

## بررسی اثر ترکیب، چگونگی سرمایش و نوع محفظه ذوب در شیشه سرامیک سیستم $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

فرشاد سلیمانی، محمد رضوانی\*<sup>+</sup>

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

**چکیده:** در این پژوهش با توجه به کاربرد شیشه فسفاتی سیستم  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  در شیشه سرامیک‌های فسفاتی، ترکیبات گوناگونی در سامانه یاد شده تهیه شد. اثرات بوت‌هی ذوب، زمان ذوب و چگونگی سرمایش بر روی ترکیب بهینه بررسی شد. برای این منظور از آنالیزهای XRD و FT-IR بهره گرفته شد. بررسی ریزساختاری شیشه پایه و نیز جدایش فازی با استفاده از SEM انجام شد. محفظه آلومینایی برای ذوب بهترین شرایط را نشان داد. دمای بهینه و مدت زمان بهینه ذوب به ترتیب  $1350^\circ\text{C}$  و یک ساعت گزارش شد. ترکیب با نسبت مولی فاز  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)$  به فاز  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_2$  در بازه  $2-16$ ، ترکیب بهینه به منظور تشکیل شیشه پایدار در سامانه یاد شده تعیین شد. نحوه سرمایش در قالب با سرعت سرمایش بالا مناسبترین نحوه سرمایش بود. دمای جوانه زنی و پیک تبلور شیشه‌ی بهینه با توجه به الگوی DTA، به ترتیب  $680^\circ\text{C}$  و  $833^\circ\text{C}$  گزارش شد.

**واژه‌های کلیدی:** شیشه، شیشه سرامیک، فسفاتی، ذوب.

**KEY WORDS:** Glass, Glass ceramic, Phosphate, Melting.

### مقدمه

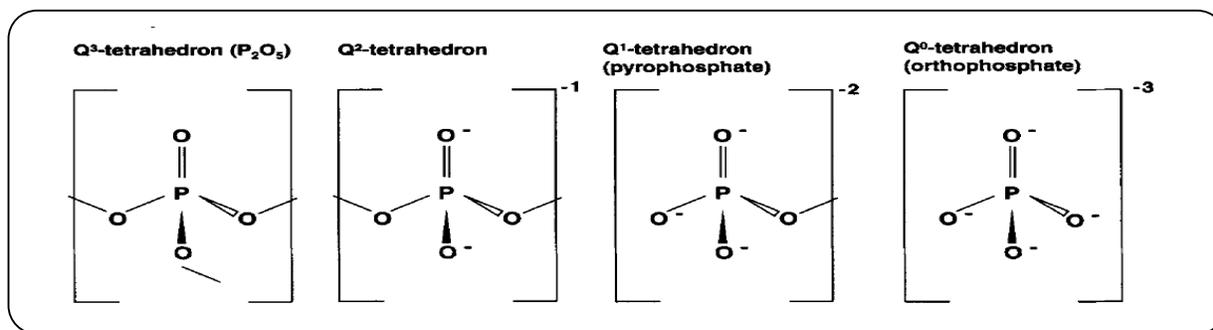
به آن اضافه کرد و کاربردهای جالبی را به دست آورد. تاکنون اضافه کردن اکسیدهای مختلفی نظیر  $\text{BaO}$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{TiO}_2$  در ساختار شیشه فسفاتی بررسی شده است [۷]. سیستم  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  یکی از سیستم‌های فسفاتی است که به‌عنوان ترکیب پایه در بسیاری از شیشه سرامیک‌های فسفاتی مورد استفاده قرار گرفته است. بازه‌ی دمای ذوب این سیستم در پژوهش‌های گذشته  $1350^\circ\text{C}$  ذکر شده است [۸-۱۰]. حضور مقادیر زیادی  $\text{CaO}$  به همراه فسفر اکسید، باعث تشکیل نهایی فازهای آپاتیتی در قطعه نهایی شده که این سیستم را از این جهت نامزد مناسبی برای کاشتنی‌ها و استخوان مصنوعی کرده است [۱۱]. از طرفی استفاده از مقادیر زیاد  $\text{TiO}_2$  به همراه فسفر اکسید در سامانه یاد شده، باعث تشکیل نهایی

شیشه‌های فسفاتی دسته‌ای از شیشه‌ها هستند که در چند دهه‌ی اخیر پیشرفت عمده‌ای داشته‌اند. این مواد با داشتن مقادیر زیادی فسفر اکسید که به صورت شیشه‌ساز در این سامانه عمل می‌کند، کاربردهای اختصاصی خود را دارا هستند. شیشه‌های فسفاتی در صنایع اپتیکی [۳-۱]، مواد زیستی [۴]، دفن ضایعات هسته‌ای [۵] کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. از نقطه نظر ساختاری، شیشه‌های فسفاتی از گروه‌های عاملی  $(\text{PO}_4)^{6-}$  تشکیل شده‌اند. این ساختار می‌تواند دارای صفر  $(\text{Q}^0)$ ، یک  $(\text{Q}^1)$ ، دو  $(\text{Q}^2)$  و یا سه  $(\text{Q}^3)$  پیوند اشباع نشده باشد [۶]. شکل ۱ ساختار شیشه‌های فسفاتی را نشان می‌دهد.

حضور پیوندهای اشباع نشده و نیز قطبی بودن مولکول فسفات باعث شده است تا بتوان برخی ترکیب‌های اکسیدی را

<sup>+</sup>E-mail: M\_Rezvani@tabrizu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

شکل ۱- واحدهای ساختاری PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [۶].

گوناگونی در سیستم CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> از نظر زیاد بودن مقادیرهای CaO یا زیاد بودن مقدار TiO<sub>2</sub> مورد بحث واقع می‌شود. سپس ترکیب بهینه شیشه برحسب درصد مولی گزارش شده و با ادعاهای دیگران مقایسه می‌شود. در پایان اثر نوع بوت، زمان ذوب و نحوه ی سرمایه‌ش بر روی ترکیب بهینه بررسی شده است.

### بخش تجربی

ترکیب‌های مورد نظر در این پژوهش با استفاده از مقادیرهای گوناگون از نسبت مولی CP/CTP به دست آمد. جدول ۱ ترکیب‌های مختلف تهیه شده برای تامین نسبت‌های مولی مورد نظر از فازهای CP و CTP را نشان می‌دهد. به منظور تامین ترکیب‌های مورد نظر از مواد اولیه TiO<sub>2</sub>، P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، CaCO<sub>3</sub> و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> با خلوص بالای ۹۹٪ استفاده شد. مقدار ۲ درصد مولی سدیم اکسید برای بررسی اثر آن بر گرانیروی مذاب شیشه اضافه شد.

ترکیب دارای نسبت ۲،۱۶ به علت متداول بودن در پژوهش‌های پیشین انتخاب شد. ترکیبات در دمای ۱۳۵۰ °C به مدت ۲ ساعت در کوره‌ی الکتریکی ذوب شدند. برای بررسی نوع بوت و اثر آن در ذوب شیشه از بوت‌های زیرکونی و آلومینایی استفاده شد. بوت‌های زیرکونی با فرمولاسیون متداول ۸۰ درصد زیرکون و ۲۰ درصد کائولن با استفاده از روش ریخته‌گری دوغابی تهیه شده و پس از خشک کردن در دمای ۱۵۷۰ °C به مدت ۲ ساعت پخت شد تا بوت‌های چگال با تخلخل تقریبی صفر درصد به دست آید. بوت‌های آلومینایی نیز با خلوص ۹۹/۹۷ درصد آلومینا به روش ریخته‌گری دوغابی تهیه شده و در دمای ۱۶۵۰ °C به مدت ۲ ساعت پخت شد. ترکیبات به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۳۵۰ °C ذوب شدند. به منظور بررسی زمان بهینه ذوب، ترکیب بهینه در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت در دمای ۱۳۵۰ °C

فازهای بلورین فسفات تیتاناتی و نیز آناتاز در شیشه - سرامیک‌های بر پایه این شیشه می‌شود که آن را نامزد مناسبی برای کاربردهای کاتالیستی و نیز برخی کاربردهای مواد زیستی می‌کند [۱۲]. اخیراً ترکیبی از CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> به عنوان پایه‌ای برای شیشه سرامیک‌های متخلخل فسفاتی به کار رفته است که نتیجه‌های بسیار جالبی در تثبیت آنزیم‌ها و نیز کاربردهای کاتالیستی به همراه داشته است [۱۳]. لازم به ذکر است که دو فاز بسیار مهم در این سیستم فازهای تری کلسیم فسفات Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (CP) و فسفات تیتانات کلسیم CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (CTP) هستند. در صورتی که درصد فاز CP بالا باشد از شیشه به‌عنوان پایه‌ای برای کاربردهای کاشنی و جایگزین استخوان استفاده می‌شود. همچنین اگر درصد فاز CTP بالاتر باشد از آن به‌عنوان کاربردهای کاتالیستی در شیشه سرامیک‌ها استفاده شده است. با وجود استفاده‌های مکرر از این سامانه در پژوهش‌های مربوط به شیشه سرامیک، هنوز اثر عامل‌هایی مانند نوع ترکیب، اثر بوت‌های مورد استفاده، زمان، دما و چگونی سرمایه‌ش بر روی فرایند ذوب شیشه‌ی پایه آن بررسی نشده است. بر طبق اطلاعات نگارندگان، تنها پژوهش انجام شده در این زمینه به بیش از ۳۰ سال پیش برمی‌گردد که فقط افزایش TiO<sub>2</sub> را در شیشه پایه مورد بحث قرار داده است [۱۴]. همچنین در پژوهش یاد شده از فسفریک اسید به عنوان منبع فسفر اکسید استفاده شده است که در پژوهش‌های بعدی به کلی منسوخ شده است و به جای آن از فسفر پنتا اکسید خالص برای تهیه مخلوط مواد اولیه استفاده شده است. در کشور ما نیز بنا به اطلاعات نگارندگان، پژوهش خاصی پیرامون بررسی اثر عامل‌های مورد اشاره در این مقاله در شیشه‌های فسفاتی انجام نشده است و پژوهش‌ها همگی پیرامون شیشه سرامیک این سیستم صورت گرفته است. در این پژوهش، ابتدا ترکیبات

جدول ۱- ترکیب شیشه‌های ارزیابی شده.

درصد مولی				نسبت مولی	شماره ترکیب
Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	CP/CTP	
۰	۳۵	۲۵	۴۰	۰٫۵	۱
۲	۳۵	۲۵	۴۰	۰٫۵	۲
۰	۳۳٫۳۳	۳۳٫۳۳	۳۳٫۳۳	۱	۳
۲	۳۳٫۳۳	۳۳٫۳۳	۳۳٫۳۳	۱	۴
۰	۳۰٫۵	۳۰٫۳۳	۳۹٫۱۷	۱٫۵	۵
۲	۳۰٫۵	۳۰٫۳۳	۳۹٫۱۷	۱٫۵	۶
۰	۳۱٫۲۵	۴۳٫۷۵	۲۵	۲	۷
۲	۳۱٫۲۵	۴۳٫۷۵	۲۵	۲	۸
۰	۳۰	۴۵	۲۵	۲٫۱۶	۹
۰	۳۰	۴۵	۲۵	۲٫۱۶	۱۰
۰	۲۹٫۲۵	۴۴٫۱۵	۲۶٫۲	۲٫۵	۱۱
۲	۲۹٫۲۵	۴۴٫۵۵	۲۶٫۲	۲٫۵	۱۲

و این بار در بوت‌های آلومینایی ریخته شدند و در دما و زمان همانند بوت‌های زیرکونی ذوب شدند. ترکیب‌های ۷ تا ۱۰ به خوبی ذوب شدند در حالی که هیچ یک از ترکیب‌های ۱ تا ۶ و ۱۱ و ۱۲ اثری از ذوب شدن در دمای یاد شده از خود نشان ندادند. به نظر می‌رسد بوت‌های زیرکونی در دمای یاد شده ترکیب‌های یون‌های Zr را وارد بچ شیشه می‌کند که منجر به افزایش نقطه ذوب می‌شود. به منظور بررسی این فرضیه از ترکیب ۱۰ خمیری شده در بوت‌های زیرکونی که در بوت‌های آلومینایی ذوب شده بود، پرتو FT-IR تهیه شد که در شکل ۲ آمده است. همانگونه که در شکل ۲ مشخص است پیک مربوط به حضور پیوند Zr-O در عدد موج‌های  $400\text{ cm}^{-1}$ ، ۷۸۴ و ۹۴۵ در ترکیب ذوب شده در بوت‌های زیرکونی موجود است در حالی که این پیک در نمونه ذوب شده در بوت‌های آلومینایی موجود نیست. حضور زیرکونیا و پیوندهای زیرکونی (حتی در مقدارهای کمتر از ۲ درصد مولی) در ترکیب شیشه فسفاتی می‌تواند باعث افزایش نقطه ذوب به بیش از  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  شود [۱۵].

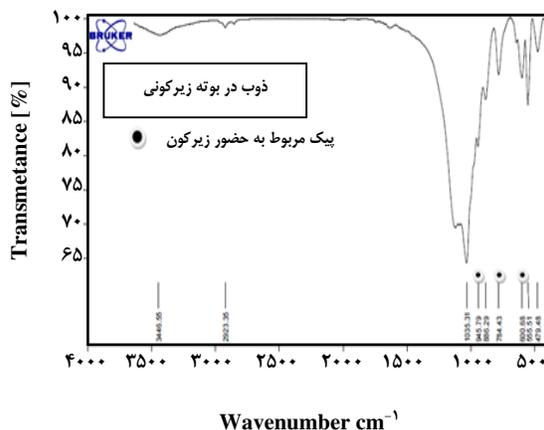
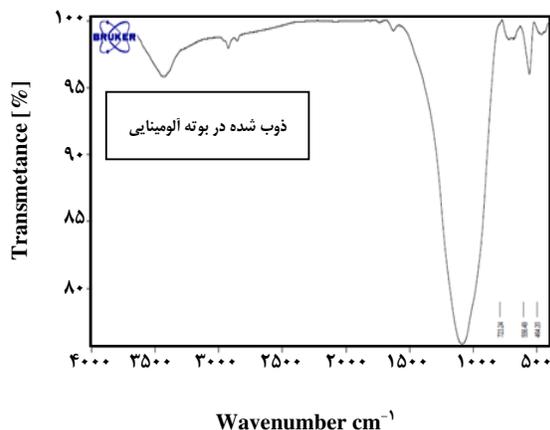
بنابراین بوت‌های آلومینایی برای ذوب ترکیب‌های شیشه فسفاتی مناسب‌تر است. ترکیب‌های شماره ۱ تا ۶، ۱۱ و ۱۲ با وجود استفاده از بوت‌های آلومینایی هیچ گونه نشانه‌ای از ذوب شدن (حتی خمیری شدن) از خود نشان ندادند. شاید علت این امر

تحت عملیات ذوب قرار گرفتند. برای بررسی اثر نوع سرمایه‌ش، ترکیب بهینه پس از ذوب در آب سرد، قالب پیش گرم، قالب سرد و قالب با سرعت سرمایه‌ش بالا سرد شد. برای بررسی میزان شیشه‌ای شدن از آنالیز XRD (Simens-D500) استفاده شد و بررسی‌های ساختاری به کمک FT-IR انجام شد. تعیین نقطه Tg (دمای شیشه‌ای شدن) و T<sub>c</sub> (دمای تبلور) با استفاده از آنالیز حرارتی (Shimatzu .TA60) DTA انجام شد. ریزساختار شیشه بهینه با استفاده SEM (Hitachi-S4160) بررسی شد. در پایان به منظور بررسی جدایش فازی، شیشه بهینه در دمای  $(T_g+20\text{ }^{\circ}\text{C})$  به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات حرارتی به منظور جدایش فازی قرار گرفت و ریزساختار شیشه جدایش یافته با SEM مشاهده و بررسی شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### اثر بوت‌ها و ترکیب

ترکیب‌های ۱ الی ۱۲ درون بوت‌های زیرکونی در دمای  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت ذوب شدند. هیچ کدام از ترکیبات یاد شده در این دما ذوب نشدند. تنها ترکیب‌های ۷ تا ۱۰ اندکی حالت خمیری شدن از خود نشان دادند. ترکیب‌ها، دوباره تهیه شده



شکل ۲- نمودارهای FT-IR ترکیب شماره ۱۰ ذوب شده در بوتله‌های زیرکونی و آلومینایی.

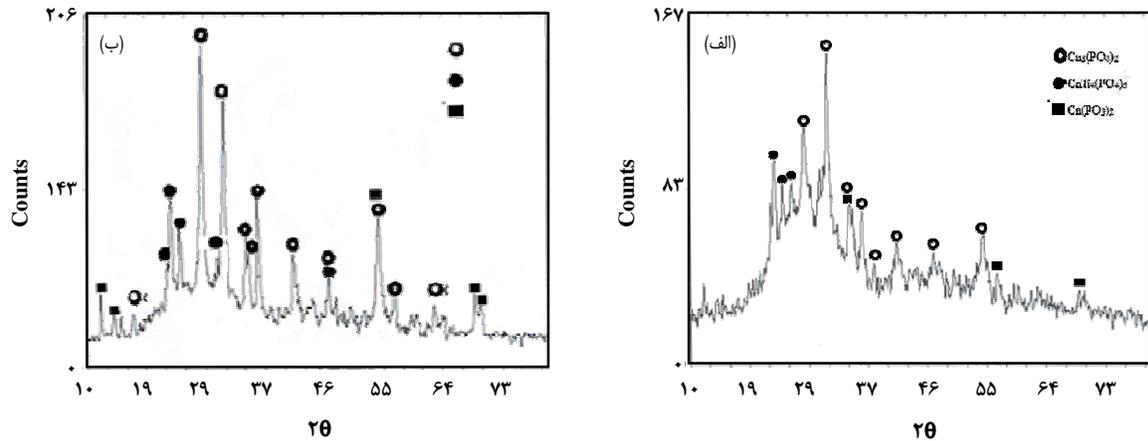
### بررسی سرعت سرمایش

سرعت سرمایش شیشه‌ها یکی از پارامترهای بسیار مهم است زیرا شیشه‌سازی فرایندی سینتیکی است که تنها در صورت سرعت بالای سرمایش با موفقیت انجام می‌شود. به منظور بررسی سرعت سرمایش، ترکیب بهینه در بوتله آلومینایی به مدت ۱ ساعت در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  ذوب شده و در چهار حالت سرد شد؛ سرمایش در قالب پیش گرم شده تا  $600^{\circ}\text{C}$ ، سرمایش در قالب سرد، سرمایش در قالب سرعت سرمایش بالا و سرمایش در آب  $20^{\circ}\text{C}$ . در برخی منابع ذکر شده است که شیشه‌های فسفاتی حتی در زیر دمای  $T_g$  نیز متبلور می‌شوند [۶]. این موضوع در این سامانه به هنگام سرمایش مذاب در قالب پیش گرم شده و سرد تأیید شد. قطعه‌های به دست آمده در این دو نوع سرمایش همگی دارای پوسته‌ی شیشه‌ای و مغز سفید رنگ بودند. به منظور بررسی فازی، تجزیه XRD بر روی پوسته و مغز این قطعات انجام شد. شکل ۳ طیف XRD را برای این نمونه‌ها نشان می‌دهد. همانگونه که پیش‌بینی می‌شد جنس پوسته به علت سرمایش بالای مذاب در نواحی سطحی، شیشه‌ای بوده و به همین دلیل طیف XRD آن از جذب زمینه بالایی برخوردار بوده و به مقدار کمتری بلوری شده است. علت حضور پیک‌های کوچک مربوط به مقدارهایی از بخش مغز قطعه هستند که به خوبی از شیشه جدا نشد. طیف XRD مربوط به مغز قطعه به طور کامل بلوری است و پیک‌های آن قابل شناسایی می‌باشد. همانگونه که دیده می‌شود فازهای فسفات تیتاناتی و فسفات کلسیمی اصلی‌ترین فازهای موجود در مغز می‌باشند.

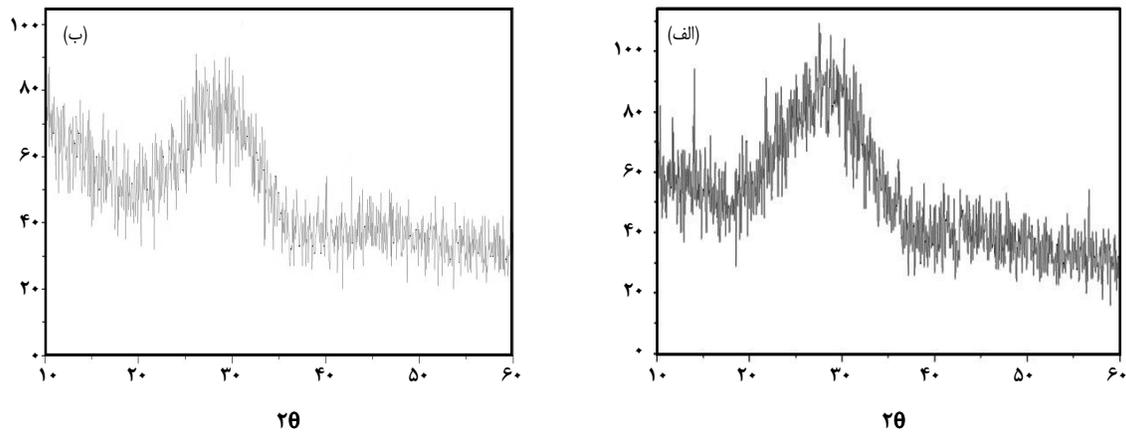
در برخی ترکیب‌های مذکور مربوط به مقادیر کم CaO باشد. ترکیب‌های ۸ و ۱۰ دارای ۲ درصد مولی سدیم اکسید به هنگام تخلیه، از ویسکوزیته پایین تری برخوردار بودند و راحت تر تخلیه شدند. ثابت شده است که حضور سدیم اکسید در ترکیبات این سامانه به منظور تشکیل بلورهای کاربردی فسفات تیتاناتی ضروری است [۱۶]. بنابراین ترکیب در بازه‌ی نسبت ۲-۲/۱۶ با وجود مقدار ۲ درصد مولی سدیم اکسید ترکیب بهینه می‌باشد که این موضوع در توافق با پیشنهادهای دیگر پژوهش‌گران است [۱۲].

### بررسی زمان ذوب

ترکیب بهینه شماره ۱۰ برای بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد. این ترکیب در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  ذوب شد. نتیجه نشان داد که ترکیب ذوب شده به مدت نیم ساعت از روانی پایینی برخوردار بوده ضمن اینکه مقداری از بچ نیز به هنگام تخلیه به صورت ذوب نشده درون بوتله باقی مانده و تخلیه نشد. بنابراین مدت زمان نیم ساعت برای ذوب ناکافی به نظر می‌رسد. ترکیب‌های ذوب شده در زمان‌های ماندگاری ۱/۵ و ۲ ساعت از روانی مطلوبی برخوردار بودند اما مذاب به طور کامل به درون آنها نفوذ کرده و در برخی بوتله‌ها نیز آن را سوراخ کرده بود. بنابراین این مدت زمان نیز به علت خوردگی بالای مذاب ناخواسته به نظر می‌رسد. مذاب به دست آمده از مدت زمان ۱ ساعت به خوبی تخلیه شده و به هنگام سرمایش در قالب سرعت سرمایش بالا قطعه‌ی همگن و شیشه‌ای به دست داد. بنابراین مدت زمان بهینه ذوب ۱ ساعت تعیین شد.



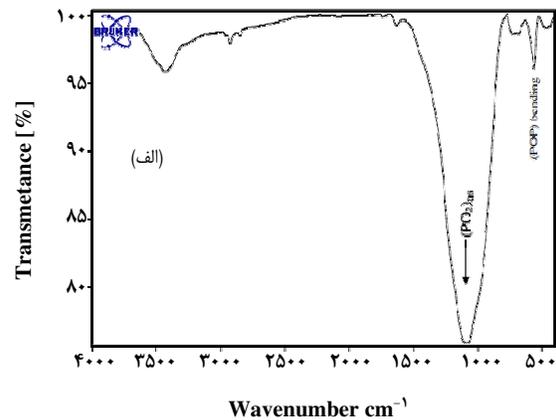
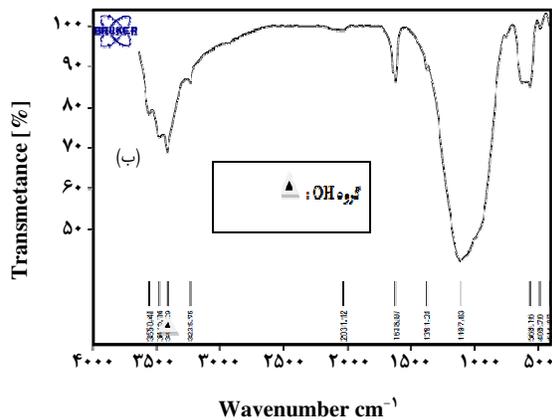
شکل ۳- طیف‌های XRD مربوط به قطعه سرمایش یافته در قالب پیش گرم شده؛ الف) مربوط به پوسته و ب) مربوط به مغز قطعه.



شکل ۴ - طیف XRD مربوط به ترکیب سرد شده در الف) قالب با سرعت سرمایش بالا و ب) آب سرد.

با توجه به اینکه طیف XRD برای هر دو نوع سرمایش در آب و قالب با سرعت سرمایش بالا به تقریب یکسان است بنابراین بررسی‌های ساختاری ضروری به نظر می‌رسد. با استفاده از تجزیه FT-IR می‌توان به چگونگی ساختار پی برد. شکل ۵ پرتوی زیر قرمز ترکیب شماره ۱۰ که به طور متفاوت سرد شده‌اند را نشان می‌دهد. گروه‌های فسفاتی در هر دو ترکیب به طور کامل مشخص هستند. ساختار به طور عمده از نوع  $[Q]^{2-}$  می‌باشد که شاید پیوندهای تیتاناتی به آن متصل شده‌اند [۱۷]. ساختار این ترکیب از نوع NACICON است که در آن گروه‌های  $PO_4$  با گروه‌های هشت وجهی  $TiO_6$  گوشه‌هایشان را به اشتراک گذاشته و ساختاری سه بعدی راتشکیل داده‌اند [۱۷].

با توجه به این نتیجه‌ها، سرمایش در قالب‌های پیش گرم شده و سرد نمی‌تواند منجر به تهیه شیشه‌ی همگنی شود. به‌منظور افزایش سرعت سرمایش، سطح مقطع ورودی قالب کوچک‌تر شد به گونه‌ای که مذاب با سطح تماس بیشتر و ضخامت کمتر وارد قالب شد. قطعه‌های به‌دست آمده از این چگونگی سرمایش به‌طور کامل شیشه‌ای شدند. پرتو XRD این قطعه در شکل (۴ - الف) نشان داده شده است. همانگونه که دیده می‌شود شکل پرتو به صورت گنبدی شکل است که مشخصه طیف XRD مواد آمورف است. شکل (۴ - ب) نیز طیف XRD مربوط به ترکیب سرد شده در آب است که این پرتو نیز به‌طور کامل گنبدی شکل بوده و بنابراین نمونه‌های به دست آمده شیشه‌ای هستند.



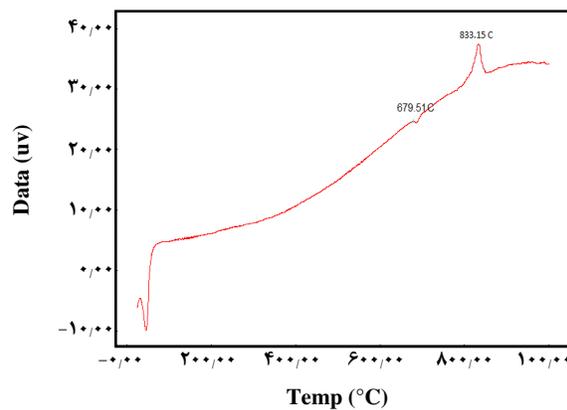
شکل ۵ - طیف FT-IR مربوط به: (الف) سرد شده در قالب سرمایش بالا؛ (ب) سرد شده در آب.

### دمای شیشه‌ای شدن و تبلور

یکی از عامل‌های مهم در شیشه‌هایی که به‌عنوان پایه در شیشه‌های سرامیک‌ها به کار می‌روند، تعیین  $T_g$ ،  $T_c$  و  $T_p$  است.  $T_g$  دمای شیشه‌ای شدن ترکیب است که نشان دهنده بازه‌ی دمایی تبدیل ساختار ترکیب به یک ساختار بی‌شکل می‌باشد.  $T_c$  دمای تبلور و  $T_p$  دمای پیک تبلور است. این دما نشان دهنده‌ی دمای رشد بلورها از جوانه‌های اولیه است. این دماها را می‌توان از روی تجزیه حرارتی DTA به دست آورد [۲۰]. شکل ۶ منحنی DTA مربوط به شیشه بهینه سرد شده در قالب با سرعت سرمایش بالا را نشان می‌دهد. نقطه شروع اولین پیک گرماگیر (پای پیک گرماگیر) مربوط به  $T_g$  است که در حدود  $680^\circ\text{C}$  است. پیک گرماده در دمای تقریبی  $833^\circ\text{C}$  مربوط به دمای  $T_p$  است. این مقادارها در توافق با مقادارهایی است که توسط سایر پژوهش‌گران گزارش شده است.

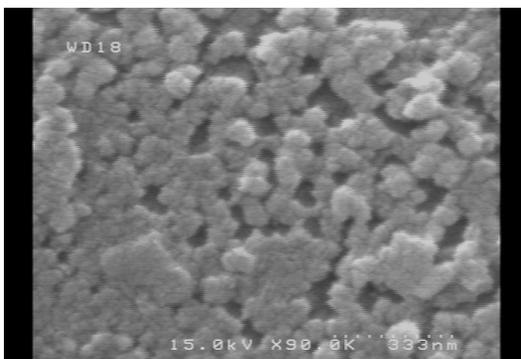
### ریزساختار

شکل ۷ تصویر SEM از ریزساختار قطعه‌ی شیشه‌ای تهیه شده در قالب با سرعت سرمایش بالا را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشخص است، هیچ‌گونه ترکی دیده نمی‌شود. همچنین اثری از جدایش فازی در شیشه دیده نمی‌شود. البته با توجه به اینکه جدایش در این سیستم از نوع جدایش اسپینودال ناپایدار است [۱۵] در صورت اعمال عملیات حرارتی در دماهای کمی بالاتر از دمای شیشه‌ای شدن می‌توان ایجاد جدایش در ساختار شیشه نمود که برای تهیه قطعه شیشه سرامیکی با کاربردهای یاد شده نیاز است. برای این منظور قطعه شیشه‌ای

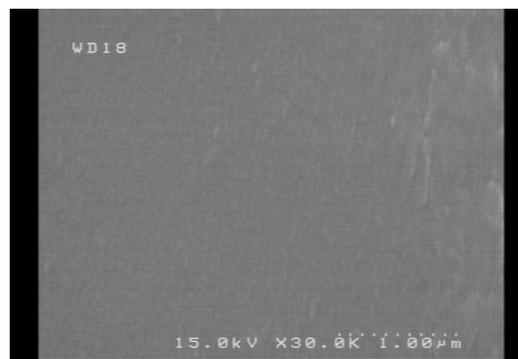


شکل ۶ - منحنی DTA مربوط به شیشه بهینه.

عدد موجی تقریبی  $600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به امتداد P-O-P است. عدد موج در بازه‌ی  $1000\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به بزرگترین پیک موجود در شکل است، به گروه  $(\text{PO})_2$  تعلق دارد. اما همانگونه که در شکل (ب - ۵) مشخص است حضور گروه‌های OH در محدوده‌ی  $3400\text{ cm}^{-1}$  مشخص است [۱۸]. این گروه‌ها به‌طور مشخص در شیشه‌ی سرد شده در آب سرد موجود است. خروج باندهای OH در فرایند تبلور می‌تواند منجر به ایجاد تخلخل‌های بزرگ در ساختار شیشه سرامیک شود [۱۹]. در بسیاری از کاربردهای شیشه سرامیک‌ها نیاز به قطعه بدون نقص می‌باشد که با این توضیحات در صورت سرد کردن تند در آب نمی‌توان قطعه بدون عیبی از شیشه تهیه کرد بنابراین چگونگی سرمایش مذاب شیشه در قالب با سرعت سرمایش بالا دلخواه است.



شکل ۸ - تصویر SEM از ریزساختار شیشه جدایش یافته در اثر عملیات حرارتی در  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت.



شکل ۷ - تصویر SEM از ریزساختار شیشه با ترکیب بهینه.

بهترین تخلیه و کمترین خوردگی بوته را داشت. با بررسی چگونگی سرمایه‌ش مذاب ترکیب بهینه، مشخص شد که سرمایه‌ش در قالب با سرعت سرمایه‌ش بالا همگن‌ترین قطعه را به دست می‌دهد. علت این امر مربوط به نرخ بالای سرمایه‌ش در این قالب تشخیص داده شد. دمای شیشه‌ای شدن و تبلور ترکیب شیشه‌ای به ترتیب در بازه‌ی تقریبی  $680^{\circ}\text{C}$  و  $830^{\circ}\text{C}$  تعیین شد. ریزساختار شیشه با کمک SEM مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد هیچ گونه ترک و یا جدایش فازی در قطعه با ترکیب بهینه وجود ندارد. با اعمال عملیات حرارتی به منظور جدایش فازی، مشخص شد که قطعه مستعد برای جدایش بوده و جدایش فازی در آن به طور کامل آشکار شد بنابراین قطعه به دست آمده می‌تواند به منظور تهیه شیشه سرامیک به کار برده شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹،۵،۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹،۹،۲۲

در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا جدایش فازی در آن ایجاد شود. شکل ۸ تصویر SEM از ریزساختار جدایش یافته را نشان می‌دهد. همانگونه که مشخص است قطعه به طور کامل دچار جدایش فازی شده است و به دوناچه به طور کامل جدا از هم تفکیک شده است. این نتیجه به طور کامل منطبق با نتیجه‌های به دست آمده از کارهای سایر پژوهش‌گران است [۱۵] و این موضوع نشان می‌دهد که قطعه، مناسب برای تهیه شیشه سرامیک می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

اثرهای مربوط به نوع بوته، ترکیب، زمان ذوب و چگونگی سرمایه‌ش در سامانه  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. بوته‌ی آلومینایی برای ذوب مناسب تشخیص داده شد. ترکیب با نسبت مولی ۲-۲/۱۶، مناسب‌ترین ذوب را از خود نشان داد. این ترکیب با نقطه‌ی ذوب  $1350^{\circ}\text{C}$  و زمان ذوب ۱ ساعت

### مراجع

- [1] Shimoji N., Hashimoto T., Non-Linear Optical Properties of  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **324**, p. 55 (2003).
- [2] Churikov V.M., Valeev A.I., Large Enhancement of Second Harmonic Generation in Highly Cerium Doped Lead-Phosphate Glass, *Optical Materials*, **19**, p. 415 (2002).
- [3] Paulose P.I., Sensitized Fluorescence of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  System in Phosphate Glass, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, p. 841-846 (2003).
- [4] Qiu K. et al., Fabrication and Characterization of Porous Calcium Polyphosphate Scaffolds, *Journal of Material Science*, **41**, p. 2429 (2006).

- [5] Wang C., "Photocatalytic Reactor for Metal Recovery from Industrial Waste Streams", United States Patent, No. 5863491 (1999).
- [6] Holand W., Beal J., "Glass Ceramic Technology", The American Ceramic Society, Ohio, (2002)
- [7] K. Brow R., Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **263&264**, p. 1-28 (2000).
- [8] Yamamoto K., Abe Y., Enhanced Catalytic Activity of Microporous Glass-Ceramics with a Skeleton of NASICON-Type Copper(I) Titanium Phosphate Crystal, *Materials Research Bulletin*, **35**, p. 211 (2000).
- [9] Krishna G., Veeraiah N., Venkatramaiah V., Induced Crystallization and Physical Properties of  $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{:TiO}_2$  Glass System Part I. Characterization, Spectroscopic and Elastic Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **450**, p. 477 (2008).
- [10] Yazawa T., Machida F., Oki k., Novel Porous  $\text{TiO}_2$  Glass-Ceramics with Highly Photocatalytic Ability, *Ceramics International*, **35**, p. 1693 (2009).
- [11] Rajendran V., Gayathri Devi A.V., Azooz M., Physicochemical Studies of Phosphate Based  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2$  Glasses for Biomedical Applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, p.77 (2007).
- [12] Hosono H., Abe Y., Porous Glass Ceramics Composed of a Titanium Phosphate Crystal Skeleton: A Review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **190**, p. 185 (1995).
- [13] Suzuki T., Toriyamam., Application of a Microporous Glass-Ceramics with a Skeleton  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  to Carriers for Immobilization of Enzymes, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **5**, p. 384 (1998).
- [14] Kishoka A., Formation of Glass in the System of  $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **51**, p. 2559 (1978).
- [15] Kord M., Marghussian V.K., Eftekhari-yekta B., Bahrami A., Effect of  $\text{ZrO}_2$  Addition on Crystallization Behaviour, Porosity and Chemical-Mechanical Properties of a  $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Microporous Glass Ceramic, *Materials Research Bulletin*, **44**, p. 1670 (2009).
- [16] Kasuga T., Hosono H., Abe Y., "Biocomposite Materials in Biotechnology in Biomaterials and Tissue Engineering", Springer, China, p. 132 (2004).
- [17] Silva A.M.B., Correia R.N., Oliveira J.M.M., Structural Haracterization of  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  Glasses by Spectroscopy, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, p. 1253 (2010).
- [18] Pattanayak D.K., Mathur V., Synthesis and Characterization of Titanium Calcium Phosphate Composites for Bio Application, *Journal of Trends Biomaterials & Artificial Organs*, **17**, p. 8 (2003).
- [19] Brovarone C.V., Vern E., Appendino P., Macroporous Bioactive Glass-Ceramic Scaffolds for Tissue Engineering, *Journal of Materials Science*, **17**, p.1069 (2006).
- [20] Hutchinson J.M., Determination of the Glass Transition Temperature, *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, **98**, p.579 (2009).