

بررسی رفتار سینتر پذیری و تبلور شیشه سرامیک $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ در حضور افزودنی TiO_2

فاطمه وحیدیان^{۱*}، محمد رضوانی^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی سرامیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

*Fatemevahidian@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۲۰)

چکیده

شیشه سرامیک $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از افزودنی TiO_2 به روش سینتر- تبلور تهیه شد. رفتار حرارتی شیشه توسط DTA مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر مقدار بهینه TiO_2 بر سینترپذیری شیشه سرامیک با اندازه گیری درصد انقباض خطی و چگالی بررسی شد. سینترینگ در محدوده دمای 1150°C - 850°C انجام شد و با بررسی رفتار سینترپذیری دمای بهینه سینترینگ 1150°C تعیین گردید. افزودن TiO_2 تاثیر مثبتی روی سینترپذیری شیشه سرامیک نشان داد. فاز دایوپساید حاصله به عنوان فاز عمده بعد از سینترینگ با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. به علت اختلاف چگالی دایوپساید حین تبلور، تخلخل ناشی از تبلور ایجاد می شود. بررسی ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تشکیل تخلخل را نشان داد.

واژه‌های کلیدی:

سینتر - تبلور، شیشه سرامیک، سیستم $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ، دایوپساید، افزودنی TiO_2

۱- مقدمه

برای شیشه سرامیک‌های مقاوم و چگال از پسماندهای صنعتی است. این فرآیند براساس سینترینگ جریان ویسکوز پودرهای ریز شیشه با تبلور همزمان است [۶]. در این روش اگر تبلور قبل از چگالش رخ دهد، ویسکوزیته شیشه باقی مانده افزایش می یابد که باعث کاهش جریان سیلان ناروان سیستم می شود. در این حالت چگالش از طریق سینترینگ جریان سیلان ناروان به خوبی رخ نداده و منجر به ایجاد بدنه

سینتر تبلور روشی برای ساخت شیشه سرامیک‌ها است [۱-۴]. با این تکنولوژی نمونه‌های کوچک با شکل پیچیده (به عنوان شیشه سرامیک‌های دندان) با استفاده از پودر و نمونه‌های بسیار بزرگ (کاشی‌های با اندازه $1/5\text{ m}^2$ - ۱) با فریت شیشه‌ای تولید می شوند [۵]. تحقیقات اخیر نشان داده است سینتر تبلور فرآیند بسیار موثری

مواد اولیه پس از توزین و همگن سازی، به بوتنه‌های دیرگداز سیلیکات زیرکونیوم منتقل شدند و در کوره‌ی الکتریکی در دمای 1450°C به مدت یک ساعت ذوب شدند. مذاب حاصله در آب سرد سریع سرد شده و پودر شیشه‌ای حاصله پس از خشک شدن مجدداً آسیاب شده تا اندازه ذرات پودر شیشه به کمتر از $63\ \mu\text{m}$ برسد. به منظور تهیه نمونه‌های قرصی شکل، پودر شیشه با $0.5\ \text{wt}\%$ پلی‌وینیل الکل در قالب سیلندری با قطر $22\ \text{mm}$ و فشار $30\ \text{MPa}$ تحت پرس تک محور پرس شدند.

با توجه به گرمانگاشت DTA عملیات حرارتی نمونه‌های فشرده به منظور تبلور و سینترینگ در محدوده دمایی 1150°C – 850°C با سرعت گرمایش 10°C درجه در دقیقه به مدت ۱ ساعت در کوره الکتریکی انجام شد. بررسی رفتار حرارتی شیشه و تعیین دمای انتقال به شیشه و دمای تبلور با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (Shimadzu DTG 60 AH) انجام گرفت. به منظور شناسایی و بررسی تشکیل فازهای بلورین از دستگاه پراش اشعه ایکس (Simens D-500) استفاده گردید. نمونه‌های پولیش شده توسط محلول $5\ \text{HF}$ به مدت زمان 30 ثانیه اسیدشویی شده و بررسی ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (Hitachi S-4160) به عمل آمد. به منظور بررسی رفتار سینترینگ، قرص‌ها در فاصله دمایی T_g (دمای شیشه‌ای شدن) تا T_p (دمای پیک تبلور) عملیات حرارتی شدند. سپس به منظور تعیین دمای بهینه سینترینگ درصد انقباض خطی، میزان تخلخل، جذب آب و دانسیته (به روش ارشمیدس) اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

جدول (۱) آنالیز شیمیایی ترکیب شیشه در حضور افزودنی را نشان می‌دهد. الگوی DTA شیشه حاوی مقادیر مختلف TiO_2 در شکل (۱) نشان داده شده است. براساس اطلاعات حاصل از شکل (۱) با استفاده از افزودنی TiO_2 ، دمای پیک تبلور نسبت به شیشه پایه از 990°C به 948°C کاهش یافته است. پیک تبلور در گرمانگاشت DTA مربوط به تبلور فاز دایوپساید است (شکل (۲)). به علت اختلاف چگالی زیاد بین ساختار بلوری و آمورف بدون عامل

متخلخل می‌شود [۷-۸]. اگر سینترینگ سریع‌تر از تبلور انجام شود سطح ذرات در اثر جوش خوردن به یکدیگر کاهش یافته و امکان جوانه‌زنی سطحی از بین می‌رود. در این صورت فرآیند شیشه تبلور سطحی قطعه شیشه‌ای یکپارچه که نامطلوب است خواهد شد [۹].

تولید شیشه سرامیک‌ها با تغییر حجم همراه است زیرا چگالی شیشه پایه از چگالی میانگین ماده حاصله متفاوت است. امروزه شیشه سرامیک‌ها به عنوان مواد بدون تخلخل در نظر گرفته می‌شوند به این معنی که تغییر حجم تبلور منجر به مقداری انقباض محصولات و تغییر چگالی ظاهری می‌شود. مشابه سرامیک‌ها تخلخل به عنوان فاکتور منفی در نظر گرفته می‌شود که ویژگی‌های مکانیکی محصولات نهایی را کاهش می‌دهد به همین دلیل نبود تخلخل از مزیت‌های اصلی شیشه سرامیک‌ها است.

مطالعات نشان داده است که فرآیند چگالش بعد از تشکیل 10% فاز بلوری متوقف می‌شود. تشکیل فاز بعدی منجر به هیچ تغییر حجمی نمی‌شود. تغییر حجم اضافی ممکن است به تخلخل ناشی از تبلور تبدیل شود. این حفرات در مراکز دانه‌های سینتر-تبلور شده تشکیل می‌شوند، قطر حفره بین $50\ \text{nm}$ تا چند μm تغییر می‌کند و تابع اندازه ذره، ماهیت فاز بلوری و درصد بلورهای تشکیل شده است [۱۰].

در مطالعات قبلی، تهیه شیشه سرامیک‌ها از سرباره کوره بلند ویژگی‌های ضعیفی نشان داده است. بنابراین استفاده از افزودنی‌های سینترینگ الزامی است. در این تحقیق تاثیر افزودنی TiO_2 بر سینترینگ و تبلور شیشه سرامیک $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مصرف شده در این پژوهش عبارتند از SiO_2 (سیلیس همدان)، Al_2O_3 (Martinswerk PB-502)، CaCO_3 (Merck 102069)، K_2CO_3 (Merck 103924)، Mg(OH)_2 (Merck 5870)، Na_2CO_3 (Merck 106398). همچنین از افزودنی (Merck 808) TiO_2 به عنوان جوانه‌زا و کمک سینتر استفاده شد.

جوانه‌زا، دایوپساید توسط تبلور سطحی تشکیل می‌شود.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی ترکیب شیشه (درصد وزنی)

TiO ₂	CaF ₂	ZnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	اکسید نمونه
-	-	-	۲۳/۰۷۲	۲/۸۵۳	۲/۶۶۴	۶/۵۴	۱۲/۸۶	۵۲/۰۱	SR
۲	-	-	۲۳/۰۷۲	۲/۸۵۳	۲/۶۶۴	۶/۵۴	۱۲/۸۶	۵۲/۰۱	SRTi2
۴	-	-	۲۳/۰۷۲	۲/۸۵۳	۲/۶۶۴	۶/۵۴	۱۲/۸۶	۵۲/۰۱	SRTi4
۶	-	-	۲۳/۰۷۲	۲/۸۵۳	۲/۶۶۴	۶/۵۴	۱۲/۸۶	۵۲/۰۱	SRTi6

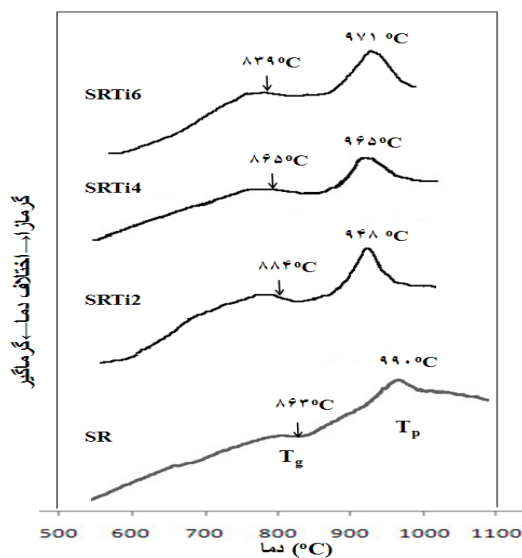
می‌شود [۱۴]. یکی از عواملی که سرعت جوانه‌زنی را کاهش می‌دهد، بالا بودن ویسکوزیته است که می‌تواند از پیوستن اتم‌ها به جوانه‌ها و فوق بحرانی شدن جوانه‌ها جلوگیری کند. هنگامی که ویسکوزیته بالا نیست ممکن است کاهش سرعت جوانه‌زنی مربوط به مشکلات ترمودینامیکی تشکیل جوانه‌ها باشد در نتیجه بالا بودن عامل انرژی سطح مشترک می‌تواند در این مورد موثر باشد [۹].

در شکل (۳) سینترپذیری شیشه حاوی ۶ درصد وزنی TiO_2 نشان داده شده است. مطابق DTA (شکل (۱)) سینترینگ از 850°C شروع می‌شود و تبلور در دماهای بالاتر از 971°C ادامه می‌یابد و بلورینگی در دماهای بالاتر افزایش می‌یابد در نتیجه شیشه سرامیک کاملاً چگال حاصل می‌شود که از دایوپساید تشکیل شده است.

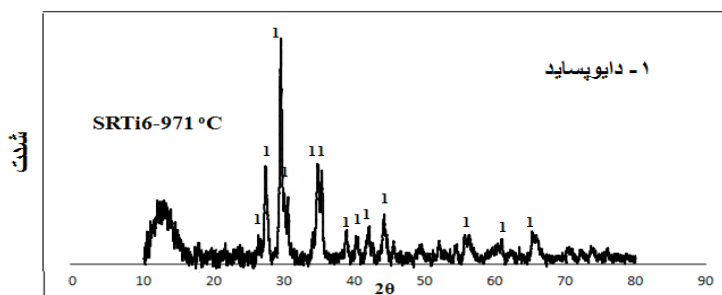
همانطور که از شکل (۳) مشاهده می‌شود نمونه حاوی ۶ درصد وزنی TiO_2 در دمای 1150°C بیشترین درصد انقباض خطی و همچنین بیشترین مقدار چگالی را داراست. بنابراین دمای 1150°C به عنوان دمای بهینه سینترینگ تعیین می‌شود. به منظور بررسی زمان نگهداری در دمای سینترینگ بر پیشرفت سینترینگ و تغییرات فاز دایوپساید، شیشه سرامیک حاوی ۶ درصد وزنی TiO_2 در دمای 1150°C در زمان‌های نگه‌داری

هر چند با استفاده از عامل جوانه‌زا تبلور بالک دایوپساید به دست می‌آید [۱۱]. بعضاً پیشنهاد شده است شیشه‌هایی که تبلور فاز بلوری در آنها غیرهمگن است برای فرآوری پودر مناسب‌تر هستند زیرا سرعت کلی تبلور کمتر از شیشه‌هایی است که تبلور همگن نشان می‌دهند. بنابراین با تاخیر تبلور، شانس سینترینگ ویسکوز به چگالی بالاتر افزایش می‌یابد [۱۲].

همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود با افزودن ۶ درصد وزنی TiO_2 به شیشه پایه دمای T_g کاهش یافت که به علت کاهش ویسکوزیته در اثر TiO_2 است. کاهش ویسکوزیته شیشه به عبارت دیگر افزایش نیروی موثر چگالش به نفع فرآیند سینترینگ است و تبلور را به دماهای بالاتر منتقل می‌کند. در سیستم‌های چند جزئی، افزودنی انرژی آزاد به گرادیان‌های شیمیایی مربوط است که می‌تواند فرآیند نفوذ را بهبود دهد و سینترینگ افزایش می‌یابد [۱۳]. در هر شیشه‌ای که نسبت یون-های اکسیژن به کاتیون‌های تشکیل‌دهنده شبکه بزرگ‌تر از ۲ باشد، یون‌های غیر پل زن اکسیژن باید وجود داشته باشد که موجب کاهش انرژی آزاد می‌شود. TiO_2 حین تبلور موجب جدایش فازی شده یا به عنوان عامل جوانه‌زا عمل می‌کند. Ti^{4+} در ساختار شیشه جایگزین Si^{4+} شده و پیوند Ti-O ضعیف‌تر از Si-O است که منجر به بهبود ذوب و قابلیت بلورینگی شیشه



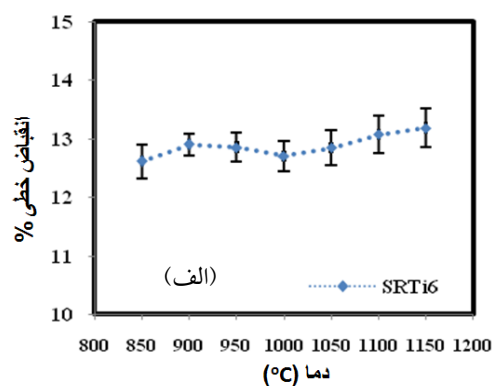
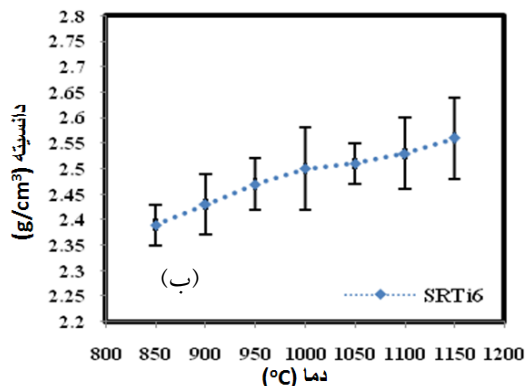
شکل (۱): آنالیز DTA شیشه مینا (SR) و شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف (۲، ۴، ۶ درصد وزنی) جوانه‌زای TiO_2



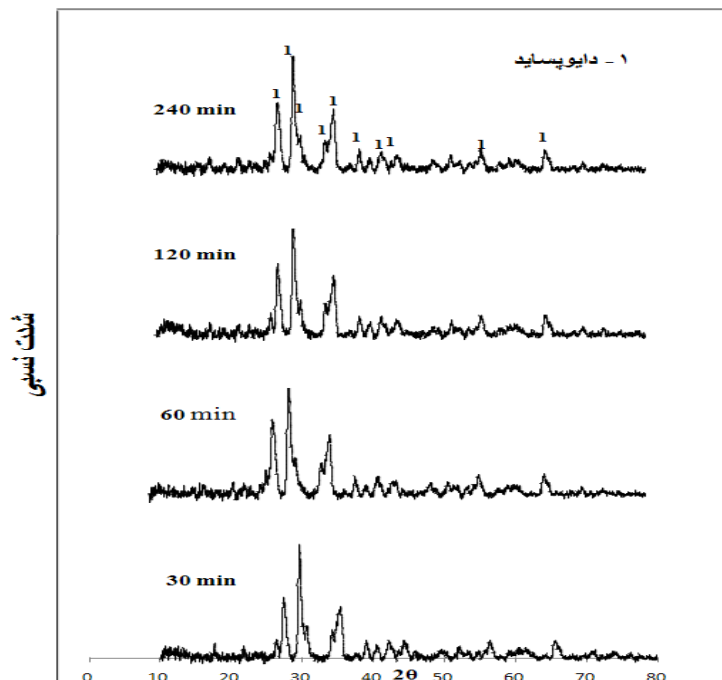
شکل (۲): الگوی XRD شیشه‌ی حاوی ۶ درصد وزنی TiO_2 عملیات حرارتی شده در دمای $971^\circ C$ و مدت زمان یک ساعت

مذکور را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۴) مشاهده می‌شود از زمان ۳۰ تا ۶۰ دقیقه شدت تشکیل فاز دایوپساید افزایش یافته اما بعد از ۶۰ دقیقه تغییرات تقریباً ثابت می‌ماند.

۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند. سپس از پودر شیشه‌سرامیک در محدوده $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ پراش پرتو ایکس گرفته شد. شکل (۴) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های



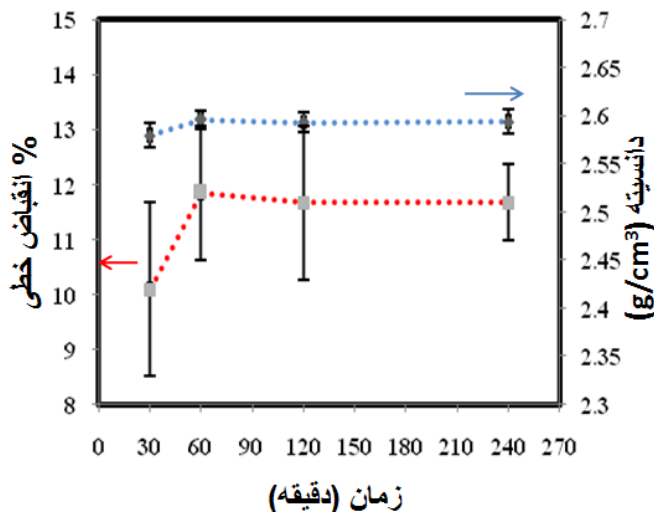
شکل (۳): تغییرات (الف) درصد انقباض خطی، (ب) چگالی شیشه‌سرامیک حاوی ۶ درصد وزنی TiO_2



شکل (۴): الگوی XRD شیشه سرامیک SRTi6 عملیات حرارتی شده در دمای 1150°C و زمان‌های مختلف نگهداری

خطی را در مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در زمان‌های مختلف در شکل (۶) آورده شده است.

با این توضیحات مشخص می‌شود که در این شرایط نمونه متبلور شده در زمان نگهداری ۶۰ دقیقه به طور تقریبی می‌تواند موید نمونه بهینه باشد. نمودارهای تغییرات چگالی و درصد انقباض خطی (شکل (۵)) نیز بیشترین چگالی و درصد انقباض

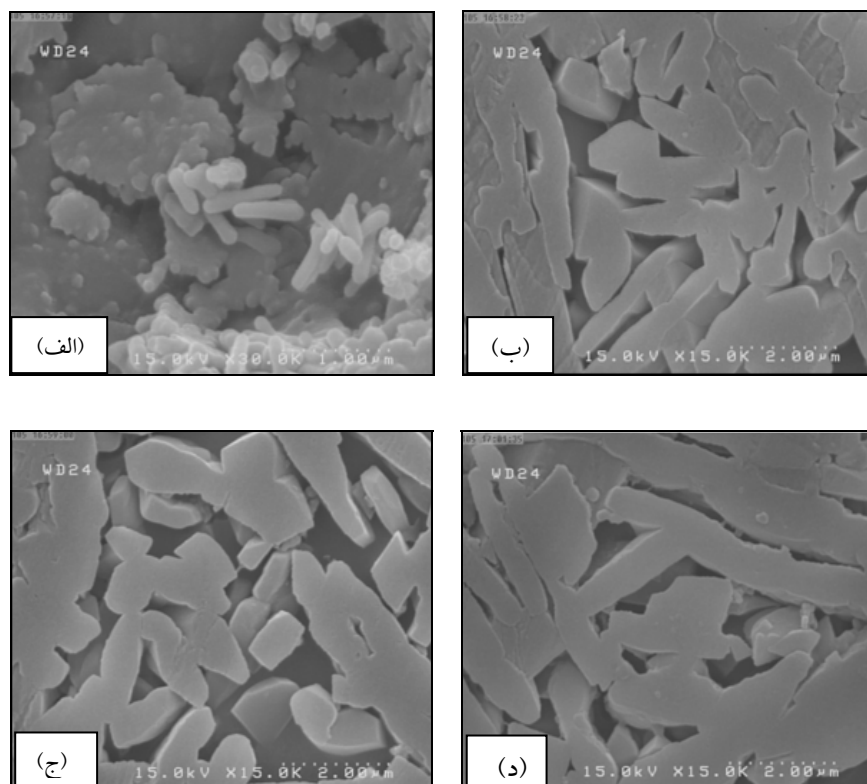


شکل (۵): تغییرات چگالی و انقباض خطی شیشه سرامیک SRTi6 عملیات حرارتی شده در دمای 1150°C و زمان‌های نگهداری مختلف

نشان داده فرآوری شیشه سرامیک‌ها با استفاده از پودرهای فشرده شیشه به طور قابل ملاحظه‌ای از این پدیده جلوگیری می‌کند و تبلور یکنواختی در کل بالک پودرهای فشرده اتفاق می‌افتد. مطمئناً مقدار کمی میکرو تخلخل در فضاها بین دانه‌ای بلورها در شیشه سرامیک به علت اختلاف چگالی حین تبلور باقی می‌ماند. چگالش بعضی شیشه سرامیک‌های سینتر شده بعد از تشکیل ۵-۱۵٪ فاز بلوری متوقف شده و تشکیل فاز بعدی منجر به هیچ تغییر حجم اضافی نمی‌شود. افزایش ویسکوزیته نه تنها از فرآیند سینترینگ جلوگیری نموده بلکه انقباض را متوقف می‌کند بنابراین نتیجه گیری می‌شود که بخشی از تغییرات حجمی تبلور، چگالی ظاهری را افزایش داده در حالیکه بخش دیگر می‌تواند به حفرات اضافی تبدیل شود و یا تنش‌های کششی در ماده ایجاد کند. فاز دایوپساید تشکیل شده

در شکل (۶) مشاهده می‌شود در مدت زمان ۳۰ دقیقه بلورها رشد کمی داشتند با افزایش زمان به ۶۰ دقیقه تراکم بالاتری از بلورها حاصل شده است. با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس بیشترین شدت فاز بلورین دایوپساید در ۶۰ دقیقه حاصل شد. نکته قابل توجه که از تصاویر حاصل می‌شود شکل ذرات دایوپساید است. در مراجع اشاره شده به اینکه مورفولوژی فاز دایوپساید به صورت سوزنی شکل بوده که حتی پس از مدت زمان کوتاه شروع به شاخه زدن در جهات مختلف می‌نماید که در این سیستم بسیار متداول است.

Karamanove و همکارانش [۱۵] پیشنهاد کردند تبلور دایوپساید ممکن است موجب تشکیل تخلخل اضافی شود زیرا اختلاف قابل توجهی بین چگالی دایوپساید در حالت شیشه‌ای (2.75 g/cm^3) و حالت بلوری (3.27 g/cm^3) وجود دارد. تاثیر این پدیده در تبلور شیشه‌های بالک رخ می‌دهد. نتایج تجربی



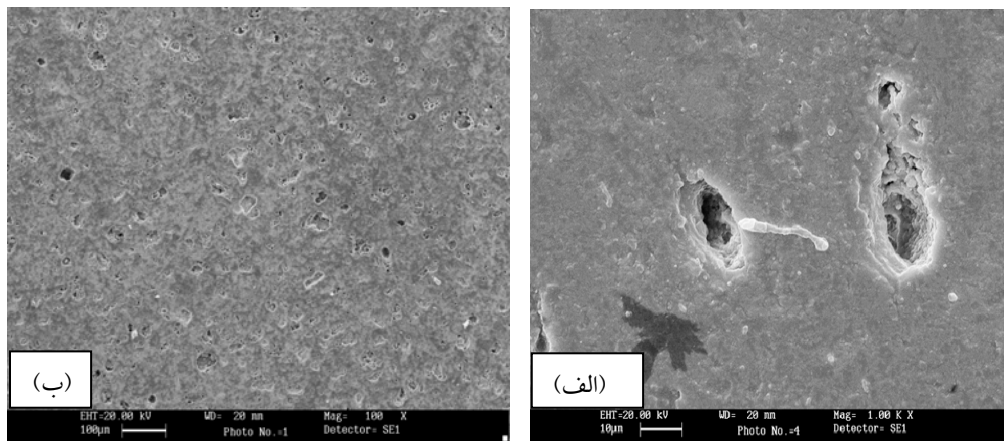
شکل (۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از اثر زمان نگه‌داری در دمای سینترینگ 1150°C بر شیشه‌سرامیک SRTi6، (الف) ۳۰، (ب) ۶۰، (ج) ۱۲۰ و (د) ۲۴۰ دقیقه با بزرگنمایی ۵۰۰۰

تابع ساختار و تراکم است و تغییر حجم بلوری متغیر است. مقدار آن در ساختار با بلورینگی کم، کمتر و در آرایش چگال بیشتر است [۱۶].

ایجاد میکرو حفرات در برخی شیشه سرامیک‌ها مشاهده شده است که به صورت عیوبی از شیشه مادر یا ترک توصیف می‌شود که بعلاوه اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فازهای بلوری و آمورف موجود تشکیل می‌شود. در شکل (۷) تخلخل در این شیشه سرامیک به وضوح مشاهده می‌شود.

فازی با تغییرات حجم بالا است و منجر به تشکیل حفرات کروی بین دانه‌ای می‌شود که تخلخل ناشی از تبلور (Induced crystallization porosity) نامیده می‌شود [۱۶].

از نقطه نظر ترمودینامیکی فاز بلوری پایدار، انرژی آزاد پایین‌تر و چگالی بالاتری از فاز آمورف ناپایدار با ترکیب یکسان دارد. به همین دلیل فرآیندهای تبلور به منظور تولید شیشه سرامیک‌ها با اختلاف حجم تبلور همراه می‌شود. چگالی شیشه تابع ترکیب شیمیایی است در حالیکه چگالی فازهای بلوری



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از شیشه سرامیک $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ سینتر شده در دمای 1150°C به مدت ۱ ساعت

۴- نتیجه‌گیری

با افزودن TiO_2 به شیشه سرامیک $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ دمای T_g کاهش (به علت کاهش ویسکوزیته در اثر TiO_2) و دمای T_p افزایش می‌یابد. فاز حاصل از فرآیند تبلور شیشه-سرامیک در دمای پیک تبلور (971°C)، دایوپساید شناسایی شد. با بررسی سینترپذیری، دمای بهینه 1150°C حاصل شد. با توجه به مقدار فاز دایوپساید تشکیل شده در زمان‌های مختلف (۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه)، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه سینترینگ انتخاب شد. به علت اختلاف چگالی بین دایوپساید در حالت شیشه‌ای (2.75 g/cm^3) و حالت بلوری (3.27 g/cm^3)، تخلخل ناشی از تبلور در شیشه سرامیک حاصل شد.

۵- مراجع

- [1] E. Bernardo, J. Doyle and S. Hampshire, "Sintered feldspar glass-ceramics and glass-ceramic matrix composites", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 2037-2042, 2008.
- [2] C. Siligardi, M. C. D'Arrigo and C. Leolli, "Sintering behavior of glass-ceramic frits", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 79, pp. 88-92, 2000.
- [3] A. Karamanov and M. Pelino, "Sinter-Crystallization in the diopside-albite system part II. Kinetics of crystallization and sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 2519-2526, 2006.
- [4] H. Liu et al, "Preparation and properties of glass ceramics derived from blast-furnace slag by a ceramic-sintering process", *Ceramic International*, Vol. 35, pp. 3181-3184, 2009.
- [5] A. Karamanov, M. Pelino, "Sinter-crystallisation in the diopside-albite system Part I. Formation of induced crystallisation porosity", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 2511-2517, 2006.

- [12] Clark, J.S. Reed, "Kinetic Process involved in the sintering and crystallization of glass powders", journal American Ceramic Society, Vol. 69, pp. 837-846, 1986.
- [13] D.U. Tulyaganov et al, " Processing of glass-ceramics in the SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-MgO-CaO-Na₂O-(P₂O₅)-F system via sintering and crystallization of glass powder compacts", Ceramics International, Vol. 32, pp. 195-200, 2006
- [14] S. N. Salman, S. M. Salman and H. D. Arwish, "The effect of nucleation catalysts on crystallization characteristics of Aluminosilicate glasses", Ceramics Silikaty, Vol. 46 (۱), pp. 15-23, 2002.
- [15] D. U. Tulyaganov et al, "Synthesis of glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO₂ system with B₂O₃, P₂O₅, Na₂O and CaF₂ additives", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, pp. 1463-1471, 2006.
- [16] A. Karamanov, M. Pelino, "Induced crystallization porosity and properties of sintereds diopside and wollastonite glass-ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, pp. 555-562, 2008.
- [6] E. Bernardo, E. Bonomo and A. Dattoli, "Optimisation of sintered glass-ceramics from an industrial waste glass", Ceramics International, Vol. 36, pp. 1675-1680, 2010.
- [7] S. Banijamali et al, "Crystallization and Sintering Characteristics of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses in the Presence of TiO₂, CaF₂ and ZrO₂", Thermochemica Acta, Vol. 488, pp. 60-65, 2009.
- [8] S. Banijamali et al, "Sinterability, Crystallization and Properties of Glass- Ceramic tiles belonging to CaF₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System", Ceramics International, Vol. 33, pp. 1557-1561, 2007.
- [۹] و. مارقوسیان، شیشه: ساختار، خواص و کاربردها، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ص ۸۳ و ۴۰۴، ۱۳۸۱.
- [10] A. Karamanov, "Pore Formation in glass- ceramics: Influence of the stress energy distribution", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, pp. 117-119, 2010.
- [11] A. Karamanov et al, "Properties of sintered glass ceramics in the diopside- albite system", Ceramic International, Vol. 30, pp. 2129-2135, 2004.