

بررسی اثر Li_2O بر خواص شیشه - سرامیک‌ها بر پایه $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} (\text{Li}_2\text{O}) - \text{F} - \text{TiO}_2$

ملیحه قاسم‌زاده^{۱*} و علی نعمتی^۲

۱- مربی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

*ghasemzadeh@kiauo.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۸۹/۰۳/۱۹، تاریخ پذیرش: ۸۹/۰۵/۱۶)

چکیده

در این تحقیق اثر جایگزینی مقادیر مختلف Li_2O با K_2O بر خواص حرارتی، نوع فازهای بلوری و ریزساختار شیشه-سرامیک میکا بررسی گردید. بررسی رفتار حرارتی دمای تبلور، نقطه نرم‌شوندگی و دمای ذوب شیشه‌های حاصله توسط آنالیز حرارتی DTA مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج DTA محدوده دمای بهینه عملیات حرارتی مشخص و شیشه‌ها در دماهای مختلف عملیات حرارتی گردیدند. نوع فازهای متبلور شده با کمک پراش پرتو ایکس (XRD)، شکل و یکنواختی ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. نتایج نشان داد با جایگزینی اکسید لیتیم به جای اکسید پتاسیم دمای انتقال به شیشه و دمای نرم‌شوندگی و در نهایت دمای تبلور فازهای بلوری کاهش می‌یابد. در ترکیب شامل پتاسیم فازهای میکای نوع پتاسیم و سیلیکات پتاسیم و در ترکیب شامل لیتیم بتا-اسپودومن و کندرودیت متبلور شدند. ریزساختار ترکیب حاوی پتاسیم، شامل کریستال‌های ورقه‌ای است در حالی که ریزساختار نمونه‌های حاوی لیتیم، حاصل از رشد دندریتی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی:

شیشه-سرامیک، ریزساختار، تبلور، فلوروفلوگوپیت.

۱- مقدمه

ماشینکاری‌شونده به اوایل سال ۱۹۷۰ برمی‌گردد. در این شیشه-سرامیک‌ها فاز متبلور شده به صورت بلورهای دو بعدی و در هم قفل شده میکا می‌باشد که به طور تصادفی در زمینه شیشه پخش شده و باعث ایجاد خواص الکتریکی و مکانیکی کم نظیر می‌گردد. این شیشه-سرامیک‌ها به دلیل خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و به خصوص قابلیت ماشینکاری بالا کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های صنعتی، تکنولوژی و

شیشه-سرامیک‌ها گروه جدیدی از مواد سرامیکی هستند. این مواد از طریق عملیات حرارتی و تبلور کنترل شده مذاب شیشه به دست می‌آیند. نوع فاز بلوری متبلور شده ویژگی‌های نهایی شیشه-سرامیک را تعیین می‌کند. شیشه-سرامیک‌های ماشینکاری‌شونده بر پایه تبلور فاز بلوری فلوروفلوگوپیت می‌باشد [۱-۳]. ساخت و سنتز این نوع شیشه-سرامیک‌های

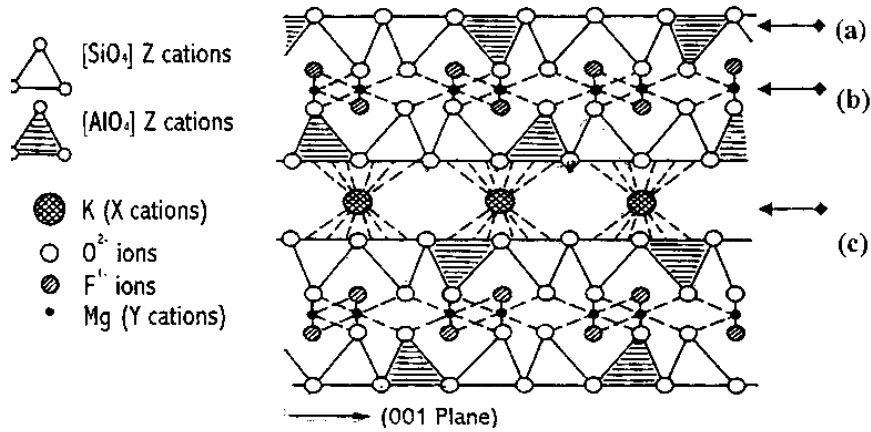
می شوند. مواضع هشت وجهی که از دو یون فلئور و چهار یون اکسیژن تشکیل شده اند. توسط کاتیون هایی با شعاع یونی $0.9 - 0.6$ آنگسترم (نظیر Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} و Li^+) اشغال می شوند. شکل (۱) ساختمان بلورین فلئور و میکا را نشان می دهد. به طور کلی می توان گفت که پارامترهای ریزساختاری از قبیل اندازه دانه، نسبت طول به ضخامت ورقه های میکا و درصد حجمی فاز تبلور یافته، نقش مهمی را در رفتار مکانیکی و حرارتی این شیشه-سرامیک ها ایفا می کنند. این ویژگی ها به دلیل ساختار ورقه ای بلورهای میکا می باشد که در شکل (۱) به طور شماتیک این ساختار لایه ای نشان داده شده است. بررسی های انجام شده نشان می دهد که ترکیب شیشه اولیه تأثیر مستقیم بر خواص نهایی شیشه-سرامیک دارد [۱۱-۶].

در این تحقیق اثر جایگزین لیتیم با پتاسیم بر خواص شیشه-سرامیک های بر پایه میکا در سیستم $(Li_2O) - F - TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - B_2O_3 - K_2O$ مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مصرفی در این تحقیق به استثناء سیلیس همگی از مواد اولیه با خواص بیش از ۹۹٪ می باشند. برای تأمین SiO_2 از سیلیس اسیدشونی شده استفاده گردید. مواد اولیه مورد استفاده دیگر عبارتند از: $MgCO_3$, Al_2O_3 , $LiCO_3$, MgF_2 , K_2CO_3 , TiO_2 و H_3BO_3 . ترکیب شیمیایی نمونه ها در جدول (۱) نشان داده شده است. تغییر ترکیب در جهت انجام شد که به ترتیب از مقدار K_2O کم و به Li_2O اضافه شود. سه نمونه حاوی $7/56$ ، $3/78$ و صفر درصد وزنی اکسید لیتیم که به ترتیب به صورت L_7 و L_3 و L_0 نامگذاری شدند، تهیه گردید. ترکیب های مورد نظر پس از توزین با ترازوی دیجیتال با دقت 0.01 را در بوتله آلومینایی ریخته و سپس در دمای 1450 درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت ذوب گردید. سپس مذاب در قالب فولادی ریخته گری شده و در کوره آئیل در دمای 500 درجه سانتی گراد جهت تنش زدایی آئیل شد.

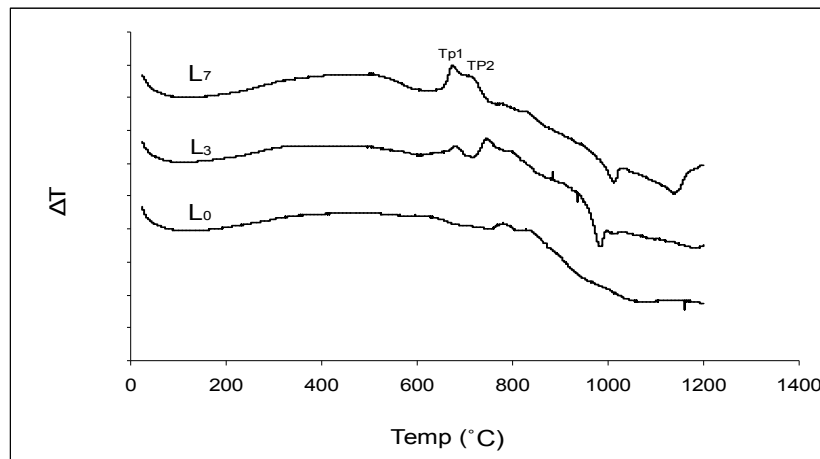
پزشکی و در صنایع هسته ای و نیز در تجهیزات نوری و لیزرهای جامد دارند [۵-۲]. سیستم های متعددی بر اساس ترکیب مولکولی و ساختار بلوری برای ترکیبات میکا وجود دارد. پائولیک فرمول عمودی $(OH, F) X_n Y_4 O_{10}$ را برای ترکیبات مختلف میکا پیشنهاد کرده است. در این فرمول $2 \leq x, n \leq 3$ نمایانگر کاتیون هایی با شعاع یونی $0.6 - 0.9$ آنگسترم و عدد همسایگی ۶ و Y نشان دهنده کاتیون هایی با شعاع یونی $0.3 - 0.5$ آنگسترم و عدد همسایگی ۴ (عمدتاً سیلیکون و آلومینیوم است) می باشد. با در نظر گرفتن این فرمول، فرمول عمومی میکای فلئور $ZX_n Y_4 O_{10} F_2$ می باشد که Z نمایانگر کاتیون هایی با شعاع یونی $1 - 1/6$ آنگسترم و عدد همسایگی ۱۲ است که عمدتاً پتاسیم و گاهی اوقات فلزات قلیایی و دیگری نظیر Na , Rb , Cs و یا کاتیون های قلیایی خاکی نظیر Ca^{2+} , Cr^{2+} , Ba^{2+} می باشد. ساختمان میکای فلئور تتراسیلیسیک از دو لایه چهار وجهی و یک لایه هشت وجهی میانی تشکیل شده است. یک چهار وجهی در یک صفحه با به اشتراک گذاشتن سه اکسیژن خود به چهار وجهی های دیگر متصل و هر آنیون بین دو چهار وجهی مشترک است. با گسترش این اتصالات یک شبکه هگزاگونال ایجاد می شود. این دو ورقه چهار وجهی توسط یون های Mg با عدد همسایگی ۶ (در مرکز یک هشت وجهی) محکم به هم متصل شده اند. آنیون های تشکیل دهنده این هشت وجهی دو یون فلئور و چهار یون اکسیژن می باشند. یون های پتاسیم در همسایگی ۱۲ تایی، دو ورقه مجاور را به هم متصل می کنند و صفحه کلیواژ میکا در بین این ورقه ها قرار دارد. کاتیون های موجود در همسایگی ۴ تایی معمولاً سیلیسیم و با ترکیبی از سیلیسیم و آلومینیوم هستند. میکایی که در مواضع چهار وجهی آن فقط سیلیسیم وجود دارد تتراسیلیسیک، گونه ای که علاوه بر سیلیسیم دارای آلومینیوم نیز می باشد و نسبت $\frac{Si}{Al}$ در آنها برابر سه می باشد. تری سیلیسیک و میکاهایی که در مواضع چهار وجهی شان تعداد یکسانی از سیلیسیم و آلومینیوم قرار دارد میکای دی سیلیسیک نامیده



شکل (۱): نمایش شماتیک ساختار میکا.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی و پارامترهای فیزیکی نمونه‌های مورد مطالعه.

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	K_2O	F	TiO_2	Li_2O	T_f/C°	T_p/C°	$\Delta T = T_f - T_p$
L_0	۳۷/۹۶	۱۵/۳۶	۶/۳۲	۱۸/۱	۷/۵۶	۹	۵/۶	صفر	۱۰۴۲	۷۷۷	۲۶۵
L_3	۳۷/۹۶	۱۵/۳۶	۶/۳۲	۱۸/۱	۳/۷۸	۹	۵/۶	۳/۷۸	۹۷۸	۶۷۸	۳۰۰
L_7	۳۷/۹۶	۱۵/۳۶	۶/۳۲	۱۸/۱	صفر	۹	۵/۶	۷/۵۶	۱۰۰۸	۶۷۰	۳۳۸



شکل (۲): منحنی DTA نمونه‌های تبلور یافته.

شیشه-سرامیک‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL Series XL30) بررسی گردید.

۳- نتایج و بحث

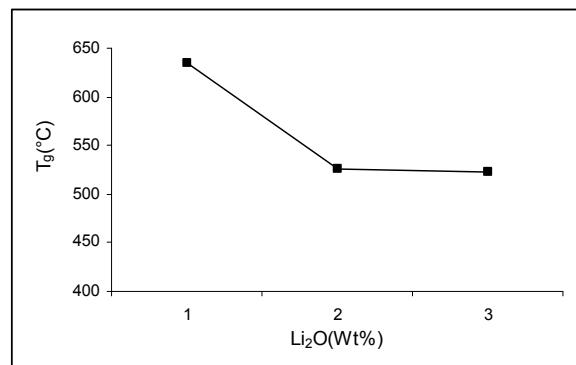
در شکل (۲) منحنی رفتار حرارتی نمونه‌های L_0 و L_3 و L_7 که با آنالیز DTA انجام شده، نشان داده شده است. مطابق این شکل

بررسی رفتار حرارتی ترکیب‌های مختلف شیشه و تعیین دمای انتقال به شیشه (T_g)، دمای نرم‌شوندگی (T_s)، دمای تبلور (T_c) و دمای ذوب با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA) انجام شد. برای شناسایی نوع فازهای بلورین ایجاد شده در هر نمونه، از دستگاه پراش پرتو ایکس (Philips PW 1800 X-Ray Diffractometer) استفاده شد. در نهایت ریزساختار

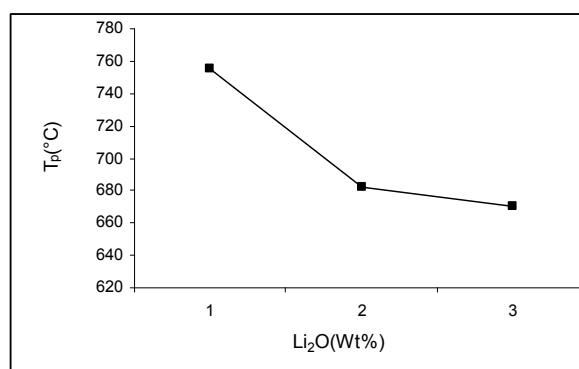
در شکل (۳) و (۴) منحنی تغییرات مقادیر دمای پیک تبلور و دمای نرم‌شوندگی شیشه‌ها نشان داده شده است. به نظر می‌رسد اکسید لیتیم در ترکیب شیشه (نمونه L_3 , L_7) باعث گسستگی شبکه شیشه می‌شود. گسستگی شبکه شیشه موجب جوانه‌زنی و تبلور راحت‌تر فاز بلوری در زمینه شیشه‌ای می‌گردد و نتیجه آن دمای پایین‌تر پیک تبلور و پیک‌های تبلور تیزتر می‌باشد. در تحقیقی مشابه به وسیله هنری^۱ و همکارانش، آنان نشان دادند با جایگزینی Li_2O با منیزیم شبکه شیشه گسسته شده و انرژی اکتیواسیون برای کریستالیزاسیون کاهش می‌یابد [۴].

نوع فازهای متبلور شده در نمونه‌های مختلف با تکنیک XRD شناسایی گردید. در شکل (۵) نتایج آزمایش‌های انجام شده در مورد آنالیز فازی نمونه‌ها نشان داده شده است. فازهای متبلور شده در نمونه‌های تهیه شده با درصد‌های مختلف لیتیم، بتا-اسپودومن، کندرودیت و میکای پتاسیمی می‌باشد. به نظر می‌رسد که لیتیم در فاز شیشه باقی مانده و سنتز لیتیم-میکا با یون Li^+ بین لایه‌ای امکانپذیر نمی‌باشد یعنی اندازه یون Li^+ برای قرارگیری در بین لایه با عدد همسایگی ۱۲، کوچک می‌باشد [۴]. در نمونه L_0 که در دمای $830^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد فاز میکای پتاسیمی و سیلیکات تیتانیم پتاسیم و در نمونه L_3 که در دمای $670^\circ C$ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شد، کندرودیت با شدت کم کریستاله گردید. با افزایش دما در نمونه‌ای که در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد برای ۲ ساعت عملیات حرارتی شد، میکای پتاسیمی و بتا-اسپودومن متبلور گردید. در نمونه L_7 در $670^\circ C$ درجه سانتی‌گراد کندرودیت و بتا-اسپودومن متبلور شد و شدت پیک بتا-اسپودومن با افزایش دما تا $710^\circ C$ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. شدت نسبی پیک‌های تبلور تا دمای تبلور افزایش می‌یابد زیرا با افزایش دما نفوذ افزایش یافته و گرانروی (ویسکوزیته) کاهش بیشتری می‌یابد در نتیجه شدت نسبی پیک تبلور افزایش می‌یابد [۷].

شکل (۶) نشان‌دهنده ریزساختار نمونه‌های فوق می‌باشد. نمونه L_3 و L_7 دارای ریزساختار حاصله از رشد اسفرولیتی^۲ می‌باشد.

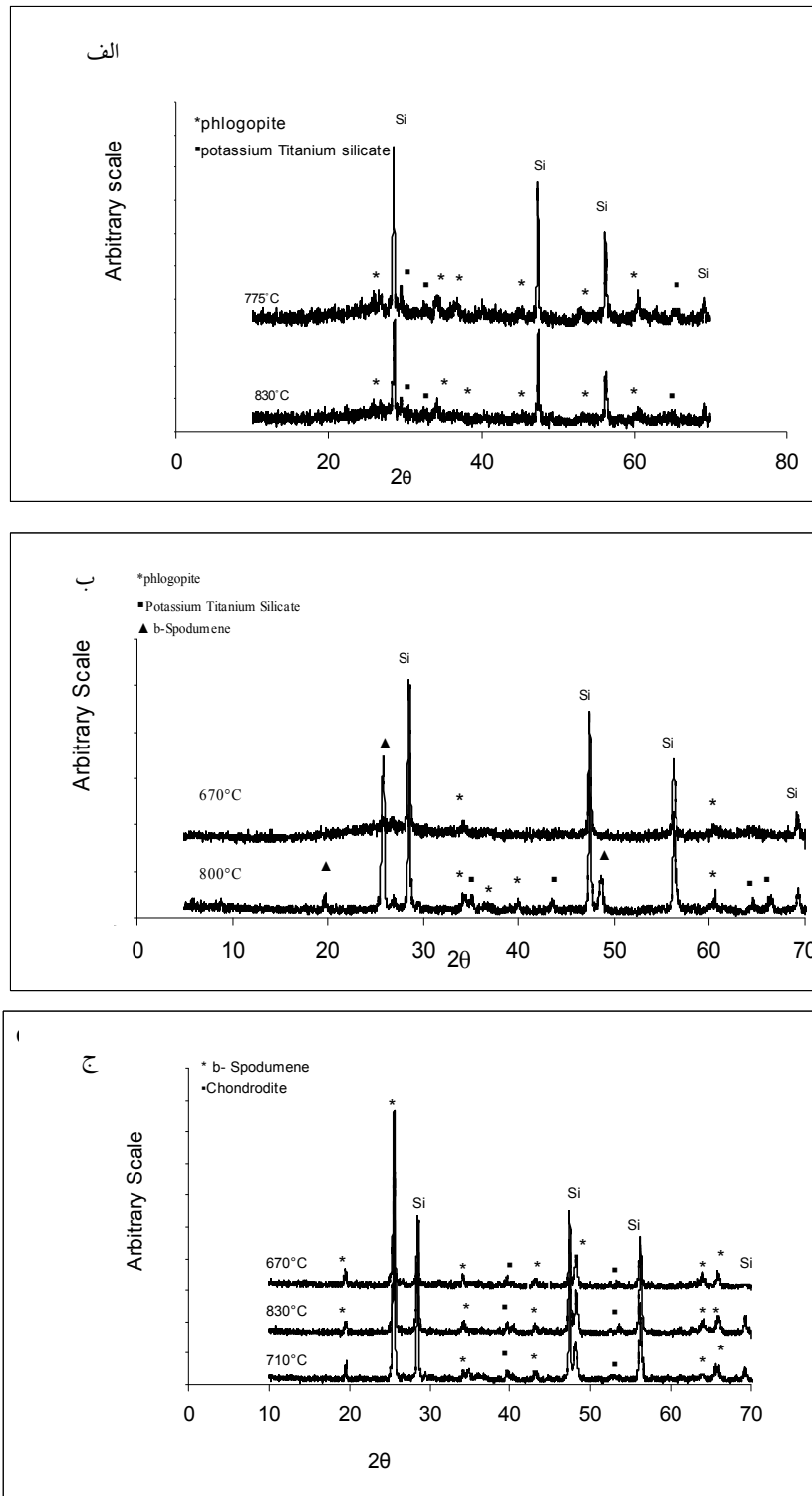


شکل (۳): منحنی تغییرات دمای نرم‌شوندگی شیشه بر حسب مقدار لیتیم در ترکیب.

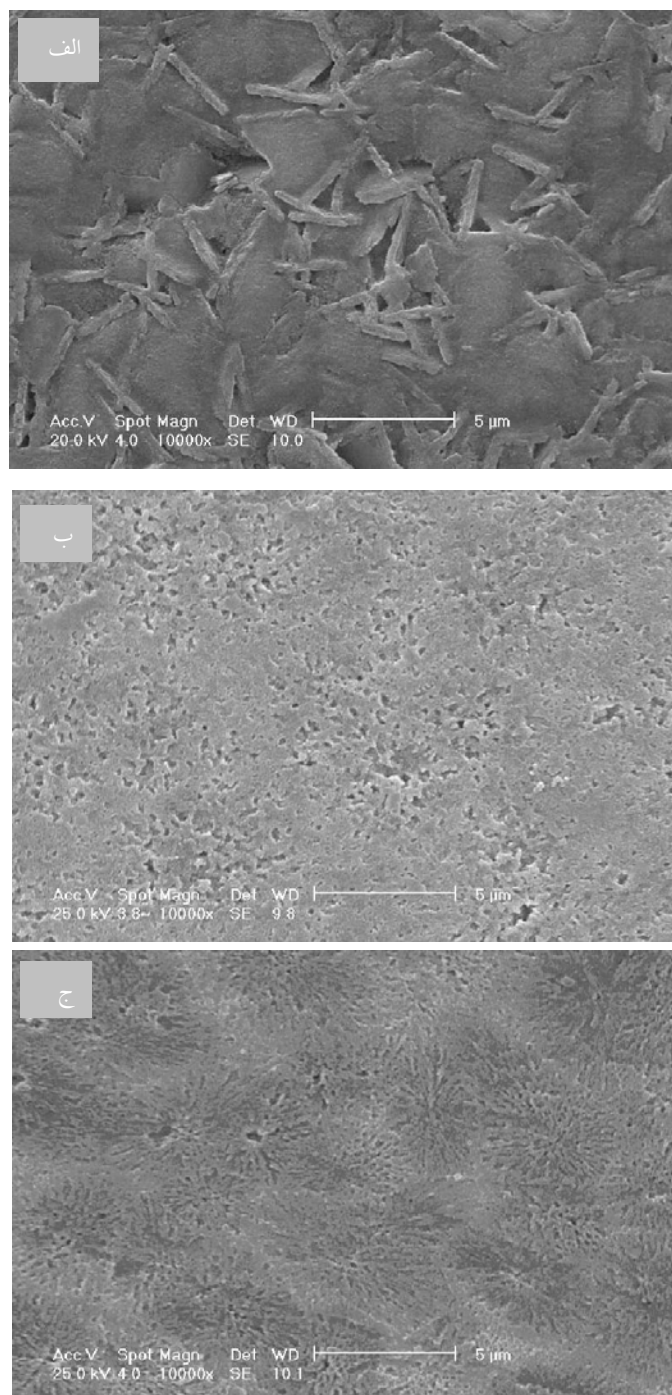


شکل (۴): منحنی تغییرات دمای پیک تبلور بر حسب مقدار لیتیم در ترکیب.

در مورد هر نمونه دو پیک آگروترومیک (حرارت‌زا) مشاهده می‌شود که مربوط به تبلور دو فاز بلوری در این سیستم است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار Li_2O در ترکیب، دمای هر دو پیک کاهش یافته است. به طور مثال در نمونه L_0 دمای پیک تبلور اول $775^\circ C$ درجه سانتی‌گراد است در حالی که در نمونه L_7 ، $670^\circ C$ درجه سانتی‌گراد است. شکل پیک که نشان‌دهنده قابلیت شیشه برای تبلور است، با تغییر ترکیب پیک‌ها تیزتر (شارپ‌تر) شده است. توانایی شیشه برای تبلور به وسیله فاکتور $\Delta T = T_i - T_p$ محاسبه می‌شود که این مقادیر در جدول (۱) آورده شده است. مطابق با جدول (۱) با افزایش Li_2O این فاکتور افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده قابلیت تبلور بیشتر می‌باشد.



شکل (۵): الگوی پراش پرتو x نمونه‌های مختلف حرارتی شده در دمای پیک تبلور به مدت ۲ ساعت، (الف) نمونه L_0 ، (ب) نمونه L_3 و (ج) نمونه L_7 .



شکل (۶): ریزساختار نمونه‌های عملیات حرارتی شده به مدت ۲ ساعت، (الف) نمونه L_۰ بعد از عملیات حرارتی در ۸۳۰ درجه سانتی‌گراد، (ب) نمونه L_۳ بعد از عملیات حرارتی در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و (ج) نمونه L_۷ بعد از عملیات حرارتی در ۸۳۰ درجه سانتی‌گراد.

اصولاً به علت دور بودن نسبی جوانه‌ها از یکدیگر حاصل می‌شود در نتیجه مشکل بودن و آهسته بودن فرآیند جوانه‌زنی است. این مورفولوژی مجموعه‌ای از بلورها را نشان می‌دهد که

این مورفولوژی که همه اسفرولیتی‌ها به شکل شعاعی رشد می‌کنند از مکانیزم تبلوری حاصل می‌گردد که مستلزم رشد در سه جهت، از جوانه‌ای واحد می‌باشد. مورفولوژی اسفرولیتی که

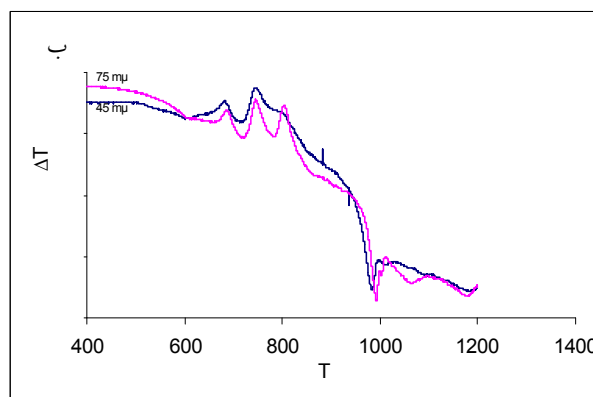
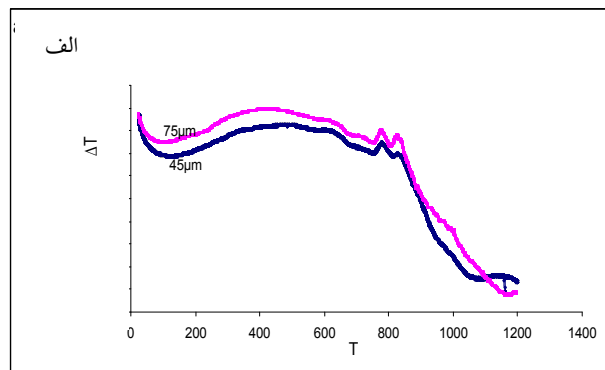
اندازه ذرات پودر شیشه (سطح ویژه آن) حساس خواهد شد. در نتیجه اختلاف قابل توجهی در دمای پیک تبلور برای دو سری از اندازه ذرات مشاهده می‌گردد. جهت بررسی نقش مقادیر مختلف Li₂O در ساز و کار تبلور (سطحی یا حجمی) از دو محدوده دانه‌بندی ۴۵ μm و ۷۵ μm آزمایش DTA به عمل آمد. شکل (۷) نشان می‌دهد در نمونه L₀ و L₃ جابجایی پیک دمای تبلور زیاد نیست که بیانگر حجمی بودن تبلور می‌باشد گرچه تصاویر SEM این مسئله را در مورد نمونه L₃ و L₇ تأیید نمی‌نماید. نمونه L₃، L₇ دارای ریزساختار اسفروولیتی می‌باشد. مورفولوژی اسفروولیتی که اصولاً به علت دور بودن نسبی جوانه‌ها از یکدیگر حاصل می‌شود در نتیجه مشکل بودن و آهسته بودن فرآیند جوانه‌زنی است.

۴- نتیجه گیری

تهیه و سنتز شیشه - سرامیک‌های میکا وابستگی زیادی به ترکیب اولیه شیشه و دمای عملیات حرارتی شیشه‌ها دارد. به طوری که با جایگزینی اکسید لیتیم به جای اکسید پتاسیم دمای انتقال به شیشه و دمای نرم‌شوندگی و در نهایت دمای تبلور فازهای بلوری کاهش می‌یابد. در نمونه‌های حاوی لیتیم فازهای کندرودیت و بتا-اسپودومن و در ترکیبات حاوی پتاسیم، میکا و سیلیکات تیتانیم پتاسیم متبلور می‌شود. ریزساختار ترکیب حاوی میکای پتاسیمی حاوی کریستال‌های ورقه‌ای است در حالی که ریزساختار نمونه‌های حاوی لیتیم حاصل از رشد اسفروولیتی و دندریتی می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] P. Riello, P. Canto, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verita and S. Hopfe, "Nucleation and Crystallization Behavior of Glass-Ceramic Materials in the Li₂O - Al₂O₃ - SiO₂ System of Interest for Their Transparency Properties", J. Non-Cryst. Sol., Vol. 288, pp. 127-133, 2001.
- [2] D. S. Baik, K. S. No., J. S. Chun and H. Y. Cho., "Effect of the Aspect Ratio of Mica Crystals and Crystallinity on the Microhardness and Machinability of Mica Glass-Ceramics", Journal of mat. Proc. Tech., Vol. 67, pp. 50-54, 1997.
- [3] S. Taruta, K. Mukoyama, S. S. Suzuki, K. Kitajima and N. Takusayawa, "Crystallization Process and Some Properties



شکل (۷): منحنی DTA ترکیب: (الف) L₀ و (ب) L₃ با دو دانه‌بندی ۴۵ μm و ۷۵ μm.

از مرکزی مشخص (جوانه) آغاز به رشد نموده و با ایجاد شاخه‌های اصلی و فرعی متعدد فضا را پر می‌کند.

نمونه L₀ دارای بافتی است که بلورهای آن دارای جهات خاصی نمی‌باشد و بلورهای میکا مقدار کمی رشد می‌کنند و شیشه باقی‌مانده ساختاری قوی در اطراف کریستال‌های میکا ایجاد می‌کند که از تغییر فرم پلاستیک کریستال‌های میکا جلوگیری می‌کند. به علت آنکه در این نمونه‌ها ساختار در هم قفل شده را مشاهده نمی‌کنیم ماشینکاری نمونه L₀ نسبت به نمونه L₇ کمتر است. ظاهراً وجود Li₂O باعث سست شدن ساختار شیشه سرامیک حاصله و ماشینکاری راحت‌تر آن می‌شود.

یکی از معیارهایی که جهت تعیین تبلور شیشه در سطح و یا حجم قطعه مورد استفاده قرار می‌گیرد، اختلاف دمای پیک تبلور برای دو سری از اندازه ذرات پودر شیشه می‌باشد. به طوری که هر گاه تبلور از سطح آغاز شود، دمای پیک تبلور به

- [9] D. U. Tulyagonor, S. Aga Thopoulos and H. R. Fernandes, "Preparation and Crystallization of Glasses in the System Tetrasilicic Mica-Fluorapatite-Diopside", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 3521-3528, 2004.
- [10] M. Cornelia and C. Jana, "Crystallization of Rod-Shaped Fluoroapatite from Glass Melts in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F}_2$ ", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 248, pp. 169-175, 1999.
- [11] Lj. Radonjic and Lj. Nikolic, "The Effect of Fluorine Source and Concentration on the Crystallization of Machinable Glass-Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 7, pp. 11-16, 1991.
- [4] J. Henry and R. G. Hill, "The Influence of Lithia Content on the Properties of Fluorophlogopite Glass-Ceramics. A. Nucleation and Crystallization Behavior", Journal of Non-Cryst. Sol., Vol. 319, pp. 1-12, 2003.
- [5] J. B. Davis and D. B. Marshall, "Machinable Ceramics Containing Rare-Earth Phosphates", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 8, pp. 2169-75, 1998.
- [6] E. M. El-Meliegy, "Machinable Spodumene-Fluorophlogopite Glass-Ceramics", Ceramics International, Vol. 30, pp. 1059-1065, 2004.
- [7] J. Henry and R. G. Hill, "The Influence of Lithia Content on the Properties of Fluorophlogopite Glass-Ceramics. II. Microstructure Hardness and Machinability", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 319, pp. 3-30, 2003.
- [8] T. Hoche and H. Stefan, "Origin of Unusual Fluorophlogopite Morphology in Mica Glass-Ceramics of the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-F}_2$ ", Journal of Crystal Growth, Vol. 192, pp. 185-195, 1998.

۶- پی نوشت

- 1- Henry
- 2- Spherulitic