بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين
انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

بسمه تعالی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

ماشینکاری در ابعاد نانومتری شیشه سرامیک سیستم Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 به روش شیمیایی

محمد حسن ایمانیه

اساتید راهنما:

دکتر واهاک مارقوسیان

دکتر بیژن افتخاری یکتا

استاد مشاور:

دکتر قاسم کاوه ای

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک

تیر۱۳۸۶

کلیه حقوق مادی و معنوی این پایان نامه متعلق به دانشگاه علم و صنعت ایران است.

تقدیم به همسرم

که در تمام لحظات پشتیبان و یاورم بود

چکیده:

شیشه سرامیکها محصولاتی هستند که ابتدا به صورت قطعات شیشه ای شکل داده شده و سپس با عملیات حرارتی مناسب که معمولا در دو مرحله جوانه زنی و رشد انجام می شود به قطعاتی کم و بیش بلورین (معمولاً بین ۵۰تا ۱۰۰درصد بلورین) تبدیل می شوند. عاملی که باعث شده است این گروه از شیشه سرامیکها (شیشه سرامیک های حساس به نور) از سایر گروها متمایز شوند قابلیت رسوب دهی فاز بلوری در مناطق مورد نظر و از پیش تعیین شده می باشد .با انجام عملیات پرتوافکنی و عملیات حرارتی بعدی و حکاکی شیمیایی قادر به شکل دهی شیشه سرامیکهای حساس به نور به صورت دو بعدی و سه بعدی خواهیم بود. این تکنیک شکل دهی ما را قادر می سازد تا اشکال بسیار ریز و پیچیده را از جنس شیشه سرامیک تهیه کنیم. کاربردهای این شیشه سرامیک در تهیه قطعات بسیار کوچک با استفاده از تکنیک شکل دهی ماشینکاری شیمیایی عبارتند از ساخت نوک میکروسکوپ AFM، موتور میکرونی، هدهای پرینتر جوهر افشان و غیره.

در این تحقیق بر خلاف روشهای مرسوم به جای پرتوهای فرابنفش از پرتوهای پر انرژی ایکس جهت ایجاد سولاریزیشن در شیشه های حساس به نور مذکور استفاده شد. همچنین تلاش شده است که نقش عوامل حساس به نور، از قبیل سریم، آنتیموان و قلع بر قابلیت سولاریزیشن شیشه های مورد نظر ،تاثیر عوامل مذکور بر احیا نقره و سپس جوانه زنی شیشه مورد بررسی قرار گیرد. نتایج حاصله نشان داد که پرتوهای ایکس توانایی تولید الکترون در شیشه های لیتیم –آلومینو سیلیکاتی راجهت احیای نقره دارا می باشند. عناصر سریم، قلع و آ نتیموان در کاهش انرژی اکتیواسیون تبلور فاز متا سیلیکات لیتیم(از ۱۶۶ به KJ/mol۱۴۴) از طریق بهبود قابلیت تبلور بلورکهای نقره در طی تابش پرتوهای ایکس موثرند. به نظرمی رسد اشعه ایکس در کاهش سد انرژی اکتیواسیون برای جوانه زنی فاز نقره فلزی کمک شایانی می کند. در واقع الکترونهای ایجاد شده در مرحله پرتوتابی که در حفرات الکترونی محبوس شده اند در حین عملیات حرارتی نصیب نقره های یونی شده و جوانه های فلزی جدیدی ایجاد می گردد. این در حالی است که در غیاب پرتوهای ایکس هیچگونه کریستالیزاسیون حجمی صورت نمی گیرد.

همچنین توان مورد استفاده در پرتوهای ایکس نقش عمده ای در مقدار نقره احیا شده توسط پرتوهای ایکس را دارا می باشد. در این تحقیق اختلاف دمای تبلور ترکیب G_A (ترکیب حاوی نقره ، سریم ،آنتیموان و قلع) که مورد تابش پرتوهای ایکس با توان ۱۵۰ و ۲۴۰۰ وات قرار گرفته بود ^oC ۱۱۴بود (از ۷۰۴ تا ^oC ۵۹۰) همین اختلاف در مورد ترکیب G_B (ترکیب تنها حاوی نقره) ، ^oC ۵۲ بود. زمان اعمال تابش پرتو ایکس در این پژوهش ۱۰ دقیقه بود و آزمایش نشان داد که انتخاب زمان طولانی تر تابش (۲۰ دقیقه)تاثیری بر شدت تبلور فاز متاسیلیکات نخواهد داشت.

در نهایت تلاش شد که با استفاده از ترکیب بهینه و شرایط عملیات حرارتی بهینه ،عملیات ماشینکاری شیمیایی بر روی شیشه سرامیک تهیه شده صورت گیرد. نتایج حاصل از این تجربه بیانگر آن است که تکنولوژی ماشینکاری شیمیایی علاوه بر نیاز به ترکیب و شرایط عملیات حرارتی مناسب ، به برخورداری از امکانات پیشرفته ساخت ماسک و اعمال پرتو نیز جهت عملیات ماشینکاری با کیفیت بالا نیاز خواهد داشت.

در اینجا از زحمات اساتید راهنمای ارجمند دکتر مارقوسیان و دکتر افتخاری یکتا قدردانی می نمایم.به ویژه از آقای دکتر افتخاری یکتا که با علاقه فراوان و سعه صدر در تمام مراحل انجام پروژه یار و همراه من و با رهنمودهای خود روشنگر مسیر تحقیق بوده و با لبخند رضایت خویش مرا در انجام کارم دلگرم نمودند.

در پایان از کمک و مساعدت تمامی عزیزان زحمتکش دانشکدهٔ مواد که در مراحل گوناگون درس و تحقیق به انحاء مختلف یاریم کرده اند ، اساتید محترم و مجرب دانشکده، آقای مهندس پناهی مسئول آزمایشگاه اشعه ایکس، خانم مهندس کرد مسئول آزمایشگاه شیشه و لعاب و همچنین از خانم مهندس شیخانی و آقای مهندس فتاحی مسئول آزمایشگاه آنالیز حرارتی پژوهشگاه مواد و انرژی و آقای مهندس رضایی مسئول آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی دانشگاه تربیت مدرس سپاسگزارم.

فهرست مطالب **صفحه**

فصل اول

۱-مقدمه..... ۱

فصل دوم

۲- مروری بر منابع مطالعاتی
۲-۱مقدمه..... ۳
۲-۲شیشه سرامیکهای حساس به نور..... ۵
۲-۳ ماشینکاری شیمیایی..... ۶
۲-۳-۱سنتز و ترکیب شیمیایی شیشه سرامیکهای حساس به نور..... ۸
۲-۳-۲ پرتوافکنی..... ۱۱
۲-۳-۲-۱مکانیزم جوانه زنی با پرتو تابی..... ۱۲
۲-۳-۲-۲استفاده از پرتوهای تابشی با طول موج متفاوت..... ۱۴
۲-۳-۲-۳ بررسی خواص نوری شیشه های حساس به نور به کمک اسپکتوفوتومتر در محدوده طول موجی مرئی –فرابنفش..... ۱۵
۲-۳-۲-۴تعیین مدت زمان بهینه پرتو افکنی..... ۱۸
۲-۳-۳عملیات حرارتی..... ۱۹
۲-۳-۳-۱ دمای عملیات حرارتی ۲۰
۲-۳-۳-۲ ترکیب شیمیایی..... ۲۴
۲-۳-۳-۳زمان عملیات حرارتی..... ۲۵
۲-۳-۳-۴ محاسبه انرژی اکتیواسیون کریستالیزاسیون و تعیین مکانیزم آن..... ۲۶
۲-۳-۳-۴-۱ کنتیک کریستالیزاسیون..... ۲۶
۲-۳-۳-۴-۲روش کسینجر..... ۲۶
۲-۳-۳-۴-۳روش کسینجر اصلاح شده..... ۲۷
۲-۳-۳-۴-۴روش ماتوسیتا..... ۲۷
۲-۳-۴عملیات اچ کردن..... ۲۹
۲-۴ کاربردها..... ۳۳
۲-۴-۱مدارات چاپی و نگه دارنده های میکروبردها..... ۳۴
۲-۴- ۲تولید نوک(tip) میکروسکوپAFM..... ۳۵
۲-۴-۳ ساخت موتور میکرونی(MEMS)..... ۳۷
۲ -۴-۴ساخت هد پرینتر جوهر افشان..... ۴۱
۲-۴-۵ کاربردهای دیگر..... ۴۱

۲-۵ ماشینکاری شیمیایی در ابعاد نانو متر ۴۲
فصل سوم
۳-فعالیتهای تجربی..... ۴۳
فصل چهارم
۴-نتایج و بحث..... ۴۶
۴-۱بررسی اثر توان و زمان تابش پرتوهای ایکس بر ترکیبهای G_A و G_B..... ۴۶
۴-۲ بررسی نقش جداگانه عناصر حساس به نور سریم،آنتیموان و قلع در سولاریزیشن شیشه های حساس به نور..... ۵۰
۴-۲-۱ آنالیز حرارتی افتراقی..... ۵۰
۴-۲-۱-۱ ترکیب های حاوی آنتیموان..... ۵۰
۴-۲-۱-۲ ترکیبات فاقد آنتیموان..... ۵۳
۴-۲-۲ آنالیز پراش پرتوهای ایکس ۵۴
۴-۲-۳بررسی خواص نوری به کمک اسپکتوفوتومتر در محدوده طول موجی مرئی-فرابنفش..... ۵۷
۴-۲-۳-۱بررسی نمونه ها قبل از تابش پرتو ایکس..... ۵۷
۴-۲-۳-۱-۱ شیشه های گروه الف (حاوی سریم)..... ۵۸
۴-۲-۳-۱-۲ شیشه های گروه ب (فاقد سریم)..... ۵۹
۴-۲-۳-۲ بررسی نمونه ها پس از اعمال تابش پرتو ایکس..... ۶۱
۴-۳ بررسی نقش اجزاء حساس به نور (سریم ،آنتیموان و قلع)بر انرژی اکتیواسیون تبلور متاسیلیکات لیتیوم..... ۶۳
۴-۳-۱ بررسی جدایش فاز در شیشهG_A ۶۳
۴-۳-۲ بررسی انرژی اکتیواسیون شیشه ها..... ۶۵
۴-۴ تعیین غلظت محلول اسید HF و مدت زمان عملیات اچ در ماشینکاری شیمیایی شیشه سرامیک های حاصله..... ۷۳
۴-۵ ماشینکاری شیمیایی..... ۷۴
نتیجه گیری..... ۷۶

مراجع.....٧٨

فصل اول

۱- مقدمه

تحقیقات زیادی در زمینه نوع جوانه زا و مقدار آن در شیشه– سرامیکهای سیستم Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 در سطح جهان و ایران صورت گرفته است. اما در زمینه شیشه– سرامیکهای حساس به نور [۱]در این سیستم تاکنون در ایران تحقیقی انجام نگرفته است. عاملی که باعث شده است این گروه از شیشه– سرامیکها از سایر گروها متمایز شوند قابلیت رسوب دهی فاز کریستالی در مناطق مورد نظر و از پیش تعیین شده می باشد. با انجام عملیات پرتوافکنی و عملیات حرارتی بعدی و حکاکی شیمیایی قادر به شکل دهی شیشه- سرامیکهای حساس به نور به صورت دو بعدی و سه بعدی خواهیم بود. این تکنیک شکل دهی ما را قادر می سازد تا اشکال بسیار ریز و پیچیده را از جنس شیشه سرامیک تهیه کنیم.

کاربردهای این شیشه سرامیک در تهیه قطعات بسیار کوچک با استفاده از تکنیک شکل دهی ماشینکاری شیمیایی عبارتند از ، ساخت نوک میکروسکوپ AFM، موتور میکرونی، هدهای پرینتر جوهر افشان و غیره. در این تحقیق تلاش شده است که نقش عوامل حساس به نور، از قبیل سریم، آنتیموان و قلع بر قابلیت سولاریزیشن شیشه های مورد نظر، تاثیر عوامل مذکور بر احیا نقره و سپس جوانه زنی شیشه مورد بررسی قرار گیرد. در نهایت تلاش شد که با استفاده از ترکیب بهینه و شرایط عملیات حرارتی بهینه، عملیات ماشینکاری شیمیایی بر روی شیشه

[۱] Photosensitive Glass

سرامیک تهیه شده صورت گیـرد. نتـایج حاصـل از ایـن تجربـه بیـانگر آن اسـت کـه تکنولـوژی ماشینکاری شیمیایی علاوه بر نیاز به ترکیب و شرایط عملیـات حرارتـی مناسـب، برخـورداری از امکانات پیشرفته ساخت ماسک و اعمال پرتو نیز نقش بسـزایی در کیفیـت عملیـات ماشـینکاری خواهد داشت. در این تحقیق بر خلاف روشهای مرسوم به جای پرتوهای ماورابنفش از پرتوهای پر انرژی ایکس جهت ایجاد سولاریزیشن در شیشه های حساس به نور مـذکور اسـتفاده شـد. نتـایج حاصله حاکی از آن بود کـه در حالیکـه پرتوهـای پـر انـرژی ایکـس قابلیـت بیشـتری در ایجـاد سولاریزیشن در شیشه های مذکور را دارند اما از جمله موانع به کارگیری این پرتوها،هزینه هـای زیاد ساخت ماسک ودستگاه های اعمال پرتو می باشد. در این پژوهش از دستگاههای آنالیز پراش پرتوهای ایکس[۱]، آنالیز فلورسانس پرتوهای ایکس[۲]، اسپکتروفوتومتر(محـدوده مرئـی-فـرابنفش)[۳]، میکروسکوپ الکترونی روبشی[۴] و آنالیز حرارتی افتراقی[۵] استفاده گردید.

در فصل دوم مروری بر منابع در دسترس و تاریخچه تحقیقات انجام شده در این زمینه ارائه گردیده است.همچنین در فصل سوم و فصل چهارم به ترتیب فعالیتهای تجربی انجام شده و نتایج به دست آمده از آنالیزهای انجام شده آورده شده است و تلاش برای اثبات مکانیزمهای موجود صورت گرفته است. در نهایت نتایج به دست آمده از این تحقیق ذکر گردید.

[۱] XRD
[۲] XRF
[۳] Photo spectrophotometer
[۴] SEM
[۵] DTA

فصل دوم

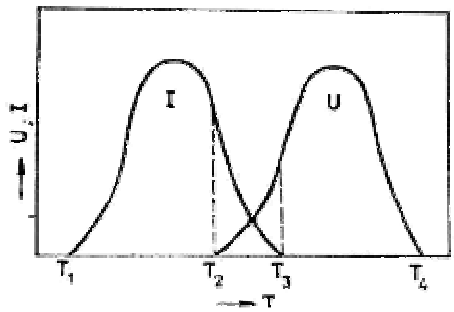
۲- مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱مقدمه

شیشه- سرامیکها به طور قابل توجهی در کاربردهای پزشکی، علمی و صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. شیشه سرامیکها به طورهمزمان دارای خواص مطلوب سرامیکهای زینتر شده و خصوصیات ویژه شیشه ها می باشند. خواص ویژه شیمیایی و فیزیکی شیشه سرامیکها از قبیل عدم وجودتخلخل، پایداری حرارتی، انقباض محدود، مقاومت در برابر خوردگی و سازگاری زیستی باعث شده است که آنها در صنایع فضایی، پزشکی و اپتیکی مورد توجه واقع شوند. با تغییر ترکیب شیمیایی شیشه سرامیکها قادریم خواص نوری، مکانیکی و الکتریکی آنها را تنظیم کنیم[۱].

شیشه- سرامیکها محصولاتی هستند که ابتدا به صورت قطعات شیشه ای شکل داده شده و سپس با عملیات حرارتی مناسب که معمولا در دو مرحله جوانه زنی و رشد انجام می شود به قطعاتی کم و بیش بلورین (معمولا بین ۵۰تا ۱۰۰درصد بلورین هستند)تبدیل می شوند. در مرحله عملیات حرارتی با کنترل شرایط جوانه زنی و رشد بلورها از طریق رسوب دادن فازهای بلوری خواص دلخواه در قطعه

ایجاد می گردد. فرآیند تبلور را می توان با توجه به وابستگی سرعت های جوانه زنی و رشد به دما کنترل نمود. اگر منحنی های سرعت جوانه زنی و رشد تداخل نداشته باشند در این صورت فرآیند تبلور را می توان کنترل نمود شکل(۱-۲)[۲].



شکل۱-۲- نمودارشماتیک وابستگی سرعت جوانه زنی**I** ورشد**U** به دما[۲]

گفته شده است جوانه زا ها با ایجاد جدایش فازی مایع –مایع می توانند دمای جوانه زنی را کاهش دهند. در صورتیکه کاتیون موجود در شبکه شیشه با ظرفیت و سایز بزرگ نتواند در سیستم هموژن به کوردیناسیون دلخواه خود برسد جدایش فازی مایع- مایع صورت می گیرد[۲].

در سیستمهای میکرونی به اجزا شیشه ای و شیشه سرامیکی با اشکال دقیق و رواداری ابعادی پایین نیازمندیم که روشهای معمول شکل دهی شیشه ها قادر به فراهم کردن شرایط مذکور نمی باشد. همچنین عملیاتهای شکل دهی تکمیلی از قبیل مته کاری، سوراخ کاری و سندبلاست نیز بسیار هزینه بر و قابلیتهای محدودی را دارا می باشند. با توجه به این نکته که شیشه ها دارای ساختمان بی شکل(آمورف)هستند و هیچ گونه جهت کریستالی مشخصی درآنها وجود ندارد، به هنگام اعمال مواد اسیدی در تمام جهات به صورت ایزوتروپ خورده می شوند. بنابراین رسیدن به یک ساختمان بسیار ریز و دقیق ودارای نسبت ابعاد بالا[۱] با استفاده از شیشه های معمولی امکان پذیر نیست [۱] .

برای غلبه بر مشکلات فوق شیشه –سرامیکهای خانواده لیتیوم-سیلیکات که حاوی مقادیر جزئی عناصر نجیب می باشند مورد توجه قرار گرفته اند.

---

۱ aspect ratio

۲-۲ شیشه– سرامیکهای حساس به نور

عاملی که باعث شده است این گروه از شیشه- سرامیکها از سایر گروها متمایز شوند قابلیت رسوب دهی فاز کریستالی در مناطق مورد نظر و از پیش تعیین شده است. با انجام عملیات پرتو افکنی وعملیات حرارتی بعدی و حکاکی شیمیایی[۱] قادر به شکل دهی شیشه سرامیکهای حساس به نور به صورت دوبعدی و سه بعدی خواهیم بود. شیشه سرامیکهای حساس به نور با ترکیبات گوناگونی وجود دارد اما مهمترین و اقتصادی ترین آنها، شیشه سرامیکی با ترکیب غیر استوکیومتری نزدیک به سیستم دی سیلیکات لیتیوم می باشد. غیر استوکیومتری بودن ترکیب به علت متغیر بودن نسبت$LiO_2:SiO_2$ از ۲ به ۱ می باشد[۱].

اولین بار استوکی[۲] شیشه های لیتیم-سیلیکاتی، که حساسیت زیادی به نور تابشی داشته و سرعت خوردگی فازهای متبلورشده درآن(که در مناطق تحت تابش متبلور می شوند) اختلاف شدیدی نسبت به فاز شیشه به جامانده دارد معرفی کرد. او در مقالات خود اشاره کرده است که فاز کریستالی شیری رنگ متا سیلیکات لیتیم سریعتر از فاز شیشه سیلیکات لیتیم خورده می شود[۳].

در جدول۱-۲ انواع جوانه زاها، نوع ساختمان بلورین وثابت شبکه، به همراه خصوصیات ساختمانی و فازی بلورهایی که حضور جوانه زا منجر به جوانه زنی آنها می شود، آورده شده است[۳].

جدول۱-۲- مشخصات ساختمانی جوانه زاها و فازهایی که توسط آنها رسوب داده می شوند[۳]

فازکریستالی			جوانه زا		
ثابت شبکه (آنگستروم)	ساختمان کریستالی	فرمول شیمیایی	ثابت شبکه (آنگستروم)	ساختمان کریستالی	عنصر
۴,۶۲	مکعبی	NaF	۴,۰۷	FCC	طلا
a=۵,۴۳	رومبوهدرال	Li_2SiO_3	۴,۰۷۹	FCC	نقره
b=۴,۶۶			۳,۶۰۸	FCC	مس
c=۹,۴۱			۳,۹۱۴	FCC	پلاتین
a=۴,۶۳	رومبوهدرال	$BaSi_2O_5$			
b=۷,۶۹					
c=۱۳,۵۳					

[۱] Etching
[۲] Stookey

همانطور که مشاهده می کنید جوانه زا ها طلا، مس، نقره و پلاتین می باشند. در بین این جوانه زا ها نقره مناسب ترین است زیرا همچنان که خواهیم دید در فرایند سنتز شیشه سرامیک های حساس به نور تنها نقره قابلیت باقی ماندن بصورت یونیزه شده در شرایط احیایی را دارد. این در حالی است که یون طلا در همین شرایط قبلا به فلز تبدیل شده و خاصیت حساس به نور را درطی تابش پرتونوری نشان نمی دهد. ازسوی دیگر مس به شرایط احیایی بسیار زیادی احتیاج داردکه موجب می گرددشرایط برای سنتز این شیشه سرامیکها مناسب نباشد. پلاتین هم به تنهایی به نورحساس نمی باشد و با حضور اندکی نقره و طلا این شرایط را پیدا می کند و شرایط سنتز این جوانه زادر ترکیب شیشه سرامیک کاملا اکسیدی است[۳].

اکنون به اصول ماشینکاری شیمیایی، سنتز وکاربردهای شیشه سرامیک های حساس به نور می پردازیم.

۲-۳ ماشین کاری شیمیایی

در سال ۱۹۵۳استوکی[۱] شیشه های لیتیم سیلیکاتی که حاوی عناصر سریم و مقادیرناچیزی نقره بود و پس از طی فرایندی خاص از قابلیت ماشینکاری شیمیایی برخوردار می گردد را ساخت. بعدها شرکتهای مختلف دیگری به تولید این نوع شیشه سرامیکها پرداخته و نامهای تجاری مختلفی نیز به آن دادند. مثلا شرکت کورنینگ[۲] آمریکا به آن نام فوتوران[۳]، کمپانی هویا[۴] ژاپن به آن نام فوتوفورم[۵] نهادند و محصولاتی که درآلمان تولیدشدند با نام اسچات گلسورک[۶] معرفی شدند.

تمامی این محصولات ازنوع شیشه های سیلیکات آلومینیوم لیتیم هستند که مقدار کمی نقره و سریم به آنها افزوده شده است[۴].

ویژگی ماشینکاری شیشه سرامیک های حساس به نور به قرار زیر است:

---

[۱] Stookey
[۲] Corning
[۳] Foturan
[۴] Hoya
[۵] Fotoform
[۶] Schott Glaswerke

۱-ساده و دقیق بدون ایجاد خوردگی های شدید(که مشخصه عملیات هـای اچ کـردن شیشـه هـای معمولی است)می باشد. .

۲-از تکرار پذیری ابعادی زیادی برخوردار است.

۳-ازقابلیت ایجاد خط تولید اتوماتیک برخورداراست.

۴-تولید آنها اقتصادی می باشد و به پرس، مته و قالب احتیاج ندارد.

۵- برای قطعات مختلف میتوان از این روش استفاده کرد[۳].

اصول روش تولید ماشین کاری شیشه سرامیک های حساس به نور به شرح زیر می باشد:

۱-ذوب ترکیب پایه و قالبگیری مذاب برای رسیدن به قطعه یی همگن و یا تولید فیلم های نازک

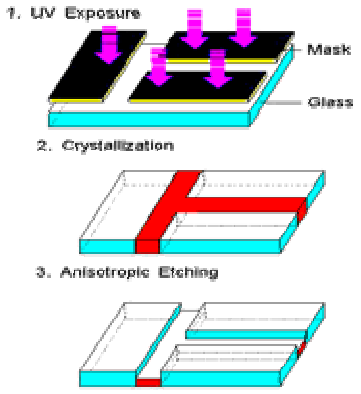
۲- تابش اشعه فرا بنفش بر روی مناطق دلخواه شیشه(با استفاده ماسک).

۳-عملیات حرارتی شیشه به منظور ایجاد متا سیلیکات لیتیم (Li_2SiO_3).

۴-اچ کردن نواحی که به شیشه سرامیک متا سیلیکات لیتیم تبدیل شده به منظور تهیـه محصـولات شیشه ای.

۵-عملیات حرارتی مجدد به منظور ایجاد کریستالهای دی سیلیکات لیتـیم و رسـیدن بـه محصـولات معروف به فوتوسرام[۱][۳].

فرایندماشینکاری شیمیایی را به سه بخش: الف)پرتو افکنی ب)عملیات حرارتی ج)عملیات اچ کردن تقسیم می کنیم. این فرایندبه طور کامل در شکل(۲-۲) نشان داده شده است.



شکل۲-۲- فرآیند ماشینکاری شیمیایی به صورت شماتیک [۵]

[۱] Fotoceram

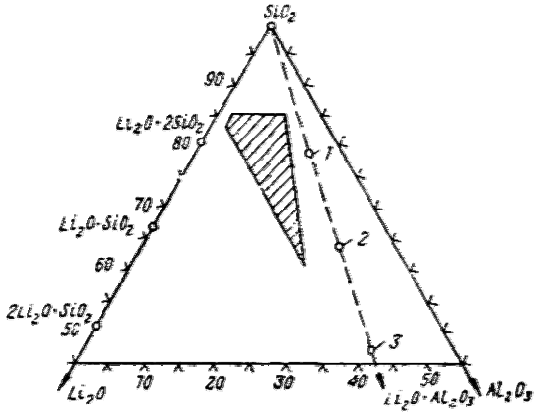
۲-۳-۱ سنتز و ترکیب شیمیایی شیشه سرامیک های حساس به نور

شیشه سرامیک حساس به نور که توسط استوکی ساخته شدند دارای ترکیب

60-85%SiO_2,5.5-15%LiO_2,2-25%Al_2O_3-0.001-.03%**Au**,0.001-0.3**Ag**(**AgCl**form)

0.001-3**Cu**(**Cu_2O** form), بودند.

محدوده ترکیبی این شیشه ها در دیاگرام سه تایی شکل(۳-۲) نشان داده شده است.



شکل۳-۲- ناحیه شیشه سرامیکهای حساس به نور در سیستمLiO_2-Al_2O_3-Sio_2 نشان داده شده است.۱-پتالیت۲-اسپودمن۳-ایوکریپتیک

درصدها به صورت وزنی گزارش شده اند[۳]

مقدارعناصر اصلی اولیه نباید در مجموع کمتر از ٪۹۰ باشد. همچنین نسبت Al_2O_3 به LiO_2 نباید بیشتر از ۱به۱/۷باشد در غیراین صورت شیشه خاصیت حساس به نور خود را از دست می دهد. برای افزایش حساسیت به نوراز CeO_2 به مقدار کم(۰/۰۵-۰/۰۴٪) استفاده می شود. وجود این اکسید منجر به کاهش زمان پرتو افکنی لازم برای رسیدن به میزان مشخصی فاز بلورین می شود. استفاده از SnO_2 (تا ٪۰/۲) نیز به تشکیل هسته های فلزی کمک خواهد کرد. برای کاهش دمای ذوب این شیشه ها، به جایLiO_2 ازK_2O و Na_2O می توان استفاده کرد. امااین اکسید ها هنگام فرآیند تبلور در فاز شیشه باقی می مانند و مقدار فاز بلوری نهایی را کاهش می دهند. درنتیجه مقدارK_2O و Na_2O موجود در شیشه حساس به نور نباید بیش از ۴٪باشد و مجموعR_2O(اکسید قلیایی) باید

۱۹٪باشد. از سوی دیگر نشان داده شده است که وجود ۴٪ وزنی K_2O مقدار رسوب متا سیلیکات لیتیوم را افزایش داده و منجر به افزایش اختلاف حلالیت فاز بلورین نسبت به شیشه در اسید و رسیدن به مقادیر اختلاف حلالیت ۵۰ به۱یا ۱۰۰۰۰۰به۱می شود. در هنگام ساخت این نوع شیشه ها ، مشکل اصلی رسیدن به یک شیشه سرامیک کاملا هموژن است. این شیشه ها بسیار فعال هستند و با نسوزهای کوره وارد واکنش شیمیایی می شوند. دراثر هم زدن و نگه داشتن طولانی مدت مذاب در دمای ^{o}C ۱۴۹۰-۱۴۸۰، نتایج گوناگونی حاصل می شود که عبارتند ازحل شدن نسوزها در شیشه و بالا بردن میزان SiO_2 و Al_2O_3 در آن, کاهش ضریب شکست و ضریب پخش و افزایش جذب نورشیشه،کاهش سرعت هم زدن و کاهش آهسته دمای ذوب کاهش محسوسی در مقدار SiO_2 وAl_2O_3 شیشه ها را به دنبال دارد. هر چه شیشه هموژن تر باشد میزان حساسیت به نور آن افزایش می یابد.کاهش زمان وشدت هم زدن و دمای بالا در مرحله بهسازی وکاهش دما در مرحله سرد کردن، کاهش حلالیت نسوزها در ترکیب شیشه فوتوفورم و بهبود خواص و هموژنیتی شیشه های حساس به نوررا به دنبال دارد[۳].

ترکیب های مختلف شیشه سرامیک حساس به نورفوتو سرام که حاوی اجزای فلزی نجیب متفاوتی می باشند در جدول۲-۲ آمده است[۳].

شیشه ها ی مذکور در کوره باز با ظرفیت ۰/۴۵لیتر در دمای ^{o}C ۱۴۰۰-۱۳۵۰به مدت ۳تا ۴ساعت ذوب می شوند. شیشه های حاوی طلا و نقره تحت شرایط اکسیدی ذوب می شوند و شیشه های حاوی نقره کم و مس تحت شرایط احیایی ذوب می گردند. برای ایجاد شرایط اکسیدی از مقادیر کافی اکسید کننده ها و برای شرایط احیایی از نشاسته و کلرید آمونیوم [۱]استفاده می شود. مقادیر این افزودنی ها به نوع کوره، ظرفیت آن، مدت زمان و دمای ذوب بستگی دارد. میزان مواد افزودنی دیگر که به منظور ایجاد خاصیت حساس به نور به ترکیب شیشه اضافه می شوند محدود می باشد, زیرا

[۱] NH_4Cl

ممکن است باعث تغییرات ناخواسته در شرایط سنتز و یا فرم دهی شیشه ها و رنگی شدن آنها گردد[۳].

جدول۲-۲- ترکیب شیشه برای تولید شیشه فوتوسرام[۳]

				مختلف	های	شیشه	در	وزنی	درصد			
ترکیب	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
SiO_2	۸۰	۸۱	۸۱	۷۷,۵	۸۱,۵	۸۰	۸۰,۸	۸۰,۸	۸۰	۷۳,۵	۶۵	۷۹,۸
LiO_2	۱۲,۵	۱۲,۵	۱۲,۵	۱۲,۵	٦,۵	۸,۵	۱۲,۵	۱۲,٤	۱۲,٤	۱۲,۵	۱۵	۱۰,۲
NaO_2	–	–	–	–	–	٤	٤	–	–	–	–	–
K_2O	۲,۵	۲,۵	۲,۵	–	–	–	۲,۵	۲,۵	۲,۵	٤	–	۵
Al_2O_3	٤	٤	٤	۱۰	۸	۷,۵	٤	٤	٤	۱۰	۲۰	٤
SnO_2	–	–	–	–	–	–	۰,۱۵	۰,۰۱۵	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	–
Au	۰,۰۰۳	۰,۰۱۸	۰,۰۲۷	–	–	–	–	–	–	–	–	۰,۰۰۱
AgCl	–	–	–	۰,۰۰۲	۰,۰۰٦	۰,۰۰٦	۰,۱۸	۰,۲۷	–	–	–	۰,۱٦
Cu_2O	–	–	–	–	–	–	–	–	۰,۰۰۳	۰,۱	۰,۸	–
CeO_2	۰,۰۳	۰,۰۳	۰,۰۳	۰,۰۲	۰,۰۳	۰,۰۳	۰,۰۲۵	۰,۰۲۵	۰,۰۳	–	۰,۰۳	۰,۰۱۲
Sb_2O_3	۰,۲	۰,۲	–	–	–	۰,۲	–	–	۰,۲	–	–	۰,۲
دمای نرم شوندگی (°C)	٦۳٤	٦۲۰	٦۲۰	٦٦۱	٦٦۸	٦٦۷	٦۲۰	٦۲۰	٦۳٤	٦۲۹	٦۷۵	٦۲۰
دمای آنیل(°C)	٤۵۷	٤٦۱	٤٦۱	٤۸۲	٤۸۹	٤۷۰	٤٦۱	٤٦۱	٤۵۷	٤۵۷	۵۱۰	٤٦۳

شکل دهی اولیه شیشه ها با روشهای شکل دهی از قبیل پرس، کشیدن، نوردیا دمیدن انجام می گیرد. شکل دهی نهایی با پرتوتابی و عملیات حرارتی انجام می شود. امکان شکل دهی اولیه شیشه ها باروشهای متالورژی پودر ویا ریخته گری دوغابی نیز وجود دارد[۳].

در شرایط احیایی مناسب, شیشه ها حساس به نور باقی می مانند و فقط با عملیات حرارتی متبلور نخواهند شد و به پرتوتابی قبلی نیازمند خواهند بود. شرایط احیایی مناسب با توجه به ترکیب شیشه ها به قرار زیر است.

- میزان نشاسته لازم برای شیشه های حاوی مس برابر است با ۱-۰,۵٪
- میزان نشاسته لازم برای شیشه های حاوی نقره برابر است با ۰,۵-۰,۲٪
- میزان نشاسته لازم برای شیشه های حاوی طلا برابر است ۰,۱-۰,۰۵٪

باید توجه داشت که تنها شیشه های حاوی نقره در شرایط کمی احیایی ساخته می شوند و شیشه های حاوی طلا در چنین شرایطی به صورت فلز در می آیند و خاصیت حساس به نور خود را از دست می دهند. شیشه های حاوی مس نیز به شرایط احیایی بسیار قوی که مطلوب ساخت شیشه-سرامیک ها نمی باشد احتیاج دارد. در مجموع شیشه های حاوی نقره حساسیت بیشتری به پرتوتابی دارند و در هنگام عملیات حرارتی تشکیل رنگ در آنها در دمای پایین تری صورت می گیرد ؛ در نتیجه از خطر تغییر شکل در دماهای بالا جلوگیری می شود[۳].

۲-۳-۲ پرتو افکنی

شیشه فوتوفورم را با استفاده از یک ماسک در معرض اشعه ماورا بنفش با طول موج۳۳۰-۲۹۰nm قرار می دهیم با توجه به این که انرژی معادل۲ژول بر سانتیمترمربع برای کریستاله کردن شیشه فوتوفورم به ضخامت ۱mm کافی است، اشعه ماورابنفش با این طول موج تا عمق ۲میلیمتر نفوذ می کند. ماسک استفاده شده، شیشه کوارتزی با پوشش کروم می باشد شکل (۴-۲). علت استفاده از شیشه کوارتزی شفافیت و قابلیت شکل دهی مناسب آن می باشد. کروم نیز به علت چسبندگی مناسب به شیشه کوارتزی و قابلیت جذب اشعه ماورابنفش انتخاب شده است[۴].