

ساخت انگوب با ضریب انبساط حرارتی مناسب جهت هماهنگ نمودن لعاب با بدنه سفید پخت کاشی دیوار دو پخت

ساناز نقیبی، امین جمشیدی، ارغوان کاظمی، علی نعمتی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

Sanaz_n77@yahoo.com

چکیده: در فرآیند تولید کاشی دیوار دو پخت با بدنه‌های سفید، معمولاً به دلیل تفاوت ضریب انبساط حرارتی لعاب‌های فریتی و بدنه، محصول نهایی با تاب محدب حاصل می‌شود. کنترل این تاب از طریق کوره پخت بیسکویت باعث بروز مشکلاتی می‌گردد. در تحقیق حاضر، هدف، طراحی فرمولاسیون انگوبی بود که بتواند تاب مقعر ایجاد نموده و اثر تاب محدب حاصل از لعاب را تعدیل کند، همچنین آب نمایی مناسبی داشته باشد. بدین منظور سه نمونه مختلف بر پایه اپک کننده‌های TiO_2 و ZrO_2 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که قدرت اپک کنندگی TiO_2 در مقایسه با ZrO_2 بیشتر بوده و ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های حاوی TiO_2 بالاتر است. لایه بافر در نمونه‌های حاوی ZrO_2 کم عمق‌تر بوده و در نمونه‌های حاوی TiO_2 با کاهش درصد اکسید تیتانیوم، ضخامت این لایه افزایش یافته است. با توجه به اینکه ضرایب انبساط حرارتی بدنه، انگوب و لعاب به ترتیب 8.5×10^{-7} ، 11×10^{-7} و $7.0 \times 10^{-7} / ^\circ C$ بود، نمونه‌های بدنه-انگوب مورد آزمایش همگی منجر به ایجاد تاب مقعر شد و در حالت بدنه-انگوب-لعاب و با استفاده از بیسکویت تخت، تاب محصول نهایی (کاشی) در محدوده استاندارد قرار گرفت.

کلمات کلیدی: انگوب، پشت‌نمایی، کاشی دوپخت، ضریب انبساط حرارتی، تاب.

۱- مقدمه

بدنه‌های سفید پخت در صنعت تولید کاشی به دلیل زیبایی ظاهری پس از نصب و همچنین کاهش لعاب مصرفی، مورد استفاده قرار می‌گیرند اما به دلیل ضریب انبساط حرارتی بالا معمولاً منجر به مشکلاتی می‌شوند. بدنه کاشی‌های دوپخت دیوار متخلخل بوده و بمنظور اینکه از یک طرف این تخلخل حفظ و از طرف دیگر سطح لعاب کاملاً ذوب و شیشه‌ای شود، لعاب مصرفی شامل درصدی فریت خواهد بود [۱]. در صنایع معمولاً در لعاب از بیش از ۹۰٪ فریت به همراه کائولن جهت تعلیق دوغاب و مواد دیگر استفاده می‌شود. طراحی فرمولاسیون فریتی با ضریب متناسب با بدنه‌های سفید (ضریب انبساط حرارتی بالا) کاری دشوار و هزینه بر است. لعاب فریتی بعلت ترکیب مواد سازنده و همچنین تبدیل شدن به فاز آمورف، در مقایسه با بدنه‌های سفید پخت، دارای ضریب انبساط حرارتی کمتری می‌باشد. این اختلاف می‌تواند موجب تشدید ترک و همچنین ایجاد تاب در محصول نهایی گردد. بنابراین در ادامه به این دو مورد - ترک‌های تاخیری و تاب محصول نهایی - پرداخته خواهد شد.

۱-۱- ترک‌های رطوبتی

بطور کلی چهار عامل می‌تواند موجب ترک‌های رطوبتی یا تاخیری شود [۲]:

۱. ضریب انبساط حرارتی لعاب و بدنه

۲. لایه بافر^۱

^۱ Buffer

۱۱۱. تمایل بدنه به انبساط رطوبتی

۱۷. الاستیسیته کم لعاب و بدنه

عدم انطباق بین ضرایب انبساط حرارتی می‌تواند با ایجاد تنش‌های کششی یا فشاری در سطح کاشی موجب بروز عیوب پوسته شدن و ترک خوردن لعاب^۱ شود [۲]. به طور معمول انگوب با ترکیبی متشکل از خاک‌های مصرفی بدنه و لعاب، ساخته شده و عمدتاً با هدف کاهش «آب نمایی»^۲، روی سطح کاشی و زیر لعاب اعمال می‌شود، همچنین باعث تعدیل تنش‌های بین لعاب و بدنه می‌گردد [۱].

در هنگام پخت، به دلیل واکنش‌های بین لعاب و سطح بدنه یک لایه میانی موسوم به لایه بافر ایجاد می‌شود. ضخامت و ماهیت این لایه تاثیر بسیار زیادی در چگونگی تطابق بین لعاب و بدنه دارد. ترکیب شیمیایی لعاب، ماهیت بدنه و چگونگی پخت لعاب و بدنه، مستقیماً در چگونگی و ماهیت لایه بافر موثر است. بطور خلاصه می‌توان گفت:

۱. زمان پخت طولانی‌تر باعث واکنش بهتر بین لعاب و بدنه گردیده و لایه بافر مناسب‌تری تشکیل می‌شود.
۲. چنانچه پخت نهایی لعاب و بدنه هم‌زمان انجام شود، این دو بهتر با یکدیگر واکنش داده و لایه بافر مناسب‌تری به وجود می‌آید. (مربوط به کاشی‌های تک پخت)

۱۱۱. مقدار تخلخل بدنه عامل موثری در شدت واکنش بین لعاب و بدنه و در نتیجه تشکیل لایه بافر می‌باشد.
۱۷. لعاب‌هایی که قبلاً فریت شده باشند با بدنه بهتر وارد واکنش شده و لایه بافر حاصل باعث اتصال بهتر بدنه و لعاب می‌گردد [۳].

تشکیل لایه بافر این قابلیت را به لعاب می‌دهد که بتواند تنش‌ها را تحمل کند [۱]. در اغلب موارد ضریب انبساط حرارتی لایه بافر بین لعاب و بدنه است که باعث توزیع و پخش تنش می‌شود [۴]. تشکیل این لایه بین انگوب و بدنه نیز حائز اهمیت بوده و می‌تواند باعث ثبات و پایداری آن شود. مورد آخر یعنی الاستیسیته بدنه و لعاب در اینجا ثابت می‌باشد.

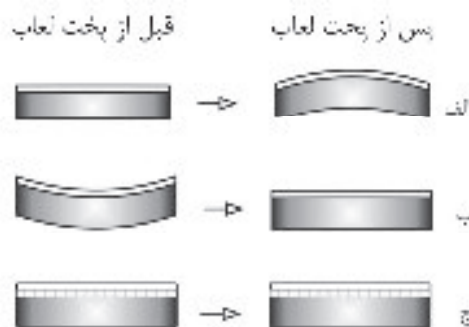
۱-۲- تاب

با وجود اختلاف بین ضرایب انبساط حرارتی لعاب و بدنه، در محصول نهایی تاب ایجاد می‌شود. بعنوان مثال اگر بر روی بیسکویت تخت، لایه لعاب فریتی اعمال و پخت شود، به دلیل اینکه ضریب انبساط حرارتی بدنه سفید بیش از ضریب انبساط حرارتی لعاب فریتی است، محصول بدست آمده دارای تاب محدب می‌گردد [۲] که در شکل ۱-الف نشان داده شده است. شکل ۱-ب حالتی را نشان می‌دهد که بیسکویت با اعمال گرادیان دمایی در زیر و بالای سطح در مرحله پیش گرم کن و پخت نهایی، با تاب مقعر تولید شده و پس از اعمال و پخت لعاب، کاشی با تاب کم و نزدیک به حالت تخت بدست آید. اگرچه این روش جنبه عمومی پیدا کرده اما مشکلاتی را به همراه دارد؛ عدم یکنواختی اعمال چاپ در دو روش سیلک اسکرین و روتاری و همچنین کاهش عمر مفید ابزار چاپ (توری در چاپ تخت و روکش سیلندر در چاپ روتاری). این موضوع در کاشی‌های تک پخت دیده نمی‌شود زیرا در آن حالت اعمال لعاب و چاپ پس از مرحله خشک شدن انجام می‌شود.

حالت مطلوب این است که با استفاده از بیسکویت تخت بتوان به محصول نهایی با تاب نزدیک به تخت دست یافت و به همین منظور می‌توان با اعمال انگوبی با ضریب انبساط حرارتی بالاتر از بدنه، ایجاد تاب مقعر نمود که بتواند اثر تاب محدب ناشی از لعاب را جبران کند. این حالت در شکل ۱-ج دیده می‌شود. البته به کارگیری انگوب با ضریب بالاتر از بدنه باعث می‌شود که سطح انگوب از طریق لعاب و بدنه تحت تنش کششی قرار گرفته و احتمال ایجاد ترک رطوبتی تشدید شود، اما همانگونه که در بالا اشاره شد عوامل دیگری نیز در تشکیل این ترک‌ها موثرند و اظهار نظر در این مورد منوط به انجام تست‌های مربوط است که در ادامه مطرح خواهد شد.

¹ Crazing

² Water mark



شکل ۱- تغییرات تاب بیسکویت پس از پخت دوم [۳].

الف: بیسکویت تخت در اثر اعمال لعاب با ضریب انبساط حرارتی پائین، محدب شده است.

ب: بیسکویت در پخت اول بصورت مقعر تولید شده و پس از اعمال لعاب به حالت تخت در می‌آید.

ج: با استفاده از یک انگوب مناسب، لعاب بر بیسکویت تخت اعمال و پس از پخت حالت تخت حفظ می‌شود.

مسئله دیگری که بخصوص در کاشی‌های ارتن‌ور به دلیل درصد تخلخل بالای بدنه مطرح می‌باشد، آب نمایی است. بدین ترتیب که پس از نصب، آب به همراه مواد دیگر از جمله ملات سیمان درون تخلخل‌های باز بدنه قرار گرفته و باعث تغییر رنگ آن می‌شود، این تغییر رنگ در صورتی که لعاب و انگوب مصرفی از اپسیتة مناسبی برخوردار نباشند، قابل رویت است. میزان نوری که به داخل تخلخل‌های بدنه و انگوب نفوذ کرده و باعث ایجاد آب نمایی می‌شود، تابع وجود آب در تخلخل‌ها است. یعنی زمانیکه تخلخل‌ها بوسیله آب پر شده‌اند در مقایسه با حالتی که تخلخل‌ها خالی باشند، میزان نور بیشتری را عبور می‌دهند. در شرایطی که لعاب مصرفی ترانسپارنت باشد، تنها عامل موثر در کاهش این پدیده انگوب است. فاکتورهای موثر بر اپسیتة انگوب عبارتند از: ضخامت لایه، پشت نمایی لایه و وجود تخلخل‌های باز در انگوب. این سه فاکتورهایی در جهت افزایش اپسیتة انگوب بوده و باعث می‌شوند که رنگ بدنه کمتر دیده شود [۵]. لذا در این پژوهش سعی در ساخت انگوبی است که دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- تاب تحمیلی انگوب و لعاب در جهت کاهش تاب مقعر بیسکویت تا حد صفر باشد.
- اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی لعاب و بدنه تعدیل و از ایجاد ترک‌های تاخیری جلوگیری شود.
- آب نمایی مناسبی داشته باشد.
- پایداری شیمیایی داشته باشد.

به منظور نیل به اهداف فوق از دو نوع عامل اپک کننده رایج زیرکن و اکسید تیتانیم استفاده شد. اکسید زیرکنیم یا زیرکینا معمول‌ترین عامل اپک کننده در صنایع سرامیک است. منبع تامین آن معمولاً زیرکن بوده و با توجه به ضریب شکست نور نسبتاً بالا عامل اپک است. ضریب شکست نور زیرکینا $2/13$ - $2/20$ و زیرکن در حدود $1/90$ است، به همین دلیل تشکیل فاز اکسید زیرکنیم باعث افزایش اپسیتة شده و پس از پخت مطلوب می‌باشد [۶].

اکسید تیتانیم معمولاً به دو صورت آناتاز و روتایل وجود دارد که از این دو، فاز آناتاز سفید رنگ بوده و در صنایع سرامیک در تهیه لعاب‌های فلزی اپک کننده استفاده می‌شود [۴]. در اکثر مراجع اینگونه بیان شده که آناتاز با توجه به ضریب شکست نور بالا ($2/9$ - $2/5$) [۵]، اپک کننده عالی برای دماهای پایین (زیر 1000°C) می‌باشد اما در دماهای بالا با تشکیل فاز روتایل از سفید به کرم تغییر رنگ می‌دهد [۱] و [۴].

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از بیسکویت‌های یکی از کارخانجات تولیدی کاشی دیواری دو پخت سریع داخلی استفاده شد. این بدنه، ارتن‌ور آهکی سفید پخت بوده، بنابراین دارای درصد کمی اکسیدهای گدازآور و رنگی از جمله

Na₂O، K₂O، Fe₂O₃ و... می‌باشد که آنالیز اکسیدی آن در جدول ۱ آمده است. در شکل ۲ منحنی دیلاتومتري مربوط به بدنه آورده شده که ضريب انبساط حرارتي آن در حدود ۸۵×۱۰^{-۷}/°C است. بیسکویت‌ها در کوره پخت سریع رولری ۷۵ متری به مدت حداقل ۴۵ دقیقه و در حداکثر دمای ۱۱۷۰°C طبق منحنی شکل ۳-الف پخت شد. تصویر میکروسکوپی این بدنه در شکل ۴ حضور تخلخل‌های باز را به خوبی نشان می‌دهد.

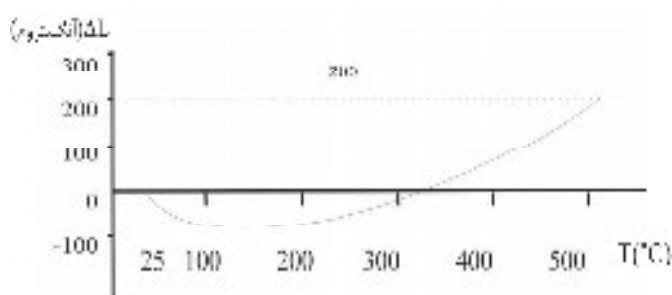
مواد مصرفی در فرمولاسیون انگوب عبارتند از: فریت اپک با کد MS9 از شرکت لعاب مشهد، کائولن WBB-C31، سیلیکات زیرکونیم Johnson Matty-Italy (325 Mesh)، TiO₂ آنتاز (Kotiox KA300-Korea)، سیلیس میکرونیزه کاوند سرام (3%+200Mesh) و فلدسپار سدیک که آنالیزهای شیمیایی مربوط به هر یک در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی بدنه پخته شده

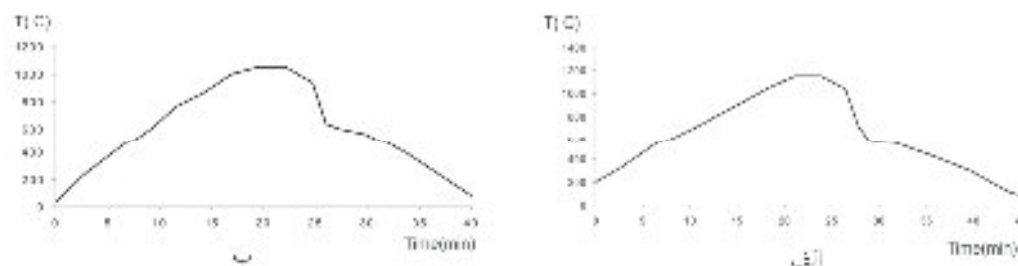
اکسید	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
درصد وزنی	۶۱/۳۸	۱۸/۰۱	۲/۱۰	۷/۰۸	۶/۱۱	۲/۶۳	۲/۲۸	۰/۳۸

جدول ۲- آنالیز شیمیایی مواد اولیه انگوب

اکسید	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	LOI
فلدسپات	۶۸/۰۶	۱۷/۷۳	۰/۵۵	۰/۹۵	۰/۴۹	۱/۰۴	۸/۱۶	۰/۰۹	<۰/۳۰	۲/۰۰
W.B.B	۴۷/۷۱	۳۵/۶۴	۱/۵۶	۰/۷۰	۰/۳۱	۲/۱۶	۰/۱۲	-	-	۱۱/۲۶
سیلیس	۹۹/۷۰	-	۰/۰۴	-	-	-	-	-	-	-
زیرکن	۳۲/۵۰	۰/۵۰	۰/۰۷	-	-	-	-	۰/۱۵	ZrO ₂ =۶۶/۴	



شکل ۲- منحنی دیلاتومتري بدنه^۱. (کاهش طول مشاهده شده تا دمای ۱۱۰°C مربوط به خطای دستگاه است).

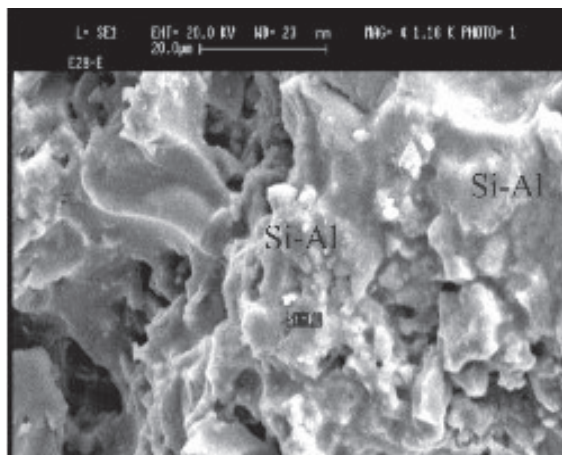


شکل ۳- منحنی‌های پخت، الف: کوره بیسکویت با دمای حداکثر ۱۱۷۰°C، ب: کوره لعاب با دمای حداکثر ۱۰۵۰°C

روش تهیه دوغاب انگوب بدین صورت بود که مواد طبق درصدهای مورد نظر با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۱ گرم توزین و بچه‌های دو کیلوگرمی در جار آلومینایی بارگیری و به مدت حداقل ۱۶ ساعت سایش یافت. شاخص سنجش میزان سایش، مانده روی الک ۴۵ میکرون به میزان کمتر از یک درصد بود که به روش

^۱ محور افقی تغییرات درجه حرارت و محور عمودی تغییرات طول در مقیاس آنگستروم است.

خشک اندازه‌گیری شد. به منظور بهینه‌سازی شرایط رئولوژی دوغاب حاصل، از افزودنی‌های STPP و CMC به میزان لازم استفاده و دوغابی با دانسیته $1/45 \text{ g/cm}^3$ حاصل شد. دوغاب به روش آبشاری^۱ و به میزان ۵۰g بر بیسکویت با ابعاد $20 \times 30 \text{ cm}^2$ اعمال گردید. لعاب ترانسپارنت (با کد ETG₂ لعاب مشهود) با همین شرایط بر روی انگوب اعمال شد. هدف استفاده از لعاب ترانسپارنت، بررسی بدترین شرایط آب نمایی با حضور انگوب و بدون استفاده از هرگونه اپک کننده لعاب بوده است. از هر نمونه انگوب تعداد ۱۰ عدد کاشی با شرایط فوق تهیه و در کوره‌های لعاب پخت سریع رولری ۷۰ متری طی مدت حداقل ۴۰ دقیقه با حداکثر دمای 1050°C و طبق منحنی شکل ۳-ب پخت شد.



شکل ۴- تصویر SEM بدنه پخته شده

عکس‌های میکروسکوپی توسط دستگاه SEM مدل Cambridge-S360-5526، آنالیزهای شیمیایی توسط EDX، آنالیز XRD توسط دستگاه PHILIPS EXPERT، دیلاتومتري توسط دستگاه NETZCH-404EP با اتمسفر هوا و در محدوده دمایی $25-500^\circ\text{C}$ ، انجام شد. آنالیز شیمیایی مواد خام بر اساس اطلاعات ارائه شده از شرکت‌های تولید کننده و آنالیز شیمیایی بدنه و انگوب‌های پخته شده با استفاده از EDX بدست آمده است. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، دوغاب لعاب یا انگوب خشک شده و قرار داده شده در ظروف سرامیکی نسوز از کوره پخت لعاب عبور داده می‌شوند که پس از ذوب و سرد شدن لایه‌ای به ضخامت حدود ۱۰mm حاصل می‌شود که از آن نمونه استاندارد به شکل استوانه با قطر ۵mm و طول ۵cm برش داده می‌شود و نمونه‌های بیسکویت نیز پس از پخت اول با همان ابعاد تهیه می‌شوند. در ابتدای منحنی‌های بدست آمده مقداری افت تا دمای 110°C دیده می‌شود که مربوط به خطای دستگاه است و از آنجا که منحنی در بالاتر از دمای 200°C تقریباً خطی است آزمایش در دماهای بالاتر از 500°C لازم به نظر نرسید.

بررسی وضعیت آب نمایی با ریختن ۵cc جوهر آبی غلیظ بر مساحت 30 cm^2 پشت کاشی و عکس‌برداری پس از ۴۸ ساعت انجام شد. این روش ارزش عددی نداشته و تنها جهت مقایسه به کار گرفته شد. بعنوان مرجع مقایسه، یک نمونه کاشی صنعتی، که از نظر پشت‌نمایی مورد تایید بوده، انتخاب شد. پشت‌نمایی بصورت مستقیم در استانداردهای معمول از جمله استاندارد ملی ایران و استاندارد اروپایی هیچ تعریفی ندارد. در دستورالعمل‌های استاندارد، بیان شده که کاشی پس از نصب نباید تغییر رنگ محسوس داشته باشد [۷] که یکی از دلایل تغییر رنگ می‌تواند مسئله پشت‌نمایی باشد [۵]. نمونه مرجع یک نمونه تولید انبوه بوده که با این دیدگاه مورد تایید قرار گرفته است.

اندازه‌گیری تاب بیسکویت و کاشی با استفاده از «تیغه فلزی و فیلر» انجام شد. تعیین مقاومت کاشی در برابر انبساط حرارتی-رطوبتی بر اساس دستورالعمل شماره ۴۰۰۰ استاندارد ملی ایران انجام شد. از آنجا که این تست بوسیله اتوکلاو بخار انجام می‌شود به تست اتوکلاو معروف است [۷].

¹ Water Fall

۳- بحث و بررسی نتایج

در این تحقیق بر پایه انگوب‌های رایج در کاشی‌های بدنه قرمز، ده‌ها فرمول با استفاده از فریت اپک سفید به همراه تالک، منیزیت، کلسیت (در دو حالت خام و کلسینه)، سیلیس میکرونیزه، فلدسپات سدیک و پتاسیک، زیرکن، زیرکینا، آلومینا و... مورد آزمایش قرار گرفت که هر یک بنا به دلایلی مناسب نبود. از آن جمله، در نمونه‌های حاوی تالک سطح کدر و از شفافیت لعاب رویی کاسته شد. در نمونه‌های حاوی منیزیت، سوراخ‌های ریزی در سطح لعاب ایجاد شد که باعث کاهش پایداری شیمیایی آن گردید. زیرکینا و آلومینا به دلیل نقطه ذوب بالا ($\text{ZrO}_2: 2950-3000^\circ\text{C}$ و $\text{Al}_2\text{O}_3: 2050^\circ\text{C}$) باعث افزایش ویسکوزیته مذاب شده و ایجاد عیب پوست پرتقالی می‌نمودند [۶، ۸].

نهایتاً سه نمونه انگوب E_1 ، E_2 و E_3 با آنالیز اکسیدی ارائه شده در جدول ۳، دارای خواص مطلوب بوده که نتایج آزمون‌های انجام شده در ذیل آمده است.

جدول ۳- آنالیز شیمیایی سه نمونه انگوب پخته شده

اکسید	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	ZrO_2	TiO_2	سایر
E_1	۵۹/۸۳	۹/۵۶	۷/۶۴	۴/۳۰	۱/۶۸	۱۲/۹۶	-	~۵
E_2	۵۵/۲۸	۹/۲۹	۷/۰۹	۴/۸۱	۱/۹۰	۳/۶۷	۱۳/۴۹	~۴
E_3	۶۰/۱۲	۱۱/۰۷	۶/۷۹	۵/۱۴	۲/۱۰	۳/۴۱	۶/۶۱	~۵

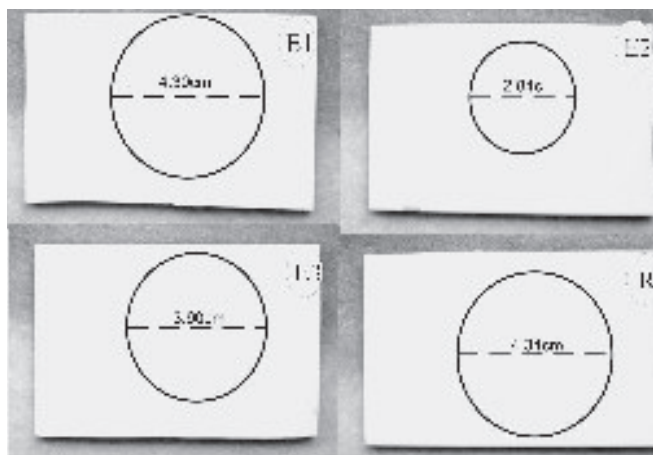
۳-۱- آب نمایی

در شکل ۵، نمونه R بعنوان مرجع با قطر لکه $4/34\text{cm}$ و نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 به ترتیب با قطر لکه‌های $4/30$ ، $2/84$ و $3/90\text{cm}$ نشان داده شده است. نمونه R یک نمونه کاشی تولید انبوه بدون انگوب و با لعاب اپک می‌باشد. در این حالت تنها عامل جلوگیری از پشت‌نمایی لعاب اپک بوده است. بر همین اساس مقایسه‌ای بین نمونه‌های آزمایشی و نمونه مرجع انجام شد. بهترین نتیجه از این دیدگاه در نمونه E_2 و پس از آن در E_3 دیده می‌شود و E_1 شرایطی معادل نمونه مرجع دارد. در E_1 با توجه به استفاده از اکسید زیرکینیم بعنوان عامل اپک‌کننده انگوب، پس از پخت فازهای زیرکن، کوارتز، بادلایت و کلسیت در الگوی XRD شکل ۶-الف دیده می‌شود. اکسید زیرکینیم موجود در این نمونه از طریق فریت مصرفی و زیرکن تامین شده و از آنجا که پخت لعاب در دمایی نسبتاً پایین و در حدود 1050°C و مدت زمان کم، شکل انجام شده است، نفوذ فاز مذاب تشکیل شده در ذرات دیرگداز زیرکن و زیرکینا و حالایت این دو در فاز مذاب کم بوده، بنابراین بصورت فازهای مجزا در آنالیز XRD دیده می‌شوند که وجود همین دو فاز دلیل اِپسیتِه مناسب این نمونه می‌باشد. نکته دیگر وجود فاز کلسیت در نمونه پخته شده است که معمولاً این فاز در اثنای پخت تجزیه می‌شود ولی در اینجا با توجه به سیکل کوتاه پخت، زمان لازم برای تجزیه کامل آن وجود نداشته است.

با هدف حذف زیرکن مصرفی به دلیل عدم وجود منبع داخلی، فرمول‌های متعددی بررسی شد که E_2 بعلت مطابقت با فاکتورهای مورد نظر در اینجا مطرح می‌شود. با توجه به ضریب شکست نور بالا و متعاقباً اِپسیتِه بالا که اکسید تیتانیم از خود نشان می‌دهد، می‌تواند بهترین جایگزین زیرکن باشد لذا E_2 دقیقاً با فرمول E_1 و تنها با جایگزینی آناتاز به جای زیرکن طراحی شد. این نمونه از نظر آب نمایی بسیار بهتر از نمونه E_1 و حتی نمونه مرجع بود. در شکل ۵ لکه بسیار خفیف دیده می‌شود. الگوی XRD ارائه شده در شکل ۷-ب، وجود آناتاز و تشکیل بادلایت را نشان می‌دهد که آناتاز بدون شرکت در واکنش‌ها بصورت اولیه باقی مانده و عامل اپک‌کننده است، همچنین ترکیبات زیرکینیم موجود در فریت مصرفی با تشکیل فاز بادلایت، اِپسیتِه را تشدید نموده و باعث آب نمایی کم این نمونه شده است. کیفیت سطحی مناسب بوده و بر خلاف تصور موجود (که TiO_2 در صورت استفاده در دمای بالای 1000°C باعث تیره شدن محصول می‌شود [۱]) و علی‌رغم دمای

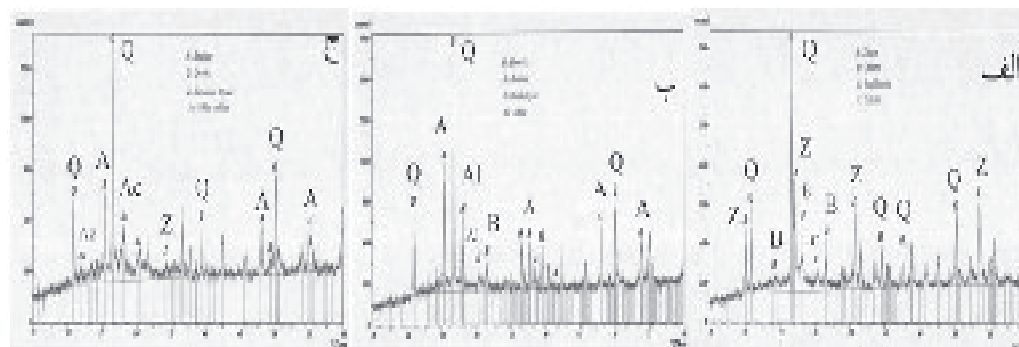


پخت حدود 1050°C ، رنگ حاصل سفید صدفی بوده و اثری از تغییر رنگ دیده نشد. شکل ۶-ب مویید عدم تغییر آناتاز به روتایل است که وجود آناتاز علاوه بر اینکه باعث سفید ماندن انگوب می‌باشد، اسیته را نیز به شدت افزایش داده است.



شکل ۵- قطر و شدت اثر جوهر، ۴۸ ساعت پس از اعمال آن بر پشت کاشی لعابدار

نمونه E_2 با هدف کاهش قیمت از طریق کاهش میزان اکسید تیتانیم، اصلاح و حالت‌های مختلفی بررسی شد که حالت بهینه بنام E_3 مورد تایید قرار گرفت. در جدول ۳ دیده می‌شود که این ترکیب حدودا دارای $7\% \text{TiO}_2$ است و با وجود اینکه میزان ایک کننده در آن به 60% نمونه E_2 رسیده است (مجموع میزان عوامل ایک کننده TiO_2 و ZrO_2 در E_2 حدود 17% و در E_3 تقریبا 10% می‌باشد)، اما از نظر آب نمایی دارای شرایط مطلوبی بود. در شکل ۵ نشان داده شده است که هر چند این نمونه از نظر آب نمایی نسبت به E_2 بهبود نداشته اما نسبت به E_1 و مرجع بسیار بهتر است. با بررسی و مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های مورد آزمایش در شکل ۶، مشخص است که در E_3 اگر چه، TiO_2 و به همراه آن، فاز آناتاز کاهش یافته، اما ZrO_2 موجود در فریت ایک که در E_2 به حالت فازی بادلایت درآمده بود در E_3 بصورت فاز اکسید زیرکنیم دیده می‌شود که یک ایک کننده قوی بوده [۶] و مسبب آب نمایی مطلوب این نمونه شده است. (ZrO_2 در مقایسه با سایر ترکیبات حاوی زیرکنیم، دارای اسیته بالاتر است. [۶])



شکل ۶- الگوی های XRD

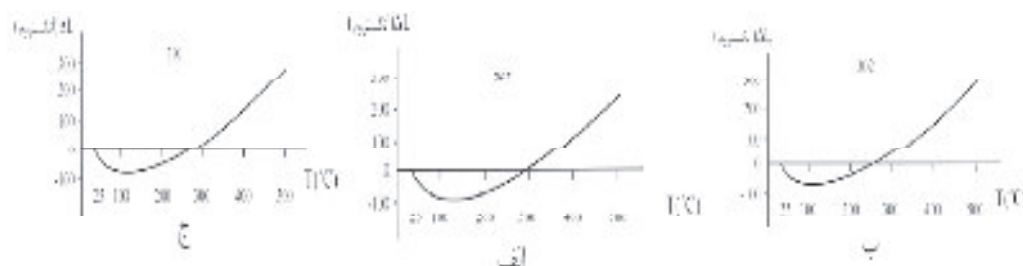
الف- نمونه E_1 ، Z: زیرکن، Q: کوارتز، B: بادلایت، C: کلسیت

ب- نمونه E_2 ، Q: کوارتز، A: آناتاز، B: بادلایت، Al: آلپیت

ج- نمونه E_3 ، A: آناتاز، Q: کوارتز، Z: اکسید زیرکنیم، Ac: آلپیت کلسیمی

۳-۲- تطابق ضرایب انبساط حرارتی لعاب، انگوب و بدنه

شکل ۲ منحنی دیلاتومتري بدنه و شکل ۷ منحنی مربوط به نمونه‌های انگوب است که ضرایب انبساط حرارتی آنها به همراه ضرایب انبساط حرارتی لعاب ترانسپارنت مصرفی در جدول ۴ آمده است.



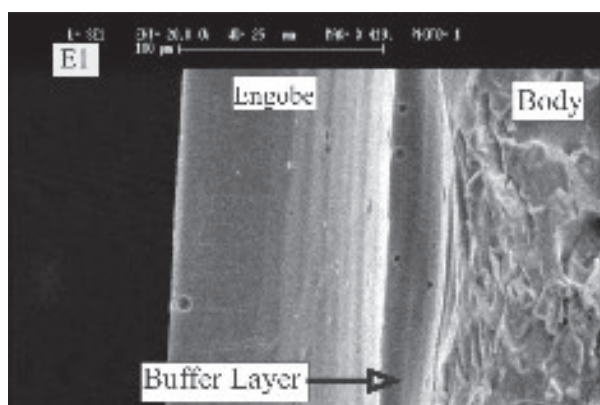
شکل ۷- منحنی‌های دیلاتومتری. الف- نمونه E₁، ب- نمونه E₂، ج- نمونه E₃.

جدول ۴- ضرایب انبساط حرارتی بدنه، انگوب‌ها و لعاب ترانسپارنت

نمونه	ضرایب انبساط حرارتی	نمونه	ضرایب انبساط حرارتی
E ₁	88×10^{-7}	بدنه	85×10^{-7}
E ₂	91×10^{-7}	لعاب ترانسپارنت	70×10^{-7}
E ₃	90×10^{-7}		

۳-۳- تست اتوکلاو

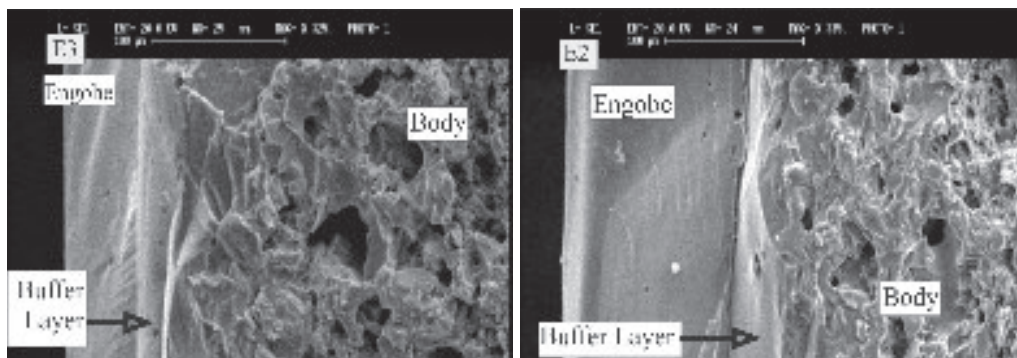
در مورد E₁ بدلیل وجود فازهای حاوی کلسیم و کوارتز، ضریب انبساط حرارتی افزایش یافته [۳] و در حدود ۳ واحد بیش از بدنه است. از طرفی لعاب دارای ضریب انبساط حرارتی به مراتب پایین‌تری نسبت به انگوب می‌باشد. این اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی باعث می‌شود انگوب از سوی بدنه و لعاب تحت کشش باشد اما تست اتوکلاو نشان داد که هیچ یک از نمونه‌ها مردود نبوده و ترکی در سطح کاشی ایجاد نشد. عدم ظهور ترک پس از خروج از اتوکلاو بیان‌کننده تطابق بین بدنه، لعاب و انگوب است و نشان می‌دهد که مجموعه لعاب و انگوب توانسته تنش‌های ایجاد شده را تحمل کرده و پایدار بماند و می‌توان این امر را به تشکیل لایه بافر یا پلاستیسیته انگوب ربط داد. در شکل ۸ لایه بافر تشکیل شده بین انگوب و بدنه دیده می‌شود. ضخامت این لایه ۲۹ μm و ضخامت لایه انگوب ۱۰۳ μm می‌باشد، بنابراین لایه بافر با ضخامتی بیش از ۲۵٪ ضخامت لایه انگوب بوجود آمده است (۲۸٪).



شکل ۸- تصویر SEM نمونه E₁ پخته شده

ترکیبات حاوی TiO₂ افزایش دهنده ضریب انبساط حرارتی می‌باشند [۹] که این امر باعث شده ضریب انبساط حرارتی E₂ نسبت به E₁ حدود ۳ واحد بالاتر باشد. بدین ترتیب ضریب انبساط حرارتی انگوب در حدود ۶ واحد از بدنه بالاتر بوده و می‌تواند مسبب ترک‌هایی در محصول نهایی شود اما عملاً این اتفاق نیفتاد و تست مربوطه هیچگونه ترک تاخیری را نشان نداد. همانگونه که قبلاً نیز ذکر شد، عدم ظهور ترک‌های تاخیری علی‌رغم تشدید اختلاف ضریب انبساط حرارتی، می‌تواند به دلیل تشکیل لایه بافر نسبتاً عمیق بین بدنه و انگوب مربوط باشد که تصاویر میکروسکوپی موید آن است، با توجه به شکل ۹ ضخامت لایه بافر

۳۷mm و ضخامت لایه انگوب ۱۱۸mm می‌باشد. در این نمونه لایه بافر با ضخامتی در حدود ۳۸٪ ضخامت لایه انگوب، شکل گرفته که در مقایسه با نمونه E₁ رشد داشته است. علت آن به بالاتر بودن نقطه ذوب زیرکن (۲۵۵۰°C) نسبت به آنتاز (۱۶۴۰°C) [8] و به دنبال آن افزایش ویسکوزیته مذاب و کاهش نفوذ مذاب به بدنه مربوط است. در E₃ با توجه به کاهش میزان TiO₂ (که عامل افزایش ضریب انبساط حرارتی است) پیش بینی می‌شد که ضریب انبساط حرارتی E₃ نسبت به E₂ به شدت کاهش یابد، اما جدول ۳ آنالیز اکسیدی آنرا نشان می‌دهد که میزان عناصر قلیایی و قلیایی خاکی افزایش داشته که این اکسیدها نیز ضریب انبساط حرارتی را افزایش می‌دهند [9]. نهایتاً ضریب انبساط حرارتی نمونه E₃ در حدود ۹۰×۱۰^{-۷}/°C می‌باشد. همانند نمونه E₂ اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی بدنه و انگوب می‌تواند در سطح انگوب تنش کششی ایجاد کرده و پایداری آنرا کاهش دهد اما در این مورد هم نتیجه تست‌های اتوکلاو مثبت بوده و ترکی مشاهده نشد. دلیل آن در عکس‌های میکروسکوپی دیده می‌شود. همانگونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود لایه بافر با ضخامت ۲۸mm و لایه انگوب با ضخامت ۶۲mm تشکیل شده که میزان تشکیل لایه بافر ۴۶٪ بوده و در مقایسه با نمونه‌های قبلی رشد شدیدی داشته و مسبب پایداری در برابر ترک‌های تاخیری شده است. دلیل این افزایش شدید در ضخامت لایه بافر می‌تواند مربوط به کاهش اکسید نسبتاً دیرگداز TiO₂ و استفاده از اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی از طریق مصرف فلدسپات، باشد که حضور همین خاک باعث کاهش نقطه ذوب و بالطبع کاهش ویسکوزیته مذاب انگوب و در نتیجه افزایش نفوذ در بدنه شده است.



شکل ۱۰- تصویر SEM نمونه E₃ پخته شده

شکل ۹- تصویر SEM نمونه E₂ پخته شده

۳-۴-تاب نهایی

یکی از اهداف این پژوهش کنترل تاب بیسکویت از طریق اعمال انگوب بود لذا اثر سه نمونه انگوب فوق بر تاب نهایی بررسی شد که نتایج حاصل در جدول ۵ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود تاب مقعر نمونه E₁ کمتر از دو نمونه دیگر است که دلیل آن به نمودارهای دیلاتومتری در شکل ۷ بر می‌گردد. میزان تاب ایجاد شده بطور مستقیم به اختلاف ضرایب انبساط حرارتی بدنه و انگوب مربوط می‌شود و در E₂ با توجه به ۶ واحد اختلاف، توانسته بیشترین تاب مقعر میانگین معادل ۲/۹۷mm را ایجاد کند. همچنین دو نمونه دیگر متناسب با این اختلاف، ایجاد تاب نموده‌اند بطوریکه E₁ با اختلاف ۳ واحدی، میانگین تاب ۰/۹۶mm و E₃ با اختلاف ۵ واحدی میانگین تاب ۲/۶۷mm ایجاد نموده‌اند. بدین ترتیب با توجه به ضریب انبساط حرارتی لعاب مصرفی (ترانسپارنت، اپک و مات) می‌توان با استفاده از نمونه انگوب‌های مورد بحث، و با استفاده از بیسکویت تخت به تاب نهایی مورد نظر دست یافت. این نمونه‌ها توانست تاب مقعر مورد نظر را ایجاد کرده و از نظر تست‌ها و مشخصات تولیدی و استاندارد ملی ایران تایید شود. در نهایت نمونه E₃ با توجه به میزان کمتر TiO₂ و قیمت تمام شده کمتر، شرایط پخت‌نمایی مناسب، ایجاد بافر عمیق و کاهش احتمال ترک‌های تاخیری و نیز ایجاد تاب مقعر زیاد مناسب‌ترین نمونه شناخته شد.

جدول ۵- میزان تاب تحمیلی انگوب بر روی بیسکویت ($\times 10^{-2} \text{mm}$)

میانگین	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	نمونه
۹۶	۱۰۰	۹۰	۹۰	۱۱۰	۱۰۰	۱۰۰	۸۰	۹۰	۱۰۰	۱۰۰	E ₁
۲۹۷	۲۹۰	۳۰۰	۲۹۰	۳۱۰	۲۹۰	۳۰۰	۲۹۰	۲۹۰	۳۱۰	۳۰۰	E ₂
۲۶۷	۲۶۰	۲۶۰	۲۷۰	۲۷۰	۲۷۰	۲۸۰	۲۶۰	۲۷۰	۲۶۰	۲۷۰	E ₃

۴- نتیجه گیری

- انگوب‌های حاوی ترکیبات تیتانیوم دارای اپسینه بالاتری بوده و این امر با افزایش میزان TiO_2 افزایش یافت.
- بر خلاف تصور رایج که TiO_2 در دمای بالاتر از 1000°C باعث تیره شدن محصول می‌شود [۱]، نه تنها رنگ انگوب کدر نشد بلکه سفید صدفی زیبایی حاصل گردید. دلیل این است که آنتاز در حضور فاز مایع کمتر، توانسته ساختار خود را حفظ کرده و تغییر رنگ ندهد، هرچند اظهار نظر قطعی منوط به انجام آزمایشات گسترده‌تر می‌باشد.
- انگوب‌های حاوی ترکیبات تیتانیوم در مقایسه با نمونه‌های حاوی زیرکن، دارای ضریب انبساط حرارتی بالاتری می‌باشند که موجب تاب مقعر شدیدتری می‌شوند.
- در کلیه انگوب‌ها با وجود اختلاف بین ضرایب انبساط حرارتی بدنه و انگوب، هیچگونه ترک تاخیری مشاهده نشد که به دلیل ایجاد لایه بافر عریض می‌باشد.
- ضخامت لایه بافر در انگوب حاوی زیرکن کمتر بوده که به دلیل ویسکوزیته بالای مذاب حاوی این ترکیب در مقایسه با نمونه‌های حاوی اکسید تیتانیوم می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

در تکمیل و ارائه این تحقیق از مساعدت و راهنمایی‌های ارزنده مدیریت و کارشناسان صنایع کاشی اصفهان استفاده گردیده است که نهایت تشکر و قدردانی از این عزیزان به عمل می‌آید.

مراجع

1. Taylor J. R. & Bull A. C., Ceramics Glaze Technology, Pergamon Press, 1986.
2. Maynard David, Ceramic Glazes, Borax Holdings Limited, 1980.
۳. رحیمی افسون، متین مهران، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، جلد دوم، شرکت صنایع خاک چینی ایران، ۱۳۶۹.
۴. اپلر ریچارد ا. و اپلر داگلاس ر.، لعاب‌ها و پوشش‌های شیشه‌ای، ترجمه شمس نظری هادی، نشر دانش ایران، ۱۳۸۲.
5. Boschi A. O., Melchiades F. G., Silva L. L., Silva V. A., Romachelli J. C., Vargas D. D. T., "Avoiding Water Marks by Adjusting Engobe Layer Characteristics", Tile & Brick Int., Volume 18, No. 4, 2002, PP. 224-227.
6. Kenneth Shaw, Ceramic Glazes, Applied Science, 1971.
۷. استاندارد ایران؛ شماره‌های ۶۷-۲۵، ۳۹۹۳ و ۴۰۰۰، موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران - چاپ اول - شهریور ۱۳۷۶
8. Singer Felix & Singer Sonja S., Industrial Ceramics, Chapman & Hall Ltd., 1963.
۹. میرهادی بهمن، تئوری و فناوری ساخت لعاب‌های سرامیک، مرکز نشر پروفسور حسابی، ۱۳۸۰.

بررسی اثر جوانه‌زاهای P_2O_5 و ZrO_2 بر قابلیت تبلور و ریز ساختار شیشه سرامیک‌های دندانی لیتیم دی‌سیلیکاتی

زهرا خلخالی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، بیژن افتخاری یکتا

دانشگاه علم و صنعت ایران

Khalkhali_Z@yahoo.com

چکیده: هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر جوانه‌زاهای P_2O_5 و ZrO_2 بر قابلیت تبلور و ریز ساختار ترکیبی از سیستم Li_2O-SiO_2 با اکسیدهای اضافی، طی دو نوع عملیات حرارتی متفاوت بود. برای این منظور از آزمون‌های DTA، XRD و SEM استفاده شد. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که P_2O_5 با ایجاد فاز بلوری لیتیم فسفات در زمینه شیشه‌ای، مکان‌های جوانه‌زنی هتروژن برای متاسیلیکات لیتیم فراهم نموده و در دمای بالاتر، این فاز به عنوان پیش ماده دی‌سیلیکات لیتیم مصرف شده است. در عوض ZrO_2 تأثیری در تبلور دی‌سیلیکات لیتیم نداشته، بلکه تبلور متا سیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است.

کلمات کلیدی: شیشه سرامیک آی. پی. اس. ایمپرس ۲، مکانیزم تبلور، تبلور حجمی، تبلور سطحی.

۱- مقدمه

امروزه سرامیک‌ها بدلیل زیبایی و عدم ایجاد حساسیت جایگزین ترمیم‌های دندانی بر پایه فلز شده‌اند. شیشه سرامیک‌های دندانی لیتیم سیلیکاتی، تحت عنوان تجاری IPS EMPRESS 2، یکی از پرکاربردترین سرامیک‌ها در تهیه پل‌ها و روکش‌های دندانی هستند [۱-۷]. این شیشه سرامیک‌ها از سیستم پایه Li_2O-SiO_2 تهیه شده و دارای بلورهای $Li_2Si_2O_5$ ، بعنوان فاز بلوری اصلی هستند. روش مرسوم تولید این دسته از ترمیم‌های دندانی، روش قالب‌گیری ویسکوز است. در این روش ابتدا فریت شیشه‌ای آسیاب شده را به صورت شمش‌هایی پرس کرده و زینتر می‌کنند. سپس شمش‌های زینتر شده را با استفاده از دستگاه مخصوصی (EP 500, Ivoclar vivadent) در دماهای نزدیک به دمای ذوب حرارت دهی مجدد می‌کنند تا شکل قالب ترمیم دندانی مورد نظر را به خود بگیرد. در برخی شیشه سرامیک‌ها مثل شیشه‌های خانواده $Na_2O-BaO-SiO_2$ تبلور حجمی بدون هر گونه افزودنی خاصی صورت می‌گیرد. ولی در برخی دیگر از خانواده‌های شیشه مثل سیستم‌های Li_2O-SiO_2 ، $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ و $Li_2O-ZnO-SiO_2$ ، مقدار کمی افزودنی از قبیل P_2O_5 ، ZrO_2 و TiO_2 برای تبدیل تبلور سطحی به حجمی نیاز است [۶]. در این تحقیق به تأثیر حضور جوانه‌زاهای P_2O_5 و ZrO_2 بر قابلیت تبلور و ریز ساختار ترکیبی از سیستم Li_2O-SiO_2 پس از زینتر و پس از حرارت دهی مجدد پرداخته شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

طبق جدول ۱ سه ترکیب شیشه G_B ، G_P و G_{BZ} تهیه شدند. شیشه G_B بعنوان ترکیب پایه و بدون جوانه‌زا بوده و در دو شیشه G_P و G_{BZ} به ترتیب P_2O_5 و ZrO_2 افزوده شده تا نقش جوانه‌زایی آن‌ها ارزیابی گردد.

جدول ۱- ترکیب وزنی سه شیشه مورد مطالعه

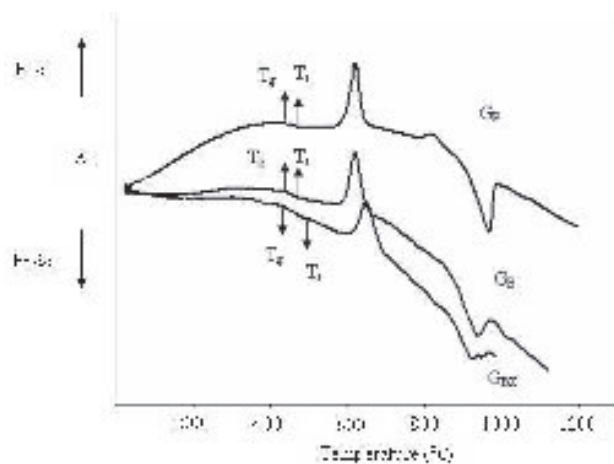
ZrO_2 (wt%)	B_2O_3 (wt%)	P_2O_5 (wt%)	K_2O (wt%)	Li_2O (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	SiO_2 (wt%)	
—	۳/۳۷	—	۳/۲۵	۱۵/۴۰	۳/۵۴	۷۴/۲۰	G_B
—	—	۳/۳۷	۳/۲۵	۱۵/۴۰	۳/۵۴	۷۴/۲۰	G_P
۳/۳۷	۳/۳۷	—	۳/۲۵	۱۵/۴۰	۳/۵۴	۷۴/۲۰	G_{BZ}

مواد اولیه مصرفی، سیلیس همدان اسید شویی شده با اسید هیدروکلریک، آلومینای ام آر ۷۰ با اندازه دانه زیر ۷۰ میکرومتر و خلوص بالاتر از ۹۹٪، کربنات لیتیم (Merck No.1.05671)، نیترات پتاسیم (Merck No.1.05061)، پنتا اکسید فسفر (Merck No.1.00540)، زیرکونیا (Merck No.1.00757) و اسیدبوریک (Merck No.1.00162) بود. از ترکیبات G_P ، G_B و G_{BZ} با استفاده از بوته‌های آلومینایی 1000°C ، در دمای 1350°C فریت تهیه شد. کوره مورد استفاده برای تهیه مذاب شیشه‌ای، Atbin مدل 15 AHT بود. سپس فریت حاصله بمدت یک ساعت آسیاب شد. آنگاه رفتار تبلور پودر خشک شده با دانه‌بندی الک مش ۶۰ توسط آنالیز حرارتی افتراقی^۲ (Polymer Laboratories مدل ۱۶۴۰) مورد بررسی قرار گرفت. از پودر آسیاب شده قرص‌هایی به قطر ۱۵ میلی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر تحت فشار پرس ۴۵ مگاپاسکال از آن تهیه شد. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس^۳ با دستگاه (Jeol-JDX 8030) بین زوایای $5-75^\circ$ و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ با SEM ساخت شرکت Philips مدل XL30 انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین دماهای تبلور با استفاده از آزمون‌های DTA و XRD

شکل ۱، منحنی DTA مربوط به فریت سه شیشه G_P ، G_B و G_{BZ} را نشان می‌دهد. با توجه به این منحنی‌ها، دیده می‌شود که دمای انتقال به شیشه (T_g)، برای هر یک از شیشه‌های G_P ، G_B و G_{BZ} ، تقریباً یکسان و به ترتیب برابر با 450°C ، 451°C و 449°C است. دو شیشه G_B و G_{BZ} ، تنها یک پیک گرمای مربوط به تبلور به ترتیب در دماهای 625°C و 655°C داشته‌اند و شیشه G_P در دو دمای 625°C و 825°C واکنش گرمای تبلور را نشان می‌دهد. در منحنی‌های DTA هر سه شیشه G_P و G_{BZ} ، G_B یک پیک گرماگیر در دماهای به ترتیب 944°C ، 934°C و 950°C دیده می‌شود که به نظر می‌رسد مربوط به انحلال فاز بلوری در شیشه باشد (دمای لیکوئیدوس).



شکل ۱- منحنی DTA مربوط به فریت شیشه ای برای هر سه شیشه G_P ، G_B و G_{BZ} ، سرعت افزایش دما (10°C/min)

بر اساس نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲)، پیک اصلی تبلور برای G_P و G_B در 625°C و برای G_{BZ} در 655°C مربوط به فاز متا سیلیکات لیتیم (Li_2SiO_3) و پیک دوم تبلور در نمونه G_P در 825°C مربوط به دی سیلیکات لیتیم ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) است.

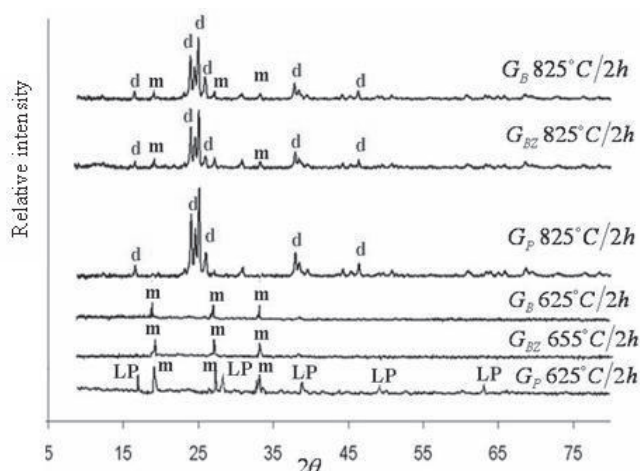
¹ MR70

² DTA

³ XRD

⁴ SEM

با مقایسه پیک گرمزای اول و دوم در منحنی DTA ترکیب G_P می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم تبلور متاسیلیکات لیتیم (پیک اول)، به صورت حجمی و مکانیزم تبلور دی سیلیکات لیتیم (پیک دوم)، به صورت سطحی بوده است. زیرا در تبلور سطحی فقط سطح ذرات مکان‌های ترجیحی برای جوانه زنی هستند. حال آن که در جوانه زنی حجمی، در تمام حجم نمونه جوانه زنی رخ می‌دهد. در نتیجه در مکانیزم تبلور حجمی نسبت به سطحی، در واحد زمانی یکسان، میزان تبلور بیشتر و در نتیجه پیک حاصل در نمودار DTA شدیدتر خواهد بود. این مطلب با توجه به منحنی‌های DTA دو ترکیب دیگر هم تأیید می‌شود، به این ترتیب که تبلور فاز دی سیلیکات لیتیم در دو ترکیب G_B و G_{BZ} هم در حدود دمای 825°C رخ داده است (شکل ۲). با این حال پیک گرمزای تبلور این فاز در منحنی DTA این دو ترکیب دیده نمی‌شود (شکل ۱).



شکل ۲- نتایج آزمایش XRD برای سه ترکیب در پیک‌های DTA (LP: Li_3PO_4 , m: Li_2SiO_3 , d: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)

با توجه به شکل ۲، پیک‌های مربوط به فاز Li_3PO_4 نیز علاوه بر متاسیلیکات لیتیم، در دمای 625°C در ترکیب G_P دیده می‌شود. به نظر می‌رسد که حضور این فاز باعث شده که جوانه زنی و تبلور فاز متاسیلیکات لیتیم بر روی بلورهای فسفات لیتیم (به صورت هتروژن) انجام گیرد. به همین علت شدت پیک‌های متاسیلیکات لیتیم در G_P نسبت به دو ترکیب دیگر در دمای 625°C بیشتر است.

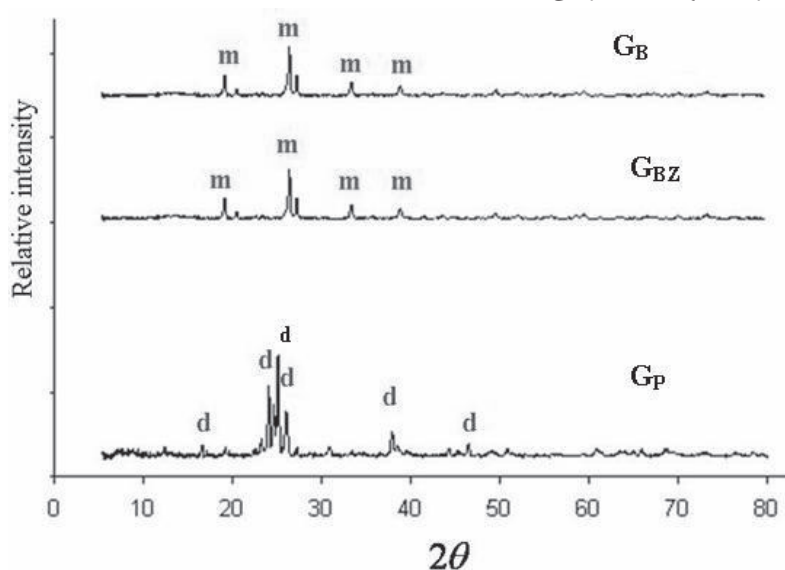
در شکل ۱ بین دو پیک گرمزای تبلور در منحنی DTA ترکیب G_P ، هیچ پیک گرمایی حاکی از حل شدن فاز متاسیلیکات لیتیم، دیده نمی‌شود و چنین به نظر می‌رسد که متاسیلیکات لیتیم، پیش ماده دی سیلیکات لیتیم است. از طرفی در شکل ۲ پیک‌های متاسیلیکات لیتیم در دمای 825°C در هر سه ترکیب یا کوچکتر شده (G_B و G_{BZ}) و یا محو شده است (G_P). بنا بر این فاز متاسیلیکات لیتیم در تشکیل فاز دی سیلیکات لیتیم نقش داشته و به گونه‌ای مصرف شده است. پس به طور کلی راجع به مکانیزم تبلور دی سیلیکات لیتیم می‌توان چنین گفت: در حین زینتر بخش اعظم این فاز به صورت سطحی از سطح ذرات پودر پرس شده متبلور می‌شود. در صد کمی از این فاز نیز به صورت اپیتکسی بر روی متاسیلیکات لیتیم جوانه زنی کرده و کم کم با دیفوزیون اجزای تشکیل دهنده آن به مواضع مربوطه، جوانه‌های دی سیلیکات لیتیم رشد می‌کنند. پیش ماده بودن فاز متاسیلیکات لیتیم برای دی سیلیکات لیتیم در اکثر منابع نیز تأیید می‌گردد [۳-۹].

با توجه به شکل ۱، دمای نرم شوندگی (TS) ترکیب‌های G_P و G_B ، 465°C و دمای نرم شوندگی دیلاتومتري G_{BZ} ، 490°C است. بنابر این جایگزین کردن اکسید بور به جای اکسید فسفر، تغییری در دمای نرم شوندگی این دو ترکیب ایجاد نکرده و میزان گدازآوری P_2O_5 و B_2O_3 یکسان است. ولی در ترکیب G_{BZ} ، حضور زیرکونیا با افزایش ویسکوزیته شیشه، سبب افزایش دمای نرم شوندگی دیلاتومتري (TS) به اندازه ۲۵ درجه نسبت به دو ترکیب دیگر شده است و به همین ترتیب، تبلور متاسیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است (655°C).

۳-۲- بررسی تبلور نمونه‌های زینتر شده پس از حرارت‌دهی مجدد با استفاده از XRD

شکل ۳ نتایج XRD مربوط به سه ترکیب G_B ، G_{BZ} و G_P زینتر شده را بعد از حرارت‌دهی مجدد در دمای 950°C نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تنها در ترکیب G_P پس از حرارت‌دهی مجدد فاز دی‌سیلیکات لیتیم قابل مشاهده است. در دو ترکیب G_B و G_{BZ} ، پس از حرارت‌دهی مجدد تنها فاز متا سیلیکات لیتیم مشاهده می‌شود و فاز دی‌سیلیکات لیتیم در زمینه حل شده است. در نتیجه غنی شدن زمینه شیشه‌ای از Li^+ و Si^{+4} منجر به تبلور مجدد فاز متا سیلیکات لیتیم در حدود دمای 600°C (در حین سرد شدن نمونه‌ها در کوره) شده است.

با توجه به این که ترکیب و نوع فاز بلورین باقی مانده در شیشه سرامیک حرارت‌دهی مجدد شده تعیین کننده نحوه کارایی آن به عنوان ترمیم‌دندانی است، پس می‌توان نتیجه گرفت که از میان سه ترکیب G_P ، G_B و G_{BZ} به دلیل این که تنها در G_P پس از حرارت‌دهی مجدد فاز دی‌سیلیکات لیتیم وجود دارد این ترکیب برای کاربرد مذکور مناسب‌تر می‌باشد.



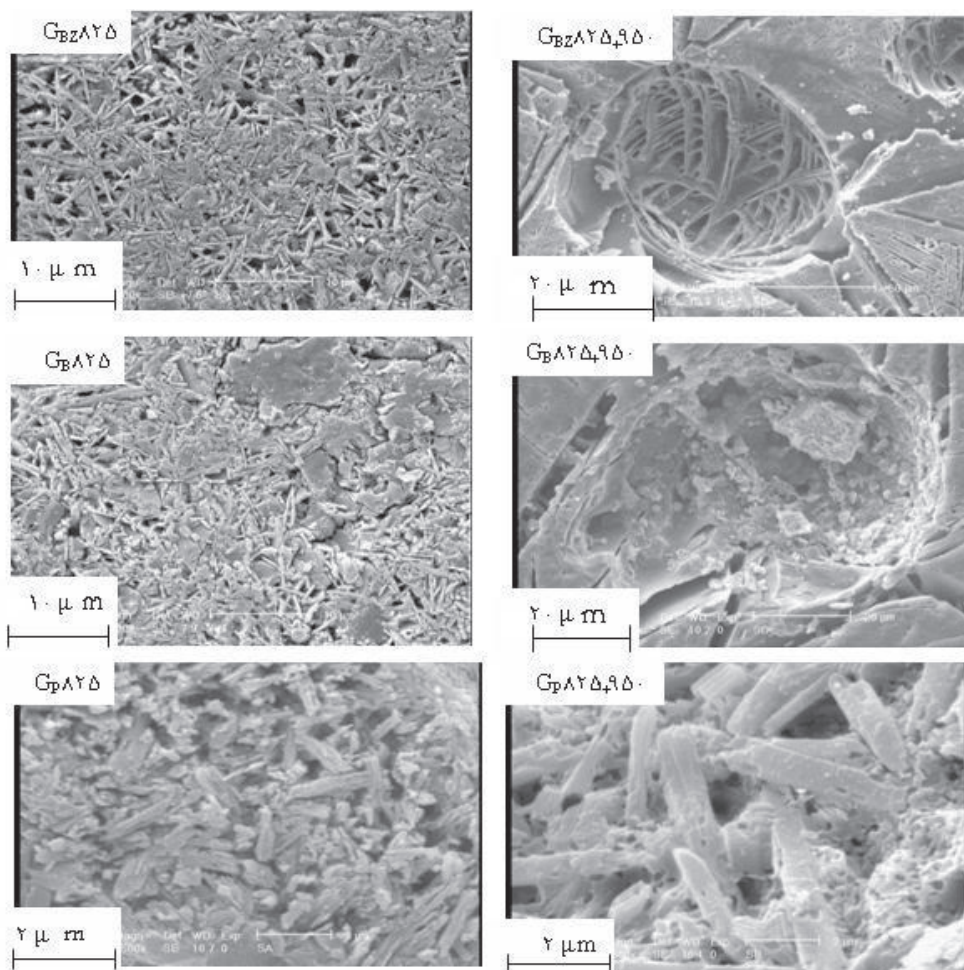
شکل ۳- نتایج آزمایش XRD برای سه ترکیب پس از حرارت‌دهی مجدد در دمای 950°C ($d: Li_2Si_2O_5$)
($m: Li_2SiO_3$)

۳-۳- مطالعات SEM

شکل ۴ تصاویر SEM ترکیب‌های G_B ، G_{BZ} و G_P را پس از زینتر در $825^\circ\text{C}/2h$ و پس از حرارت‌دهی مجدد در $950^\circ\text{C}/15min$ نشان می‌دهد.

میان دو ترکیب G_B و G_{BZ} ، پس از زینتر تفاوت ریزساختاری مشاهده نشد. در برخی منابع ذکر می‌شود که عامل جوانه‌زای Zr^{+4} در شیشه Li_2O-SiO_2 ، شبکه سیلیکاتی را پلیمریزه‌تر کرده و جدایش فازی قبل از تبلور ایجاد می‌کند [۱۰]. ولی در پروژه حاضر در محدوده دمایی که این سیستم دچار جدایش فازی می‌شود (600°C تا 1165°C) تا بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ اثری از جدایش فازی در G_{BZ} مشاهده نشد. بنا بر این و با توجه به این که شدت پیک‌های دی‌سیلیکات لیتیم در نتایج XRD این دو ترکیب تقریباً یکسان بود، می‌توان نتیجه گرفت که ZrO_2 در سیستم Li_2O-SiO_2 نقش جوانه‌زایی ندارد.

ذرات بلوری دیده شده در ریزساختار هر سه ترکیب مربوط به فاز دی‌سیلیکات لیتیم است. زیرا دو فاز بلوری دیگر این سیستم شامل متاسیلیکات لیتیم و لیتیم فسفات در اثر اچ کردن با محلول HF حل می‌شوند [۶].



شکل ۴- مقایسه ریزساختار سه ترکیب مورد مطالعه پس از زینتر در $825^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ و پس از حرارت دهی مجدد در $950^{\circ}\text{C}/15\text{min}$

ریزساختار مطلوبی که در دو ترکیب GB و GBZ پس از زینتر وجود داشت، پس از حرارت دهی مجدد از بین رفته و تمام دی سیلیکات لیتیم حل شده است و در حین سرد شدن دوباره بلورهای متا سیلیکات لیتیم متبلور شده‌اند (شکل ۴). ولی در ترکیب GP ، که در دمای 875°C زینتر شده است، پس از حرارت دهی مجدد، نه تنها فاز دی سیلیکات لیتیم حل نشده، بلکه بلورهای آن تا ۲-۳ برابر رشد یافته‌اند. بنابراین تنها در ترکیب GP ، پس از حرارت دهی مجدد، ریزساختار در هم قفل شده‌ای از بلورهای دی سیلیکات لیتیم پایدار می‌ماند. در ترکیب GP ، بعلا تبور Li_3PO_4 در 625°C دانسیته جوانه زنی متاسیلیکات لیتیم نسبت به دو ترکیب دیگر بیشتر و تبور آن حجمی‌تر شده است. از آن جایی که متا سیلیکات لیتیم پیش ماده دی سیلیکات لیتیم است، تبور فاز اخیر نیز به علت میزان فاز متا سیلیکات بیشتر، در ترکیب GP ، بیش از دو ترکیب دیگر است.

۴- نتیجه‌گیری

- با توجه به نتایج آزمون DTA به نظر می‌رسد که مکانیزم غالب در تبور متا سیلیکات لیتیم، از نوع حجمی و در دی سیلیکات لیتیم، از نوع سطحی است.
- تنها در ترکیب GP ، پس از حرارت دهی مجدد، ریزساختار در هم قفل شده‌ای از بلورهای دی سیلیکات لیتیم پایدار می‌ماند.
- P_2O_5 ، با تشکیل فاز Li_3PO_4 در محدوده دمایی $600-650^{\circ}\text{C}$ مکان‌های جوانه زنی برای فاز متا سیلیکات لیتیم ایجاد می‌کند و به این طریق به حجمی‌تر شدن مکانیزم تبور آن کمک می‌کند.

- ZrO_2 در سیستم Li_2O-SiO_2 نقش جوانه زایی ندارد، بلکه با افزایش ویسکوزیته زمینه، سبب افزایش دمای نرم شوندگی (T_s) به اندازه ۲۵ درجه نسبت به دو ترکیب دیگر شده است و به همین ترتیب، تبلور متاسیلیکات لیتیم را نیز به دماهای بالاتری انتقال داده است.

مراجع

1. Höland and G. H. Beall, Glass Ceramic Technology, USA, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2002.
2. Stephen Freiman, Global Roadmap for Ceramic and Glass Technology, the American Ceramic Society, Canada, 2007.
3. Oliver Anspach, Ralf Keding, Christian Russel, Oriented lithium disilicate glass-ceramics prepared by electrochemically induced nucleation, J. Non-Crystalline Solids; 351: 656–662(2005).
4. Ariadna A. Morales, Heriberto Pfeiffer, Arturo Delfin, Silvia Bulbulian, Phase transformations on lithium silicates under irradiation, J. Materials Letters;50:36–40 (2001).
5. Burak Taskonak, Atilla Sertgöz, Two-year clinical evaluation of Lithia-disilicate-based all-ceramic crowns and fixed partial dentures, J. Biomaterials;26:3235–3241(2005).
6. X. Zheng, G. Wen, L. Song, X. X. Huang, Effect of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics, J. Acta Materiala; 56: 549-558(2008).
7. Elke Apel., Christian van't Hoen, Volker Rheinberger, Wolfram Höland, Influence of ZrO_2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system, J. the European Ceramic Society; 27: 1571–1577(2007).
8. A. Arvind, A. Sarkar, V. K. Shrikhande, A. K. Tyagi, G. P. Kothiyal, The effect of TiO_2 addition on the crystalization and phase formation in lithium aluminium silicate (LAS) glasses nucleated by P_2O_5 , J. Physics and Chemistry of Solids; 69: 2622– 2627(2008).
9. W. B. Saunders Compay, Phillips' Science of Dental Material, tenth edition, 1991.
10. Chung-Cherng Lin., Pouyan Shen, H. M. Changb, Y. J. Yang, Composition dependent structure and elasticity of lithium silicate glasses: Effect of ZrO_2 additive and the combination of alkali silicate glasses, J. European Ceramic Society 2006; 26: 3613–3620.
11. P. C. Soares Jr. E. D. Zanotto, V. M. Fokin, H. Jain, TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses, J. Non-Crystalline Solids 2003; 331: 217–227.

مروری بر سرامیک‌های هسته‌ای

علی احمدی، زهره هم نبرد، رفیع علی رحیمی

سازمان انرژی اتمی ایران

zhamnabard@nrcam.org

چکیده: با توجه به نیاز روز افزون به انرژی هسته‌ای در سال‌های اخیر، در این نوشتار سعی شده است با مروری بر کاربردهای مهم سرامیک‌ها در حوزه هسته‌ای، آشنایی بیشتری برای علاقمندان و متخصصین فراهم گردد. کاربردهای مورد اشاره شامل استفاده از سرامیک‌ها در سوخت هسته‌ای، مواد جاذب، کنترل کننده و منعکس کننده نوترون در راکتورهای هسته‌ای، مواد نگهدارنده پسماندهای هسته‌ای، دوز سنجی اشعه، محصور سازی و حفاظت در برابر اشعه می‌باشد که در قالب سه دسته سرامیک‌های اکسیدی، غیر اکسیدی، شیشه و شیشه سرامیک‌ها ارائه گردیده است.

۱- مقدمه

انرژی هسته‌ای از شکافت یا گداخت هسته اتم‌هایی نظیر اورانیوم، پلوتونیوم ایجاد می‌شود. این انرژی دارای کاربردهای فراوانی در حوزه صنعت، کشاورزی و پزشکی می‌باشد. تولید آن نسبت به انرژی‌های دیگر ارزان‌تر است و آلودگی زیست محیطی کمتر در مقایسه با روش‌های تولید انرژی از طریق سوخت‌های فسیلی، ایجاد می‌کند. در حال حاضر حدود ۴۵۰ نیروگاه هسته‌ای در ۳۲ کشور جهان مشغول بکار می‌باشند. در آمریکا حدود ۲۰ درصد، در فرانسه ۷۷ درصد و در انگلیس ۲۵ درصد برق مصرفی از انرژی هسته‌ای تامین می‌گردد، در این میان، سرامیک‌ها نقش بسزایی را در این حوزه انرژی از خود بروز داده‌اند.

امروزه سرامیک‌ها علاوه بر کاربردهای سنتی رایج، در بسیاری از صنایع و تکنولوژی‌های پیشرفته جایگاه مهمی دارا می‌باشند. از جمله می‌توان به استفاده از این مواد در حوزه‌های مختلف تکنولوژیکی نظیر صنایع نظامی، هوا فضا، خودرو، الکترونیک، هسته‌ای، امور پزشکی و... اشاره نمود. یکی از کاربردهای مهم سرامیک‌ها، استفاده از آنها در صنایع هسته‌ای است که باعث گردیده در طبقه‌بندی جدید سرامیک‌ها شاخه‌ای به نام سرامیک‌های هسته‌ای شکل بگیرد.

با نگاهی به آینده راکتورهای شکافت نسل چهارم و راکتورهای گداخت، می‌توان سیستم‌های راکتور آزمایشگاهی ترموهسته‌ای بین‌المللی ($ITER^1$) یا راکتورهای دمای بالا را به عنوان نسل بعدی واحدهای هسته‌ای معرفی نمود. به عنوان مثال واحد ترموهسته‌ای با قدرت گداخت ۵۰۰ MW و با بازدهی ده برابر راکتورهای حاضر کار می‌کند. تحت این شرایط دمای پلاسما و فلاکس نوترون‌ها در داخل اجزاء راکتور بسیار بالا می‌باشد. در شکل ($a1$) مواد مورد نظر برای چنین واحد نیروگاهی نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد فلزات دیرگداز، فولادهای فریتی یا فریتی/مارتنزیتی با اکتیویته پائین ($RAFM^2$)، کربن و گرافیت، و سیلیکون کاربرد از یک طرف و کامپوزیت‌هایی زمینه فلزی مانند فولادهای تقویت شده با ذرات اکسیدی (ODS^3) در این راکتورها کاربرد دارند. راکتورهای شکافت دما بالا نیز به عنوان یکی از گسترده‌ترین واحدها در نظر گرفته شده است. این واحدها با خروجی ۵۰۰ MW در دمای حدود ۱۳۰۰ K و با فشار ۵ MPa با خنک کننده هلیوم کار می‌کند. در اینجا مواد مورد نیاز آلیاژهای بر پایه نیکل، ترکیبات بین فلزی آلومینیوم-تیتانیوم، فولادهای تقویت شده با

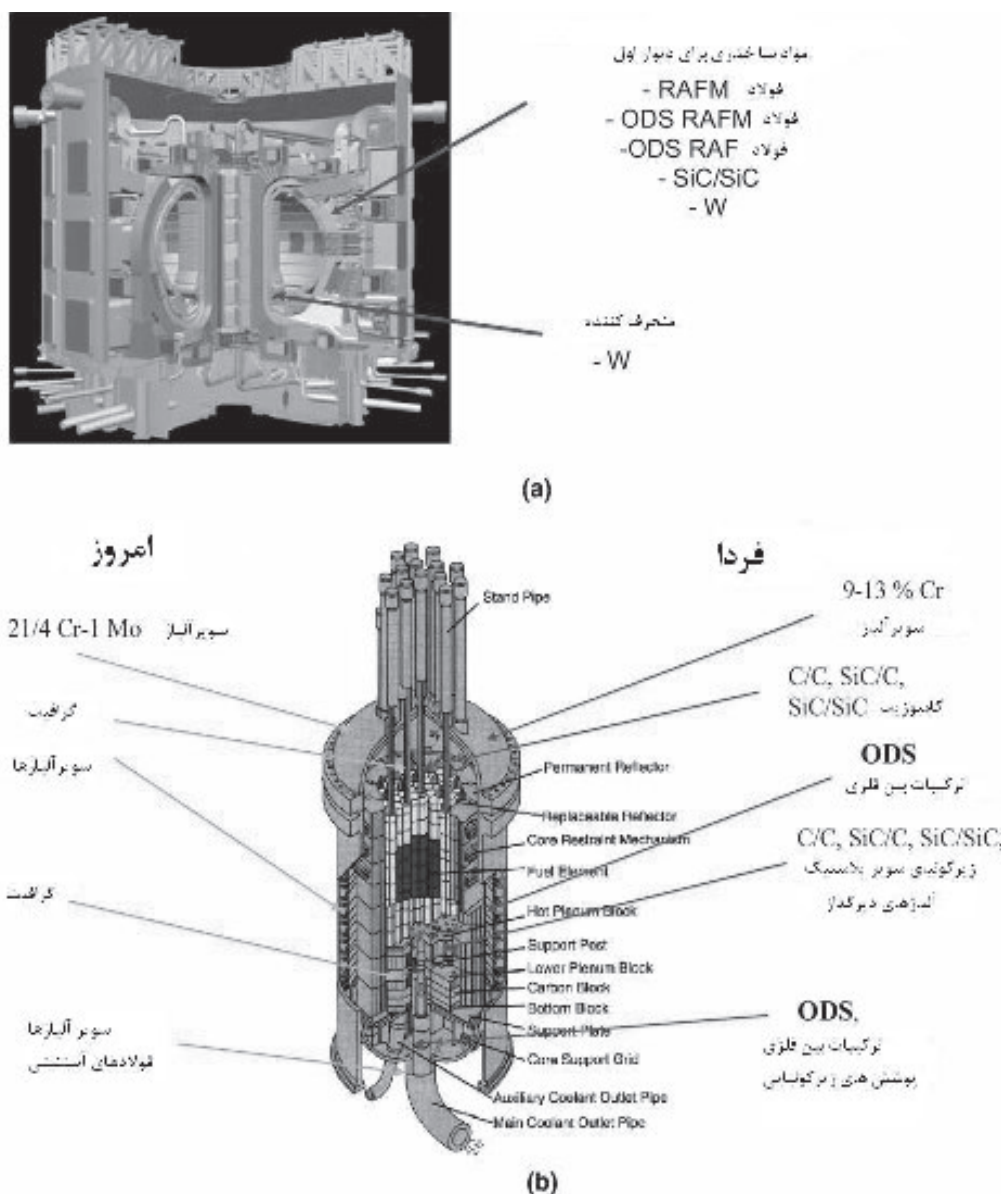
¹ Internatinal Thermonuclear Experimental Reactor

² Reduced activation ferritic/marthenstic

³ Oxide dispersion straightens steel



ذرات اکسیدی، گرافیت و زیرکونیا می‌باشد (شکل ۱b) [۱] از انواع فولادها و آلیاژهای مذکور به عنوان مواد ساختاری در راکتور و از گرافیت به عنوان بازتاب کننده نوترون استفاده می‌گردد. کامپوزیت‌های SiC/SiC و زیرکونیای سوپر پلاستیک به عنوان مواد حفاظت کننده از هسته مرکزی راکتور استفاده می‌شوند و پوشش‌های زیرکونیایی به عنوان پوشش‌های ضد حرارتی^۱ در لوله‌های خنک کن کاربرد دارند.



شکل ۱- (a) واحد گداخت، (b) هسته راکتور دما بالا [۱]

از نظر ترکیبی سرامیک‌های مورد استفاده در صنایع هسته‌ای را می‌توان به سه گروه اصلی طبقه‌بندی نمود:

- سرامیک‌های اکسیدی شامل سرامیک‌های آلومینایی، زیرکونیا، اکسید اورانیم، اکسید اریتم و...
- سرامیک‌های غیر اکسیدی و کامپوزیت‌های آن شامل انواع کاربیدها، نیتريد‌ها، بوریدها و...
- انواع شیشه و شیشه-سرامیک‌های مورد استفاده در صنایع هسته‌ای

در این نوشتار سعی شده است که با مروری بر کاربردهای مهم سرامیک‌های هسته‌ای، نقش آنها در این صنعت استراتژیک بیشتر عیان گردد.

¹ Thermal barrier coatings

۲- کاربرد سرامیک‌های اکسیدی در صنایع هسته‌ای

۲-۱- سوخت هسته‌ای

۲-۱-۱- سوخت اکسید اورانیوم

سرامیک‌های اکسیدی عمدتاً به دلیل مقاومت به اکسیداسیون بالا، خنثایی شیمیایی، عایق الکتریکی و هدایت حرارتی نسبتاً بالا کاربردهای مختلفی در این صنعت دارا می‌باشند. از جمله مهمترین این اکسیدها می‌توان به اکسید اورانیوم اشاره نمود که در حال حاضر به عنوان مهمترین سوخت هسته‌ای در اکثر راکتورهای در حال کار استفاده می‌گردد. به طور کلی سوخت راکتورهای هسته‌ای از مواد و منابع قابل شکافت شامل ترکیبات اورانیوم، پلوتونیوم و توریم تشکیل می‌شود. ترکیب این عناصر به صورت اکسیدی و یا مخلوطی از اکسیدهای این عناصر از راندمان بالاتری برخوردار است. اما معمول ترین سوخت مورد استفاده در راکتورهای تجاری با خنک کن آبی، اکسید اورانیوم است که در مواردی با مقادیر کمی از سوخت‌های دیگر و یا افزودنی‌های کنترل کننده نوترون نظیر گادولینیم، ترکیب می‌شود. ویژگی‌های ریزساختاری قرص‌های UO_2 سینتر شده نظیر دانسیته، نسبت تخلخل باز به بسته و شکل دانه و تخلخل‌ها، تاثیر مستقیمی بر عملکرد راکتور داشته و تغییرات ابعادی ناشی از پرتوهای مختلف (تراکم و تورم)، محصول شکافت و میان کنش با غلاف سوخت را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در صورتیکه قرص‌های اورانیوم مورد استفاده در راکتور از دانسیته بالایی برخوردار باشند، راکتور طراحی شده فشرده‌تر خواهد بود. این در حالیست که اگر عدد دانسیته خیلی بالا باشد بادکرده گی قرص‌ها در طول مدت پرتودهی به غلاف سوخت آسیب می‌رساند. لذا قرص‌های UO_2 که عموماً در راکتورهای آب سبک استفاده می‌شوند، دانسیته‌ای در محدوده ۹۴ تا ۹۷ درصد دانسیته تئوریک دارند. طول میله سوخت در راکتورهای تجاری که حاوی چندین قرص سوخت به ابعاد حدود ۱/۵ سانتی‌متر ارتفاع و یک سانتی‌متر قطر می‌باشد، حدود ۲/۵ تا ۴ متر است. در حین کار قرص‌های سوخت تحت پرتو قرار گرفته و محصولات شکافت تولید می‌شود که باعث بادکرده گی قرص می‌گردد. در بعضی موارد تغییر شکل ناشی از بادکرده گی بسیار بالا بوده و باعث شکست قرص و در نتیجه آزاد شدن ذرات رادیواکتیو به خنک کننده راکتور می‌شود. از طرف دیگر مهاجرت تخلخل به مرزهای دانه در طول فرایند شکافت نیز تراکم قرص سوخت را به همراه دارد. این فرایند منجر به تشکیل جای خالی در ستون قرص شده که تغییراتی در واکنش‌پذیری، انتقال گرما یا تخریب میله سوخت به همراه داشته و بر کارکرد راکتور تأثیر منفی خواهد داشت. می‌توان پدیده‌های تراکم و تورم در قرص را از طریق برابری یکی در برابر دیگری متعادل نمود و این مسئله با دقت ویژه در فرایند ساخت قرص هسته‌ای قابل دستیابی است.

به طور کلی ریزساختار قرص‌های سوخت هسته‌ای به ویژگی‌های پودر اولیه و فرایند قرص سازی بستگی دارد. ویژگی‌های پودر اولیه، فرایندهای دیگر نظیر بهینه سازی پودر، پرس و قابلیت سینترپذیری پودر را تحت تأثیر قرار می‌دهند و از اینرو تأثیر منحصر بفردی بر ویژگی‌های قرص UO_2 دارند از اینرو ارائه اطلاعات کامل از سنتز و خصوصیات پودر مورد استفاده به منظور تنظیم ویژگی‌های قرص ضروری است. به صورت نمونه، این ارتباط در جداول ۱ و ۲ بصورت کمی نشان داده شده است.

روش‌های سنتز پودر اکسید اورانیوم را می‌توان به دو دسته کلی روش‌های تر و خشک تقسیم نمود. فرایند شیمیایی تر شامل رسوب دهی اورانیوم از محلول نمک، به صورت محصول میانی دی اورانات آمونیوم (ADU^1) و یا کربنات اورانیل آمونیوم (AUC^2) و در ادامه کلسیناسیون به منظور تهیه پودر UO_2 است. فرایند شیمیایی خشک شامل تبدیل UF_6 به UO_2 از طریق واکنش‌های حالت گازی می‌باشد.

¹ Ammonium diuranate

² Ammonium uranyl carbonate

در صورتیکه پودر UO_2 قابل جریان و با سینتریپذیری کافی تهیه شود عمل پرس مستقیماً امکانپذیر است معمولاً پودرهای حاصل از روش AUC مستقیماً پرس می‌گردد. در این حالت نیازی به آسیاب، متراکم سازی اولیه، گرانولاسیون و اختلاط بایندها و روانکارها نمی‌باشد، در نتیجه مرحله واکس زدایی قبل از سینترینگ نیز انجام نمی‌گردد [۳]

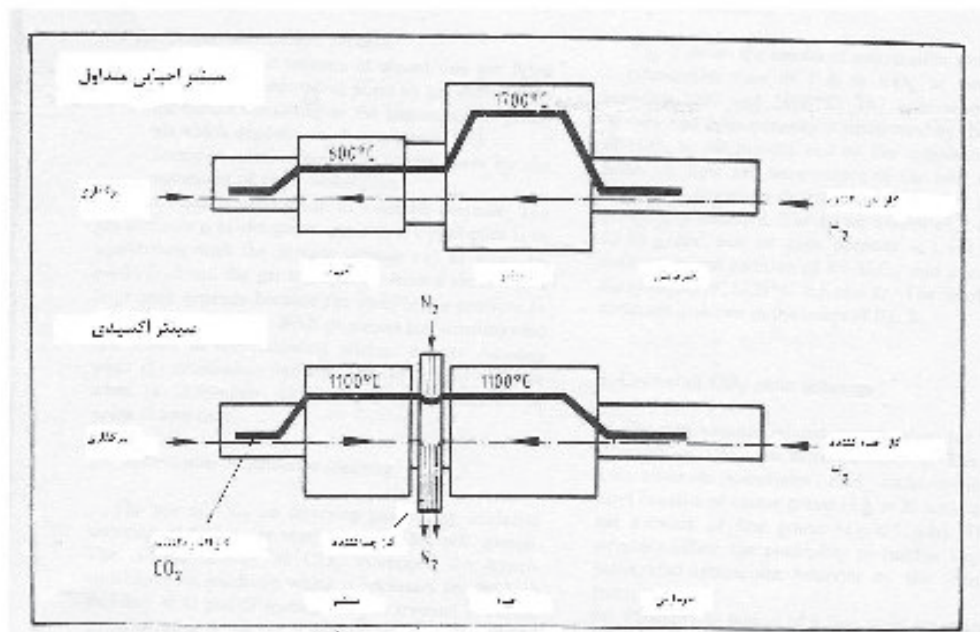
جدول ۱- ویژگی‌های نمونه‌های پودری [۲]

ویژگیها	UO_2 -AUC			UO_2 -ADU
	A	B	C	D
نسبت O/U	۲/۱۷	۲/۱۸	۲/۱۶	۲/۱۹
درصد آب	۰/۱۵	۰/۱۶	۰/۱۴	۰/۲۱
ناخالصی (ppm)	۶۰	۱۶۰	۹۰	۱۱۰
مساحت سطح (m^2/gr)	۴/۲۹	۵/۳۷	۶/۶۶	۶/۰۴
دانسیته ریختن (gr/cm^3)	۳/۱۱	۲/۹۲	۲/۵۶	۱/۹۷
دانسیته کلی (gr/cm^3)	۲/۲۴	۲/۱۵	۲/۰۸	۱/۰۲
قطر متوسط (μm)	۲/۹۳	۲/۷۸	۲/۶۸	۰/۶۳

جدول ۲- فشار پرس، دانسیته خام، دانسیته و تخلخل پس از سینتر نمونه‌های پودری مختلف [۲]

نمونه پودر	فشار پرس (ton/cm^2)	دانسیته خام (gr/cm^3)	دانسیته سینتر (gr/cm^3)	درصد تخلخل	
				باز	بسته
A	۱/۴۹	۴/۸۲	۱۰/۱۲	۴/۳	۳/۴
	۲/۲۳	۵/۳۲	۱۰/۵۳	۰	۳/۹
	۴/۴۶	۵/۹	۱۰/۶۷	۰	۲/۶
B	۱/۷۱	۴/۸۹	۱۰/۱۸	۳/۵	۳/۶
	۴/۵۴	۵/۸۳	۱۰/۶۵	۰	۲/۸
	۵/۹۵	۶/۱۰	۱۰/۷۱	۰	۲/۳
C	۱/۴۹	۴/۸۴	۱۰/۳۴	۲/۳	۳/۴
	۴/۹۱	۵/۸۱	۱۰/۶۴	۰	۲/۹
	۵/۸۰	۵/۹۸	۱۰/۷۰	۰	۲/۳
D	۰/۸۹	۴/۵۶	۱۰/۵۰	۰	۴/۲
	۲/۳۸	۵/۳۶	۱۰/۷۰	۰	۲/۴
	۴/۳۱	۵/۸۱	۱۰/۷۶	۰	۱/۸

سینترینگ معمولی UO_2 در اتمسفر احیاء (H_2) در دمای حدود $1700^\circ C$ صورت می‌گیرد. ماده اولیه برای ساخت قرص‌های UO_2 استوکیومتری، پودر فوق استوکیومتری UO_{2+x} (مثلاً $UO_{2.15}$) می‌باشد. ابتدا قرص‌های خام UO_{2+x} احیاء شده و سپس تراکم در دمای $1700^\circ C \leq$ و نسبت O/U نزدیک به ۲ اتفاق می‌افتد. ولی در فرایند سینترینگ اکسیدی، تراکم قبل از احیاء انجام می‌شود (شکل ۲). سرعت تراکم بوسیله ضریب نفوذ شبکه‌ای U که در UO_{2+x} به طور تناسبی با x^2 افزایش می‌یابد، کنترل می‌شود. استوکیومتری UO_{2+x}/U_4O_{9-y} بوسیله اکتیویته گاز اکسیژن کنترل می‌شود، چون در دمای بیش از $600^\circ C$ تحرک اکسیژن در این شبکه‌ها بیشتر است، به خاطر افزایش قابل توجه نفوذ U در اکسید اورانیوم فوق استوکیومتری، سینتر اکسیدی در دماهای پائین (مثلاً $1100^\circ C$) و در فاصله‌های زمانی کوتاه‌تر انجام می‌شود. احیاء اکسید اورانیوم سینتر شده بوسیله تغییر اتمسفر سینتر به H_2 برای یک دوره کوتاه، بدون هیچگونه اثر منفی بر روی انسجام قرص UO_2 انجام می‌شود [۴].



شکل ۲- مقایسه بین کوره‌های سینتر اکسیدی و احیایی سوخت هسته‌ای [۴]

۲-۱-۲- سوخت با زمینه خنثی

در سال‌های اخیر استفاده از اکسید زیرکونیم (زیرکونیا) در سوخت هسته‌ای به علت پایداری شیمیایی و نقطه ذوب بالا مطرح شده است. زیرکونیا مکعبی با نقطه ذوب حدود ۳۰۰۰ کلوین و مقاومت در برابر اشعه بالا کاندیدای مناسبی برای حبس انواع اکتینیدهای رادیواکتیو حاصل از سوخت هسته‌ای است. در این حالت با افزودن اکسیدهای Y_2O_3 و Er_2O_3 به عنوان عامل پایدارکننده ترکیبات با فرمول شیمیایی $Er_xY_yPu_zZr_{1-(x+y+z)}O_{2-(x+y)/2}$ به عنوان سوخت هسته‌ای مطرح می‌باشند. ویژگی این سوخت اینست که حاوی مواد قابل شکافت مانند U_{238} نمی‌باشد. مهمترین مشکل این نوع سوخت‌ها، هدایت حرارتی کمتر آن نسبت به اکسید اورانیم می‌باشد. برای رفع این مشکل سوخت به صورت کامپوزیت همراه با فلز یا سرامیک اکسیدی با هدایت حرارتی بالاتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، یکی از محصولات جانبی تولید شده در راکتورهای هسته‌ای با سوخت اورانیم، پلوتونیم است. روش‌های مختلفی برای ذخیره سازی پلوتونیم وجود دارد. یکی از روش‌ها انتقال و ذخیره سازی پلوتونیم به صورت مخلوط اکسیدی (MOX) و در راکتورهای آب سبک است. به دلایلی که در بالا اشاره شد، استفاده از سوخت‌های با زمینه خنثی نظیر زیرکونیا بسیار موثر است. موسسه تحقیقات انرژی اتمی ژاپن (JAERI) ترکیب سوختی را که شامل مخلوط زیرکونیا و اسپینل می‌باشد را با موفقیت مورد استفاده قرار داده است. اسپینل به عنوان تامین کننده هدایت حرارتی بالا عمل می‌نماید. در این میان استفاده از زیرکونیا به صورت سرمت و همراه با یک جزء فلزی با هدایت حرارتی بالاتر قابل بررسی است. سوخت مورد نظر حاوی ذرات بسیار ریز پلوتونیم دوپ شده داخل زیرکونیا پخش شده در زمینه خنثی فلزی است. به علت احتمال کاهش دمای مرکز سوخت حداکثر اندازه قطر ذرات سوخت ۴۰۰ میکرومتر است. در این میان استفاده از روش‌های مناسب جهت تهیه میکروکره‌های زیرکونیایی قابل بررسی می‌باشد. در صورت جداسازی این عنصر از پسماندهای سوخت هسته‌ای، عنصر Americium (Am) مهمترین عامل خطرناک باقیمانده در پسماند هسته‌ای خواهد بود. به منظور جلوگیری از صدمات ناشی از وجود این عنصر در پسماند، سوخت‌های با زمینه خنثی (IMF^1) ابداع شده است. این نوع سوخت‌ها به صورت محلول جامد، حاوی عوامل بازدارنده تبدیل Am به اکتینیدهای سمی جدید می‌باشند.

¹ inert matrix fuel

نکاتی که به منظور انتخاب IMF مناسب مورد توجه می‌باشد عبارتند از دمای ذوب بالا، هدایت حرارتی بالا، عدم وقوع تغییرات فازی، سازگاری با غلاف سوخت، پایداری در برابر اشعه و خواص مکانیکی مطلوب. سرامیک‌های مناسب برای این کاربرد عبارتند از اسپینل ($MgAl_2O_4$)، زیرکن ($ZrSiO_4$)، اکسید سریم (CeO_2)، سرامیک‌های غیراکسیدی نظیر کاربید سیلیسیم و نیتريد سیلیسیم، مونازیت ($CePO_4$) و زیرکونیای پایدار شده با سریا، ایتريا و اربيا [۶۵].

۲-۲- پوشش‌های محافظ

یکی از کاربردهای دیگر سرامیک‌های اکسیدی در صنایع هسته‌ای استفاده از آنها به صورت پوشش و به عنوان محافظ در برابر نفوذ ایزوتوپ‌های هیدروژن در راکتورهای هسته‌ای می‌باشد. ایزوتوپ‌های هیدروژن نظیر تریتم تمایل به نفوذ در ساختارهای فلزی راکتورها را دارند. پوشش‌های سرامیکی از جنس Al_2O_3 و Eu_2O_3 به عنوان عامل حفاظت کننده در برابر نفوذ این ایزوتوپ‌ها بکار برده می‌شود. ویژگی‌های مهم دیگر این پوشش‌ها مقاومت الکتریکی و مقاومت خوردگی بالا می‌باشد. به منظور دستیابی به پوشش‌های با کیفیت بالا و ساختار بلوری مناسب روش‌های ویژه پوشش دهی برای تهیه آنها استفاده می‌گردد [۸۷].

۲-۳- نگهداری و بازیافت پسماندهای هسته‌ای

در طی دهه‌های اخیر یکی از چالش‌های روبروی دانشمندان هسته‌ای پایدار سازی و نگهداری ضایعات هسته‌ای درجه بالا (HLW^1) بشکل جامد بوده است، چرا که بدینوسیله می‌توان انسان را از تشعشعات پرتوهای منتشره از این مواد حفظ نموده و از طرفی از گسترش آن در محیط زیست و آلوده کردن آب‌های زیرزمینی جلوگیری نمود. چنین پسماندهایی به لحاظ حجمی تنها ۳٪ ضایعات هسته‌ای را تشکیل می‌دهند ولی به لحاظ میزان رادیواکتیویته، بیش از ۹۵٪ را در بر می‌گیرد [۹]. این پسماندها عمدتاً از باز فراوری سوخت‌های مصرف شده هسته‌ای حاصل می‌گردد. منابع اصلی پرتو در HLW واپاشی β محصولات شکافت (^{137}Cs و ^{90}Sr) و واپاشی α عناصر اکتینید (U ، Np ، Am ، PU و Cm) می‌باشد. واپاشی β ذرات پر انرژی β ، هسته‌های برگشتی (recoil) کم انرژی و اشعه γ تولید می‌کند در حالیکه واپاشی α ذرات پرانرژی α (۴/۵ تا ۵/۵ مگا الکترون ولت)، هسته‌های پر انرژی (۷۰ تا ۱۰۰ کیلو الکترون ولت) و مقداری اشعه γ تولید می‌کند [۱۰ و ۱۱]. در سال‌های اخیر با ورود یک ماده سرامیکی جدید موسوم به سینراک، تحولی شگرف در زمینه نگهداری این نوع پسماندها حاصل شده است. سینراک یک ماده سنتزی چند فازی بر پایه تیتانات می‌باشد که از طریق ذوب القایی مواد اولیه اکسیدی یا پرس گرم پودر مواد اولیه بدست می‌آید و اخیراً از تکنیک‌های جدیدتری نظیر سل-ژل برای تهیه آن نیز استفاده شده است [۱۲]. این ماده اولین بار در سال ۱۹۷۸ توسط پروفیسور Ted ringwood در دانشگاه ملی استرالیا سنتز شد [۱۳ و ۱۴]. فازهای عمده آن زیرکونولیت ($CaZrTi_2O_7$)، پرووسکایت ($CaTiO_3$)، هولاندیت ($BaAl_2Ti_6O_{16}$) می‌باشد. این ماده انواع مختلفی از نوع B تا FAL دارد که بر حسب نوع ضایعات هسته‌ای می‌توان آن را طراحی نمود. در ماده سینراک، فاز زیرکونولیت عناصر خاک‌های کمیاب و اکتینیدها را در برمی‌گیرد. پرووسکایت عناصر خاک‌های کمیاب و اکتینیدها و استرانسیم را در بر می‌گیرد و هولاندیت Cs ، Rb و Ba را از میان رادیونوکلوئیدها نگهداری می‌کند. در برخی موارد فاز پایروکلر (pyrochlore) با فرمول $A_2B_2O_7$ که به لحاظ ساختاری شبیه زیرکونولیت است در بعضی ترکیب‌ها وجود دارد [۱۷-۹].

نوع متداول این ماده synroc -C (synroc -B + مواد پسماند) است که برای نگهداری مایعات حاوی ضایعات هسته‌ای درجه بالا ناشی از بازفراوری سوخت مصرف شده راکتورهای آب سبک استفاده می‌گردد. نکته قابل توجه آن است که با توجه به نوع پسماندهای HLW می‌توان انواع دیگری از آن را تهیه نمود. به عنوان مثال

¹ High Level Waste

می‌توان به D-synroc اشاره نمود که حاوی فاز نفلین $(Na,k)AlSiO_4$ بجای هولاندیت بعنوان میزبان Cs، Rb و Ba می‌باشد، نوع دیگر F-synroc می‌باشد که غنی از فاز pyrochlore یا زیرکونولیت بوده و برای نگهداری سوخت مصرف شده و بازیابی نشده استفاده می‌گردد و حاوی مقادیر زیادی Pu و U می‌باشد و نوع آخر FA-synroc است که برای نگهداری ضایعات هسته‌ای غنی از اورانیوم استفاده می‌شود [۱۷ و ۹]. در جدول (۳)، آنالیز فازی و شیمیایی SYNROC-B ارائه شده است.

جدول ۳- آنالیز شیمیایی و فازی B-synroc [۱۶ و ۱۸]

آنالیز فازی (%)			آنالیز شیمیایی (%)				
Hollandite	Zirconolite	Perovskite	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	CaO
۳۵	۳۲	۳۳	۵۹/۵	۶	۱۱/۴	۷/۲	۱۵/۹

مزایای استفاده روزافزون از synroc نسبت به مواد شیشه‌ای مورد استفاده در این کاربرد نگهداری میزان بیشتری از مواد پسماند، در بر گرفتن محدوده وسیعی از رادیو نوکلئیدها بخصوص عناصر اکتینید، مقاومت به خوردگی بالاتر، پایداری حرارتی بیشتر، مقاومت مکانیکی بهتر و هدایت حرارتی بالاتر این مواد می‌باشد [۹-۱۵]. به عنوان مثال از آنجاییکه هدایت حرارتی سینراک بالاتر از شیشه است، تنش‌های حرارتی ناشی از گرمای آزاد شده بوسیله مواد HLW کمتر است. تنش‌های حرارتی بالا باعث ایجاد ترک‌های داخلی شده و در نتیجه سرعت خوردگی و خروج مواد پسماند تسریع می‌گردد [۱۵]. همچنین مقاومت حرارتی بالاتر در شرایط هیدروترمال باعث می‌شود که سینراک را بتوان در اعماق بیشتری در قشر زمین بکار برد [۱۶] و بازیابی مواد HLW از سینراک که می‌تواند در مواردی مورد سوء استفاده قرار گیرد بدلیل مقاومت شیمیایی بالاتر آن نسبت به شیشه مشکل‌تر است [۱۳].

شکل‌دهی نمونه‌های synroc با انواع روش‌های پرس گرم تک محوره در قالب‌های گرافیتی، پرس گرم ایزواستاتیک و پرس سرد همراه با سینتر پودر صورت می‌گیرد. همچنین این نمونه‌ها با ذوب مخلوط اکسیدی و نیترات‌های مختلف و در دماهای تا ۱۵۵۰°C آماده می‌شوند [۱۸ و ۱۹].

۳- کاربرد سرامیک‌های غیر اکسیدی و کامپوزیت‌های آنها در صنایع هسته‌ای

مقاومت اکسیداسیون بالا، سختی بالا، خنثایی شیمیایی، هدایت حرارتی بسیار بالا و هدایت الکتریکی مناسب از مهمترین ویژگی‌های سرامیک‌های غیراکسیدی است که استفاده از آنها را در کاربردهای هسته‌ای جذاب نموده است. سیلیکون کارباید، نیتريد بور، کاربید بور و کامپوزیت‌های آنها از جمله مهمترین سرامیک‌های مورد استفاده در این صنعت می‌باشند. در این بخش به کاربردهای این نوع سرامیک‌ها اشاره می‌گردد.

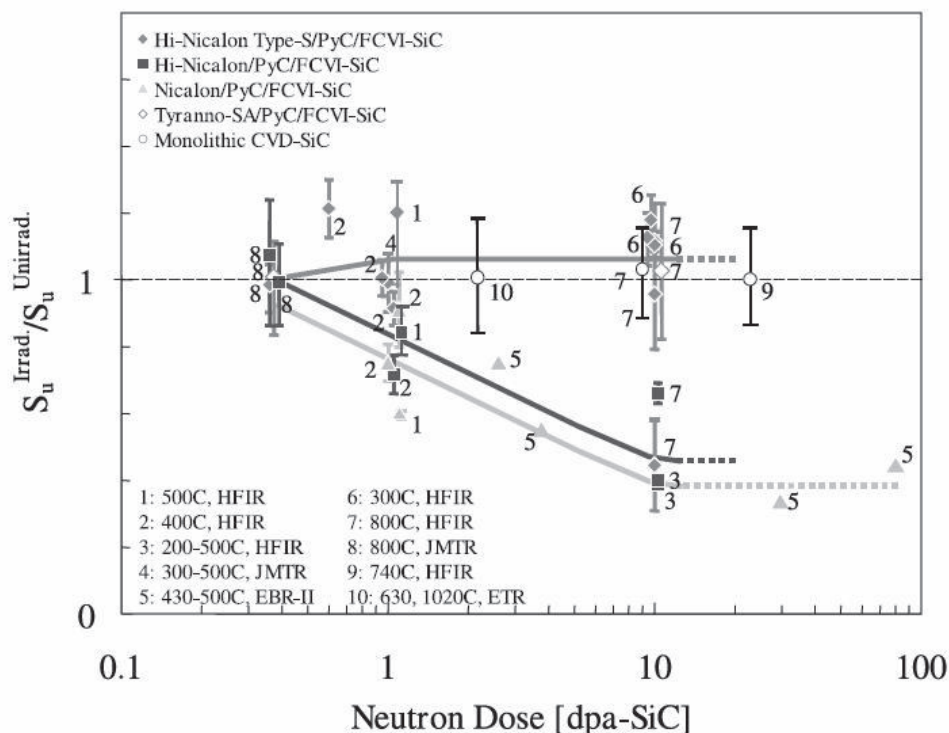
۳-۱- بدنه راکتورهای هسته‌ای

کامپوزیت‌های SiC/SiC دارای دمای کاری بالا، مقاومت به اشعه مناسب، چقرمگی، مقاومت به خزش و مقاومت به خوردگی عالی در دمای بالا می‌باشند همچنین اکتیویته القایی آنها پائین می‌باشد به عنوان مثال درجه اکتیو بودن این کامپوزیت‌ها ۵ برابر کمتر از فولاد زنگ نزن است که به طور معمول در این موارد از آن استفاده می‌شود. این خصوصیات باعث شده که کامپوزیت مذکور به عنوان ماده مناسب جهت استفاده در راکتورهای هسته‌ای در نظر گرفته شود. این کامپوزیت‌ها بیشتر به عنوان مواد ساختاری در دیوار اول^۱ و بلانک‌های راکتور هسته‌ای استفاده می‌شوند [۲۰].

در این کامپوزیت‌ها الیاف پیوسته SiC مورد استفاده قرار می‌گیرند و زمینه SiC می‌تواند به روش‌های مختلف

¹ First wall

نفوذی^۱ شکل بگیرد. تحقیقات نشان داده شده است که فاز β -SiC مقدار تورم حدود ۰/۱ تا ۰/۲ درصد در $800-1000^{\circ}\text{C}$ دارد که نشان دهنده پایداری در برابر اشعه بالای این ماده می‌باشد. با بهبود ویژگی‌های الیاف، این کامپوزیت‌ها خواص مکانیکی عالی تا 1200°C نشان می‌دهند. همچنین این مواد مقاومت به شوک و خستگی حرارتی مناسبی داشته از اینرو سیکل‌های متوالی روشن و خاموش کردن راکتور، آسیب ساختاری زیادی در آنها ایجاد نمی‌کند.



شکل ۳- استحکام بعد از پرتو دهی به قبل از پرتو دهی کامپوزیت‌های SiC/SiC بر حسب دوز پرتو [۲۱]

در تحقیق جامعی کامپوزیت‌های تولید شده با الیاف پیشرفته Hi-Nicalon نوع S و Tyranno-SA تحت اشعه قرار گرفتند و نتایج آزمایش با دیگر داده‌ها در محدوده دمایی معین برای SiC یکپارچه و کامپوزیت ساخته شده با این الیاف‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است. مقادیر استحکام نهایی بعد از پرتو دهی به استحکام نهایی قبل از پرتو دهی نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های مذکور هیچ کاهش استحکامی را تا دوز 10 dpa^2 نشان ندادند [۲۱].

۳-۲- تعدیل کننده‌ها^۲ و بازتابنده‌های^۴ نوترون

یکی از مسائل مهم در راکتورهای هسته‌ای نوترون‌های آزاد شده توسط شکافت بوده که دارای انرژی نسبتاً بالا، حدود (۲MeV) می‌باشند. به منظور ادامه واکنش‌های زنجیره‌ای در راکتور و عملیات شکافت مجدد، نوترون‌هایی که دارای انرژی در محدوده انرژی حرارتی یعنی (۰/۰۲۵ eV) می‌باشد، از شانس بالاتری برخوردار هستند. بنابراین کاهش مقدار انرژی نوترون توسط برخورد با اتم‌های دیگر انجام می‌گردد. به این منظور بایستی کاهش انرژی به ازای برخوردهای زیاد، سطح جذب پائین و سطح پراکنش نوترون بالا باشد. این عمل طی برخوردهای مکرر و میانگین فاصله برخوردهای کوچک انجام می‌گردد. نیاز هسته‌ای فوق، ویژگی‌های خاصی را برای انتخاب یک ماده بعنوان تعدیل کننده می‌طلبد. با توجه به معیارهای فوق،

^۱ Infiltration

^۲ Displacements per atom

^۳ Moderators

^۴ Reflectors

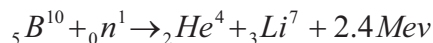
هیدروژن یک تعدیل کننده بسیار خوب است، اما بخاطر سطح جذب بالای نوترون توسط هیدروژن، استفاده از آن محدود می‌باشد. با توجه به محدودیت‌های فوق سبکترین هسته بعد از هیدروژن یعنی دوتریم را که مرکب از یک نوترون و یک پروتون می‌باشد را می‌توان برای این کاربرد بررسی نمود. اما مشکل اصلی برای استفاده گسترده از آن، کمبود نسبی و قیمت گران می‌باشد.

اتم‌های سبک دیگری نیز بالقوه تعدیل کننده می‌باشند، اما فقط بریلیم و کربن و یا ترکیبات آنها بهترین تعدیل کننده جامد هستند. ترکیبات بریلیم برای این منظور در راکتورها کاربرد دارند. اگرچه خواص کند کنندگی اکسید بریلیم قابل مقایسه با بریلیم فلزی نیست، ولی عوامل دیگری نظیر سهولت ساخت، پایداری در مقابل حرارت و تشعشع و قیمت پائین کاربرد این ترکیب را جذاب‌تر نموده است. اکسید بریلیم با استحکام مکانیکی عالی، انتقال حرارت بالا در حد فلز آلومینیوم و انبساط حرارتی پائین ویژگی‌های هسته‌ای مطلوبی است که کاربرد این سرامیک را جهت استفاده در مقاصد هسته‌ای مفید نموده و در چندین راکتور خنک شونده توسط گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

لازم به ذکر است که در مواردی بعضی از نوترون‌های آزاد شده از شکافت از واکنش زنجیره‌ای خارج شده و بدین وسیله جمعیت نوترونی کاهش می‌یابد. نوترون‌های نشت یابنده برای هرگونه هدفی بی‌فایده بوده و لازم است تا به ماده شکافت بعنوان سوخت اضافه گردد. این نشت نوترونی می‌تواند توسط یک بازتاب کننده کاهش یابد. ماده مورد استفاده بعنوان بازتاب کننده بایستی همان ویژگی‌های تعدیل کننده‌ها را تامین نموده و اطراف هسته راکتور را احاطه نماید [۲۲].

۳-۳- جذب کننده‌های نوترون

در یک راکتور هسته‌ای لازم است که واکنش‌های زنجیره‌ای با دقت بالا کنترل شود، از اینرو از میله‌های حاوی مواد با قابلیت جذب بالای نوترون استفاده می‌شود. عناصر با سطح جذب نوترون بالا، کادمیم (^{240}Cd) بارن، بور (^{10}B)، هافنیم (^{181}Hf)، ایریدیم (^{192}Ir) و جیوه (^{203}Hg) می‌باشند. بدلیل اینکه هافنیم، ایریدیم و جیوه عناصر نادر و گران هستند و کادمیم یک فلز نسبتاً کمیاب می‌باشد لذا اولویت اصلی، عنصر بور است. ساخت قطعات بور با استفاده از پرس گرم در دمای $800-1000^\circ\text{C}$ انجام می‌شود. برای استفاده از بور جهت کنترل نوترون‌ها باید مقدار مشخصی از بور موجود باشد، ضمن آنکه استحکام مکانیکی و طول عمر مناسب داشته باشد. استفاده از بور به شکل عنصر در این کاربرد محدودیت دارد. به همین دلیل از BN و B_4C ترکیبات دیگر بور استفاده می‌شود که تا دماهای بالا پایدار بوده و به شکل‌های کاملاً متراکم توسط پرس گرم تهیه می‌گردند [۲۲]. در کاربردهای هسته‌ای، کیفیت ترکیبات فوق با غنی کردن ایزوتوپ ^{10}B تا ۹۰٪ محتوی بور خالص بطور قابل توجهی بهبود می‌یابد. این ایزوتوپ از طریق واکنش زیر نوترون را مهار می‌کند.



سطح مقطع جذب این واکنش ۳۸۵۰ بارن برای نوترون‌های حرارتی است که این ماده را کاندیدای عالی برای راکتورهای حرارتی معرفی می‌کند. در انرژی‌های بالاتر سطح مقطع اکثر عناصر خیلی کوچک می‌شود در حالیکه سطح مقطع جذب ایزوتوپ ^{10}B به آرامی کاهش می‌یابد [۲۳].

همچنین کاربرد بور یا نیتريد بور نیز نقش مهمی در کنترل فعالیت‌های سوخت هسته‌ای دارند و بدین منظور به صورت پوشش بر روی قرص‌های سوخت هسته‌ای استفاده می‌شوند، این پوشش‌ها عموماً به روش CVD قابل اعمال می‌باشند [۲۴].

۳-۴- دزیتر ترمولومینسانس

در اثر تابش پرتوهای یونساز به برخی از کریستال‌ها، کسری از انرژی پرتو در کریستال ذخیره می‌گردد. انرژی ذخیره شده در کریستال در اثر حرارت و در دماهای معین به صورت نور مرئی ظاهر می‌گردد. این

پدیده ترمولومینسانس نامیده می‌شود. شدت نور ترمولومینسانس با انرژی جذب شده از پرتوهای یونساز ارتباط مستقیم دارد، از اینرو از این پدیده می‌توان برای دزیمتری پرتوها استفاده کرد. راندمان شدت نور ترمولومینسانس به عوامل متعددی از جمله جنس، ساختمان، درصد و نوع مواد دپ شده^۱ در کریستال دارد [۲۵].

انواعی از دزیمترهای ترمولومینسانس (TLD^2) که دارای هم ارزی خوب با بافت بدن^۳ از نظر جذب اشعه ولی با حساسیت ضعیف است، $LiF: Mg, Ti$ ، $BeONa$ و $Li_2B_4O_7(Mn)$ می‌باشد. انواع دیگر دارای هم ارزی پائین با بافت بدن ولی حساسیت بالا مثل: $CaSO_4(Tm, Dy)$ یا $CaF_2(Dy)$ و $Mg_2SiO_4(Tb)$ می‌باشد. داشتن TLD مناسب که هم دارای حساسیت بالا و هم ارزی خوبی با بافت‌های بدن باشد بسیار مهم است [۲۶]. خواص مطلوب برای داشتن ماده ترمولومینسانس مطلوب، دارا بودن حساسیت بالا، پیک ساده ترمولومینسانس در دمای حدود $200^\circ C$ ، معادل بودن با بافت بدن از نظر جذب دوز، رژیم استفاده مجدد و آنیل ساده، زمان اندازه‌گیری میزان دوز خیلی پائین و آستانه تشخیص پائین است [۲۷].

اگرچه $LiF: Mg, Ti$ معروف به $TLD-100$ یک ماده لومینسانس مفید برای دزیمتری ترمولومینسانس می‌باشد، ولی تحقیق برای تهیه ماده ترمولومینسانس ایده‌آل تا هنگامیکه تمام نیازهای موردنظر را برطرف سازد ادامه دارد. در همین راستا ماده ترمولومینسانس $LiF: Mg, Cu, P$ با حساسیت بالا تهیه شد که کیفیت‌های مطلوب فوق را دارا می‌باشد و حساسیت خود را در طی استفاده مجدد حفظ می‌کند. براساس مطالعاتی که در این مورد انجام گرفته است یکی از مزایای اصلی $LiF: Mg, Cu, P$ نسبت به $TLD-100$ حساسیت بالای این ماده در حدود ۲۰-۳۵ برابر می‌باشد [۲۸].

$LiF: Mg, Cu, P$ کاربردهای وسیع دیگری در دزیمتری حفاظت از اشعه در زمینه‌های دیگر دارد. بعنوان مثال از $LiF: Mg, Cu, P$ در استخراج نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد. نشان داده شد که $LiF: Mg, Cu, P$ به تابش ماورای بنفش حساس نمی‌باشد که این خصوصیت $LiF: Mg, Cu, P$ را قادر می‌سازد تا بوسیله نور تحت تاثیر قرار نگیرد. دزیمتر مذکور در یک ماهواره برای اندازه‌گیری تابش یونیزه کننده در فضای خارج از جو استفاده شد و نتایج رضایت بخشی به دست آمد. مسئله خاصی که در مورد مونیتورینگ محیطی وجود دارد آن است که میزان دز تشعشع محیطی پائین و طیفش پیچیده است از اینرو می‌بایستی دزیمتر مورد استفاده برای مونیتورینگ تشعشعات محیطی دارای هر دو ویژگی حساسیت بالا و پاسخ انرژی عالی باشد و حساس به دما و رطوبت نباشند تا طول عمر بیشتری را کسب کنند. $LiF: Mg, Cu, P$ این نیازها را برآورده می‌کند [۲۹].

۴- کاربرد شیشه و شیشه-سرامیک‌ها در صنایع هسته‌ای

۴-۱- شیشه و شیشه-سرامیک‌های مورد استفاده در دفن زباله‌های هسته‌ای

نگهداری پسماندهای با رادیواکتیویته بالا در شیشه فرایند شناخته شده‌ای است که به طور وسیعی طی ۴۰ سال گذشته در اکثر کشورهای غربی مورد استفاده قرار گرفته است. به این منظور یک ترکیب مناسب شیشه جهت حل کردن این مواد و ایجاد یک محصول شیشه‌ای یکنواخت که قابلیت تبدیل به اشکال مناسب جهت پسمانداری داشته باشد، انتخاب می‌گردد. در انتخاب ترکیب مناسب شیشه بایستی به پارامترهای میزان انحلال مواد HLW^4 در شیشه، دمای تشکیل شیشه و خوردگی پائین آن در محیط انبارداری توجه نمود.

بر این اساس سیستم‌های شیشه متنوعی می‌توان بکار برد که از لحاظ مکانیکی، حرارتی و شیمیایی پایداری مناسبی داشته باشند. مزیت اصلی استفاده از شیشه برای این کاربرد حلالیت مناسب مواد HLW در شیشه،

¹ Doped

² Thermoluminescence dosimeter

³ tissue- equivalence

⁴ High level waste

استفاده از دمای پائین برای تهیه بلوک‌های شیشه‌ای قابل انبارداری، عدم حساسیت به تغییر در ترکیب پسماند، پایداری شیمیایی بالای شیشه و مقاومت بالا در برابر تشعشعات مختلف می‌باشد.

پایدارترین ترکیب شیشه جهت نگهداری پسماند، شیشه سیلیسی است. به منظور کاهش دمای ذوب این شیشه‌ها از ترکیبات بور استفاده می‌شود. این افزودنی دمای مورد نیاز برای شیشه سازی را کاهش می‌دهد در حالیکه پایداری مناسبی را در محدوده ترکیبی مورد نظر حفظ می‌کند. بر این اساس در حال حاضر شیشه‌های بوروسیلیکاتی به عنوان ماده مناسب برای نگهداری مواد HLW در سرتاسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نوع شیشه‌ها محدوده وسیعی از ترکیبات پسماند را حل می‌کنند و ترکیب آن در موارد خاص و به منظور بهینه کردن ویژگی‌های مختلف، اصلاح می‌شوند. ترکیب‌های مطالعه شده عموماً در سیستم‌های بورو سیلیکات سدیم همراه با افزودنی‌هایی از دیگر اکسیدهای اصلاح کننده نظیر آلومینا، اکسیدهای لیتیم، کلسیم و روی بوده است.

برای ساخت بلوک‌های شیشه‌ای حاوی پسماند، ابتدا با عمل تبخیر ماده محلول HLW به صورت جامد در می‌آید و در مرحله بعد عمل کلسیناسیون صورت گرفته و در نهایت عمل شیشه سازی برای تشکیل یک فرم جامد و هموزن انجام می‌شود. دمای ذوب محدود به ۱۲۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد است تا تبخیر مواد شکافت به حداقل برسد. فرایند کلسیناسیون و شیشه سازی می‌تواند در یک محفظه رخ دهد که در این حالت پودر شیشه همراه با مواد HLW خشک شده به داخل ظرف ریخته می‌شود و سپس مذاب شیشه داخل قالب‌های خاصی موسوم به canister ریخته شده تا در آن سرد و منجمد گردد. در روش دیگر کلسیناسیون می‌تواند بصورت جداگانه و قبل از شیشه سازی در یک کوره تونلی صورت گیرد. بعد از ریختن به داخل ظروف مخصوص، عمل آیل و خنک شدن انجام شده و بلوک‌ها به قسمت انبارداری منتقل می‌شود [۱۴].

بسیاری از فازهای سرامیکی پایداری بیشتری در شرایط انبارداری نسبت شیشه‌های بوروسیلیکاتی دارند ولی تکنولوژی مربوط به ساخت سرامیک‌ها پیچیده‌تر از تولید شیشه (خصوصاً با توجه به نیاز به امکانات کنترل از راه دور در محیط‌های هسته‌ای) است. بنابراین شیشه- سرامیک‌ها می‌توانند یک ارتباط سودمند را بین خواص شیشه و سرامیک بوجود بیاورند چرا که آن‌ها آسان‌تر و ارزان‌تر از سرامیک‌ها تهیه می‌شوند و در عین حال پایداری بیشتری از شیشه‌ها نشان می‌دهند. علاوه بر موارد فوق شمار دیگری از مزیت‌های بالقوه در استفاده از شیشه- سرامیک‌ها شامل پایداری حرارتی و ویژگی‌های مکانیکی برتر و توانایی در طراحی ترکیب با توجه به ویژگی‌های خاص برای برطرف نمودن نیازهای مربوط به کاربردهای ویژه، توانایی تحمل تغییرات بیشتر در ترکیب پسماند نسبت به سرامیک‌ها را می‌توان نام برد. از طرف دیگر ساخت آنها نسبت به شیشه‌ها پیچیده‌تر بوده و پس از فرایند شیشه سازی نیاز به یک عملیات حرارتی تکمیلی می‌باشد.

سیستم‌هایی از شیشه- سرامیک‌ها که برای نگهداری مواد HLW ارائه شده است شامل شیشه سرامیک‌های آلومینو سیلیکات باریم، سیلیکات تیتانیم باریم، سیلیکات منیزیم کلسیم، سیلیکات تیتانیم کلسیم و شیشه سرامیک‌های بازالتی و فسفاتی می‌باشد [۱۴]. در کشورمان نیز تحقیقات در زمینه نگهداری مواد HLW در شیشه سرامیک‌ها صورت گرفته است که می‌توان به ساخت و بررسی مکانیزم تبلور شیشه سرامیک‌های $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ اشاره کرد [۳۰].

۴-۲- محصور سازی^۱ اشعه با شیشه‌های سربی

یکی از سیستم‌های شیشه‌ای مورد استفاده در صنایع هسته‌ای شیشه‌های سربی می‌باشد. شیشه سربی یک ماده آمورف متشکل از اکسیدهای سرب، سیلیسیم، عناصر قلیایی و قلیایی خاکی (به مقدار کم) می‌باشد. در این ترکیب همچنین به مقادیر خیلی کم از اکسیدهایی مثل تیتانیا و زیرکونیا جهت افزایش مقاومت شیمیایی

^۱ shielding

و ترکیبات حباب زدا استفاده می‌شود. ابتدا مخلوطی از مواد فوق تهیه و سپس ذوب می‌گردد. مذاب حاصله با سرد شدن تشکیل شیشه می‌دهد که بدلیل بالا بودن میزان اکسید سرب (۶۵-۵۵٪) در ترکیب اصطلاحاً شیشه سربی نامیده می‌شود و به دلیل بالا بودن میزان سرب باعث جذب پرتو گاما می‌گردد. شیشه سربی در سیستم ترکیبی ($\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)) قرار دارد ولی از عناصر قلیایی خاکی نظیر CaO ، MgO و غیره نیز می‌توان در فرایند ساخت استفاده کرد که هدف از انتخاب چنین ترکیبی علاوه بر خاصیت تضعیف پرتوهای هسته‌ای، ایجاد خواص نوری مطلوب، پایداری شیمیایی (در مقابل اسید و باز) و مقاومت در برابر تبلور بالا و حباب زدائی می‌باشد. ابتدا مذاب شیشه داخل قالب ریخته شده و داخل کوره آنیل قرار می‌گیرد. قطعات شکل داده شده به دلیل بالا بودن ابعاد دارای تنش‌های داخلی می‌باشند که برای رفع آن، بر اساس ترکیب شیمیایی و ابعاد قطعه، محاسبات مربوط به تعیین دما و زمان عملیات حرارتی مطابق روابط مورد کاربرد در صنعت شیشه استفاده می‌شود. شیشه بعد از عملیات حرارتی تحت آزمایش‌های مربوط به عبور نور مرئی توسط میکروسکوپ پلاریزان قرار داده می‌شود. پس از این مرحله شیشه‌ها مورد آزمایش‌های بررسی مقاومت شیمیایی و تضعیف پرتوها با انرژی بالا توسط دستگاه دز سنجی قرار می‌گیرند. از شیشه‌های سربی در پنجره آزمایشگاه‌های هات سل (جهت تهیه رادیو داروها) و اماکنی که میزان تشعشعات رادیواکتیو زیاد می‌باشد، استفاده می‌گردد [۳۱].

۵- نتیجه گیری

از آنچه گفته شد می‌توان به توانایی بالای مواد سرامیکی در صنعت هسته‌ای پی برد. این مواد اجزای اصلی قرص‌های سوخت هسته‌ای را تشکیل می‌دهند و بدلیل خواص مکانیکی، ویژگی‌های دما بالا مطلوب و مقاومت به اشعه مناسب در قسمت‌های مختلف راکتورهای هسته‌ای به عنوان مواد ساختاری و حفاظت کننده از هسته مرکزی راکتور مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین این مواد در پسمانداری ضایعات هسته‌ای به شکل‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین مشاهده می‌گردد سرامیک‌ها نقش بسزایی را از خود در قسمت‌های مختلف چرخه سوخت به نمایش می‌گذارند. با توجه به اینکه صنعت هسته‌ای در داخل کشور نوپا می‌باشد و نقش تاثیر گذار سرامیک‌ها در این صنعت، اهمیت تحقیقات در زمینه‌های مورد اشاره در جهت نیل به گسترش استفاده از سرامیک‌ها در صنعت هسته‌ای روشن می‌شود.

مراجع

1. C. Degueldre, Ch. Guéneau, "Introducing the nuclear material challenges", Nuclear Materials, 352, ix-xiii, (2006).
2. Y. w. Lee and M. S. Yang, "Characterization of HWR fuel pellets fabricated using UO_2 powders from different conversion process", nuclear materials 178: 217-226 (1991).
3. H. Assman, W. Dorr "Microstructure and density of UO_2 pellets for light water reactors as related to powder properties", Ceramic powders, Elsevier Scientific Publishing company, 707-718 (1983).
4. H. Assmann, W. Dorr and M. Peehs, "Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering" J. Nuclear Materials 140: 1-6 (1986).
5. H. J. Matzke, V. V. Rondinella, T. Wiss, "Materials research on inert matrices: a screening study" J. Nuclear Materials 274: 47-53 (1999).
6. K. Idemitsu, T. Arima, Y. Inagaki, S. Torikai, M. A. Pouchon, "Manufacturing of zirconia microspheres doped with erbia, yttria and ceria by internal gelation process as a part of a cermet fuel" J. Nuclear Materials, 319: 31-36 (2003).
7. F. Koch, R. Brill, H. Maier, D. Levchuk, A. Suzuki, T. Muroga, H. Bolt, "Crystallization behavior of arc-deposited ceramic barrier coatings" J. Nuclear Materials, 329-333: 1403-1406 (2004).
8. D. Levchuk, S. Levchuk, H. Maier a, H. Bolt, A. Suzuki, "Erbium oxide as a new promising tritium permeation barrier" J. Nuclear Materials, 367-370: 1033-1037 (2007).
9. B. V. Babu, S. Karthik, "evaluation of existing treatment technique and various problem associated with nuclear waste management" energy education science and technology,

- 14[2]: 93-102 (2005).
10. W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, "Radiation effects in Crystalline ceramics for the immobilization of high level nuclear waste and plutonium", J. Material Research, 13[6]: 1434-1484 (1998).
 11. Igor Jencic, "Radiation Damage in Nuclear waste Material", International conference on Nuclear Energy in Central Europe (2000).
 12. John R. Bartlett and James L. Woolfrey, "Preparation of Multicomponent Powders by Alkoxide Hydrolysis" J. Chem. Mater. 8:1167-1174 (1996).
 13. Macfarlane, Allison, "immobilization of excess weapon plutonium: A Better Alternative to Glass", Science, technology and public policy program, 271-309, (1998).
 14. I. W. Donald, B. L. Metcalef, R. N. J. Taylor, "the immobilization of high level Radioactive Waste Using Ceramics and Glasses" J. Material Science, 32:5851-5887 (1997).
 15. R. C. Ewing, W. J. Weber, F. W. Clinard, "Radiation effects in nuclear waste forms for high level radioactive waste" J. international Review, 29[2]:63-127 (1995).
 16. Rodney C. Ewing, Werner Lutze, "High Level Nuclear Waste Immobilization With Ceramics" J. Ceramics International, 17: 287-293 (1991).
 17. D. G. Bennett, J. J. W. Higgo, S. M. Wickham, "Review of Waste Immobilization Matrices", (Galson Science LTD, 2001).
 18. Takashi Murakami, "Microstructure of Synroc" J. Nuclear and Chemical Waste Management, 5: 269-278 (1985).
 19. K. D. Reeve and J. L. Woolfrey, "Accelerated Irradiation testing of Synroc using Fast Neutrons. First Results on Barium Hollandite, Perovskite and Undoped Synroc- B" J. Australian Ceramic Society, 16[1]:10-15 (1980).
 20. S. Ueda, S. Nishio, Y. Seki, R. Kurihara, J. Adachi, S. Yamazaki, "A fusion power reactor concept using SiC/SiC composites" J. Nuclear Materials 258-263:1589-1593 (1998).
 21. R. H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L. L. Snead, W. J. Weber, "Promise and challenges of SiCf/SiC composites for fusion energy applications" J. Nuclear Materials, 307-311: 1057-1072 (2002).
 22. R. J. Brooke, "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials", (1995).
 23. T. K. Roy, C. Subramanian, A. K. Suri, "Pressureless sintering of boron carbide" J. Ceramics International, 32: 227-233 (2006).
 24. Izmir, A., Balci, S., Uslu, I., "Nuclear fuel management and boron carbide coating", Eurasia Conference on Nuclear Science and its Application", (2000).
۲۵. حفاظت در برابر اشعه، مهدی غیائی نژاد و مهران کاتوزی، ۱۳۸۲، انتشارات دروید
26. Z. Zha, S. Wang, W. Shen, J. Zhu and G. Gai, "Preparation and Characterization of LiF (Mg,Cu,P) Thermoluminescent Material", J. Radiation Protection Dosimetry, 47[4]:111-118 (1993).