

بررسی ساختاری بلوری و گذار فاز در سیستم شیشه سرامیک میسریتی $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaF}_2\text{-CaO}$

محمد تقی همدانی^{۱*}، واهاک مارقوسیان^۲، حسین سرپولکی^۲

۱- دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

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

(دریافت مقاله: ۸۸/۱۲/۸، نسخه نهایی: ۸۹/۴/۱۰)

چکیده: کانی سیلیکات کلسیم پتاسیم میسریت پس از یک دوره‌ی طولانی تحلیل نادرست از فرمول شیمیایی و ساختار بلوری از سال ۱۸۹۱، بالاخره در سال ۱۹۷۵ توسط اسکات^۱ به صورت یک ساختار سیلیکات زنجیره‌ای در سیستم تری کلینیک با فرمول $(K_{1/29} \square_{1/29}) [Ca_{5/51} M_{1/49}^{2+}] (Si_6(O,OH)_{15} (Si_7O_7)(F,OH)_7 \cdot 25H_2O$ مورد شناسایی قرار گرفت. اسکات، ضمن تعیین پارامترهای یاخته‌ی اولیه، مکان کلیه اتم‌ها در آن را نیز تعیین کرد و نشان داد که در این ساختار برخی از ناخالصی‌ها نظیر Y^{3+} و Ce^{3+} و ... در مکان Ca^{2+} به صورت محلول جامد حضور دارند. ساخت این ترکیب در سال ۱۹۹۹ توسط پینکنی^۲ و بل^۳ به روش شیشه‌ی سرامیکی تهیه شد و استحکام خمشی ۲۳۵MPa و مقاومت شکست $3.5 MPa.m^{1/2}$ را برای این ترکیب گزارش کردند. در این کار پژوهشی، ساخت سه ترکیب با پایه‌ی میسریتی به روش شیشه سرامیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این کار با استفاده از دستگاه‌های DTA و XRD نشان داد که ساخت این ترکیب تنها با استفاده از افزودنی‌هایی نظیر Ce^{3+} امکان پذیر است. استفاده از افزودنی‌های دیگر نظیر Al_2O_3 و Be_2O_3 در کنار Ce^{3+} به افزایش فاز میسریت به عنوان فاز غالب منجر خواهد شد. ریزساختار این ترکیب به صورت میله‌های در هم تنیده به قطر ۱ میکرون و طول بیش از ۲۰ میکرون است. این ریزساختار خواص نمونه را از نظر استحکام مکانیکی بهبود خواهد بخشید.

واژه‌های کلیدی: میسریت، شیشه سرامیکی، سیلیکات زنجیره‌ای، زئولیت.

مقدمه

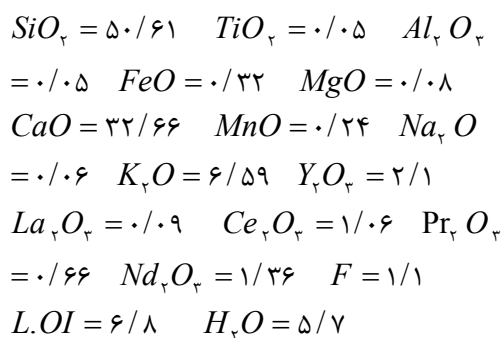
تاریخچه‌ی شناسایی کانی میسریت

میسریت به عنوان یک سیلیکات زنجیره‌ای مدت طولانی به عنوان یک ماده‌ی معدنی مشکل ساز در میان پژوهشگران مطرح بوده است. زیرا از ابتدا به درستی شناسایی نشده بود و به اشتباه در سال ۱۸۹۱ توسط ویلیامز به عنوان ناتروزنوتولیت (Natroxonotlite) نامگذاری شد [۱]. پس از آن تحلیل‌ها و

فرمول‌های نادرستی از این ماده‌ی معدنی مطرح شد تا آنکه در سال ۱۹۵۰ با بررسی‌های انجام گرفته توسط شلر [۲] این ماده به عنوان یک سیلیکات کلسیم، پتاسیم رده بندی شد. مولوا و رایزون در سال ۱۹۶۰ با مقایسه‌ی یک نوع میسریت روسی با میسریت آرکانزاس بر مبنای مدل پکتولیت Pectolite، فرمول $KCa_2 [Si_7O_{18} OH]$ را برای میسریت پیشنهاد کردند [۳].

* نویسنده مسئول، تلفن ۰۹۱۲۷۰۱۷۸۰۶، نمابر: ۰۴۱۱۳۳۵۶۰۲۶، پست الکترونیکی: M_hamedani_288@yahoo.com

$a = 10/100^\circ$, $b = 16/14^\circ$, $C = 7/37^\circ$, $\alpha = 96/92^\circ$, $\beta = 111/15^\circ$, $\gamma = 76/33^\circ$
آنالیز شیمیایی آن برحسب درصد وزنی به صورت زیر است [۱۱].



ساختار میسریت شامل دو نوع رادیکال سیلیکاتی است. نوع اول شامل چهار زنجیره‌ی سه عضوی پیروکسنوئید چهاروجهی SiO_4 است. این چهار زنجیره از سه رأس به گونه‌ای به یکدیگر وصل می‌شوند که یک لوله بسته $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ در راستای محور Z ایجاد می‌کند. این لوله دارای تقارن مرکزی است و یک تقارن mmm کامل را نشان می‌دهد. لوله‌های مجاور به صورت عمودی دقیقاً به اندازه‌ی $\frac{C}{4}$ از یکدیگر فاصله دارند. دیواره‌ی این لوله‌ها از چهاروجهی‌های Fe , Ca , Y , Mn شامل Ce هشت وجهی و چند وجهی‌های هفت گوشه است.

نوع دوم رادیکال‌های سیلیکاتی حاوی ارتوگروه‌های دوتایی $[Si_7O_{21}]^{6-}$ است. این رادیکال‌های سیلیکاتی به چند وجهی‌های دیواره‌ی لوله وصل می‌شوند. در یک یاخته‌ی یک‌ه‌ی مشخص، محور X داخل یک لایه قرار می‌گیرد. نقش انواع رادیکال‌های سیلیکاتی اتصال لوله‌های مجاور به یکدیگر است. این رادیکال‌ها در جهت Y به لایه‌های مجاور وصل می‌شوند. شکل ۱ موقعیت اتم‌ها در یاخته‌ی اولیه‌ی ساختار بلوری میسریت را نشان می‌دهد.

دیواره‌ی چند وجهی‌های میسریتی دارای دو لایه چند وجهی است. هر یک از لایه‌ها دارای ۳ ستون چند وجهی نظیر هشت وجهی و چند وجهی‌های هفت گوشه است که در شکل ۲ و ۳ آورده شده‌اند. موقعیت مکان‌های اشغال شده به وسیله‌ی اتم‌ها در ساختار میسریت در جدول ۱ آورده شده است.

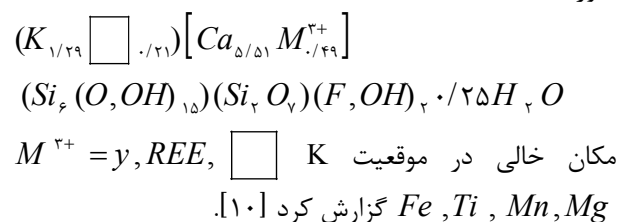
بررسی مکان‌های اشغال شده در ساختار بلوری میسریت، جدول ۲ نشان می‌دهد که تنها یک مکان Ca_1 کاملاً به‌وسیله

بررسی‌های انجام گرفته توسط کاپریانو در سال ۱۹۶۱ [۴] و کوزیووا در سال ۱۹۶۲ [۵] و اولیانو در سال ۱۹۶۴ [۶] و کراوشنکو در سال ۱۹۶۷ [۷] روی انواع میسریت‌های روسی نشان دادند که فرمول شلر با تحلیل‌های دقیق ماده‌ی روسی همخوانی ندارد. لذا فرمول‌های جدیدی بر مبنای مدل زئوتلیت و براساس رادیکال‌های $Si_6(O_{15}F)$ و Si_6O_{17} برای میسریت پیشنهاد شدند.

بری و همکارانش در سال ۱۹۷۱ برای میسریت کیپاوا مدل ولستونیت را انتخاب کردند، آن‌ها برای اولین بار یاخته‌ی یک‌ه‌ای برای این ماده‌ی معدنی تعیین کردند که ساختاری مشابه با ولستونیت با بی‌نظمی شدید در محل کلسیم را نشان می‌داد [۸].

بالاخره در سال ۱۹۷۵ اسکات توانست ساختار بلورین میسریت را با استفاده از ۲۷۵۵ بازتاب پرتو ایکس تعیین کند. وی علاوه بر تعیین نوع زنجیره‌های سیلیکاتی در ساختار میسریت، محل کلیه اتم‌ها را در یاخته‌ی اولیه تعیین کرد و توانست به آشفتگی‌های به وجود آمده در تعیین ساختار و فرمول میسریت پایان دهد [۹].

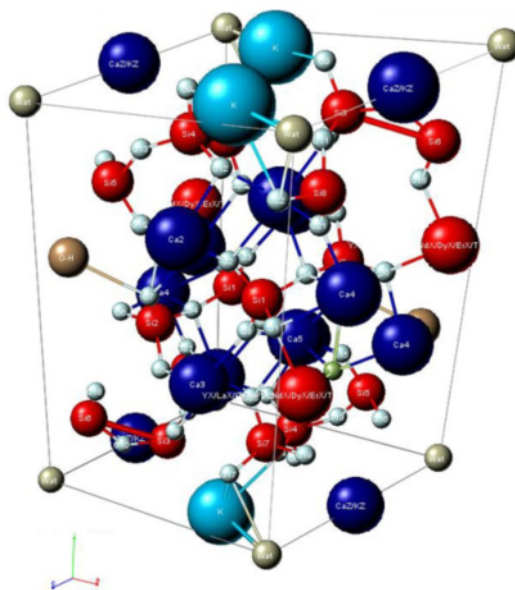
در سال ۲۰۰۵ میلادی روزدستون اسکیا ساختار کریستالی میسریت منطقه‌ی پامیر تاجیکستان را مورد بررسی قرار داد. وی ضمن تأیید کارهای اسکات توانست برخی از ویژگی‌های خاص در ساختار این نوع میسریت را آشکار سازد. بنا بر این بررسی‌ها مکان خالی در ساختار بلوری این نوع میسریت در مکان پتاسیم است. او فرمول شیمیایی این نوع میسریت را به صورت



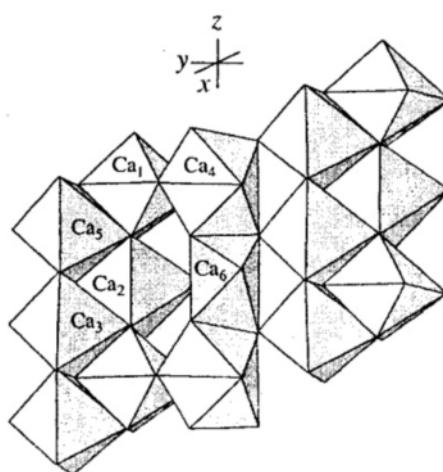
ساختار بلوری میسریت Miserite

میسریت یک کانی سیلیکات کلسیم پتاسیم کمیاب، همراه با دو نوع رادیکال سیلیکاتی است. ساختار بلوری آن تری کلینیک است (گروه فضایی $P\bar{1}$). پارامترهای یاخته‌ی اولیه عبارتند از:

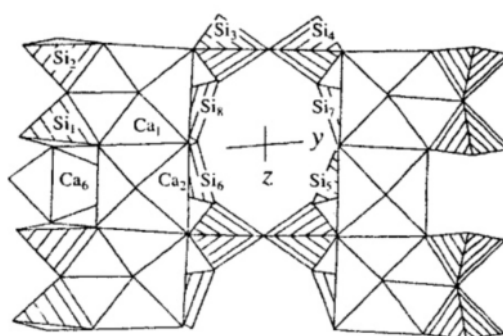
ی Ca^{2+} اشغال شده است. در حالیکه تمام مکان‌های دیگر Ca^{2+} حاوی مقادیر جزئی از کاتیون‌های سه ظرفیتی (بیشتر REE و Y) است. میزان کاتیون‌های سه ظرفیتی در موقعیت Ca_6 بیشترین مقدار است.



شکل ۱ موقعیت اتم‌ها در یاخته‌ی اولیه‌ی ساختاری بلوری میسریت [۹].



شکل ۲ آرایش هشت وجهی و چند وجهی با هفت گوشه در لایه دیواره‌های چند وجهی در ساختار میسریت [۹].



شکل ۳ موقعیت رادیکال‌های سیلیکاتی $[Si_{11}O_3]^{1-}$ و دی‌ارتوگروه‌های $[Si_2O_7]^{6-}$ در ساختار میسریت [۹].

جدول ۱ مختصات اتم‌ها در ساختار بلوری میسریت [۹]

محل اتم	x/a	y/b	z/c	محل اتم	x/a	y/b	z/c
K_1	۰٫۳۱۷۴	۰٫۹۹۴۹	۰٫۱۵۶۶	O_8	۰٫۵۹۰۳	۰٫۸۳۷۴	۰٫۲۵۸۱
K_2	۰	۰	$1/2$	O_9	۰٫۶۰۲۶	۰٫۰۰۲۹	۰٫۳۰۱۶
Ca_1	۰٫۴۰۰۴	۰٫۲۶۴	۰٫۰۱۶۷	O_{10}	۰٫۸۰۱۷	۰٫۸۹۶۰	۰٫۱۹۹۸
Ca_2	۰٫۴۰۳۴	۰٫۲۵۹۶	۰٫۰۱۶۵	O_{11}	۰٫۲۰۱۳	۰٫۱۰۲۹	۰٫۴۴۲۹
Ca_3	۰٫۳۶۹۹	۰٫۶۱۰۳	۰٫۰۸۳۸	O_{12}	۰٫۴۶۶۴	۰٫۱۶۵۹	۰٫۲۷۶۷
Ca_4	۰٫۰۰۶۵	۰٫۳۹۹۰	۰٫۳۴۷۸	O_{13}	۰٫۷۱۵۹	۰٫۱۱۱۲	۰٫۲۰۴۳
Ca_5	۰٫۶۴۰۶	۰٫۳۸۰۸	۰٫۴۱۱۱	O_{14}	۰٫۷۱۶۶	۰٫۱۱۲۷	۰٫۵۶۳۷
Ca_6	۰٫۰۰۹۳	۰٫۶۰۰۶۷	۰٫۱۵۲۴	O_{15}	۰٫۶۵۸۷۰	۰٫۲۷۹۰	۰٫۱۴۲۸
Si_1	۰٫۲۸۷۴	۰٫۴۴۵۰	۰٫۲۸۴۳	O_{16}	۰٫۹۳۴۸	۰٫۱۸۷۴	۰٫۲۸۷۸
Si_2	۰٫۷۱۵۹	۰٫۵۵۵۵	۰٫۲۷۵۸	O_{17}	۰٫۲۲۵۰	۰٫۸۴۰۶	۰٫۰۷۵۳
Si_3	۰٫۶۹۴۳	۰٫۹۰۳۶	۰٫۳۲۷۱	O_{18}	۰٫۸۴۷۳	۰٫۷۳۱۰	۰٫۰۹۱۴
Si_4	۰٫۶۱۹۴	۰٫۱۰۱۷	۰٫۳۳۵۶	O_{19}	۰٫۰۶۹۲	۰٫۸۰۷۵	۰٫۲۶۱۴
Si_5	۰٫۷۶۸۵	۰٫۱۸۹۷	۰٫۱۴۲۴	O_{20}	۰٫۳۴۶۱	۰٫۷۲۱۲	۰٫۳۴۶۹
Si_6	۰٫۹۰۲۹	۰٫۸۱۷۰	۰٫۱۱۶۹	O_{21}	۰٫۱۵۴۸	۰٫۲۶۵۶	۰٫۳۷۴۶
Si_7	۰٫۲۳۳۴	۰٫۸۰۸۸	۰٫۲۸۱۴	O_{22}	۰٫۱۰۷۷	۰٫۱۴۵۹	۰٫۰۸۶۵
Si_8	۰٫۰۹۹۷	۰٫۱۸۱۲	۰٫۳۰۰۹	OH	۰٫۸۸۱۶	۰٫۳۵۸۹	۰٫۰۳۳۰
O_1	۰٫۱۲۴۶	۰٫۴۵۳۰	۰٫۱۴۲۲	F	۰٫۸۸۷۳	۰٫۳۶۳۵	۰٫۵۲۹۹
O_2	۰٫۴۰۰۴	۰٫۳۶۰۹	۰٫۲۷۱۷	W	۰	۰	۰
O_3	۰٫۳۴۱۷	۰٫۵۳۱۰	۰٫۳۰۴۹	W_1	۰٫۹۹۹	۰٫۰۰۲	۰٫۹۱۱
O_4	۰٫۷۳۷۴	۰٫۵۷۱۲	۰٫۵۱۱۳				
O_5	۰٫۶۰۴۸	۰٫۶۴۲۲	۰٫۱۹۵۳				
O_6	۰٫۸۷۹۰	۰٫۵۴۳۷	۰٫۲۹۲۳				
O_7	۰٫۶۴۶۹	۰٫۴۷۴۷	۰٫۱۹۴۵				

جدول ۲ محل اشغال شده در ساختار بلوری میسریت [۹]

Site	Re Petition factor	Occu Pancy, ion
K_1	2	0.974 K^+
K_2	1	0.630 K^+
Ca_1	2	1.009 Ca^{2+}
Ca_2	2	0.92 Ca^{2+} + 0.08 (Fe^{3+} + Mn^{2+} + Mg^{2+})
Ca_3	2	0.959 Ca^{2+} + 0.041 Y^{3+}
Ca_4	2	0.945 Ca^{2+} + 0.055 Y^{3+}
Ca_5	2	0.914 Ca^{2+} + 0.086 Y^{3+}
Ca_6	2	0.770 Ca^{2+} + 0.230 (Ce^{3+} + Pr^{3+} + Nd^{3+})
W	1	0.11 O^{2-}
W_1	2	0.20 O^{2-}

جدول ۳ ترکیب شیمیایی شیشه‌های مختلف.

درصد وزنی کد نمونه	SiO ₂	CaO	K ₂ O	CaF ₂	CeO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
M _۱	۵۳٫۰۱	۲۶٫۲۹	۷٫۷۹	۱۲٫۹۱	-	-	-
M _۲	۵۳٫۰۱	۲۶٫۲۹	۷٫۷۹	۱۲٫۹۱	۲	-	-
M _۳	۵۳	۲۱٫۲۹	۸٫۲	۱۲٫۹۱	۲	۰٫۶	۲

گرمادهی

برای فراهم کردن شرایط فرایند تبلور و تبدیل شیشه به شیشه سرامیک، گرمادهی نمونه‌ها با استفاده از نتایج DTA هر یک از نمونه‌ها در دو مرحله شامل جوانه‌زنی در دمای $T_g + \frac{T_s - T_g}{\gamma}$ و رشد در دمای تبلور T_p مربوط به هر نمونه انجام شد. کوره‌ی مورد استفاده برای این منظور کوره‌ی الکتریکی با سرعت گرمادهی $10^\circ C/min$ و زمان نگهداری در دمای جوانه‌زنی و رشد به ترتیب ۲ و ۴ ساعت برای تمامی نمونه‌ها انتخاب شدند.

شناسایی فازهای بلوری

برای تعیین فازهای بلوری شیشه‌ی سرامیک‌های تهیه شده، پس از گرمادهی، نخست در هاون پودر شده و سپس از الک ۶۳ میکرون عبور داده شدند. آنگاه با استفاده از روش پراش پودری پرتو ایکس XRD آنالیز فازی انجام شد. نمودار پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه XRD مدل Philips XPERT با تیوپ Co و فیلتر آهن در گستره‌های 2θ از 4° تا 110° تهیه شدند. شناسایی نمودارها با استفاده از کارت‌های مرجع JCPDS انجام گرفت.

ریزساختار

ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند انجام شد.

بحث و بررسی

براساس فرمول میسریت ترکیب شیشه M_1 انتخاب شد. برای بررسی نقش CeO_2 ، Al_2O_3 و B_2O_3 در تشکیل فاز میسریت ترکیب‌های شیشه M_2 و M_3 تهیه شد. برای بررسی رفتار گرمایی شیشه‌های تهیه شده، از آن‌ها DTA گرفته شد که در شکل‌های ۴ تا ۶ آورده شده‌اند.

پینکنی و بل در سال ۱۹۹۹ با ساخت این ترکیب به روش شیشه‌ی سرامیک، نشان دادند که این ترکیب از استحکام و مقاومت شکست بالایی برخوردار است. آن‌ها استحکام مکانیکی تا $235 MPa$ و مقاومت شکست تا $3.5 MPa.m^{1/2}$ را برای این ترکیب گزارش کردند. بررسی خواص این ترکیب این احتمال را مطرح می‌کند که این ترکیب به‌عنوان یک ماده‌ی بایواکتیو می‌تواند به‌صورت ایمپلنت جایگزین استخوان در بدن انسان شود. استحکام و مقاومت شکست بالا، این جایگزینی را بسیار مناسب می‌سازد [۱۲]. بررسی‌های آزمایشگاهی این ترکیب هم اکنون به وسیله‌ی این گروه پژوهشی در حال انجام است.

روش بررسی

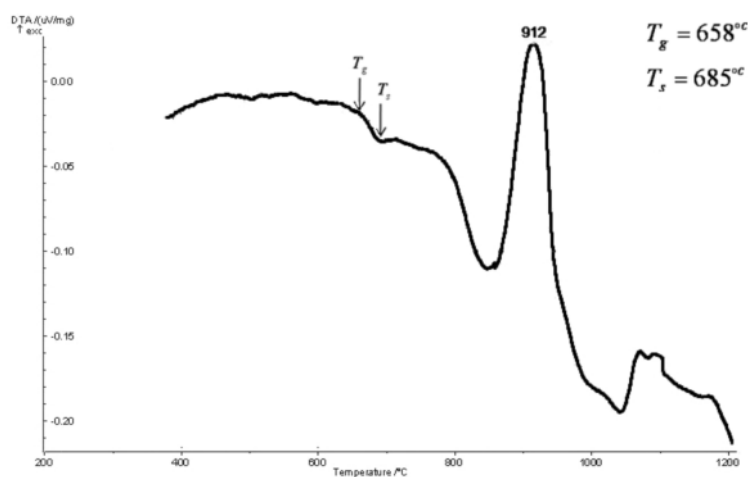
برای سنتز و ساخت ترکیب میسریت از روش شیشه سرامیک استفاده شد. انتخاب ترکیب با استفاده از فرمول میسریت انجام گرفت. آنالیز شیمیایی ترکیب‌های انتخاب شده در جدول ۳ آورده شده است.

مواد اولیه مورد استفاده برای تأمین اکسیدهای تشکیل دهنده‌ی ترکیب شیشه شامل: SiO_2 ، $Al(OH)_3$ ، K_2CO_3 ، CaF_2 ، H_3BO_3 و CeO_2 با خلوص بالا و با اندازه دانه میکرونی بوده است.

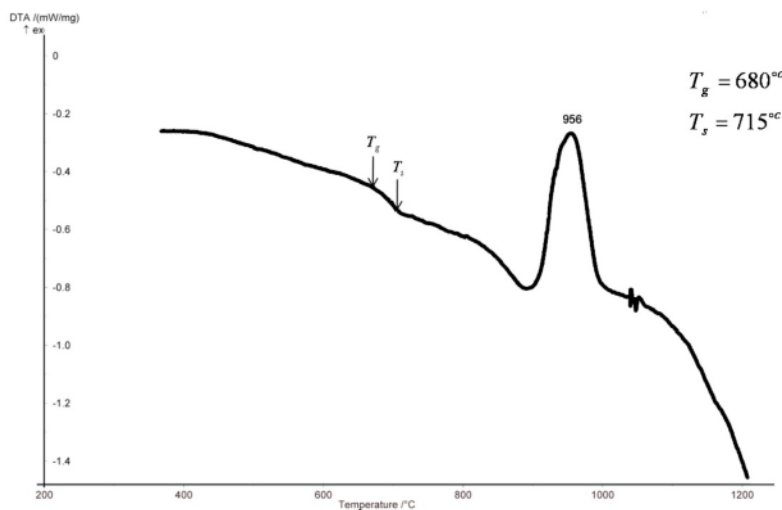
با استفاده از ترازوی کفه‌ای رقمی sartorius ساخت آلمان با دقت 0.01 گرم آمیزه‌ی شیشه به مقدار 500 گرم در هر بار تهیه و پس از مخلوط کردن کامل، در بوته پلاتینی درب دار، ریخته شد. سپس با استفاده از کوره‌ی الکتریکی در دمای $1450^\circ C$ به مدت 30 دقیقه شیشه‌ی آبگون تهیه شد. آبگون حاصل در قالب فلزی پیش گرم شده ریخته شد و برای تنش‌زدایی در دمای $600^\circ C$ به مدت یک ساعت در یک کوره‌ی مافلی قرار گرفت و با دمای کوره تا دمای محیط خنک شد.

آنالیز گرمایی DTA

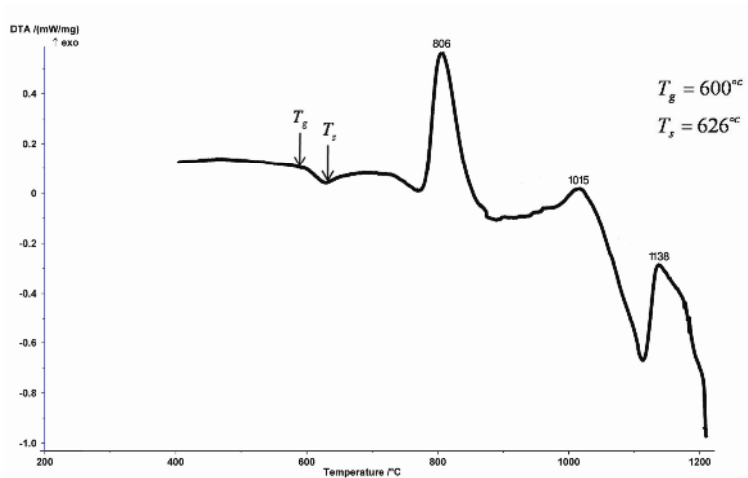
به منظور بررسی رفتار تبلور در شیشه‌ها و تعیین دمای جوانه‌زنی و تبلور از دستگاه آنالیز گرمایی همزمان Netsch STA409PC ساخت آلمان استفاده شد. نمونه‌های شیشه به وزن 62 میلی‌گرم با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$ از دمای محیط تا $1200^\circ C$ در بوته‌ی آلومینیایی و با استفاده از پودر آلومینا به‌عنوان ماده‌ی مرجع و در فشار جو گرما داده شدند. اندازه‌های ذرات پودر شیشه‌ی مورد استفاده 0.5 تا 0.6 میلیمتر بوده‌اند.



شکل ۴ نمودار DTA نمونه M_1 با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



شکل ۵ نمودار DTA نمونه M_2 با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



شکل ۶ نمودار DTA نمونه M_3 با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

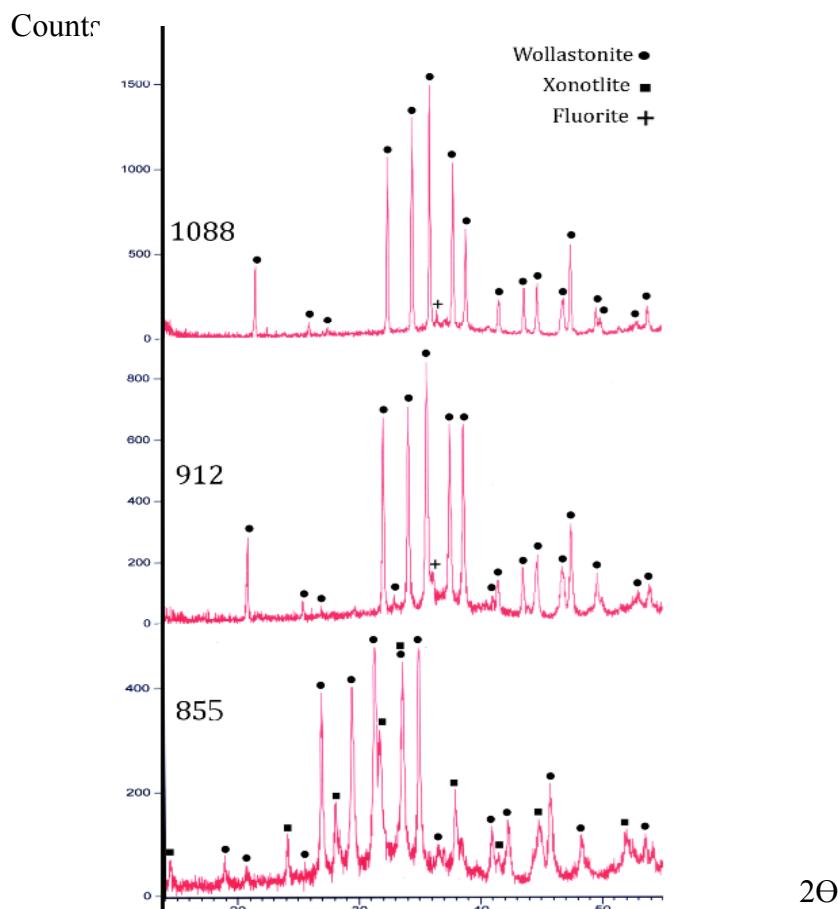
بنا بر نمودارهای DTA نمونه‌های یاد شده دمای انتقال به شیشه T_g و دمای نرم‌شوندگی T_s آنها تعیین شدند و دمای جوانه‌زنی هر یک از نمونه‌ها محاسبه شد. همچنین دمای تبلور نمونه‌های بالا به دست آمدند که نتایج در جدول ۴ آورده شده‌اند. بنا بر جدول ۴، پس از گرمادهی XRD آن‌ها اندازه گرفته شد.

نمودار پراش پرتو ایکس که از نمونه‌ی M_1 در دمای 855°C گرمادهی شد و در شکل ۷ آورده شده است، نشان می‌دهد که

در این دما فازهای زئولیت و ولاستونیت متبلور می‌شوند. در دمای 912°C فاز زئولیت تجزیه شده و به فازهای ولاستونیت و فلوریت تبدیل می‌شود. در این مرحله از درصد فاز شیشه کاسته شده و درصد فاز بلوری افزایش می‌یابد. این شرایط تا دمای 1088°C ادامه می‌یابد ولی در این دما میزان فاز ولاستونیت افزایش می‌یابد. با آنکه ترکیب M_1 بر مبنای فرمول میسریت در نظر گرفته شده بود، ولی اثری از تشکیل فاز میسریت مشاهده نشد.

جدول ۴ دمای T_g و T_s و دمای جوانه‌زنی و تبلور شیشه‌های مختلف.

کد نمونه	T_g $^\circ\text{C}$	T_s $^\circ\text{C}$	دمای جوانه‌زنی $^\circ\text{C}$	دمای تبلور $^\circ\text{C}$				
				۸۵۵	۹۱۲	۱۰۸۸	-	-
M_1	۶۵۶	۶۸۵	۶۷۲	۸۹۵	۹۵۶	۱۰۵۳	۱۰۶۴	-
M_2	۶۸۰	۷۱۵	۶۹۲	۸۰۶	۱۰۱۵	۱۱۳۸	-	-
M_3	۶۰۰	۶۲۶	۶۱۰					

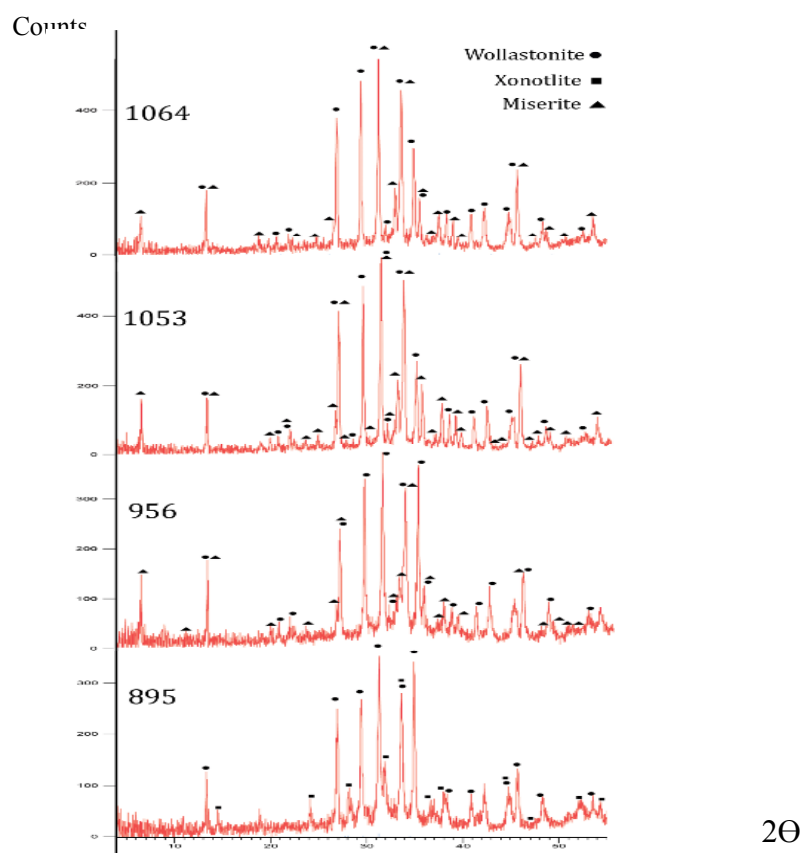


شکل ۷ نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌ی M_1 در دماهای 855°C ، 912°C و 1088°C .

امکان‌پذیر است، ولی میزان تشکیل فاز میسریت کم است و هنوز فاز غالب محسوب نمی‌شود.

با توجه به نقش محلول جامد CeO_2 در تشکیل فاز میسریت تلاش شد تا مقدار این جایگزینی افزایش یابد. برای این منظور میزان ۰٫۶ درصد وزنی Al_2O_3 به فرمولی M_2 اضافه شد. با توجه به اندازه‌ی شعاع کاتیون‌های Al^{3+} و Si^{4+} و بار الکتریکی آن‌ها جایگزینی Al^{3+} بجای Si^{4+} در شبکه رخ می‌دهد، و باعث می‌شود تا مقدار بیشتری از Ce^{3+} بجای Ca^{2+} جایگزین شود. این افزایش جایگزینی منجر به افزایش فاز میسریت خواهد شد. از نظر جنیش‌شناسی افزودن Al_2O_3 باعث افزایش چسبندگی شده و تبلور از حالت آمورف را با مشکل مواجه می‌کند. برای غلبه بر این مشکل و کاهش چسبندگی مقدار دو درصد وزنی B_2O_3 به فرمول اضافه و فرمول M_3 پیشنهاد شد.

چنانکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود در کانی میسریت اتم-های Ce^{3+} یا Y^{3+} یا Nd^{3+} و ... به صورت محلول جامد جانشین Ca^{2+} در شبکه‌ی بلوری می‌شود بگونه‌ای که در محل Ca_6 بیشترین میزان جانشینی صورت می‌گیرد. برای ایجاد محلول جامد در ساختار بلوری میسریت مقدار دو درصد وزنی CeO_2 به ترکیب M_1 اضافه و ترکیب M_2 ساخته شد. نتایج XRD این ترکیب پس از گرمادهی در $895^\circ C$ که در شکل ۸ آورده شده، نشان می‌دهد که در این دما فازهای زنونیت و ولاستونیت پدیدارند. در دمای $956^\circ C$ فاز زنونیت به فاز میسریت دگرگون شده و فازهای میسریت و ولاستونیت در این دما پدیدار می‌ماند. همین فازها در دماهای $1053^\circ C$ و $1064^\circ C$ پایدار باقی می‌مانند. تشکیل فاز میسریت در ترکیب M_2 مؤید آن است که تشکیل این فاز تنها با استفاده از محلول جامد ترکیب‌هایی نظیر CeO_2

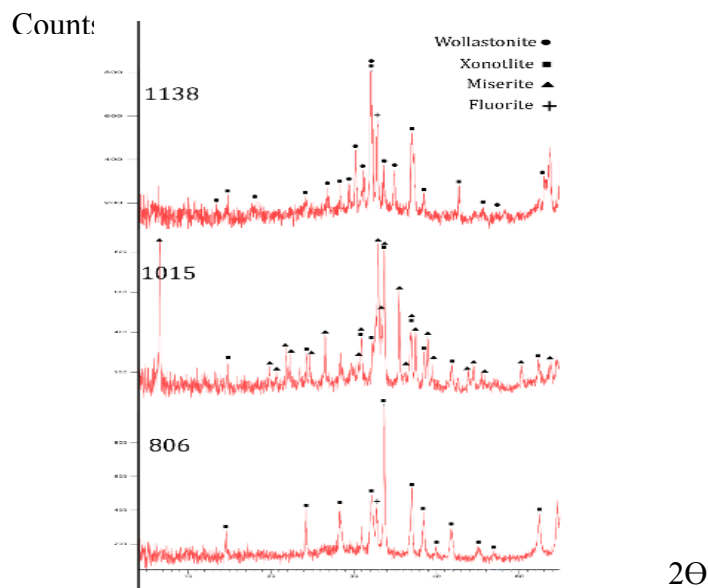


شکل ۸ نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌ی M_2 در دماهای $895^\circ C$ ، $956^\circ C$ ، $1053^\circ C$ و $1064^\circ C$

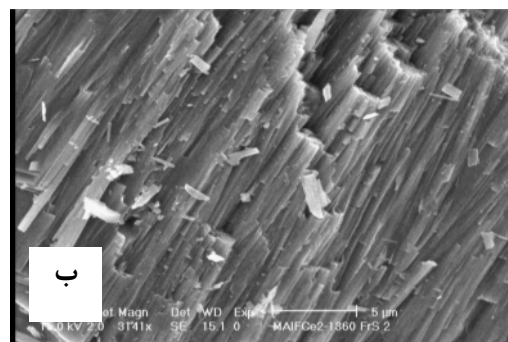
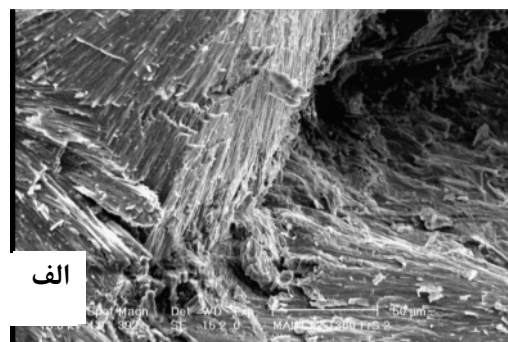
پایدار می‌شوند.

تصویر SEM از نمونه M_3 که در دمای 1015°C گرمادهی شد، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این ترکیب، تصویر ریزساختار را به صورت میله‌های در هم تنیده به قطر $1\mu\text{m}$ و طول بیش از $20\mu\text{m}$ که در یکدیگر کاملاً قفل شده‌اند نشان می‌دهد. این ریزساختار باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌شود.

پس از ساخت شیشه و گرمادهی، بنا بر جدول ۴ از آن نمودار پراش پرتو ایکس گرفته شد. نتایج XRD این ترکیب که در شکل ۹ آورده شدند نشان می‌دهد که در دمای 806°C فازهای زئولیت و فلوریت از فاز شیشه متبلور می‌شود. در دمای 1015°C فازهای میسریت و زئولیت پایدار هستند که فاز میسریت فاز غالب است. ولی در دمای 1138°C فاز میسریت تجزیه شده و فازهای ولاستونیت، فلوریت و زئولیت



شکل ۹ نمودار پراش پرتو ایکس نمونه M_3 در دماهای 806°C ، 1015°C و 1138°C



شکل ۱۰ تصویر SEM از نمونه M_3 در دمای 1015°C با دو بزرگنمایی مختلف.

برداشت

- ۱- ساخت شیشه سرامیکی میسریت بدون استفاده از افزودنی- های مناسب امکان پذیر نیست.
- ۲- افزودن اکسید سربیم CeO_2 نقش مهمی در تشکیل فاز میسریت ایفا می کند و منجر به تشکیل این فاز می شود. ولی هنوز این فاز به عنوان فاز غالب محسوب نمی شود.
- ۳- افزودن Al_2O_3 و Be_2O_3 همراه با CeO_2 به فرمول میسریت منجر به ایجاد فاز میسریت به عنوان فاز غالب می شود.
- ۴- شیشه ی سرامیک میسریتی برای بسیاری از کاربردها که در آنها استحکام مکانیکی و مقاومت بالا مورد نیاز است می تواند مورد استفاده قرار گیرد.
- ۵- یک پتانسیل کاربردی برای این شیشه سرامیک، استفاده از آن به عنوان مواد ایمپلنت استخوانی است. این ترکیب به دلیل خواص مکانیکی مناسب و ترکیب شیمیایی آن کاندیدای مناسبی برای کاربرد بیومواد است.

مراجع

- [4] KU Priyanova I. I., Vasileva Z.V., "on rare-earth miserite, more information about the mineralogy of de Posits of rare element", Geol. Mestorozhd. Redk. Elementor., 9 (1961) 139-147.
- [5] Kozlova P.S., "Miseritr from the Talassk Range," Trudy Mineral. MUZ. Akad. Navk SSSR, 13 (1962) 198-204
- [6] Ulyanova T. P., I linski G.A., "New data in the Kodzhaachkan Miserite," Mineral Geokhim. Leningard Gos. Unive, 1, (1964) 40-46
- [7] Kravchenko S. M., Bykova A.V., "Miserite from southern yakutia", mineral. Pegmatitoy Hidro term, 3, (1967) 160-167
- [8] Berry L.G., Lin H.C., "A new occurrence of miserite from the kipwa Lake area, Temiscamigueco," Quebec, can. Mineral., 11, (1972) 569-573
- [9] Scott J.D., "crystal Structure of Miserite, A zotlai type 5 structure," J. Canadian Mineralogist, 14, (1976) 515-528
- [10] Rozhdsetvenshkaya I.V., Evokimov M.D., "Refinement of Miserite Crystal Structure ($K_{1.29} \square_{0.21} [Ca_{5.51}M^{3+}_{0.49}] (Si_6 (O, OH)_{15}) (Si_2 O_7) (F, OH)_2 0.25 H_2O (M = Y, REE, Fe, Ti, Mn, Mg)$ from the Dare- Pioz occurrence, Pamir, Tajikistan", Doklay Earth sciences, Vol, 406, No 1, (2006) 74-78
- [11] Reguir E. P., chakhmo uradian A. R., "chemical composition of miserite", can. Mineral., 37, (1999) 1369-1373
- [12] Pincheny L. R., Beal G.H., "strong sintered miserite Glass- Ceramic", J. Am. Ceram. Soc., 82, (1999) 2523-2528
- [1] Williams J. F., "The igneous Rocks of Arkansas", Geol, Survey Arkansas, Annual Report for (1890) 2, 358
- [2] Schaller W. T., "Miserite from Arkansas, A Renaming of Natroxonotlite" Am, Mineral., 26, (1950) 911-921
- [3] Ryzhov B.I., Moleva V. A., "A discovery of miserite in the U.S.S.R. Doki. Akad. NAVK SSSR", 131, (1960) 396-397