج آنالیز حرارتی به نظر می رسد که به علت نانومتري شدن اندازه ذرات P_2O_5 و در نتیجه بیشتر شدن سطح

آوردن E از رابطه ۴ استفاده می‌شود:

$$\ln[(T_p)^2 \alpha^{-1}] = E R^{-1} (T_p)^{-1} + \ln[E R^{-1} v^{-1}] \quad \text{رابطه (۴)}$$

در این معادله α سرعت گرمایش و v فاکتور فرکانس است. با رسم $\ln[(T_p)^2 \alpha^{-1}]$ برحسب $R^{-1} (T_p)^{-1}$ می‌توان E و v را محاسبه کرد و باتوجه به رابطه ۳ n را به دست آورد. برای تعیین نوع مکانیزم جوانه‌زنی، آنالیز حرارتی DSC با دو سرعت گرمایش ۵ و $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد و طبق روابط ۳ و ۴، n و E محاسبه شد (جدول ۳).

یکی از راه‌های تشخیص نوع مکانیزم جوانه‌زنی، محاسبه پارامتر آورامی (n) است. در صورتی که $n \leq 3$ باشد مکانیزم تبلور به صورت حجمی و در صورتی که $3 < n < 4$ باشد مکانیزم تبلور به صورت سطحی انجام می‌شود. برای محاسبه n از رابطه ۳ [۱۴-۱۰] استفاده می‌کنیم:

$$n = 2.5R(T_p)^2 (E \times \Delta T)^{-1} \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این معادله R ثابت گازها، T_p دمای پیک گرمازا با بیشترین ارتفاع، E انرژی اکتیواسیون رشد بلور و ΔT پهنای پیک گرمازا در نصف ماکزیم شدت است. برای به دست

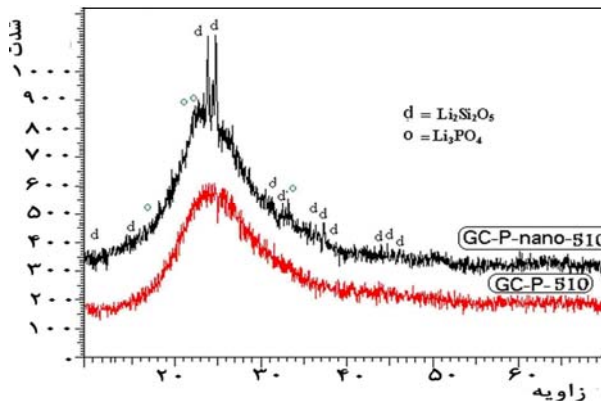
جدول ۲. کدگذاری نمونه‌ها.

مشخصات نمونه	کد نمونه
شیشه دارای جوانه‌زای submicron-P ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 510°C	510-GP
شیشه دارای جوانه‌زای submicron-P ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 610°C	610-GP
شیشه دارای جوانه‌زای nano-P ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 510°C	GP-nano-510
شیشه دارای جوانه‌زای nano-P ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 625°C	GP-nano-625
شیشه دارای جوانه‌زای submicron-Nb ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 515°C	GN-S-515
شیشه دارای جوانه‌زای submicron-Nb ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 610°C	GN-S-610
شیشه دارای جوانه‌زای submicron-Nb ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 770°C	GN-S-770
شیشه دارای جوانه‌زای submicron-Nb ₂ O ₅ ، عملیات حرارتی شده در دمای 880°C	GN-S-880

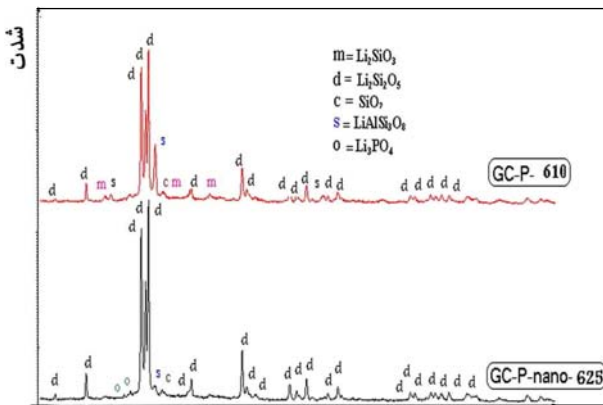
جدول ۳. n، $T_p(k)$ و E سه نمونه.

نمونه	نوع مکانیزم تبلور	n	E [KJ(mol) ⁻¹]	10(km ⁻¹)	5(km ⁻¹)
شیشه با جوانه‌زای nano-P ₂ O ₅	حجمی	۳/۱	۲۲۰	۶۲۵	۶۰۰
شیشه با جوانه‌زای submicron-P ₂ O ₅	حجمی	۳/۲	۳۳۵	۶۱۰	۵۹۷
شیشه با جوانه‌زای submicron-Nb ₂ O ₅	سطحی	۲/۲	۳۰۰	۸۸۰	۸۶۰

۲-۳_ آنالیز فازی



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های GP-510 و GP-nano-510.

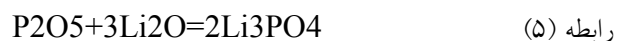


شکل ۵. مقایسه نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های GP-nano-625 و GP-610.

جوانه‌زنی فاز بلوری اصلی محسوب می‌شوند [۳]. با افزایش مقدار P_2O_5 و کاهش انرژی جوانه‌زنی، مکان‌های مناسب بیشتری (بلورهای اورتوفسفات لیتیم) برای جوانه‌زنی فاز بلوری اصلی به وجود می‌آیند و در نتیجه دمای پیک‌های گرمازا در منحنی DSC کاهش می‌یابد [۳، ۴]. بعد از تبلور فاز اورتوفسفات لیتیم، متاسیلیکات لیتیم بر روی این بلورها در فاز غنی از Li رسوب می‌کند و طبق واکنش ۶ باعث ایجاد

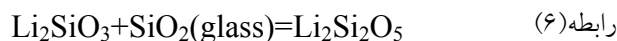
مقایسه نتایج الگوی پراش پرتو ایکس شیشه-سرامیک‌های دارای جوانه‌زنی $nano-P_2O_5$ و $submicron-P_2O_5$ (شکل ۴) نشان می‌دهد که نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه‌زا، دمای جوانه‌زنی را می‌کاهد و سرعت جوانه‌زنی را می‌افزاید، به طوری که نمونه GP-510، به صورت آمورف باقی مانده اما تبلور فازهای بلوری در نمونه GP-nano-510 مشاهده می‌شود.

در نمونه GP-610 (شکل ۵) فازهای بلوری متاسیلیکات لیتیم (Li_2SiO_3)، دی‌سیلیکات لیتیم ($Li_2Si_2O_5$)، بتاسپودومن ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) و کریستوبالیت (SiO_2) و در نمونه GP-nano-625 فازهای بلوری اورتوفسفات لیتیم (Li_3PO_4)، دی‌سیلیکات لیتیم ($Li_2Si_2O_5$)، بتاسپودومن ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) و کریستوبالیت (SiO_2) متبلور شدند. جزء حجمی فاز اسپودومن در نمونه GP-nano-625 کمتر از نمونه GP-610 بود که با توجه به ضریب انبساط حرارتی کم این فاز [۱۵، ۱۸]، نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه‌زا باعث نزدیک‌تر شدن ضریب انبساط حرارتی شیشه-سرامیک به دندان طبیعی شده است. افزودن اندک برخی مواد به شیشه می‌تواند باعث افزایش شدید سرعت فرآیند جدایش فازی شود. علت این پدیده ممکن است در اثر کاهش انرژی سطحی یا کاهش ویسکوزیته شیشه یا افزایش تحرک برخی یون‌های سیستم باشد [۲۱]. در شیشه‌های دی‌سیلیکات لیتیم، افزایش مقدار P_2O_5 باعث افزایش جدایش فازی، کاهش انرژی جوانه‌زنی و در نتیجه افزایش دانسیته جوانه‌زنی می‌شود [۳-۶]. در این شیشه‌ها در اثر جدایش فازی، فازی غنی از Li و Si ایجاد می‌شوند. در فازهای غنی از Li، P_2O_5 با Li_2O واکنش می‌دهد و طبق واکنش ۵، بلورهای اورتوفسفات لیتیم تشکیل می‌شوند:

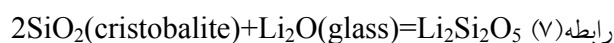


بلورهای اورتوفسفات لیتیم مکان‌های مناسبی برای

بلورهای دی سیلیکات لیتیم می شود..



همان طور که ذکر شد با افزایش مقدار P_2O_5 بلورهای اورتوفسفات لیتیم بیشتری به وجود می آیند، به طوری که بلورهای کریستوبالیت نیز می توانند بر روی آنها رسوب کنند و سپس بلورهای کریستوبالیت طبق واکنش ۷ باعث ایجاد بلورهای دی سیلیکات لیتیم می شوند [۴،۳].

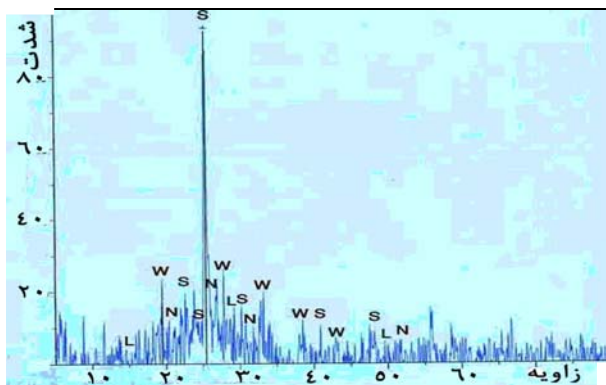


علاوه بر آن بلورهای کریستوبالیت طبق واکنش ۸ با متاسیلیکات لیتیم واکنش می دهند و بلورهای دی سیلیکات لیتیم به وجود می آیند. بنابراین متاسیلیکات لیتیم در نمونه هایی با مقدار زیاد P_2O_5 مشاهده نمی شود [۴،۳].

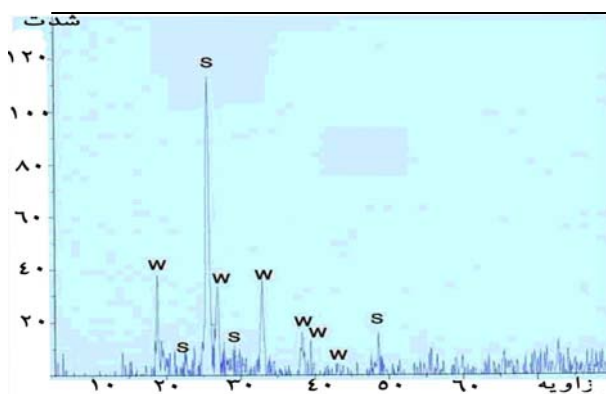


به نظر می رسد که با نانومتری شدن اندازه ذرات P_2O_5 و بیشتر شدن سطح ویژه این ذرات، انرژی سطحی بیشتر کاهش و جدایش فازی بیشتر اتفاق می افتد. این امر باعث کاهش بیشتر انرژی جوانه زنی و افزایش بیشتر دانسیته جوانه زنی می شود. لذا در شیشه-سرامیک با جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ بلورهای اورتوفسفات لیتیم طبق واکنش ۵ به مقدار بیشتری ایجاد می شوند. در نتایج آنالیز فازی شیشه-سرامیک با جوانه زای غیرنانو تبلور اورتوفسفات لیتیم مشاهده نشد. این موضوع تأییدکننده مقدار کم بلورهای اورتوفسفات لیتیم در این نمونه هاست. در صورتی که نتایج آنالیز فازی شیشه-سرامیک دارای جوانه زای نانو بیانگر وجود فاز اورتوفسفات لیتیم در این نمونه هاست. در صورت در شیشه-سرامیک با جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ بلورهای اورتوفسفات لیتیم مکان های مناسبی برای جوانه زنی فازهای بلوری است. فاز متاسیلیکات لیتیم بر روی این

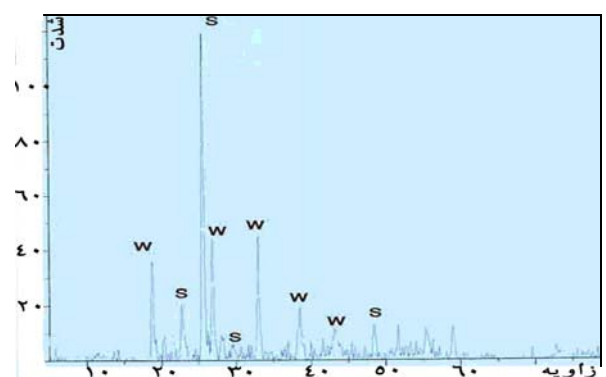
مکان ها رسوب می کند و طبق واکنش ۶ باعث ایجاد بلورهای دی سیلیکات لیتیم می شود. چون مقدار اورتوفسفات لیتیم در این نمونه ها زیاد است، بلورهای کریستوبالیت نیز می توانند بر آنها رسوب کنند و در نتیجه طبق واکنش ۷ بلورهای دی سیلیکات لیتیم را تشکیل دهند. بلورهای کریستوبالیت همچنین طبق واکنش ۸ با بلورهای متاسیلیکات لیتیم واکنش می دهند و بلورهای دی سیلیکات لیتیم به وجود می آیند. بنابراین بلورهای متاسیلیکات لیتیم به علت مصرف شدن در واکنش های ۶ و ۸ در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های دارای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ ظاهر نشدند. باتوجه به این که تبلور فاز متاسیلیکات لیتیم در شیشه-سرامیک های دی سیلیکات لیتیم باعث تغییر خواص مکانیکی و شیمیایی می شود و بهترین خصوصیات وقتی حاصل می شود که فاز متاسیلیکات لیتیم به ندرت وجود داشته باشد [۲۰،۱۹]، می توان نتیجه گرفت که نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه زای باعث بهبود خواص شیشه-سرامیک می شود. در شیشه-سرامیک با جوانه زای غیرنانو، طبق واکنش ۵ اورتوفسفات لیتیم کمتری ایجاد می شود. در نتیجه در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه ها، تبلور فاز اورتوفسفات لیتیم مشاهده نشد؛ بنابراین در این نمونه ها مکان های کمی برای جوانه زنی فازهای بلوری وجود دارد. در هر صورت فاز متاسیلیکات لیتیم بر روی بلورهای اورتوفسفات لیتیم رسوب می کند و طبق واکنش ۶ منجر به تشکیل بلورهای دی سیلیکات لیتیم می شود. به علت کم بودن مقدار اورتوفسفات لیتیم، کریستوبالیت کمتری ایجاد می شود و مقدار بلورهای کریستوبالیت به اندازه ای نیست که واکنش ۸ انجام شود. در نتیجه مقداری فاز بلوری متاسیلیکات لیتیم باقی مانده خواهیم داشت. به همین علت است که در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه-سرامیک با جوانه زای با اندازه ذرات غیرنانو فاز متاسیلیکات لیتیم مشاهده می شود. در این شیشه-سرامیک واکنش های ۶ و ۷ باعث ایجاد بلورهای دی سیلیکات لیتیم می شود؛ در نتیجه جزء حجمی این فاز در این شیشه-سرامیک، در مقایسه



شکل ۷. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه GN-S-610. بتا اسپودومن S = و ولاستونیت W =.



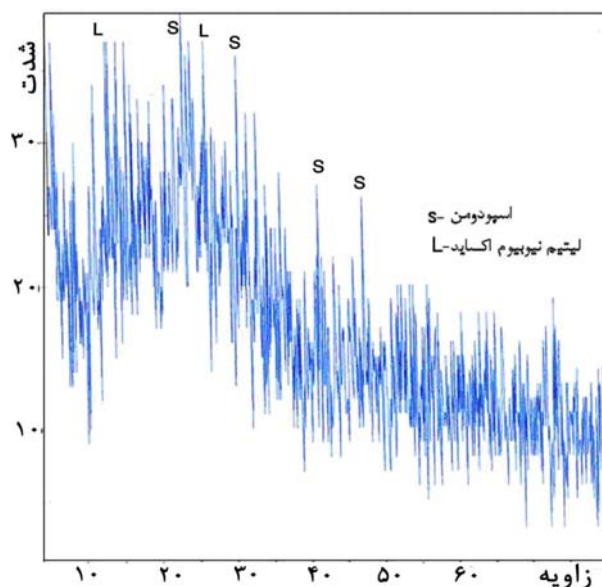
شکل ۸. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه GN-S-770. بتا اسپودومن S = و ولاستونیت W =.



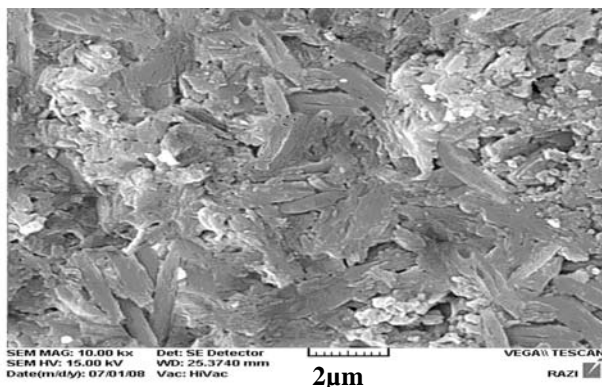
شکل ۹. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه GN-S-880. بتا اسپودومن S = و ولاستونیت W =.

با شیشه-سرامیک با $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ کم است. به طور کلی با نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه زا، تبلور فاز بلوری اورتوفسفات لیتیم بیشتر می شود؛ در نتیجه مکان های مناسب برای جوانه زنی فاز بلوری اصلی دی سیلیکات لیتیم هم بیشتر می شود. بنابراین جزء حجمی فاز دی سیلیکات لیتیم بیشتر و جزء حجمی فازهای فرعی و میانی کمتر و خصوصیات شیشه-سرامیک حاصل بهتر خواهد شد.

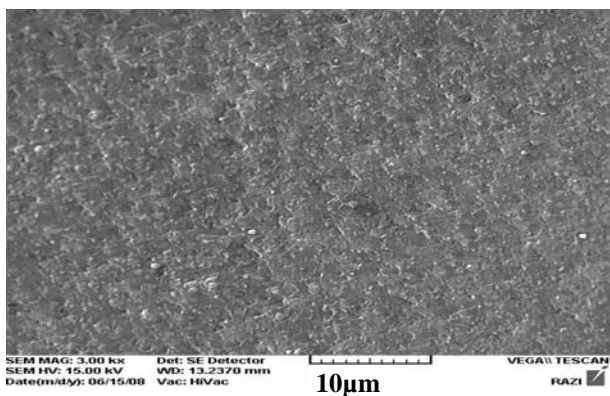
در نمونه GN-S-515 (شکل ۶) تبلور فازهای بتا اسپودومن و لیتیم نیوبیم اکساید مشاهده شد. در مرحله دوم عملیات حرارتی (شکل ۷) شدت این فازها بیشتر و همچنین تبلور فاز ولاستونیت نیز مشاهده شد. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه GC-N-S-770 (شکل ۸) فازهای بتا اسپودومن و ولاستونیت حضور داشتند. در این مرحله فاز اصلی بتا اسپودومن بود که با شدت بیشتری متبلور شد. در نمونه GC-N-S-880 (شکل ۹) شدت فازهای بلورین مرحله قبل بیشتر



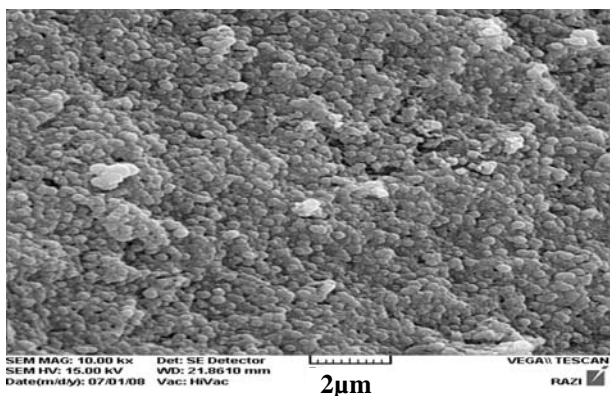
شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه GN-S-515. بتا اسپودومن S = و لیتیم نیوبیم اکساید L =.



شکل ۱۰. تصویر SEM از سطح شکست نمونه GP-610 با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برابر.



شکل ۱۱. تصویر SEM از سطح شکست نمونه GP-nano-510 با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر.



شکل ۱۲. تصویر SEM از سطح شکست نمونه GP-nano-625 با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برابر.

و همچنان بتاسپودومن به‌عنوان فاز بلوری اصلی متبلور شد.

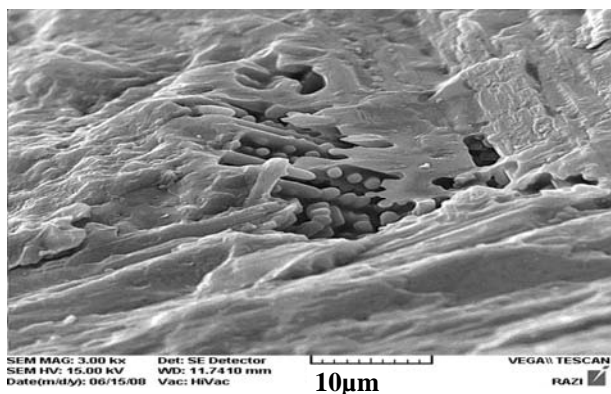
۳-۳ نتایج بررسی‌های میکروسکوپی

در شکل ۱۰ تصویر SEM نمونه GP-610 آمده است. با توجه به نتایج آنالیز فازی، فاز بلوری اصلی در این نمونه دی‌سیلیکات لیتیم است. همچنین بلورهای سوزنی شکل دی‌سیلیکات لیتیم در این تصویر بسیار واضح است.

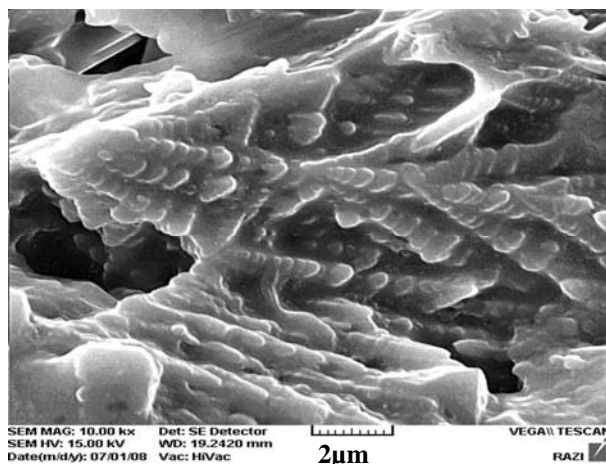
شکل ۱۱، تصویر SEM نمونه GP-nano-510 را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آنالیز فازی، در نمونه GP-nano-510 فازهای بلوری دی‌سیلیکات لیتیم، اورتوفسفات لیتیم و کریستوبالیت متبلور شده‌اند؛ اما شدت این فازهای بلوری بسیار کم است و بیشترین حجم نمونه را فاز شیشه تشکیل می‌دهد.

در شیشه-سرامیک دارای جوانه زای $\text{nano-P}_2\text{O}_5$ بلورهای اورتوفسفات لیتیم و دی‌سیلیکات لیتیم زیادی متبلور شدند؛ در نتیجه بلورهای دی‌سیلیکات لیتیم در حین رشد به یکدیگر و همچنین به بلورهای اورتوفسفات لیتیم برخورد می‌کنند و مانع رشد آنها در جهت محور C می‌شود. مورفولوژی بلورهای دی‌سیلیکات لیتیم از سوزنی به کروی تغییر می‌کنند. در شکل ۱۲ بلورهای کروی شکل دی‌سیلیکات لیتیم به وضوح مشخص هستند.

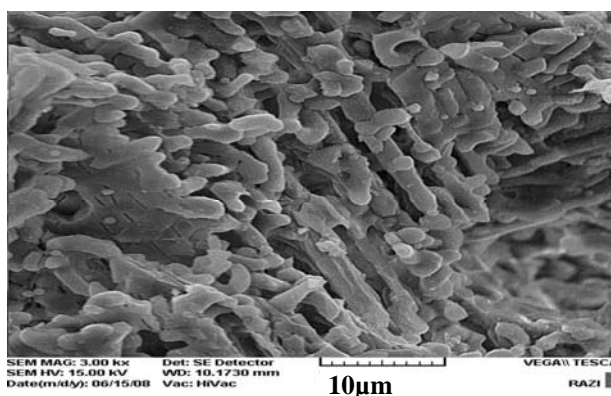
شکل ۱۳ تصویر SEM از نمونه GN-S-515 را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آنالیز فازی، فاز بلوری اصلی در این نمونه اسپودومن است. در این نمونه تبلور سطحی قطعه شیشه‌ای یکپارچه که نامطلوب است مشاهده شد. در مورد تبلور سطحی نمونه‌های یکپارچه، رشد بلورها به صورت جهت‌دار خواهد بود. رشد سطحی و جهت‌دار بلورها و درشت شدن آنها در نمونه‌های یکپارچه باعث ترک خوردن آنها می‌شود؛ در نتیجه وقتی مکانیزم جوانه‌زنی به صورت سطحی است، باید به جای شکل دادن قطعه به صورت یکپارچه (از حالت مذاب) ابتدا



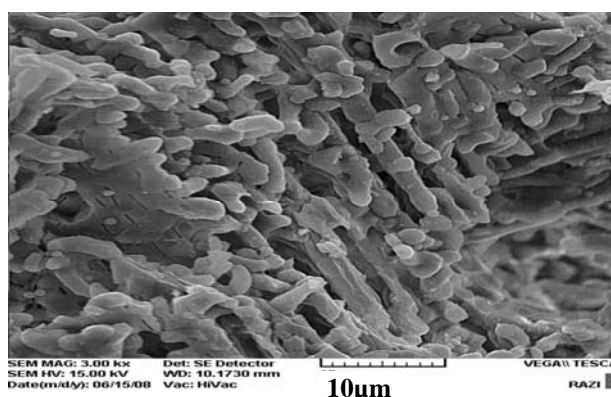
شکل ۱۴. تصویر SEM از سطح شکست نمونه GN-S-610 با بزرگنمایی ۳۰۰۰.



شکل ۱۳. تصویر SEM از سطح شکست نمونه GN-S-515 با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر.



شکل ۱۵. تصویر SEM از سطح شکست نمونه GN-S-770 با بزرگنمایی ۳۰۰۰.



شکل ۱۶: تصویر SEM از سطح شکست نمونه GN-S-880 با بزرگنمایی ۳۰۰۰.

مذاب را به صورت پودر شیشه یا فریت دریاوریم. آن گاه آن پودر را مانند روش های معمول در ساخت سرامیک ها پس از شکل دادن (اغلب با کمک پرس) در عملیات حرارتی قرار دهیم. پودر شیشه حین عملیات حرارتی به طور هم زمان زینتر و متبلور می شود [۲۱]. مطابق شکل، بلورها در این نمونه به صورت جهت دار شروع به رشد کرده اند.

شکل ۱۴ تصویر SEM نمونه GN-S-610 را نشان می دهد. باتوجه به تصویر، در مرحله دوم عملیات حرارتی شدت تبلور فازهای بلوری بیشتر می شود؛ اما هنوز مقدار زیادی فاز شیشه بلورها را احاطه کرده اند. مطابق شکل بلورها در این نمونه به صورت جهت دار رشد کرده اند.

شکل ۱۵ تصویر SEM از نمونه GN-S-770 را نشان می دهد. باتوجه به نتایج آنالیز فازی، فاز بلوری اصلی نیز در این نمونه اسپودومن است. در این نمونه رشد بلورها بیشتر شده است و بلورهای جهت دار مشاهده می شوند.

شکل ۱۶ تصویر SEM از نمونه GN-S-880 را نشان می دهد. همان طور که مشخص است تبلور فازهای بلوری در این نمونه نیز به صورت جهت دار است.

۳-۳. بررسی خواص مکانیکی

خواص مکانیکی شیشه-سرامیک‌ها به‌اندازه و جزء حجمی فازهای بلوری، استحکام، اختلاف مدول الاستیک و اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فاز بلوری و زمینه شیشه‌ای بستگی دارد [۲]. در شیشه - سرامیک با جوانه زای nano- P₂O₅ جزء حجمی فاز دی سیلیکات لیتیم زیاد بود. این بلورها در حین رشد به یکدیگر برخورد کرده‌اند و امکان درشت شدن آنها و اُفت خواص مکانیکی از بین رفته است. در این نمونه به علت کم‌تر بودن جزء حجمی فاز اسپودومن، بین ضریب انبساط حرارتی فازهای بلوری اختلاف کمتری وجود دارد. استحکام خمشی نمونه GP-nano-625 نسبت به نمونه GP-610 بیشتر است. خواص مکانیکی شیشه-سرامیک‌های دارای جوانه‌زای P₂O₅ در جدول ۴ مشاهده می‌شود.

به علت ایجاد ترک‌های زیاد در شیشه-سرامیک دارای جوانه زای Nb₂O₅ اندازه گیری خواص این شیشه-سرامیک ممکن نشد.

۴. نتیجه گیری

۱. در هر دو شیشه-سرامیک با جوانه‌زای submicron-P₂O₅

جدول ۴. خواص مکانیکی شیشه-سرامیک‌های دارای جوانه‌زای P₂O₅

خواص	GP-nano-625	GP-610
میکروسختی	۶۲۰±۱۰	۵۴۰±۱۰
استحکام خمشی (MPa)	۲۸۰±۵۰	۲۰۰±۵۰

و nano-P₂O₅ فاز بلوری اصلی دی سیلیکات لیتیم می‌باشد. فازهای بلوری فرعی در شیشه - سرامیک با جوانه زای submicro-P₂O₅ بتا اسپودومن، متاسیلیکات لیتیم و کریستوبالیت و در نمونه با nano-P₂O₅ شامل بتا اسپودومن، کریستوبالیت و اورتوفسفات لیتیم هستند. در شیشه-سرامیک با جوانه زای Nb₂O₅ فاز بلوری اصلی اسپودومن است.

۲. استفاده از P₂O₅ به‌منزله عامل جوانه‌زا مکانیزم تبلور به‌صورت حجمی و در حضور Nb₂O₅ مکانیزم تبلور به‌صورت تبلور سطحی قطعه شیشه‌ای یکپارچه انجام می‌شود.

۳. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی DSC نشان می‌دهد که با نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه زای P₂O₅ سرعت جوانه زنی افزایش می‌یابد و در نتیجه جوانه زنی در دمای کمتر رخ می‌دهد. با تغییر نوع جوانه‌زا و استفاده از Nb₂O₅ به‌منزله عامل جوانه‌زا دمای عملیات حرارتی تغییر می‌کند.

۴. نتایج حاصل از XRD نشان می‌دهد که با نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه زای P₂O₅ جزء حجمی فاز بلوری اصلی دی سیلیکات لیتیم افزایش و جزء حجمی فازهای فرعی و میانی کاهش می‌یابد. با کاهش جزء حجمی فاز بلوری اسپودومن (باتوجه به ضریب انبساط حرارتی پایین این فاز) ضریب انبساط حرارتی شیشه - سرامیک به دندان طبیعی نزدیک تر می‌شود. همچنین نانومتری شدن اندازه ذرات جوانه زای P₂O₅ باعث مصرف کامل بلورهای متاسیلیکات لیتیم برای تشکیل فاز دی سیلیکات لیتیم می‌شود؛ در نتیجه در شیشه - سرامیک با جوانه زای نانو فاز متاسیلیکات لیتیم وجود نخواهد داشت و خواص مکانیکی بهبود می‌یابد.

۵. نتایج حاصل از SEM نشان می‌دهد که با نانومتری شدن

- the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ System”, *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 263-264 (2000) 388-394.
8. Xingzhong, G., Hui, Y., Chen, H. and Fangfang, S., “Crystallization and Microstructure of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Containing Complex Nucleating Agent”, *J. of Thermochimica Acta*, Vol. 444 No. 2 (2006) 201-205.
 9. James, P., Iqbal, Y., Jais, U., Jordery, S. and Lee, W., “Crystallisation of Silicate and Phosphate Glasses”, *J. of Non-Cryst Solids*, Vol. 219 (1997) 17-29.
 10. Avrami, M., “Kinetics of Phase Change”, *J. of Chem. Phys*, Vol. 7 Issue 12 (1939) 1103-1112.
 11. Johnson, W. and Mehl, R., “Reaction kinetics in Processes of Nucleation and Growth”, *J. of Trans. Aime*, Vol. 135 (1939) 416-458.
 12. Kissinger, H., “Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis”, *J. of Res. Nat. Burton Stand*, Vol. 57 No. 4 (1956) 217-221.
 13. Hu, A., Liang, K. and Fei, P., “Crystallization and Microstructure Changes in Fluorine-Containing $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses”, *J. of Thermochim. Acta*, Vol. 413 No. 2 (2004) 53-55.
 14. Augis, J. and Bennett, J., “Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method”, *J. of Thermal. Anal*, Vol. 13 No. 2 (1978) 283-292.
 15. Hu, A., Li, M. and Mao, D., “Growth Behavior, Morphology and Properties of Lithium Aluminosilicate Glass Ceramics with Different Amount of CaO, MgO and TiO_2 Additive”, *J. of Ceramics International*, Vol. 34 No. 6 (2008) 1393-1397.
 16. Riello, P., Canton, P., Comelato, N., Polizzi, S., Verit, M., Fagherazzi, G., Hofmeister, H. and Hopfe, S., “Nucleation and Crystallization Behavior of Glass-Ceramic Materials in the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System for Their Transparency Properties”, *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 288 No. 3 (2001) 127-139.
 17. Shennawi, A., Hamzawy, E., Khater, G. and Omar, A., “Crystallization of Some Aluminosilicate Glasses”, *J. of Ceramics International*, Vol. 27 No. 7 (2001) 725-730.
۱۸. مارقوسیان واهاک؛ شیشه ساختار، خواص و کاربرد، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، (۱۳۸۱)، ۸۳-۴۰۴.
19. Borom, M., Turkalo, A. and Doremus, R., “Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics”, *J. of Am Ceram Soc*, Vol. 58 No. 9-10 (1975) 385-391.
 20. McMillan, P., Phillips, S. and Partridge, G., “The Structure and Properties of a Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramic”, *J. of Mater Sci*, Vol. 1 No. 9-10 (1966) 269-279.

اندازه ذرات جوانه زای، مورفولوژی فاز دی سیلیکات لیتیم از سوزنی شکل به کروی تغییر می یابد. همچنین در تبلور سطحی نمونه های یکپارچه به علت رشد سطحی و جهت دار بلورها و درشت شدن آنها، در نمونه ها ترک های زیادی ایجاد می شود.

۶. باتوجه به نتایج آزمایشات مختلف میکروسختی و استحکام خمشی در نمونه با جوانه زای نانو بیشتر خواهد بود.

مراجع

1. Schneider, S., Engineered Material Handbook, Ceramic and Glass, ASM International, Publisher: CRC Press, ISBN-10: 0871702827 ISBN-13: 978-0871702821 Vol. 4 (1991) 870.
2. Holand, W. and Beall, G.H., Glass-Ceramic Technology, Publisher: Wiley-Blackwell, ISBN-10: 1574981072 (2002) 76-83.
3. Wen, G., Zheng, X. and Song, L., “Effects of P_2O_5 and Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Lithium Disilicate Glass-Ceramics”, *J. of Acta Materialia*, Vol. 55 No. 10 (2007) 3583-3591.
4. Zheng, X., Wen, G., Song, L. and Huang, X., “Effects of P_2O_5 and Heat Treatment on Crystallization and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics”, *J. of Acta Materialia*, Vol. 56 Issue 3 (2008) 549-558.
5. Holand, W., Apel, E., Hoenvan’t, Ch. and Rheinberger, V., “Studies of Crystal Phase Formations in High-Strength Lithium Disilicate Glass-Ceramics”, *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352 No. 38 (2006) 4041-4050.
6. Iqbal, Y., Lee, W., Holand, D. and James, P., “Crystal Nucleation in P_2O_5 -Doped Lithium Disilicate Glasses”, *J. of Materials Science*, Vol. 34 No. 18 (1999) 4399-4411.
7. Cramer, S., Clausbruch, V., Schweiger, M., Holand, W. and Heinberger, V., “The Effect of P_2O_5 on the Crystallization and Microstructure of Glass-Ceramics in