

بررسی رفتار شیشه‌سازی و تبلور شیشه - سرامیک سیستم



الناز محقق^۱، علی نعمتی^۱، بیژن افتخاری یکتا^۲، سارا بنی جمالی^۳

^۱ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف،

^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،

^۳ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

elnaz_mhg@yahoo.com

چکیده: هدف از این تحقیق، بررسی شیشه‌سازی و تبلور ترکیبات مختلف سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ به منظور استفاده از ترکیب بهینه، به عنوان الکترولیت جامد بود. سیستم $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=10, 15, 20, 25$) جهت بررسی تاثیر جایگزین شدن TiO_2 به جای P_2O_5 مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا شیشه در دمای 1350°C درجه سانتیگراد به روش ذوب و ریخته‌گری تهیه گردیدند و سپس با عملیات حرارتی دو ساعته در دمای پیک تبلور حاصل از آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) به شیشه سرامیک تبدیل شدند. نتایج آنالیز فازی (XRD) و ریزساختاری (SEM) حاکی از تبلور فاز ناسیکون، در شیشه‌ی حاوی ۲۵ درصد مولی TiO_2 بود. نتایج نشان‌دهنده آن است که تبلور سطحی مکانیزم غالب در تبلور شیشه - سرامیک‌های سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ می‌باشد و عملیات حرارتی دو مرحله‌ای جهت تشکیل فاز ناسیکون تاثیر داشته است.

کلید واژه: شیشه‌سازی، کریستالیزاسیون، ناسیکون، شیشه - سرامیک $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

۱- مقدمه

خواصی چون دمای ذوب و دمای انتقال به شیشه کم، ضریب انبساطی مناسب، زیست سازگاری و ضریب پراکندگی کم باعث شده است که شیشه‌های فسفاتی در کاربردهای متنوعی مورد استفاده قرار بگیرند. از جمله این کاربردها می‌توان به فوتونیک، هدایت کننده‌های یونی، آب بندهای اتصال شیشه به فلز، قابلیت خود تمیز شوندگی با قابلیت جذب گاز NH_3 و بیو مواد اشاره کرد. شیشه - سرامیک‌های $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ از جمله شیشه - سرامیک‌هایی هستند که به دلیل حضور بلورهای ناسیکون، از هدایت یونی مطلوبی برخوردار هستند [۱-۵].

در پلی کریستال‌ها وجود مرز دانه می‌تواند اثر منفی بر هدایت الکتریکی داشته باشد. از طرفی رسیدن به دانسیته بالا و نزدیک به تئوری، به آسانی امکان پذیر نمی‌باشد. بر این اساس تلاش‌هایی در جهت شیشه‌ای کردن الکترولیت‌های پلی کریستال به منظور کاهش مرز دانه صورت گرفته است [۳ و ۶]. شیشه - سرامیک‌های فسفاتی با سیستم $(\text{CaO})-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ توجه بسیار زیادی از محققین را به خود جلب کرده است [۷]. بررسی‌ها نشان داده است که در سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ تنها به ازای مقادیر کمتر از ۵۰٪ مولی P_2O_5 شیشه‌های تهیه شده پایدارند؛ و هنگامی می‌توانیم از بیشترین میزان TiO_2 استفاده کنیم که حداکثر ۳۰٪ مولی P_2O_5 در شیشه وجود داشته باشد [۸].

با توجه به آنکه شیشه‌های تهیه شده در این سیستم تاکنون چندان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند نکات مبهم بسیار زیادی از نظر شیشه‌سازی در آن وجود دارد. هدف از تحقیق حاضر بررسی مکانیزم تبلور و قابلیت شیشه‌سازی سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

سه ترکیب مختلف برای شیشه‌ی پایه‌ی لیتیم فسفاتی با فرمول عمومی $45\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=10,15,20,25$) (برحسب درصد مولی) انتخاب شد. کدگذاری نمونه‌ها نیز برحسب درصد مولی TiO_2 ، به شکل G25 و G20، G15، G10 صورت گرفت. مواد اولیه مورد استفاده جهت تهیه آمیز عبارت بودند از کربنات لیتیم (Merck5670)، اکسید فسفر (Merck540)، اکسید تیتانیوم (Merck808).

مخلوط کاملاً همگن مواد اولیه در بوته آلومینایی در کوره الکتریکی با دمای 1350°C به مدت دو ساعت ذوب شدند [۹]. مذاب در قالب گرافیتی پیش گرم شده ریخته شد. شیشه‌های شکل گرفته در ابتدا در دمای 400°C به مدت یک ساعت آنیل شدند. رفتار حرارتی شیشه‌ها و مکانیزم تبلور (سطحی/ حجمی) با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) (1640 Polymer Laboratories, STA-) و نمونه‌هایی با دو دانه‌بندی $0.5-0.6$ میلی‌متر و $56\mu\text{m}$ با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا بررسی گردید. آلومینا بعنوان ماده مرجع استفاده شد و شرایط اتمسفر بصورت استاتیکی کنترل گردید. فازهای بلورین در نمونه‌های عملیات حرارتی شده بوسیله پراشگر اشعه ایکس (XRD) (Siemens-D500) مشخص گردید. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (MIRA\TESCAN) جهت بررسی ریزساختار شیشه-سرامیک‌های اسیدشویی شده مورد استفاده قرار گرفت. جهت ارزیابی رفتار شیشه‌سازی سه ترکیب انتخابی، از دو رابطه دیتزل^۱ و پاولین^۲ استفاده شد. هر دو رابطه بر مبنای استفاده از دماهای مشخصه‌ای استوارند که از آزمون حرارتی DTA قابل استخراج می‌باشند. این روابط به ترتیب توسط معادلات (۱) و (۲) بیان می‌شوند [۱۱و۱۰]:

$$\text{Dietzel: } \Delta T_x = (T_c - T_g) \quad (1)$$

$$\text{Paulin: } S = (T_x - T_g)(T_c - T_x)/T_g \quad (2)$$

در روابط فوق، ΔT و S هریک نشان‌دهنده توانایی شیشه‌سازی و مقاومت یک شیشه در برابر تبلور می‌باشند. بیشتر بودن مقدار هر یک از این دو فاکتور به معنای بیشتر بودن قابلیت شیشه‌سازی می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

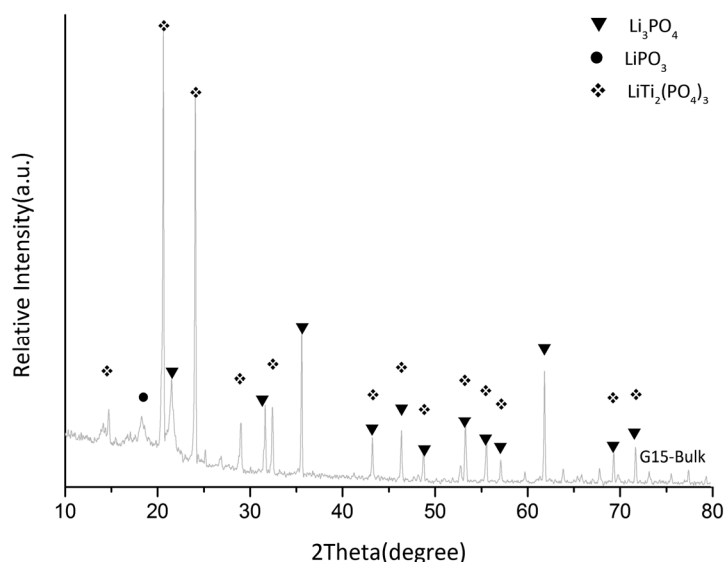
۳-۱- بررسی رفتار شیشه‌سازی

شیشه‌های G15 و G20 از نظر شیشه‌سازی نامناسب بودند و در مرحله تخلیه مذاب و عملیات آنیل ناخواسته متبلور می‌گشتند،

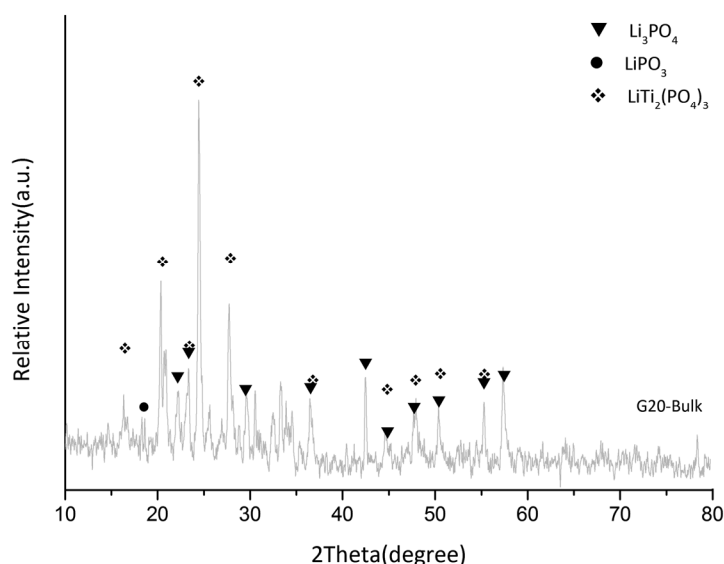
¹ Dietzel

² Paulin

شکل (۱) و (۲) الگوی پراش اشعه ایکس شیشه G15 و G20 را پس از تخلیه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود فازهای LiPO_3 و Li_3PO_4 ، $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ در هنگام تخلیه مذاب شیشه تبلور یافته‌اند.

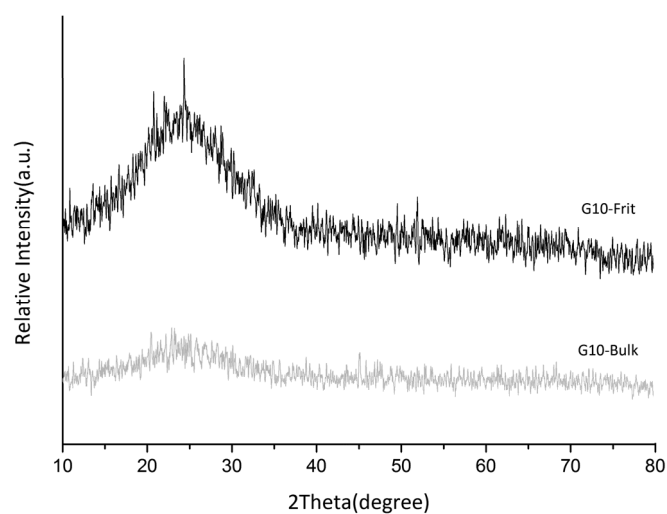


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس شیشه کریستاله شده G15

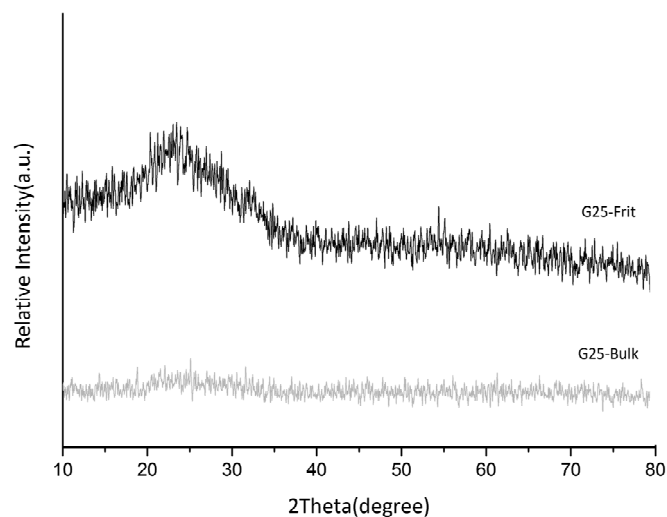


شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس شیشه کریستاله شده G20

شیشه‌های G10 و G25 از قابلیت شیشه‌سازی بهتری نسبت به G20 برخوردار بودند. در شکل (۳) و (۴) الگوی مربوط به شیشه‌های آنیل شده و فریت‌های G10 و G25 نشان داده شده است. الگوهای ذکر شده بیانگر آمورف بودن این شیشه‌ها و فریت‌های ساخته شده می‌باشند.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G10



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G25

بر اساس نتایج جدول (۱)، شیشه G10 از قابلیت شیشه‌سازی بهتری برخوردار می‌باشد.

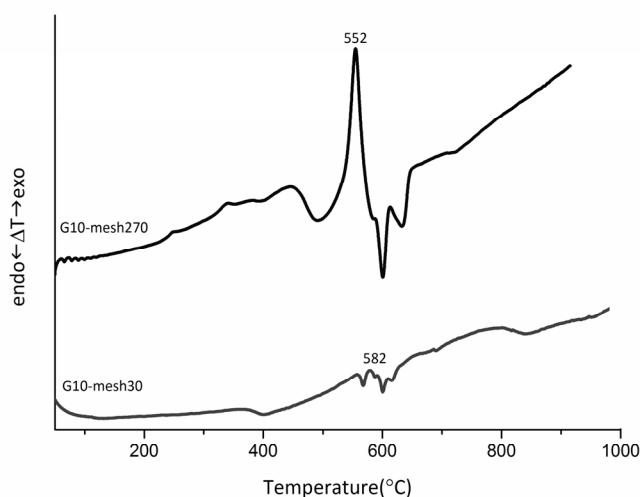
جدول ۱- پارامتر حرارتی محاسبه شده نمونه‌ها

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_x(^{\circ}\text{C})$	S
G10	360	560	385	582	222	12.22
G25	486	597	496	636	150	8.91

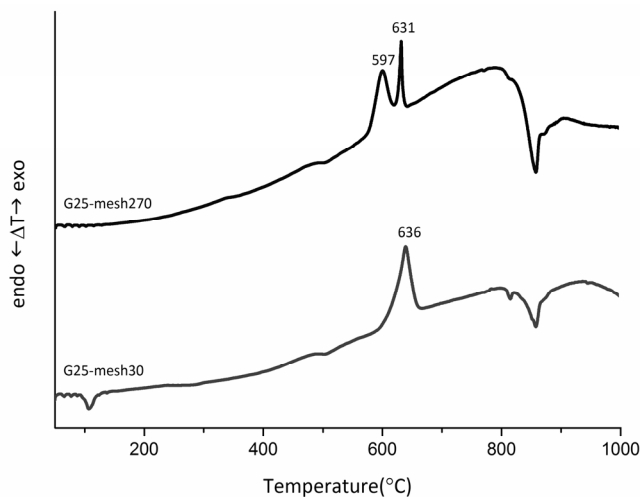
جدول (۲) و شکل‌های (۵) و (۶) نشان می‌دهند که با کاهش اندازه ذرات (دانه‌بندی $< 56\mu\text{m}$) در آنالیز حرارتی افتراقی، تعداد پیک‌های تبلور افزایش یافته و تیزتر شده‌اند، همچنین دمای آنها کاهش یافته است، این نتایج گویای این مطلب است که تبلور سطحی مکانیزم غالب در تبلور این شیشه‌ها می‌باشد.

جدول ۲- اختلاف دمای پیک تبلور برای دو دانه‌بندی نمونه‌ها

Sample	Mesh	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	ΔT (°C)
G10	۲۷۰	۵۵۲	–	۳۰
	۳۰	۵۸۲	–	
G25	۲۷۰	۵۹۷	۶۳۱	۳۹
	۳۰	–	۶۳۶	



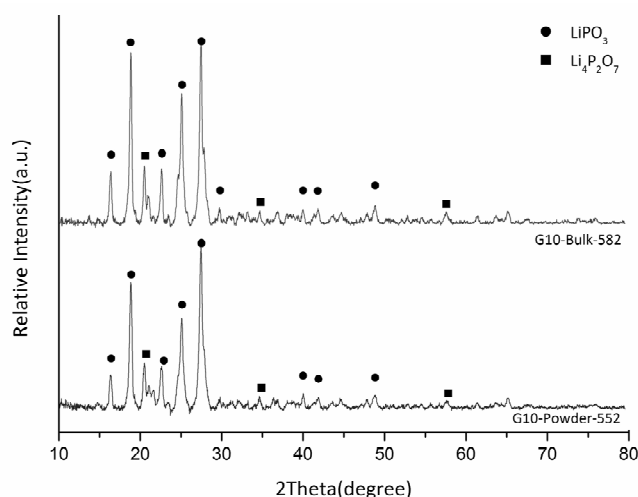
شکل ۵- منحنی DTA شیشه G10 با دو دانه‌بندی ریز و درشت با سرعت ۱۰ (°C/min)



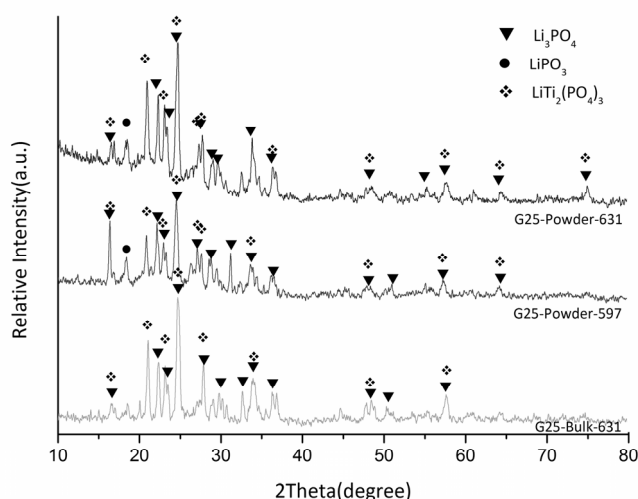
شکل ۶- منحنی DTA شیشه G25 با دو دانه‌بندی ریز و درشت با سرعت ۱۰ (°C/min)

۲-۳- شناسایی فازهای تبلور یافته در طی عملیات حرارتی

به منظور شناسایی فازهای تبلور یافته در هنگام عملیات حرارتی، شیشه‌های G10 و G25 به صورت ذرات ریز دانه‌ای با دانه‌بندی ۰/۵-۰/۶ mm و همچنین ذرات درشت دانه، در دمای پیک تبلور آنالیز DTA به مدت ۵ دقیقه عملیات حرارتی شدند. شکل‌های (۷) و (۸) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهند.



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G10 عملیات حرارتی شده در پیک‌های تبلور DTA



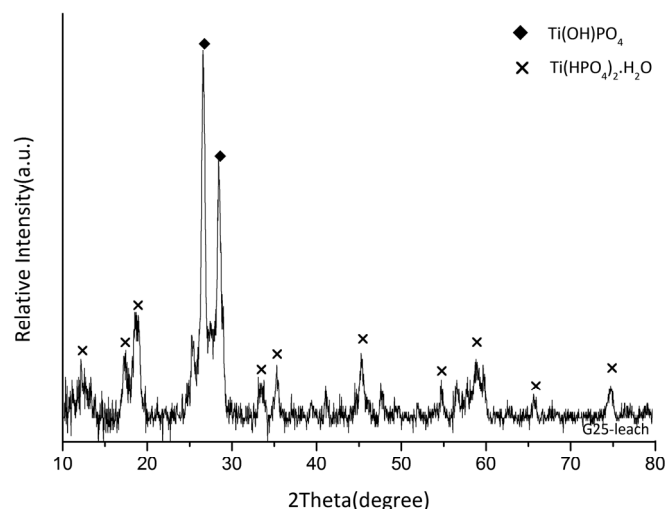
شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G25 عملیات حرارتی شده در پیک‌های تبلور DTA

مطابق شکل های (۷) و (۸)، در نمونه G10 فازهای متافسفات لیتیم و پیروفسفات لیتیم و در نمونه G25 فازهای ناسیکون، اورتوفسفات لیتیم و متافسفات (اندک) تشکیل شده‌اند. شیشه G10 در مقایسه با G25 در آمیز اولیه دارای TiO_2 کمتر و P_2O_5 بیشتری به ازای مقادیر ثابت Li_2O می‌باشد؛ به همین جهت به نظر می‌رسد که این تفاوت ترکیب منجر به تبلور فاز پیروفسفات لیتیم و عدم تشکیل فاز ناسیکون شده باشد. از آنجا که فاز پیروفسفات لیتیم از مقاومت شیمیایی کمتری برخوردار است و همچنین به دلیل عدم تشکیل فاز ناسیکون در نمونه G10 علیرغم قابلیت شیشه‌سازی و زینترپذیری خوب این نمونه، G25 به عنوان شیشه بهینه در نظر گرفته شده است.

۳-۳- انتخاب ترکیب بهینه و بررسی تاثیر جوانه‌زنی بر رفتار تبلور آن

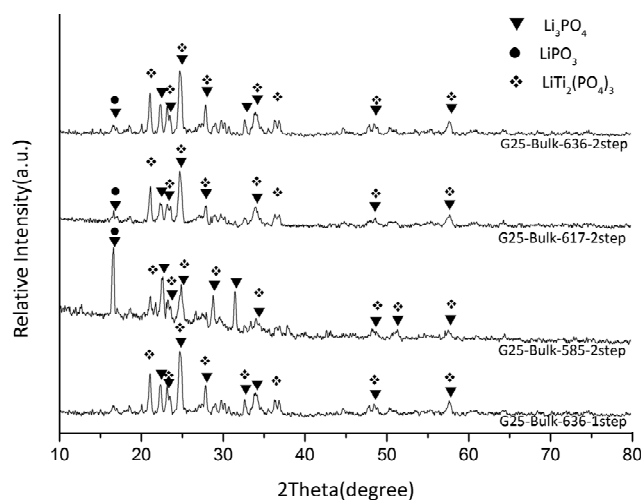
در نمونه G25 با افزایش دمای عملیات حرارتی تغییری در نوع فازهای تبلور یافته رخ نمی‌دهد در حالیکه از شدت پیک‌های تبلور مربوط به اورتوفسفات لیتیم کاسته شده و شدت پیک‌های مربوط به فاز ناسیکون افزایش یافته است. در شیشه-

سرامیک‌های LTP، چنانچه دمای مرحله اسیدشویی به بیش از 50°C افزایش داده شود، فاز بلورین $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ دچار استحاله فازی شده و به فاز $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تبدیل می‌شود [۱۲]. شکل (۹) الگوی XRD مربوط به G25 اسید شویی شده در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد و همانگونه که مشخص است اسیدشویی دمای بالای این نمونه موجب شده است که فاز ناسیکون به $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4$ و $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تبدیل گردد.



شکل ۹- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه- سرامیک G25 اسید شویی شده

به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم تبلور و تشکیل فازهای کریستالی فرایند عملیات حرارتی یک و دو مرحله‌ای که مرحله اول آن جوانه‌زنی بود، روی نمونه‌های ریخته‌گری شده G25 انجام گرفت. نمونه‌ها در دمای 491°C درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت جوانه‌زنی شده و سپس به صورت جداگانه در دماهای 585°C و 636°C به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند. میانگین دمای انتقال به شیشه و دمای نرم شوندگی به عنوان دمای جوانه‌زنی انتخاب گردید. شکل (۱۰) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده به صورت دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد.



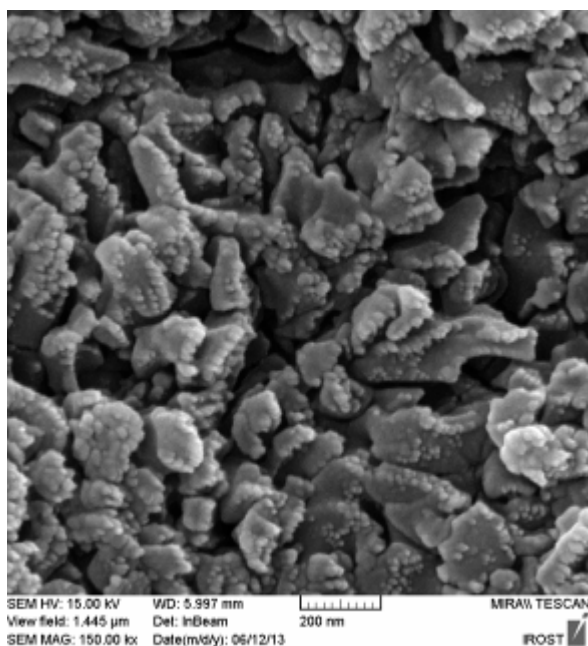
شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه G25 عملیات حرارتی شده پس از ۲ ساعت جوانه زنی و ۲ ساعت رشد

۳-۴- بررسی تصاویر SEM

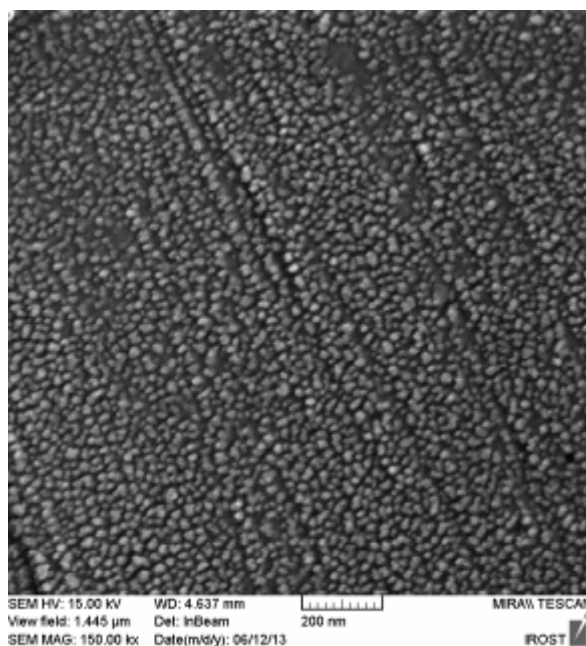
در شکل (۱۱) ریز ساختار شیشه جوانه‌زنی شده در ۴۹۱ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت مشاهده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود در دمای جوانه‌زنی، جدایش فاز فراپایدار اتفاق افتاده است. به نظر می‌رسد مکانیزم جدایش جوانه‌زنی و رشد بوده و جوانه‌های بسیار ریز و بهم پیوسته در ابعاد نانو تشکیل شده‌اند. تصویر ریزساختار شیشه-سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی تک مرحله‌ای در دمای ۶۳۶ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت در شکل (۱۲) نشان داده شده است.

مطابق شکل (۱۲) پس از عملیات حرارتی یک مرحله‌ای علاوه بر تشکیل فاز شبه کروی و بهم پیوسته و متخلخل، روی لبه‌ها نیز فازی در مقیاس نانو اندازه و بسیار ریز و کروی نیز تشکیل شده است.

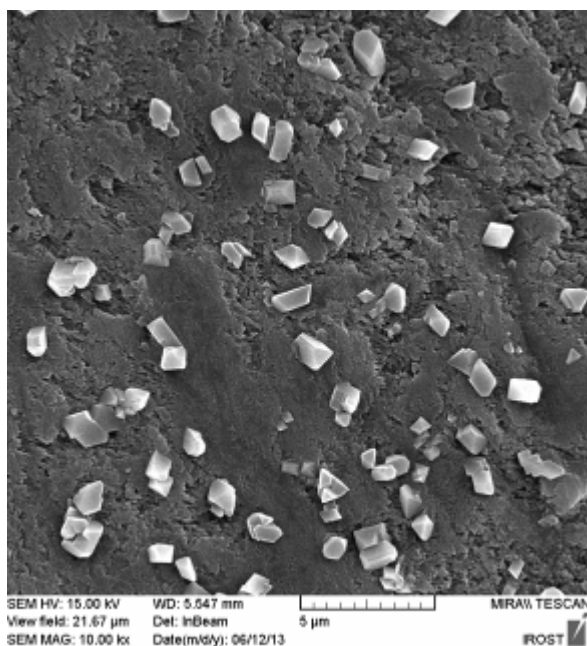
شکل (۱۳) ریزساختار شیشه-سرامیک G25 را پس از عملیات حرارتی دو مرحله‌ای، که عبارت است از جوانه‌زنی دو ساعته در ۴۹۱ درجه سانتیگراد و عملیات حرارتی ثانویه به مدت دو ساعت در ۶۳۶ درجه سانتیگراد، نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۱۳) مشخص است با انجام عملیات حرارتی دو مرحله‌ای ذرات فاز اول رشد کرده‌اند و بصورت تیغه‌هایی در آمده‌اند که ذرات فاز دوم بر روی لبه‌ها هم به صورت ریز و هم به صورت درشت توزیع شده‌اند، اما در تصاویر شکل (۱۴) علاوه بر تغییر ساختار بر اثر اچ طولانی مدت (۹۰ ثانیه) فاز دیگری با مورفولوژی مانند ناسیکون بصورت یکنواخت در همه قسمت‌ها مشاهده می‌شود.



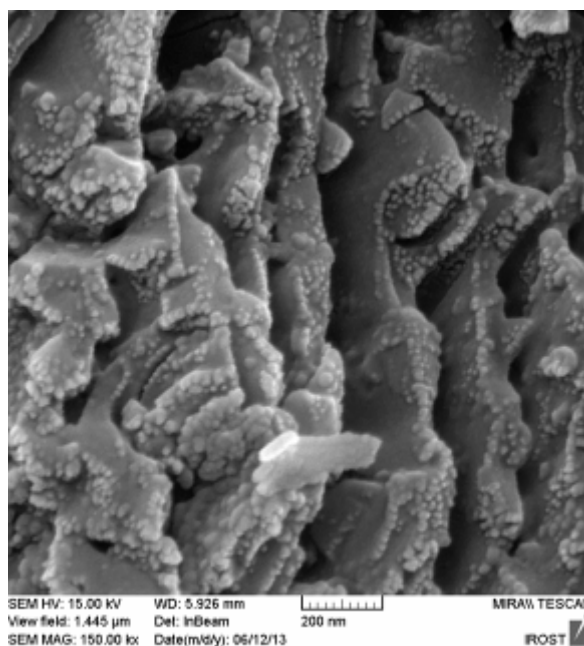
شکل ۱۲- ریزساختار شیشه-سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی تک مرحله‌ای بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر



شکل ۱۱- ریزساختار شیشه G25 جوانه‌زنی شده بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر



شکل ۱۴- ریزساختار شیشه- سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی دو مرحله‌ای بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر



شکل ۱۳- ریزساختار شیشه- سرامیک G25 پس از عملیات حرارتی دو مرحله‌ای بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر

۴- نتیجه‌گیری

پایداری شیشه‌های سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ با افزایش TiO_2 کاهش یافت. مکانیزم غالب تبلور در سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ تبلور سطحی بود و عملیات جوانه‌زنی موجب جدایش فرایدار شیشه از نوع جوانه‌زنی و رشد گردید. در شیشه- سرامیک‌های سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ به نظر می‌رسد فاز اورتوفسفات لیتیم فاز اولیه‌ای است که ناسیکون روی آن رشد می‌کند. عملیات حرارتی جوانه‌زنی روی تبلور فاز ناسیکون موثر است. حداقل میزان TiO_2 لازم جهت دستیابی به شیشه‌ای پایدار با قابلیت تبلور فاز ناسیکون ۲۵ درصد مولی می‌باشد.

مراجع

- [1] W. Holand and G. Beall, Glass Ceramic Technology. The American Ceramic Society, 2002.
- [2] Z. Strnad, Glass- Ceramic Materials, Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses. Elsevier, 1986.
- [3] B. V. R. Chowdari, G. V. Subba Rao, and G. Y. H. Lee, XPS and ionic conductivity studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{TiO}_2 \text{ or } \text{GeO}_2) - \text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics, Solid State Ionics , vol. 136-137, pp. 1067-1075, 2000.
- [4] H. Hosono and Y. Abe, "Porous glass- ceramics composed of a titanium phosphate crystal skeleton: A review, journal of Non- Crystalline Solids, vol. 190, pp. 185-197, 1995.
- [5] A. Kishioka, Glass formation in the $\text{Li}_2\text{O}- \text{TiO}_2- \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO}- \text{TiO}_2- \text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO}- \text{TiO}_2- \text{P}_2\text{O}_5$ systems, Bulltin of the Chemical Society of Japan, vol. 51, no. 9, pp. 2559-2561, 1978.
- [6] H. Hosono, Y. Abe, Fast lithium conducting glass- ceramics in the $\text{CaO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system, Solid State Ionics, 44 (1991) 293-297.

- [7] H. Hosono, Y. Abe, Porous glass- ceramics with a Skeleton of the Fast- lithium- conducting crystal $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2862-64.
- [8] A. Kishioka, Glass formation in the $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ systems, Bulltin of the Chemical Society of Japan, 51 (1978) 2559-2561.
- [9] A. Kishioka, M. Haba, M. Amagasa, Glass formation in multicomponent phosphate systems containing TiO_2 , Bulltin of the Chemical Society of Japan, 47 (1974) 2493-2496.
- [10] F.A. Santos, J.R.J. Delben, A.A.S.T. Delben, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, Thermal stability and crystallization behavior of TiO_2 doped ZBLAN glasses, J. Non-Cryst. Solids., 357, (2011), 2907-2910.
- [11] C. M. Muiva, S.T. Sathiaraj, J.M. Mwabora, Crystallization kinetics, glass-forming ability and thermal stability in glassy $\text{Se}_{100-x}\text{In}_x$ chalcogenide alloys, Non-Cryst. Solids., 357, (2011), 3726-3733.
- [12] H. Hosono, K. Imai, Y. Abe, Integrated microporous glass- ceramic with skeleton of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ with three- dimensional network structure and of $\text{Ti}(\text{HPO}_4).n\text{H}_2\text{O}$ with two- dimensional layered structure, Journal of Non-Crystalline Solids, 162 (1993) 287-293.