

## اثر افزودنی‌ها بر قابلیت عبور نور در شیشه‌های سرامیکی

ملیحه قاسم‌زاده<sup>۱</sup>، علی نعمتی<sup>۲</sup>، احمد نوزاد گلی کند<sup>۳</sup>، سعید باغشاهی<sup>۴</sup>، زهره هم نبرد<sup>۳</sup>

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

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

۳- کرج، گروه سرامیک پژوهشگاه تحقیقاتی مواد

۴- قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، گروه سرامیک دانشکده مهندسی مواد

پیام‌نگار: nemati@sharif.edu

### چکیده

هدف از این پژوهش بررسی قابلیت گذردگی نور در محدوده طول موجهای مرئی شیشه‌های سیستم  $(SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-B_2O_3-F)$  می‌باشد. در این تحقیق از افزودنیهای مختلف مانند  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $NaF$  استفاده شد. در واقع شیشه-سرامیک‌ها زمانی شفاف هستند که کریستالها به اندازه کافی کوچک باشند و ضریب شکست کریستالها و زمینه شیشه‌ای، تفاوت زیادی نداشته باشند. بنابراین کریستالیزاسیون نمونه‌ها در دمای جوانه زنی و رشد تحت عملیات حرارتی کنترل شده انجام شد. نتایج آزمایش اسپکتروفتومتری (طیف نورسنجی) حاکی از آن بود که با افزایش دمای عملیات حرارتی و بزرگ شدن اندازه ذرات بلورهای رسوب کرده اگر چه خواص مکانیکی بهبود می‌یابد اما به علت افزایش میزان پراکندگی، شفافیت شیشه-سرامیک کاهش یافته و قابلیت گذردگی نور در محدوده طول موجهای مرئی در مورد شیشه-سرامیکها با ریز ساختار نانومتری وجود دارد. در این میان  $LiF$  تاثیر بیشتری بر کاهش دمای تبلور و  $CaF_2$  بر میزان فاز رسوب کرده دارد.

کلمات کلیدی: شیشه-سرامیک، قابلیت عبور نور، ریزساختار نهایی، خواص نوری

### ۱- مقدمه

شیشه‌های سرامیک‌ها موادی هستند که دارای مقادیری از فاز شیشه می‌باشند. این جامدات چند بلوری توسط ذوب شیشه و شکل‌دهی آن و سپس عملیات حرارتی این قطعات در دماهای جوانه زنی و رشد شان تهیه می‌شوند. شیشه-سرامیک‌های میکا سرامیکهایی با قابلیت ماشینکاری می‌باشند که قابلیت ماشینکاری این شیشه-سرامیکها به علت ساختار درهم قفل شده کریستالهای میکاست. شیشه-سرامیکهای میکا خواص قابل توجهی از قبیل

مقاومت حرارتی بالای  $800^\circ C$ ، خواص الکتریکی و استحکام مکانیکی خوب دارند که برای کاربردهای مختلف در زمینه‌های متعدد گسترش یافته‌اند. از طرف دیگر اخیراً ساخت شیشه-سرامیک‌های قابل ماشینکاری شفاف مورد توجه قرار گرفته است [۴-۱]. در تحقیقات مختلف جوانه‌زایی مختلف جهت بهبود تبلور شیشه-سرامیک‌های میکا معرفی شده‌اند [۶-۵]. شیشه-سرامیک‌های شفاف به وسیله دو خصوصیت معرفی می‌شوند: ۱- نانو کریستالین هستند ۲- پایداری حرارتی بالاتر از

شیشه اولیه خودشان را دارا می‌باشند [۷].

در واقع شیشه-سرامیک‌ها زمانی شفاف هستند که کریستالها به اندازه کافی کوچک باشند و ضریب شکست کریستالها و زمینه شیشه‌ای تفاوت زیادی نداشته باشند. شیشه-سرامیک‌های میکای شفاف برای کاربردهای زیادی متنوع و از جمله سیستم‌های لیزری گسترش یافته‌اند. شیشه-سرامیک‌های با ضریب انبساط حرارتی صفر و زیر صفر بر پایه لیتیم کاربردهای زیادی در وسایل پخت و پز و ژيروسکوپ و نمایشگرهای صفحه تخت و دیگر کاربردها دارند [۸-۱۰].

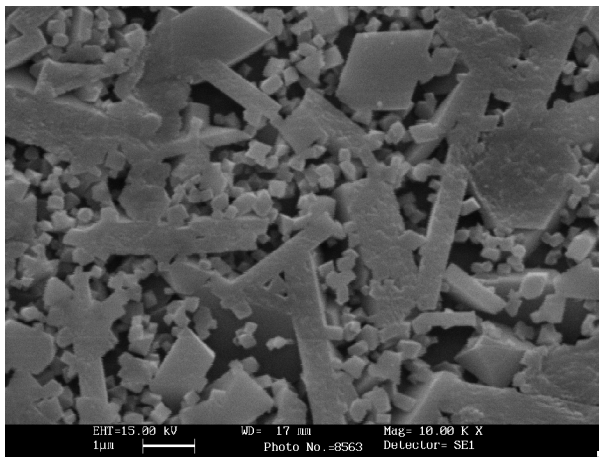
در این تحقیق ابتدا ترکیب پایه با مراجعه به مطالعات دیگر محققین و آزمایشات انجام شده انتخاب شد. سپس با تغییر ترکیب‌های مختلف شیشه، تعیین دمای انتقال به شیشه ( $T_g$ )، دمای تبلور ( $T_p$ ) و دمای ذوب با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (DTA) انجام شد. پس از عملیات آنیل نمونه‌های شیشه‌ای در دمای تبلور بدست آمده از نتایج DTA، عملیات حرارتی شدند. این مرحله به منظور جوانه زنی و رشد فازهای مورد نظر در مورد هر نمونه و ترکیب انجام گردید. برای شناسایی نوع و یا مقدار فاز یا فازهای بلورین ایجاد شده در هر نمونه شیشه‌ای، از دستگاه پراش پرتو ایکس استفاده شد و به منظور مشاهده ریزساختار شیشه-سرامیک‌ها از میکروسکوپ الکترونی SEM بهره‌گیری شد.

### ۳- بحث و بررسی

منحنی‌های DTA نشان می‌دهد با افزایش LiF و NaF دمای پیک تبلور کاهش می‌یابد که این مسئله ناشی از کاهش نقطه ذوب و دمای تبلور و گرانیروی (سد عامل کینتیکی تبلور) شیشه می‌باشد [۱۱]. در اثر کاهش گرانیروی، توانایی حرکت و دیفوزیون یون‌های مختلف شیشه در طی فرایند تبلور افزایش یافته و توانایی تبلور نیز که از روی شکل پیک‌ها مشخص است افزایش می‌یابد در شکل (۱) دیده می‌شود که با افزایش جوانه زای LiF شکل پیک‌ها تیزتر می‌شود. طبق نظر Day و Ray [۱۲]، یکی از اثرات این مسئله، (یعنی پیک‌های تبلور تیزتر) بیانگر زیاد بودن غلظت جوانه‌زهای مؤثر و در نهایت افزایش سرعت رشد است. منحنی DTA نشان می‌دهد که با افزودن  $\text{CaF}_2$ ، دمای پیک اول افزایش می‌یابد به طوری که با پیک دوم همپوشانی دارد. یون  $\text{Ca}^{2+}$  به دلیل شعاع بزرگتر آن حرکت سخت تری نسبت به لیتیم و سدیم و پتاسیم دارد بنابراین این فرایند تبلور در دمای بالاتری انجام می‌شود.

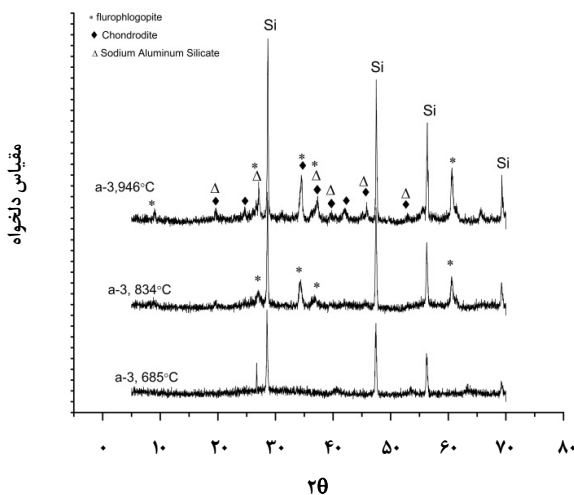
### ۲- مواد و روشها

مواد اولیه مصرف شده در این پژوهش به استثنای سیلیس همگی از مواد اولیه با خلوص بیش از ۹۹٪ می‌باشد. برای تأمین  $\text{SiO}_2$  از سیلیس اسیدشویی شده استفاده گردید. مواد اولیه مورد استفاده دیگر عبارتند از: (مرک 4928)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ، (مرک 5828)  $\text{MgCO}_3$ ، (مرک 5846)  $\text{MgF}_2$ ، (مرک 812)  $\text{TiO}_2$ ، (مرک 779365)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ، (مرک 1095)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، همچنین از عوامل جوانه‌زای (مرک 5690) LiF، (مرک 611 818046)  $\text{CaF}_2$  و (مرک 8920921) NaF استفاده گردید. مواد اولیه هرآمیزه پس از توزین کاملاً مخلوط و همگن شدند. سپس مخلوط حاصله درون بوتله آلومین با استفاده از کوره الکتریکی در دمای  $1450^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت ذوب گردید. مذاب حاصله پس از ریختن در قالب فولادی پیش گرم و به صورت طبیعی تا دمای محیط سرد شد. سپس به فرمول پایه مواد a-1 جوانه‌زهای مختلف LiF، NaF و  $\text{CaF}_2$

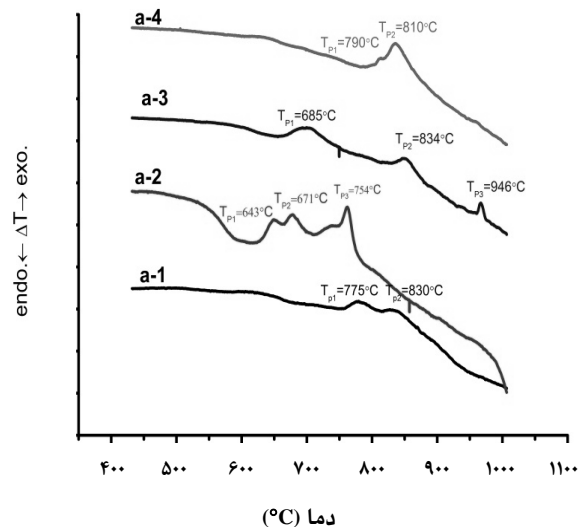


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM شیشه-سرامیک a-2 بعد از عملیات حرارتی در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت

با افزایش NaF روند کاهش دمای پیک تبلور و افزایش شدت پیک تبلور ملاحظه می‌شود. اگر چه تاثیر آن از LiF کمتر می‌باشد. الگوی پراش اشعه x نشان می‌دهد که دردمای  $685^{\circ}\text{C}$ ، فازهای کندرودیت و (میکا - پتاسیم) متبلور شده و با افزایش دمای عملیات حرارتی شدت این فازها افزایش می‌یابد. در دمای  $946^{\circ}\text{C}$ ، علاوه بر فازهای فوق فاز سیلیکات آلومینیم سدیم هم رسوب می‌کند. پیک اول مربوط به فاز کندرودیت و پیکهای دوم و سوم مربوط به فازهای میکا و سیلیکات (آلومینیم-سدیم) می‌باشد (شکل (۴)).

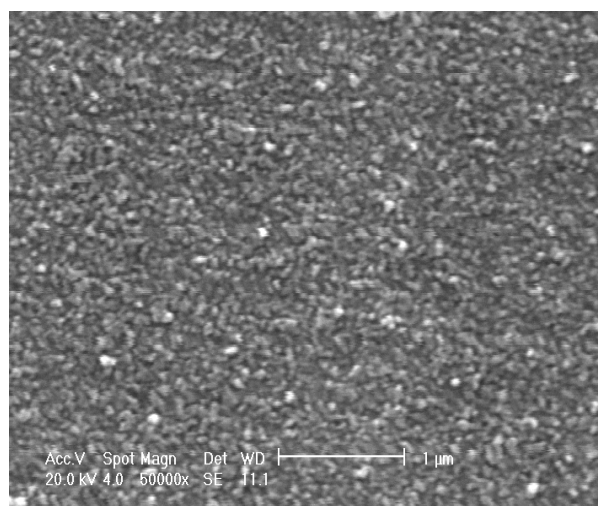


شکل ۴- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های a-3



شکل ۱- منحنی DTA نمونه‌های مورد بررسی

با افزودن LiF به ترکیب شیشه پایه، دمای تبلور کاهش یافته و با توجه به نتایج XRD، پیک اول مربوط به فاز میکای لیتیمی و پیک دوم مربوط به فاز میکای پتاسیمی و پیک سوم مربوط به فاز بتا اسپودومن می‌باشد تصاویر SEM نمونه‌های a-2 که در دماهای  $643^{\circ}\text{C}$  و  $671^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شده اند ذرات شبه کروی نانومتری را نشان می‌دهند که به شکل یکنواخت رسوب می‌کنند و اندازه این ذرات با افزایش دما به  $730^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد (شکل (۲)).



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM شیشه-سرامیک a-2 بعد از عملیات حرارتی در  $643^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت

تصویر SEM نمونه‌های a-2 و a-3 که در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی شده‌اند، ساختار درهم قفل شده میکا را نشان می‌دهد. بلورهای میکا با ریز ساختار در هم قفل شده در شیشه - سرامیک رسوب می‌کند که قابلیت ماشینکاری این نمونه هم به دلیل این ساختار است (شکل‌های (۳) و (۴)).

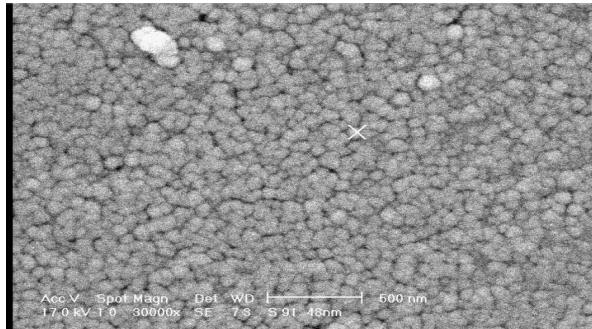
تصاویر SEM نشان می‌دهد که نمونه شکل (۵) دارای ریز ساختار تقریباً کروی شکل می‌باشند که این ذرات می‌توانند فاز میکا باشند زیرا نتایج XRD تبلور فاز میکا را در دماهای مربوطه نشان می‌دهد. با افزایش دمای عملیات حرارتی به  $1100^{\circ}\text{C}$  در شکل (۵) ریز ساختار در هم قفل شده میکای صفحه‌ای تشکیل می‌گردد و ذرات کوچک میکا کمتر دیده می‌شوند. این نمونه به دلیل ساختار در هم قفل شده میکا دارای قابلیت ماشینکاری خوبی می‌باشد.

همانطور که از جدول (۱) مشاهده می‌شود در نمونه‌های (شیشه- سرامیکی) مختلف که در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی شدند همگی به طور نسبی از قابلیت ماشینکاری برخوردار می‌باشند. نتایج نشان داد که نمونه‌های با مقادیر m (پارامتر ماشینکاری) بالاتر و انرژی برش کمتر، قابلیت ماشینکاری بالاتر دارند. مقدار انرژی برش و پارامتر ماشینکاری از روابط زیر بدست می‌آید [۵].

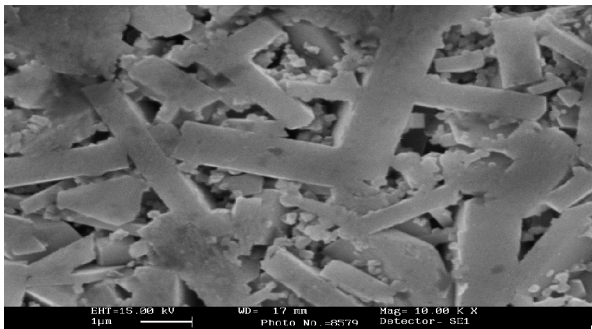
$$\mu = H_V^{2.25}$$

$$m = 0.643 - 0.122H_V$$

نمونه a-3 در کمترین دمای تبلور دارای ریز ساختار با ذرات کروی بوده که با افزایش دمای عملیات حرارتی اندازه ذرات بزرگتر می‌شوند (شکل‌های (۵) و (۶)).



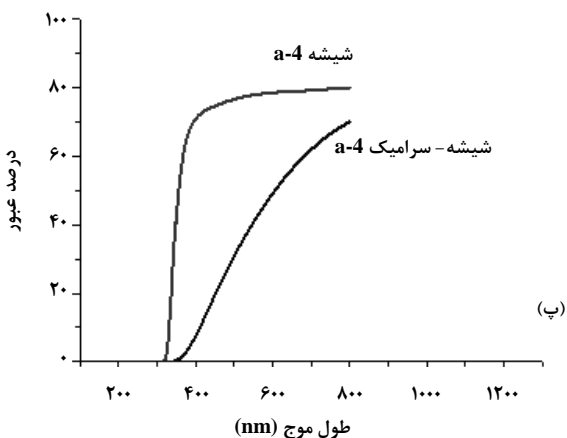
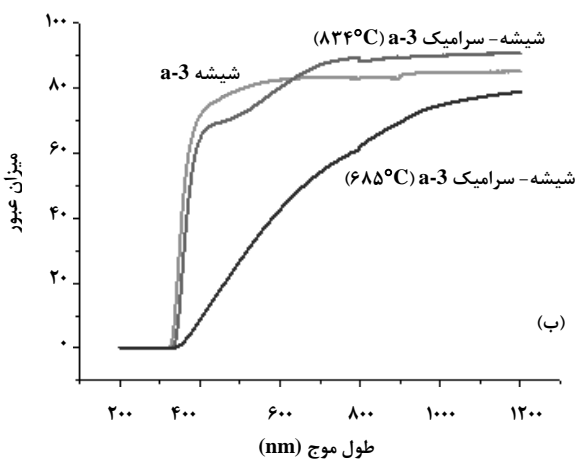
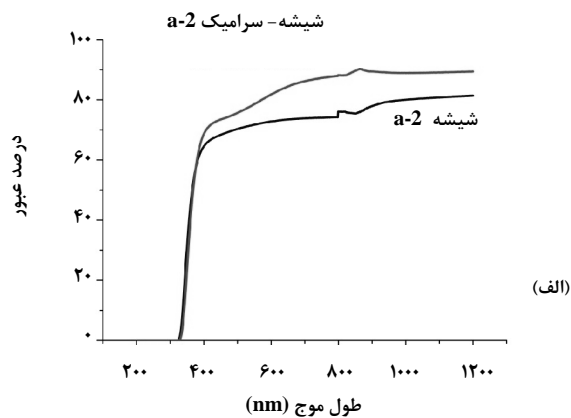
شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM شیشه- سرامیک a-3 بعد از عملیات حرارتی در  $685^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM شیشه- سرامیک a-3 بعد از عملیات حرارتی در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت

جدول ۱- خواص شیشه سرامیک‌های مورد بررسی

a-4	a-3	a-2	a-1	
$(1000^{\circ}\text{C})1/8$	$(1000^{\circ}\text{C})1/6$	$(1000^{\circ}\text{C})1/6$	$(1000^{\circ}\text{C})2$	سختی (GPa)
$(1100^{\circ}\text{C})1/4$	$(1100^{\circ}\text{C})1/3$	$(1100^{\circ}\text{C})1/8$	$(1100^{\circ}\text{C})1/7$	
$\mu_{1...} = 3/75$	$\mu_{1...} = 2/87$	$\mu_{1...} = 2/87$	$\mu_{1...} = 4/7$	$\mu(\text{Jmm}^{-3})$
$\mu_{11...} = 2/13$	$\mu_{11...} = 1/80$	$\mu_{11...} = 3/75$	$\mu_{11...} = 3/29$	
$m_{1...} = 0/42$	$m_{1...} = 0/45$	$m_{1...} = 0/45$	$m_{1...} = 0/39$	m
$m_{11...} = 0/47$	$m_{11...} = 0/48$	$m_{11...} = 0/42$	$m_{11...} = 0/43$	



شکل ۷- منحنی گذر دهی نور بر حسب طول موج نمونه  
 (الف) a-2، (ب) a-3 و (پ) a-4

از تعیین دماهای جوانه زنی و رشد و انجام عملیات حرارتی برای هر نمونه از شیشه‌های مورد بحث آنالیز فازی به کمک XRD انجام شد که این نتایج نشان داد با افزایش مقدار عوامل جوانه زا و دمای

افزودن LiF بر منحنی مقدار گذردهی نوری بر حسب طول موج تأثیر می‌گذارد. نمونه‌های شیشه، و شیشه-سرامیک a-2، طول موج‌های کوتاه‌تر از 306 nm را از خود عبور نمی‌دهند و در شیشه a-2، 50٪ شفافیت در 366 nm و 75٪ شفافیت در 798 nm و در مورد شیشه-سرامیک مربوطه که در دمای 671 °C عملیات حرارتی شده است 50٪ شفافیت در 369 nm و 75٪ شفافیت در 488 nm اتفاق می‌افتد.

در نمونه‌ای که NaF به شیشه پایه افزوده شده است، نمونه شیشه شیشه سرامیک که در دمای 685 °C عملیات حرارتی شده‌اند طول موج‌های کمتر از 306 nm را از خود عبور نداده و در نمونه شیشه a-3، 50٪ شفافیت در طول موج 362 nm و 75٪ شفافیت در 420 nm و در نمونه شیشه-سرامیک که در دمای 685 °C عملیات حرارتی شده است 50٪ شفافیت در 376 nm و 75٪ شفافیت در 543 nm رخ می‌دهد. در مورد شیشه-سرامیک a-3 که در دمای 834 °C عملیات حرارتی شده است، تصاویر SEM نشان می‌دهد که ذرات، رشد کرده و بزرگتر می‌شوند و این نمونه، طول موج‌های کمتر از 327 nm را عبور نمی‌دهد و 50٪ شفافیت در 661 nm و 75٪ شفافیت در 1010 nm رخ می‌دهد. ظاهر نمونه شفاف نمی‌باشد و نمودار قابلیت گذردهی نور هم نشان می‌دهد که در منطقه مرئی طیف منحنی به صورت خط افقی نمی‌باشد.

نمونه شیشه سرامیک a-4، که در دمای 790 °C عملیات حرارتی شده است نیز قابلیت گذردهی خوبی نشان نمی‌دهد که به علت پراکندگی نور در اثر ذرات تشکیل شده می‌باشد (شکل ۷)).

نتایج نشان می‌دهد نمونه‌هایی که بعد از عملیات حرارتی ریز ساختار نانومتری دارند در محدوده مرئی قابلیت عبور نور بیشتری نسبت به نمونه‌هایی که ریز ساختار درشت دانه دارند، نشان می‌دهند. با افزایش دمای عملیات حرارتی به دلیل رشد بلورهای میکا و ازدیاد پراکندگی نور، قابلیت گذردهی نور کاهش می‌یابد. البته این نمونه‌ها به دلیل ریزساختار در هم قفل شده میکا از قابلیت ماشینکاری خوبی برخوردار می‌باشند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در نمونه‌هایی که دارای جوانه زهای فلئوریدی می‌باشند فلئور موجود در شیشه‌ها باعث جدایش فازی شیشه اولیه شده است. پس

- [4] Maiti, P. K., Mallik, A., Basumajumdar, A., Kundu, P., "Influence of fluorine content on the crystallization & microstructure of barium fluorophlogopite glass-ceramics," *Ceramics International*, 36, 115-120, (2010).
- [5] Wang, P., YU, Li., Xiao, Hanning., Cheng, Y., Lian, S., "Influence of nucleation agents on crystallization & machinability of mica glass-ceramics," *Ceramics International*, 35, 2633-2638, (2009).
- [6] Donald, I. W., Metcalfe, B. L., Gerrard, L. A., Fong, S. K., "The influence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additions on the thermal properties & crystallization kinetics of a lithium zinc silicate Glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 301-310, (2008).
- [7] Taruta, S., Suzuki, M., Yamakami, T., Yamaguchi, T., Kitajima, K., "Preparation and ionic conductivity of transparent glass-ceramics containing a large quantity of lithium-micaics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 848-855, (2008).
- [8] H.Beall, G., R.Pinckney, L., "Nanophase Glass-Ceramics," *J.Am.Ceram.Soc.*, 82, 5-16, (1999).
- [9] Taruta, S., Ichinose, T., Yamaguchi, T., Kitajima, K., "preparation Of transparent lithium-mica glass-ceramics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 5556-5563, (2006).
- [10] Uno, T., Kasuga, T., Nakayama, S.H., Ikushima, A. J., "Microstructure of Mica-Based Nanocomposite Glass-Ceramics," *J.Am.Ceram.Soc.*, 76, 539-41, (1993).
- [11] OMAR, A. A., EL-SHENNAWI, W. A., KHATER, G. A., "The Role of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF & Their Mixtures on Crystalline Phase Formation & Microstructure in Ba, Ca, Mg Aluminosilicate Glass," *Br.Ceram.Trans. J*, 90, 179-183, (1991).
- [12] Tkalces, E., Kurajica, S., Ivankovic, H., "Isothermal & non-isothermal crystallization kinetics of zinc-aluminosilicate glasses," *Thermochimica Acta*, 378, 135-144, (2001).

عملیات حرارتی، شدت پیک فاز میکا افزایش می‌یابد. در این میان عوامل جوانه زای CaF<sub>2</sub> بیشترین تاثیر را بر مقدار این فاز دارند. تصاویر SEM نشان داد با افزایش میزان در هم قفل شوندهی بلورهای میکا و بزرگ شدن ابعاد آن قابلیت ماشین کاری بهبود می‌یابد ولی میزان قابلیت گذردهی نور با بزرگ شدن ابعاد بلورهای میکا به دلیل پراکندگی نور، کم می‌شود. نتایج آزمایش اسپکتروفتومتری حاکی از آن است که با افزایش دمای عملیات حرارتی و بزرگ شدن اندازه ذرات بلورهای رسوب کرده به علت افزایش میزان پراکندگی، شفافیت شیشه-سرامیک کاهش می‌یابد و قابلیت گذردهی نور در محدوده مرئی فقط در مورد شیشه-سرامیکها با ریز ساختار نانومتری وجود دارد.

### مراجع

- [1] Taruta, S., Sakata, M., Yamaguchi, T., Kitajima, K., "crystallization process & some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics," *Ceramics International*, 34, 75-79, (2008).
- [2] Henry, J., Hill, R. G., "The influence of lithia content on the properties of fluorophlogopite glass-ceramics.I.Nucleation and crystallization behaviour," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319, 1-12, (2003).
- [3] 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).