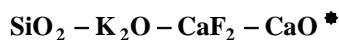


## بررسی تأثیر ترکیب شیمیایی بر تشکیل فاز میسریت در دستگاه شیشه سرامیک



محمد تقی همدانی<sup>(۱)</sup> واهاک مارقوسیان<sup>(۲)</sup> حسین سرپولکی<sup>(۳)</sup>

## چکیده

میسریت یک کانی سیلیکات کلسیم- پتاسیم است که به روش شیشه سرامیک سنتز می شود. این ترکیب دارای ساختار سیلیکات زنجیره‌ای بوده و جزو خانواده‌ی شیشه سرامیک‌های چقرمه به حساب می آید. در این تحقیق، عوامل مؤثر بر تشکیل فاز میسریت در نظر گرفته شدند، و نقش افزودنی‌های  $\text{P}_2\text{O}_5$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  در آن بررسی شد. نتایج نشان دادند که حضور  $\text{CeO}_2$  تشکیل فاز میسریت را تسریع می کند، ولی  $\text{P}_2\text{O}_5$  مانع تشکیل آن می شود. با این حال، حضور آن باعث ایجاد فاز فلوئور آپاتیت با خواص زیست سازگاری می شود. از سوی دیگر، حضور افزودنی‌هایی نظیر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  در کنار  $\text{CeO}_2$ ، به افزایش فاز میسریت منجر خواهد شد. در نهایت، نمونه‌های مختلفی با حضور مقادیر متفاوتی از فلوئور تهیه شدند و تشکیل فاز میسریت در آن‌ها بررسی شد. نتایج ریزساختاری نشان دادند که میسریت تشکیل شده دارای ساختار میله‌ای در هم تنیده به قطر  $5 \mu\text{m}$  و طول حدود  $60 \mu\text{m}$  است. این ریزساختار باعث افزایش استحکام مکانیکی ترکیب شد.

واژه‌های کلیدی میسریت، شیشه سرامیک، فلوریت، سیلیکات زنجیره‌ای.

### Study of the Influence of Chemical Composition on Miserite Formation in Glass Ceramic System $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaF}_2\text{-CaO}$

M.T.Hamedani

V.K. Marghussian

H. SarPoolaky

#### Abstract

Miserite is a kind of potassium-calcium silicate mineral, which can be synthesized by glass-ceramic route. This compound has a chain silicate structure, and is considered to be one type of the tough glass ceramic materials. In the present study, the effects of some important parameters on the formation of Miserite phase were studied, and the influence of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  additives was investigated. The results showed that  $\text{CeO}_2$  accelerated the formation of Miserite, whereas  $\text{P}_2\text{O}_5$  suppressed the phase formation. However, it led to the formation of Fluorapatite, which is a bioactive phase. On the other hand, the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  additives along with  $\text{CeO}_2$  resulted in an increase in the Miserite formation. Finally, some test samples with different amounts of fluor were produced, and the formation of Miserite in these samples was investigated. The results of microstructural examinations showed that the produced Miserite has interlocking rod shape crystals with the diameter and length of 5 and 60 microns, respectively. This microstructure caused the strength of the compound to increase.

**Key Words** Miserite, Glass ceramic, Fluorite, Chain silicate.

\* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۸۹/۶/۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسوول: استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

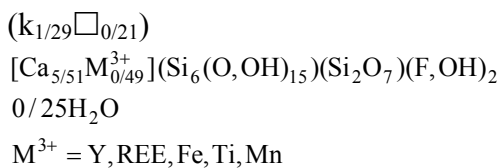
(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

## مقدمه

به گونه‌ای به یکدیگر متصل شده‌اند که یک لوله‌ی بسته‌ی  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{2-}$  در امتداد محور Z ایجاد می‌کنند. این لوله دارای تقارن مرکزی است و یک تقارن کامل mmm را نشان می‌دهد. دیواره‌ی این لوله‌ها دارای چند وجهی‌های Ca, Mn, F, Ce شامل هشت وجهی و چند وجهی‌های هفت گوشه می‌باشد [۲].

نوع دوم رادیکال‌های سیلیکاتی از اُرتو گروه‌های دوتایی  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  تشکیل شده است. این رادیکال‌های سیلیکاتی با چند وجهی‌های دیواره‌ی لوله اتصال برقرار می‌کنند. در یک سلول واحد مشخص، محور X درون یک لایه قرار می‌گیرد. نقش انواع رادیکال‌های سیلیکاتی، اتصال لوله‌های مجاور به یکدیگر است. این رادیکال‌ها لایه‌های مجاور را در جهت Y به یکدیگر متصل می‌کنند [2].

شیمی مربوط به بلور میسریت نیز پیچیده است. فرمول ایده آل آن به شکل زیر است:



که در آن، علامت مربع ( $\square$ ) نشان‌دهنده‌ی یک جای خالی یا مکان مجازی درون ساختار است. این مکان هشت وجهی به‌عنوان یک تله‌ی ساختاری عمل کرده و فضایی را برای گونه‌های اتمی فرعی به‌منظور موازنه‌ی بار الکتریکی فراهم می‌کند [3].

ترکیب شیمیایی این کانی برحسب درصد وزنی به‌صورت زیر است:

SiO <sub>2</sub> = 50.61	CaO = 32.66	MgO = 0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.05	TiO <sub>2</sub> = 0.05	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.09
MnO = 0.24	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2.1	F = 1.1
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.66	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1.36	Na <sub>2</sub> O = 0.06
H <sub>2</sub> O = 5.7	K <sub>2</sub> O = 6.59	FeO = 0.32
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1.06	L.O.I = 6.8	

شیشه‌ی سرامیک‌ها جزو مواد چندبلوری هستند که با تبلور کنترل شده‌ی شیشه تهیه می‌شوند. بیش‌تر محصولات شیشه‌ی سرامیک‌های تجاری با فرایندهای شیشه‌سازی اتوماتیک و به‌شکل بدنه‌های شیشه‌ای ساخته می‌شوند، و به وسیله‌ی عملیات حرارتی به محصول بلوری مناسب تبدیل می‌شوند. بدنه‌ی شیشه معمولاً برای جوانه‌زنی درونی در دمای پایین نگه‌داری می‌شود. اگر چند برخی از ترکیبات شیشه‌ای خود جوانه‌زا هستند، اما در بسیاری از موارد از جوانه‌زهای مشخص مانند تیتانیت‌ها، فلزات و یا فلوریدها برای جداسازی فازی و تقویت جوانه‌زایی حجمی استفاده می‌شود.

موادی با جهت‌گیری اتفاقی بلوری به‌شکل میله‌های در هم تنیده، اساس ریزساختار چندین خانواده از شیشه‌ی سرامیک‌های چقرمه، مانند انستاتیت (MgSiO<sub>3</sub>)، کاناسیت (K<sub>3-2</sub>Na<sub>4-3</sub>Ca<sub>5</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>F<sub>4</sub>)، ریچتریست پتاسیم (KNaCaMg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>F<sub>2</sub>) و میسریت، را تشکیل می‌دهند. این شیشه‌ی سرامیک‌ها دارای ساختار سیلیکات زنجیره‌ای هستند. ساختار بلوری آن‌ها از یک یا چند زنجیره‌ی چهار وجهی سیلیکاتی تشکیل شده است. این ساختار باعث افزایش استحکام مکانیکی آن‌ها می‌شود [1].

میسریت شیشه‌ی سرامیک بسیار مهمی در این گروه است، و به این دلیل در سال‌های اخیر توجه زیادی به آن شده است. این کانی، یک سیلیکات کلسیم-پتاسیم با ساختار بلوری سه‌مایلی ساده می‌باشد، و معمولاً به‌صورت رشته‌ای و تیغه‌ای در کربناتیت‌ها و دیگر سنگ‌های قلیایی و در شیل‌های هوازده‌ی حاصل از این سنگ‌ها یافت می‌شود. این کانی اغلب با ولاستونیت همراه است. ساختار پیچیده‌ی آن شامل دو نوع رادیکال سیلیکاتی است. نوع اول شامل چهار زنجیره‌ی سه‌عضوی مربوطه به چهار وجهی‌های SiO<sub>4</sub> است. این چهار زنجیره از سه رأس

می‌شوند.

### مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر، از روش شیشه‌سرامیک برای سنتز و ساخت میسریت استفاده شده است. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف در جدول (۱) آورده شده است. ترکیب  $L_1$  بر مبنای فرمول پایه‌ی میسریت انتخاب شده است. در ترکیب  $L_1$ ، ۲ درصد  $P_2O_5$  جای‌گزین  $SiO_2$  شده است، و به این ترتیب ترکیب  $L_2$  ساخته شده است. ترکیب  $L_3$  با افزودن ۲ درصد  $CeO_2$  به جای  $CaO$  ساخته شده است. افزودن بر این، ترکیب  $L_4$  با استفاده از ۲ درصد  $P_2O_5$  به جای  $SiO_2$  و ۲ درصد  $CeO_2$  به جای  $CaO$  ساخته شده است، و در نهایت، ترکیب  $L_5$  با افزودن ۲ درصد  $CeO_2$  به جای  $CaO$  و ۲ درصد  $B_2O_3$  به همراه ۰/۶ درصد  $Al_2O_3$  به جای  $SiO_2$ ، به دست آمد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده برای تأمین اکسیدهای تشکیل‌دهنده‌ی ترکیب عبارت بودند از:  $CaCO_3$ ،  $SiO_2$ ،  $Al(OH)_3$ ،  $K_2CO_3$ ،  $CaF_2$ ،  $H_3BO_3$ ،  $CeO_2$  و  $P_2O_5$ . این مواد از شرکت مرک، با درجه‌ی خلوص بالاتر از ۹۹/۹ درصد و اندازه دانه‌ی در حد میکرون، خریداری شد.

ابتدا آمیز شیشه به میزان ۵۰۰ گرم در هر بار با استفاده از ترازوی کفه‌ای دیجیتال به دقت ۰/۰۱ گرم تهیه شد و پس از اختلاط کامل، در بوتله‌ی پلاتینی دردار ریخته شد. مذاب شیشه با حرارت دهی در دمای  $1450^\circ C$  به مدت ۳۰ دقیقه درون کوره‌ی الکتریکی تهیه شد. پس از آن، مذاب حاصل درون قالب فلزی پیش‌گرم شده ریخته‌گری شد. به منظور تنش‌زدایی، ماده‌ی ریخته شده در کوره‌ی مافلی به مدت یک ساعت در دمای  $600^\circ C$  نگه‌داری شده و سپس تا دمای محیط خنک شد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در این کانی عناصر فرعی متعددی (به‌خصوص عناصر نادر خاکی) وجود دارند. افزون بر این، معمولاً در تمام بررسی‌های ترکیب شیمیایی میسریت، پتاسیم و کلسیم بیش‌تر و  $SiO_2$  کم‌تر از حالت تئوری مشاهده می‌شود [4].

جای‌گزینی عناصر خاکی نادر با کلسیم در کانی میسریت رایج است. این یک جای‌گزینی ساده است، زیرا شعاع یونی عناصر خاکی سه ظرفیتی (به‌ویژه عناصر خاکی نادر سبک مانند  $Ce^{3+}$ ،  $La^{3+}$ ،  $Pr^{3+}$ ،  $Eu^{3+}$ ) نزدیک به شعاع یونی  $Ca^{2+}$  است [5,6].

پینکنی و بیل در سال ۱۹۹۹ با سنتز این ترکیب به‌روش شیشه‌سرامیک نشان دادند که این ترکیب از استحکام و چقرمگی شکست بالایی برخوردار است. آن‌ها استحکام مکانیکی این ترکیب را تا  $235 \text{ MPa}$  و چقرمگی شکست آن را نیز تا  $3/5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  گزارش کرده‌اند [7]. با بررسی خواص این ترکیب می‌توان احتمال استفاده از آن به‌عنوان یک ماده‌ی زیست‌سازگار و جای‌گزین استخوان در بدن انسان را در نظر گرفت. استحکام و چقرمگی شکست بالای این ترکیب، آن را به جای‌گزین بسیار مناسبی تبدیل کرده است [7]. از آنجا که تحقیقات انجام شده بر روی میسریت مراحل اولیه‌ی خود را طی می‌کند، منابع مطالعاتی بسیار محدودی در این زمینه وجود دارند. در مهم‌ترین پژوهش انجام گرفته توسط بل و همکاران، تنها تأثیر جوانه‌زها در ترکیب‌های مختلف با میزان ثابت فلوئور بررسی شده است [7]. دست‌آوردهای این پروژه پیرامون تأثیر هم‌زمان جوانه‌زها و فلوئور، تاکنون در هیچ مقاله‌ی علمی به‌چاپ نرسیده است. بررسی‌های آزمایشگاهی این ترکیب به‌عنوان ماده‌ی زیست‌سازگار، هم‌اکنون به‌وسیله‌ی گروه تحقیقاتی عنوان شده در ابتدای مقاله در حال انجام است. در این مقاله، عوامل مؤثر بر تشکیل شیشه‌سرامیک میسریت معرفی

جدول ۱ ترکیب شیمیایی شیشه‌های مختلف

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	درصد وزنی کد نمونه
-	-	-	-	۱۳	۷/۶	۲۲	۵۷/۴	L <sub>1</sub>
۲	-	-	-	۱۳	۷/۶	۲۲	۵۵/۴	L <sub>2</sub>
-	-	-	۲	۱۳	۷/۶	۲۰	۵۷/۴	L <sub>3</sub>
۲	-	-	۲	۱۳	۷/۶	۲۰	۵۵/۴	L <sub>4</sub>
-	۰/۶	۲	۲	۱۳	۷/۶	۲۰	۵۴/۸	L <sub>5</sub>

Philips XPERT و پرتوی CoK<sub>α1</sub>، در گستره‌ی 2θ بین ۴° تا ۷۰°، تهیه شدند. شناسایی الگوها با استفاده از کارت‌های مرجع JCPDS انجام گرفت.

جدول ۲ شیشه میسریت با درصد‌های مختلف فلوریت

کد نمونه	درصد فلوریت باقیمانده در شیشه
L <sub>5</sub>	۱/۱۶
L <sub>6</sub>	۳/۱۶
L <sub>7</sub>	۴/۷۷
L <sub>8</sub>	۶/۶۳
L <sub>9</sub>	۸/۴

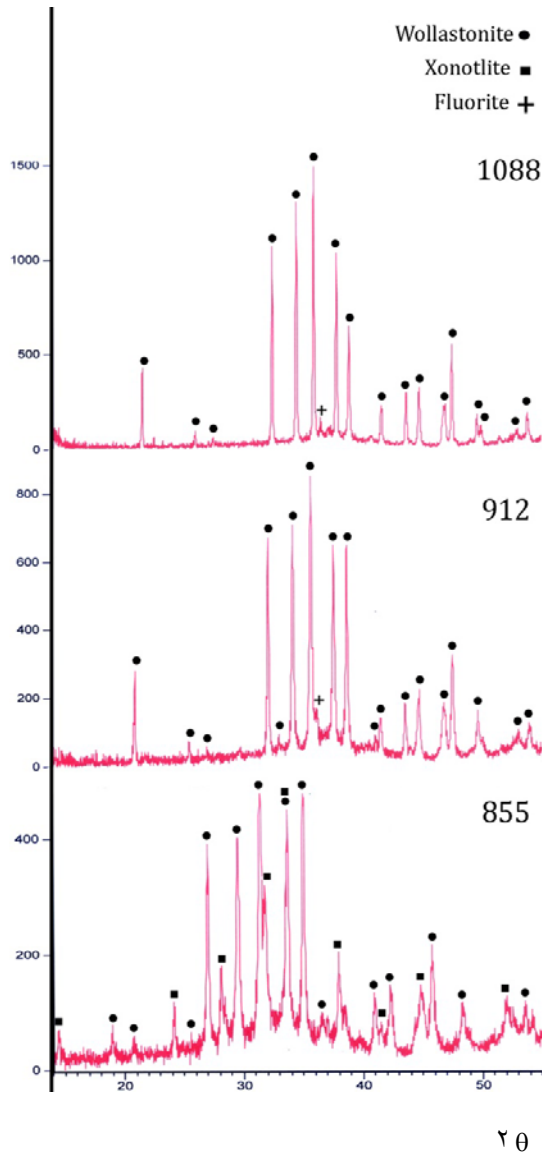
به منظور بررسی نقش میزان فلوریت در تشکیل فاز میسریت، ترکیب L<sub>5</sub> با بیش‌ترین میزان میسریت و درصد‌های مختلف فلوریت تهیه شد. با این حال، با توجه به فرار بودن فلوریت حین تشکیل مذاب، محاسبات انجام شده برای تنظیم میزان فلوریت نشان‌دهنده‌ی میزان فلوریت باقی‌مانده در ترکیب نخواهد بود. به این دلیل، میزان فلوریت در نمونه‌ها پس از فرایند تولید به وسیله‌ی دستگاه بررسی یونی JEMWAY ساخت کشور انگلستان اندازه‌گیری شد. در جدول (۲)، ترکیب L<sub>5</sub> حاوی درصد‌های مختلف فلوریت نشان داده شده است. شناسایی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس انجام شد.

برای بررسی رفتار تبلور شیشه‌ها و تعیین دمای جوانه‌زنی و تبلور، از دستگاه بررسی تغییرات حرارتی (DTA) هم‌زمان نوع STA 409PC ساخت شرکت نیچ کشور آلمان استفاده شد. نمونه‌های شیشه به وزن ۶۲ میلی‌گرم با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min از دمای محیط تا دمای ۱۲۰۰ °C درون بوت‌هی آلومینایی با استفاده از پودر آلومینا به عنوان ماده‌ی مرجع، حرارت داده شدند. پودرهای شیشه‌ی مورد استفاده دارای اندازه ذرات ۰/۵ تا ۰/۶ میلی‌متر بودند.

برای انجام عمل تبلور و تبدیل شیشه به شیشه سرامیک، فرایند عملیات حرارتی با استفاده از نتایج بررسی تغییرات حرارتی هر یک از نمونه‌ها و در دو مرحله، شامل جوانه‌زنی در دمای  $\frac{T_g+T_d}{2}$  (T<sub>g</sub>: دمای انتقال به شیشه، و T<sub>d</sub>: دمای نرم شدگی) و رشد در دمای تبلور T<sub>p</sub> مربوط به هر نمونه انجام شد [۸]. کوره‌ی مورد استفاده برای این منظور از نوع الکتریکی با سرعت حرارتی ۱۰ °C/min بود. برای تمامی نمونه‌ها، زمان نگه‌داری در دمای جوانه‌زنی و رشد به ترتیب ۲ و ۴ ساعت انتخاب شد.

برای تعیین فازهای بلوری در نمونه‌های شیشه سرامیک، ابتدا آن‌ها را پس از عملیات حرارتی درون هاون عقیق به شکل پودر درآورده و پس از آن، از درون الک ۶۳ میکرونی عبور داده شدند. تحلیل‌های فازی با استفاده از روش پراش اشعه (XRD) انجام شد. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از دستگاه مدل

Counts

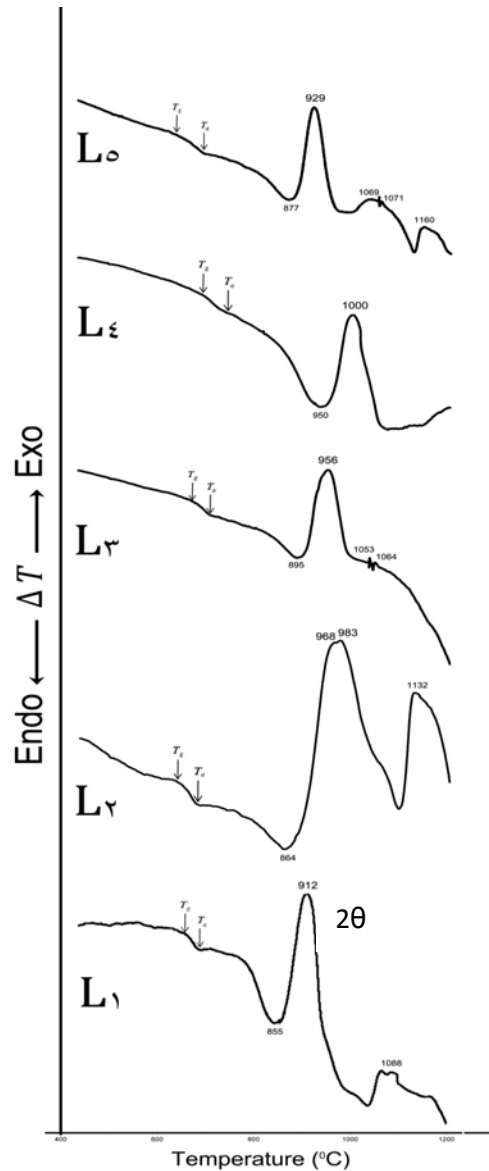


شکل ۲ طرح پراش اشعه X برای نمونه‌ی  $L_1$  در دماهای  $1088^\circ\text{C}$  و  $912^\circ\text{C}$  و  $855^\circ\text{C}$

در شکل (۲)، طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی  $L_1$  در دمای شروع تبلور از فاز شیشه، دمای اوج تبلور اولیه، و دمای اوج تبلور ثانویه (دماهای به ترتیب  $855^\circ\text{C}$ ،  $912^\circ\text{C}$  و  $1088^\circ\text{C}$ ) نشان داده شده است. با توجه به نتایج این شکل، فازهای ولاستونیت ( $\text{CaSiO}_3$ ) و زنونلیت ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}\text{F}_2$ ) در دمای  $855^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شوند. شکل پراش در این دما نشان می‌دهد که نمونه‌ی مذکور دارای میزان بالایی از فاز

### نتایج و بحث

نتایج بررسی‌های تغییرات حرارتی مربوط به نمونه‌های  $L_1$  تا  $L_5$  در شکل (۱) نمایش داده شده است. دمای انتقال به شیشه ( $T_g$ ) و دمای نرم شدگی ( $T_d$ ) مربوط به این نمونه‌ها و نیز، دماهای تبلور و جوانه‌زنی برای هر یک از نمونه‌ها در جدول (۳) آورده شده است.



شکل ۱ نمودار تحلیل تغییرات حرارتی (DTA) برای نمونه‌های  $L_1$  تا  $L_5$ . سرعت حرارت‌دهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

دمای  $895^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود. طرح پراش مربوط به این دما نیز نشان می‌دهد که میزان زیادی فاز شیشه وجود دارد. در دمای  $956^{\circ}\text{C}$ ، فازهای ولاستونیت و میسریت در این نمونه دیده می‌شوند، و اثری از فاز زنوتلیت در آن مشاهده نمی‌شود. افزون بر این، طرح‌های پراش این نمونه در دماهای  $1053^{\circ}\text{C}$  و  $1064^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهند که فازهای ولاستونیت و میسریت هم‌چنان پایدار می‌مانند.

در شکل (۵)، طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی  $L_4$  در دماهای شروع تبلور و حداکثر دمای اوج ( $950^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$ ) مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، فازهای ولاستونیت و فلوروآپاتیت در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  پایدارند، و ولاستونیت فاز اصلی در این شرایط است. افزون بر این، این دو فاز هم‌چنان در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  حضور دارند، و به‌نظر می‌رسد که بر شدت پیک‌های ولاستونیت افزوده شده باشد.

شکل (۶) طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی  $L_5$  را در دماهای  $877^{\circ}\text{C}$ ،  $929^{\circ}\text{C}$ ،  $1065^{\circ}\text{C}$ ،  $1071^{\circ}\text{C}$  و  $1160^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. فازهای زنوتلیت و ولاستونیت در دمای  $877^{\circ}\text{C}$  قابل مشاهده‌اند. در دمای  $929^{\circ}\text{C}$ ، فازهای ولاستونیت و میسریت مشاهده می‌شوند، ولی هیچ اثری از فاز زنوتلیت دیده نمی‌شود. فازهای ولاستونیت و میسریت هم‌چنان در دماهای  $1065^{\circ}\text{C}$ ،  $1071^{\circ}\text{C}$  پایدارند. در دمای  $1160^{\circ}\text{C}$ ، تنها فازهای ولاستونیت و فلوریت مشاهده می‌شوند، و هیچ اثری از فاز میسریت نیست.

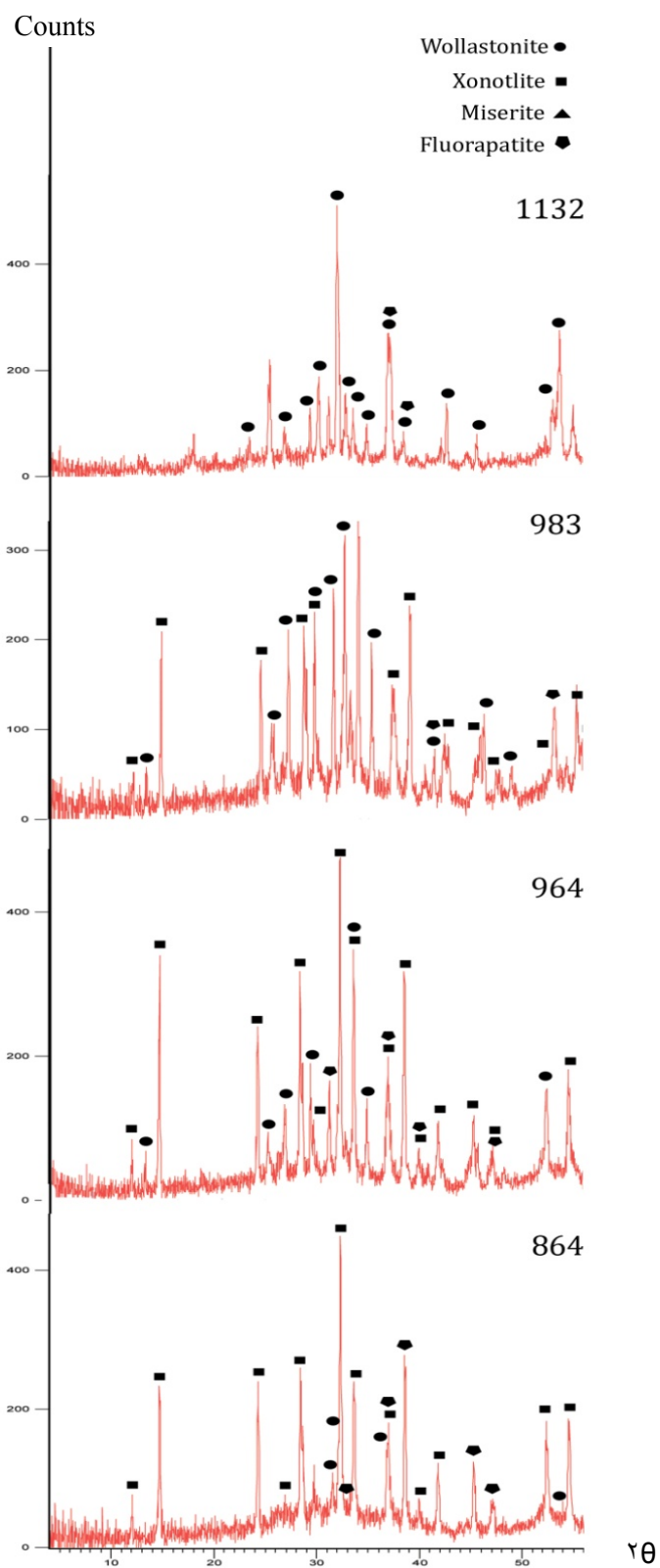
شیشه است [9]. طرح پراش اشعه X مربوط به این نمونه در دمای  $912^{\circ}\text{C}$  در شکل (۲) نشان می‌دهد که فاز ولاستونیت به‌عنوان فاز پایه و فاز فلوریت ( $\text{CaF}_2$ ) به‌میزان کم در این نمونه وجود دارد. افزون بر این، طرح پراش اشعه X این نمونه در دمای  $1088^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که تغییری در فازها به‌وجود نیامده است، اما شدت پراش فاز ولاستونیت به‌میزان زیادی افزایش یافته است، به‌گونه‌ای که به‌نظر می‌رسد از میزان فاز شیشه کاسته شده باشد.

نمودارهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی  $L_2$  در دماهای  $864^{\circ}\text{C}$ ،  $968^{\circ}\text{C}$ ،  $983^{\circ}\text{C}$  و  $1132^{\circ}\text{C}$  در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. با توجه به این نمودارها، در دمای  $864^{\circ}\text{C}$  فازهای زنوتلیت، ولاستونیت و فلوروآپاتیت ( $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ) مشاهده می‌شوند، و زنوتلیت فاز اصلی در آن است. در دمای  $968^{\circ}\text{C}$ ، فازهای زنوتلیت، ولاستونیت و فلوروآپاتیت هم‌چنان قابل مشاهده هستند. در دمای  $983^{\circ}\text{C}$ ، همان سه فاز قبلی مشاهده می‌شوند، اما از شدت پیک‌های فاز زنوتلیت کاسته شده و به شدت پیک‌های فاز ولاستونیت افزوده شده است. در دمای  $1132^{\circ}\text{C}$ ، تنها فازهای ولاستونیت و فلوروآپاتیت قابل مشاهده‌اند، و ولاستونیت فاز اصلی محسوب می‌شود. اثری از فاز زنوتلیت در این دما دیده نمی‌شود.

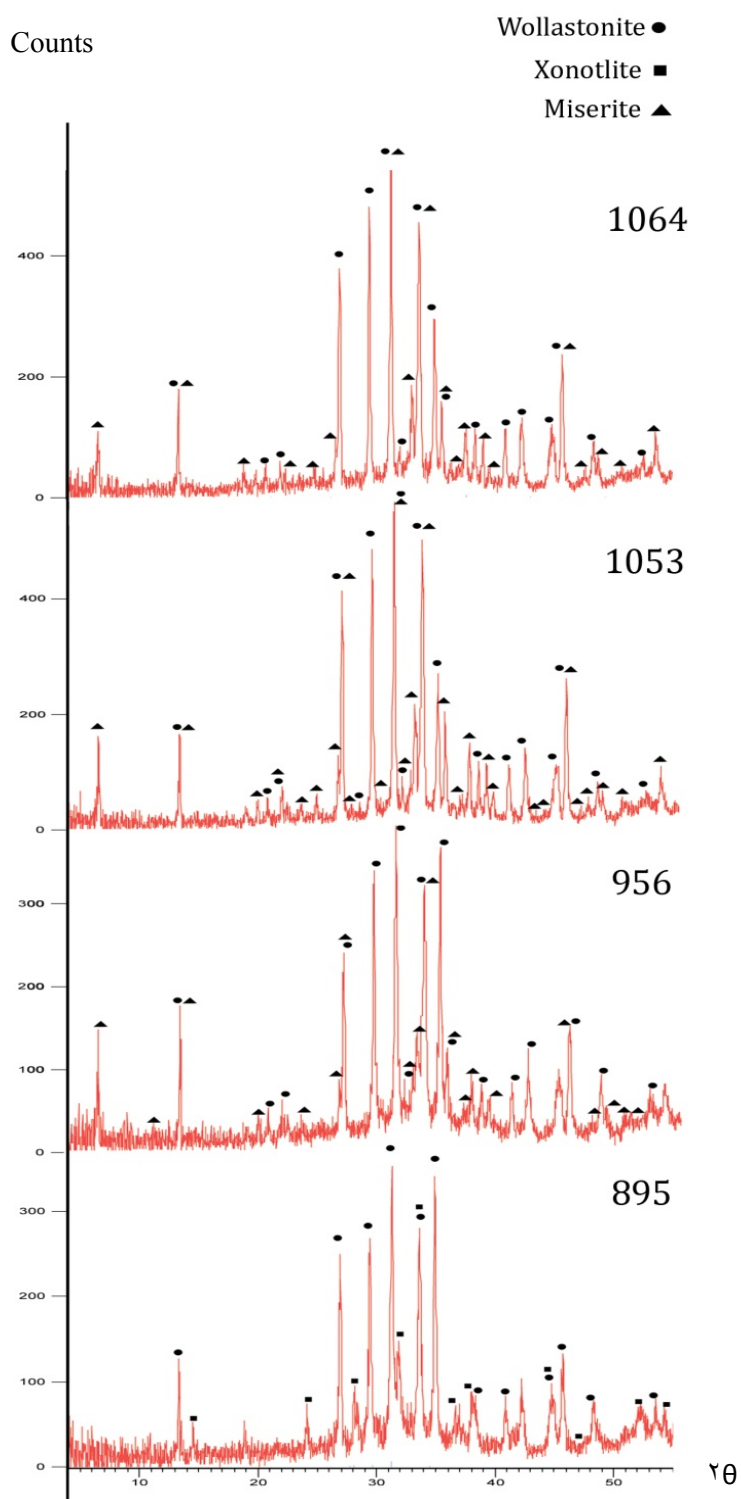
انواع فازهای موجود در نمونه‌ی  $L_3$  در دماهای  $895^{\circ}\text{C}$ ،  $956^{\circ}\text{C}$ ،  $1053^{\circ}\text{C}$  و  $1064^{\circ}\text{C}$  در شکل (۴) نشان داده شده‌اند. فازهای ولاستونیت و زنوتلیت در

جدول ۳ دمای  $T_d$  و  $T_g$ ، و دماهای جوانه‌زنی و تبلور شیشه‌های مختلف

کد نمونه	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای جوانه‌زنی ( $^{\circ}\text{C}$ )			دمای تبلور ( $^{\circ}\text{C}$ )		
$L_1$	658	685	672	855	912	1088	-	-
$L_2$	646	688	667	864	968	983	1132	-
$L_3$	680	715	698	895	956	1053	1064	-
$L_4$	699	746	723	950	1000	-	-	-
$L_5$	654	693	674	877	929	1065	1071	1160

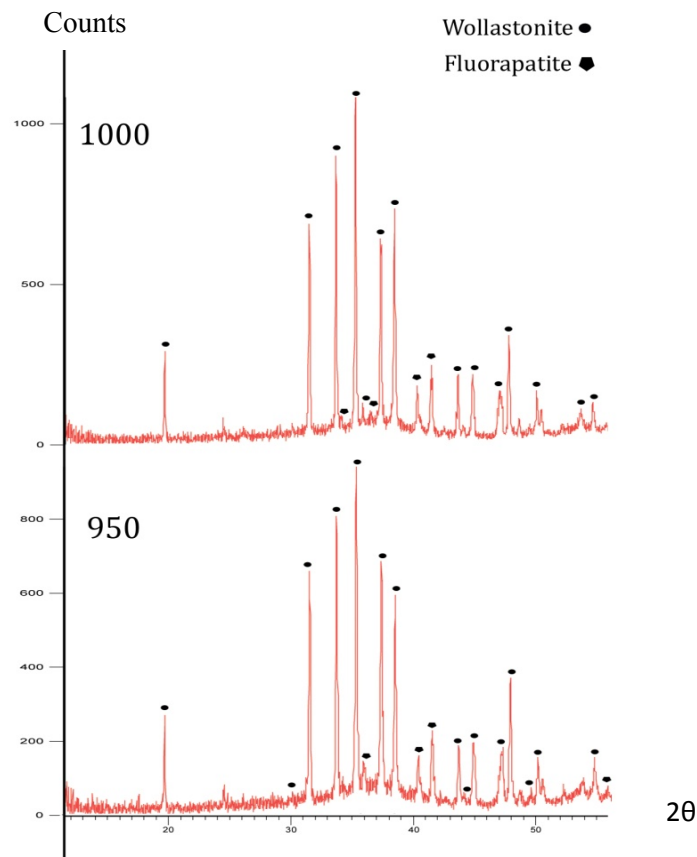


شکل ۳ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L<sub>2</sub> در دماهای ۸۶۴ °C و ۹۶۴ °C، ۹۸۳ °C و ۱۱۳۲ °C



شکل ۴ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی  $L_3$  در دماهای  $895^\circ\text{C}$ ،  $956^\circ\text{C}$ ،  $1053^\circ\text{C}$  و  $1064^\circ\text{C}$



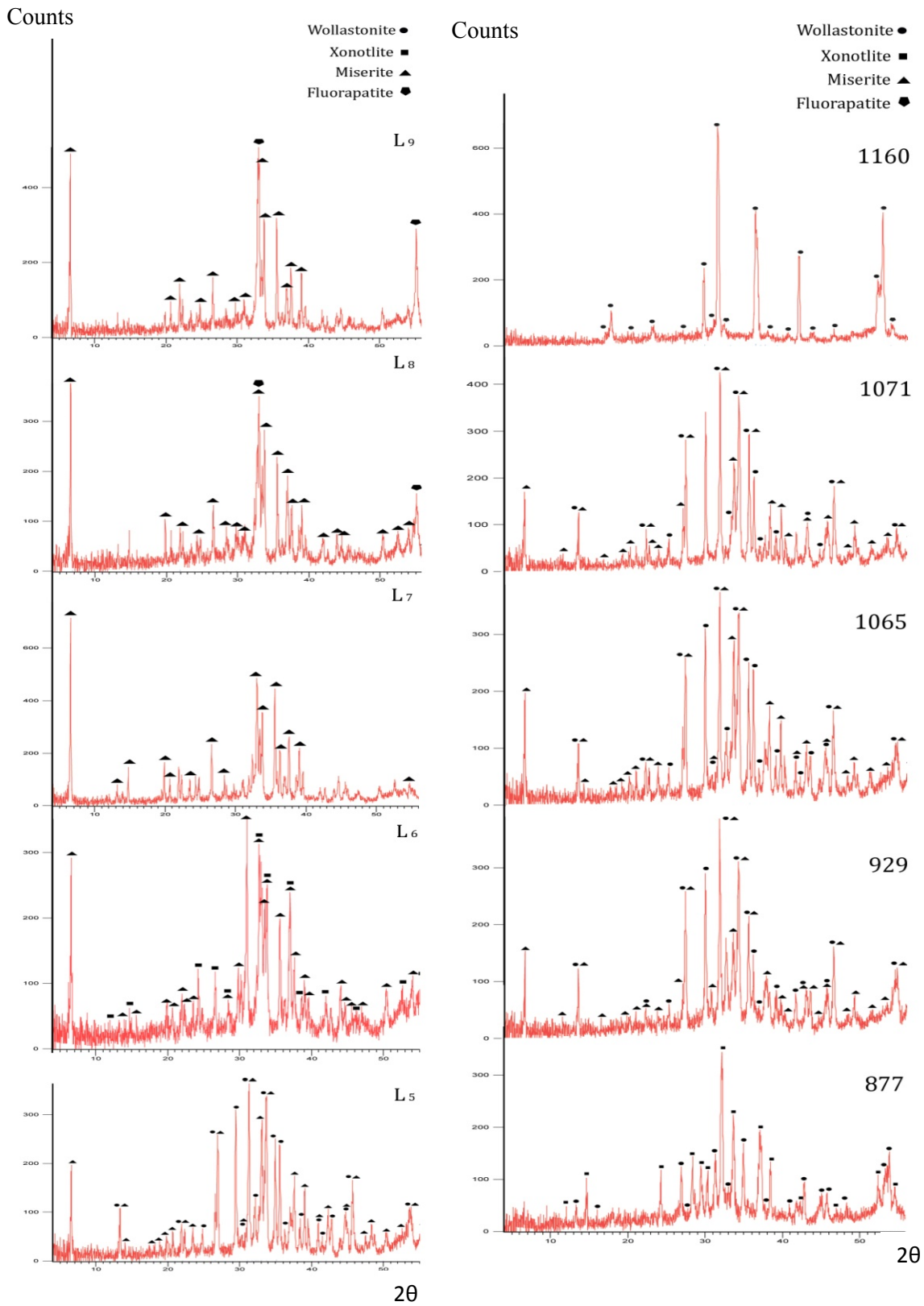


شکل ۵ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L<sub>4</sub> در دماهای ۹۵۰ °C و ۱۰۰۰ °C

است. در نمونه‌های L<sub>8</sub> و L<sub>9</sub> که میزان فلوئتر باقی مانده در شیشه به ترتیب ۶/۶۳ و ۸/۴ درصد است، فاز فلوریت در کنار فاز میسریت مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که با افزایش درصد فلوئتر، میزان فاز فلوریت نیز افزایش یافته است.

در شکل (۸-الف و ب)، تصاویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌ی L<sub>7</sub> که در دمای ۱۰۰۰ °C عملیات حرارتی شده است، در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ریزساختار این ترکیب به شکل میله‌های در هم تنیده به قطر ۵ μm و طول حدود ۶۰ μm است که در یکدیگر کاملاً قفل شده‌اند. این ریزساختار استحکام مکانیکی ترکیب را بالا می‌برد [10].

طرح‌های پراش اشعه X برای نمونه‌های L<sub>5</sub> تا L<sub>9</sub> در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. این نمونه‌ها به مدت دو ساعت در دمای ۷۵۰ °C تحت جوانه‌زنی قرار گرفته و پس از آن، به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰۰ °C عملیات حرارتی شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه‌ی L<sub>5</sub> که میزان فلوئتر باقی مانده در شیشه ۱/۱۶ درصد است، فازهای ولاستونیت و میسریت مشاهده می‌شوند. در نمونه‌ی L<sub>6</sub> با افزایش میزان فلوئتر به ۳/۱۶ درصد، فازهای میسریت و زئولیت مشاهده می‌شوند. در این نمونه، میزان میسریت نسبت به نمونه‌ی L<sub>5</sub> افزایش یافته است. میسریت تقریباً تنها فاز موجود در نمونه‌ی L<sub>7</sub> است، و فازهای دیگر به مقادیر کم مشاهده می‌شوند. برای این نمونه، میزان فلوئتر باقی مانده در شیشه ۴/۷۷ درصد



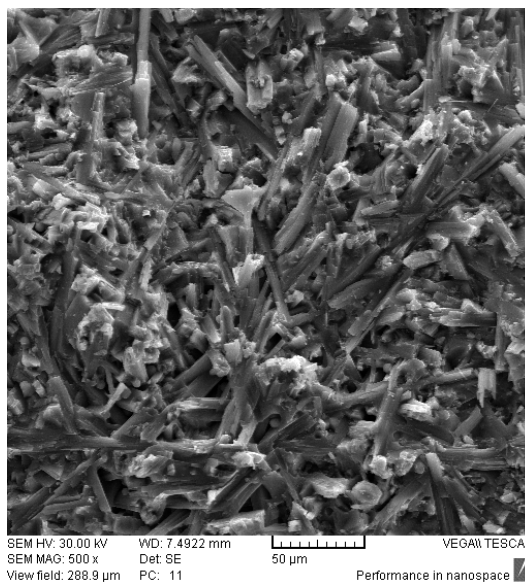
شکل ۷ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های L5 تا L9 در دمای ۱۰۰۰ °C

شکل ۶ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L5 در دماهای ۱۱۶۰ °C و ۱۰۷۱ °C، ۱۰۶۵ °C، ۹۲۹ °C و ۸۷۷ °C

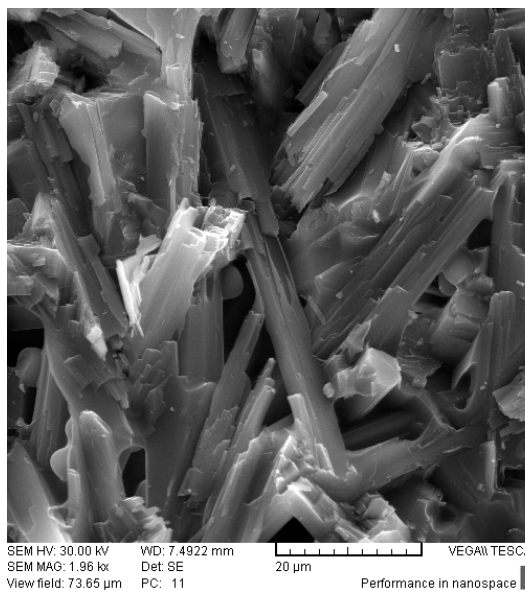
بررسی ترکیب شیمیایی کانی میسریت نشان می‌دهد که ناخالصی‌های متعددی به صورت محلول جامد در آن وجود دارند [4]. به همین دلیل، حضور افزودنی‌های مختلف در آن و تشکیل محلول جامد مورد توجه قرار گرفت. با تشکیل محلول جامد و جای‌گزینی  $P^{+5}$  به جای  $Si^{+4}$ ، ترکیب  $L_2$  ساخته شد. نتایج بررسی پراش اشعه X مربوط به این ترکیب در دماهای  $۸۶۴\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $۹۶۸\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $۹۸۳\text{ }^\circ\text{C}$  و  $۱۱۳۲\text{ }^\circ\text{C}$  نشان دادند که فاز میسریت در هیچ‌یک از این دماها تشکیل نشده است. با این حال، نکته‌ی قابل توجه در این حالت تشکیل فاز فلوئورآپاتیت در کنار فازهای ولاستونیت و زنونیت است. این فاز از قابلیت زیست‌سازگاری بالایی برخوردار است [11,12].

در کانی میسریت، یون‌های  $Ce^{3+}$ ،  $Y^{3+}$ ،  $Nd^{3+}$  و مانند آن جانشین  $Ca^{2+}$  در شبکه‌ی بلوری شده و تشکیل محلول جامد می‌دهند [4]. برای ایجاد محلول جامد در ساختمان بلوری میسریت، از ۲ درصد  $CeO_2$  استفاده شد، و به این ترتیب ترکیب  $L_3$  ساخته شد. پس از عملیات حرارتی در دمای  $۹۵۶\text{ }^\circ\text{C}$ ، فاز میسریت در این ترکیب تشکیل شد، اما میزان تشکیل آن کم بود و هنوز فاز اصلی محسوب می‌شد. انجام عملیات حرارتی بر روی ترکیب  $L_4$  در دماهای  $۹۵۰\text{ }^\circ\text{C}$  و  $۱۰۰۰\text{ }^\circ\text{C}$  نشان داد که حضور  $P_2O_5$  در کنار  $CeO_2$  مانع از تشکیل فاز میسریت می‌شود، و ولاستونیت و فلوورآپاتیت فازهای پایدار در این ترکیب هستند.

با توجه به نقش محلول جامد  $CeO_2$  در تشکیل فاز میسریت، تلاش شد تا میزان این جای‌گزینی افزایش یابد. برای این منظور، ۰/۶ درصد  $Al_2O_3$  به ترکیب  $L_3$  اضافه شد. با توجه به شعاع کاتیون‌های  $Al^{3+}$  و  $Si^{4+}$  و بار الکتریکی آن‌ها، در شبکه جای‌گزینی  $Al^{3+}$  به جای  $Si^{4+}$  رخ می‌دهد. این باعث می‌شود تا مقدار بیش‌تری  $Ce^{3+}$  به جای  $Ca^{2+}$



(الف)



(ب)

شکل ۸ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی  $L_7$  در دمای  $۱۰۰۰\text{ }^\circ\text{C}$  با دو بزرگ‌نمایی مختلف

با توجه به طرح‌های پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی  $L_1$  در دماهای  $۸۵۵\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $۹۱۲\text{ }^\circ\text{C}$  و  $۱۰۸۸\text{ }^\circ\text{C}$  (شکل (۲))، با آن‌که این ترکیب بر پایه‌ی میسریت در نظر گرفته شده است، اثری از تشکیل فاز میسریت در آن مشاهده نمی‌شود.

به دست می‌آید که در ترکیب پایه از ۲ درصد  $CeO_2$  به جای  $CaO$ ، و ۲ درصد  $B_2O_3$  و ۶٪ درصد  $Al_2O_3$  به جای  $SiO_2$  استفاده شود. این در حالی باید باشد که میزان فلوئر باقی‌مانده در شیشه ۴/۷ درصد باشد. این نتیجه‌ای است که برای اولین بار در این تحقیق به دست آمده است.

### نتیجه‌گیری

- سنتز شیشه سرامیک میسریتی تنها با استفاده از افزودنی‌های مناسب امکان‌پذیر شد.

- افزودن اکسید سریم ( $CeO_2$ ) نقش مهمی در تشکیل فاز میسریت داشت، اما نمی‌توان آن را بدون استفاده از افزودنی‌های مکمل فاز اصلی به حساب آورد.

- افزودن ۲ درصد  $P_2O_5$  به ترکیب پایه میسریت منجر به تشکیل فاز فلوئورآپاتیت شد.

- افزودن ۲ درصد  $P_2O_5$  همراه با ۲ درصد  $CeO_2$  در ترکیب پایه میسریت، مانع از تشکیل فاز میسریت شد، اما تشکیل فاز فلوئورآپاتیت را آسان‌تر کرد.

- افزودن  $Al_2O_3$  و  $B_2O_3$  همراه با  $CeO_2$  به ترکیب میسریت، منجر به ایجاد فاز میسریت شد. میزان این فاز بستگی به درصد فلوئر موجود در ترکیب داشت، به گونه‌ای که با ۴/۷ درصد فلوئر باقی‌مانده در شیشه، ترکیب تقریباً تک فاز متشکل از میسریت به دست آمد.

- ریزساختار میله‌ای شکل و در هم تنیده میسریت نشان از استحکام مکانیکی و چقرمگی بالای محصول داشت، و به نظر می‌رسد که بتوان از آن در کاربردهای با استحکام مکانیکی و چقرمگی بالا استفاده کرد.

جای‌گزین شود. این افزایش میزان جای‌گزینی منجر به افزایش فاز میسریت می‌شود [7]. افزودن  $Al_2O_3$  از نقطه نظر کینتیکی باعث افزایش ویسکوزیته شده و تبلور از حالت بی‌شکل را با مشکل روبرو می‌کند [7]. برای رفع این مشکل و کاهش ویسکوزیته، میزان ۲ درصد  $B_2O_3$  به ترکیب اضافه شد و به این ترتیب، ترکیب  $L_5$  پیشنهاد شد. نتایج بررسی پراش اشعه X برای این نمونه در دمای  $1051^\circ C$  (شکل ۶)) نشان می‌دهد که فازهای میسریت و ولستونیت در این دما پایدارند، اما میسریت هنوز فاز اصلی محسوب نمی‌شود.

در فرایند تشکیل فاز میسریت به روش شیشه سرامیک با انجام عملیات حرارتی، ابتدا جوانه‌های فلورین در فاز شیشه تشکیل می‌شوند. این جوانه‌ها در تشکیل فاز زئولیت نقش اساسی ایفا می‌کنند. این فاز در دماهای بالاتر به میسریت تبدیل می‌شود [7]. بر این اساس، ترکیب  $L_5$  با درصدهای مختلف فلورین (مطابق با نتایج موجود در جدول (۲)) پیشنهاد و مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج بررسی‌های پراش اشعه X مربوط به ترکیب‌های  $L_5$  تا  $L_9$  (شکل ۷)) نشان می‌دهند که با افزایش میزان فلوئر باقی‌مانده در شیشه، میزان تشکیل فاز میسریت افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که فاز میسریت در نمونه‌ی  $L_7$  با ۴/۷۷ درصد فلوئر بیش‌ترین میزان را داشته و فاز اصلی به حساب می‌آید. با افزایش میزان فلوئر بیش از مقدار فوق، فاز فلوریت در کنار فاز میسریت تشکیل می‌شود. به همین دلیل است که در نمونه‌ی  $L_9$ ، میزان قابل ملاحظه‌ای از فاز فلوریت در کنار میسریت تشکیل شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که با بررسی ترکیب‌های مختلف موجود، بهترین محصول با بالاترین میزان میسریت هنگامی

### مراجع

1. Beal, G. H., "Chain Silicate Glass-Ceramics", *J. Non-crystalline Solids.*, 129, pp. 163-173, (1991).

2. Scott, J. D., "Crystal Structure of Miserite, A Zoltai Type 5 Structure", *J. Canadian Mineralogist.*, 14, pp. 515-529, (1976).
3. Rozhdsetvenshkaya, I. v., and Evokimov, M. D., "Refinement of Miserite Crystal Structure  $(K_{1.29} \square_{0.21})[Ca_{5.51}M_{0.49}^{3+}](Si_6(O,OH)_{15})(Si_2O_7)(F,OH)_2 \cdot 0.25H_2O$
4. (M=Y, REE, Fe, Ti, Mn, Mg) from the Dare-pioz Occurrence, Pamir, Tajikistan", *J. Doklay Earth Sciences.*, 406, pp.74-78, (2006).
5. Reguire, E. P., and Chakhmo Uradian, A. R., "Chemical Composition of Miserite," *J. Canadian Mineralogist.*, 37, pp.1369-1373, (1999).
6. Miyawaki, R., and Nakai, I., "crystal Chemical Aspects of Rare-Earth Minerals", *Rare Earth Minerals: Chemistry. Origin. And Ore Deposites.*, Chapman and Hall. London., pp.21-40, (1996).
7. Chose, S., and Wan, C., "Agrellite.  $Na(Ca,RE)_2Si_4O_{10}F$ : A Layer Structure With Silicate Tubes", *J. American Mineral.*, 64, pp.563-72, (1979).
8. Pinckney, L. R., and Beal, G. H., "Strong Sintered Miserite Glass- Ceramics", *J. American Ceramic Society.*, 82, pp.2523-2528, (1999).
9. Zhang, H., and Mitchell, B.S., "A Method for Determining Crystallization Kinetic Parameters From One Nonisothermal Calorimetric Experiment", *J. Material Research.*, 15 (4), pp.1000-1007, (2000).
10. Kim, H.S., Rawlings, R.D, and Rogers, P.S., "Quantitative Determination of Crystalline and Amorphous Phase in Glass-Ceramics by X-Ray Diffraction Analysis", *J. British Ceram.*, 88, pp.21-25, (1989).
11. Holand, W, and Beal, G, "Glass Ceramic Technology", *American Ceramic Society Press.*, pp.213-216, (2002).
12. Hulbert, S. F., Bokros, J. C, and Hench, L., "Ceramics in Clinical Application", *Past, Present and Future*, Edited by Vincenzini P. Elsevier Pres, Amsterdam. Netherlands., pp. 87-88, (1998).
13. Jarcho, A., "Process for the Preparation of Hydroxy Apatite", *US Patent.*, 5, pp. 405-436, (1995).