

رفتار تف جوشی قرص های لیتیم فلوراید

رفیع علی رحیمی، علی احمدی*، زهره هم نبرد و فرهاد فروزانفر

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد، گروه سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۱/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۵/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۷/۵/۲۴

چکیده ماده سرامیکی لیتیم فلوراید کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله صنایع سرامیک، اپتیک، متالوژی، تفرق اشعه ایکس و دزیمتری اشعه گاما و نوترون دارد. در این مقاله، قابلیت تف جوشی این ماده بررسی شده است. ابتدا نمونه‌ها در دماهای مختلف پخت شدند. سپس ویژگی‌های مختلف از جمله چگالی کلی، تخلخل ظاهری، اندازه‌گیری و بررسی‌های ریزساختاری برای تحلیل نتایج انجام شد. نتایج این کار حساسیت بالای این سرامیک را نسبت به دمای تف جوشی نشان داد. همچنین زمان لازم برای تف جوشی این نوع سرامیک‌ها نسبت به سایر مواد سرامیکی بسیار بیشتر و در مورد برخی نمونه‌ها به ۵۰ ساعت می‌رسد.

کلمات کلیدی لیتیوم فلوراید، تف جوشی، چگالی، بررسی ریزساختاری.

Sintering Behavior of Lithium Fluoride Pellets

R. Rahimi, A. Ahmadi*, Z. Hamnabard and F. Forozanfar

Department of Material, Nuclear Arts and Sciences Research Center

Abstract In present work, sintering ability of LiF: Mg, Cu, P powders has been studied. At first, Samples were heat treated in different sintering temperatures and times. Then, bulk density and apparent porosity of specimens were measured by Archimedes' method. Finally, Micro structural analysis of sintered LiF samples was carried out with scanning electron microscopy (SEM). The results show that sintering behavior of LiF is very sensitive to temperature changes. Moreover, optimum sintering time of samples was long, which can be getting to more than 50 hours for some samples.

Keywords Lithium Fluoride, Sintering, Density, Micro Structural Analysis.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد، گروه سرامیک.

تلفن: ۰۲۶۱-۴۴۱۱۱۰۰، دورنگار: ۰۲۶۱-۴۴۶۴۰۵۶، پیام‌نگار: aahmadi55@yahoo.co.uk

۱- مقدمه

درمورد این ترکیبات انتقال از طریق فاز بخار است. با وجود این نتایج تفجوشی نمونه‌های NaCl و LiF به‌طور کامل از تئوری فوق تبعیت نمی‌کند [۱۱،۱۰]. چون فشار بخار به‌صورت نمایی با افزایش دما افزایش می‌یابد، می‌توان گفت که فرایند تفجوشی با مکانیزم انتقال از طریق فاز بخار، بسیار وابسته به دماست [۱۳،۱۲]. مقدار کم انقباض مشاهده‌شده در این فرایند به‌خوبی در گرمایش ردیفی از اتم‌های NaCl مشاهده می‌شود. بعد از گرمایش طولانی، ناحیه سطح مشترک بین ذرات افزایش و قطر ذرات کاهش یافته؛ ولی فاصله بین مراکز بدون تغییر مانده است. در شرایطی انتقال ماده از طریق فاز بخار انجام می‌گیرد که ماده تا دمای مشخصی حرارت داده شود که در آن فشار بخار ماده به‌طور محسوس افزایش یافته باشد [۱۳]. معمولاً این مکانیزم به‌طور هم‌زمان با مکانیزم‌های دیگر انتقال ماده همراه است تا در نهایت زمینه برای انتقال ماده به صورت بالک یا انتقال کامل تخلخل‌ها به سطوح خارجی فراهم شود. زمان، متوسط اندازه ذرات پودر و فشار بخار از جمله متغیرهای اساسی در این فرایند است. ذرات کوچک‌تر، شعاع انحنا بیشتری دارند؛ در نتیجه نیروی محرکه این ذرات برای انتقال از طریق فاز بخار بیشتر است [۱۳].

در این تحقیق اثر پارامترهای دما و زمان تفجوشی بر روی خصوصیات فیزیکی نظیر چگالی نهایی و تخلخل ظاهری نمونه‌های مختلف بررسی و نتایج با بررسی‌های ریزساختاری ارزیابی شده است.

۲- روش آزمایش

ماده اولیه مورد آزمایش پودر لیتیم فلوراید است که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است.

لیتیوم فلوراید یک ماده سرامیکی با ظاهری سفیدرنگ و ساختار بلوری نمک طعام است که کاربردهای متفاوتی دارد. این ماده به‌واسطه داشتن ضریب عبور مطلوب در محدوده نور مرئی و اشعه مادون قرمز و همچنین بیشترین ضریب عبور اشعه ماورای بنفش در بین مواد مختلف، در صنایع اپتیک به‌عنوان عدسی، منشور و پنجره استفاده می‌شود [۲،۱]. همچنین در صنایع متالورژی در قسمت لحیم‌کاری و به‌عنوان ماده گدازآور جوشکاری استفاده می‌شود [۴،۳]. کاربرد تکنولوژیکی دیگر آن در رآکتورهای هسته‌ای، در نقش ماده خنک‌کننده است [۵]. لیتیوم فلوراید به‌واسطه ساختار بلوری مناسب در نقش کریستال آنالیزکننده در منوکروماتور اشعه ایکس استفاده می‌شود. از کاربردهای دیگر جانبی می‌توان به نقش آن به‌صورت کمک تفجوشی در تولید سرامیک‌های پیشرفته اشاره کرد [۷،۶].

لازم به ذکر است که دوائر تابش پرتوهای یون ساز به برخی از مواد بلوری، بخشی از انرژی پرتو در ماده ذخیره می‌شود. این انرژی دوائر حرارت و در دماهای معین به صورت نور مرئی ظاهر می‌شود؛ این پدیده ترمولومینسانس نامیده می‌شود. شدت نور ترمولومینسانس با انرژی جذب‌شده از پرتوهای یون ساز ارتباط مستقیم دارد؛ از این رو از این پدیده می‌توان برای پرتوسنجی پرتوهای مختلف استفاده کرد. LiF به‌صورت دوپ‌شده^۱، به دلیل هم‌ارز بودن میزان جذب اشعه گاما با بافت بدن و حساسیت آشکارسازی بالای آن نسبت به اشعه، به‌طور گسترده‌ای در دزیمتری ترمولومینسانس اشعه گاما استفاده می‌شود [۹،۸].

برای تهیه قرص‌های لیتیوم فلوراید، ابتدا پودر اولیه با فشار معین، شکل می‌گیرد و سپس در کوره و تحت شرایط معین، تفجوشی^۲ می‌شود. به‌نظر می‌رسد مکانیزم تفجوشی

1. Doped.
2. Sinter.

جدول ۱. خصوصیات پودر لیتیم فلوراید استفاده شده.

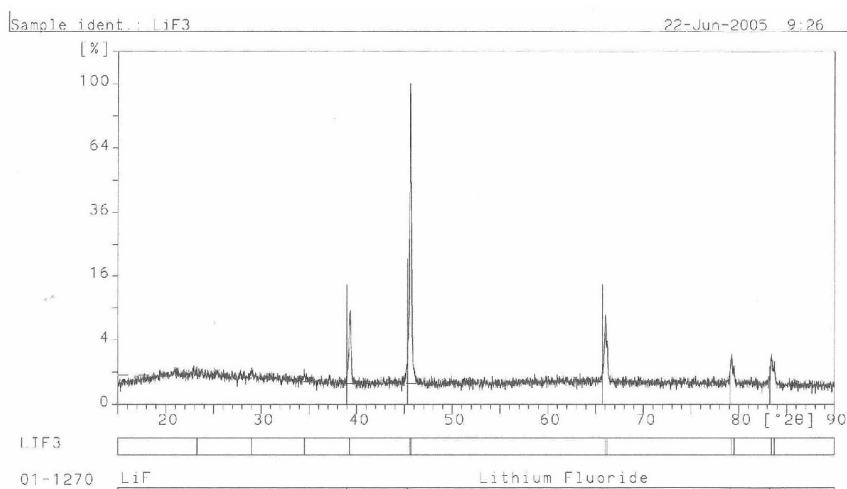
اندازه متوسط دانه (μm)	دانسیته (gr/cm ³)	خلوص (%)
۶	۲/۶۲	۹۹/۹

چگالی و تخلخل ظاهری نمونه‌ها ۱ روش غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. محلول مورد استفاده، الکل اتیلیک انتخاب شد. برای بررسی ریز ساختاری نمونه‌های تف جوشی شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM:XL30,PHILIPS, Netherlands) استفاده شد.

۳- بحث

در شکل ۱، آنالیز XRD پودر مورد استفاده آماده است. براساس استاندارد PC.APD شماره ۱۲۷۰-۱ کارت‌های آنالیز فازی، این الگوی پراش پرتو ایکس، وجود لیتیم فلوراید را تأیید می‌کند. در شکل ۲ نتایج حاصل از اندازه‌گیری درصد چگالی تئوری (نسبت چگالی کلی^۴ به چگالی پودر) برحسب دما در زمان‌های مختلف آمده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش دما درصد چگالی تئوری

چگالی پودر به روش پیکنومتری گازی و اندازه متوسط ذرات با دستگاه PSA^۳ تعیین شده است. شکل‌دهی نمونه‌ها در قالب فولادی به قطر ۵mm و با فشار ۲۰Mpa انجام شد. برای شکل‌دهی بهتر از محلول ۱٪ چسب پلی‌وینیل الکل استفاده شد. تف جوشی نمونه‌ها در محدوده دمایی ۷۰۰-۹۰۰°C انجام شد. زمان نگهداری نمونه‌های تف جوشی شده در محدوده دمایی ۷۰۰°C تا ۷۶۰°C، ۲۰-۵۰ ساعت و ۸۰۰°C تا ۸۵۰°C، ۵-۱۰ ساعت و نمونه‌های تف جوشی شده در دمای ۹۰۰°C، ۲ ساعت بود.



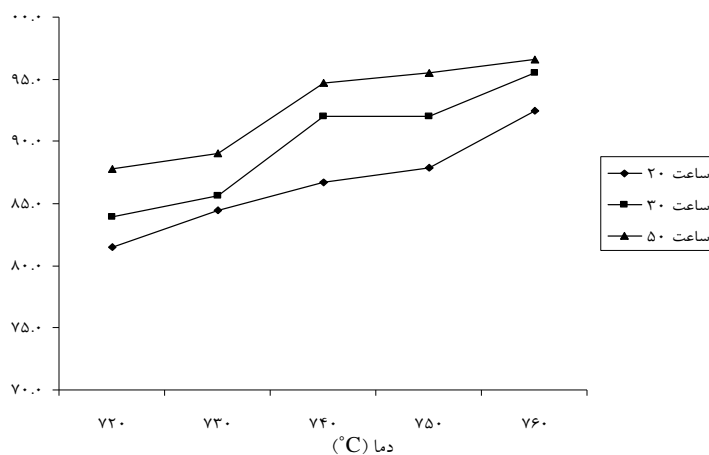
شکل ۱. الگوی XRD پودر لیتیم فلوراید مورد استفاده برای تف جوشی قرص.

3. Particle Size Analyzer.

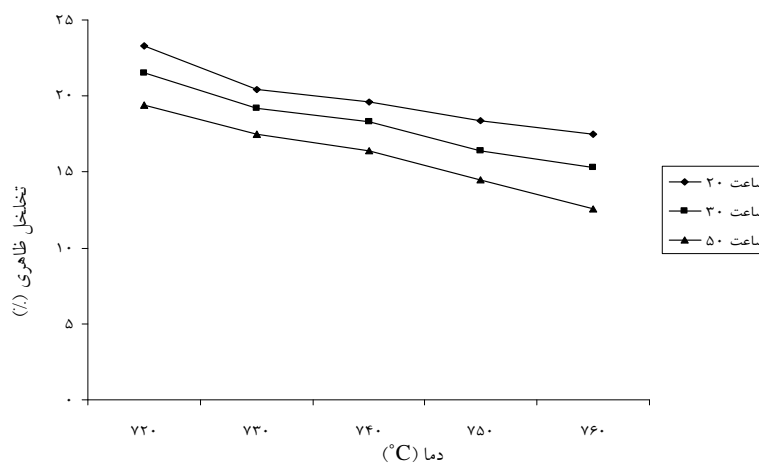
4. Bulk Density.

افزایش می یابد؛ به طوری که بیشترین مقدار چگالی مربوط به نمونه تف جوشی شده در دمای 760°C و به مدت ۵۰ ساعت است. محاسبات مربوط به افزایش میزان درصد چگالی تئوری نمونه ها با استفاده از نتایج فوق نشان می دهد که افزایش زمان تف جوشی از ۲۰ به ۳۰ ساعت باعث افزایش میزان چگالی تئوری تا ۳ درصد شده است. این درحالی است که افزایش زمان از ۳۰ به ۵۰ ساعت تأثیر کمتری بر افزایش میزان

درصد چگالی تئوری داشته است و مقدار حداکثر در این حالت در حدود یک درصد است. همچنین در دماهای کمتر از 740°C اثر افزایش زمان تف جوشی مؤثرتر بوده است. لازم به ذکر است که افزایش دمای تف جوشی به بیش از 760°C به علت فشار بخار بالای پودر LiF و تصعید شدن نمونه ها امکان پذیر نبود. نمودار درصد تخلخل ظاهری نمونه ها بر حسب دمای تف جوشی در شکل ۳ نیز کاهش مقدار تخلخل



شکل ۲. نمودار تغییرات چگالی تئوری بر حسب دما در زمان های مختلف.

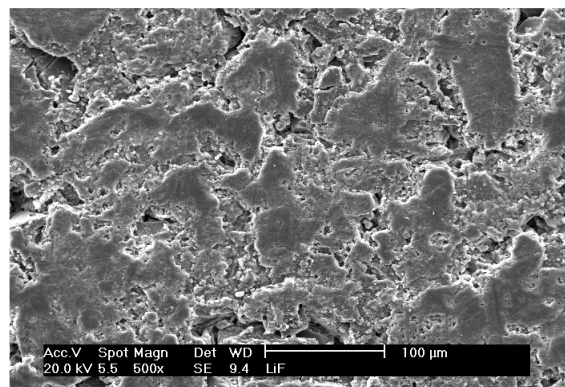


شکل ۳. نمودار درصد تخلخل ظاهری نمونه ها بر حسب دما در زمان های مختلف.

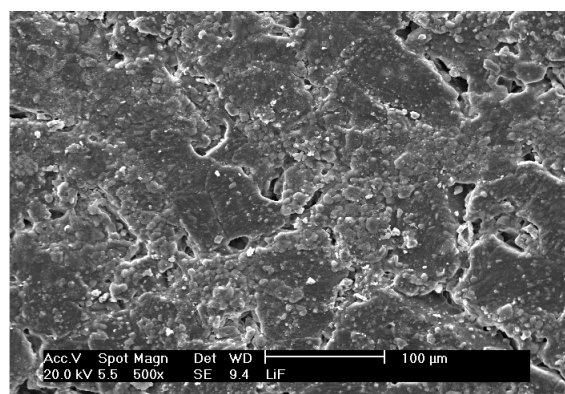
ظاهری نمونه‌ها را با افزایش دما نشان می‌دهد.

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 740°C و در زمان‌های مختلف آماده است. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود نمونه‌ای که به مدت ۲۰ ساعت تف جوشی شده است، تخلخل‌های ریز بیشتری دارد. به نظر می‌رسد این تخلخل‌ها در نتیجه به هم پیوستن ذرات ریز و تشکیل ذرات درشت‌تر ایجاد شده است. این تخلخل‌ها در نمونه تف جوشی شده در زمان ۵۰ ساعت به مقدار کمتری مشاهده می‌شود. با افزایش زمان تف جوشی از ۳۰ به ۵۰ ساعت، تخلخل‌های درون دانه‌ها به مرز دانه‌ها نفوذ می‌کند؛ لذا می‌توان گفت تخلخل در نمونه‌هایی که در زمان‌های کمتری تف جوشی شده‌اند در درون ذرات و در نمونه‌های با زمان تف جوشی بالاتر، به صورت ترجیحی بیشتر در مرز دانه‌ها تجمع یافته‌اند. در این نمونه، اندازه دانه‌ها نسبت به نمونه‌های با زمان تف جوشی کمتر افزایش می‌یابد و در مورد برخی از دانه‌ها به حدود ۱۰۰ میکرون می‌رسد. مقایسه این تصاویر با تصاویر نمونه‌های سینتر شده شکل ۵ در دمای 750°C نشان می‌دهد که در نمونه‌ای که به مدت ۵۰ ساعت در دمای 740°C تف جوشی شده است، ذرات پودر اولیه کاملاً قابل تشخیص‌اند که این امر می‌تواند نشان دهنده سرعت پایین‌تر تف جوشی در این نمونه باشد.

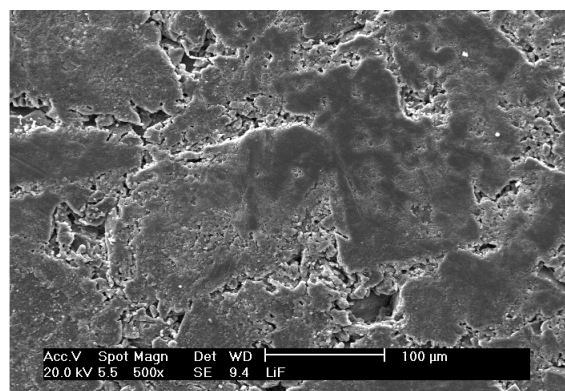
در دمای 750°C ، نمونه‌ای که به مدت ۲۰ ساعت تف جوشی شده است، ذرات تف جوشی نشده‌ای دارد که مقدار آن با افزایش زمان تف جوشی کاهش یافته است. با توجه به بالاتر بودن دمای تف جوشی در این نمونه به نظر می‌رسد که انتقال حفره‌ها به مرز دانه‌ها با سرعت بیشتری انجام شده است. در صورتی که تنها مکانیزم غالب در این فرآیند مکانیزم تبخیر چگالش باشد، انتظار نمی‌رود که تغییر چگالی مشاهده شود؛ اما نتایج منحنی دانسیته نمونه‌ها خلاف این مسئله را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که مطابق تحقیقات آقای بولارد و



۲۰ ساعت



۳۰ ساعت

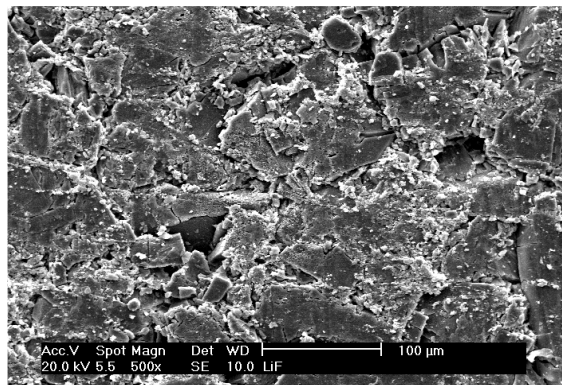


۵۰ ساعت

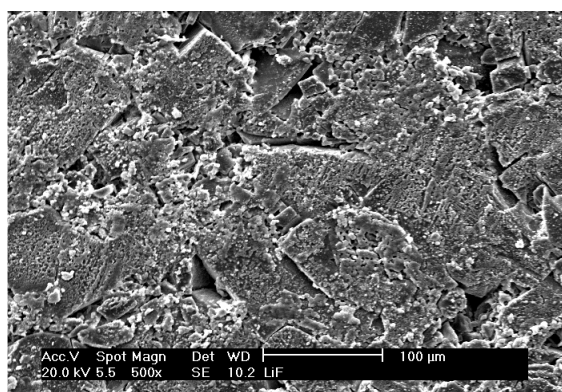
شکل ۴. تصاویر نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 740°C در زمان‌های متفاوت.

همکارانش [۱۰] در این گونه مواد مکانیزم تف جوشی به طور کامل از تئوری فوق تبعیت نمی کند و معمولاً مکانیزم های مختلف تف جوشی باهم عمل می کنند. در این دما افزایش زمان تف جوشی به مقدار ۵۰ ساعت باعث به هم پیوستگی ذرات به یکدیگر و برجای ماندن تخلخل های ریز در مرز دانه ها در این نمونه شده است.

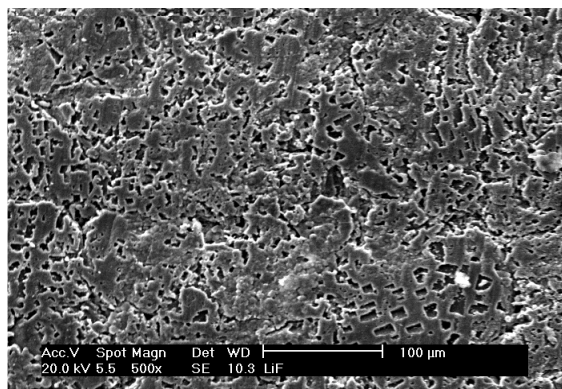
در دمای 760°C (شکل ۶) نیز همین روند مشاهده می شود، و به دلایل ذکر شده در قسمت بالا ریزساختار نمونه تف جوشی شده در دمای 760°C به مدت ۳۰ ساعت مشابه نمونه تف جوشی شده در 750°C و به مدت ۵۰ ساعت است.



۲۰ ساعت



۳۰ ساعت



۵۰ ساعت

۴- نتیجه گیری

۱. افزایش زمان تف جوشی از ۲۰ به ۳۰ ساعت در دمای 760°C باعث افزایش مقدار تراکم به میزان ۳ درصد شده است؛ درحالی که سرعت افزایش درصد چگالی تئوری با افزایش زمان تف جوشی کاهش و به یک درصد تقلیل می یابد. این موضوع درمورد نمونه های تف جوشی شده در دماهای 740°C و 750°C نیز صادق است؛ ولی در دماهای کمتر از 740°C اثر افزایش زمان تف جوشی مؤثرتر بوده است.

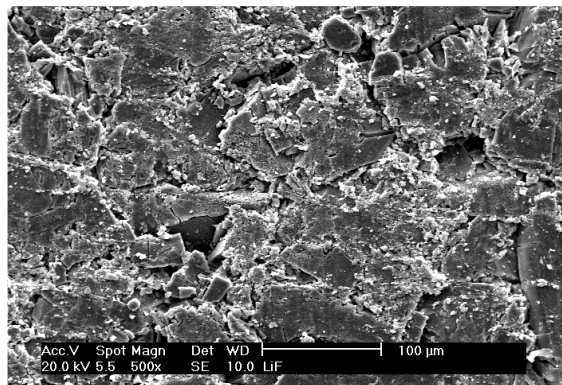
۲. چون فشار بخار این ترکیب در دمای تف جوشی بالاست، این ویژگی موجب سرعت پایین تف جوشی نمونه می شود، لذا می توان نتیجه گیری کرد که مکانیزم غالب تف جوشی لیتیم فلوراید، تبخیر و چگالش^۵ بوده است و همین عامل باعث زمان طولانی تف جوشی این نمونه ها نسبت به سرامیک های دیگر می باشد.

شکل ۵. تصاویر نمونه های تف جوشی شده در دمای 750°C در زمان های متفاوت.

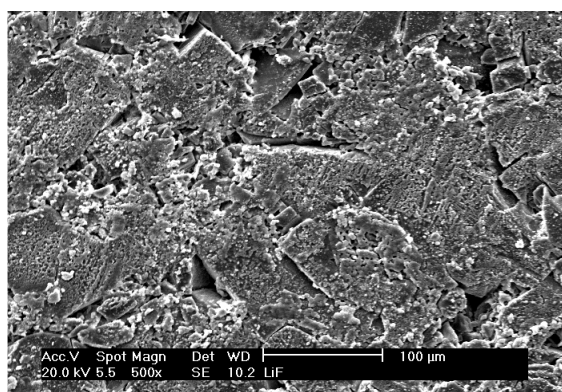
۳. چون در این تحقیق، چگالی نمونه‌ها ثابت نمی‌ماند، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مکانیزم‌های دیگر سینتر حالت جامد نظیر نفوذ از مرزخانه و نفوذ از داخل شبکه در افزایش چگالی و در نهایت تف‌جوشی نمونه‌ها نقش داشته‌اند.

مراجع

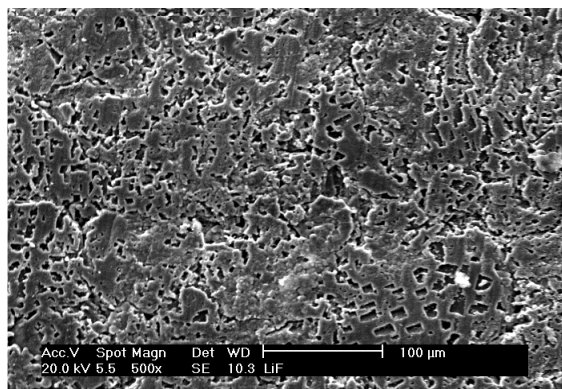
1. Internet Site of Almaz Optics, Inc, www.almazoptics.com, Lithium Fluoride, LiF.
2. Internet Site of Red Optronics, Inc, www.redoptronics.com, LiF Crystal.
3. Mehraban, H. R., Zaluzec, M. J. and Grab, G. A., "Manufacture of Heat Exchanger Assembly by Cab Brazing", *United State Patent 5771962*, June 30 (1998).
4. Conaway, H. R., Olsen, B. F. and Fish, R. G., "Welding Compositions", *United State Patent 5525163*, June 11 (1996).
5. Vadner Meer, J. P. M. and Konings, R. J. M., "Thermal and Physical Properties of Molten Fluorides for Nuclear Applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 360 No.1 16-24 (2007).
6. Pollet, M. and Marinel, S., "Low Temperature Sintering using Lithium Fluoride Addition", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 23 No. 11 1925-1933 (2003)
7. Lapshin, V. I. and Fokina, E. L., "Effect of Fluorine-Bearind Addition on Sintering and Grain Structure of Barium Titanate", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 30 No. 10 15-17 (1991).
8. Sheu, W., Tang, K., Zhu, H. and Liu, B., "New Advances in LiF: Mg, Cu, P TLD", *Radiation Protection Dissymetry*, Vol. 100 No. 1 357-360 (2002).
9. Moscovitch, M., Johnt J.S.T., Cassataj, R., Blake, P.K., "Application of LiF: Mg, Cu, P to Large Scale Personal Dissymetry: Current Status and Future Directions", *Radiation Protection dissymetry*, Vol. 119 No. 1-4 248-254 (2006).
10. Bullard, J. W. and Searcy, A. W., "Microstructure Development During Sintering of Lithium Fluoride", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80 No. 9 2395-2400 (1997).
11. Stewart, M. W. A., and Buykx, W. J., "Fabrication of Dense Lithium Fluoride for Neutron Shielding", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71 No. 2 C-68-C-69 (1988).
12. Richerson, D.W., "Modern Ceramic Engineering", Third Edition, Marcel Deker Inc, 218-222 (2005).



۲۰ ساعت



۳۰ ساعت



۵۰ ساعت

شکل ۶. تصاویر SEM نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای 750°C در زمان‌های متفاوت.

Wiley and Sons Inc, 82-86 (1996).

13. German, R. M., "Sintering Theory and Practice", John