



IN THE NAME OF GOD

SPECIAL GLASSES

Dr. Rezvani Mohammad, Professor of Ceramic Engineering

Material department, faculty of mechanics, Tabriz university

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

ceramic.blog.ir

ساختار شیشه سیلیسی

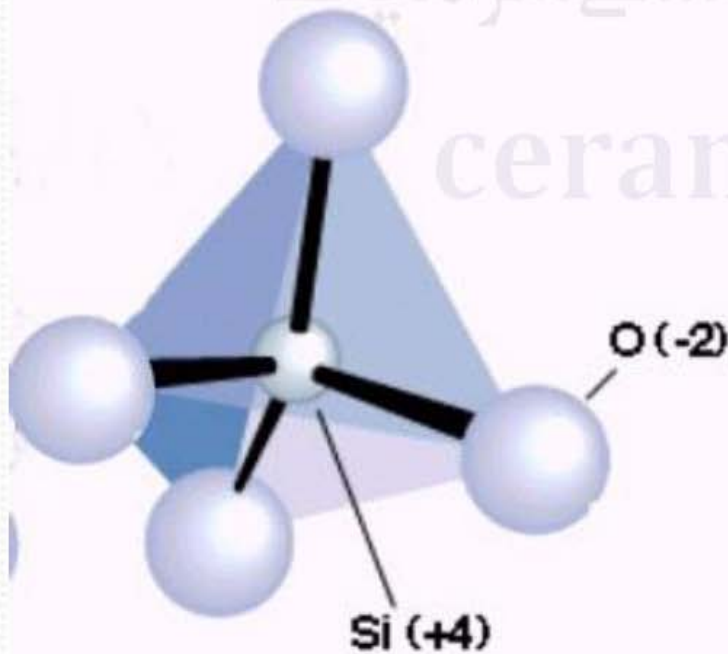
شیشه سیلیسی از تتراهدرال های SiO_4

تشکیل شده است.

ساختار آن مانند کوارتز داریستی است

با این تفاوت که نامنظم است و

زوایای اتصال تتراهدرال ها در محدوده وسیعی قرار دارند.



عیوب ساختاری در شیشه سیلیسی

1. گروه های OH

2. ناخالصی ها

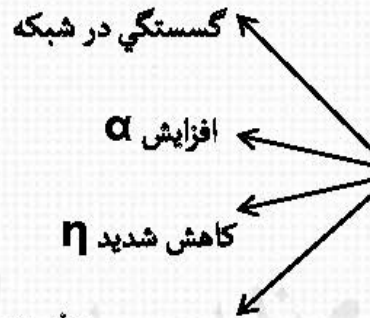
3. غیر استوکیومتری بودن

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

ceramic.blog.ir

1. گروه های OH

از انحلال آب در اتمسفر مربوط ایجاد می شود و باعث



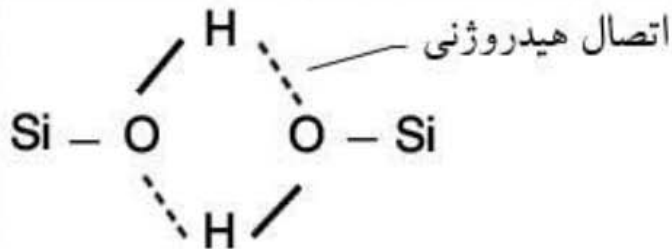
جذب در 2/75 میکرون

در حالتی که گسستگی ایجاد شده (حتی با وجود 0.1%) ممکن است اتصالات ضعیف هیدروژنی نیز ایجاد شود؛

ceramic.blog.ir



انحلال آب و تشکیل گروه OH در $\lambda = 2.75 \mu\text{m}$ منجر به جذب شدید در محدوده IR



و ایجاد پل هایی بین دو چهاروجهی مجاور نیز می شود.

2. ناخالصي ها

قلبايي ها

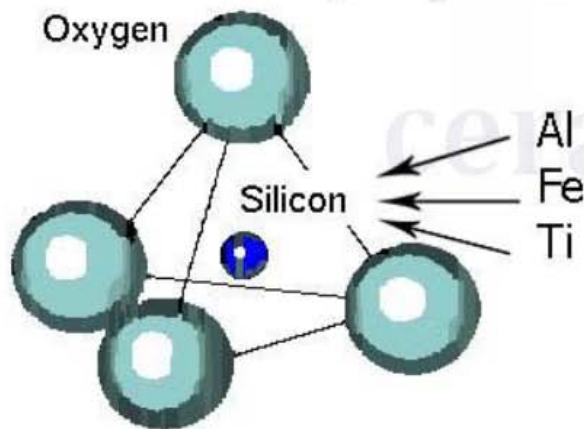
قلبايي خاكي ها

آهن

تيتانيوم

Fe, Al, Ti ميتوانند جايزين Si شوند

Silica Tetrahedra



محل و چگونگي قرار گرفتن ناخالصي آهن اهميت زيادي دارد. ساير مينرال هايي که با سيليس

مخلوط مي شوند توسط شستشو با آب يا روش هاي تخليص ديگر قابل دفع هستند اما آهني که

جاي سيلسيم قرار گرفته است را به هيچ وجه نمي توان خارج کرد، فقط ممکن است

اسيدشويي مؤثر واقع شود.

3. غیر استوکیومتری بودن



در محیط های ذوب احیایی رخ می دهد(الکتروگرافیتی ،شعله اکسیژن-هیدروژن) و بر ویسکوزیته و خواص نوری تاثیر می گذارد.

در این حالت α کمی افزایش یافته و روی سایر خواص نیز تاثیر می گذارد. میزان کمبود O_2 می تواند متغیر

باشد و این نقصان در کریستالیزاسیون نیز مؤثر است.

شیشه سیلیسی غیر استوکیومتری دارای گمینه عبور در $\lambda=243 \text{ nm}$ بوده و فلئوروسانس آبی-سبز از خود نشان می دهد.

کریستالیزاسیون شیشه های سیلیسی

1050-1100°C

به صورت فازهای β -کریستوبالیت و گاهی تردیمیت کریستالیزه می شود

فلزات قلیایی و تک ظرفیتی

قلیایی خاکی ها

این کریستالیزاسیون سطحی است و وجود آب این عمل را تشدید می کند.

• Na_2O در دمای بالا با SiO_2 واکنش کرده و $-\text{Si}-\text{O}-\text{Na} + \text{Na}-\text{O}-\text{Si}-$ ایجاد می کنند که مویلیته چهاروجهی SiO_4 افزایش یافته و نظم مجدد را بهبود می بخشد.

• دوتا Na به یک SiO_4 حمله کرده و ایجاد عیوب موضعی در شبکه سیلیسی می کند

در شیشه سرامیک ها کریستالیزاسیون حجمی است نه سطحی و کریستالیزاسیون سطحی که به سمت داخل

رشد کند ، خواص مکانیکی را تضعیف می کند.

شیشه سیلیسی در دمای بالای 1300°C ممکن است کریستالیزه شود (شروع 1050 و 1100)

اما α بسیار پایین

عبوردهی خوب (به غیر از $\lambda = 2.75 \mu\text{m}$ ناشی از گروه های OH)

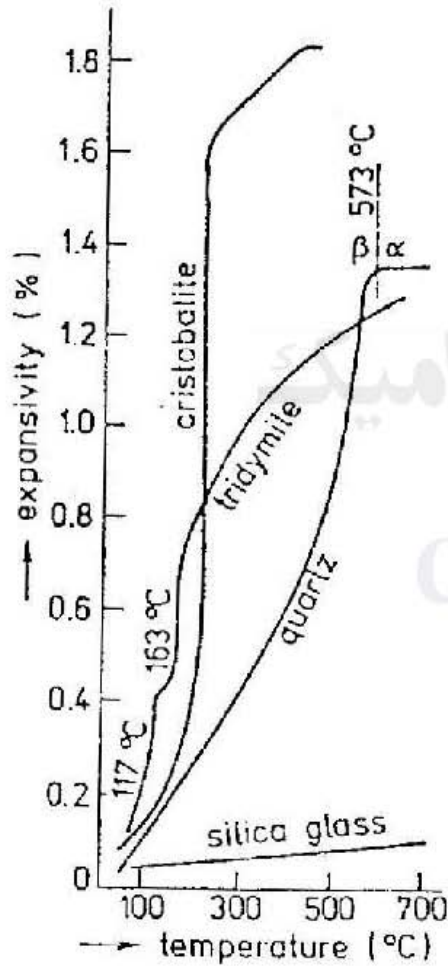
در UV نیز تا 150 nm به خوبی عبور می دهند

انحلال کم در آب و اسیدها (به غیر از HF و H_3PO_4) و

استحکام مکانیکی خوب

اما در برابر قلیایی ها ضعیف هستند.

تبلور کریستوبالیت به تنهایی مشکل ساز نیست بلکه در تبدیل α به β کریستوبالیت بدلیل انبساط ایجاد شده مشکل ساز است



فازهای کارنجیت (NaSiAlO_3) و کالمیت (KSiAlO_3) نیز امکان

تشکیل برایشان موجود است

Fig. 1-2. Thermal expansion of the SiO_2 modifications and of silica glass

مقایسه کریستالیزاسیون شیشه سیلیسی با سودالایم (نمودار 4-1 صفحه 28)

سرعت کریستالیزاسیون شیشه سیلیسی از سودالایم پایین تر بوده و دمایی بالاتری دارند.

ceramic.blog.ir

سرعت کریستالیزاسیون در حضور آرگون به صورت خطی با زمان تغییر می کند، در حالی که در اتمسفر هوا یا اگسیژن رفتار منحنی پارابولیکی از خود نشان می دهد. تماس انگشتان دست (نمک های موجود در آن) نیز بر سرعت کریستالیزاسیون تاثیر می گذارد.

از حدود 1800°C به بالا این شیشه ها تبخیر شده و محصولات تبخیر در قسمت های سرد به شکل لایه های سفید درمی آیند که این مورد با کریستالیزاسیون متفاوت است و تنها راه تشخیص بررسی فازی است.

اگر آمورف باشد X-Ray پیک نمی دهد و در $T=1300^{\circ}\text{C}$ بعید است که کریستالیزه شود ولی در $T=1800^{\circ}\text{C}$ تبخیر رخ می دهد.

اختلاف دانسیته در شیشه های اپک و روشن سیلیسی به میزان آب وابسته است و با افزایش گروه های OH دانسیته کاهش می یابد.

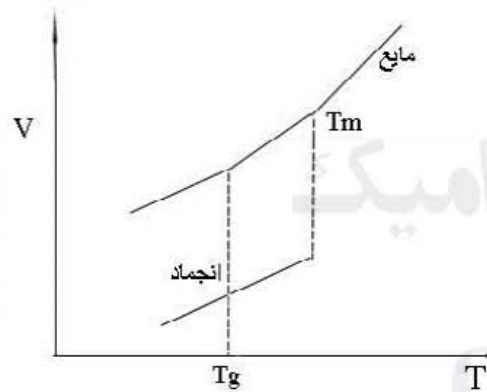
شیشه سیلیسی پایین ترین دانسیته برابر با $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ را داراست.

برای مثال Na_2O و K_2O در حفره هایی که آب از طریق گسستگی شبکه ایجاد کرده است قرار می گیرند. در این حالت تغییرات حجمی زیادی ایجاد نمی شود اما تغییر جرم شدید است.

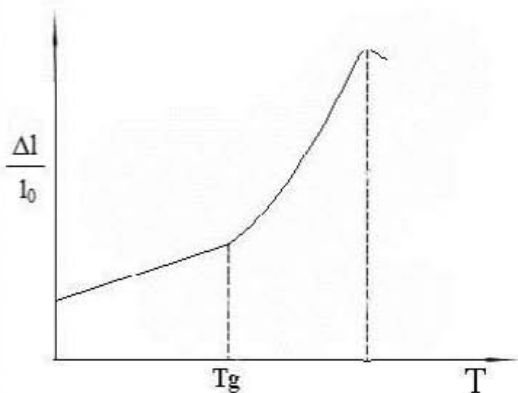
در صورتی که اتم مهمان به جای Si قرار بگیرد، در صورتی بر روی ρ اثر می گذارد که جرم آن با Si متفاوت باشد. دانسیته شیشه $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ حدود 2.2 g/cm^3 می باشد

انبساط حرارتي

α شیشه با افزایش دما افزایش می یابد و آن را بین دماهای $0-300^{\circ}\text{C}$ گزارش می کنند. α بالاتر از T_g به صورت ناگهانی افزایش می یابد.



شیشه سیلیسی در دمای حدود 200°C شروع به انقباض می کند، بدون این که نرم شده باشد، در این حالت α منفی به وجود می آید که ناشی از تغییرات ساختاری است.



$$\alpha = 0.54 \times 10^{-6}, 20-100^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha = 0.627 \times 10^{-6}, 20-300^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha = 0.56 \times 10^{-6}, 20-500^{\circ}\text{C}$$

گرانروي

در سودالایم ویسکوزیته در دمای ذوب 10^7 poise

در دمای 1400°C ، $\eta = 2/48 \times 10^{10} \text{ poise}$

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

ceramic.blog.ir

رفتار شیشه های سیلیسی با دما short است ، یعنی تغییرات η با دما سریع و شدید است

در دمای 2000-2200 درجه سانتی گراد رفتار شبیه مایع دارد

مقاومت در برابر شوک حرارتی

لوله های سیلیسی به قطر 1-3 سانتی متر شوک پذیری 800-900 درجه سانتی گراد را تحمل می کند (سرد شدن ناگهانی در آب 20 درجه)

خواص الکتریکی

جزو شیشه های عایق اما نوع اپک مقاومت پایین تری از نوع روشن دارند

ثابت گذردهی در فرکانس 10^6 هرتز حدود 3/7 (شیشه سیماکس 4/6)

خواص شیمیایی

خاکستر گیاهان و سبزیجات با شیشه سیلیسی واکنش می دهد. اسید فلوریدریک و فسفوریک تنها اسیدهای موثر بر آن

خواص شیمیایی

در برابر کلرین، یدید، سولفور فاسید
کلریدریک، NO_2 , H_2 , O_2 واکنش ناپذیر

بامذابهای نمکهای کلرید روی، کلرید باریوم، کلرید
سدیم، فلورید پتاسیم، نیتراتها، بوراتها، فسفاتها مورد حمله
قرار می گیرد

900 ← CaO

900 ← BaO

550 ← PbO

800 ← CuO

800-700 ← Al

700 ← BaSO₄

585 ← Na₂CO₃

1050-1200 ← C

ceramic.blog.ir

2-شیشه های بوروسیلیکاتی

$$T_m = 450\text{ }^\circ\text{C}$$

B_2O_3 پس از سیلیس مهم ترین شیشه ساز است

$$\alpha = 14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

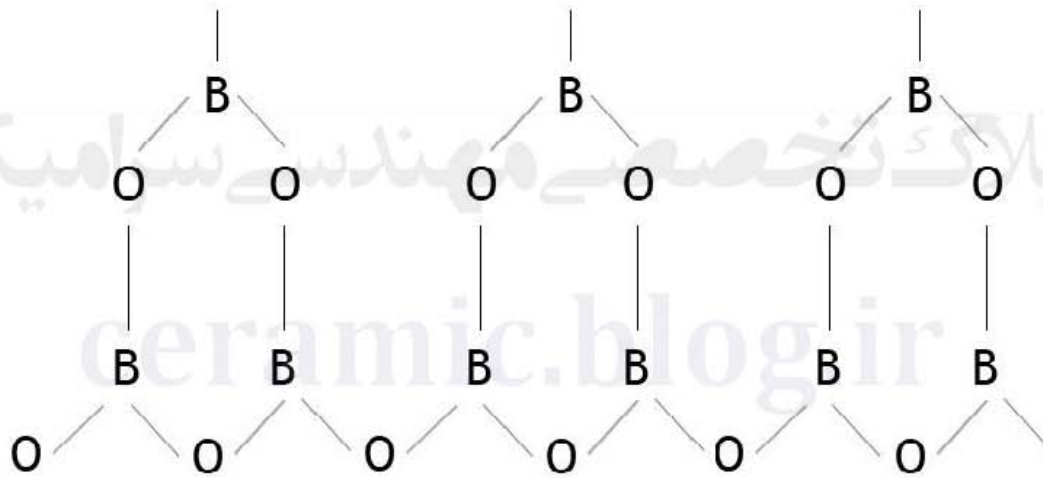
این ماده زمانی که به تنهایی شیشه شود کاربردی ندارد ، زیرا در آب و بخار آب خورده می شود و α آن بسیار بالاست ، در حالی که همین ماده در شیشه های بوروسیلیکاتی (پیرکس) کاملاً برعکس بوده و مقاومت شیمیایی بسیار بالا و α پایینی دارد.

B
Na
Al



عناصر موجود علاوه بر شیشه سیلیسی

ساختار بوراکسول



رفتار غیر طبیعی اکسید بور

توجه شود که Na_2O در شیشه سیلیسی نسبت O/Si را از 2 بیشتر می کند در حالی که بور این عدد را به 2 می رساند.

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

تا 30% مولی در حضور قلیایی ها کوردیناسیون بور از 3 به 4 تغییر می یابد. در مقادیر بالاتر مجدداً به کوردیناسیون 3 و 2 می رسد. در شیشه بوروسیلیکات حلقه های بوراکسول و ساختارهای چهاروجهی در کنار هم قرار دارند. اگر درصد خاصی اکسید بور در سیلیس اضافه شود گسستگی های ناشی از حضور قلیایی ها توسط بور ترمیم می شود. البته علاوه بر این اکسیدها در بوروسیلیکاتها مقداری Al_2O_3 نیز وجود دارد

شیشه های پیرکس

اساس این شیشه ها بر پایه پتنتی در سال 1915 میلادی است که توسط کمپانی **Corning** آمریکا (**Sullivan & Taylor**)

انجام شده است (**B1, B2**)

این شیشه ها با نام تجاری «**Pyrex**» و نام علمی «شیشه های بوروسیلیکاتی قلیایی» شناخته می شوند.

جدول 1: شیشه های ساخته شده توسط (US Patent 36136 in 1915) Corning Glass Work، بر حسب درصد وزنی

Oxide	A	B ₁	B ₂	C	D	E
SiO ₂	70	80.6	80.9	90	85	90
B ₂ O ₃	20	13	12.9	6	12.5	5
Al ₂ O ₃	6	2	1.8	1	—	2
Na ₂ O	4	4.4	4.4	3	1.5	—
Li ₂ O	—	—	—	—	—	3
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	1	—

شیشه های پیرکس

درصد بالای سیلیس به کمک بور ذوب شده است (همراه با قلیایی کم) در ظروف خانگی، لوله و وسایل آزمایشگاهی، شیشه ماشین لباسشویی و... استفاده می شوند. برای پیرکس با ضخامت 1 میلیمتر حداکثر شوک پذیری 360 درجه سانتی گراد است (سودالایم 100)

اسامی تجاری شیشه های 3/3

کشور	نام تجاری
آمریکا و انگلیس	Pyrex
کانادا	K33
هلند	Termisil
ژاپن	Terex
سوئیس	Nife
یوگوسلاوی	Boral
جمهوری چک (و اسلواکی)	Simax

$\Delta T = 100^\circ C$ - سودالایم

$\Delta T = 300^\circ C$ - پیرکس

$\Delta T = 850^\circ C$ - شیشه سرامیک

SiO_2	79.5-80.5	←	80%	SiO_2
B_2O_3	12-13	←	12%	B_2O_3
Na_2O	3.5-4.5	←	3-4%	Na_2O
Al_2O_3	2-2.8	←	2%	Al_2O_3
K_2O	0-1.1	←		K_2O

خواص شیشه های بوروسیلیکاتی

شوگ پذیری ↑

مقاومت شیمیایی ↑

ثبات (از نظر پایین بودن سرعت تبلور)

کار پذیری خوب

نسبت های اکسیدی مهم در شیشه های بوروسیلیکاتی

$$R_1 = \frac{SiO_2}{B_2O_3}$$

$$R_2 = \frac{SiO_2}{B_2O_3 + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O}$$

$$R_3 = \frac{Na_2O + K_2O - Al_2O_3}{B_2O_3}$$

در شیشه های تجاری

$$R_1 = 7.13 - 7.44$$

$$R_2 = 4.75 - 4.96$$

$$R_3 = 0.20 - 0.25$$

مشکلات شیشه های بوروسیلیکاتی

$$R_1 = \frac{SiO_2}{B_2O_3}$$

$$R_3 = \frac{Na_2O + K_2O - Al_2O_3}{B_2O_3}$$

1. تبخیر

2. جدایش فازي

اگر R_1 بالا رود، ذوب مشکل شده و در نتیجه T_m بالا رفته و تبخیر افزایش پیدا می کند.
اگر R_1 کمتر شود، یعنی B_2O_3 افزایش یافته و این موضوع منجر به جدایش فازي در شیشه می شود.
افزایش SiO_2 ، علاوه بر بالا رفتن T_m ، عدم هموزنیته نیز افزایش می یابد.

افزایش R_3 تبخیر بور را در دمای بالا متاثر می سازد

$$\frac{O}{Al} = 1.5 < \frac{O}{Si} = 2$$

$$\frac{O}{B} = 1.5$$

قلیایی هایی که با خود اکسیژن اضافی می آورند (**Donor**)، این اکسیژن ها را به بور و آلومینیم اهدا می کنند؛ نسبت **O/Al** و **O/B** برابر **1/5** می شود که در این حالت **Al₂O₃** و **B₂O₃** نسبت به **SiO₂** اکسیژن کم می آورند (**O/Si** برابر 2 است)

در این شیشه ها تمام چهاروجهی ها **SiO₄** نبوده و بخشی از آن ها به صورت **BO₄** و **AlO₄** هستند

- اگر یک سری اکسیژن در سیستم باشد ، اکسیژن های سری اول با Al اتصال می دهند و مازاد آن به B می رسد. این اتفاق به دلیل مسائل انرژیست ، به این ترتیب که با تشکیل اتصالات بیشتر و همسایه های چهارتایی ، انرژی سیستم AlO_4 بیشتر از BO_4 پایین می آید.

توجه شود که بورهای با کئوردیناسیون ۳ نیز در سیستم وجود دارد و شبکه به طور کامل از چهار راس متصل نیست.

نقش K_2O و Al_2O_3

Al_2O_3 و K_2O امکان تبلور و جدایش فازی را (از طریق کاهش کشش سطحی بین فازهای جدایش یافته) کم می کنند. Al_2O_3 در شبکه شرکت کرده و به انسجام آن کمک می کند ولی مقدار آن کم است و نیز دمای جدایش فازی را کم می کند

جدایش فازی در شیشه ها

Stable → $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} ; \Delta S_{\text{mix}} > 0 , \Delta H_{\text{mix}} > 0$

$$\Delta G_{\text{mix}} > 0$$

بسیاری از شیشه ها تمایل به جدایش فازی دارند که اغلب از نوع شبه پایدار است؛ اما این جدایش فازی در دمایی اتاق رخ نمی دهد زیرا شرایط کینتیکی برای آن ها میسر نیست

Metastable → $\Delta G_{\text{mix}} > 0$

در شرایط شبه پایدار ، زمانی ΔG_{mix} مثبت می شود که دما پایین بیاید. انتروپی خلاف جدایش فازی عمل می کند و در دمایی بالا به دلیل

غالب بودن انتروپی ، حالت **mixing** داریم ولی در سرد کردن تمایل به جدایش دارد.

اگر $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ باشد ممکن است استحاله های **order-disorder** رخ دهد و حتی ممکن است ترکیب جدید تشکیل شود

شیشه‌ها برای تنش زدایی آنیل می‌شوند و شیشه‌هایی که تمایل به جدایش فرا پایدار دارند در این هنگام که دما بالا رفته است دچار جدایش می‌شوند.

بسیاری از شیشه‌های سرامیک‌ها، شیشه‌هایی هستند که این تمایل در آن‌ها بالا بوده و به عمد ناخالصی‌هایی به آن‌ها افزوده می‌شود تا جدایش حاصل شود که مقدمه جوانه زنی است.

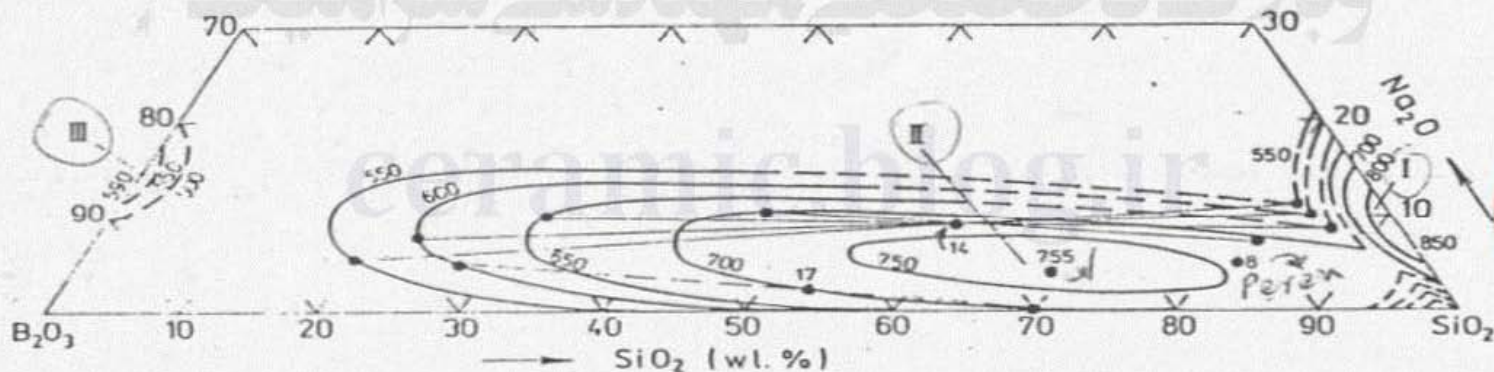


FIG. 142. Regions of metastable immiscibility in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Haller et al., 1970).

ایزوترم 755 نشان می‌دهد که زیر این دما از نظر ترمودینامیکی امکان جدایش فازی وجود دارد. دمای لیکودوس (T_L) دمایی است که بالاتر از آن امکان کریستالیزاسیون برای شیشه وجود ندارد. این دما برای شیشه‌های تجاری بوروسیلیکاتی حدود $1060-1070^\circ\text{C}$ است و چون 755°C دمایی پایین‌تری است، امکان جدایش وجود دارد.

نقش Al_2O_3 در شیشه های بوروسیلیکاتی

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

ceramic.blog.ir

کاهش امکان تبلور از طریق کاهش سرعت آن

کاهش جدایش فازی از طریق کاهش کشش سطحی بین فازهای جدایش یافته

در شبکه شرکت کرده و به انسجام آن کمک می کند

دمای جدایش فازی را از 755 به مثلاً $600^{\circ}C$ کم می کند

برای فهمیدن میزان جدایش فازی، از آزمایش مقاومت شیمیایی شیشه در آب استفاده می شود. نمونه به شکل پودر در آب ریخته شده و تا دمای مورد نظر حرارت داده شده و با تیتراسیون توسط اسید، میزان یون های **Na** و **K** تعیین می شود

نقش قلیایی ها (Na_2O , K_2O) در شیشه های بوروسیلیکاتی

تشکیل مذابی با میزان Na_2O بالا که ایجاد جدایش می کند



رقابت برای افزایش کئوردیناسیون بین SiO_2 و Na_2O

قرار دادن اکسیژن هایش در اختیار SiO_2



وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

Si همواره تمایل به افزایش کئوردیناسیون دارد. در این شرایط Na نمی تواند کئوردیناسیون خود را کامل کند و دوراه مذکور را در پیش دارد

ceramic.blog.ir

در این حالت $\Delta s < 0$ است که باعث جدایش می شود اما اگر $\Delta H \ll 0$ شود، $\Delta G < 0$ ایجاد می کند.

ایجاد $\Delta H \ll 0$ از طریق افزایش کئوردیناسیون سدیم از 4 به 6 ممکن است. اما بدلیل قدرت اتصال ضعیف قادر

به این کار نیست پس بهتر است اکسیژنهای خود را در اختیار سیلیسیم قرار دهد

- اما در سیستم $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ جدایش ایجاد می شود، چراکه کلسیم به دلیل انرژی بیشتر و قدرت اتصال بالا می تواند همسایگان بیشتری کسب کند.
- در حالت شبه پایدار سیستم $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ امکان جدایش وجود دارد، اما در مذاب این موضوع صادق نیست. در 500C° ممکن است $\Delta H < 0$ پیدا شود که جدایش ΔG را منفی کند.

❖ کاتیون های با بار زیاد و شعاع کوچک ، مانند Cr^{6+} ، که از قدرت اتصال بالایی برخوردار است ، به شدت جدایش فازی ایجاد می کند. این جدایش به صورت قطره ای اتفاق می افتد که مقدمه ای بر کریستالیزاسیون است.

❖ ZrO_2 ، WO_2 ، Cr_2O_3 ، TiO_2 و... از قدرت اتصال بالایی برخوردار بوده و جدایش ایجاد می کنند.

❖ B_2O_3 نیز در سیستم های سیلیکاتی تمایل به جدایش دارد و برای جلوگیری از آن نیاز به سیستمی است که اکسیژن بدهد.

❖ K_2O به راحتی می تواند به بور اکسیژن بدهد و شدت جدایش را حتی بیشتر از Na_2O کم می کند.

❖ از لحاظ اکسیژن دهنده گی به Si نیز K_2O بهتر از Na_2O عمل کرده و باز هم جدایش را کمتر می کند.

منحنی DTA برای دو شیشه 3/3 را نشان می دهد. منحنی A دارای 1% Al_2O_3 و منحنی B دارای 2% Al_2O_3 است. همان طور که در شکل دیده می شود منحنی B فاقد پیک کریستالیزاسیون است. بنابراین در این شیشه 8 ها میزان Al_2O_3 از سودالایم ها که ماکزیمم 1/8% بود، بیشتر است. نقش Al_2O_3 در سودالایم ها پایین آوردن دمای لیکودوس و کاهش امکان کریستالیزاسیون است اما اگر از حدی بیشتر شود منجر به کریستالیزاسیون شده و مشکلات ذوب و عدم همگنی (از طریق کاهش سرعت دیفوزیون در مذاب) ایجاد می کند.

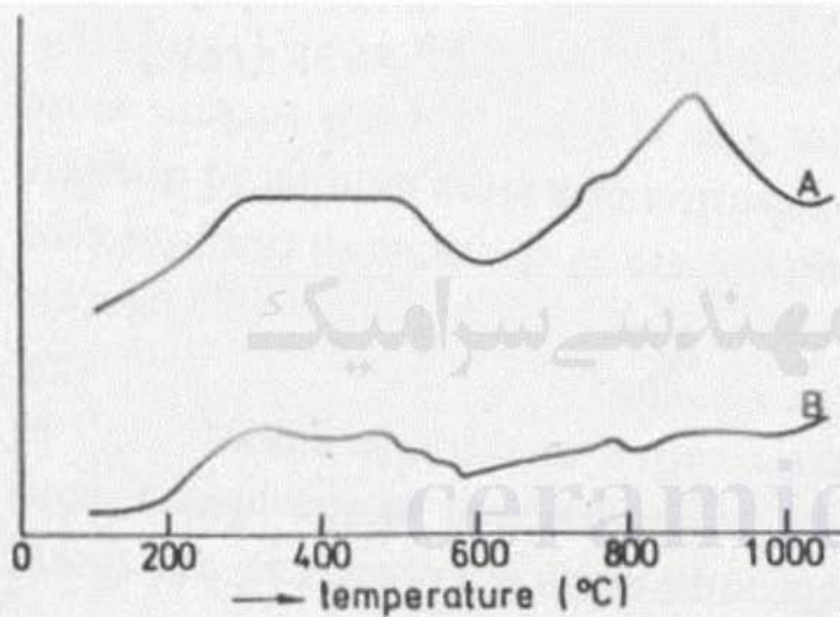


Fig. 12-1. DTA curves of the "3.3" glass:
 A - with $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1 \text{ mol } \%$; B - with
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2 \text{ mol } \%$

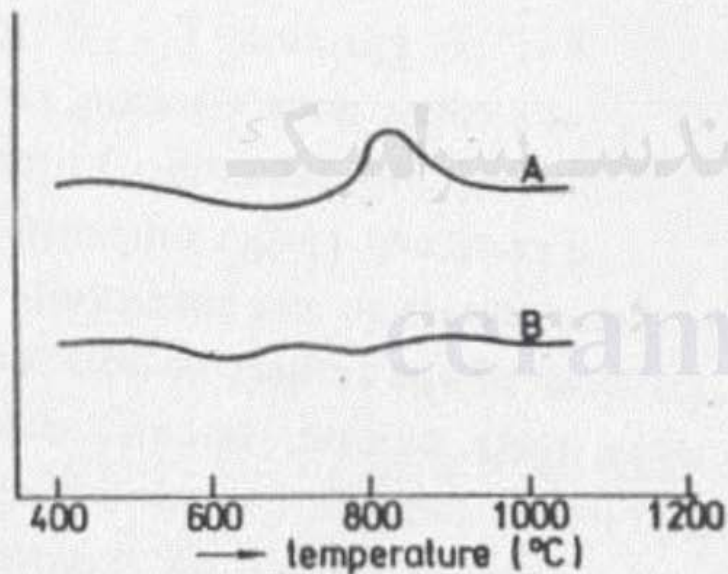


Fig. 12-2. DTA curves of the "3.3" glass:
 A – with 5 mol % Na₂O;
 B – with 5 mol % K₂O

منحني هاي DTA اين شيشه ها A
 همراه با 5% Na₂O و B همراه با
 5% مولي K₂O استتثبيت شده است
 كه 75/0% K₂O (كمتر از 1%) به
 عدم جدائيش كمك مي كند.

مشکلات مهم در ساخت شیشه های بوریسیلیکاتی

1. تبخیر

2. عدم همگنی

3. جدایش فازي



واکنش های ذوب

واکنش هایی که در سودالایم وجود داشت:

واکنش کربن با سیلیس،

تجزیه کربنات ها در C $500-600^{\circ}$ ،

تشکیل سیلیکات های زود ذوب

و سیلیکات های کلسیمی و واکنش با سیلیکات های سدیمی،

ایجاد مذاب

و انحلال سیلیس باقی مانده

SiO_2 با قلیایی ها و قلیایی خاکی ها مستقیم وارد واکنش می شود

و ...

اندازه سیلیس در سودالایم **0.5-0.6 mm**

اندازه سیلیس در بوروسیلیکاتی **0.1 mm**

بلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

واکنش های ذوب

اما در بوروسیلیکاتی ها واکنش به گونه ی دیگری است:

بور هیچ واکنشی با سیلیس و قلیایی ها نمی دهد

در دمای پایین ترکیبات غنی از بور مذاب ایجاد می شود که حاوی قلیایی هاست.

و سپس مذاب بوراتی با سایر مواد واکنش می کند

مذاب بوراتی بسیار سیال و روان است

و به تدریج سیلیس در آن حل می شود

بنابر این سیلیس باید دانه بندی ریزی داشته باشد ، ذرات درشت سیلیس ایجاد گرادیان های غلظتی می کند

و عدم همگنی ایجاد می کند که منجر به زمان طولانی و دمای بالا برای هم زدن می شود.

استعداد تبلور در این شیشه ها به شدت بالاست و ذرات سفید رنگ کریستوبالیت ایجاد می کند.

دمای لیکودوس: $1060-1080^{\circ}\text{C}$

دمای کار: بالای 1150°C

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

اگر مذاب همگن باشد ، فقط در پایین تر از دمای لیکودوس تبلور رخ می دهد.

دمای کار برای ساخت این شیشه ها با روش های مختلف شکل دهی ، بالاتر از دمای لیکودوس است :

بنابراین خطر کریستالیزاسیون مطرح نیست.

اگر تبخیر افزایش یابد ، دمای لیکودوس در سطح افزایش می یابد ؛ زیرا محصول تبخیر ترکیبات بورات سدیم ($B_2O_3 - Na_2O$) است بنابراین بورات و قلیای مذاب کم می شود و ترکیب سطح عوض می شود به این ترتیب که مذاب سطح غنی از سیلیس و فقیر از قلیا می شود و در نتیجه دمای لیکودوس سطح افزایش می یابد. در این حالت ممکن است دمای لیکودوس در مغز شیشه کمتر از سطح باشد و چون دمای کاری برای شیشه همان $1150^{\circ}C$ است ، امکان تبلور وجود دارد.

دمای لیکودوس $1200^{\circ}C$

دمای لیکودوس $1080-1090^{\circ}C$

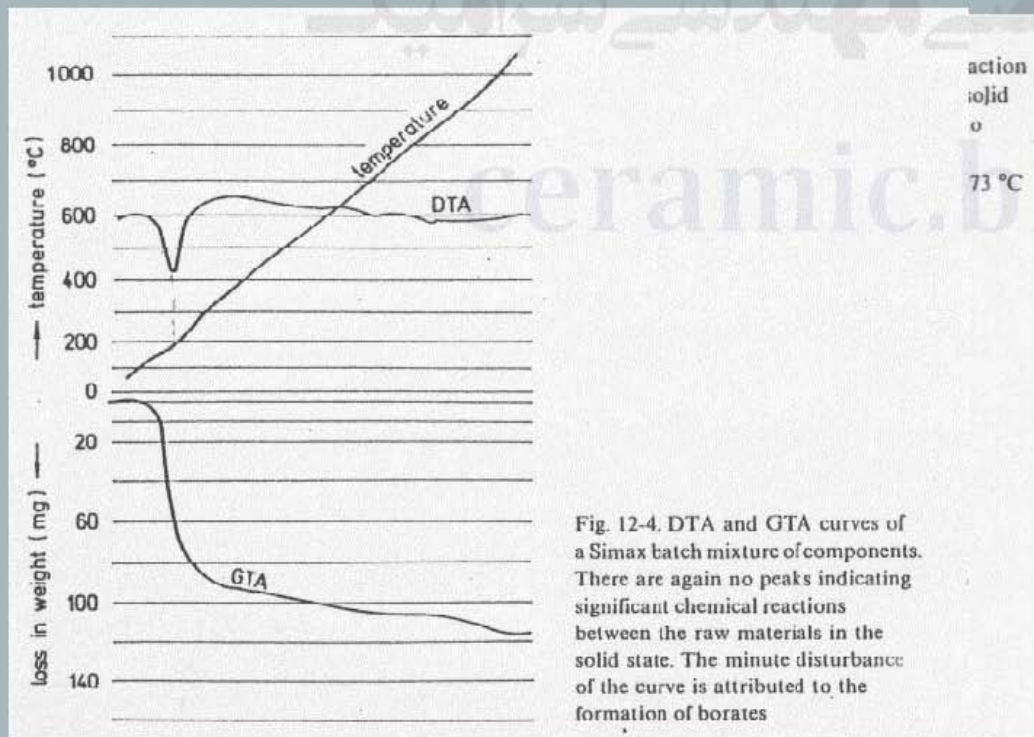
در روش های سنتی (Day Tank) چندین ساعت دما بالا می رود تا کل بچ ذوب شود سپس دما کاهش می یابد تا به دمای کاری برسد ؛ بنابراین لایه ی

سطحی شیشه که در دمای کاری شکل داده می شود و دمای لیکودوس آن $1200^{\circ}C$ است ، امکان کریستالیزاسیون سطحی بالایی دارد.

SiO_2 با افزایش موضعی T_m و T_L باعث ایجاد عدم همگنی و در نتیجه کریستالیزاسیون می شود. اگر دانه بندی SiO_2 درشت باشد، عدم هموژنیته باعث تغییر

دمای لیکودوس در نقاط مختلف شده و در مواردی که دمای لیکودوس را افزایش دهد، کریستالیزاسیون موضعی ایجاد می کند.

از طرف دیگر تبخیر و عدم همگنی باعث تشدید جدایش فازی می شوند.



پیک گرماگیر در 200°C مربوط به خروج آب

در ترکیب این شیشه پیک هایی که بیان گر واکنش های

مهم بین مواد اولیه در حالت جامد باشد، وجود ندارد؛

یعنی هیچ واکنشی بین سیلیس و بور رخ نمی دهد.

واکنش دیگری رخ نمی دهد.

عوامل موثر در تبخیر شیشه های بوریسیلیکاتی

1. دما ← در دماهای بالاتر تبخیر این شیشه ها تشدید می شود.

2. ترکیب ← ترکیب نیز از عوامل مهم در تبخیر است به طوری که اگر نسبت افزایش یابد (یعنی $\frac{Na_2O}{B_2O_3}$)

افزایش یابد، سرعت تبخیر افزایش می یابد.

Na_2O/B_2O_3	1	1/4
Rate (mg/cm ²)	23	12
t (hr)	16	16
T (°C)	1400	1400

برای مثال برای شیشه ای با 80% سیلیس داریم:

در عمل دمایی ذوب 1550°C است که به دلیل کاهش تبخیر کوره های الکتریکی توصیه می شوند.

در این کوره ها الکتروود در پایین قرار دارد اما در کوره های مشعلی ، حرارت از بالاست و جریان های کتوکسیونی ایجاد می شود که باعث افزایش تبخیر می

شود.

از طرف دیگر در کوره الکتریکی همواره یک بستر سرد در سطح وجود دارد که در مراحل ذوب لایه زیرین را محافظت می کند (در تکنولوژی جدید کوره های

سوختی با افزایش سرعت شارژ سطح بار را سرد نگه می دارند.

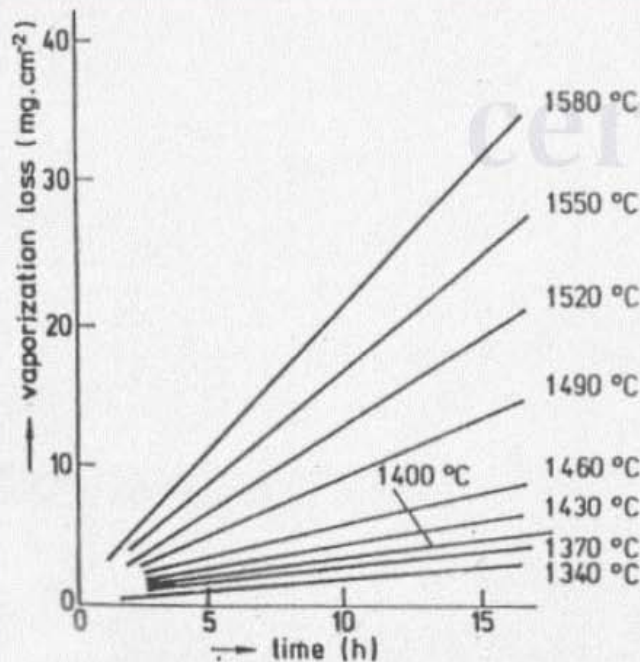


Fig. 12-6. Volatilization losses of Simax glass in terms of temperature and time

تبخیر شیشه سیماکس بر حسب زمان در دماهای مختلف به صورت خطی تغییر می کند و با افزایش دما سرعت تبخیر بالا می رود.

این میزان در دمای 1400°C و در مدت 15 ساعت

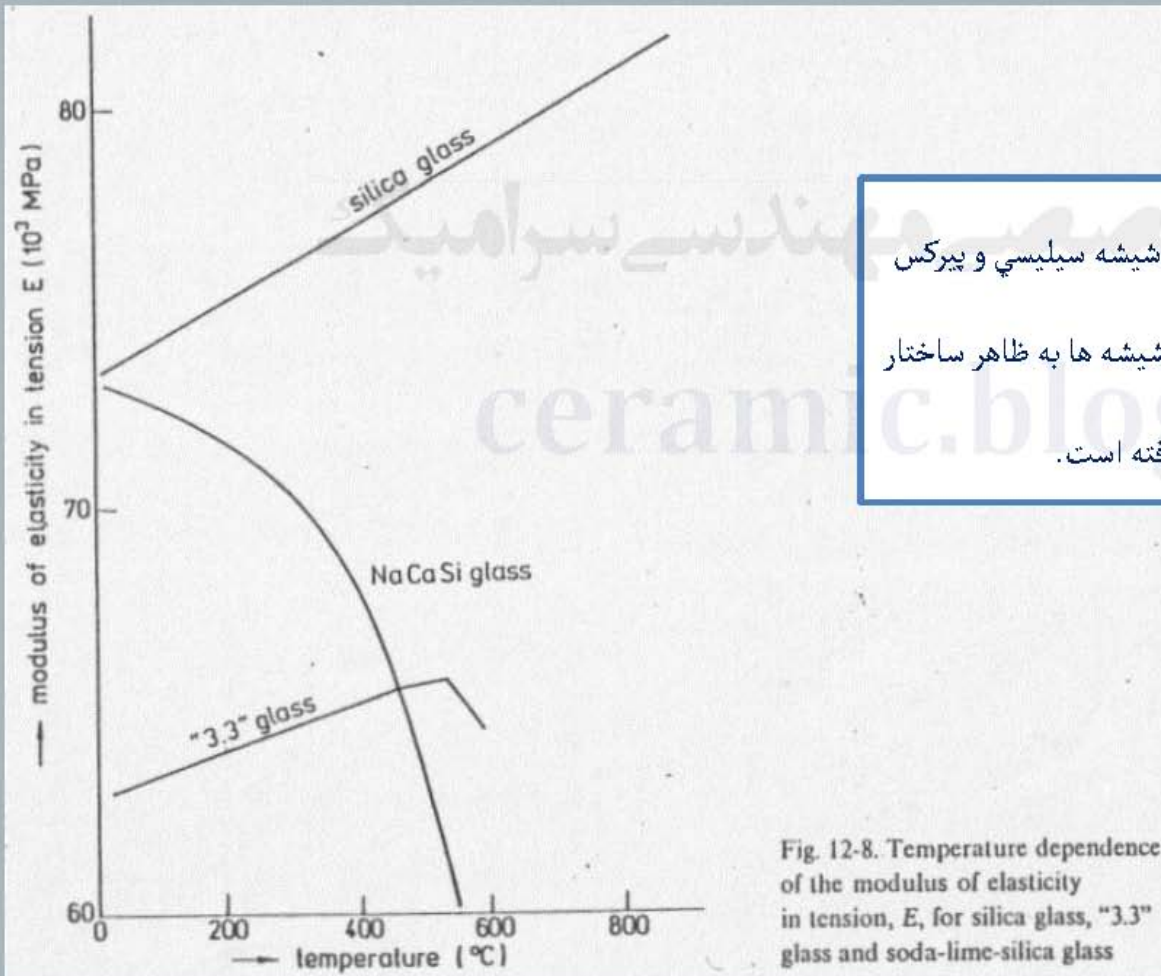
حدود 2 mg/cm^2 است و در دمای 1550°C حدوداً 15

برابر می شود.

خواص شیشه های بوروسیلیکات قلیایی

در این شیشه ها α باید پایین باشد.

1. رفتار انبساط حرارتی



در شیشه سودالایم با افزایش دما E افت می کند اما در شیشه سیلیسی و پیرکس با افزایش دما مدول الاستیسیته افزایش می یابد. در این شیشه ها به ظاهر ساختار متراکم تر شده و انسجام شبکه افزایش یافته است.

محتوی مربوط به سودالایم دیده می شود برای پ

این حالت ناشی از پیوستگی ساختاری این شیشه هاست

در انبساط حرارتی آن ها مشاهده ن

2. رفتار عجیب حرارتی

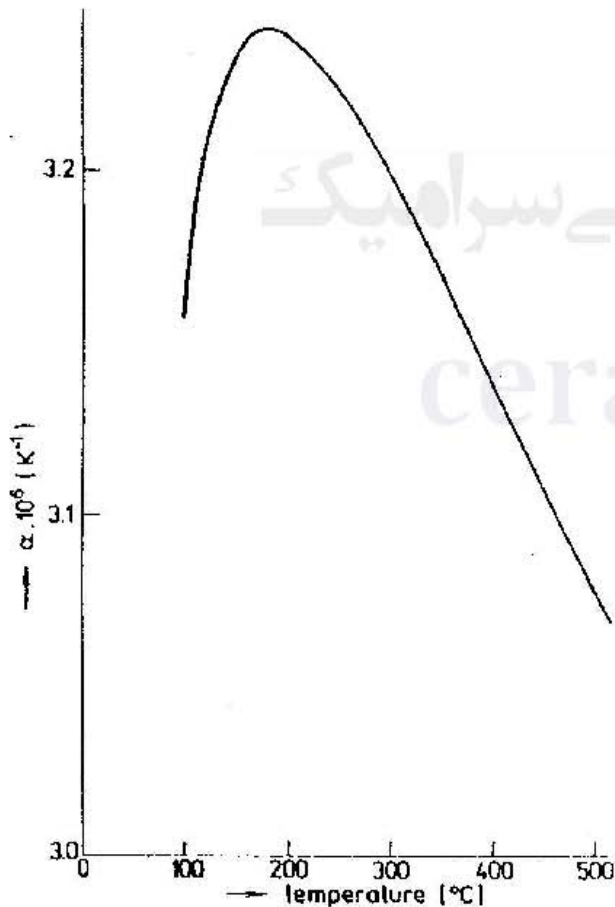


Fig. 12-9. Anomalous change in the coefficient of thermal expansion α of the "3.3" glasses at 200 $^{\circ}\text{C}$.

α در این شیشه ها با افزایش دما ابتدا افزایش و سپس کاهش می

یابد، که این مسئله عکس سایر شیشه هاست. این رفتار نیز

مشابه تغییرات E، به تغییرات ساختاری در حین تغییر دما برمی

گردد. در اثر انقباض اتصالات محکم تر شده و مدول یانگ افزایش

می یابد

2. رفتار عجیب حرارتی

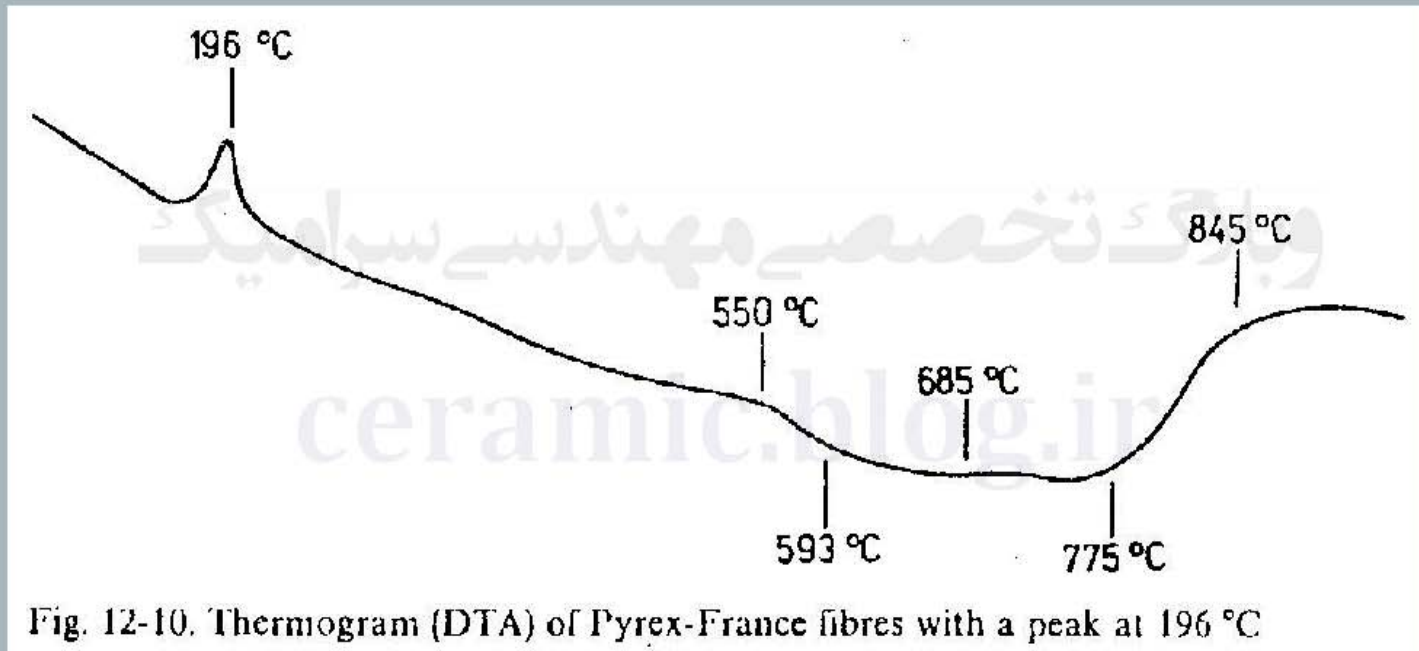


Fig. 12-10. Thermogram (DTA) of Pyrex-France fibres with a peak at 196 °C

پیک 196 °C مربوط به تغییرات ساختاری است.

3. تبلور شیشه های بوروسیلیکاتی

← در این شیشه ها سرعت تبلور پایین بوده و از مشخصات بورات است که اگر به شکل آمورف دربیاید ، یک شیشه پایدار می شود.

← محصولات بلورین هیچ گاه ترکیبات بوردار نیستند ، بلکه تردیمیت ، کریستوبالیت و... هستند.

← فازهای فوق همراه با ترکیبات قلیا ، سیلیس و... و معمولاً به صورت کریستوبالیت تبلور می یابند ؛ اما سرعت تبلور این فازها نیز پایین است.

← دمای لیکودوس (T_L) این شیشه ها $1060-1080^\circ C$ و دمای تبلور (T_C) $780-1060^\circ C$ است. ماکزیمم سرعت تبلور در $950^\circ C$ و

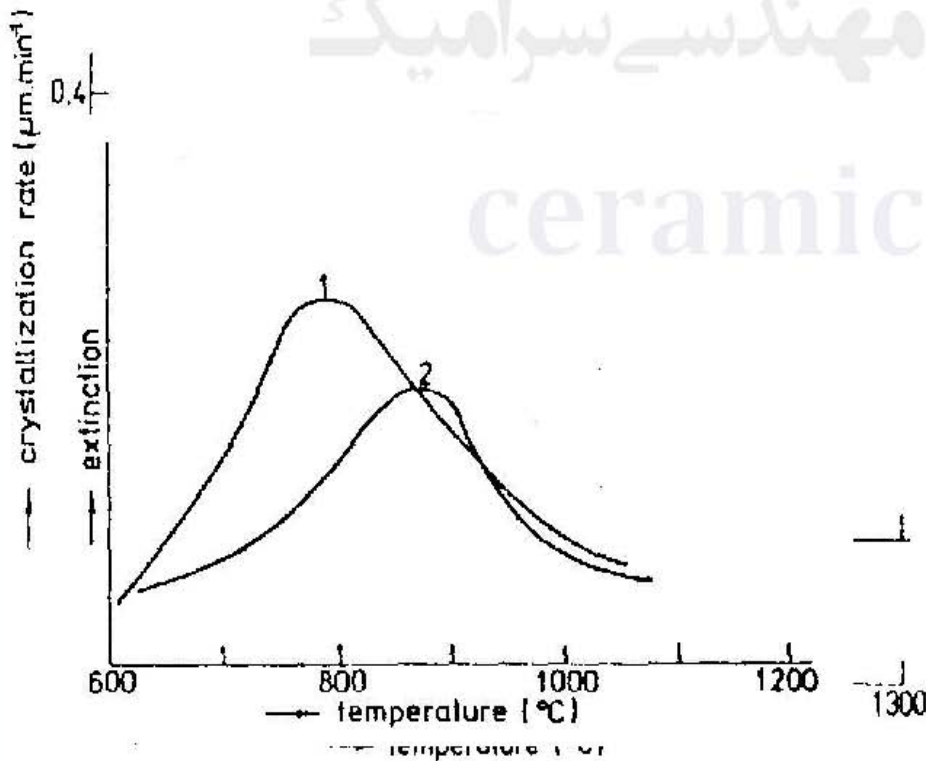
در $\eta = 10^6 \text{Poise}$ $2 \mu\text{m}/\text{min}$ است ؛ اما به طور معمول این سرعت در محدوده $0.3-1 \mu\text{m}/\text{min}$ قرار دارد.

چون شکل دهی در دمایی بالاتر از دمای تبلور انجام می گیرد ، سرعت تبلور پایین بوده و مشکلی پیش نمی آید.

3. تبلور شیشه های بوروسیلیکاتی

کریستالیزاسیون سطحی در $80-100^{\circ}\text{C}$ پایین تر از کریستالیزاسیون عادی است.

در شیشه سیماکس سرعت تبلور داخلی در 950°C و تبلور سطحی در 875°C به ماکزیمم می رسد.



در حدود $900-950^{\circ}\text{C}$ و ویسکوزیته 10^6 پواز، آهنگ تبلور به بیشترین میزان خود می رسد.

افزودن K_2O به شیشه 3.3 دمای کریستالیزاسیون را به سمت دماهای بالاتر سوق می دهد و هرچه منحنی پهن تر و دمای پیک به سمت بالاتر رود احتمال کریستالیزه شدن ضعیف تر است. بنابراین K_2O علاوه بر کم کردن جدایش فازي، تبلور را نیز کند می کند.

اگر آمیزه ای از Na_2O و K_2O استفاده شود، سرعت تبلور کند شده و جدایش نیز رخ نمی دهد.

4. جدایش فازی

محدوده جدایش: $590-630^{\circ}\text{C}$

دمای آنیل: $< 590^{\circ}\text{C}$

ترکیب شیشه پیرکس معمولی شیری نبوده ، زیر میکروسکوپ نیز قابل رؤیت نیست و فقط از طریق آزمایش مقاومت شیمیایی مشخص می شود!

جلوگیری از جدایش



تشدید جدایش



اثری روی جدایش ندارد و α را نیز زیاد افزایش نمی دهد

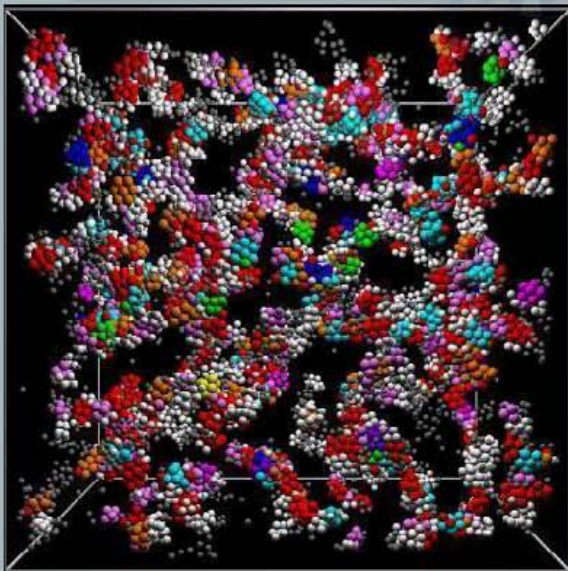


در اطراف Tg در منحنی دیلاتومتری اختلاف کوهان مانند ایجاد می کند و اگر از بالا به پایین Tg

حرکت کنیم ، در شیشه تنش تولید می کند

دانسیته: $2/3 \text{ g/cm}^3$

در شیشه سیلیسی **PbO** می تواند دانسیته را به 8 g/cm^3 نیز برساند در حالی که در سودالایم فقط تا $5/3 \text{ g/cm}^3$ افزایش می دهد.



6. ضریب انبساط حرارتی

Mean temperature (°C)	True coefficient $\alpha_t \cdot 10^6$ (K ⁻¹)
34	3.7
0	3.4
-40	3.2
-71	2.9
-115	2.4
-152	1.7
-174	1.1

Table 12-19

True coefficient of linear thermal expansion of Pyrex 7740 at low temperatures [63]

7. شوک پذیری

$\alpha = 3/3 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ سیماکس

$$\Delta t_a = 320 / \sqrt{\alpha} \longrightarrow \Delta t = 330$$

ماکزیمم اختلاف دمایی (ΔT ، شوک پذیری) برای ضخامت $d = 1 \text{ mm}$

است.

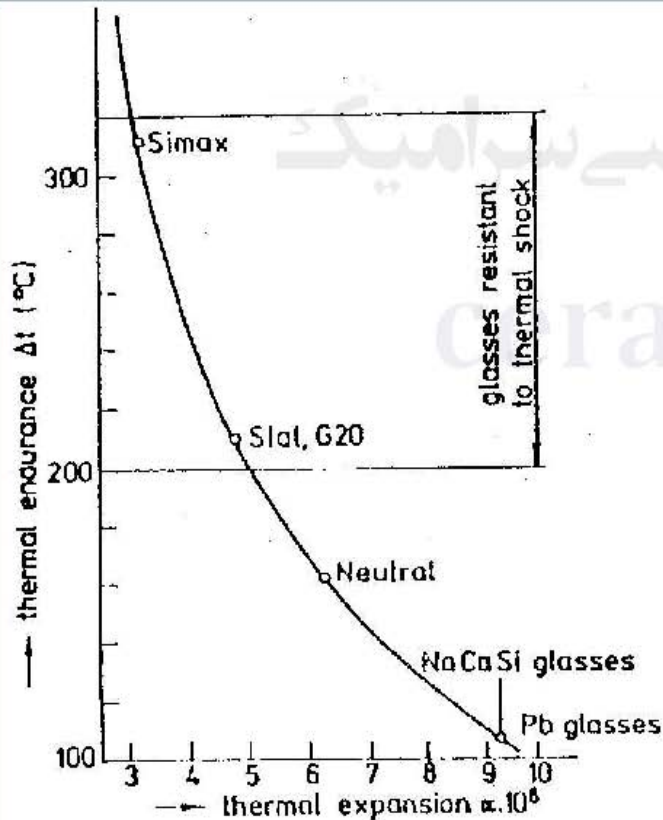


Fig. 12-33. Resistance to thermal shock vs. thermal expansion for some technical and soda-lime-silica glasses

عوامل موثر در شوک پذیری:

ضریب انبساط حرارتی، ضخامت،

جنس،

شکل هندسی و اندازه قطعه و

زمان کاربرد

8. خواص اپتیکی

این شیشه ها پرتوهای زیر قرمز را تا طول موج $2/7-2/8\mu\text{m}$ به خوبی عبور می دهند ، اما بسته به وجود گروه های OH طول موج های بالاتر را عبور نمی دهند.

ceramic.blog.ir

در محدوده فوق بنفش طول موج های کوتاه تر از 300 nm را به

شدت جذب می کنند و از خود عبور نمی دهند.



شیشه های سربی یا

شیشه های کریستال



ویژگی ها:

بی رنگ بودن ،

شفافیت ،

ضریب شکست بالا ،

دانسیته بالا ،

نرم بودن و

قابلیت تراشکاری

PbO و K_2O از طریق افزایش n باعث ایجاد

حالت Reflectance می شوند.

در این حالت بخشی از نور از شیشه برگردانده شده

و باعث تالو می شود، این حالت درخشندگی در

برابر نور منجر به استفاده از لفظ کریستال برای این

شیشه ها شده است.

PbO و K₂O از طریق افزایش **n** باعث ایجاد حالت **Reflectance** می شوند.

در این حالت بخشی از نور از شیشه برگردانده شده و باعث تالو می شود، این نوع درخشندگی در برابر نور منجر به استفاده از لفظ کریستال برای این شیشه ها شده است.

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

اختلاف ضریب شکست ناشی از نورهای قرمز و آبی نوعی از پاشندگی است که به صورت فرمول مقابل بیان می شود. ضریب شکست تابع جنس شیشه و طول موج نور است.

$$\text{Mean Dispersion} = n_C - n_F$$

$$\text{Abe value or } \nu\text{-value} = \frac{n_D - 1}{n_C - n_F}$$

n_D ضریب شکست نور برای پرتو زرد سدیم

n_C - n_F: ضریب شکست نور آبی - ضریب شکست نور

بر اساس **U** شیشه ها به دو قسمت تقسیم بندی می شوند:

U > 50 Crown ←

← **U < 50 Flint** ↘

فرایند تولید شیشه های سربی

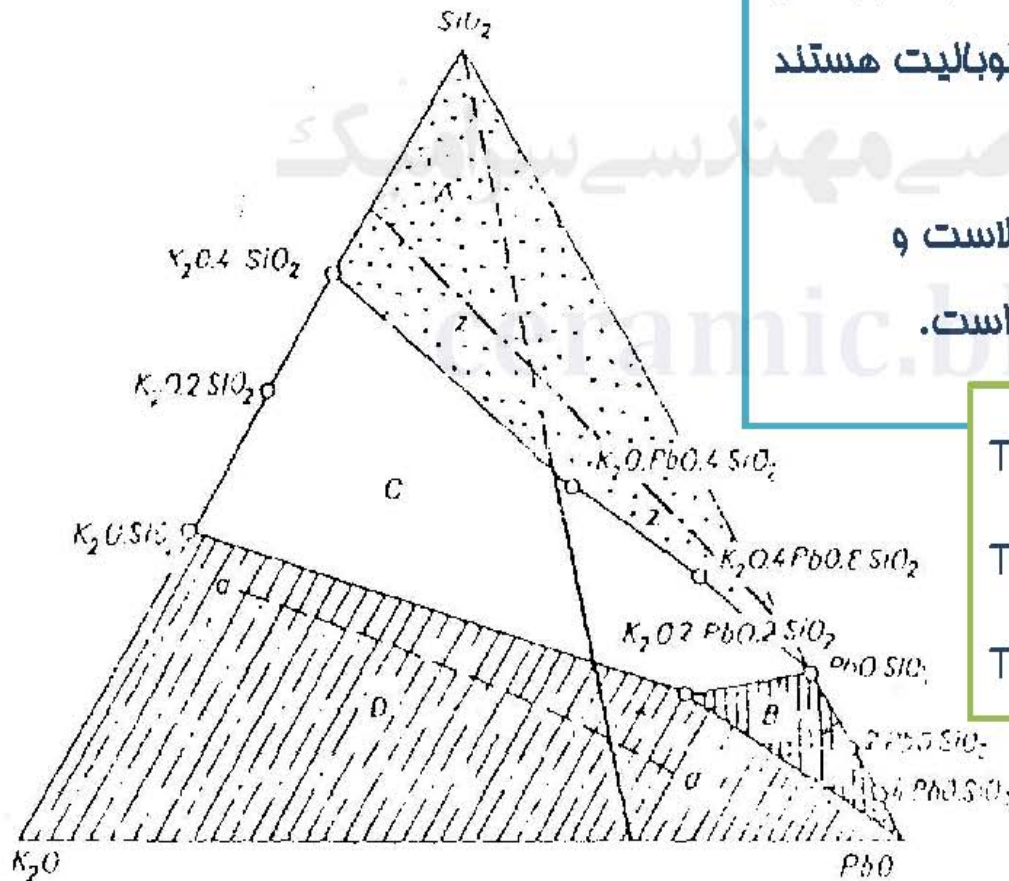
کمتر بودن دمای لیکودوس منجر به پایدار بودن این شیشه ها از

نظر عدم تبلور می شود.

شیشه های سربی خوب در نامیه A قرار دارند و با سرد کردن مذاب شیشه به دست می آید و ترکیبات سرب دار تبلور نمی یابند و فقط فازهای بلورین تردیمیت و کریستوبالیت هستند که کریستالیزه می شوند.

در نامیه B کریستالیزاسیون به شدت بالاست و

در نامیه C مقاومت شیمیایی پایین است.



$T_L = 720-740 \text{ } ^\circ\text{C}$

شیشه سربی

$T_L = 950-1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

شیشه سودالایم

$T_L = 1050-1070 \text{ } ^\circ\text{C}$

شیشه بوروسیلیکاتی

Crystal glasses are melted from raw materials having a low content of coloring components, specially iron oxides (less than 0.025% Fe_2O_3 in glass), and of Cr_2O_3 . In practice, however, the glass is almost always additionally decolorized both chemically (by oxidation melting) and physically. With Potassium-Lead glasses NiO in particular is used for this purpose, while a combination of Se+CoO is suitable for Sodium-Potassium Crystals.

اثرات PbO در شیشه ها

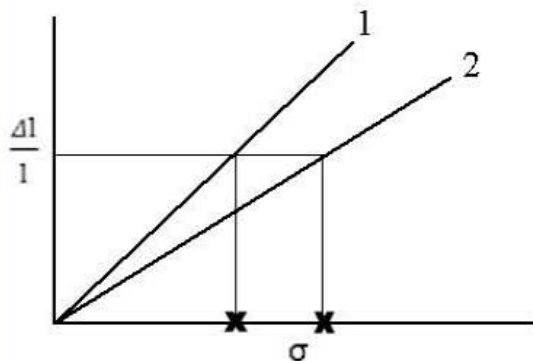
2150°C دمای ذوب Ca_2SiO_4
740°C دمای ذوب Pb_2SiO_4

← 1. کمک به ذوب

2. کاهش ویسکوزیته ← ویسکوزیته تابع ضعیف بودن اتصالات سرب است که قابلیت تغییر شکل آسان را برای اتمها فراهم می کند.

قابلیت پلاریزاسیون و تغییر شکل از مشخصات اتم های سرب است.

3. کاهش مدول یانگ ← هر چه E کمتر باشد کرنش کمتر و خاصیت الاستیسیته بالاتر است



یعنی با σ کمتر می توان تغییرات ابعادی بیشتری ایجاد کرد.

$$\epsilon = \sigma / E$$

4. افزایش چگالی ← وجود سرب باعث افزایش چگالی تا 8 g/cm^3 می شود.

این عدد برای شیشه های معمولی حدود 3 است.

5. افزایش ضریب شکست و پاشندگی ← افزایش n به زیاد بودن لایه های اتمی برمی گردد.

به دلیل قابلیت پلاریزاسیون ، و

شیشه سربی

$$\gamma = 200-230 \times 10^3 \text{ mN/m}$$

7. کاهش ویسکوزیته ← اتصالات ضعیف تغییر فرم بالا

سودالایم

$$\gamma = 360 \times 10^3 \text{ mN/m}$$

و تحرک زیاد

6. کاهش کشش سطحی ← اتم های سرب به دلیل قابلیت پلاریزاسیون ، آرایش موازی با سطح شیشه پیدا کرده و در جهت عمود بر

سطح ، نیرو را کاهش می دهند. ضریب تغییرات دمایی کشش مثبت

8. کاهش سختی ← قابلیت تغییر شکل و پلاریزاسیون که ناشی از اتصالات ضعیف است ، باعث کاهش سختی می شود.

به دلیل این که سرب یون بزرگی است سد راه قلیایی ها شده و هدایت الکتریکی افت می کند ، در

9. افزایش مقاومت الکتریکی ←

نتیجه مقاومت الکتریکی افزایش یافته است.

1- خواص

دمای ذوب و ویسکوزیته کم و شیشه long است. در سنتی ها از خرده شیشه لامپ تلویزیون استفاده می شود. از سرنج نیز استفاده می شود (قیمت پایین تر، نگهداری راحت تر، مقاوم در برابر محیطهای احیایی، ایجاد محیط اکسیدی)

2- مشکلات

20-30% تبخیر بور (برای تامین 24% اکسید سرب، 30-32% اکسید سرب زده می شود)، **با خروج اکسید سرب و پتاسیم تبلور سطحی امکان پذیر است، شیشه رگه رگه میشود** (در اثر کنوکسیون و جابجایی بلورها در کل مذاب) برای جلوگیری از تبخیر روی پاتیل در می گذارند

3- حساسیت به اتمسفر

در شرایط احیایی شدید بصورت سرب فلزی در کف کوره در اثر اکسیداسیون بصورت PbO_2 و ایجاد رگه های قهوه ایو دمای ذوب افزایش تبخیر سرب روی دیرگداز بصورت PbO و پس از چکه کردن از سقف در مذاب به رنگ زرد در می آید

4- عدم همگنی

در مخلوط مواد اولیه جدایش رخ می دهد و غیر یکنواختی در مذاب ایجاد می کند برای جلوگیری از این مشکل 1-4 از کربنات پتاسیم آب دار استفاده می شود
1-4- از همزدن استفاده می شود (مکانیکی یا تزریق گاز)

4-سرب مسائل زیست محیطی دارد و اغلب توسط باریم جایگزین می شود

فرمولاسیون یک شیشه کریستال مرسوم

SiO_2 -59%

PbO -25%

K_2O -12%

Na_2O -2%

ZnO -1.5%

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

ceramic.blog.ir