

# بررسی سینترپذیری و تبلور شیشه‌سرامیک $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با ذرات نانومتری زیر کونیا

فاطمه وحیدیان<sup>۱\*</sup>، محمد رضوانی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه تبریز، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، ایران

\*Fatemevahidian@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۱۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۶/۲۷)

## چکیده

در تحقیق حاضر بررسی شیشه‌سرامیک  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  با مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ wt% نانوذرات زیر کونیا به عنوان تقویت کننده در حضور افزودنی  $\text{CaF}_2$  به عنوان کمک سینتر مورد مطالعه قرار گرفته است. کامپوزیت‌ها از طریق سینتر-تبلور تهیه شدند. سینترپذیری از طریق اندازه‌گیری چگالی نسبی مورد بررسی قرار گرفت. فازهای بلورین توسط دستگاه پراش گر پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها با روش اثرگذار (microindentation) تعیین شد. ریزساختار نمونه‌ها توسط SEM مورد مطالعه قرار گرفت. شیشه‌سرامیک تقویت شده با ۱۰ wt% زیر کونیا بیشترین چقرمگی شکست را نسبت به شیشه‌سرامیک داشت. مقدار تنش‌های پسماند در اثر انبساط حجم ناشی از استحاله زیر کونیا منجر به افزایش چقرمگی شد. افزودن ۲۰ wt% زیر کونیا نسبت به ۱۰wt% تغییر قابل ملاحظه‌ای در چقرمگی به دلیل عدم سینترینگ کامل در اثر افزایش ویسکوزیته ایجاد نکرد.

## واژه‌های کلیدی:

سینترپذیری، تبلور، شیشه‌سرامیک، سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ، زیر کونیا

## ۱- مقدمه

نانوکامپوزیت‌ها مواد مرکبی هستند که لاقلاً یکی از اجزای تشکیل دهنده آنها در محدوده نانومتری، بین یک تا یکصد نانومتر باشد. به اجزای پراکنده شده در نانوکامپوزیت‌ها، "فاز ثانویه" گفته می‌شود که به صورت ذرات، الیاف و ذرات صفحه‌ای شکل ریز می‌توانند در فاز پیوسته (فاز زمینه) پخش شوند. اجزای فاز ثانویه باید در مقیاس نانومتری باشند ولی

اجزاء فاز زمینه می‌تواند در ابعاد نانومتری یا بالاتر باشد [۱]. پودرهای نانومتری به دلیل سطح ویژه بالا، قابلیت سینترینگ بالایی دارند که منجر به بهبود خواص مکانیکی از قبیل استحکام، سختی و چقرمگی و یکنواختی ریزساختار می‌شود [۱]. شیشه‌سرامیک‌ها دارای استحکام و چقرمگی نسبتاً بالایی هستند که یکی از روش‌های افزایش استحکام و مقاومت به ضربه این مواد، ساخت مواد مرکب با زمینه شیشه‌سرامیک با استفاده از

102840) به عنوان کمک ذوب و جوانه‌زا در مقدار بهینه ۱۲ نسبت وزنی [۱۷] و تقویت کننده ( $ZrO_2$ , HNCC super fine, OEM, Korea) در مقادیر مختلف استفاده شد. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی شیشه‌سرامیک و کامپوزیت شیشه‌سرامیک‌ها آمده است. ترکیب شیشه پایه به صورت SR نامگذاری شده است. ترکیب شیشه مورد نظر بعد از مخلوط سازی در بوت‌های سیلیکات زیرکونیوم در کوره‌ی الکتریکی در دمای  $1450^{\circ}C$  به مدت ۱ ساعت ذوب شد. مذاب حاصله در آب سریع سرد شده تا فریت حاصل شود و برای حصول ذرات با اندازه کمتر از  $63 \mu m$  آسیاب شد. کامپوزیت با افزودن ۵، ۱۰ و ۲۰ wt% پودر زیرکونیا (اندازه ذره میانگین ۹۴ nm) به پودر شیشه تهیه شد. پودر زیرکونیای اولیه با اندازه ذرات (۱۴۶nm) به منظور تهیه ذرات نانومتری با آسیاب سیاره‌ای (LE-۱۰۰) به مدت ۴۰ ساعت آسیاب شد. تعیین اندازه ذره زیرکونیای آسیاب شده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذره (SALD-2102, Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer) صورت گرفت. پودرهای شیشه‌ای اولیه با ۵، ۱۰ و ۲۰ wt% پودر زیرکونیا (با اندازه ذره متوسط ۹۴ nm) مخلوط شد. مخلوط سازی تر در محیط اتانول به مدت ۴۵ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای (LE-۱۰۰) انجام شد. سپس حرارت‌دهی و همزدن همزمان توسط هیتر مغناطیسی (Heater-Steerer) صورت گرفت تا پودر همگن بدست آید سپس پودر هر ترکیب کامپوزیت، با استفاده از ۵/۰ wt% محلول پلی وینیل الکل گرانوله و با فشار ۳۰ MPa در قالب سیلندری تحت پرس تک محوری پرس شدند. رفتار حرارتی شیشه‌سرامیک و شیشه‌سرامیک حاوی مقادیر مختلف افزودنی  $CaF_2$  قبلاً [۱۵] مورد بررسی قرار گرفته است و با توجه به رفتار سینترپذیری شیشه‌سرامیک، محدوده‌ی سینترپذیری کامپوزیت در محدوده‌ی  $1050^{\circ}C$  تا  $1150^{\circ}C$  انتخاب شد. سپس نمونه‌ها در این محدوده دمایی به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی با سرعت  $10^{\circ}C/min$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

ویسکرها یا ذرات تقویت شده است [۲-۳]. در برخی از تحقیقات از زیرکونیای به طور جزئی پایدار شده [۴-۵] و نانو ذرات زیرکونیا [۶] به عنوان استحکام دهنده ذره‌ای استفاده شده است. Wolten [۷] پیشنهاد کرد استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک، مارتنزیتی است و مستقل از دما و نفوذ اتم‌ها است. استحاله مارتنزیتی به عنوان عامل بازدارنده از باز شدن ترک عمل نموده و مقاومت شیشه‌سرامیک در برابر انتشار ترک را افزایش می‌دهد. همچنین کاهش اندازه دانه زیرکونیا باعث بهبود استحکام و سختی می‌شود.

یکی از روش‌های ساخت شیشه‌سرامیک‌ها [۸-۹] و کامپوزیت‌های شیشه‌سرامیک [۱۰-۱۱] سینترینگ و تبلور همزمان پودرهای شیشه است. در این روش پودرهای شیشه پرس و سینتر می‌شوند و تبلور با چگالش همزمان رخ می‌دهد. اگر سرباره مذاب سریعاً توسط آب سرد شود شیشه ریزدانه‌ی سیلیکات Ca-Al-Mg تشکیل می‌شود. بنابراین سرباره کوره بلند به عنوان منبع شیشه در ساخت شیشه‌سرامیک‌های سینتر شده مورد استفاده قرار گرفته و شیشه‌ای شدن مواد اولیه در دمای بالا حذف می‌شود [۱۲-۱۴].

در مطالعات قبلی، تهیه شیشه‌سرامیک‌ها از سرباره کوره بلند ویژگی‌های ضعیفی نشان داده است. بنابراین استفاده از افزودنی‌های سینترینگ الزامی است [۱۵]. سرعت سینترینگ‌سرامیک‌ها با افزودنی‌هایی که اغلب کمک سینتر نامیده می‌شوند، افزایش می‌یابد. کمک سینتر نقطه ذوب پایین‌تری از جزء اصلی داشته و در حالت مذاب موجب ترشوندگی آن می‌شود [۱۶].

## ۲- روش تحقیق

در این پژوهش از  $Al_2O_3$  (آلومینای Martinswerk PB-502 ( $d < 45 \mu m$ ) و  $SiO_2$  (سیلیس همدان اسیدشویی با خلوص بیش از ۹۹ درصد ( $d < 45 \mu m$ ))،  $CaCO_3$  (Merck 102069))،  $K_2CO_3$  (Merck 103924)،  $Mg(OH)_2$  (Merck 5870)،  $Na_2CO_3$  (Merck 106398) و افزودنی  $CaF_2$  (Merck

جدول (۱): ترکیب شیمیایی شیشه‌سرامیک و کامپوزیت شیشه‌سرامیک

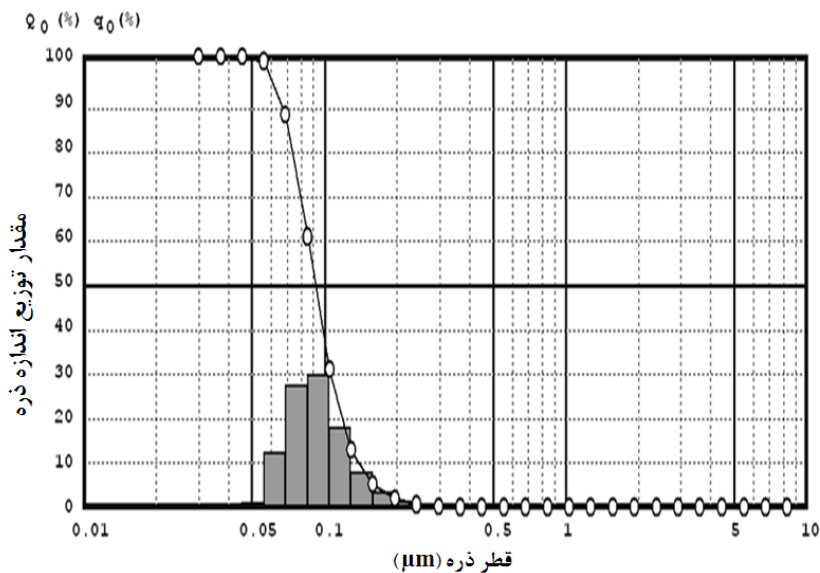
اکسید	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{CaF}_2$	$\text{ZrO}_2$	نمونه
	۵۲/۰۱	۱۲/۸۶	۶/۵۴	۲/۶۶۴	۲/۸۵۳	۲۳/۰۷۲	-	۰	SR
	۵۲/۰۱	۱۲/۸۶	۶/۵۴	۲/۶۶۴	۲/۸۵۳	۲۳/۰۷۲	۱۲	۰	SRF12
	۵۲/۰۱	۱۲/۸۶	۶/۵۴	۲/۶۶۴	۲/۸۵۳	۲۳/۰۷۲	-	۵	SRF12-5%wt $\text{ZrO}_2$
	۵۲/۰۱	۱۲/۸۶	۶/۵۴	۲/۶۶۴	۲/۸۵۳	۲۳/۰۷۲	-	۱۰	SRF12-10%wt $\text{ZrO}_2$
	۵۲/۰۱	۱۲/۸۶	۶/۵۴	۲/۶۶۴	۲/۸۵۳	۲۳/۰۷۲	-	۲۰	SRF12-20%wt $\text{ZrO}_2$

آلومینایی بودند، احتمال ورود ماده پلیمری به محفظه آسیاب حاوی زیرکونیا بوده بنابراین زیرکونیا به مدت ۲ ساعت در دمای  $650^\circ\text{C}$  عملیات حرارتی شد. به منظور تعیین نوع زیرکونیا پس از آسیاب و اطمینان از خلوص آن با توجه به افت وزن گلوله-های آلومینایی (حدود ۰/۰۱ گرم)، از پودر زیرکونیا آنالیز پراش اشعه ایکس گرفته شد. در الگوی حاصله فقط زیرکونیای منوکلینیک شناسایی شد که در شکل (۲) نشان داده شده است.

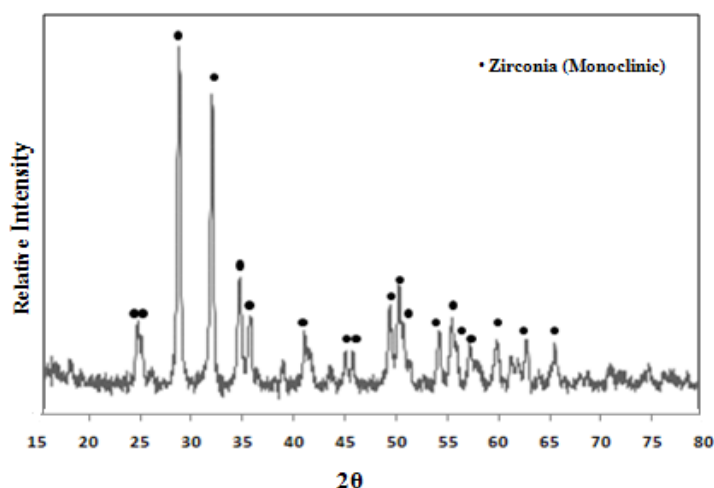
به منظور تعیین دمای مناسب سینترینگ، چگالی بالک (به روش ارشمیدس) و چگالی پودر (به روش پیکنومتری) کامپوزیت‌ها اندازه‌گیری شد. برای شناسایی فازهای بلورین از دستگاه پراش-گر پرتو ایکس (Siemens D-500) استفاده شد. مطالعات ریزساختاری توسط SEM (hitachi S-4160) انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

با توجه به اینکه جنس محفظه‌ی آسیاب PVC و گلوله‌ها



شکل (۱): آنالیز اندازه ذره زیرکونیای آسیاب شده به مدت ۴۰ ساعت



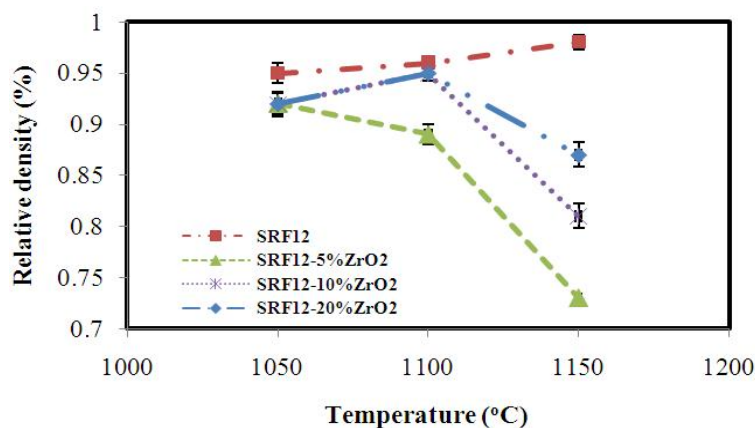
شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس زیرکونیا بعد از ۴۰ ساعت آسیاب

ویسکوزیته و در نتیجه کاهش روند سینتریذیری نمونه‌ها در دماهای بالاتر می‌شود. با دگرگونی کامپوزیت‌های SRF12 احتمالاً به دلیل بسته شدن تخلخل‌های باز و عدم خروج گاز فلوتور مشاهده شد که منجر به کاهش چگالی در کامپوزیت‌های مذکور گردید.

الگوی XRD کامپوزیت‌های عملیات حرارتی شده در دمای بهینه سینتریگ به مدت ۱ ساعت در شکل (۴) نشان داده شده است.

به منظور بررسی سینتریذیری، چگالی نسبی (چگالی بالک به پودر) کامپوزیت‌های شیشه‌سرامیکی SRF12 در حضور مقادیر ۵ تا ۲۰ درصد  $ZrO_2$  نانومتری بر حسب دما در شکل (۳) آورده شده است.

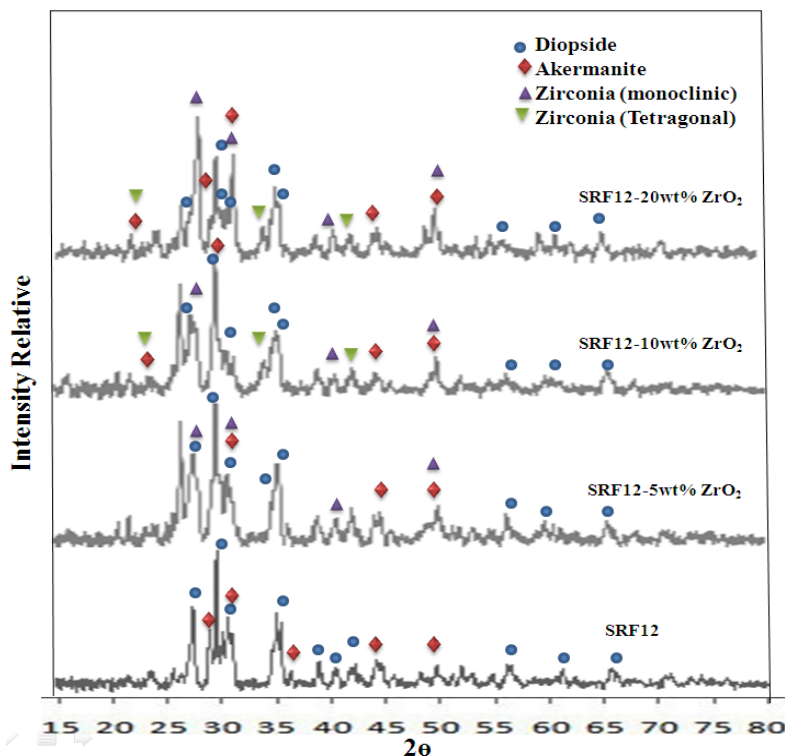
حداکثر چگالی نسبی در نمونه‌های SRF12 تقویت شده با ۵ wt% زیرکونیا در دمای سینتریگ  $1050^\circ C$  و در نمونه‌های SRF12 تقویت شده با ۱۰ و ۲۰ wt% در دمای  $1100^\circ C$  بدست آمد. همانطور که از شکل (۳) ملاحظه می‌شود با اضافه کردن مقادیر بیشتر ذرات زیرکونیا (۱۰ و ۲۰ wt%) به شیشه-سرامیک، چگالی نسبی و در نتیجه میزان سینتریذیری کاهش یافت. به نظر می‌رسد افزودن ذرات زیرکونیا موجب افزایش



شکل (۳): چگالی نسبی کامپوزیت‌های SRF12 در حضور مقادیر ۵ تا ۲۰ درصد وزنی  $ZrO_2$

فازهای موجود در شیشه‌سرامیک و کامپوزیت شیشه‌سرامیک در جدول (۲) آورده شده است. مقدار کسر حجمی فاز ZrO<sub>2</sub> (۳) آورده شده است.

فازهای موجود در شیشه‌سرامیک و کامپوزیت شیشه‌سرامیک در جدول (۲) آورده شده است. مقدار کسر حجمی فاز ZrO<sub>2</sub> (۳) آورده شده است.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت شیشه‌سرامیک SRF12 حاوی مقادیر ۲۰٪-۵٪ وزنی زیرکونیا که در دماهای ۱۰۵۰ °C (SRF12-5%wt ZrO<sub>2</sub>) و ۱۱۰۰ °C (SRF12-10%wt ZrO<sub>2</sub> و SRF12-20%wt ZrO<sub>2</sub>) به مدت یک ساعت سینتر شده‌اند

جدول (۲): فازهای بلوری شیشه‌سرامیک و کامپوزیت‌های سینتر شده

ترکیب	دمای سینترینگ (°C)	فازهای بلورین
SRF12	۱۰۵۰	دایوپساید، آکرمانیت
SRF12-5%ZrO <sub>2</sub>	۱۰۵۰	دایوپساید، آکرمانیت، زیرکونیا منوکلینیک
SRF12-10%ZrO <sub>2</sub>	۱۱۰۰	دایوپساید، آکرمانیت، زیرکونیا منوکلینیک، زیرکونیا تتراگونال
SRF12-20%ZrO <sub>2</sub>	۱۱۰۰	آکرمانیت، دایوپساید، زیرکونیا منوکلینیک، زیرکونیا تتراگونال

جدول (۳): چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها و مقدار فاز منوکلینیک و تتراگونال زیرکونیا موجود در کامپوزیت‌ها

ترکیب	دمای سینترینگ (°C)	V <sub>m</sub>	V <sub>t</sub>	چقرمگی شکست (MPa.m <sup>0.5</sup> )
SRF12	۱۰۵۰	۱۰۰	۰	۰/۸۵ (±۰/۱۲)
SRF12-5%ZrO <sub>2</sub>	۱۰۵۰	۱۰۰	۰	۱/۳۳ (±۰/۲۹)
SRF12-10%ZrO <sub>2</sub>	۱۱۰۰	۷۸	۲۲	۱/۴۶ (±۰/۵۱)
SRF12-20%ZrO <sub>2</sub>	۱۱۰۰	۸۶/۵	۱۳/۵	۱/۴۵ (±۰/۵۷)

کامپوزیت می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن ۲۰ درصد وزنی زیرکونیا تغییر قابل ملاحظه‌ای در چقرمگی نسبت به کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی ایجاد نکرده که ممکن است به دلیل عدم سینترینگ کامل در اثر افزایش ویسکوزیته با حضور ۲۰ درصد وزنی زیرکونیا باشد. همچنین حضور تخلخل چقرمگی شکست را توسط کاهش مقاومت سطح و اثر تمرکز تنش در حفرات، کاهش می‌دهد (رابطه ۳).

$$K_{Ic} = K_{Ic0} \cdot e^{-bp} \quad (3)$$

$K_{Ic}$ ، چقرمگی شکست با حضور تخلخل  $(\text{Mpa}\cdot\text{m}^{0.5})$ ،  $K_{Ic0}$  چقرمگی شکست ماده چگال،  $P$  تخلخل ظاهری،  $b$  ثابت ماده  $4/0 \pm 5/3$  است [۲۱].

تاثیر افزودنی  $\text{CaF}_2$  بر ریزساختار شیشه‌سرامیک و کامپوزیت شیشه‌سرامیک در شکل (۵) نشان داده شده است. مطابق شکل، شیشه‌سرامیک با افزودنی  $\text{CaF}_2$  (شکل ۵ الف) در مقایسه با شیشه‌سرامیک بدون افزودنی (شکل ۵ ب) حاوی بلورهای ریز و متراکمی است که به دایوپساید نسبت داده می‌شود. اما در شکل (۵ پ) ریزساختار حاوی ۲۰ wt% زیرکونیا مشاهده می‌شود که ذرات زیرکونیا مانع رشد بلورهای دایوپساید به صورت ترجیحی در شیشه‌سرامیک شده است و همچنین ذرات زیرکونیا به دلیل کاهش انرژی سطحی، آگلومره شده‌اند.

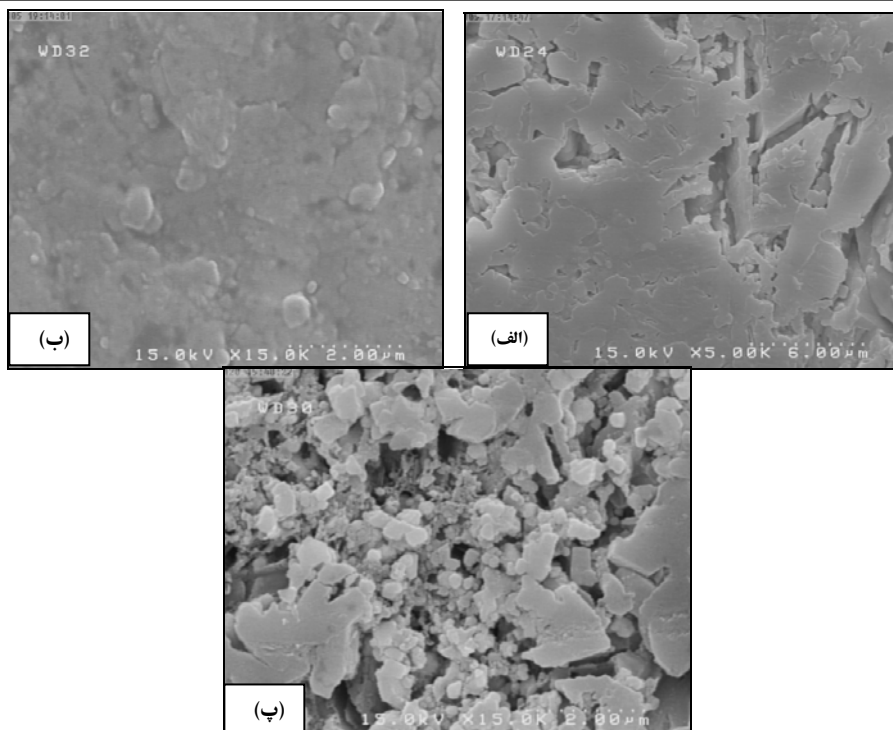
$$X_m = \frac{I_{(m)0} + I_{(m)m}}{I_{(m)0} + I_{(m)m} + I_{(m)m}} \quad (1)$$

$$X_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (2)$$

$X_m$  شدت نسبی، اندیس های  $m$  و  $t$  شدت فاز تتراگونال و منوکلینیک را نشان می‌دهد.

زیرکونیا در دمای اتاق ساختار منوکلینیک داشته و با حرارت دهی بالای  $1000^\circ\text{C}$  به تتراگونال تبدیل می‌شود. حدود  $950^\circ\text{C}$  حین سرمایش تتراگونال به منوکلینیک تبدیل می‌شود و افزایش حجم (تقریباً ۴٪)، تنش‌های پسماند شدیدی القا می‌کند [۴].

زمانی که استحاله تتراگونال به منوکلینیک رخ دهد، انبساط حاصله ایجاد مناطق تحت فشار نموده که انتشار ترک را با مشکل مواجه می‌کند. در صورتی که این سازوکار در کامپوزیت‌ها عمل کند میکروتراک دار شدن در اطراف ذرات تشکیل و موجب اتلاف انرژی و چقرمه شدن ماده شده [۱۹] و بخشی از انرژی شکست صرف انجام استحاله می‌شود. از آنجایی که استحاله تتراگونال به منوکلینیک باید حین سرمایش رخ دهد اما با توجه به پراش پرتو ایکس، درصد کمتری از فاز تتراگونال در کامپوزیت شیشه‌سرامیک وجود دارد که احتمالاً بدلیل ذرات بسیار ریز  $\text{ZrO}_2$ ، استحاله انجام پذیر نبوده است [۲۰]. مطابق جدول (۳) با افزایش درصد زیرکونیا، شدت فاز زیرکونیای منوکلینیک نیز افزایش یافته است. در نتیجه، مقدار تنش‌های پسماند در اثر انبساط حجم ناشی از استحاله افزایش یافته و منجر به بهبود چقرمگی



شکل (۵): (الف) تاثیر  $\text{CaF}_2$  بر ریزساختار شیشه‌سرامیک پایه، (ب) شیشه‌سرامیک بدون افزودنی و (پ) کامپوزیت SRF12-20%wt  $\text{ZrO}_2$

#### ۴- نتیجه گیری

اندازه میانگین ذرات پودر زیرکونیا به عنوان تقویت کننده پس از آسیاب سیاره‌ای به مدت ۴۰ ساعت، توسط آنالیز اندازه ذرات به روش لیزر ۹۴ nm تعیین شد و مطابق با الگوی XRD فقط زیرکونیای منوکلینیک شناسایی شد. با افزودن مقادیر بیشتر ذرات زیرکونیا (۱۰ و ۲۰ wt.%) به شیشه‌سرامیک، چگالی نسبی و در نتیجه میزان سینترپذیری کامپوزیت SRF12 کاهش یافت. کاهش روند سینترپذیری نمونه‌ها در دماهای بالاتر به علت بادکردگی کامپوزیت‌های SRF12 می‌باشد. مطابق الگوی XRD فازهای دایوپساید، آکرمایت و زیرکونیای منوکلینیک و تتراگونال شناسایی شد. کامپوزیت حاوی wt% ۱۰ زیرکونیا دارای چقرمگی شکست بیشتری بود. در اثر استحاله ناشی از تتراگونال به منوکلینیک و انبساط ناشی از استحاله، میکروتورک‌دار شدن رخ داده و در نتیجه موجب اتلاف انرژی و چقرمه شدن کامپوزیت شد. در تصاویر SEM شیشه‌سرامیک حاوی افزودنی  $\text{CaF}_2$  بلورهای ریز و متراکمی مشاهده شد که به دایوپساید نسبت داده می‌شد و همچنین ذرات

زیرکونیا در کامپوزیت SRF12 به دلیل کاهش انرژی سطحی، آگلومره شدند.

#### ۵- مراجع

- [۱] م. کوکی، ع. بابالو، کاربرد فن آوری در ساخت کامپوزیت‌های سرامیک-سرامیک، نانوتکنولوژی، انقلاب صنعتی آینده، بخش فنی مهندسی، صفحه ۱۵۳-۱۵۵.
- [۲] و. مارقوسیان، "شیشه: ساختار، خواص و کاربردها"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۱ صفحه ۸۳ و ۴۰۴.
- [۳] ف. وحیدیان و م. رضوانی، "بررسی اثر افزودنی‌های  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  بر رفتار سینترپذیری و تبلور شیشه‌سرامیک  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ "، هشتمین کنگره سرامیک ایران، اردیبهشت ۱۳۹۰.
- [4] W.E. Lee and W.M. Rainforth, Ceramic Microstructures, P 517-534, Chapman & Hall, London, 1994.
- [5] M. Montazerian, P. Alizadeh and B.E. Yekta, "Pressureless Sintering and Mechanical Properties of Mica Glass- Ceramic/ Y-PSZ Composite", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28. Pp. 2687-2622, 2008.

- 3181-3184, 2009.
- [14] N. Y. mostafa et al, "Sitering mechanism of blast furnace slag- kaolin ceramics", *Materials and design*, Vol. 31. pp. 3677-3682, 2010.
- [15] F. Bellman and J. Stark, "Ativation of blast furnace slag by a new method", *Cement and Concrete Research*, Vol. 39. pp. 644-650, 2009.
- [16] G. Agarwal et al, "Crystallization Behaviour of Cupola Slag Glass- Ceramic", *Journal Non-Crystalline Solid*, Vol. 130. pp. 187-97, 1991.
- [17] S. J. Kang, *Sintering: Densification, Grain growth and Microstructure*, p. 50-51, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [18] Y. ZHANG et al, "Preparation and pressureless sintering of nanostructured zirconia-titania composite powders", *Materials Science-Poland*, Vol. 27, 2009
- [19] J.D. Lin, J.G. Duh, "Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria- doped tetragonal Zirconia ceramics", *Materials chemistry and physics*, Vol. 78. pp. 253-261, 2002.
- [20] R. Stevens, *Engineering Properties of Zirconia, Engineered Materials Handbook, Vol 4 ceramics and glasses*, pp. 776, 1987.
- [21] Maria Cecilia Corrêa, S. Benevides and D. Moraes, "Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments", *Materials Research*, Vol. 7(4), p. 643-649, 2004.
- [6] C. Fernandez et al, "Optimisation of the Synthesis of Glass-Cearmic Matrix Composites by the Surface Methodology", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23. pp 1031-1038, 2003.
- [7] T. Uno, T.Kasuga, S.Nakayama and A.J. Ikushima, "Microstructure of Mica-based Nanocomposite Glass-Ceramic", *Journal of America Ceramic Society*, Vol. 76(2). pp. 539-41, 1993.
- [8] G.M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia", *Journal American Ceramic Society.*, Vol. 41. pp. 418-422, 1963.
- [9] C. Siligardi, J.p. Wu and A.R. Boccaccini, "Sintering and Crystallization of vanadium doped CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics", *Materials Letters*, Vol. 60. pp. 1607-1612, 2006.
- [10] I. Gutzow et al, "The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass ceramic materials", *Journal of Materials Science*, Vol. 33. pp. 5265-5273, 1998.
- [11] E. Bernardo, J. Doyle and s. Hampshire, " Sintered feldspar glass- ceramic and glass- ceramic matrix composites", *Ceramics International*, Vol. 34. pp. 2037-2042, 2008.
- [12] M. Yousefi et al, "Synthesis and characterization of Diopside glass- ceramic matrix composite reinforced with Aluminum Titanate", *Ceramics International*, Vol. 25. pp. 1447-1452, 2009.
- [13] H. Liu et al, "Preparation and Properties of Glass-Ceramic Derived from Blast Furnace Slag by a Ceramic-Sintering Process", *Ceramics International*, Vol. 35. pp.