

بررسی اثر افزودن اکسیدهای مختلف بر سازوکار اپال شدن و مقاومت شیمیایی شیشه‌های اپال خود به خودی حاوی اکسید روی

مهدی سلیمانزاده، بیژن افتخاری یکتا، واهاک کاسپاری مارقوسیان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

mehdi.soleimanzade@gmail.com

چکیده: با افزودن اکسیدهای فسفر، زیرکونیم و منیزیم به ترکیب شیشه ای از خانواده $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ ، شیشه‌های اپال از گونه خود به خودی تهیه شد. سپس میزان کدری نمونه‌ها با اندازه گیری درصد گذر نور توسط طیف سنجی نور مرئی (UV-Visible Spectroscopy) تعیین شد. مقاومت شیمیایی نمونه‌ها نیز در محیط قلیایی، بر پایه استاندارد ISO 695 اندازه‌گیری شد. سازوکار اپال شدن در نمونه‌های دارای P_2O_5 جدایش فازی و در بقیه نمونه‌ها تبلور جزئی تشخیص داده شد. همچنین نمونه ای که از ZrO_2 برخوردار بود بهترین مقاومت شیمیایی را در بین بقیه نمونه‌ها دارا بود. در این نمونه فازهای زیرکونیا، گانیت و ویلمیت متبلور شده بودند.

کلید واژه: اپک کننده، اسپکتروفتومتر نور مرئی، شیشه اپال، جدایش فازی، مقاومت شیمیایی.

۱- مقدمه

شیشه‌های اپال بیشتر برای ساخت شیشه‌های روشنایی، ظروف خانگی و جواهرات بکار می‌روند [۱]. اپال‌ها شیشه‌هایی هستند که از جلوه ظروف چینی برخوردارند. سفیدی این شیشه‌ها یا با تبلور جزئی و یا جدایش فازی مایع-مایع ایجاد می‌شود. در پی پراکنش و شکست نور مرئی توسط فازهای شیشه‌ای یا بلورین درون اپال، سفیدی گفته شده بدست می‌آید [۲، ۳]. این میزان سفیدی^۱ وابسته به اندازه و تعداد مراکز پراکنش است و با تغییر ترکیب و عملیات حرارتی تغییر می‌کند [۴].

شیشه‌های بوروسیلیکاتی حاوی اکسید روی در مطالعات مربوط به دفن زباله‌های هسته‌ای به دلیل مقاومت شیمیایی زیاد مدت‌ها مورد توجه بوده‌اند [۵، ۶]. از سوی دیگر، به دلیل ضریب انبساط حرارتی کم و تمایل این شیشه‌ها به جدایش فازی مایع-مایع، از آنها به طور گسترده‌ای به‌عنوان شیشه‌های کدر در کاربردهایی همچون شیشه‌های اپال شوک پذیر استفاده می‌شود [۷، ۸]. ناحیه جدایش فازی در سیستم $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ توسط تبلور و همکارانش ترسیم شده است [۹].

جدایش فازی، سازوکار تبلور و همچنین مقاومت شیمیایی شیشه‌هایی که با استفاده از اکسیدهای دارای قدرت میدان یونی زیاد (شعاع کم/ بار زیاد) اپال می‌گردند کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. از این رو، در این پژوهش یک شیشه پایه در خانواده

¹ Opacity

Na₂O-ZnO-B₂O₃-SiO₂ انتخاب و تغییرات ریزساختاری، درجه سفیدی، مقاومت شیمیایی آن در پی افزودن اکسیدهای همچون TiO₂، P₂O₅ و ZrO₂ بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

جدول ۱ ترکیب شیشه‌های انتخاب شده را نشان می‌دهد. مواد اولیه به‌کاررفته، همگی به جز سیلیس از مواد خالص شرکت مرک^۱ بودند. برای تامین SiO₂ از سیلیس همدان اسیدشویی شده استفاده شد. خلوص پودر سیلیس به دست آمده بیش از ۹۹/۸٪ بود. آمیز هر یک شیشه‌ها ابتدا وزن و سپس در مقادیر ۱۰۰ گرمی باهم به خوبی مخلوط شدند. آنگاه در بوتله‌های آلومینایی درپوش دار درون کوره الکتریکی، در دماهای بین ۱۵۰۰°C تا ۱۵۵۰°C به مدت یک ساعت ذوب گردیدند. شیشه‌های ذوب‌شده درون قالب فولاد ضدزنگ پیش گرم شده ریخته و بی درنگ در کوره برقی به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۸۰°C تنش زدایی شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌ها (درصد وزنی)

ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	کد نمونه
-	-	-	۲	۱۲	۵	۱۸	۶۳	B
-	-	۴	۲	۱۲	۵	۱۸	۶۳	P4
-	۴	-	۲	۱۲	۵	۱۸	۶۳	T4
۴	-	-	۲	۱۲	۵	۱۸	۶۳	Z4

همه نمونه‌ها توسط دستگاه برش به ضخامت 2mm و درازا و پهنای 1cm² بریده و درصد گذردهی نور مرئی از آن‌ها با استفاده از دستگاه UV-Visible Spectrophotometer (ساخت شرکت PG Instrument مدل T80) اندازه‌گیری شد. برای تعیین فازهای متبلور شده احتمالی نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از سونش نمونه‌های پرداخت شده درون محلول ۲٪ نرمال HF، روی آن‌ها پوشش نازکی از طلا داده شد و سپس ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی^۲ (مدل VEGA/TESCAN) مطالعه شد.

برای تعیین مقاومت شیمیایی نمونه‌های اپال شده در محلول قلیایی از استاندارد ISO 695-1991E [۱۰] استفاده شد. در این آزمون، مقاومت شیمیایی از راه کاهش وزن واحد سطح نمونه‌ها، پس از ۳ ساعت نگهداری در محلول قلیایی جوشان به‌دست می‌آید. این محلول قلیایی شامل حجم‌های مساوی از کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم بود.

۳- نتایج و بحث

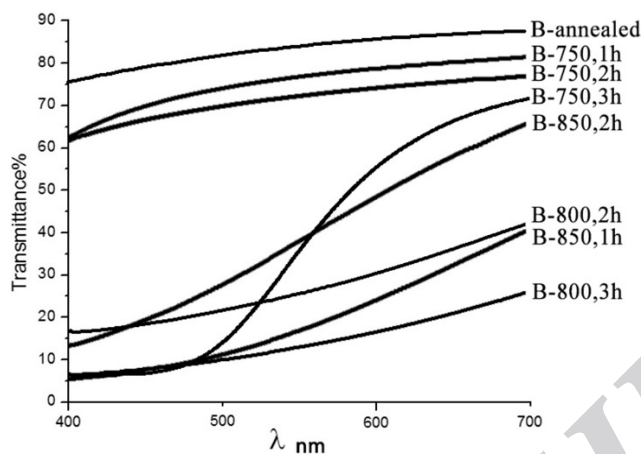
۳-۱- ترکیب پایه

شیشه پایه از روی نمودار فازی چهارتایی سیستم [۹]Na₂O-ZnO-B₂O₃-SiO₂ انتخاب شد و برای بهبود مقاومت شیمیایی ۲ درصد وزنی Al₂O₃ به این ترکیب افزوده شد. این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است.

¹ Merck

² Scanning Electron Microscope

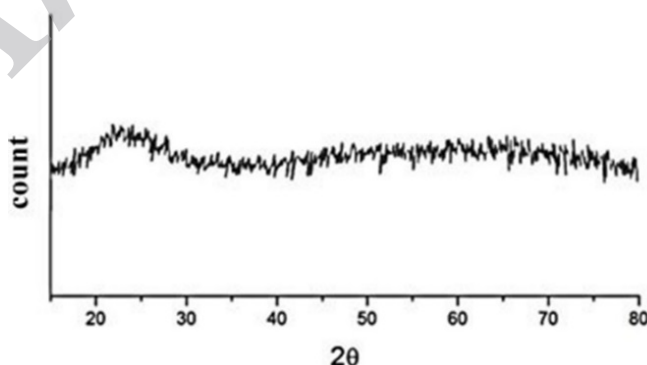
بعد از تنش زدایی، ترکیب پایه کم و بیش شفاف بود. شکل ۱ نشان می‌دهد که با عملیات حرارتی شیشه به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C (نمونه B-800,3h) متوسط عبور نور مرئی تا حدود ۱۰٪ کاهش می‌یابد.



شکل ۱- درصد عبور نور مرئی برای نمونه پایه عملیات حرارتی شده

همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که درصد گذر نور به آرامی با افزایش طول موج نور تابشی افزایش می‌یابد. چنین رفتاری در شیشه‌های فلئوئوردار و سیلیکاتی دارای تیتانیوم نیز دیده شده است [۱۱]. این پدیده با اثر تیندال^۱ کاملاً هماهنگ است. اثر تیندال در برخورد نور با ذرات ریز میکرونی درون یک سیستم شفاف دیده می‌شود، به گونه‌ای که این ذرات طول موج‌های کوتاه‌تر نور را بیشتر از طول موج‌های بزرگ‌تر آن پراکنده می‌کنند. در نتیجه، از روبرو به رنگ قرمز قهوه‌ای و از اطراف آبی بنفش دیده می‌شوند [۱۲].

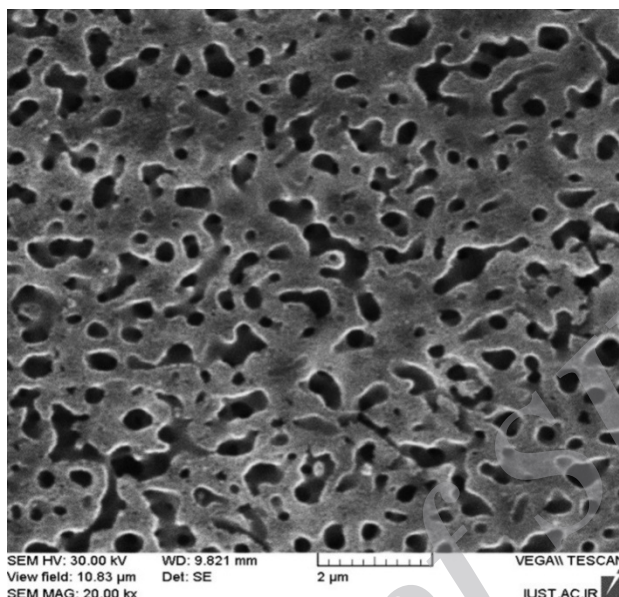
از سوی دیگر، با توجه به شکل ۱ افزایش دامنه جدایش فازی و در نتیجه آن افزایش تعداد مراکز پراکندگی باعث می‌شود که درصد گذر نور کاهش یابد و کدری شیشه افزایش یابد. از این پژوهش درصد گذر نور به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری میزان پیشرفت جدایش فازی و تبلور در شیشه‌ها در نظر گرفته می‌شود. با توجه به شکل ۱، با افزایش مدت زمان عملیات حرارتی، جدایش فازی افزایش و درصد عبور نور کاهش می‌یابد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه B-800,3h

¹ Tyndall Effect

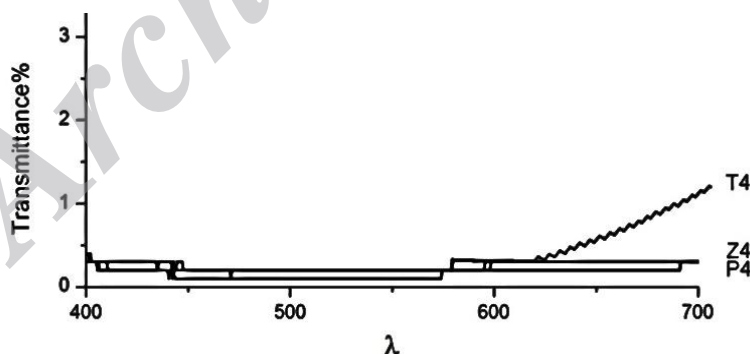
الگوی XRD نمونه B-800,3h در شکل ۲ هیچ فاز بلوری را نشان نمی‌دهد. در شکل ۳ مناطق پیوسته جدایش فازی اسپینودال^۱ را، که در پی عملیات حرارتی شیشه پایه ایجاد شده‌اند، به روشنی می‌توان دید. بنا براین می‌توان گفت که تنها دلیل کاهش درصد گذر نور و افزایش کدری شیشه پایه جدایش فازی مایع-مایع در آن است.



شکل ۳- تصویر SEM نمونه B-800,3h، سونش شده در ۲N HF

۲-۳- نمونه‌های P4، T4 و Z4

نمونه‌های P4، T4 و Z4 به طور خودبه‌خودی در هنگام ریخته‌گری مذاب شیشه اپال شدند. همان گونه که نمودار درصد گذر نور در شکل ۴ نیز نشان می‌دهد میزان گذر نور در هر سه این نمونه‌ها کمتر از ۰/۵٪ است.

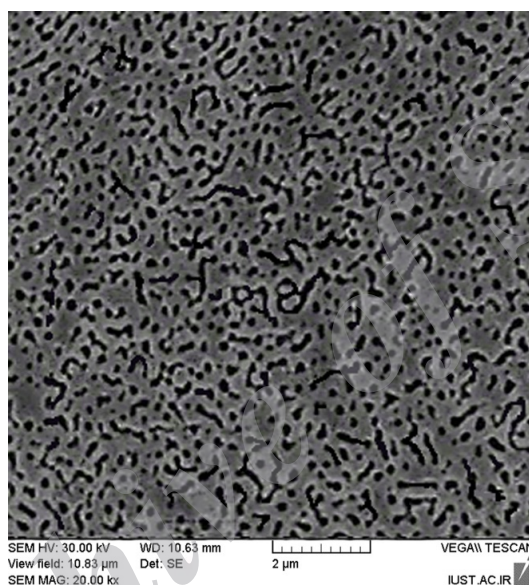


شکل ۴- درصد عبور نور نمونه‌های P4 و Z4

می‌دانیم که از دیدگاه اقتصادی ساخت شیشه‌های اپال از نوع خودبه‌خودی بر گونه عملیات حرارتی مجدد برتری دارد [۷]. افزودن ۴٪ وزنی از TiO_2 ، ZrO_2 ، P_2O_5 به ترکیب پایه چنان سرعت جدایش فازی و تبلور را در این نمونه‌ها افزایش داد که

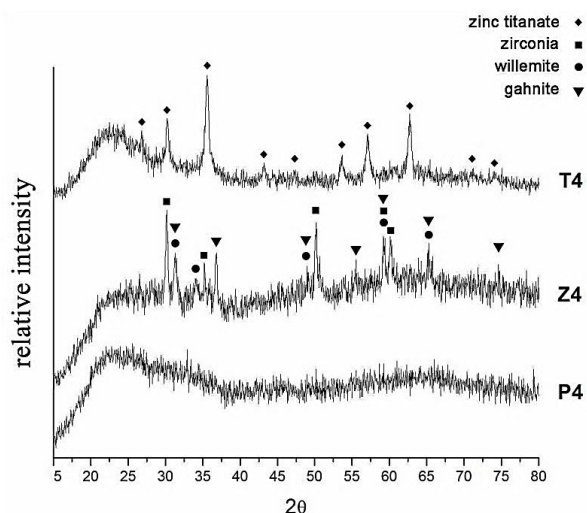
¹ Spinodal Decomposition

شیشه می‌توانست بدون انجام عملیات حرارتی بعدی به درصد کدروی مناسبی برسد. الگوی پراش پرتو ایکس شیشه P4 نیز تبلور هیچ فازي را نشان نمی‌دهد. شکل ۵ رخداد جدایش فازي اسپینودال در این شیشه را نشان می‌دهد. مناطق به هم پیوسته جدایش یافته به خوبی در این تصویر دیده می‌شود. گزارش شده است که در شیشه‌های خانواده P_2O_5 -RO (که در اینجا $RO = BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, CdO, PbO$) تا مقادیر RO بین ۵۶٪ تا ۶۵٪، اکسیدهای نامبرده شبکه ساز هستند. در نتیجه، مقادیر زیادی از ZnO می‌توان در P_2O_5 حل شود بدون اینکه تبلوری رخ دهد [۱۳]. آنالیز پراش پرتو ایکس P4 در شکل ۶ نیز تبلور هیچ فازي را نشان نمی‌دهد. مناطق جدایش یافته به احتمال زیاد غنی از فاز شیشه‌ای فسفر و روی بوده است. ضریب شکست شیشه‌های فسفاتی معمولاً کمتر از شیشه‌های سیلیکاتی است [۷]. این تفاوت می‌تواند دلیل کدروی این شیشه باشد.



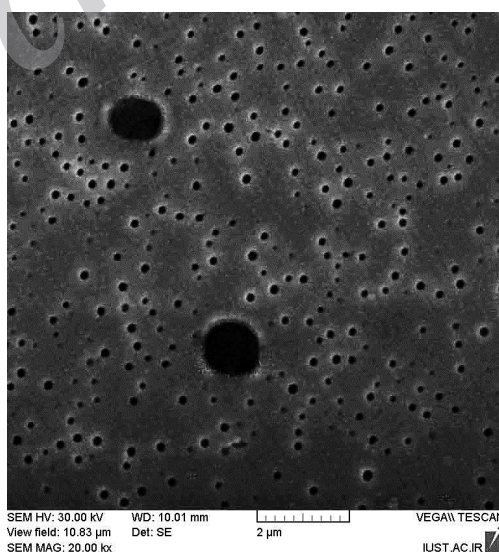
شکل ۵- تصویر SEM نمونه P4

شکل ۶ تبلور فاز تیتانات روی ($Zn_2Ti_3O_8$) را درون نمونه T4 نشان می‌دهد. TiO_2 به عنوان عامل جوانه زا در ساخت بسیاری از شیشه-سرامیک‌ها استفاده می‌شود [۱۴]. پدیده جدایش فازي ناشی از TiO_2 به نقش ساختاری یون تیتانیوم، به عنوان یک اکسید واسطه، وابسته است. برخی از یون‌های Ti^{+4} در مراکز چهاروجهی شبکه جای می‌گیرند. با توجه به شعاع یونی آن (0.68 \AA)، انتظار می‌رود که این یون با اکسیژن در بیشتر ساختارهای بلوری شش وجهی تشکیل دهد. اما بررسی‌های بیشتر نشان داده است که در دماهای بالا Ti^{+4} با اکسیژن به صورت چهار وجهی در ارتباط است. در این حالت یون تیتانیوم با شبکه سیلیسی سازگار است. اما در حین سرد کردن به ساختار تعادلی شش وجهی تبدیل می‌شود و در نتیجه از شبکه سیلیکاتی جدایش می‌یابد. اما نکته مهم‌تر این است که TiO_2 بدون حضور اکسیدهای دگرگون ساز دوظرفیتی نمی‌تواند به خوبی نقش جوانه‌زا را بازی کند و همواره تمایل دارد که به صورت ترکیب با یک اکسید دیگر تبلور شود. از جمله این اکسیدها می‌توان به اکسید آهن، کبالت، کادمیم، روی، نیکل، منیزیم و منگنز اشاره کرد [۱۵]. TiO_2 در این شیشه نیز به صورت ترکیب با ZnO رسوب کرده و عامل اصلی ایجاد کدروی آن است.

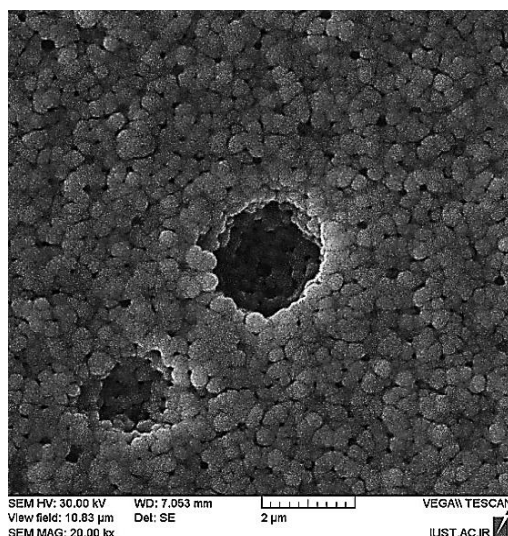


شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های TiO_2 و ZrO_2 ، P_2O_5

بر اساس شکل ۷ عامل دیگری نیز در ایجاد کدری این شیشه نقش داشته است و آن حباب است. حباب‌هایی با اندازه‌های مختلف در ساختار این شیشه در حین سرد شدن محبوس شده‌اند. شکل ۷ بافت فریت این شیشه را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که به دلیل سرعت سرمایش زیاد شیشه هنوز تبلوری در آن آغاز نگردیده است، اما حباب‌های هوا درون شیشه محبوس مانده‌اند. تبلور بر اساس جوانه‌زنی روی سطوح (هتروژن) نسبت به شیشه‌هایی که دچار تبلور همگن می‌شوند به انرژی فعال‌سازی ΔG^*_{het} بسیار کمتری نیاز دارند. حباب‌ها می‌توانند به عنوان یک سطح آزاد (پایه) هتروژن تبلور حجمی را در شیشه سرعت بخشند [۱۶]. در شکل ۸ ریزساختار شیشه را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. در این تصویر می‌توان دید که این حباب‌ها خود به عنوان مراکزی برای جوانه‌زنی و رشد هتروژن فاز تیتانات روی عمل کرده‌اند، به گونه‌ای که بلورهای شبه-کروی تیتانات روی، روی سطوح خارجی حباب متبلور شده‌اند. همانطور که در شکل ۹ دیده می‌شود حباب‌ها با اندازه‌های مختلف در محدوده 50nm تا $2\mu\text{m}$ در شیشه پخش شده‌اند.

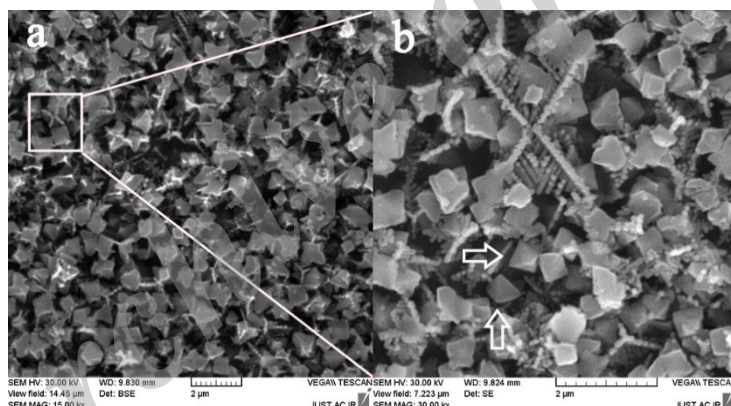


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حباب‌های درون شیشه نمونه T4 قبل از عملیات حرارتی.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه T4

علت به وجود آمدن حباب‌ها را می‌توان به تغییر ظرفیت تیتانیوم از ۴ به ۳ دانست. TiO_2 به دلیل چند ظرفیتی بودن، جزء اکسیدهای ردوکس^۱ است و می‌تواند در شیشه‌ها با آزاد کردن اکسیژن ایجاد حباب کند [۱۷]. حضور خود حباب‌ها و همچنین تبلور فاز تیتانات روی از جمله عوامل اصلی در ایجاد کدروی بالای این نمونه هستند.

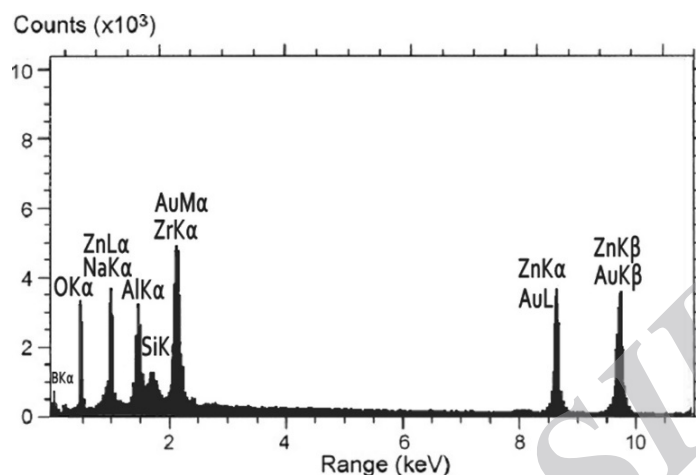


شکل ۹- تصاویر SEM از ZnO، (a) بزرگنمایی $\times 15,000$ ، (b) بزرگنمایی $\times 30,000$

الگوی XRD نمونه ZnO نشان می‌دهد که در این شیشه فازهای زیرکونیای تتراگونال، ویلمیت (Zn_2SiO_4) و گانیت^۲ ($ZnAl_2O_4$) در حین ریخته‌گری به طور جزئی تبلور شده‌اند. شکل ۹ ریز ساختار شیشه متبلور شده ZnO را نشان می‌دهد. ذرات نانومتری زیرکونیا به صورت ذراتی درخشان در شکل ۹- (a) قابل مشاهده است. با توجه به آنالیز EDAX در شکل ۱۰، بلورک‌های هشت وجهی به احتمال زیاد به گانیت تعلق دارند. نشان داده شده است که فازهای اسپینلی معمولاً به صورت اکتاهدرال متبلور می‌شوند [۱۸] و فاز اکتاهدرال گانیت مشابهی در تحقیق دیگری مشاهده شده است [۱۹].

¹ Redox
² Gahnite

همان طور که در شکل ۱۰ هم مشخص است ویلمیت به صورت اسفرولیت^۱ در میان بلورکهای گانیت متبلور شده است. می توان چنین نتیجه گیری کرد که ZrO_2 احتمالاً نقش جوانه زا را در تبلور فازهای ویلمیت و گانیت بازی کرده است. چنین رفتاری از ZrO_2 در سیستم آلومینو سیلیکاتی روی نیز گزارش شده است [۱۴, ۲۰].



شکل ۱۰- آنالیز EDAX فاز گانیت در شکل ۱۸-ب)

۳-۳- مقاومت شیمیایی

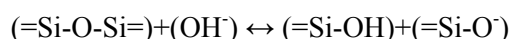
نتایج آزمون مقاومت شیمیایی در محیط قلیایی جوشان در جدول ۲ آورده شده است. همه نمونه ها در طبقه بندی طبق استاندارد ISO 695 در کلاس A3 قرار می گیرند.

جدول ۲- میزان کاهش وزن نمونه های اپال شده بر واحد مساحت سطح

کد نمونه			کاهش وزن بر واحد مساحت سطح (mg/dm^2)
Z4	P4	T4	
288	457	491	
کلاس نمونه در ISO 695			
A3	A3	A3	

جدول ۲ نشان می دهد که کاهش وزن Z4 کمتر از بقیه است، در نتیجه این نمونه بهترین مقاومت شیمیایی را از بین بقیه داراست. از طرف دیگر نمونه T4 بدترین مقاومت شیمیایی را داراست.

Si در شیشه های سیلیکاتی بار مثبت کوچکی دارد. در نتیجه، می تواند در محیط های قلیایی توسط OH^- مورد حمله قرار گیرد. گسستگی ساختار سیلیکاتی توسط OH^- توسط واکنش شیمیایی زیر رخ می دهد [۲۱]:



فازهای بلوری معمولاً ساختاری فشرده تر و چگال تری از فاز شیشه ای خود دارند و تحرک یونی در آنها به مراتب کمتر است [۲۲]. در نتیجه فازهای بلوری مقاومت شیمیایی بالاتری را در محیط های قلیایی از خود نشان می دهند. پس هرچه میزان

¹ Spherulite

تبلور در فاز شیشه‌ای بیشتر باشد مقاومت آن نیز در برابر قلیایی‌ها بیشتر است. با توجه به الگوی XRD در شکل ۶، Z4 بیش‌ترین شدت پیک نسبی را در بین بقیه نمونه دارد. این امر نشان می‌دهد که درصد فاز بلوری در آن به مراتب بیشتر از بقیه نمونه‌هاست. از طرف دیگر حضور فاز ZrO_2 در Z4 احتمالاً توانسته مقاومت شیمیایی را بهبود بخشد. اثر مثبت ZrO_2 بر مقاومت شیمیایی شیشه و شیشه-سرامیک‌ها بارها گزارش شده است [۲۳].

با توجه به جدول ۲ مقاومت شیمیایی P4 کمتر از Z4 است زیرا در این دو نمونه تنها جدایش فازی شیشه-شیشه رخ داده است. همانطور که در شکل ۵ مشخص است، مناطق با مقاومت شیمیایی کمتر (فاز شیشه‌ای فسفات روی) چنان گسترده شده که محلول قلیا می‌تواند شیشه را خیلی آسان‌تر تحت خوردگی قرار دهد. مناطق به هم پیوسته جدایش فازی در نمونه P4 همانند کانال‌هایی عمل می‌کنند و محلول قلیایی خورنده را به مناطق درونی‌تر شیشه هدایت می‌کنند و از این طریق خوردگی شدیدتری را فراهم می‌کنند. همچنین گفته شده است که TiO_2 مقاومت شیمیایی شیشه‌ها را افزایش می‌دهد [۲۴]. این قضیه در مورد نمونه‌های T4 نیز صادق است. از شدت بالای پیک‌های آنالیز پراش پرتو ایکس شکل ۶ این نمونه‌ها مشخص است که درصد فاز متبلور شده در این شیشه‌ها نیز بالاست. همچنین به خنثی بودن (از نظر شیمیایی) فاز تیتانات روی نیز اشاره شده است [۲۵]. بنابراین انتظار می‌رود مقاومت شیمیایی خوبی را از نمونه‌هایی مانند Z4 شاهد باشیم. اما جدول ۴-۲ نشان می‌دهد که کم‌ترین مقاومت شیمیایی مربوط به این نمونه می‌باشد. دلیل پایین‌تر بودن مقاومت شیمیایی این نمونه‌ها حضور حباب در درون آن‌هاست. همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل‌های ۷ و ۸ مشخص است این حباب‌ها می‌تواند مانند راهروهایی عمل کرده و ماده خورنده را به درون شیشه بکشاند و باعث خوردگی شدید شبکه سیلیسی شوند. نمونه T4 به دلیل داشتن حفرات درشت کم‌ترین مقاومت را در بین بقیه نمونه‌ها دارا می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

اثر افزودن TiO_2 و ZrO_2 ، P_2O_5 بر شیشه‌های بوروسیلیکاتی حاوی اکسید روی مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. افزودن ۴٪ وزنی P_2O_5 باعث به وجود آمدن جدایش فازی شیشه در شیشه از نوع اسپینودال شد. از سوی دیگر، ZrO_2 احتمالاً به عنوان جوانه در این سیستم عمل می‌کند و موجب تبلور فازهای گانیت و ویلمیت می‌شود. علاوه بر این، ZrO_2 باعث افزایش سرعت تبلور شده و شیشه اپال از نوع خودبه‌خودی با افزودن تنها ۴٪ از این اکسید حاصل می‌شود. به دلیل دارا بودن بیش‌ترین فاز بلوری شیشه دارای ۴ قسمت وزنی اکسید زیرکونیم از بهترین مقاومت شیمیایی برخوردار بود. از سوی دیگر حضور حفرات زیاد با اندازه‌های مختلف که محلول قلیایی خورنده را به قسمت‌های درونی‌تر شیشه می‌کشاند و خوردگی را شدت می‌بخشد، نمونه دارای ۴ قسمت وزنی اکسید تیتانیم از بدترین مقاومت شیمیایی برخوردار بود. همه نمونه‌ها در کلاس A3 طبق طبقه‌بندی استاندارد ISO 695 قرار می‌گرفتند.

مراجع

1. Rothenberg, G. B., Glass technology, recent developments. Chemical technology review. 1976, Park Ridge, N. J.: Noyes Data Corp. p. 211-212.

2. W. Vogel, N. J. Kreidl, E. Lense, Chemistry of glass, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1985, p. 202.
3. D. C. Boyd, J. F. MacDowell, American Ceramic Society. Glass Division., Opal Glass in Commercial glasses, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1986, p. 141-150.
4. H. K. B. W. Kingery, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 1976, p. 666.
5. W.A. Ross., Pacific Northwest Laboratory, Richland, Wash, Annual Report on the Characterization of High-Level Waste Glasses, 1979: Tech. Rept. No. PNL-2625.
6. N. S. M. G. G. Strathdee, and P. Taylor, Development of Aluminosilicate and Borosilicate Glasses as Matrices for CANDU High-Level Waste, Proceedings of the International Symposium on Nuclear Waste Management, Cincinnati, Ohio, 1979 (CONF-790420), 1979, pp. 243-247.
7. R. M. Wiker, Zinc borosilicate opal glasses, US Patents No. 4376170, 1983.
8. J. E. Flannery, J. L. Stempin, D. R. Wexell, Fluorophosphate opal glasses, US Patent No. 3661601, 1981.
9. Taylor, P. and D. G. Owen, Liquid Immiscibility in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. J of the American Ceramic Society, 1981. 64(6): p. 360-367.
10. ISO 695E, Glass-Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mix alkali in International Standard 1991 (third edition).
11. W. Vogel, N. J. Kreidl, E. Lense, Chemistry of glass. J of American Ceramic Society 1985, Columbus, Ohio. 209.
12. I. Fanderlik, Optical properties of glass. Glass Science and Technology. 1983, Amsterdam ; New York: Elsevier. 186.
13. G. B. Rothenberg, Glass technology, recent developments. Chemical technology review. 1976, Park Ridge, N. J.: Noyes Data Corp. 212.
14. W. Höland, G. H. Beall, Glass-ceramic technology. 2002, Westerville, J of American Ceramic Society p. 115.
15. P.W. McMillan, Glass-ceramics. 2d ed. J of Non-Metallic Solids. 1979, London; New York: Academic Press. viii, p.285.
16. R. H. Doremus, Glass Science. Second Edition ed. 1994, Rensselaer Polytechnic Institute John

Wiley & sons, Inc. pp. 60-66.

۱۷. و. مارقوسیان، شیشه، ساختار، خواص و کاربرد، چ. دوم. ۱۳۸۶، تهران: مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.

18. R. Dekkers, C. Woensdregt, Crystal structural control on surface topology and crystal morphology of normal spinel ($MgAl_2O_4$). *J of Crystal Growth*, 2002. 236(1): p. 441-454.
19. F. J. Torres, E. R. de Sola, J. Alarcón, Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles. *J of Non-Crystalline Solids*, 2005. 351(30): p. 2453-2461.
20. B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh, Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. *J of the European Ceramic Society*, 2006. 26(16): p. 3809-3812.
21. P. Amal., *Chemistry of Glasses*, Chapman & Hall Ltd., 1990, p. 103-105.
22. D. E. Clark, B. K. Zaitos, *Corrosion of glass, ceramics, and ceramic superconductors : principles, testing, characterization, and applications*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1992, p. 434.
23. B. Karasu, M. Cable, The chemical durability of $SrO-MgO-ZrO_2-SiO_2$ glasses in strongly alkaline environments. *J of the European Ceramic Society*, 2000. 20(14-15): p. 2499-2508.
24. G. Beall., *Design and properties of glass-ceramics*. *Annual Review of Materials Science*, 1992. 22(1): p. 91-119.
25. W. H. Cheng-Li Wang, Kuo-Ming Chang, Formation and morphology of $Zn_2Ti_3O_8$ powder using hydrothermal process without agent or mineralizer. *International Journal of Molecular Sciences* 2011. 12: p. 935-945.