



## اثر نانوذرات $Nb_2O_5$ به عنوان جوانه‌زا بر خصوصیات شیشه سرامیک‌های آلومینا سیلیکات لیتیم

پریسا گوهریان<sup>۱\*</sup> و علی نعمتی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی - واحد شهرضا، دانشکده فنی مهندسی

۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده علم مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۰۴/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۶/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۰۸/۰۲

### چکیده

هدف از تحقیق حاضر، بررسی اثر اندازه ذرات جوانه‌زا بر مورفولوژی، نوع فازهای بلوری و ریزساختار شیشه-سرامیک‌های آلومینا سیلیکات لیتیم می‌باشد. جهت رسیدن به این هدف، سیستم  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Li_2O$  برای تهیه شیشه-سرامیک در نظر گرفته شد و از  $Nb_2O_5$  به عنوان عامل جوانه‌زا استفاده شد. بنابراین، شیشه -سرامیک با فاز بلوری اصلی اسپودومن و فازهای فرعی، وولاستونیت و متاسیلیکات لیتیم تشکیل شدند. سپس اندازه ذرات  $Nb_2O_5$  به اندازه ذرات نانو تغییر داده شد. فازهای بلوری، رفتار تبلور و ریزساختار شیشه -سرامیک‌ها با استفاده از آنالیز فازی XRD، آنالیز حرارتی (DSC) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. تغییر اندازه ذرات عامل جوانه‌زا به اندازه ذرات نانو، باعث کاهش دمای جوانه‌زنی، افزایش جزء حجمی فاز بلوری اصلی اسپودومن، کاهش جزء حجمی فازهای فرعی و بهبود خواص مکانیکی شد.

واژه‌های کلیدی: اسپودومن، ریز ساختار، فاز بلوری، عامل جوانه‌زا.

فاکتور بسیار مهم مطرح می‌شوند. ترکیب شیمیایی تعیین‌کننده شکل‌پذیری شیشه، نوع مکانیزم جوانه‌زنی، خصوصیات شیمیایی نظیر مقاومت در برابر اسید و خصوصیات فیزیکی نظیر سختی، دانسیته و ضریب انبساط حرارتی می‌باشد. ریزساختار نیز که به اندازه ترکیب شیمیایی از اهمیت برخوردار است، تعیین‌کننده خواص مکانیکی و نوری است [۱]. شیشه‌سرامیک‌های

### ۱- مقدمه

شیشه-سرامیک‌ها، بین سرامیک‌ها و شیشه‌های غیر آلی طبقه‌بندی شده‌اند؛ که خواص حرارتی، دی‌الکتریکی، بیولوژیکی و شیمیایی خوب و معمولاً بالاتری نسبت به فلزات و پلیمرها دارند. در طراحی و ساخت شیشه -سرامیک‌ها ترکیب شیمیایی و ریزساختار به‌عنوان دو

\* عهده‌دار مکاتبات: پریسا گوهریان

ماکروویو و فر که نیاز به مقاومت به شوک حرارتی بسیار زیاد و مقاومت شیمیایی بالا است کاربرد دارند [۴-۶]. هدف از تحقیق حاضر، بررسی اثر اندازه ذرات جوانه‌زا بر نوع و مورفولوژی فازهای بلوری، ریز ساختار و خواص شیشه-سرامیک‌های آلومینا سیلیکات لیتیم می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از پودرهای سیلیس (با خلوص ۹۹/۵ درصد)، کربنات کلسیم، آلومینا، کربنات لیتیم (دارای خلوص ۹۹ درصد-6100Merck)، پنتوکسید نیوبیم با اندازه ذرات در ابعاد نانو و غیرنانو به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد.

گاز مورد استفاده در این مطالعه که نقش عامل فوم‌کننده فیزیکی را دارد، نیتروژن دارای خلوص ۹۹/۹۹٪ می‌باشد. نمودار فازی گاز نیتروژن در شکل ۲ نمایش داده شده است.

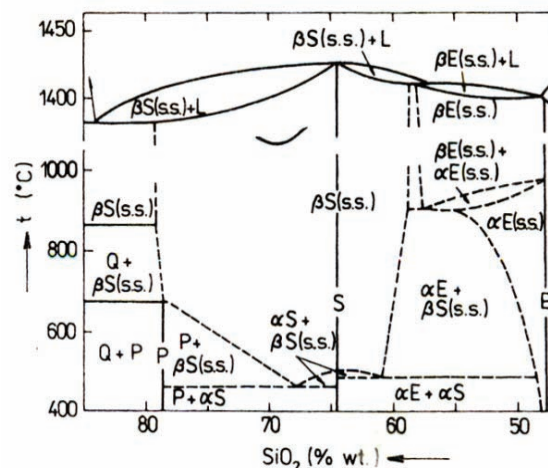
جدول ۱: آنالیز شیمیایی شیشه‌های پایه (بر حسب درصد وزنی).

Glass	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Li <sub>2</sub> O
A	۶۹/۳	۴/۸	۲/۲-Nano	۶/۴	۱۷/۳
B	۶۹/۳	۴/۸	۲/۲-Submicron	۶/۴	۱۷/۳

روش ذوب و ریخته‌گری برای تهیه این شیشه -سرامیک‌ها به کار رفت. بنابراین مواد اولیه پس از توزین با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ گرم، آسیاب و با فشار اندکی فشرده و درون بوتله‌های آلومینایی قرار گرفتند و به مدت ۴ ساعت در کوره الکتریکی در دمای ۱۴۰۰ °C حرارت داده شدند تا مذابی همگن و بدون حباب ایجاد شود. مذاب حاصله در قالب فولادی تخلیه و به کوره با دمای ۴۵۰ °C منتقل شد تا از ایجاد شوک حرارتی جلوگیری شود که بعد از گذشت ۱ ساعت، با خاموش کردن کوره دمای آن به دمای اتاق کاهش یافت.

به‌منظور بررسی رفتار حرارتی ترکیب شیشه، آنالیز حرارتی (DSC) با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی با مدل (Setaramin Strumentation) انجام شد. در این آزمایش نمونه‌های شیشه‌ای به وزن تقریبی ۱۰ mg با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min از دمای اتاق تا دمای ۱۱۰۰ °C مورد آزمایش قرار گرفتند. آنالیز فازی به روش پراش پرتو

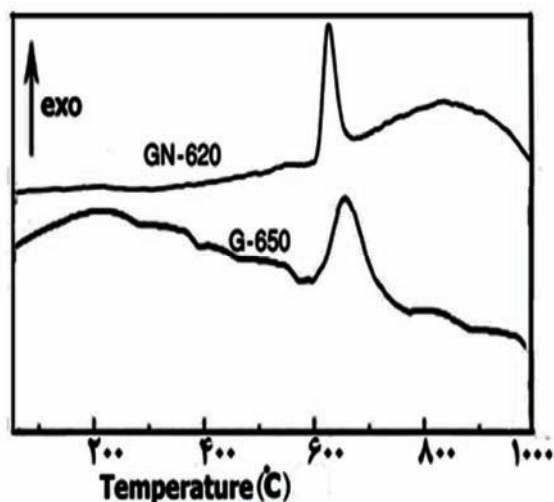
سیستم سه‌تایی SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O نخستین شیشه سرامیک‌های تجارتي هستند؛ که توسط کمپانی کورنینگ به‌عنوان ظروف شوک‌پذیر پیروسرام به بازار عرضه گردیدند. فازهای مهم بلورین این سیستم، ایوکریپتیت، اسپودومن و پتالایت بر روی خطی در نمودار تعادل فازی سیستم سه‌تایی SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O (در داخل ناحیه تشکیل دهنده فاز شیشه) واقع هستند. در شکل ۱ نمودار تعادل فازی برای سیستم شبه دو‌تایی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.Li<sub>2</sub>O از این نمودار روشن است که در دماهای بالا، انواع دما پایین α- ایوکریپتیت و α- اسپودومن به صورت برگشت‌ناپذیری به انواع دما بالای β تبدیل می‌شوند. ساختار β- ایوکریپتیت منشعب از ساختار هگزگونال β- کوارتز است که در آن نیمی از یون‌های Si<sup>4+</sup> توسط یون‌های Al<sup>3+</sup> جایگزین شده و برای حفظ خنثایی الکتریکی به همان تعداد یون Li<sup>+</sup> در فضاهای خالی شبکه قرار می‌گیرند. به همان صورت β- اسپودومن مشتق شده از ساختار فرم تتراگونال SiO<sub>2</sub>، کیتایت است. مهمترین خواص کاربردی سیستم سه جزیی SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O ضریب انبساط حرارتی پایین یا منفی آنها است [۲].



شکل ۱: نمودار تعادل فازی برای سیستم شبه دو‌تایی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.Li<sub>2</sub>O. P = پتالایت، β اسپودومن، βS ایوکریپتیت، BE = محلول جامد = SS.

ویژگی اصلی اسپودومن ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین (K<sup>-1</sup> × 10<sup>-7</sup> - 9 × 10<sup>-7</sup>) و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشد [۳]. شیشه-سرامیک‌های دارای فاز بلوری اصلی اسپودومن برای کاربردهایی نظیر روکش‌های داخلی

به رابطه مستقیم  $W^*$  با انرژی سطحی، نانو شدن اندازه ذرات جوانه‌زا اثر بیشتری بر روی کاهش  $W^*$  داشته است و در نتیجه سرعت جوانه‌زنی در شیشه-سرامیک دارای جوانه‌زای  $Nb_2O_5$  با اندازه ذرات نانومتری بیشتر بوده است.



شکل ۲: منحنی DSC نمونه‌های GN-620 و G-650.

در این فرمول (رابطه ۱)  $I$  سرعت جوانه‌زنی،  $W^*$  سد ترمودینامیکی انرژی،  $\Delta G_D$  سد سینتیکی انرژی و  $K$  ثابت بولتزمن است.

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

### ۳-۲- آنالیز فازی

در نمونه GN-620 اسپودومن  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  و متاسیلیکات لیتیم ( $Li_2SiO_3$ ) تبلور شدند. فاز بلوری اصلی در این نمونه اسپودومن است. در نمونه G-650 علاوه بر فازهای اسپودومن و متاسیلیکات لیتیم ( $Li_2SiO_3$ )، تبلور فاز وولاستونیت ( $CaSiO_3$ ) نیز مشاهده شد. با نانو شدن اندازه ذرات جوانه‌زا، جزء حجمی فاز اسپودومن بیشتر و جزء حجمی فازهای فرعی کمتر و استحکام خمشی و میکروسختی شیشه-سرامیک حاصله بهتر شد. تبلور فاز متاسیلیکات لیتیم در شیشه-سرامیک‌های آلومینا سیلیکات لیتیم باعث کاهش استحکام خمشی و مقاومت شیمیایی این شیشه-سرامیک‌ها می‌شود بنابراین در این نمونه‌ها بهترین

ایکس توسط دستگاه Bruker, D8ADVANC انجام شد. به منظور بررسی ریزساختار و تهیه تصاویر میکروسکوپی، سطح شکست نمونه‌ها پس از اچ شدن به مدت ۵ ثانیه در محلول ۲/۵ درصد حجمی HF (اسید هیدروفلوئوریک)، با طلا پوشش داده شد و توسط میکروسکوپ الکترونی با مدل VEGA/TESCAN سطح آنها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین اندازه ذرات پودر  $Nb_2O_5$  آنالیز TEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل Philips EM208 انجام شد. به این منظور با ریختن مقداری از پودر مورد نظر در آب مقطر (دو بار تقطیر) سوسپانسیونی ایجاد کرده و سوسپانسیون حاصل در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سپس یک قطره از سوسپانسیون روی گرید (دارای پوشش کربن) ریخته شد و بعد از خشک شدن این قطره، گرید در میکروسکوپ قرار داده شد. بررسی میزان ریزسختی شیشه-سرامیک‌ها با استفاده از ریز سختی سنج ویکرز MVK-H21 ساخت شرکت Akashi ژاپن تحت بار ۵۰ g در و در زمان ۱۵ ثانیه انجام شد. برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر، ریزسختی سنجی در ۳ نقطه متفاوت انجام و سپس میانگین‌گیری شد. استحکام خمشی سه نقطه‌ای توسط دستگاه Instron Universal Testing Machine 119 بر طبق استاندارد (1995) DIN EN 843-1 به روش سه نقطه‌ای انجام شد. تعداد نمونه‌های مورد آزمایش حداقل ۵ عدد و ابعاد آنها  $25 \times 25 \times 2/5$  mm بود.

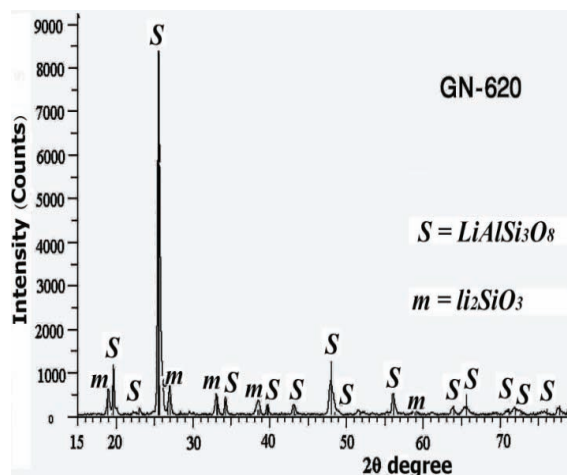
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی

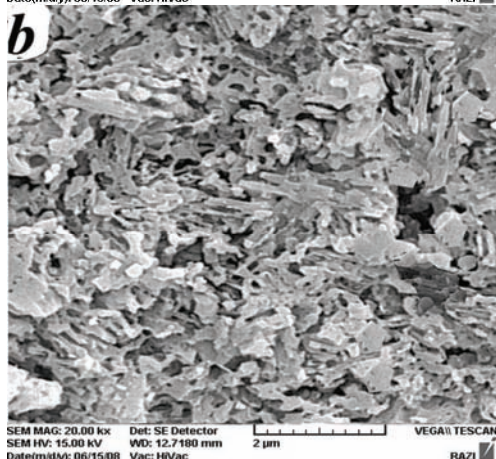
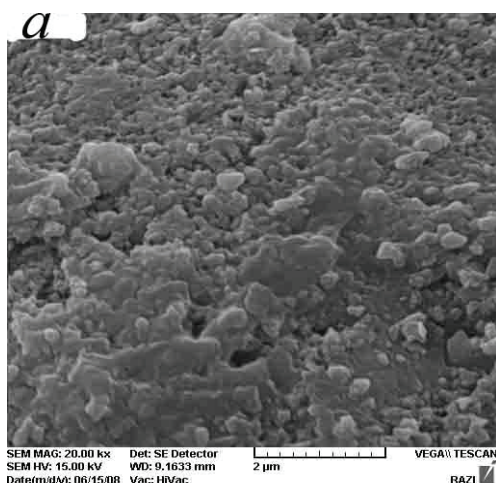
در منحنی DSC شیشه دارای جوانه‌زای  $nano-Nb_2O_5$  یک پیک در دمای  $620^\circ C$  و در مورد نمونه با جوانه‌زای غیر نانو، یک پیک در دمای  $650^\circ C$  مشاهده شد و نمونه‌ها به صورت GN-620 و G-650 کدگذاری شدند. بر طبق نتایج آنالیز حرارتی با استفاده از اندازه ذرات  $Nb_2O_5$  در مقیاس نانو، سرعت جوانه‌زنی افزایش یافته و جوانه‌زنی در دمای کمتری اتفاق افتاده است. با توجه به فرمول سرعت جوانه‌زنی [۷] (رابطه ۱) به نظر می‌رسد که، کاهش انرژی سطحی توسط  $Nb_2O_5$  با اندازه ذرات نانو نسبت به  $Nb_2O_5$  با اندازه ذرات غیر نانو بیشتر و با توجه

بر بلورهای صفحه‌ای شکل اسپودومن، بلورهای سوزنی شکل وولاستونیت نیز قابل مشاهده است. سوزنی شکل بودن بلورها، نقش مهمی را در جلوگیری از رشد ترک ایفا می‌کند. در چنین ساختارهای درهم قفل شده‌ای ترک‌ها در طول مسیر رشد خود به بلورهای سوزنی شکل برخورد می‌کنند، این بلورها بر روی ترک‌ها پل می‌زنند و با پل زدن روی ترک‌ها مانع از ادامه رشد ترک‌ها و به دام افتادن آن‌ها می‌شوند و به عنوان سدی در برابر ادامه حرکت آنها هستند و از گسترش بیشتر ترک‌ها جلوگیری می‌کنند در نتیجه باعث افزایش استحکام و میکروسختی می‌شوند [۹-۱۱]. بلورهای صفحه‌ای شکل اسپودومن ( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ) دارای مقاومت شیمیایی بالایی هستند و به علت مقاومت شیمیایی بالای آنها، شیشه سرامیک‌های دارای این فاز در پوشش ماکروویو و فر که برای شستشو در معرض مواد شوینده شیمیایی هستند مورد استفاده قرار می‌گیرند.

خصوصیات وقتی حاصل می‌شود که فاز متاسیلیکات لیتیم به مقدار کمتری وجود داشته باشد [۸]، در نتیجه با نانو شدن اندازه ذرات جوانه‌زا و کم شدن جزء حجمی فاز متاسیلیکات لیتیم، خواص شیمیایی و مکانیکی شیشه - سرامیک بهبود می‌یابد.

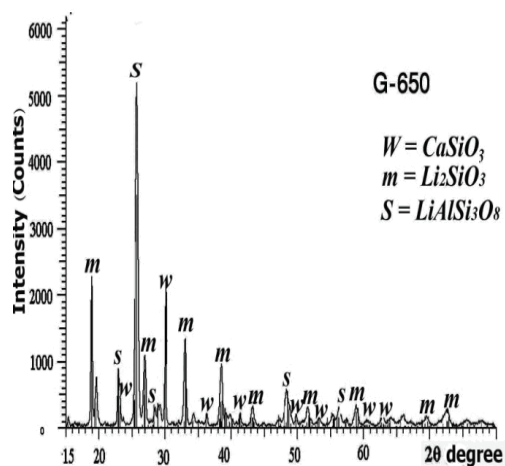


شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه GN-620.



شکل ۵: تصویر SEM از سطح شکست (a) نمونه GN-620 با

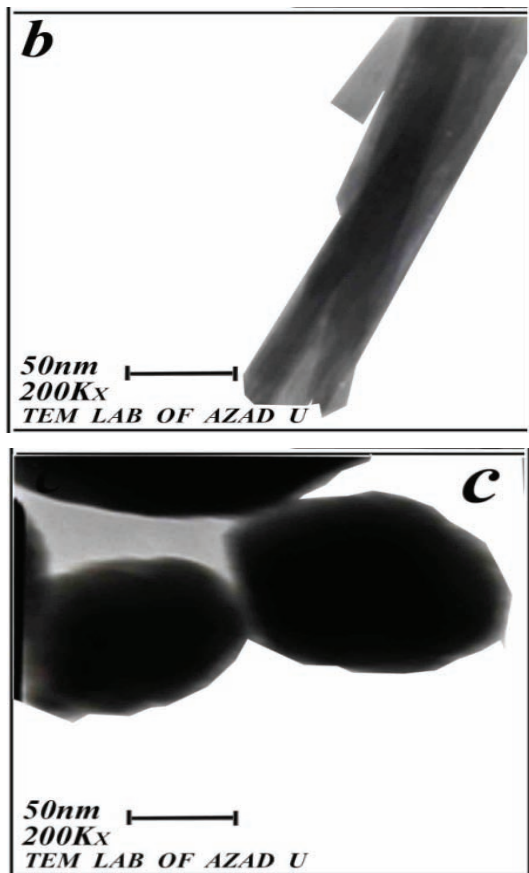
بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ و (b) نمونه G-650 با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰.



شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه G-650.

### ۳-۳- نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل ۵a,b تصویر SEM نمونه GN-620 مشاهده می‌شود، با توجه به نتایج آنالیز فازی، در این نمونه فاز بلوری اصلی اسپودومن بود که در تصویر میکروسکوپی نیز بلورهای صفحه‌ای شکل اسپودومن مشخص هستند. در نمونه G-650 علاوه بر فاز اسپودومن، تبلور وولاستونیت نیز مشاهده شد که در تصویر SEM نمونه GN-650 علاوه



شکل ۶: (a) تصویر TEM از پودر کروی شکل  $Nb_2O_5$  با اندازه ذرات  $70\text{ nm}$  (b) تصویر TEM از پودر میله‌ای شکل  $Nb_2O_5$  با قطر  $50\text{ nm}$  و (c) تصویر TEM از پودر  $Nb_2O_5$  با اندازه ذرات  $90\text{ nm}$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از اندازه ذرات  $Nb_2O_5$  در مقیاس نانو، جزء حجمی فاز بلوری اصلی اسپودومن افزایش و جزء حجمی فازهای فرعی کاهش می‌یابد، که با کاهش جزء حجمی فاز متاسیلیکات لیتیم، استحکام و میکروسختی شیشه - سرامیک افزایش می‌یابد.

#### مراجع

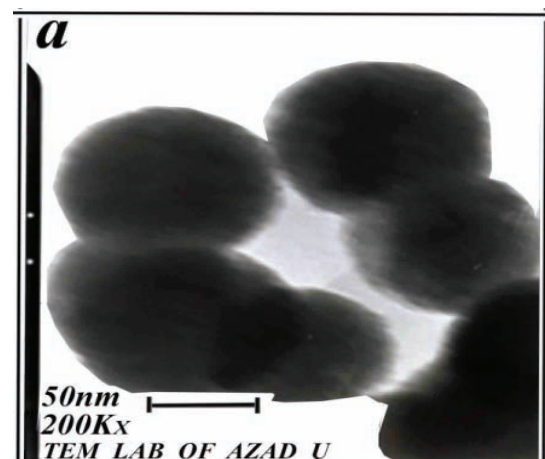
- [1] W. Holand, G. Beall, "Glass-Ceramic Technology", American ceramic society, Westerville, Ohio, USA, 2002.
- [2] واهاک مارقوسیان، "شیشه ساختار، خواص و کاربرد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۱، ص ۳۹۴-۳۸۲.
- [3] G. Muller, "Structure, composition, stability and thermal expansion of high eucryptite and keatite type alumino-silicates", Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [4] A. Hu, M. Li, D. Ma, *Ceramics International*, **34**, 2008, 1393.
- [5] G. Xingzhong, Y. Hui, H. Chen, S. Fangfang, *Thermochimica Acta*, **444**, 2006, 201.
- [6] P. Riello, P. Canton, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verit, G. Fagherazzi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **288**, 2001, 127.

#### ۳-۴- نتایج بررسی خواص مکانیکی

نمونه GN-620 با استحکام خمشی  $153\text{ MPa}$  و میکروسختی  $480\text{ HV}$  دارای خصوصیات بهتری نسبت به نمونه G-650 ( $120\text{ MPa}$  و میکروسختی  $348\text{ HV}$ ) می‌باشد. در نمونه G-650 سوزنی شکل بودن بلورهای وولاستونیت، نقش مهمی را در جلوگیری از رشد ترک و افزایش استحکام ایفا می‌کند به طوری که ترکها در حین رشد به این بلورها برخورد کرده و از رشد آنها جلوگیری می‌شود [۹-۱۱]. اما جلوگیری از رشد ترک وقتی امکان پذیر است که ترکها در جهت عمود بر بلورها حرکت کنند و در صورتی که ترکها در جهت موازی با بلورهای سوزنی شکل حرکت کنند، از رشد آنها جلوگیری نمی‌شود در نتیجه، با نانو شدن اندازه ذرات جوانه‌زا و افزایش جزء حجمی فاز صفحه‌ای شکل اسپودومن، ترکها در حین رشد به مرز دانه‌های زیادی برخورد کرده و از رشد آنها جلوگیری می‌شود.

#### ۳-۵- نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

به‌منظور تعیین اندازه ذرات پودر  $Nb_2O_5$  از این پودرها تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرفته شد با توجه به تصاویر a-c اندازه ذرات پودر  $Nb_2O_5$  در حد نانومتر هستند. از لحاظ مورفولوژی، در تصاویر TEM شکل‌های کروی با اندازه ذرات  $70\text{ nm}$ - $90\text{ nm}$  (شکل a,c) و میله‌ای (شکل b) با قطر  $50\text{ nm}$  مشاهده می‌شود.



Heinberger, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **263**, 2000, 388.  
[10] M. Albakry, M. Guazzato, S. Vincent, *Journal of Dentistry*, **4**, 2003, 374.  
[11] W. Holand, E. Apel, C. Hoen, V. Rheinberger, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 2006, 4041.

[7] P. James, Y. Iqbal, U. Jais, S. Jordery, W. Lee, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **219**, 1997, 17.  
[8] P.W. McMillan, S.V. Phillips, G. Partridge, *Journal Materials Science*, **1**, 1966, 269.  
[9] S. Cramer, V. Clausbruch, M. Schweiger, W. Holand, V.