

Journal of

مجله تحقيقات مواد نانوكامپوزيتي: ٣:١ (١٣٨٨) ١٥٢-١٥١

مواد ماتو کامبوزتی محله تحقيقات Nanocomposite Materials Research

اثر نانوذرات Nb₂O₅ به عنوان جوانهزا بر خصوصیات شیشه سرامیکهای آلومینا سیلیکات لیتیم

پریسا گوهریان^{۱،*} و علی نعمتی^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی – واحد شهرضا، دانشکده فنی مهندسی
 ۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده علم مواد

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٨٨/٠۴/١٢، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٨٨/٠۶/٢٨، تاريخ پذيرش قطعي: ١٣٨٨/٠٨/٠٢

چکیدہ

هدف از تحقیق حاضر، بررسی اثر اندازه ذرات جوانهزا بر مورفولوژی، نوع فازهای بلوری و ریزساختار شیشه- سرامیکهای آلومینا سیلیکات لیتیم می باشد. جهت رسیدن به این هدف، سیستم SiO₂ -Al₂O₃ -CaO -Li₂O برای تهیه شیشه- سرامیک در نظر گرفته شد و از Nb₂O₅ 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 Nb₂O₅ 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 جوانه زا به اندازه ذرات نانو، باعث کاهش دمای جوانهزنی، افزایش جزء حجمی فاز بلوری اصلی اسپودومن، کرفت. تغییر اندازه ذرات عامل جوانه زا به اندازه ذرات نانو، باعث کاهش دمای جوانهزنی، افزایش جزء حجمی فاز بلوری اصلی اسپودومن،

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

۱– مقدمه

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

فاکتور بسیار مهم مطرح می شوند. تر کیب شیمیایی تعیین کننده شکل پذیری شیشه، نوع مکانیزم جوانهزنی، خصوصیات شیمیایی نظیر مقاومت در برابر اسید و خصوصیات فیزیکی نظیر سختی، دانسیته و ضریب انبساط حرارتی می باشد. ریز ساختار نیز که به اندازه ترکیب شیمیایی از اهمیت بر خوردار است، تعیین کننده خواص مکانیکی و نوری است [۱]. شیشه سرامیکهای

^{*} عهدەدار مكاتبات: پرىسا گوھريان

نشانی: اصفهان، شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، دانشکده فنی مهندسی، گروه مواد

parisagoharian@yahoo.com ، بست الكترونيكي: ۰۳۲۱-۳۲۳۲۰۰، دورنگار: ۰۳۲۱-۳۲۳۲۰۰، پست الكترونيكي: oparisagoharian@yahoo.com

سیستم سهتایی SiO₂ -Al₂O₃ - Li₂O نخستین شیشه سرامیکهای تجارتی هستند؛ که توسط کمپانی کورنینگ بهعنوان ظروف شوکپذیر پایروسرام به بازار عرضه گردیدند. فازهای مهم بلورین این سیستم، ایوکریپتیت، اسپودومن و پتالایت بر روی خطی در نمودار تعادل فازی سیستم سهتایی SiO₂ - Al₂O₃ - Li₂O (در داخل ناحیه تشکیل دهنده فاز شیشه) واقع هستند. در شکل ۱ نمودار تعادل فازی برای سیستم شبه دوتایی Al₂O₃.2SiO₂-SiO₂.Li₂O نشان داده شده است. از این نمودار روشن است که در دماهای بالا، انواع دما پـایین α-ايوكرييتيت و α -اسيودومن به صورت برگشتنايذيري به انواع دما بالای β تبدیل می شوند. ساختار β - ایو کریپتیت منشعب از ساختار هگزاگونال β – کوارتز است که در آن نیمی از یونهای Si⁺⁴ توسط یونهای Al⁺³ جایگزین شده و برای حفظ خنثایی الکتریکی به همان تعداد یون ⁺Li در فضاهای خالی شبکه قـرار مـیگیرنـد. بـه همـان صـورت β - اسیودومن مشتق شده از ساختار فرم تتراگونال SiO₂، کیتایت است. مهمتـرین خـواص کـاربردی سیسـتم س جزیی SiO₂-Al₂O₃-Li₂O ضریب انبساط حرارتی پایین یا منفى آنها است [٢].





ویژگی اصلی اسپودومن ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین (۲۰^{-۲} K^{-۱}) و مقاومت به شوک حرارتی بالا می باشد [۳]. شیشه- سرامیکهای دارای فاز بلوری اصلی اسپودومن برای کاربردهایی نظیر روکشهای داخلی

ماکروویو و فر که نیاز به مقاومت به شوک حرارتی بسیار زیاد و مقاومت شیمیایی بالا است کاربرد دارند [۶-۴]. 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 فوم کننده 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_2	Al_2O_3	Nb_2O_5	CaO	Li ₂ O
А	۶٩/٣	۴/۸	۲/۲-Nano	۶/۴	17/5
В	۶٩/٣	۴/۸	۲/۲-Submicron	\$14	۱۷/۳

روش ذوب و ریخت ه گری برای تهیه این شیشه – سرامیکها به کار رفت. بنابراین مواد اولیه پس از توزین با ترازوی دیجیتال با دقت ۲۰/۱ گرم، آسیاب و با فشار اندکی فشرده و درون بوتههای آلومینایی قرار گرفتند و به مدت ۴ ساعت در کوره الکتریکی در دمای C° ۱۴۰۰ حرارت داده شدند تا مذابی همگن و بدون حباب ایجاد شود. مذاب حاصله در قالب فولادی تخلیه و به کوره با دمای C° ۲۵۰ 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 ۱۰۰ °C/min از دمای اتاق تا دمای C° ۱۱۰۰ مورد آزمایش قرار گرفتند. آنالیز فازی به روش پراش پرتو

به منظور بررسی ریزساختار و تهیه تصاویر میکروسکویی، سطح شکست نمونهها پس از اچ شدن به مدت ۵ ثانیه در محلول ۲/۵ درصد حجمی HF (اسید هیدروفلوئوریک)، با طلا يوشش داده شد و توسط ميكروسكوپ الكتروني با مدل VEGA/TESCAN سطح آنها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین اندازه ذرات پودر Nb₂O₅ آنالیز TEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل Philips EM208 انجام شد. به این منظور با ریخـتن 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 میکروسـکوپ قـرار داده شـد. بررسـی میـزان ریزسـختی شیشه- سرامیکها با استفاده از ریز سختی سنج ویکرز MVK-H21 ساخت شرکت Akashi ژاپن تحت بار g و در زمان ۱۵ ثانیه انجام شـد. بـرای دسـتیابی بـه نتـایج دقیق تر، ریز سختی سنجی در ۳ نقط م متف اوت انجام و سپس میانگین گیری شد. استحکام خمشی سه نقطهای توسط دستگاه Instron Universal Testing Machine 119 بر طبق استاندارد (DIN EN 843-1 (1995) به روش سه نقطهای انجام شد. تعداد نمونههای مورد آزمایش حداقل . عدد و ابعاد آنها ۲۵ ×۲۵ × $X/\Delta \times T/\Delta$ بود.

ایکس توسط دستگاه Bruker, D8ADVANC انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی

در منحنی DSC شیشه دارای جوانهزای DSC میا میا می یک پیک در دمای C° ۶۲۰ و در مورد نمونه با جوانهزای غیر نانو، یک پیک در دمای C° ۶۵۰ کدگذاری شدند. نمونهها به صورت GN-620 و GO-650 کدگذاری شدند. بر طبق نتایج آنالیز حرارتی با استفاده از اندازه ذرات Nb₂O₅ 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 Mb₂O₅ با اندازه ذرات نانو نسبت به Nb₂O₅ با اندازه ذرات غیر نانو بیشتر و با توجه

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 Nb₂O₅ با اندازه ذرات نانومتری بیشتر بوده است.



شکل۲: منحنی DSC نمونههای GN-620 و G-650.

در این فرمول (رابطه ۱) I سرعت جوانهزنی، *W سد ترمودینامیکی انرژی، ۵G_D سد سینتیکی انرژی و K ثابت بولتزمن است.

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

۳-۲- آنالیز فازی

(1)

در نمونــه GN-620 اســپودومن Li₂O.Al₂O₃.3SiO₂ و متاسیلیکات لیتیم (Li₂SiO₃) متبلور شدند. فاز بلوری اصلی در ایـن نمونـه اسـپودومن است. در نمونـهٔ G-650 عـلاوه بـر فازهـای اسـپودومن و متاسـیلیکات لیتـیم (Li₂SiO₃)، تبلور فاز وولاستونیت (CaSiO₃) نیز مشاهده شد. با نانو شدن انـدازه ذرات جوانـهزا، جـزء حجمی فاز اسپودومن بیشتر و جـزء حجمی فازهـای فرعی کمتر و بهتـر شـد. تبلـور فاز متـاسـیلیکات لیتـیم در شیشـه -سرامیکهای آلومینـا سـیلیکات لیتـیم باعـث کـاهش اسـتحکام خمشی و مقاومـت شـیمیایی ایـن شیشـه -سرامیکها میشود بنابراین در ایـن نمونـهها بهتـرین

R

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.



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

در شـكل ۵۹٫b تصـویر SEM نمونـه GN-620 مشـاهده می شود، با توجه به نتایج آنالیز فـازی، در ایـن نمونـه فـاز بلوری اصلی اسپودومن بود كه در تصویر میكروسكوپی نیز بلورهای صفحهای شكل اسـپودومن مشـخص هسـتند. در نمونه GO-650 علاوه بر فاز اسپودومن، تبلـور وولاسـتونیت نیز مشاهده شد كه در تصویر SEM نمونه GN-650 علاوه

www.SID.ir

بر بلورهای صفحهای شکل اسپودومن، بلورهای سوزنی شكل وولاستونيت نيز قابل مشاهده است. سوزني شكل 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 می شوند و به عنوان سدی در برابر ادامه حرکت آنها هستند و از گسترش بیشتر ترکها جلوگیری می کنند در نتیجه باعث افزایش استحکام و میکروسختی می شوند [۱۱–۹]. بلورهای صفحهای شکل اسپودومن (LiAlSi₃O₈) 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 مي گيرند.



شکل ۵: تصویر SEM از سطح شکست a) نمونه GN-620 با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ و b) نمونه G-650 با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰.

۳-۴- نتایج بررسی خواص مکانیکی

نمونـه GN-620 بـا اسـتحکام خمشـی GN-620 و میکروسختی F۸۰ HV دارای خصوصیات بهتری نسبت به نمونـه G-650 (T۰ MPa و میکروسـختی ۳۴۸ HV) میباشد. در نمونه G-650 سوزنی شکل بودن بلورهای وولاستونیت، نقش مهمی را در جلوگیری از رشـد تـرک و افزایش استحکام ایفا میکند به طوری که ترکها در حـین رشد به این بلورها برخورد کرده و از رشد آنها جلوگیری میشود [۱۱–۹]. اما جلوگیری از رشـد تـرک وقتـی امکان پذیر است که ترکها در جهت عمود بر بلورها حرکت سوزنی شکل حرکت کنند، از رشد آنها جلوگیری نمیشود در نتیجه، با نانو شدن اندازه ذرات جوانهزا و افـزایش جـزء مجمی فاز صفحهای شکل اسپودومن، تـرکها در حـین رشد به مرز دانههای زیادی برخورد کـرده و از رشـد آنها جلوگیری میشود.

4-4- نتایج بررسیهای میکروسکوپ الکترونے عبوری (TEM)

بهمنظور تعیین اندازه ذرات پودر Nb₂O₅ از این پودرها تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرفته شد با توجه به تصاویر ۶۵-۶ اندازه ذرات پودر Nb₂O₅ در حد نانومتر هستند. از لحاظ مورفولوژی، در تصاویر TEM شکلهای کروی با اندازه ذرات ۹۰ nm ۲۰–۷۰ (شکل ۶۹٫۵) و میلهای (شکل ۴۵) با قطر ۵۰ nm مشاهده می شود.





شکل 8: a) تصویر TEM از پودر کروی شکل Nb₂O₅ با اندازه ذرات TEM (h، ۷۰ nm از پودر میلهای شکل Nb₂O₅ با قطر ۸۰ nm و c) تصویر TEM از پودر Nb₂O₅ با اندازه ذرات ۹۰ nm

۴- نتیجهگیری

با استفاده از آندازه ذرات Nb₂O₅ 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.
 [7] 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 eucriptite and keatite type alumino-silicates", Spinger-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.

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.

•