

بررسی اثر CaF_2 بر رفتار تبلور و زینتر شدن کاشی‌های

شیشه - سرامیکی سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

سارا بنی جمالی، حمید رضا رضائی، بیژن افتخاری یکتا، واهاک مارقوسیان، حسین قصاعی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: در این تحقیق، اثر تغییر میزان فلورین بر رفتار تبلور و زینتر شدن شیشه-سرامیک های سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا روش های آنالیز حرارتی DTA، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و ریز سختی سنج ویکرز مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که به دلیل سختی و مقاومت شیمیایی قابل قبول می توان از شیشه-سرامیک های تهیه شده در سیستم مذکور به عنوان کاشی کف استفاده نمود. رنگ سفید پس از پخت گویای قابلیت تزئین زیاد این نوع قطعات با استفاده از روش های مرسوم چاپ می باشد.

۱- مقدمه

شیشه-سرامیک های سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ را هم می توان با استفاده از روش بالک (شکل دهی مستقیم مذاب شیشه) و هم با استفاده از طریق زینتر کردن پودر شیشه تهیه نمود [۱]. به دلیل داشتن خواص شاخص، استفاده از شیشه-سرامیک های بالک و زینتر شده در صنعت کاشی رواج پیدا کرده است. امروزه تهیه شیشه-سرامیک های مبتنی بر سیستم سه تایی $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ از طریق روش بالک، تحت نام شیشه-سرامیک سرباره ای (با استفاده از عملیات حرارتی دو مرحله ای) و شیشه-سرامیک های زینتری متعلق به همین سیستم تحت نام گارنت مصنوعی در روسیه متداول است [۲]. همچنین کاشی های زینتر شده شیشه-سرامیکی با نام تجاری نئوپاریس (تولید شده توسط ژاپن) از جمله محصولات موفق شیشه-سرامیکی در صنعت کاشی محسوب می شوند که از خواص بارز آنها می توان به مواردی نظیر میزان جذب آب برابر با صفر، مقاومت زیاد در برابر یخ زدگی، سختی زیادتر، وزن کمتر (به میزان ۳۰٪) نسبت به سنگ های طبیعی و قابلیت شکل گیری به صورت صفحات انحنادار اشاره کرد. فاز بلورین در این نوع کاشی ها، فاز سوزنی شکل $\beta\text{-SiO}_2$ و لاستونیت می باشد که به علت داشتن ضریب شکست متفاوت با فاز شیشه زمینه، ظاهری مرمرین به محصول می بخشد [۳و۴]. از دیگر مزایای کاشی های شیشه-سرامیکی تهیه شده از این سیستم، امکان دستیابی به محصولاتی با رنگ های متنوع و پایدار می باشد. در این حالت، عوامل رنگزا درون فاز بلورین حبس شده و منجر به پایداری رنگ محصول با گذشت زمان می شود [۵].

گفته شده است در تهیه کاشی های شیشه-سرامیکی با استفاده از روش زینترینگ، رسیدن به محصولاتی با استحکام زیاد و متراکم مستلزم انجام زینتر قبل از تبلور است. در واقع می باید قبل از انجام تبلور، متراکم شدن صورت بگیرد تا در نهایت محصولی بلورین و فاقد تخلخل به دست آید. پژوهشگران معتقدند که شیشه هایی که به صورت حجمی متبلور می شوند، جهت استفاده به عنوان شیشه-سرامیک های زینتری (و از جمله شیشه-سرامیک های ساختمانی) مناسب نیستند زیرا به هنگام پخت به دلیل تشکیل سریع فاز های بلورین، متراکم شدن متوقف می شود. بنابراین شیشه هایی که دارای تبلور سطحی و ناهمگن هستند به دلیل سرعت تبلور پایین تر، برای استفاده در روش زینترینگ مناسب تر می باشند. دو فاکتور کنترل کننده فرایند متراکم شدن، گرانیروی شیشه (فاکتور کینتیکی) و سرعت تبلور می باشند. با تغییر سرعت حرارت دهی و همچنین کنترل دمای زینتر می توان این دو فاکتور را به طور موثری به کار گرفت [۶و۷]. ادعا می شود در سیستم

مذکور تبلور حجمی به سختی و جدایش فازی فرایدار به صورتی محدود اتفاق می افتد. در صورت زیاد بودن مقدار SiO_2 در این سیستم، تبلور سطحی صورت می گیرد که با افزودن جوانه زای مناسب می توان آن را به حجمی تبدیل نمود [۹ و ۱۰]. ترکیباتی نظیر اکسید کروم، اکسید تیتانیم، اکسید زیرکونیم و ... از جمله جوانه زاهایی هستند که قابلیت ایجاد تبلور حجمی را در این سیستم دارند. گفته شده است اکسید کروم به دلیل قدرت میدان یونی زیاد، منجر به جدایش فازی و سهولت در تبلور می شود به طوری که برای ترکیبات غنی از آنورتیت که در مرز بین دو ناحیه ولاستونیت و آنورتیت در دیاگرام سه تایی این سیستم قرار دارند، عملکرد بهتری را نسبت به CaF_2 و TiO_2 از خود نشان می دهد [۸ و ۱۲]. اکسید تیتانیم از دیگر جوانه زاهای موثر در این سیستم به شمار می رود. اکسید مذکور می تواند در ساختار شیشه هم به عنوان شبکه ساز و هم به عنوان دگرگون ساز عمل کند. پژوهشگران معتقدند که در دماهای پایین کاتیون Ti عمدتاً دارای عدد همسایگی ۴ و در دماهای بالا دارای عدد همسایگی ۶ می باشد. در واقع با افزایش دما، این کاتیون وارد حفرات هشت وجهی شده و با تضعیف ساختار شیشه منجر به کاهش گرانبوی و بهبود تبلور می شود. همچنین به دلیل قدرت زیاد میدان یونی، TiO_2 می تواند منجر به ایجاد جدایش فازی و تشکیل فازهای بلورین اولیه تیتاناتی شود. دیده شده است که افزودن TiO_2 منجر به تشکیل یک فاز غنی از Ti^{+4} و یک فاز غنی از Ca^{+2} می شود که در طول فرایند جدایش فازی، این فازهای جدایش یافته با هم اتصال برقرار کرده و فاز بلورین سفن ($\text{CaO.TiO}_2.\text{SiO}_2$) را تشکیل می دهند. این فاز اولیه، روند جدایش فازی را تسریع کرده و شرایط مناسب را برای تبلور فراهم می کند [۱۳ و ۱۴].

از سوی دیگر ادعا شده است که فلورین از طریق کاهش گرانبوی شیشه منجر به افزایش موبیلیته یونهای کمپلکس و تشکیل فازهای بلورین می شود [۶]. همچنین در برخی از سیستم های سیلیکاتی، فلورین موجب جدایش فازی و تشکیل فازهای بلورین فرا پایدار اولیه ای مثل کاسپیدین ($\text{CaF}_2.3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$) می شود که تشکیل فازهای بلورین نهایی را آسان می کنند [۸ و ۶].

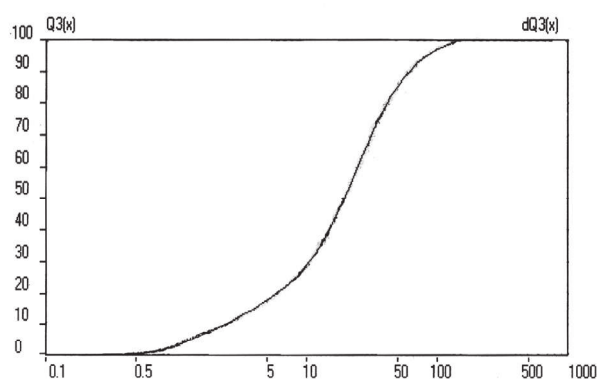
انتخاب سیستم سه تایی $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ در پژوهش حاضر، به دلیل قابلیت ارایه قطعات کاملاً سفید که توانایی رنگ آمیزی و تزئین بیشتر را فراهم می سازد و همچنین خواص شاخص مکانیکی نظیر استحکام، سختی و مقاومت سایشی زیاد و مواد اولیه ارزان قیمت می باشد. با توجه به مطالب ذکر شده تصمیم گرفته شد که با انتخاب یک ترکیب شیشه معرفی شده در مراجع [۱]، حذف جوانه زای موجود و جایگزینی تدریجی CaF_2 نقش این ماده بر نحوه زینتر شدن، تبلور و خواص فیزیکی و شیمیایی قطعه مورد بررسی قرار گیرد.

۲- فعالیت های تجربی

مواد اولیه مصرفی در این پژوهش، مواد اولیه صنعتی با دانه بندی کوچکتر از ۱ mm و خلوص بالاتر از ۹۸ درصد و شامل آلومینای فیبرونا، سیلیس ستبران، کربنات کلسیم ازنا و فلورین چینی بودند. هر یک از آمیزها پس از اختلاط، به مدت ۱ ساعت در درون بوتله زیرکنی و در دمای 1450°C در کوره الکتریکی ذوب و مذاب حاصل در آب سرد شد. سپس فریت به دست آمده به مدت ۲۵ دقیقه توسط آسیاب ماهواره ای آسیاب شد. شکل (۱) توزیع اندازه ذرات یکی از فریت های مصرفی را پس از این مرحله نشان می دهد. توزیع اندازه ذرات پودر توسط دستگاه Laser Particle Size Analyzer (Fritsch analysette22) مورد بررسی قرار گرفت. پس از حذف TiO_2 ابتدا به میزان ۹، ۶ و ۱۲ درصد وزنی CaF_2 به ترکیب مبنا افزوده شد (جدول ۱). لازم به توضیح است که جوانه زای استفاده شده در شیشه مبنا، TiO_2 بوده است که حذف آن در این پژوهش به دلیل اثر منفی این اکسید بر رفتار زینترینگ صورت گرفت.

به منظور بررسی چگونگی زینتر شدن ترکیبات مذکور، فریت های حاصل به همراه ۰/۲٪ کربوکسی متیل سلولز (بر مبنای وزن خشک فریت) جهت تامین چسبندگی، توسط پرس هیدرولیک تک محوره با فشار اولیه

۱۰ MPa و فشار ثانویه ۳۰ MPa شکل داده شد. زینتر کردن نمونه ها در محدوده دمایی °C ۸۵۰-۱۰۵۰ با فواصل دمایی °C ۵۰، در کوره الکتریکی با سرعت گرمایش (°C/min) ۷ و یک ساعت ماندگاری در دمای بیشینه صورت گرفت. به منظور بررسی رفتار تبلور نمونه ها بر حسب دما، از شیشه هایی با اندازه ذرات کوچکتر از ۷۵ μm و دستگاه آنالیز حرارتی (Netzsch 404) به همراه پودر مرجع آلومینا استفاده شد. اتمسفر انتخاب شده، هوا و سرعت گرمایش ۱۰°C/min بود. برای شناسایی و بررسی فازهای بلورین تشکیل شده در دماهای مختلف از دستگاه های پراشگر پرتو ایکس (Siemens, D-500 و Jeol JDX, 8030) استفاده شد.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات فریت SF9

جدول ۱- آنالیز اکسیدی شیشه مینا و شیشه های تهیه شده حاوی CaF_2 (بر حسب درصد وزنی)

کد نمونه	SiO_2	Al_2O_3	CaO	CaF_2
S	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۰
SF6	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۶
SF9	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۹
SF12	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۱۲

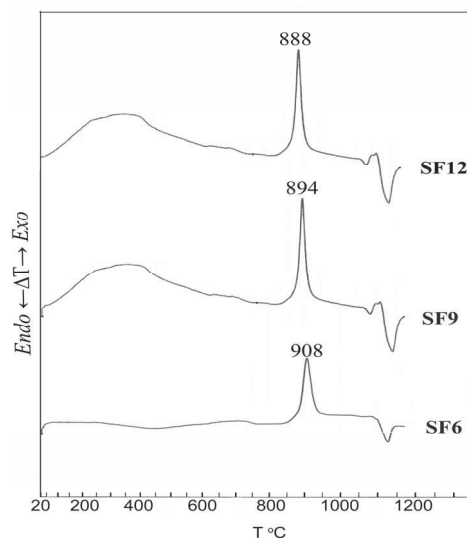
به منظور بررسی انقباض خطی پخت از کولیس با دقت (۰/۰۲ mm) و برای اندازه گیری جذب آب از استاندارد EN99 استفاده شد. سختی نمونه ها توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز (Buehler, Micromete1) تحت بار ۱۰۰ گرم و زمان ۳۰ ثانیه اندازه گیری شد. اندازه گیری مقاومت شیمیایی مطابق با استاندارد EN106، (مربوط به کاشی بدون لعاب) صورت گرفت. ویژگی های ریزساختاری نمونه ها پس از سمباده زنی، پولیش و اچ شیمیایی توسط محلول ۱٪ اسید فلئوئوریدریک به مدت ۱۰ ثانیه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Cambridge S360) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصله نشان داد که اولاً افزودن ۶ درصد وزنی فلورین به شیشه مینا موجب کاهش شدید دمای ذوب شیشه گردید و تهیه شیشه ای هموزن را امکان پذیر ساخت. ثانیاً در مرحله ذوب ترکیبات مختلف مشاهده گردید که ترکیب S از نقطه ذوب بسیار بالایی برخوردار است و در دمای انتخاب شده (°C ۱۴۵۰) به راحتی ذوب و هموزن نمی شود. بنابراین انجام آزمایش های بعدی روی این ترکیب صورت نپذیرفت. (شکل ۲) الگو های حاصل از آنالیز DTA شیشه های حاوی مقادیر مختلف فلورین را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشان داد که اولاً با افزایش مقدار CaF_2 ، دمای تبلور کاهش و شدت پیک تبلور افزایش یافت. همچنین مشاهده می شود که با افزایش مقدار فلورین، دمای انتقال به شیشه (Tg) و دمای نرم شوندگی دیلاتومتری

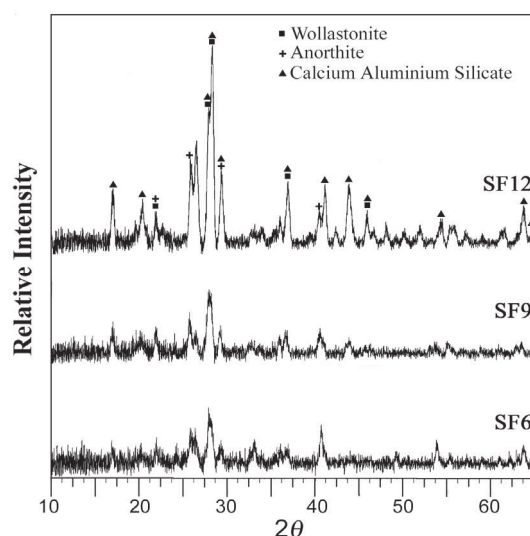


(Td) کاهش می یابند. از آنجایی که تمام شیشه ها در دمای Tg دارای گرانروی تقریباً یکسانی می باشند، می توان گفت که افزایش مقدار فلورین باعث کاهش گرانروی شیشه ها گردیده است.



شکل ۲- الگوهای DTA نمونه های SF12 و SF9 و SF6

شکل ۳ نیز الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های مذکور را پس از ۱ ساعت عملیات حرارتی در دمای پیک تبلور نشان می دهد.

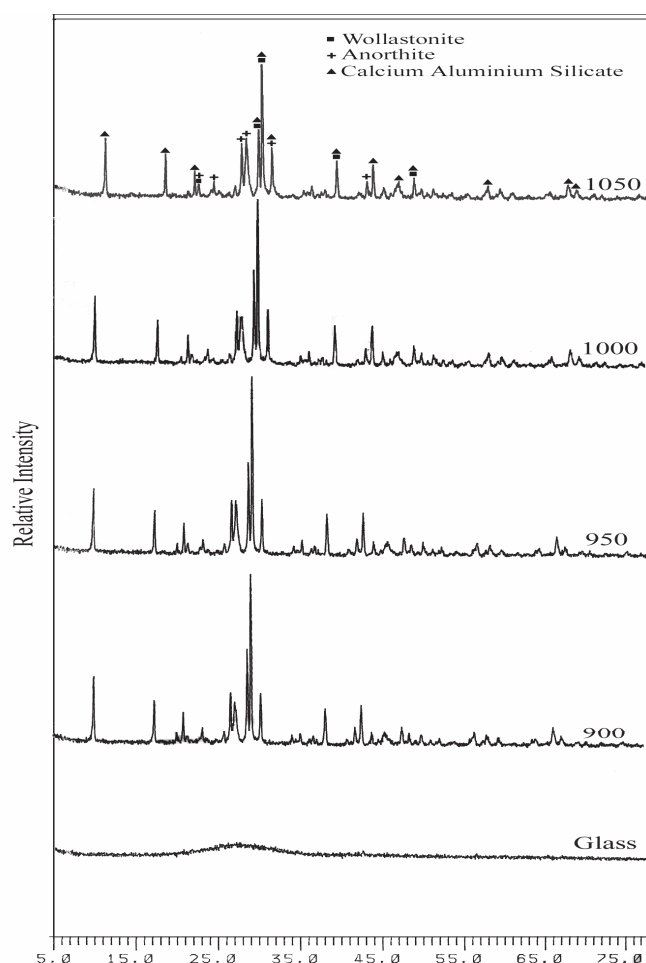


شکل ۳- الگوهای XRD نمونه های زینتر شده در دمای پیک تبلور

همانطور که مشاهده می شود در هر سه نمونه، فازهای بلورین اصلی ولاستونیت ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)، آنورتیت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) و کلسیم آلومینیوم سیلیکات ($\text{Ca}_{5.35}\text{Al}_{10.7}\text{Si}_{5.35}\text{O}_{32}$) می باشند. شکل ۳ نیز افزایش میزان تبلور فازهای مذکور با افزایش مقدار CaF_2 را به خوبی نشان می دهد. اما این شکل همچنین بیانگر آن است که بهبود تبلور در پی افزایش میزان CaF_2 به شیشه، ناشی از مکانیزم های شناخته شده جوانه زنی هتروژن و ایفای نقش جوانه زا توسط CaF_2 نبوده و این امر همانطور که قبلاً نیز بیان شد عمدتاً ناشی از کاهش گرانروی شیشه و تسهیل نفوذ اجزای یونی می باشد.

نحوه تغییرات فازی در طی گرمایش و عملیات پخت تا دمای بیشینه نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس بررسی های انجام گرفته چگونگی تغییرات فازی در هنگام پخت برای هر سه ترکیب ۹، ۱۲ و ۱۶ درصد CaF_2

یکسان بود و به نظر می‌رسد که میزان CaF_2 اضافه شده تاثیری بر نوع فازهایی که در مراحل مختلف متبلور می‌شوند ندارد اما موجب افزایش اندک میزان آنها می‌گردد. شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه SF9 را پس از پخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

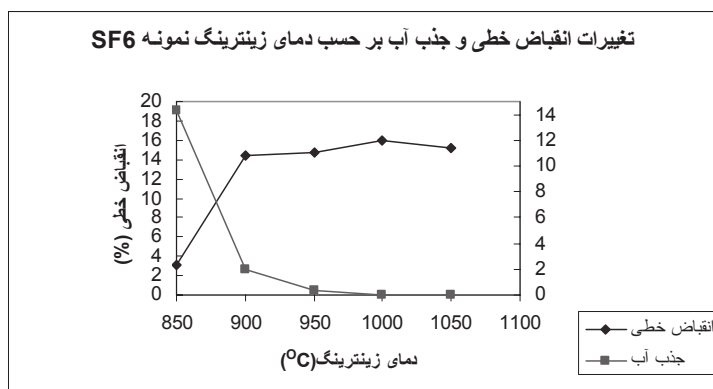


شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه SF9 در دماهای مختلف پخت

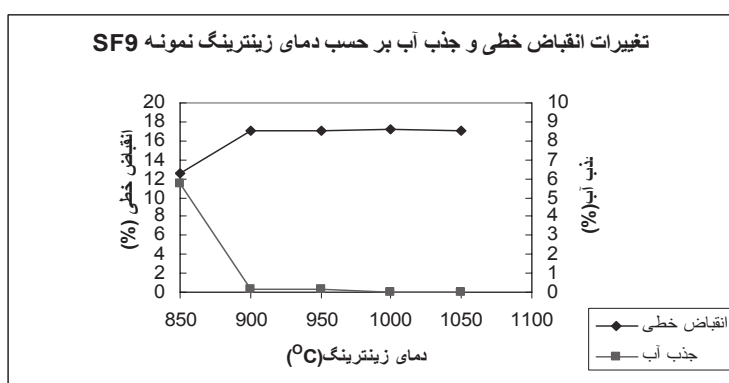
همانطور که مشاهده می‌گردد در مراحل اولیه پخت، ولاستونیت فاز غالب می‌باشد و فازهای آنورتیت و کلسیم آلومینیوم سیلیکات فازهای فرعی محسوب می‌گردد، اما با افزایش دما تا 1050°C از شدت ولاستونیت و کلسیم آلومینیوم سیلیکات کاسته شده و آنورتیت به عنوان فاز غالب خود نمایی می‌کند. با توجه به شکل (۲) و وجود پیک های گرماگیر تیزی که در محدوده دمایی 1100°C وجود دارد و معرف دمای لیکوئیدوس شیشه ها می باشد و با مقایسه شدت نسبی الگوهای ولاستونیت و آنورتیت به نظر می‌رسد که پدیده مذکور عمدتاً ناشی از حلالیت بیشتر ولاستونیت نسبت به آنورتیت در شیشه زمینه با افزایش دما باشد. نقطه ذوب بیشتر آنورتیت نسبت به ولاستونیت می‌تواند تاییدی بر این مدعا باشد.

اشکال ۵، ۶ و ۷، نحوه تغییرات انقباض خطی و درصد جذب آب نمونه های SF9، SF6 و SF12 را بر حسب دمای پخت نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه SF6 در مراحل ابتدایی زینتر دارای بیشترین جذب آب و کمترین انقباض خطی می‌باشد و ترکیب SF12 از این نظر بر دو ترکیب دیگر برتری دارد. همچنین در هر سه نمونه بیشترین میزان انقباض در دمای 1000°C صورت می‌گیرد و در دمای 1050°C از میزان انقباض کاسته می‌شود. این رفتار را می‌توان به حلالیت فاز چگالتر ولاستونیت ($2.8-2.99 \text{ g/cm}^3$) و

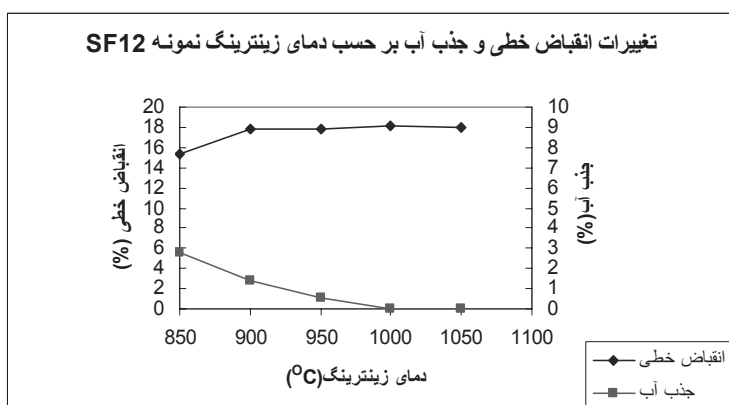
تبدیل آن به شیشه ای با چگالی کمتر مربوط دانست. از سوی دیگر گفته شده است هنگامی که دمای تبلور کاهش یابد، سرعت متراکم شدن نیز کاهش یافته و یا متوقف خواهد گردید [۱۵]. اما دیده می شود که ترکیب SF12 علیرغم آنکه از دمای تبلور کمتری نسبت به دو ترکیب دیگر برخوردار است اما قابلیت زینتر شدن بهتری را از خود نشان می دهد. به نظر می رسد که در مورد اخیر، افزایش CaF_2 تاثیر مثبت دوگانه ای هم بر سرعت متراکم شدن و هم تبلور داشته است. این موضوع شاید ناشی از حلالیت CaF_2 در فاز شیشه به جا مانده باشد.



شکل ۵- تغییرات جذب آب و انقباض خطی پخت نمونه SF6



شکل ۶- تغییرات جذب آب و انقباض خطی پخت نمونه SF9



شکل ۷- تغییرات جذب آب و انقباض خطی پخت نمونه SF12

مقاومت شیمیایی و مقاومت سایشی مناسب از ویژگی های ضروری برای کاشی های کف محسوب می گردند. با توجه به این موضوع، ویژگی های مذکور برای سه ترکیب SF6، SF9 و SF12 اندازه گیری گردید.



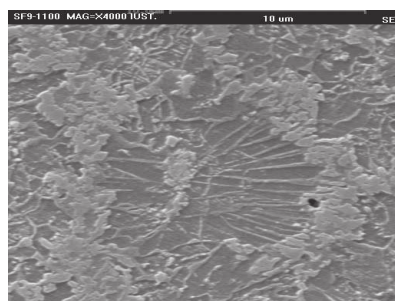
نتایج میکروسختی ویکرز و مقاومت شیمیایی نمونه های پخته شده (در دمای 1000°C) در جدول ۲ آمده است. مقاومت شیمیایی نمونه ها بر حسب درصد کاهش وزن مشخص شده است.

جدول ۲- سختی ویکرز و مقاومت شیمیایی نمونه ها

کد نمونه	SF6	SF9	SF12
سختی ویکرز (VHN)	۵۴۰/۶	۵۶۴/۴۳	۵۹۵
کاهش وزن (%)	۲/۱	۲/۲	۲/۳

دیده می شود که با افزایش مقدار فلورین، سختی نمونه ها اندکی افزایش می یابد. این امر همانطور که قبلا نیز مشاهده شد ناشی از بهبود فرایند تبلور در اثر افزایش میزان فلورین در شیشه می باشد. همچنین با افزایش مقدار فلورین، مقاومت شیمیایی نمونه ها اندکی کاهش می یابد. همانطور که قبلا نیز متذکر شدیم در هر سه نمونه SF6، SF9 و SF12 فلورین در ساختار فازهای بلورین شرکت نمی کند و در فاز شیشه زمینه باقی می ماند. بنابراین نمونه SF12 با داشتن بیشترین مقدار CaF_2 و همچنین تضعیف اتصالات موجود در شبکه شیشه به جا مانده توسط آن [۱۶]، دارای پایین ترین مقاومت شیمیایی است. همچنین با افزایش سرعت جوانه زنی در اثر افزایش فلورین، مرز بین فازهای بلورین و فاز شیشه افزایش می یابد که این مورد نیز منجر به کاهش مقاومت شیمیایی می شود [۱۷].

شکل ۸، بخشی از ریزساختار شیشه-سرامیک SF9، پس از پخت در دمای 1050°C که در دو مود مختلف (الف) الکترونهای ثانویه و (ب) الکترونهای بازگشتی تهیه شده است را نشان می دهد. در این تصویر ذره ای مشاهده می شود که در اثر تنش های مکانیکی ناشی از آسیاب، پرس و همچنین تنش های حرارتی ناشی از سیکل پخت حاوی ریز ترک های شعاعی بسیاری است.



شکل ۸- ریزساختار نمونه SF9

(ب) تصویر گرفته شده توسط الکترونهای بازگشتی

(الف) تصویر گرفته شده توسط الکترونهای ثانویه

بر اساس شکل مذکور، تبلور از سطوح آزاد هر ذره آغاز گردیده، به عمق ذره گسترش یافته و سطوح ترک خورده مراکز ترجیحی برای جوانه زنی فازهای بلورین بوده اند. همچنین بر اساس این تصاویر به نظر می رسد که فاز بلوری هاله ای شکل (احتمالا آنورتیت) دقیقا بر روی سطوح فاز بلوری دیگر (احتمالا ولاستونیت) متبلور گردیده است.

۴- نتیجه گیری

بررسی های انجام شده در این پژوهش نشان داد که افزایش تدریجی فلورین موجب کاهش دمای تبلور، افزایش سرعت آن و همچنین بهبود قابلیت زینتر شدن از طریق کاهش گرانبوی و تسهیل نفوذ اجزای یونی می شود. بررسی های میکروسکوپی نیز نشان داد که مکانیزم تبلور در ترکیبات مورد بررسی سطحی می باشد.



میزان فلورین افزوده شده تاثیری بر نوع فازهای متبلور شده (ولاستونیت، آنورتیت و کلسیم آلومینیم سیلیکات) نداشت اما موجب افزایش میزان آنها گردید. همچنین با افزایش دمای زینتر از ۱۰۰۰ تا ۱۰۵۰ °C حالات مجدد ولاستونیت در زمینه شیشه مشاهده گردید. بهبود فرایند تبلور ناشی از افزایش مقدار فلورین، افزایش سختی و کاهش مقاومت شیمیایی را در پی داشت. کاهش مقاومت شیمیایی را می توان با عدم شرکت فلورین در ساختار فازهای بلورین و حضور آن در فاز شیشه زمینه مرتبط دانست.

مراجع

1. Strnad, "Glass-Ceramic Materials", Glass Science & Technology, Elsevier, New York, (1986).
2. E.Yu Guseva & M.N.Gulyukin, "Deformation Resistance of Glass-Ceramic Materials", Glass and Ceramic, 58[1-2]:17-20(2001).
3. W.Holand & G.Beall, "Glass-Ceramic Technology", American Ceramic Society, (2003).
4. "Neoparies, Crystallized Glass Neoparies, Building Materials for Interior and Exterior Walls", Nippon Electric Glass Co.Ltd.9(1995).
5. E.Fortanet, A.Pascual, J.Bakali & S.Leon, "Development of New Glass-Ceramic Glazes with Self-Colouring Properties", Cer.Acta, 14:52-64(2002).
6. K.Sujirote, R.D.Rawlings & P.S.Rogers, "Effect of Fluoride on Sinterability of a Silicate Glass Powder", J.Europ.Ceram.Soc., 18:1325-1330(1998).
7. C.Lira, A.P.Novaes de Oliveira & O.E.Alarcon, "Sintering and Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Powder Compacts", Glass Technol, 42:91-96(2001).
8. S.N.Salama, S.M.Salman & H.Darwish, "The Effect of Nucleation Catalyst on Crystallization Characteristics of Aluminosilicate Glasses", Ceramic Silikaty, 46[1]:15-23(2002).
- ۹- واهاک مارقوسیان، "شیشه: ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران (۱۳۸۱).
10. P.W.McMillan, "Glass-Ceramics", Academic Press, London, (1979), P.16-20.
11. R.G.Duan & K.M.Liang, "A Study on the Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Glasses", Journal of Materials Processing Technology, 75:235-239(1998).
12. J.A.Topping, "Glass-Ceramics from the System CaO-Al₂O₃-SiO₂", Am.Ceram.Soc.Bull, 56[6]:574-577(1977).
13. R.G.Duan, K.M.Liang & S.R.Gu, "Effect of Changing TiO₂ Content on Structure and Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Glasses", J.Europ.Ceram.Soc, 18:1729-1735(1998).
14. L.He, S.Tang & H.Du, "Effect of the TiO₂ -Fraction on the Glass-Ceramic Crystallization in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂", Interacram, 47[6]:387-388(1998).
15. E.M.Rabinovich, "Review: Preparation of Glass by Sintering", J.Mater.Sci, 20:4259-4297(1985).
16. P.W.McMillan, "Glass-Ceramics", Academic Press, London, (1979).
17. B.Eftekhari Yekta, B.Tabatabaei & S.Hashemi Nia, "Preparation of Acid-Resistance Glass and Glass-Ceramics Using Copper Slag", Industrial Ceramics, 24[2]:115-121(2004).

آقایان مهندس حسین قصاعی و مهندس عباسعلی قصاعی

مصیبت وارده را خدمتتان تسلیت عرض نموده و برای آن مرحوم آمرزش و علو درجات و برای شما و بازماندگان صبر و سلامتی آرزو مندیم.

انجمن سرامیک ایران

