

## ساختار، خواص و کاربرد شیشه - سرامیکها

### «پتانسیل بالقوه برای تولید محصولات جدید با ارزش افزوده بالا»

علی نعمتی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

پيام‌نگار: nemati@sharif.edu

#### چکیده

خواص شیشه سرامیکها به خواص فازهای شیشه‌ای و بلورین و نوع فصل مشترک بین فاز شیشه و بلورین (ماهیت هم‌سیمائی)، اندازه بلورها و ریخت‌شناسی فازهای موجود بستگی دارد. بسته به خواص فیزیکی، مکانیکی و میکروساختار، شیشه سرامیکها مصارف گوناگونی دارند. این خواص با توجه به ترکیب و شرایط عملیات حرارتی تغییر می‌کند. جوانه زنی کنترل شده یکی از فاکتورهای مهم در شیشه سرامیکها می‌باشد. تبلور کنترل شده داخلی به سرعت جوانه زنی که امکان کنترل اندازه دانه، میکروتورک و یا تخلخل می‌دهد بستگی دارد.

هدف از این پژوهش، بررسی چگونگی تشکیل شیشه سرامیکها به کمک کریستالیزاسیون کنترل شده شیشه هاست. در ادامه، ضمن اشاره به اصول کلی ساخت شیشه سرامیکها، روش معمول ساخت شیشه سرامیکها که همان ذوب شیشه، سرد کردن سریع آن و تهیه جامد بی‌شکل و در ادامه عملیات حرارتی شیشه می‌باشد بررسی شده است.

در نهایت، اشاره ایبر مکانیزم‌های تبلور در شیشه - سرامیکها، بررسی روش‌های گوناگون برای محاسبه انرژی انگیختگی تبلور در شیشه‌ها که توسط پژوهشگران پیشنهاد شده به بحث گذاشته می‌شود. در همین راستا، کاربرد منحنی‌های TTT در شیشه و شیشه - سرامیکها مطرح شده است.

در نهایت به چند مورد از نمونه‌های طراحی و ساخته شده و خواص آنها پرداخته می‌شود.

ابتدا خلاصه نتایج حاصل از افزودن اثر ناخالصیهای نانو در فرمولاسیون و خواص شیشه سرامیکهای مصرفی در ترمیم دندان و سپس، بررسی شیشه سرامیک‌های قابل ماشینکاری بر پایه میکا گزارش شده است.

**کلمات کلیدی:** شیشه سرامیک، جامدات پلی کریستال، فصل مشترک، ریخت‌شناسی، عملیات حرارتی، جوانه زنی و

رشد، منحنی‌های TTT

#### ۱- مقدمه

شده یکی از فاکتورهای مهم در شیشه سرامیکها می‌باشد. تبلور کنترل شده داخلی به ضریب جوانه زنی که امکان کنترل اندازه دانه، میکروتورک و یا تخلخل می‌دهد. فرایند ساخت شیشه سرامیک اساساً یک فرایند عملیات حرارتی ساده است. برای یک تبلور موفق به جوانه‌های اولیه زیادی احتیاج داریم [۴-۱].

شیشه سرامیکها به کمک کریستالیزاسیون کنترل شده شیشه‌ها تهیه می‌شوند و بسته به خواص فیزیکی، مکانیکی و میکروساختارشان مصارف گوناگونی دارند. این خواص با توجه به ترکیب و شرایط عملیات حرارتی تغییر می‌کنند. جوانه زنی کنترل

بر روی سطح عامل جوانه زا ایجاد شود، علاوه بر خلق یک فصل مشترک (جامد-مایع)، مقداری از سطح پر انرژی (جامد-مایع) به وسیله سطح جوانه زا با جوانه کم انرژی تر جایگزین می‌شود و از این طریق، میزان انرژی سطحی کل را کمتر می‌کند. رابطه زیر سرعت جوانه زنی هتروژن را بیان می‌کند.

$$I_{het.} = N_S v_O \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_S^*}{KT}\right)$$

در این روابط،  $I_{hom.}$  سرعت جوانه زنی هموزن،  $I_{het.}$  سرعت جوانه زنی هتروژن،  $v_O$  فرکانس نوسانات اتمی،  $N_S$  تعداد اتم‌های در تماس با واحد سطح عامل جوانه زا و  $\Delta G_m$  انرژی انگیختگی جهش‌های اتمی می‌باشند.  $\Delta G^*$  و  $\Delta G_S^*$  نیز همان طور که قبلاً ذکر شد به ترتیب سد انرژی آزاد برای جوانه زنی هموزن و هتروژن می‌باشند.

پس از آن که جوانه‌های ایجاد شده از حد بحرانی بزرگتر شدند نوبت به رشد آن‌ها می‌رسد. سرعت رشد جوانه فاز جامد از فاز مایع با عبارت زیر بیان می‌شود.

$$G = S\Omega v_O \exp\left(\frac{\Delta G_a^*}{KT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{KT}\right)\right]$$

در این رابطه  $S$  و  $\Omega$  به ترتیب تعداد اتم‌ها در واحد سطح فصل مشترک و حجم یک اتم می‌باشند.

یکی از مسائل بسیار مهم، بدست آوردن انرژی انگیختگی تبلور شیشه‌ها ( $\Delta G_a^*$ ) است. روش‌های گوناگون و تحقیقات زیادی برای محاسبه انرژی انگیختگی تبلور شیشه‌ها ( $\Delta G_a^*$ ) توسط پژوهشگران پیشنهاد شده است [۹-۱۳]. این روش‌ها عمدتاً بر استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی DTA و یا DSC استوار هستند. مهم ترین این روش‌ها عبارتند از روش کیسینگر<sup>۱</sup> و روش بهینه شده کیسینگر [۱۰-۹]، روش ماتوسیتا<sup>۲</sup> [۱۳-۱۱] و روش ماروتا<sup>۳</sup> [۱۴].

در جدول (۱) رابطه‌هایی برای محاسبه انرژی انگیختگی تبلور از طریق هر یک از این روش‌ها نشان داده شده است. در این روابط،  $\alpha$

شیشه‌های سرامیکها محصولاتی هستند که از طریق فرایند معمول ساخت شیشه که عبارت است از ذوب مواد اولیه و شکل دادن آن (از طریق پرس، دمش، نورد، ریخته‌گری و ...) ساخته می‌شوند. هر چند در سال‌های اخیر از روش‌های دیگر ساخت شیشه مانند (سُل-ژل) یا سرد کردن از فاز بخار نیز برای ساخت شیشه سرامیک استفاده شده است. پس از تهیه قطعه شیشه ای به صورت دلخواه، در مرحله بعدی این قطعه تحت عملیات حرارتی مناسبی قرار می‌گیرد تا به صورت جزئی یا کامل تبلور یابد و به محصول به اصطلاح "شیشه سرامیک" تبدیل شود. مقدار و نوع فازهای بلوری و ریزساختار (ترکیب، ابعاد و شکل ذرات بلورها، طرز آرایش آنها، ...) تعیین کننده ویژگی‌های نهایی قطعه خواهد بود [۶-۱].

از امتیازات شیشه سرامیکها می‌توان به چگالی کم (در مقایسه با مواد کریستالین)، مقاومت شیمیایی بسیار بالا، استحکام مکانیکی خوب، دمای ساخت کمتر نسبت به دیگر سرامیک‌های مهندسی و خواص نوری بسیار خوب اشاره کرد. همچنین مقاومت شوک حرارتی بسیار زیاد برخی از شیشه - سرامیکها، به همراه مقاومت شیمیایی و پایداری ابعادی مناسب آنها کاربرد این گروه از شیشه - سرامیک را به عنوان اجزای مبدل حرارتی (بخاطر هدایت حرارتی بالا) ممکن ساخته است.

روش معمول ساخت شیشه سرامیکها ذوب مواد اولیه، سرد کردن سریع آن و تهیه جامد بی‌شکل و در نهایت عملیات حرارتی شیشه مذکور می‌باشد. در این روش به دو طریق می‌توان عمل کرد:

۱- تهیه فریت شیشه و عملیات حرارتی آن

۲- شکل دهی مذاب و عملیات حرارتی آن

## ۲- نگاه نظری: اشاره‌ای بر پدیده تبلور در شیشه - سرامیکها

همانطور که اشاره شد شیشه سرامیکها به کمک کریستالیزاسیون کنترل شده شیشه‌ها تهیه می‌شوند. اولین مرحله برای ایجاد فازی بلورین در شیشه، القاء جوانه‌های اولیه در آنها می‌باشد. جوانه زنی در اکثر استحاله‌های فازی به صورت نایکنواخت بر روی سطوح ذرات ناخالصی و یا عوامل جوانه زنی که عمداً به سیستم اضافه می‌شود، صورت می‌گیرد. نقش عمومی سطوح جوانه زا، کاهش سد انرژی جوانه زنی از طریق کاهش انرژی سطحی  $\gamma$  می‌باشد. وقتی جوانه

1. Kissinger  
2. Matusita  
3. Marotta

اگر چه نظریه‌های مختلفی در مورد مناسب ترین دمای جوانه زنی و رشد بیان شده است، اما به نظر می‌رسد که مناسب ترین روش برای تعیین دمای جوانه زنی و رشد، استفاده از DTA باشد. روش ماروتا برای تعیین دمای جوانه زنی، یکی از متداول ترین روش‌هایی است که به کمک DTA، امروزه وسیعاً به کار می‌رود. بر اساس روش ماروتا، با نگهداری شیشه در فواصل دمایی انتخابی (از  $T_g$  به بالا) به مدت مشخص و ثابت و آنگاه تعیین دمای پیک تبلور، می‌توان به مناسب ترین دمای جوانه زنی دست یافت. مناسب ترین دمای جوانه زنی، دمایی است که کمترین دمای وقوع پیک تبلور متعلق به آن می‌باشد. بدیهی است که مناسب ترین دمای رشد نیز دمایی است که قله پیک تبلور DTA در آن به وقوع می‌پیوندد.

### ۳- عوامل موثر بر سرعت جوانه زنی و رشد در شیشه

سرعت جوانه زنی را در حالت کلی می‌توان به صورت تابعی از دو پارامتر ترمودینامیکی و کینتیکی بیان کرد. تابع ترمودینامیکی بستگی شدیدی به دما دارد. این پارامتر همان نیروی محرکه جوانه‌زنی است که با افزایش فوق تبرید افزایش می‌یابد. چون در شیشه‌ها همیشه فوق تبرید را داریم بنابراین پارامتر ترمودینامیکی جوانه زنی را خواهیم داشت. پارامتر کینتیکی به شدت تابع ضریب نفوذ اتم‌ها است. خود ضریب نفوذ نیز تابع دما و گرانیوی شیشه می‌باشد که در زیر ارائه شده است.

$$D = \frac{KT}{3\pi\lambda\eta} \quad \text{و} \quad D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{KT}\right)$$

چون دما بالاست می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ از این نظر دچار مشکل نمی‌باشد. اما چون گرانیوی شیشه زیاد است نفوذ اتم‌ها را گرانیوی کنترل می‌کند. بررسی‌ها نشان داده‌اند که با کاهش دما، گرانیوی شیشه به شدت افزایش می‌یابد و این، با کاهش سرعت نفوذ اتم‌ها و سرعت جوانه زنی به شدت کاهش می‌یابد [۵]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در هنگام سرد کردن شیشه از حالت مذاب، به دلیل اینکه پارامتر کینتیکی جوانه زنی بسیار ناچیز است، سرعت جوانه زنی در شیشه ناچیز می‌باشد.

در نتیجه سرعت جوانه زنی ارتباط خاصی به گرانیوی دارد. لذا، کم بودن سرعت جوانه زنی در شیشه را می‌توان به این عوامل ربط داد:

سرعت گرمایش،  $T_c$  دمای پیک تبلور،  $E$  انرژی انگیختگی تبلور،  $R$  ثابت گازها،  $x$  جزء حجمی استحاله کرده در هر دما،  $\Delta T$  میزان انحراف پیک تبلور نسبت به خط مبنا در هر سرعت گرمایش،  $n$  و  $m$  ضرایب تعیین کننده ساز و کار تبلور می‌باشند. جدول (۲) نیز چگونگی ارتباط ضرایب  $n$  و  $m$  با ساز و کار تبلور را نمایان می‌سازد [۹-۱۵].

### جدول ۱- روابط مهم برای محاسبه انرژی انگیختگی تبلور

روش	رابطه
کیسینگر	$\ln(\alpha/T_c^2) = -E/RT_c + \text{Const.}$
کیسینگر دگرگون شده	$\ln(\alpha^n/T_c^2) = -mE/RT_c + \text{Const.}$
ماتوسیتا	$\ln[-\ln(1-x)] = -n\ln\alpha - \frac{1.052mE}{RT} + \text{Const.}$
ماروتا	$\begin{cases} \ln\Delta T = -\frac{nE}{RT} + \text{Const.} \\ \ln\alpha = -\frac{E}{RT_c} + \text{Const.} \end{cases}$

### جدول ۲- مقادیر $n$ و $m$ برای ساز و کارهای مختلف تبلور در طی فرایند حرارت دادن

m	n	سازوکار تبلور
۳	۳	تبلور توده‌ای با تعداد ثابت جوانه (یعنی تعداد جوانه‌ها مستقل از سرعت گرمایش است)
۲	۲	رشد سه بعدی بلورها
۱	۱	رشد دو بعدی بلورها
		تبلور توده‌ای با افزایش تعداد جوانه‌ها (یعنی تعداد جوانه با سرعت گرمایش نسبت عکس دارد)
۳	۴	رشد سه بعدی بلورها
۲	۳	رشد دو بعدی بلورها
۱	۲	رشد یک بعدی بلورها
۱	۱	تبلور سطحی

کم شدن است. میزان و تغییرات گرانی در مذابهای شیشه ساز نقش بسیار اساسی بر عهده دارد. بررسیها نشان داده‌اند که تغییرات گرانی مذابهای شیشه ساز با درجه حرارت بشدت زیاد است (برعکس مذابهای فلزی).

قرار دادن سرعت جوانه زنی و سرعت رشد در رابطه (جانسون- مهل) و فرض اینکه "t" زمان استحال باشد رابطه زیر حاصل می‌شود که پس از انجام محاسبات تکمیلی رابطه بعدی حاصل می‌گردد که به رابطه معادله آوارامی هم موسوم است.

$$X = 1 - \exp(-Kt^m)$$

$$\ln(-(\ln(1-X))) = \ln K + m \ln t$$

در این معادله m ضریب معادله، X جزء حجمی جامد و t زمان می‌باشد. فرم دیگر معادله آوارامی بصورت زیر است:  $V_f/V$  برابر است با درصد کل استحال که در سیستم انجام می‌شود.

$$\frac{V_f}{V} = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I u^3 \cdot t^4\right]$$

با توجه به معادله آوارامی "درصد کل استحال" محاسبه می‌شود. با توجه به فرمول فوق مشاهده می‌شود که، درصد کل استحال وابستگی شدیدی به سه پارامتر دارد:

۱- سرعت جوانه زنی ۲- سرعت رشد ۳- زمان

#### ۴- سرعت بحرانی سرد کردن برای تشکیل شیشه و

##### منحنی‌های TTT در شیشه و شیشه-سرامیک‌ها

با استفاده از معادله فوق می‌توان منحنی‌های (T-T-T) را رسم کرد. این منحنی‌ها نشان دهنده درصد استحال انجام گرفته در زمان و دماهای مختلف می‌باشند. از کاربردهای دیگر این منحنی‌ها بدست آوردن سرعت سرمایه‌گذاری بحرانی (CCR) برای تشکیل شیشه می‌باشد. برای این منظور ابتدا باید از نقطه ذوب ( $T_m$ ) یا بالاتر از آن ( $T_m$ ) مماسی را بر دماغه منحنی (جایی که میزان استحال انجام گرفته صفر است) رسم کنیم. همچنین باید دمای دماغه ( $T_n$ ) و زمان رسیدن به دماغه ( $t_n$ ) را از روی منحنی بدست آوریم (برطبق شکل

- کاهش حرارت بطور پیوسته در طول فرایند انجام  
- گرانی بالای مذاب فوق اشباع و تغییرات شدید آن با کاهش دما مرحله بعدی رشد هسته هاست. هم در مکانیزم جوانه زنی و هم در مکانیزم رشد، نفوذ اتمی نقش اساسی بازی می‌کند و پیشبرد این مراحل، با فرایندهای متعدد نفوذ صورت می‌گیرد. پس از آنکه جوانه پایدار تشکیل شد سرعت رشد آن بستگی به دو عامل خواهد داشت اول سرعت رسیدن اتم‌ها به فصل مشترک و دوم سرعت نفوذ اتم‌ها به سطح مشترک و انجام واکنشهای مربوطه. سرعت رشد هسته‌ها (U) را می‌توان بر اساس فرمولهای ریاضی بدست آورد، با مطالعه مکانیزم‌های رشد می‌توان اطلاعات دقیق تری در این خصوص تهیه کرد.

در سیستم‌های شیشه‌ساز، اثر ویسکوزفلو نیز دارای اهمیت است. لکن در بررسی کلیات کینتیک، اولویت با سرعت رشد است تا با مکانیزم، رشد کند. رشد هسته‌ها به پارامترهای مختلفی بستگی دارد که دما و گرانی از آن جمله‌اند.

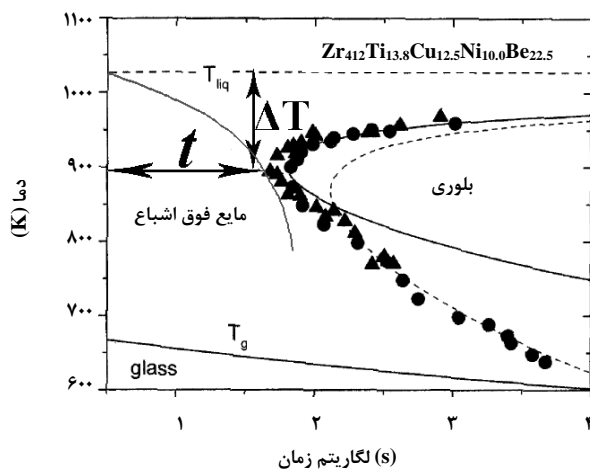
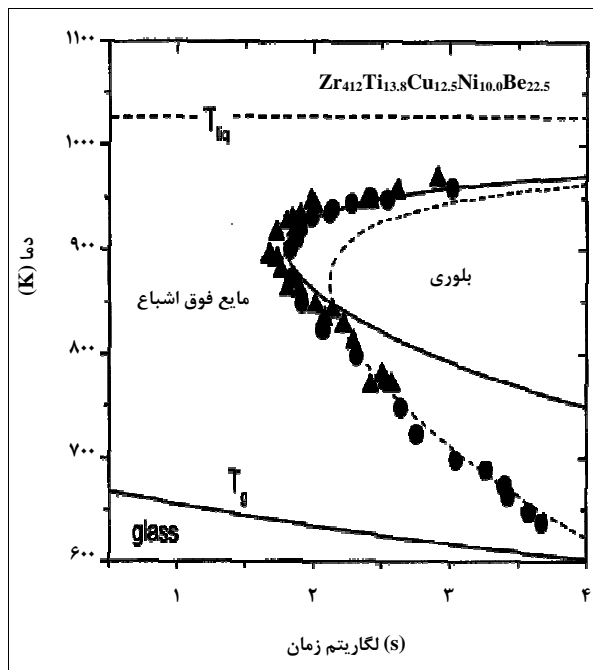
در سیستم‌های سرامیکی بی‌شکل حاصل از مذاب، گرانی نقش اساسی دارد در این حالت نیز نفوذ اتم‌ها تحت تاثیر گرانی مذاب می‌باشد. فرض می‌شود که فرایند دیفوزیون (نفوذ) در حین رشد با مکانیزمی مشابه با سیلان ناروان انجام می‌شود. بنابر این ضریب دیفوزیون D را می‌توان از معادله (استوک - انشتاین) به گرانی مربوط ساخت. بعنوان مثال اگر فرض کنیم که رشد طبیعی در سیستم صورت گرفته باشد می‌توان رابطه زیر را بدست آورد که ارتباط تنگاتنگ با سرعت رشد هسته‌ها و گرانی نشان می‌دهد.

$$u = \frac{\lambda v_0}{D_0} \cdot \frac{KT}{3\pi\lambda\eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \right]$$

$$V = C \frac{KT}{3\pi} \left\{ 1 - \exp\left[-\Delta H_f \left(\frac{\Delta T}{T \cdot T_m \cdot R}\right)\right] \right\}$$

به چند دلیل می‌توان نشان داد که در مذابهای شیشه ساز سرعت رشد هسته‌ها نیز کم است که بطور خلاصه عبارتند از:

$\Delta T$  بالا که به معنی کم بودن U می‌باشد. سرعت رشد وابستگی بسیار شدیدی با ضریب نفوذ دارد که آنهم به علت وابستگی به گرانی، بسیار کم است. از طرفی ضریب نفوذ، به شدت به گرانی بستگی دارد که آن هم بتدریج در طی فرایند شیشه سازی، در حال

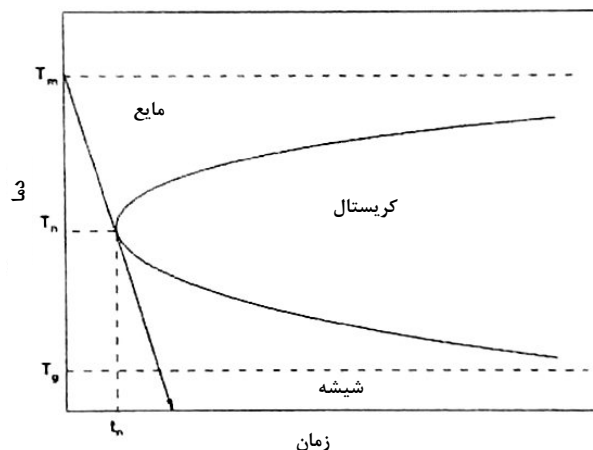


شکل ۲- نمونه‌هایی از منحنی TTT

برای ساخت شیشه سرامیکها غالباً از همان مواد اولیه ساخت شیشه استفاده می‌شود. خلوص مواد اولیه بستگی به نوع محصول دارد. در مورد قطعات دقیق با کاربردهای حساس الکترونیکی یا نوری، مواد بسیار خالص به کار می‌رود در صورتی که برای محصولات معمولی (مانند مصالح ساختمانی) می‌توان از مواد با خلوص پایینتر استفاده کرد. علاوه بر مواد اولیه معمول در صنعت شیشه، از مواد اولیه طبیعی نیز استفاده می‌شود.

برای ذوب مواد اولیه (شیشه-سرامیک)ها می‌توان از انواع کوره‌های معمولی در صنعت شیشه استفاده کرد، مثلاً کوره‌های پاتیلی، تانک روزانه یا کوره‌های ذوب پیوسته. سرعت واکنش‌های ذوب

(۱). شکل (۲)، روش اندازه‌گیری دمای بحرانی با استفاده از نمودارهای TTT را نشان می‌دهد.



شکل ۱- نمونه‌ای از منحنی TTT به همراه نحوه تعیین CCR

در نهایت با در دست داشتن این اطلاعات و طبق رابطه زیر، سرعت بحرانی سرد کردن برای شیشه‌سازی را بدست می‌آوریم.

$$CCR = \frac{T_m - T_n}{t_n}$$

### ۵- عملیات حرارتی

با اعمال و بکارگیری عملیات حرارتی، شیشه به شیشه سرامیک تبدیل می‌شود که این مرحله، نه تنها بر خواص فیزیکی و شیمیایی، بلکه بر تغییر شکل، ایجاد ترک و دیگر عیوب مؤثر است. فرایند تبلور را بر حسب وابستگی سرعت جوانه زنی و رشد به دما می‌توان کنترل کرد.

### ۶- نگاه فناورانه: اصول کلی ساخت شیشه سرامیکها

همانطور که قبلاً اشاره شد روش معمول ساخت شیشه سرامیکها ذوب شیشه، سرد کردن سریع آن و تهیه جامد بی‌شکل و در نهایت عملیات حرارتی شیشه مذکور می‌باشد. در این روش، به دو طریق می‌توان عمل کرد:

۱- تهیه فریت شیشه، پرس پودر حاصل و عملیات حرارتی آن (روش زینتری)

۲- شکل‌دهی مذاب و عملیات حرارتی آن (روش ذوب و ریخته‌گری)

دندانی کاربرد فراوانی دارند. ترانسپولوسنی عالی مطابق با دندان طبیعی، استحکام مکانیکی زیاد، آپاسیتی، تبلور کنترل شده، داشتن قابلیت شکل دهی، مقاومت به سایش شیشه دندان طبیعی، نرمی شکست زیاد، خصوصیات حرارتی شیشه به مینای دندان و زیست سازگاری عالی از خصوصیات (شیشه - سرامیک) های مصرفی به عنوان ماده دندانی است.

#### جدول ۴- مراحل تهیه (شیشه- سرامیک) به روش زینتری

توزین و آسیاب کردن
پرس مواد اولیه اولیه
ذوب کردن مواد اولیه
آسیاب کردن فریت حاصله
پرس کردن پودر فریت
آنالیز میکروسکوپ حرارتی
زینترینگ شیشه- سرامیک

برخی از (شیشه - سرامیک) های مصرفی در دندانپزشکی عبارتند از:

- (شیشه - سرامیک) دایکور®<sup>۲</sup>

- (شیشه- سرامیک) (آی پی اس- امپرس)<sup>۳</sup>

بکارگیری و کاربرد مواد نانو از جمله اهداف کاربردی و صنعتی نمودن یافته های نوین مواد نانو می باشند تا بتوان روند صنعتی نمودن آنها را هموار نمود. اثر نوع و اندازه ذرات جوانه زای بر خصوصیات شیشه- سرامیک های دی سیلیکات لیتیم مصرفی در دندانپزشکی می باشد. جهت 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  به عنوان عامل جوانه زای استفاده شد. پس از ذوب مواد اولیه، شیشه حاصله به صورت بلوک هایی تهیه و سپس در محدوده دمایی  $(900\text{-}500)^\circ\text{C}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفت، تا (شیشه - سرامیک) با فاز بلوری اصلی دی سیلیکات لیتیم تشکیل شود. در نظر گرفته ترکیب جدول (۵)، اثر اندازه ذرات بررسی گردید.

با نانو شدن اندازه ذرات جوانه زای سرعت جوانه زنی فازهای بلوری بیشتر و در نتیجه دمای جوانه زنی به دماهای کمتر کشیده شد.

و دمای انتخابی بستگی به ترکیب شیشه، ساختار کوره و سیستم حرارت دهی آن دارد. در مورد سیستم های شیشه سرامیکی معمولی مقدار  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و نسبت آنها از نظر دمای ذوب اهمیت زیادی دارد. اگر مجموع این دو اکسید زیاد باشد دمای ذوب افزایش می یابد. به طور مثال اگر در شیشه سرامیک های سیستم  $(\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO})$  مجموع  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  در ترکیب بین ۶۲ تا ۷۴٪ وزنی باشد معمولاً دمای ذوب در حدود  $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$  خواهد بود. دمای ذوب شیشه سرامیک های سیستم  $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$  عمدتاً بستگی به مقدار  $\text{Li}_2\text{O}$  دارد. اگر مقدار این اکسید در حد معمول (۳ الی ۴٪ وزنی) باشد، دمای ذوب حدود  $1600^\circ\text{C}$  خواهد بود (به شرطی که مجموع  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  کمتر از  $(82\text{-}84)\%$  باشد). اگر مجموع دو اکسید  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بیشتر از ۸۵٪ وزنی باشد، آنگاه باید دمای ذوب حدود  $1650^\circ\text{C}$  یا بالاتر باشد. حباب زدایی این شیشه ها نیز به علت گرانیروی بالا مشکل خواهد بود.

در جداول (۳) و (۴)، مراحل تهیه (شیشه- سرامیک) به روش ذوب و ریخته گری و به روش زینتری ارائه شده است.

#### جدول ۳- مراحل تهیه (شیشه- سرامیک) به روش ذوب

##### و ریخته گری

توزین و آسیاب کردن مواد
پرس مواد اولیه اولیه
ذوب کردن مواد اولیه
تخلیه مذاب شیشه در قالب فلزی
آنالیز حرارتی DTA و یا STA
عملیات حرارتی بلوک های شیشه
آنالیز میکروسکوپ روبشی و XRD

#### ۷- مطالعات و بررسی های موردی<sup>۱</sup>

##### ۷-۱ (شیشه - سرامیک) های مصرفی در دندانپزشکی

##### ۷-۱-۱ بررسی اثر ناخالصی های نانو در فرمولاسیون و خواص

##### شیشه سرامیک های مصرفی در ترمیم دندان

شیشه- سرامیک ها در دندانپزشکی برای ساخت پل ها و روکش های

2. DICOR®  
3. IPS-Empress

1. Case Studies

جدول ۵- آنالیز شیمیایی شیشه‌های پایه بر حسب درصد وزنی

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

می‌یابد و در نتیجه باعث کاهش بیشتر انرژی سطحی و افزایش بیشتر جدایش فازی می‌شوند. در شکل (۳)، نمونه‌ای از ریزساختار در شیشه سرامیک‌ها نشان داده شده است.

نانو شدن اندازه ذرات جوانه زا بر روی خواص مکانیکی و شیمیایی هم موثر است. همان طور که در قسمتهای قبل نیز توضیح داده شد در (شیشه - سرامیک) با جوانه زای P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> با اندازه ذرات نانو مقدار جزء حجمی فاز دی سیلیکات لیتیم بیشتر خواهد بود. این بلورها در حین رشد به یکدیگر برخورد می‌کنند و در نتیجه امکان درشت شدن ذرات بلوری و آفت خواص مکانیکی از بین خواهد رفت. از بررسی نتایج میکروسکوپی نیز مشخص است که با نانو شدن اندازه ذرات جوانه زا، ریخت‌شناسی فاز دی سیلیکات لیتیم از سوزنی شکل به کروی شکل تغییر یافته و بلورهای ریز و کروی شکل دی سیلیکات لیتیم به مقدار بیشتری بوجود آمده و چون خواص مکانیکی (شیشه - سرامیک)ها به اندازه و جزء حجمی فازهای بلوری، استحکام، اختلاف مدول لاستیکی و اختلاف ضرایب انبساط فاز بلوری و زمینه‌شیشه‌ای بستگی دارد در نتیجه شیشه- سرامیک دارای جوانه زای نانو دارای استحکام خمشی و میکروسختی بیشتری نسبت به شیشه - سرامیک دارای جوانه زای غیر نانومی باشد.

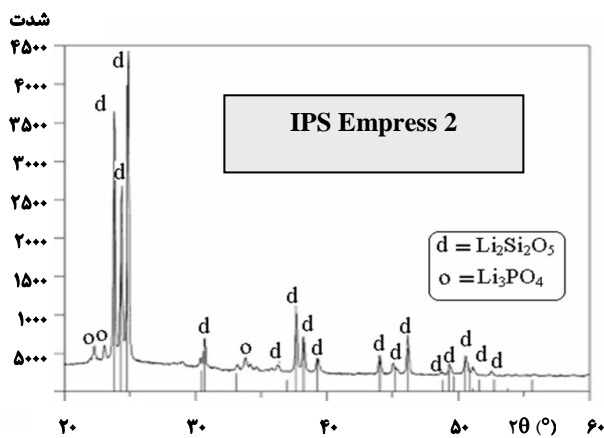
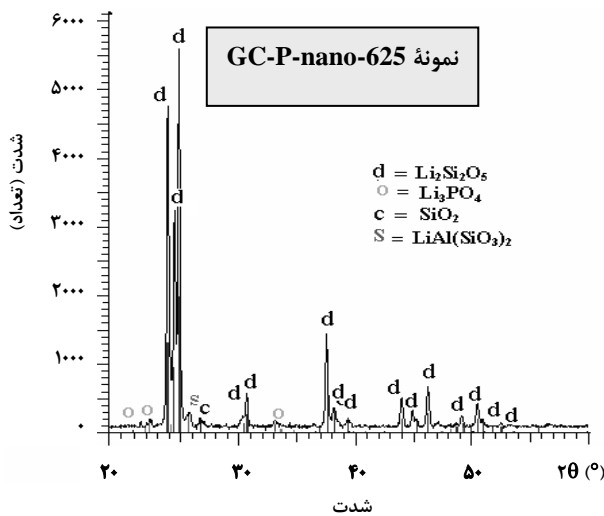
تغییر نوع جوانه‌زا منجر به تغییر نوع فازهای بلوری، ریزساختار و تغییر مکانیزم تبلور از حجمی به سطحی شد. در واقع در این مرحله تبلور سطحی نمونه شیشه‌ای یکپارچه (که نامطلوب است) مشاهده شد که در اثر تبلور جهت‌دار فازهای بلوری و درشت شدن آنها، ترکیبهای زیادی در این نمونه‌ها ایجاد گردید. با استفاده از جوانه‌زای Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> فاز بلوری اصلی اسپودومن بود.

### ۱-۲ نانو شدن اندازه ذرات جوانه زا بر روی فازهای تشکیل شده نیز تاثیر دارد.

در شیشه‌های دی سیلیکات لیتیم، P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> باعث جدایش فازی می‌شود. نانو شدن اندازه ذرات P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> باعث افزایش جدایش فازی، کاهش انرژی جوانه زنی و در نتیجه افزایش چگالی جوانه زنی می‌گردد. در این شیشه‌ها در اثر جدایش فازی، فازی غنی از Li و فازی غنی از Si ایجاد می‌شوند. در فاز غنی از Li، P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> با Li<sub>2</sub>O واکنش می‌دهد و منجر به ایجاد اورتوفسفات لیتیم می‌گردد.

بلورهای اورتوفسفات لیتیم به عنوان مکانهای مناسب برای جوانه زنی فاز بلوری اصلی محسوب می‌شوند. در واقع با نانو شدن اندازه ذرات P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و در نتیجه کاهش انرژی جوانه زنی مکانهای جوانه زنی (بلورهای اورتوفسفات لیتیم) به مقدار بیشتری به وجود می‌آیند و در نتیجه پیکهای گرمازا در منحنی DTA به دماهای کمتر کشیده می‌شوند. بعد از تبلور فاز اورتوفسفات لیتیم، متا سیلیکات لیتیم بروی این بلورها در فاز غنی از Li رسوب می‌کند و باعث ایجاد بلورهای دی سیلیکات لیتیم می‌شود.

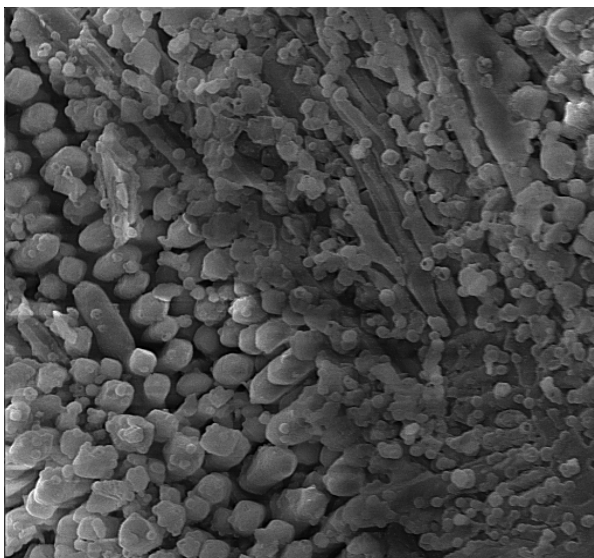
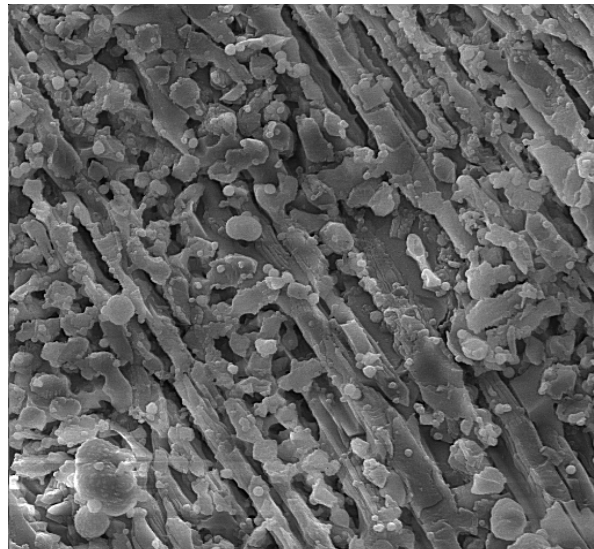
همان طور که ذکر شد با نانو شدن اندازه ذرات P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> بلورهای اورتوفسفات لیتیم به مقدار بیشتری به وجود می‌آیند، به طوری که بلورهای کریستوبالیت نیز می‌توانند بروی آنها رسوب کنند و سپس بلورهای کریستوبالیت باعث ایجاد بلورهای دی سیلیکات لیتیم می‌شوند. علاوه بر آن بلورهای کریستوبالیت با فاز بلوری متاسیلیکات لیتیم نیز واکنش می‌دهند و بلورهای دی سیلیکات لیتیم ایجاد می‌شوند. بنابراین متاسیلیکات لیتیم در نمونه‌های دارای مقدار زیاد P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> مشاهده نمی‌شود. به طور کل می‌توان نتیجه گیری کرد که با نانو شدن اندازه ذرات P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، سطح ویژه این ذرات افزایش



شکل ۴- مقایسه نتایج حاصل با نمونه‌های آی پی اس امپرس ۲

ایجاد شده در شیشه‌های سرامیک‌های حاوی میکا را فلورگلوپیت<sup>۱</sup> (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>) می‌نامند که یک فلورومیکای تری اکتاهدرال است. این فاز معمولاً از دو لایه با بار منفی ۲:۱ که با یک لایه میانی بزرگ با بار مثبت از یونهای قلیایی (مخلوطی از Na و K) که در تماسند تشکیل شده است. یک صفحه ۲:۱ شامل دو لایه تتراهدرال با ترکیب  $(\text{Al}=\text{Ti})\text{Ti}_2\text{O}_5$  و  $(\text{Si}=\text{T})\text{Ti}_2\text{O}_5$  و یک لایه اکتاهدرال شامل آرایش هگزاگونال یا آرایش شبه هگزاگونال اکتاهدرال است. زمانی یک شیشه سرامیک قابل ماشینکاری است که (معمولاً کاربرد) که بتوان آنرا با ابزاری مشابه ابزار ماشینکاری فلزات تراش داد، فرز و درل و قلاویز کرد بدون اینکه مانند سرامیک‌های معمولی بشکند. این مواد شیشه سرامیک که کریستالهای میکای بهم پیوسته زیادی دارند که زمینه شیشه هسته

1. Fluorophlogopite



شکل ۳- نمونه‌ای از ریزساختار حاصل در شیشه سرامیک‌های ساخته شده

در شکل (۴)، مقایسه نتایج حاصل در این تحقیق با نمونه‌ای از آی پی اس امپرس ۲ انجام شده است.

## ۲-۷ بررسی ساختار شیشه سرامیک‌های قابل ماشینکاری بر پایه میکا

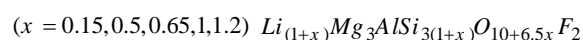
یک گروه مهم این مواد، شیشه سرامیک‌های حاوی میکاست که بدلیل قابلیت ماشینکاری شان کاربرد وسیعی دارند و باعث افزایش محصولات چند جانبه و کاربردهای صنعتی شده‌اند. فاز کریستالی

- شیشه - سرامیکهای شفاف مبتنی بر اکسی فلوراید
- شیشه - سرامیکهای شفاف بر پایه اسپینل
- شیشه - سرامیکهای قابل ماشین کاری شفاف

#### ۷-۲-۲ شیشه - سرامیکهای قابل ماشینکاری شفاف

همان‌طور که ذکر شد شیشه - سرامیک‌های میکا نوعی سرامیک‌های قابل ماشین کاری می‌باشند. قابلیت ماشینکاری ناشی از کلیواژ کریستال‌های میکا و ساختار در هم قفل شده به وسیله کریستال‌های پولکی شکل میکا می‌باشد. شیشه - سرامیکها، زمانی شفاف هستند که کریستال‌ها به اندازه کافی کوچک و ضریب شکست کریستال و شیشه با هم مطابقت داشته باشند. تبلور از طریق جوانه پخش شده در حجم شیشه، تبلور حجمی نامیده می‌شود. تبلور حجمی با چگالی بالای جوانه‌ها شرایط مناسبی برای ساخت مواد شیشه - سرامیک فراهم می‌سازد. ضمن آن که قابلیت تبلور بالاتر سیستم به علت ممانعت فضایی بلورها نسبت به یکدیگر به ریز ساختار ریز دانه تری منجر شده و شرایط برای شفافیت شیشه - سرامیک فراهم می‌گردد. زیرا در سیستم‌های چند جزئی در صورتی شفافیت حاصل می‌شود که اندازه دانه‌های فاز بلوری در حدود طول موج نور مرئی باشد. بنابراین در صورتی که ریز ساختار این شیشه - سرامیکها طوری باشد که اندازه ذرات بلوری میکا در ابعاد نانو متری متبلور گردد. در این صورت شیشه - سرامیک حاصله شفاف خواهد بود [۲۶-۳۴].

برخی از محققین، جهت ساخت شیشه - سرامیک شفاف با قابلیت ماشین کاری بر روی ترکیب زیر بررسی کردند:



تحقیقات آنان نشان داد که در دمای  $650^\circ\text{C}$  در تمام ترکیبات، فاز میکا به مقدار کم متبلور شد. رسوب مقدار کمی از میکا منجر به کاهش مقدار  $\text{MgF}_2, \text{MgO}$  در شیشه‌ها شده و ترکیب شیمیایی شیشه به ترکیب محلول جامد ( $\beta$ -eucryptite) نزدیک شده و این فاز در دمای بالای  $(700-750)^\circ\text{C}$  به عنوان فاز اصلی رسوب می‌نماید.

گونیم<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۲] ساخت شیشه سرامیکهای شفاف بر اساس کریستالیزاسیون کریستالهای برات باریم BBa در سیستم  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  بدون و همراه با عامل جوانه زنی  $\text{BaF}_2$  را بررسی

گذاری شده‌اند، حرکت میکروتزکهای را در امتداد فصل مشترک ضعیف (شیشه - میکا) و صفحات قاعده میکا تسهیل می‌کنند و از شکست ماکروسکوپی حین ماشینکاری جلوگیری می‌نمایند. بدلیل تماس بین کریستالهای میکا، میکروتزکها به سادگی از کریستالی به کریستال دیگر تکثیر می‌شوند، و در نهایت باعث می‌شوند که ماده بدون جدا شدن قطعات باقی بماند. صفحه [۰۰۱] کریستال میکا بعنوان جهت ترجیحی شکست است زیرا یونهای قلیایی بین بسته‌های سه لایه ای ساندویچ شده اند و اتصال فشرده ای را برقرار نمی‌کنند. رووی در این تحقیق اثر دما و زمان متفاوت کریستالیزاسیون، ثابت نگه داشتن سرعت گرم کردن را بر روی میکروساختار شیشه سرامیک بر پایه میکا با قابلیت ماشین کاری بررسی کرد.

#### ۷-۲-۱ شیشه - سرامیکهای شفاف

شیشه - سرامیکهای شفاف، یکی از انواع ریز ساختار شیشه - سرامیکها، بر اساس کریستال‌های  $100 \text{ nm} <$  است که به شکل یکنواخت توزیع می‌شوند و در کاربردهای جدید به خصوص در حوزه اپتیک و الکترونیک به کار برده می‌شوند و شیشه - سرامیک‌های نانو کریستالین نامیده می‌شوند [۲۶-۳۴].

شیشه - سرامیک‌های شفاف دو ویژگی دارند:

- نانو کریستالین هستند.

- استحکام (ثبات) حرارتی بالایی نسبت به شیشه اولیه دارند و غالباً در دمای بالاتر از  $800^\circ\text{C}$  کاربرد دارند. اهمیت این شیشه - سرامیکها در خواص حرارتی بالا، به ویژه انبساط حرارتی پایین که به پایداری حرارتی بالا و مقاومت شوک حرارتی مربوط است، می‌باشد. بسیاری از شیشه - سرامیک‌های شفاف با انواع مختلف فازهای نانو کریستالین مانند محلول جامد ( $\beta$ -کوارتز)، مولایت، اسپینل و اکسی فلوراید گزارش شده اند که در کاربردهای اپتیکی مانند آینه تلسکوپ، نمایشگرهای با صفحه صاف، آمپلی فایرهای اپتیکی، کلکتور خورشیدی، مبدل‌های برای کاربردهای لیزر به کار می‌روند.

- شیشه - سرامیکهای شفاف در سیستمهای مختلف متبلور می‌شوند که در همه آنها فاز بلوری در حد نانومتری است.

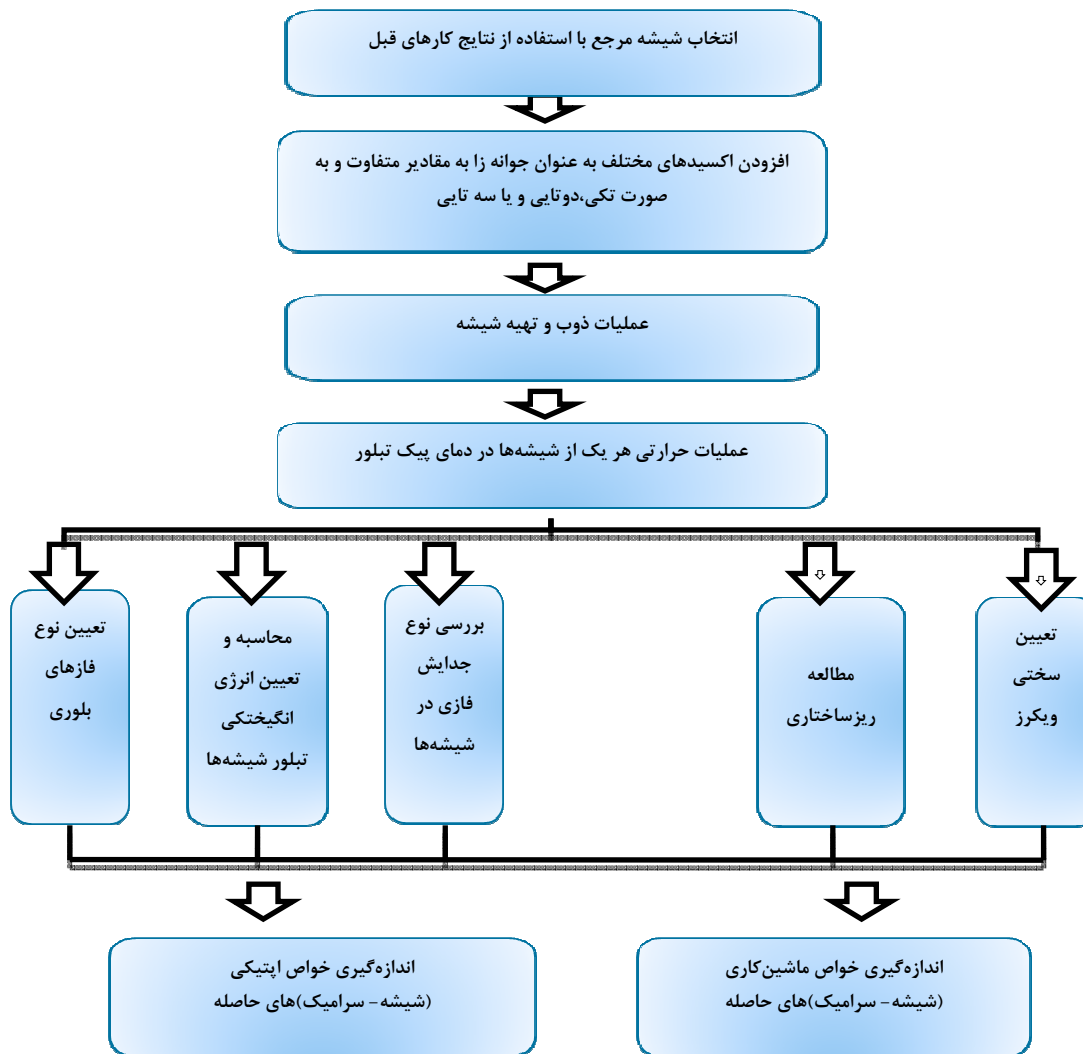
- شیشه - سرامیکهای شفاف مبتنی بر محلول‌های جامد بتا کوارتز

- شیشه - سرامیکهای شفاف مبتنی بر مولایت

1. Ghoniem

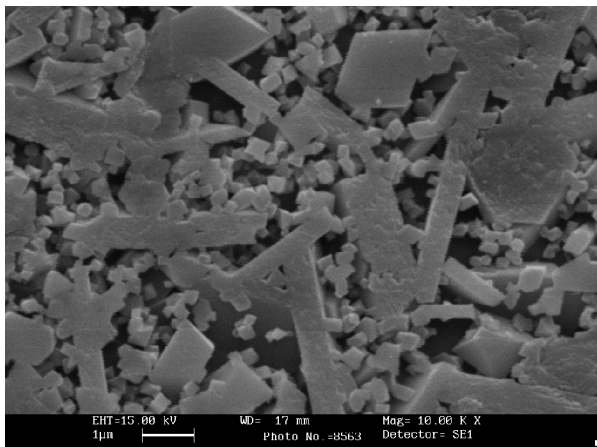
دمای ذوب و تبلور می‌شود. گروه تحقیقاتی ما نیز (دکتر قاسم زاده، دکتر نعمتی و دکتر نوزاد - مرجع ۳۵) بر روی این مسئله فعالیت گسترده‌ای داشته‌اند که خلاصه‌ای از آن در زیر ارائه شده است. طرح واره جریان کار در شکل (۵) ارائه شده است. در ابتدا یک فرمول مبنای شیشه، (شیشه در سیستم  $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-F})$ ) مورد بررسی قرار گرفت و اثر افزودنی‌ها در آن بررسی گردید. به عنوان مثال، تغییر ترکیب درجه‌ای انجام شد که به ترتیب از مقدار  $\text{K}_2\text{O}$  کم و به  $\text{Li}_2\text{O}$  اضافه شد.

نمودند. کریستالیزاسیون شیشه سرامیک بوسیله کنترل عملیات حرارتی در دمای جوانه زنی و رشد در زمانها و سرعت‌های مختلف انجام شد. نتایج آنان نشان داد زمانی که شیشه در دمای جوانه زنی، عملیات حرارتی می‌شود شفاف می‌باشد و قابلیت گذردهی نور مرئی بعد از عملیات حرارتی در دمای تبلور کاهش می‌یابد که علت آن را به خاطر پراگندگی نور در اثر رشد بلورها ذکر کردند [که توسط خانم قاسم‌زاده و همکاران نیز تأیید شده است - ۳۵]. نتایج آنان نشان داد که با افزایش  $\text{BaF}_2$  دمای تبلور کاهش می‌یابد که علت آن را به حضور یونهای  $^{2+}\text{Ba}$  که دگرگون سازند و ساختار شبکه را ضعیف می‌سازند نسبت دادند. همچنین ذکر کردند که حضور  $\text{F}^-$  در ترکیب شیشه منجر به کاهش گرانروی شیشه شده و باعث کاهش



شکل ۵- طرح‌واره جریان کار

جوانه زنی و رشد ذرات کوچک فاکتور مهمی است که منجر به شکل گیری شیشه- سرامیک های شفاف می شود. در شکل (۶)، تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM نمونه ای از شیشه- سرامیک ساخته شده بعد از عملیات حرارتی در  $1100^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت نشان داده شده است.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM شیشه- سرامیک  $\text{LiF}$  بعد از عملیات حرارتی در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت

با توجه به آزمایشات انجام شده معلوم شد که خواص شیشه- سرامیکهای تهیه شده وابستگی زیادی به ترکیب اولیه، دما و زمان عملیات حرارتی دارد. به طوری که با جایگزینی اکسید لیتیم به جای اکسید پتاسیم دمای انتقال به شیشه و دمای تبلور فازهای بلوری کاهش یافت. اما با توجه به ریز ساختار نمونه ها و نتایج آزمون ماشین کاری، فرمول مبنای اولیه برای ادامه کار در نظر گرفته شد و سپس عوامل جوانه زای مختلف ( $\text{MgF}_2\text{-NaF-CaF}_2\text{-LiF-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ ) با درصد های متفاوت به ترکیب اضافه شدند.

نتایج بررسی ها نشان داد که عوامل جوانه زای  $\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  به علت افزایش انرژی فعال سازی تبلور تمایل به کریستالیزاسیون را کاهش می دهد [مقالات و تزه های دانشجویی آقای علی نعمتی]. آزمایش ها نشان داد که افزودن  $\text{ZrO}_2$  به شیشه تأثیری بر افزایش فاز میکا ندارد که این امر را می توان به افزایش گر انرژی شیشه به دلیل انحلال پذیری مقداری از  $\text{ZrO}_2$  در آن مربوط دانست و قابلیت ماشین کاری این شیشه- سرامیکها را می توان به علت ریز ساختار یکنواخت آنها تلقی کرد. انرژی فعال سازی برای نمونه پایه بدون جوانه زا  $405 \text{ (kJ/mol)}$  و برای نمونه حاوی  $\text{LiF}$ ،  $263 \text{ (kJ/mol)}$  و  $624 \text{ (kJ/mol)}$  و برای نمونه حاوی  $\text{NaF}$ ،  $263 \text{ (kJ/mol)}$  می باشد و در نمونه حاوی  $\text{CaF}_2$ ،  $747 \text{ (kJ/mol)}$  و در نمونه حاوی  $\text{MgF}_2$ ،  $752 \text{ (kJ/mol)}$  است. با محاسبه مقادیر انرژی فعال سازی می توان نتیجه گرفت که انرژی فعال سازی در مورد تبلور سطحی کمتر از تبلور حجمی است.

برای تعیین شاخص مناسب به منظور پیش بینی قابلیت ماشین کاری قطعه شیشه- سرامیک پارامترهای مختلف از قبیل شدت نسبی فاز میکای موجود در الگوهای XRD، ابعاد و نحوه توزیع ذرات میکا در ریز ساختار، استحکام سختی و سوراخکاری تعیین کرد که با مشاهدات تجربی مقایسه و ارزیابی شد.

قابلیت گذردهی نور توسط شیشه که نشانگر میزان شفافیت شیشه نسبت به نوری با طول موج معین است در ناحیه نور مرئی تعیین شد. نتایج نشان داد که فلوئور بر قابلیت گذردهی نور شیشه های عملیات حرارتی شده اثر دارد و با کنترل کریستالیزاسیون شیشه های مورد بررسی می توان شیشه - سرامیک شفاف در سیستم مورد نظر را بدست آورد. نتایج نشان داد که جدایش فازی جهت افزایش سرعت

## مراجع

- [1] McMillan, P. W., "Glass-Ceramics", Academic Press, New York, (1979).
- [2] Strnad, Z., "Glass-Ceramic Materials", Glass Science & Technology, Elsevier, New York, PP.9-28, (1986).
- [3] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", John & Wiley Sons, New York, PP.328-335, (1976).
- [4] Holand, W., Beall, G., "Glass-Ceramic technology", The American Ceramic Society, Westerville, P. Chapter 1, (2002).
- [5] جزوه تئوری پیشرفته شیشه و شیشه - سرامیکها (ساختار، فرآیند ساخت و خواص)، تالیف: دکتر علی نعمتی.
- [6] شیشه (ساختار، خواص و کاربرد)، تالیف دکتر واهاک مارقوسیان.
- [7] Taruta, S., Sakata, M., Yamaguchi, T., Kitajima, K., Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics. Ceramics International, 38, 75-79, (2008).
- [8] Trauta, S., Ichinose, T., Yamaguchi, T., Kitajima, K., Preparation of transparent lithium-mica glass-ceramics. J. Non-Cryst. Sol., 352, 5556-5563, (2006).
- [9] Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, 29, 1702-1706, (1957).
- [10] Kissinger, H. E., Reaction Kinetic in differential thermal analysis. Anal. Chem., 29, 1702-1706, (1957).

- [11] Matusita, K., Sakka, S., Kinetic Study on crystallization of glass by differential thermal analysis- criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1980, 38&39,741.
- [12] Matusita, K., Sakka, S., "Kinetic Study on Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis- Criterion on Application of Kissinger Plot", *J. Non-Cryst. Solids*, 38- 39, 741-746, (1980).
- [13] Matusita, K., Komatsu, T., Yokota, R., "Kinetics of Non-Isothermal Crystallization Process & Activation Energy for Crystal Growth in Amorphous Materials", *J. Mat. Sci.*, 19, 291-296, (1984).
- [14] Marotta, A., Buri, A., Pernice, P., "Kinetics of Nonisothermal Devitrification", *Phys. & Chemis-Glasses*, 21, 94-970, (1980).
- [15] T.Ozawa, Kinetics of Non-Isothermal Crystallization, *Pplymer*, 12, 150-8, (1971).
- [16] Radonjic, L., Nikolic, L., The Effect of Fluorine source and concentration on the crystallization of Machinable Glass- ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 7, 11-16, (1991).
- [17] Vladimir M. Fokin, Aluisio A. Cabral, Raphael M. C. V. Reis, Marcio L. F. Nascimento, Edgar D. Zanotto, "Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 358-367, (2010).
- [18] J. Vazquez, R. Gonzalez-Palma, P. Villares, R. Jimenez-Garay, "Theoretical study on the glass-crystal transformation and deduction of its kinetic parameters by DSC, using non-isothermal regime", *Physica B* 336, 297-307, (2003).
- [19] H. YINNON and D.R. UHLMANN, "A KINETIC TREATMENT OF GLASS FORMATION V: SURFACE AND BULK HETEROGENEOUS NUCLEATION", *Journal of Non-Crystalline Solids* 44, 37-55, (1981).
- [20] Wei-Fang Du, Koji Kuraoka, Tomoko Akai, and Tetsuo Yazawa, "Effect of Additive ZrO<sub>2</sub> on Spinodal Phase Separation and Pore Distribution of Borosilicate Glasses", *J. Phys. Chem. B*, 105, 11949-11954, (2001).
- [21] Abdel-Hameed, S. A. M., Ghoniem, N. A., Saad, E. A., Margha, F. H. Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates. *Ceramics International*, 31, 499-505, (2005).
- [22] Criado, J. M., Ortega, A., "Non- Isothermal Crystallization Kinetics of Metal Glasses: Simultaneous Determination of Both the Activation Energy & the Exponent n of the JMA Kinetic Law", *Acta Metal.*, 35, 1715-1721, (1987).
- [23] Bansal, N. P., Doremus, R. H., "Determination of Reaction Kinetic Parameters From Variable Temperature DSC or DTA", *J. Thermal : Analysis*, 29, 115-119, (1984).
- [24] Donald, I. W., "The Crystallization Kinetics of a Glass Based on the Cordierite Composition Studied by DTA & DSC", *J. Mat. Sci.*, 30, 904-915, (1995).
- [25] Chu, J. I., Park, H. C., Sorrell, C. C., "DTA Study of Nucleation & Crystallization of MgO- CaO- SiO<sub>2</sub>- P2O5 Glass- Ceramics Containing ZrO<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, & Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>", *Int. Cer. Monogr.*, 1, 585-590, (1994).
- [26] Marotta, A., Buri, A., & Branda, F., "Nucleation in Glass & Differential Thermal Analysis", *J. Mat. Sci.*, 16, 341-344, (1981).
- [27] Meyers, R.A., "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Volume 7, Academic Press, New York, 450-455, (1987).
- [28] Stempin, et al., "Spontaneously-Formed Machinable Glass-Ceramics", United States Patent, 4536452, August 20, (1985).
- [29] Paul, A., "Chemistry of glasses", Chapman and Hall, London, 41-49, (1982).
- [30] Boccaccini, A. R., "Machinability and Brittleness of Glass-Ceramics", *Journal of Materials Processing Technology*, 65, 302-304, (1997).
- [31] Richerson, D. W., "Modern Ceramic Engineering," Marcel Dekker, INC., New York, PP 730-746, (1992).
- [32] Grossman, D., "Machinable Glass-Ceramics Based on Tetrasilicic Mica", *J. Am. Cer. Soc.*, 446-449, (1972).
- [33] Abdel-Hameed, S. A. M., Ghoniem, N. A., "Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates," *Ceramics International*, 31, 499-505, (2005).
- [34] Ali neamti and P. Goharian, unpublished works.
- [35] PhD thesis of M. Ghasemzadeh, [Ali neamti, A. Nozad and M. Ghasemzadeh], Science & Research branch of IAU, (1390).