



شیشه های ویژه

نگارنده : امیر جابری

نیم سال اول تحصیلی ۹۰-۹۱

استاد : دکتر کاظمی

منبع : شیشه (ساختار - خواص - کاربرد) دکتر واهاک مارقوسیان

ارزشیابی : ۵ نمره امتحان میان ترم - ۱۵ نمره امتحان پایان ترم + ۳ نمره برای سمینار

- مقدمه (یادآوری مفاهیم)
- بخش اول : شیشه های سیلیسی
- انواع شیشه های سیلیسی - ساختار شیشه های سیلیسی - عیوب شیشه های سیلیسی - تبلور در شیشه های سیلیسی - خواص در شیشه های سیلیسی - شیشه های وایکور
- بخش دوم : شیشه های کریستال
- ملاحظات تکنولوژیکی - تبخیر - احیاء - جدایش در مواد اولیه - زیست سازگاری
- بخش سوم : شیشه های فتوکرومیک
- شیشه های فتوکرومیک آلی - شیشه های فتوکرومیک غیرآلی - شیشه های محافظ اشعه
- بخش چهارم : شیشه های اپال
- اپال های مقاوم به شوک حرارتی - اپک کردن با فسفاتها
- بخش پنجم : شیشه های ویژه با کاربرد اپتیکی :
- شیشه های فلوریتی - شیشه های ژرماناتی - شیشه های آرسنیکی
- بخش ششم : شیشه های ۳/۳
- ترکیب شیشه های ۳/۳ - تبلور در شیشه های ۳/۳ - جدایش فازی در شیشه های ۳/۳ - خواص فیزیکی شیشه های ۳/۳ (ضریب انبساط حرارتی - شوک پذیری - هدایت حرارتی) - خواص اپتیکی شیشه های ۳/۳

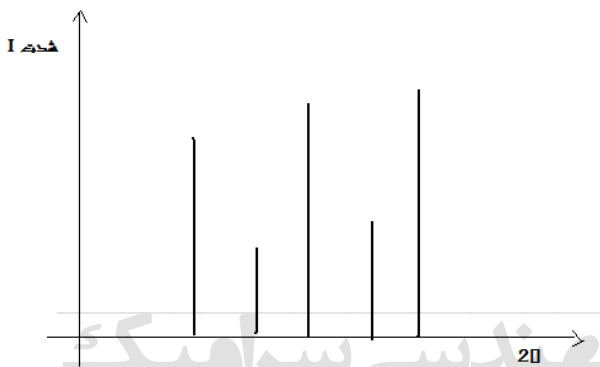
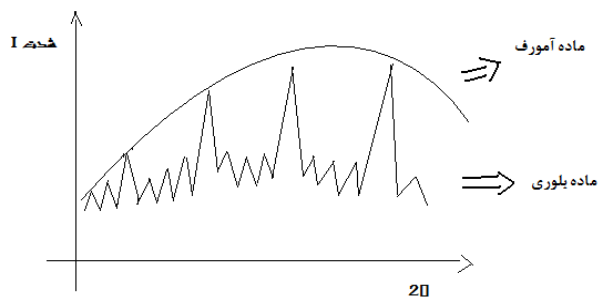
- مقدمه : (یادآوری مفاهیم)

شیشه یک ماده غیرآلی است که طوری سرد شده است که از حالت مذاب به جامد درآمده است . مواد آلی نیز می توانند شیشه باشند . تولید شیشه روش های متنوعی غیر از سرد کردن از حالت مذاب به جامد را داراست . مانند : روش های سل ژل - C.V (رسوب شیمیایی از فاز بخار) در نهایت می توان این گونه بیان نمود که شیشه یک ماده جامد آمورف است . و به نوعی نیز می توان بیان داشت که اجزاء شیشه حداقل در مقیاس میکرونی دارای نظم دوربرد نیست .

آمورف ماده ای است که طی آزمایش X-Ray بی شکل یا غیر بلوری باشد یا از خود رفتار غیر بلوری بروز

X-Ray Diffraction

دهد .



* هرچه ماده ریزتر باشد طول پیک آن بیشتر خواهد بود .

* این موضوع تا جایی ادامه می یابد که در ماده آمورف پیک وجود نداشته باشد .

* وقتی یک ماده آمورف را گرم می کنیم

ویژگی های فیزیکی آن مانند ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط حرارتی تغییری فزاینده می یابد .

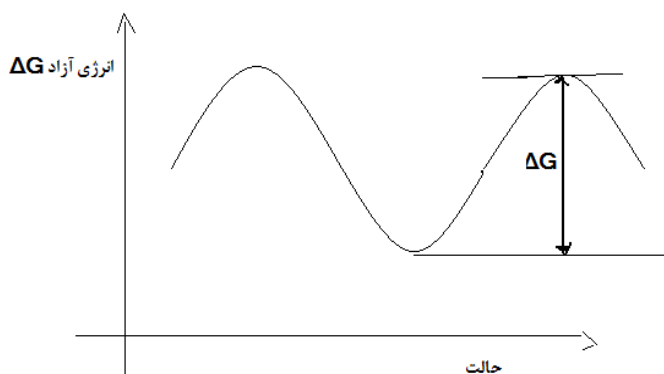
این حالت و شرایط را برای شیشه شرایط انتقال به شیشه و دمای این انتقال را دمای انتقال به شیشه می نامیم .

* شیشه از نظر ترمودینامیکی ماده ای نیمه پایدار است .

* پایدارترین حالت ماده بلوری آن است .

* ویسکوزیته زیاد مذاب و قدرت تبلور در شیشه کم است در نتیجه شرایط سینتیکی اجازه ایجاد تبلور به شیشه را نمی دهد .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \gg \gg \text{در تمام مواد} \gg \gg \text{در صفر مطلق} \gg \gg$$



* شیشه در حالت کریستال :

۱- تک کریستال :: شفاف - ساختار کربنی - ناهمسانگرد

۲- پلی کریستال :: غیر شفاف - ایزوتروپ (همسانگرد)

* شیشه شفاف (پلی کریستال نیست) و همسانگرد است پس (تک کریستال هم نیست) .

* فلزات دارای موبیلیته بالایی در اجزاء خود هستند پس می توان از آلیاژهای فلزات شیشه تهیه کرد .

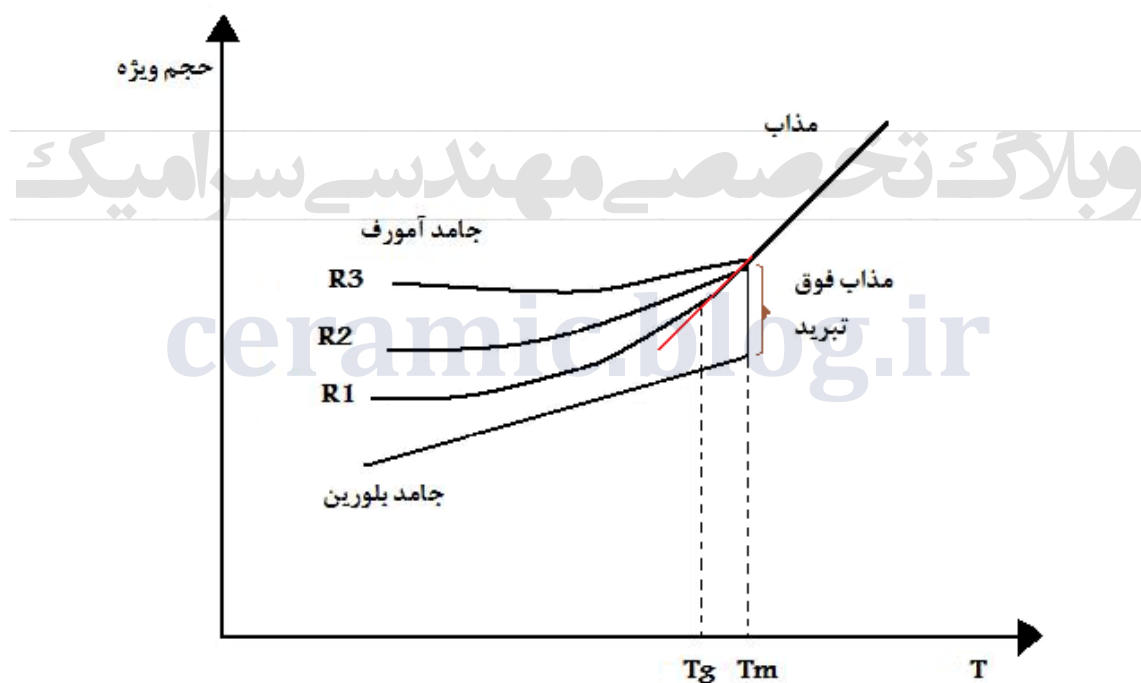
* اگر آلیاژی فلزی را با سرعت $10^6 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ سرد کنیم شیشه های فلزی خواهیم داشت .

* در اینصورت تمام قابلیت های چکش خواری فلز با دانسیته ای به مراتب پایین از خود فلز فراهم می آید .

((نمودار حجم - دما برای مذاب شیشه))

*مذاب سرد شده و برحسب ضریب انبساط حرارتی اش منقبض می گردد . در دمایی که حجم آن به شدت کاهش می یابد به دمای انجماد خواهیم رسید . در آن صورت طی فرآیندی ایزوترم مذاب تغییر حجم می دهد و به حالت جامد می رسد .

دمای انتقال به شیشه \propto حجم ویژه \propto سرعت سرمایش $\gggg R_3 > R_2 > R_1$



هرقدر سرعت کردن سرد بیشتر دانسیته کمتر $T_{G3} > T_{G2} > T_{G1}$

* T_g جایی است که شیب منحنی تغییر می یابد . ویسکوزیته در این محدوده 10^{13} است .

* تمامی ویژگی های ثانویه یک شیشه به تاریخچه حرارتی آن شیشه بستگی دارد .

انواع اکسیدهای شیشه ساز : ۱- اکسیدهای شبکه ساز ۲- اکسیدهای دگرگون ساز ۳- اکسیدهای واسطه

بخش اول : شیشه های سیلیسی (SiO_2) آمورف

* حداقل میزان ضریب انبساط حرارتی عامل اصلی ویژگی شوک پذیری این شیشه است. (α پایین و k بالا)
 * هرگاه انقباض و انبساط حرارتی آزادانه نباشد ترک در شیشه ایجاد شده و عامل اصلی شکست نیز قلمداد می گردد.

* مقاومت شیمیایی این شیشه عالی است. این بدین معناست که مقاومت به خوردگی بالایی دارد.

* این شیشه ها سختی بالایی از خود نشان می دهند. (در هنگام فرو رفتن ایندنتور)

* قابلیت عبور نور مادون قرمز - مرئی - فرابنفش از ویژگی های این شیشه محسوب می شود.

* نقطه نرم شوندگی در این شیشه ها بالاست. ($>1000^{\circ}C$)

* دارای ۴ اکسیژن پل زن << ساختار ابر شبکه >> حرکت اجزاء در ساختار منوط به حرکت تمامی

ساختارهای متصل به هم << عامل افزایش فوق العاده ویسکوزیته

اکسیدهای شیشه ساز : افزایش η - افزایش اکسیژن های پل زن

اکسیدهای دگرگون ساز : تبدیل اکسیژن های پل زن به غیر پل زن - کاهش η

$$\eta = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \gg \gg T \downarrow \gg \gg \eta \uparrow \uparrow$$

ceramic.blog.ir

* عوامل ایجاد انواع مختلف شیشه سیلیسی : ۱- نوع ماده اولیه ۲- خلوص ماده اولیه ۳- روش ساخت

* دو نوع شیشه سیلیسی وجود دارد : ۱- اپک (ارزان تر) Transluesense ۲- شفاف Transparent

* در شیشه های اپک : وجود عواملی همچون حباب های هوا - جوانه های کریستالی - فسفات ها با ضریب شکست متفاوت از دلایل اصلی پراکنش نور به شمار می روند .

* وجود حباب های خیلی ریز بین ۰,۰۰۵ تا ۰,۲ نانومتر از عوامل اصلی اپک شدن شیشه سیلیسی

می باشند . در این حالت با ذوب شیشه در دمای ۲۰۰۰ درجه سلسیوس ویسکوزیته به حدود 10^{15} پواز

می رسد . در این صورت حباب ها نمی توانند خارج شوند و شیشه را اپک می کنند .

* حباب های ایجاد شده ناپیوسته اند در نتیجه تراوایی یا نفوذپذیری شیشه نسبت به گاز صفر است .

* ضریب انبساط حرارتی شیشه سیلیسی شفاف با اپک تفاوتی ندارد .

* در دماهای بالا در شیشه های سیلیسی جوش دادن و اتصال راحت تر صورت می گیرد .

* تفاوت شیشه سیلیسی اپک با شفاف در نوع ماده اولیه است .

* شیشه سیلیسی شفاف از کریستال های کاملاً خالص کوارتز با خلوص ۹۹/۹٪ تولید می شوند .

انواع شیشه های سیلیسی شفاف

(۱) ذوب الکتریکی بلورهای کوارتز در خلاء یا اتمسفر خنثی << گروه های OH- وجود ندارد .

OH :100-400 ppm

As :10 ppm

Na : 0.1 ppm

(۲) ذوب بلورهای خالص کوارتز در شعله اکسی هیدروژن

(۳) هیدرولیز بخارات $SiCl_4$ و ذوب SiO_2 حاصل از شعله اکسی هیدروژن

K: 0.005 ppm Na: 0.04 ppm Al: 0.02 ppm/~1000 ppm: OH

Fe: 0.1 ppm

در این حالت میزان OH بیشتر و ویسکوزیته کمتر از حالات دیگر در حالتی که حتی ناخالصی بالاتری هم دارد .

(۴) اکسیداسیون $SiCl_4$ و ذوب SiO_2 حاصل در کوره الکتریکی با اتمسفر H_2

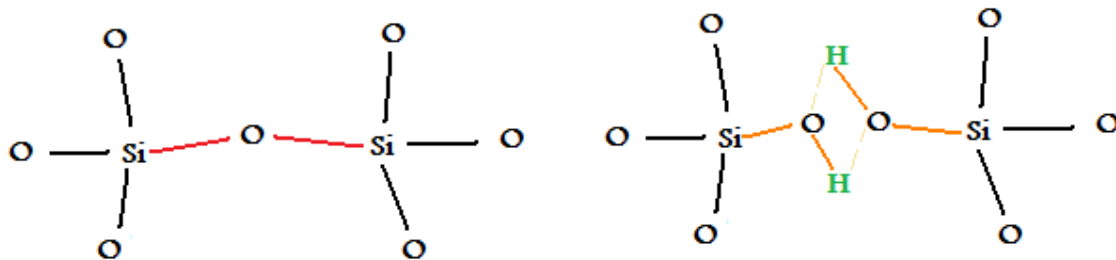
((OH :: 0.4 ppm))

(۵) عبور طیف UV - ساخت لوله ها یا حباب های تخلیه جیوه << تشکیل O_3

$$\eta_1 > \eta_4 > \eta_2 > \eta_3$$

*آب حل شده در شیشه های سیلیسی گروههای OH می باشد .

گروه های OH : این گروه ها با حل شدن در شیشه سیلیسی نور مادون قرمز را جذب کرده از این رو در محدوده طیف مرئی عامل کدر کننده به شمار می روند . (IR را عبور نمی دهند) (تغییر ρ << تغییر n)



((ساختار شیشه های سیلیسی))

در محدوده دمای ۱۰۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تبلور محسوس است . و در بالای ۱۴۳۰ درجه سرعت تبلور بالاست .

مذاب <<<< شیشه سیلیسی (سرمایش سریع - در ناحیه تبلور)

محصول تبلور :: β کریستوبالیت

ضریب انبساط حرارتی در β کریستوبالیت با ضریب انبساط حرارتی شیشه سیلیسی مطابقت دارد. (بدین صورت شکست مکانیکی در اثر تنش حرارتی اتفاق نمی افتد).

$\alpha - cry. \leftrightarrow \beta - cry. \gg \gg$ جا به جا ساز $\gg \gg \gg 220 - 270^{\circ}C$ در کسری ثانیه

اگر شیشه را تا 1200 درجه گرم کردیم و قصد ایجاد تبلور نداشتیم و آن را تا زیر 270 درجه سرد کنیم شوک پذیری شیشه را از بین برده و آن را خواهیم شکست. (همیشه در سرد کردن شکست اتفاق می افتد)

زیر دمای 1050 درجه شیشه سیلیسی غیر قابل تبلور و غیر قابل استفاده است.

در بالای 1050 درجه $\beta-Cry.$ به مقدار کم تشکیل می شود و با افزایش دما این مقدار بالا می رود.

عوامل موثر بر سرعت تبلور شیشه

- ۱- نوع شیشه
- ۲- خلوص شیشه
- ۳- اتمسفری که شیشه در آن حرارت داده شده است

ceramic.blog.ir

مکانیزم تبلور :: جوانه زنی و رشد در مواضع ناخالصی و عیوب سطحی

با تشکیل $\beta-Cry.$ لایه سفید بروی شیشه تشکیل می شود که باعث شکست شیشه می گردد.

اگر عناصر قلیایی وجود داشته باشند تردیمیت متبلور می شود.

((عیوب ساختارهای شیشه سیلیسی))

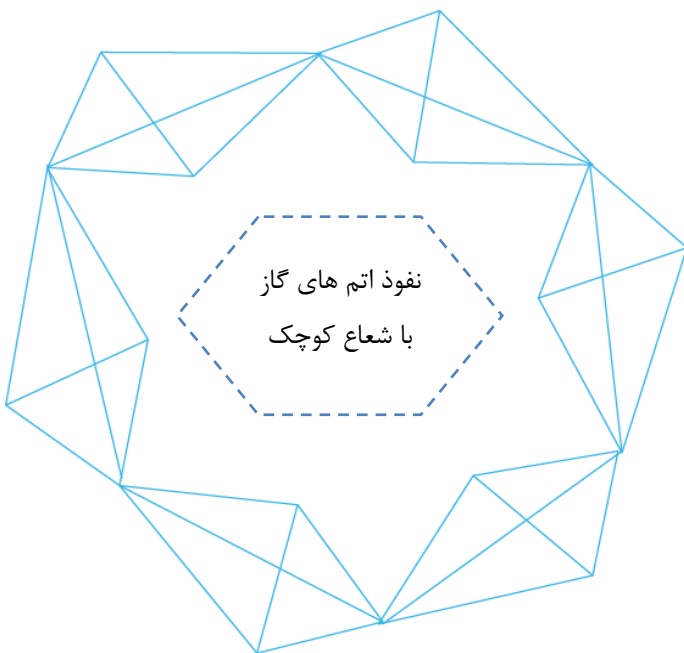
حلقه های ۶ تایی از تتراهدرال های SiO_4

(۱) عدم رعایت ۶ چهار وجهی در حلقه

(۲) کمبود آنیون (O) (عدم استوکیومتری) در صورت ذوب احيائي

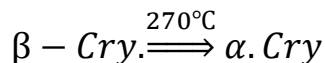
(۳) وجود گروه های OH ساختار شیشه را باز می کند و ویسکوزیته را پایین می آورد.

SiO_{2-x} در محدوده 243 نانومتر جذب می شود و تمام خواص آن با شیشه سیلیسی متفاوت است.



((تبلور شیشه های سیلیسی))

محدوده انتقال به شیشه در شیشه های سیلیسی بین $(T_G \cong 1000-1050 \text{ } ^\circ\text{C})$ می باشد .



محصول تبلور β کریستوبالیت

اختلاف α -Cry. با شیشه سیلیسی در ضریب انبساط حرارتی است .

در این حالت شیشه حداکثر تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود .

بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد در شیشه تبلور ایجاد می شود . به شرط آنکه به مدت کوتاهی در این دما

نگه داشته شود . در اینصورت اگر دما به بیش

از ۱۳۰۰ درجه افزایش یافت دیگر نباید تا

۲۷۰ درجه سرد شود .

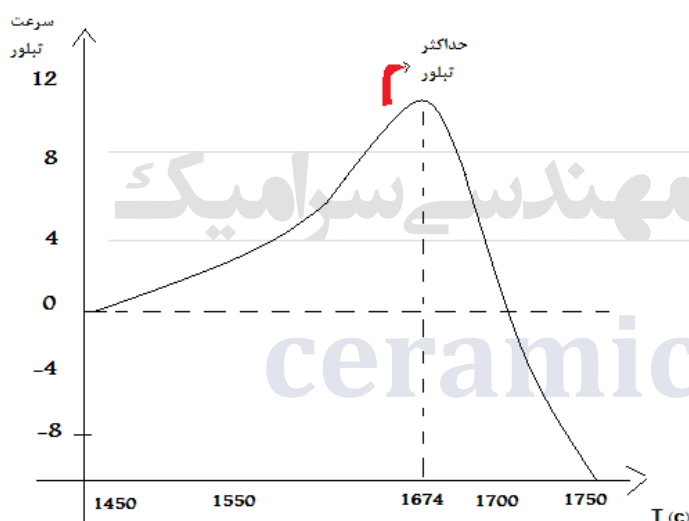
در ۱۴۵۰ درجه سرعت تبلور زیاد نیست .

سپس سرعت تا دمای ۱۶۷۴ درجه افزایش

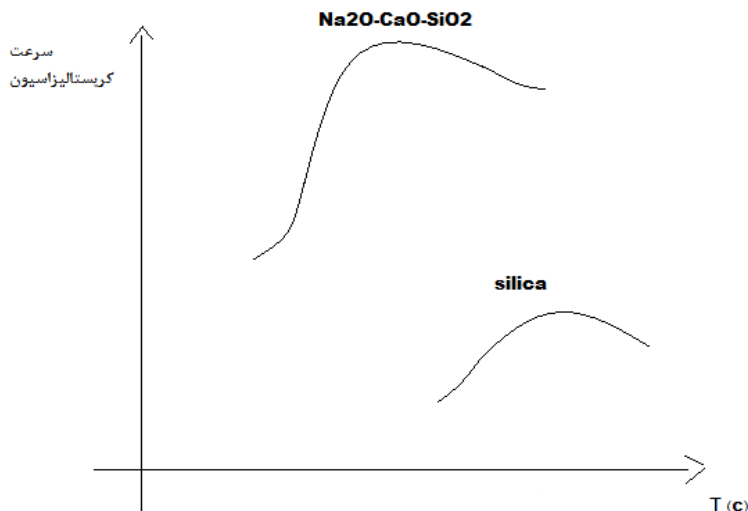
یافته و در بالاتر از این دما به دلیل نزدیکی به

نقطه ی خمیری شدن میزان تبلور کاهش می

یابد .



سرعت تبلور کریستوبالیت از شیشه سیلیکا با تغییرات دما



مقایسه سرعت تبلور در شیشه سیلیکا و شیشه سودالایم

اکسیدهای دگرگون ساز ویسکوزیته را

پایین آورده و ساختار را باز می نمایند .

پس در این حالت موبیلیته (تبلور) افزایش

یافته در نتیجه سرعت جوانه زایی و

کریستالیزه شدن افزایش می یابد .

$$\vartheta = \frac{L(T_m - T)}{3\pi a^2 \eta T_m}$$

T: دمای تبلور a: کوچکترین فاصله اتم های کریستالی از فاز شیشه

T_M: دمای ذوب η: ویسکوزیته L: گرمای نهان ذوب ϑ: سرعت تبلور

1400°C → دمای حداکثر سرعت → سرعت تبلور 6 برابر افزایش می یابد → Na₂O = 0.32%

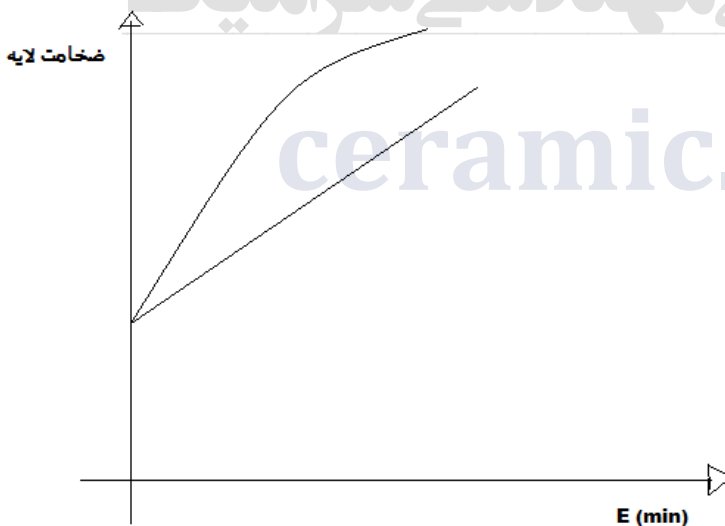
ناخالصی های سطحی اثر زیادی بر تبلور سطحی شیشه های سیلیسی دارند. حتی تماس دست با سطح شیشه نیز می تواند سرعت تبلور را تغییر دهد.

در اتمسفر خنثی یا Ar :::: ضخامت لایه متبلور شده بصورت خطی با زمان تغییر می کند. در آغاز تبلور سرعت تبلور همواره در بیشترین مقدار خود است.

شیشه سیلیسی در محیط احیائی :::: SiO_{2-x}

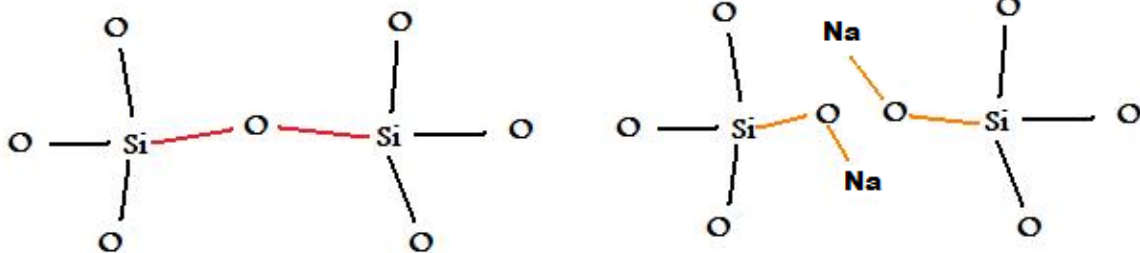
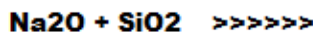
انرژی اکتیواسیون تبلور در اتمسفر Ar: Q = 210 – 240 (Kj/mol)

Q_{SiO2} = 500 (Kj/mol)

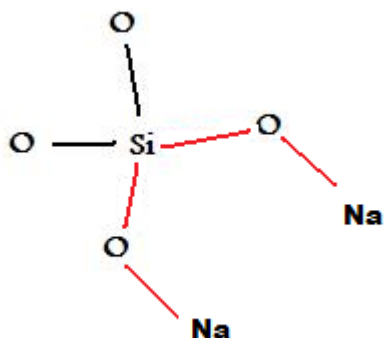


تبلور در شیشه سیلیسی به مقدار (عدد X) بستگی دارد. هرچه اتمسفر احیائی تر باشد Q کمتر خواهد بود.

تئوری:



عیوب در شبکه ی شیشه سیلیکا :



تشکیل جوانه می بایست به کاهش انرژی آزاد کمک کند .

زیرا در شرایط دمایی و فشاری ثابت پایدارترین حالت کریستال خواهد بود .

انرژی تشکیل جوانه کریستالی < انرژی سطحی >>> افزایش ΔG افزایش ناپایداری

افزایش نسبت سطح به حجم <<< انرژی کریستالی > انرژی سطحی <<< کاهش ΔG افزایش پایداری

در حالت (۱) مقدار انرژی معرفی شده به سیستم کمتر است . پس پایداری بیشتر خواهد بود .

دمای کاربرد شیشه سیلیکا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس است .

بالتر از ۱۱۰۰ درجه شیشه تبلور نداشته و فاصله زیادی تا نقطه نرم شوندگی دارد .

کریستالیزاسیون سطحی در SiO_2 استحکام شبکه و دمای کاربری را بالا می برد اما شوک پذیری به طرز قابل توجهی کاهش می یابد و تقریباً از بین می رود .

فاز کریستال استحکام بالاتری از فاز آمورف دارد . (اگر سطح استحکام پیدا کند کل قطعه مستحکم تر می شود.) اما در این حالت به خاطر گرادیان دمایی شوک پذیری از بین می رود .

به دلیل وجود استحاله جابه جا ساز همواره گرادیان دمایی وجود خواهد داشت .

((خواص شیشه های سیلیسی))

2.21 - 2.25 (g/cm³)

چگالی ← شفاف

2.07 - 2.09

← کدر

مک یا حفره حبس حباب هوا
است هنگامی که قبل از
تشکیل حباب در سیستم هوای
اضافی خارج نگردد .

یکی از شرایط اپک کننده گروه های هیدروکسیل می باشد .

در حضور گروه های هیدروکسیل پیوندها شکسته شده و ساختار بازتر می گردد . در نتیجه دانسیته افت می کند .

تاریخچه حرارتی ← دمایی که شیشه از آن سرد شده است .

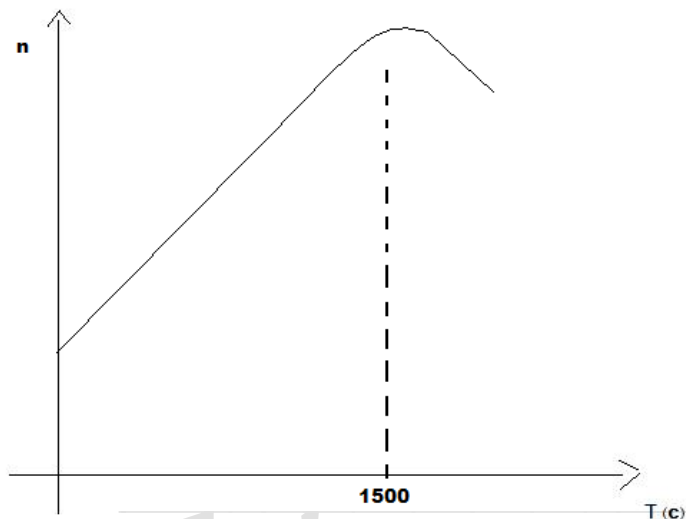
← سرعت سرد شدن

((خواص نوری))

شیشه های سیلیسی از محدوده ی UV تا IR شفافیت دارند .

$$N_D = 1.457 - 1.459 \quad \text{and} \quad N_{(578.72 \text{ nm})} = 1.45873 + 10^{-5} T$$

دمایی که شیشه از آن سرد می شود بر ضریب شکست موثر است .



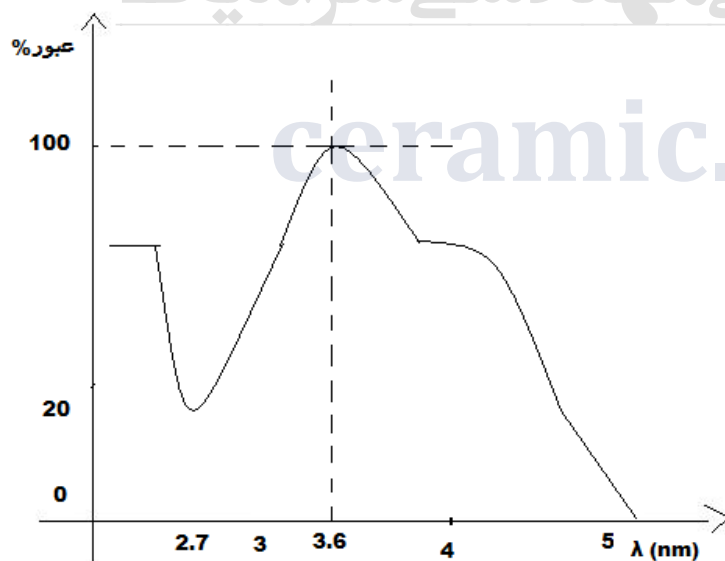
نوع ماده اولیه نیز تاثیر گذار است .

اگر از بلورهای زینتر شده SiO_2 استفاده گردد

ضریب شکست تغییر خواهد کرد .

وجود گروه های (OH) عبور را در ناحیه IR

کاهش و جذب را در این ناحیه افزایش می دهد .



مقدار استوکیومتری (X) SiO_{2-x}

بسته به آنکه مقدار اکسیژن چقدر کم باشد .

مقدار X افزایش یا کاهش یافته در نتیجه شفافیت تغییر می یابد .

اگر مقدار X افزایش یابد آنگاه جذب در 243 nm روی می دهد .

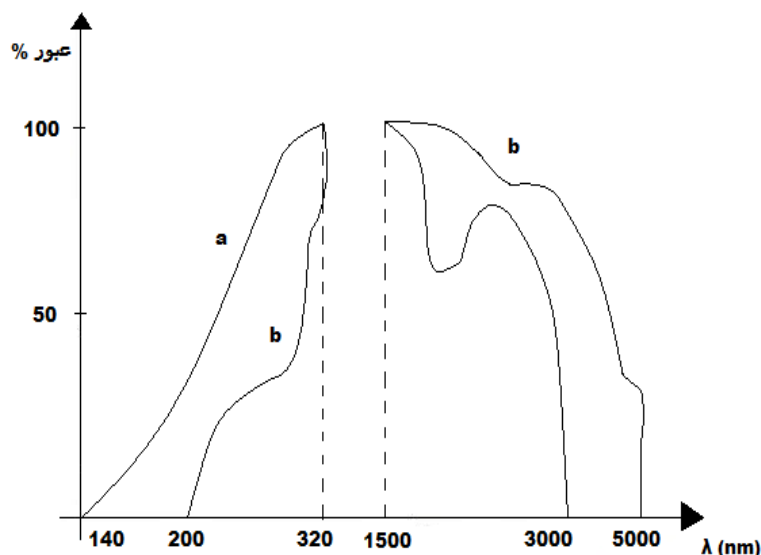
اگر مقدار X افزایش یابد آنگاه عبور در 243 nm به صفر می رسد . اگر به مدت طولانی شیشه در 1000

درجه در اتمسفر اکسیدی حرارت یابد آنگاه عبور 100% رخ می

دهد . در این حالت :: $(x=0)$

طول موج (nm)	ضریب شکست (n_d)
0.67	1.456066

1.00	1.450473
1.50	1.444687
2.00	1.438174
2.50	1.429911
3.00	1.41937
3.50	1.40601



A : هیدرولیز Si_3F_4 (در این منحنی Fe_2O_3 باعث کاهش عبور در UV می

شود.)

B : ذوب الکتریکی (در 240 nm در منحنی b کاهشی در میزان عبور مشاهده می گردد که ناشی از حضور آلومینیو سیلیکات در سیستم است.)

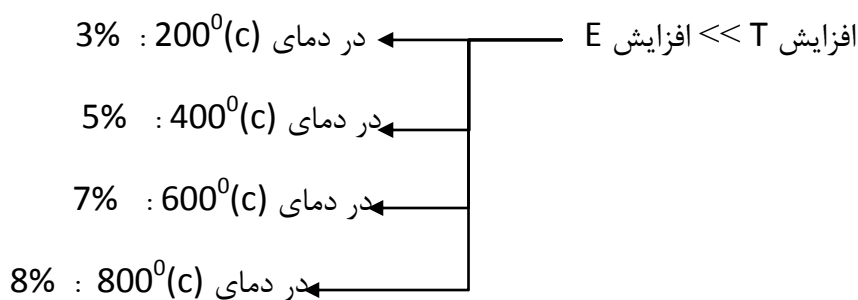
((خواص مکانیکی شیشه سیلیسی))

ceramic.blog.ir
پراکندگی در خواص مکانیکی شیشه سیلیسی زیاد است.

$$E_{\text{(tensile)}} = 68600 - 73500 \text{ (MPa)}$$

مدول یانگ شیشه سیلیسی در حالت کشش ::

استحکام یک شیشه مقاومت آن شیشه در برابر تغییر فرم پلاستیک است .



(ضریب پواسون ν) :: 0.16 - 0.17

(مدول الاستیک برشی G) :: 800 (MPa)

استحکام خمشی :: 690 - 1080 (MPa)

استحکام کششی :: 490 - 590 (MPa)

سختی :: 5 to 7 (Mohr)

استحکام فشاری :: $>6800 \text{ (MPa)}$ (23°C)

تمام مواد سرامیکی به عیوب سطحی حساس اند . هر عملیات مهندسی که میزان این عیوب را کاهش دهد استحکام را بالا می برد . تبلور سطحی استحکام کششی را تا 25% کاهش می دهد . در این حالت تغییر شکل پلاستیکی رخ نمی دهد . در اثر تبلور سطحی فاز جدیدی بروی سطح ایجاد می شود که با فاز زمینه

هم خوانی ندارد. در این صورت صلبیت آن بالاتر خواهد بود و در نتیجه مقاومت آن شیشه در برابر کشش کاهش می یابد.

اگر تنش ها در سطح اعمال شوند عیوب سطحی بسته شده و استحکام فشاری افزایش می یابد. دما تا حدود ۱۳۵۰ درجه به مدت ۴ ساعت <<< 4% تا 6% افت استحکام کششی (تبلور رخ می دهد) آغاز افت تنش در ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد.

((خواص حرارتی شیشه های سیلیسی (SiO₂) آمورف))

$$\overline{C_{p(0-t)}} = \frac{aT + c_0}{bT + l} \times K \left(\frac{J}{g.k} \right)$$

$$C_0 = 0.1657 \quad , \quad a = 4.68 \times 10^{-4} \quad , \quad K = 4.1868 \left(\frac{cal}{g.^{\circ}C} \right) \rightarrow \left(\frac{J}{g.k} \right)$$

0-1300	::	$b=1.46 \times 10^{-3}$
0-1400	::	$b=1.488 \times 10^{-3}$
0-1500	::	$b=1.435 \times 10^{-3}$
0-1600	::	$b=1.432 \times 10^{-3}$
0-1700	::	$b=1.41 \times 10^{-3}$

هدایت حرارتی شیشه سیلیسی از تمامی شیشه های صنعتی دیگر بیشتر است: از شیشه های سربی ۵۰٪ بیشتر و از شیشه های بوروسیلیکات ۲۰٪ بیشتر

T	20	100	200	300	400	600	700	800
K(w/mk)	1.382	1.465	1.549	1.675	1.842	2.512	2.938	3.433

$$\alpha_{(20-300^{\circ}C)} = 0.627 \times 10^{-6}/k \quad , \quad \alpha_{(20-100^{\circ}C)} = 0.54 \times 10^{-6}/k$$

قطر لوله شیشه ای: ۱۰-۳۰ میلیمتر ۸۰۰-۹۰۰ درجه ← ۲۰ درجه

جداره های نازک تر شوک پذیرترند. ظروف جداره نازک ::

۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ← آب

۱۳۰۰ درجه سانتیگراد ← هوا

← به شرط عدم تبلور

هرچه تنش های
حرارتی بزرگتر
احتمال ایجاد ترک
بیشتر

در این حالت k افزایش و α کاهش می یابد ولی بدلیل تبلور کاربرد آن توصیه نمی شود. مگر دیگر تا زیر ۲۷۰ درجه سانتیگراد سرد نشود.

ویسکوزیته و گرانروی این گونه شیشه ها در هنگام تصفیه 10^5 پواز است اما این مقدار برای شیشه های سودالایم 10^2 پواز است .

((وابستگی گرانروی به دما))

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \gg \gg T \downarrow \gg \gg \eta \uparrow \uparrow \gg \gg T_{melt} = 2000 - 2050 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$1100 - 1200 \text{ } ^\circ\text{C} \gg \gg \eta = 10^{13} - 10^{14} (\text{pos})$$

در این حالت شکل دهی کاملا غیر ممکن است . تغییر شکل و شکل دهی از 1200 درجه به بالا صورت پذیر است .

شیشه کاملا خم می شود $1600-1700^\circ\text{C}$ >>>> سرعت محسوس است $1400-1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ >>>>

در اینصورت می بایست تجهیزات تولید شیشه سیلیسی حتما دیرگداز بوده و در دماهای بالا استحاله نداشته باشند .

زینتر می گردد ! >>>> (SiO_2) پودر شیشه سیلیسی آمورف $1200-1350 \text{ } ^\circ\text{C}$ >>>>

شیشه سیلیسی شفاف یکی از بهترین مواد عایق الکتریسیته حتی در دماهای بالا است . مقاومت آنها بهتر از پرسلان ، چینی ، شیشه و..... است .

این شیشه ها جاذب رطوبت نیستند . در نتیجه هدایت الکتریکی در سطح ندارند و مقاومت الکتریکی سطحی آنها بالا است . $(2 \times 10^{14} (\Omega/\text{cm}^2))$

مقاومت الکتریکی در نوع شفاف شیشه های سیلیسی از همه بالاتر است .

$$\text{مقاومت شیشه سیلیسی شفاف در } 1000 \text{ درجه} = 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\text{مقاومت شیشه سیلیسی کدر در } 1000 \text{ درجه} = 6.3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$$

اتلاف دی الکتریک در هر فرکانسی در شیشه اپک بیشتر از شیشه شفاف است .

$tg \delta$ در 25°C	شیشه شفاف	شیشه اپک	
اتلاف دی الکتریک	5×10^{-4}	$6-20 \times 10^{-4}$	1 KHS
	1×10^{-4}	$5-15 \times 10^{-4}$	1 MHS

((خواص شیمیایی شیشه سیلیکا))

مقاومت شیمیایی این شیشه بالاست . مقاومت در برابر خوردگی برای این نوع شیشه در آب کم است . مقاومت شیشه در برابر خوردگی قلیاها کم است . محلول قلیایی 5% در 100°C <<< خوردگی ضعیف شیشه سیلیکا در بین اسیدهای معدنی تنها با HF و H_3PO_4 واکنش می کند . شیشه سیلیکا با برم و گوگرد و کلر واکنش نمی کند .

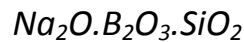
با CaO و BaO در $900^{\circ}C$

با PbO در $550^{\circ}C$

با CuO در $800^{\circ}C$

با فلزی Al در $700-800^{\circ}C$

با $BaSO_4$ در $760^{\circ}C$



((شیشه های وایکور))

اگر در دماهای بالاتر از دماهای آنیل حرارت داده شوند جدایش فازی در آنها رخ می دهد .

جدایش فازی ایجاد شده در مقیاس میکروسکوپی است اما می تواند خواص نوری شیشه را تغییر دهد .

با این حال برای جداسازی بور و سدیم از سیلیس از جدایش فازی استفاده می کنند .

شیشه جدایش فازی یافته دارای مقاومت پایین تری است . با این وجود محدوده ای از ترکیبی از سدیم ، بور و سیلیس به شرح زیر برای جدایش فازی انتخاب می گردد ::

$SiO_2 :: 55-75\%wt$ ، $B_2O_3 :: 20-35\%wt$ ، $Na_2O :: 5-10\%wt$

این مخلوط حداکثر تا $1500^{\circ}C$ ذوب می شود .

1460-1500°C (melting) → (forming) → 500-600°C → Keeping →

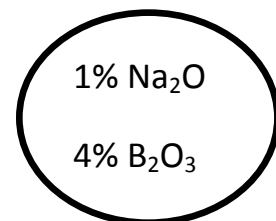
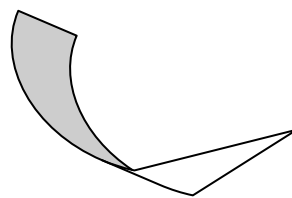
Phase separation → Hot mineral acids (90-95°C)

Normal HCl – H₂SO₄ → Skeleton of silica glass Purity 95%

As catalyst and porous filters at high temperatures → Has the ability to absorb harmful gases

Around 1100 ° C → Is sintered → Purity decreases → but →

Monolithic silica glass is obtained



خواص	شیشه وایکور	شیشه سیلیسی معدنی
$\alpha(10^{-7}/c)$	8	8
نقطه نرم شوندگی ($10^{7.5} poas$)	1500	1580
نقطه کرنش ($10^{14.8} poas$)	820	890
$\rho (g/cm^3)$	2.18	2.18
n_d	1.458	1.458

مهم ترین مشکل روش وایکور در هنگام شستشو با اسید است . در این حالت شیشه باد می کند . (شیشه متورم شده و اگر از حدی بیشتر ادامه یابد شیشه خواهد شکست .)

به این دلیل قطعات شیشه را از جداره نازک ها انتخاب می کنند . در اینصورت زمان شستشو با اسید نیز کاهش محسوسی خواهد یافت .

ceramic.blog.ir

بخش دوم : شیشه های کریستال

کریستال در نام خود دارای پارادوکس است . شیشه هایی که به این نام مشهور شده اند معمولاً از سه جزء اکسیدی ذیل شکل یافته اند ::

قرارداد تجاری برای ساخت شیشه های کریستال
($PbO > 24\% Wt$)

۱- اکسید پتاسیم K_2O

۲- اکسید سرب PbO

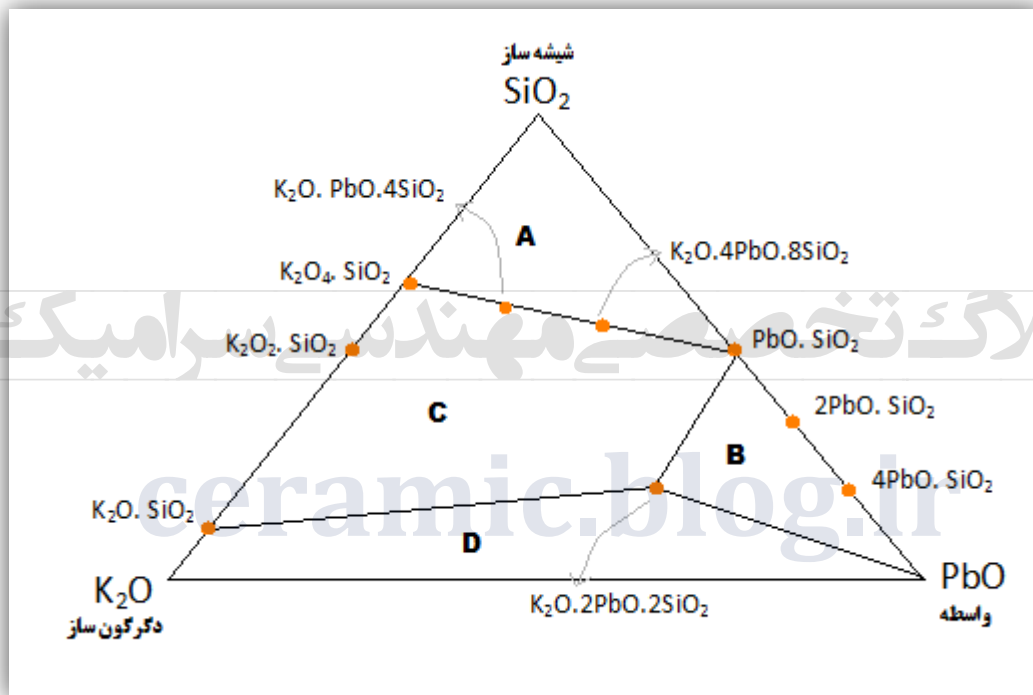
۳- اکسید سیلیسیم SiO_2

- ❖ از ویژگی های اصلی شیشه های کریستال می توان به ظاهر بی رنگ ، شفاف و پرتلاؤ آنها اشاره کرد .
- ❖ که از اساسی ترین دلایل نامیدن این گونه شیشه ها به اسم کریستال نیز همین موضوع می باشد .
- ❖ این گونه شیشه ها از ترکیب ۱۰۰٪ آمورف اجزای اکسیدی فوق ساخته می شوند .
- ❖ شیشه های کریستال شباهت بالایی به بلورهای کوارتز دارند .
- ❖ در طبیعت همراه با اکسید پتاسیم و کلسیم به نام کریستال بوهمیا شناخته شده اند .
- ❖ همین طور با ترکیب اکسید پتاسیم با اکسید سرب کریستال انگلیسی نامیده می شوند .

ضریب شکست شیشه های کریستال ::

$$(n_D > 1.545)$$

- ❖ ضریب شکست این شیشه ها نیز از عوامل وجود ظاهری بسیار درخشانده در این شیشه ها به شمار می رود .
 - ❖ نحوه تأثیر سرب و پتاسیم بر شیشه کریستال این است که شیشه را هرچه بیشتر بی رنگ می کنند .
- در سیستم سه جزئی $K_2O-PbO-SiO_2$ محدوده ی وسیعی برای شیشه سازی وجود دارد ::



- ❖ ویژگی یون PbO باعث می گردد تا : موبیلیته ↑ و گرانیروی ↓ ← احتمال تبلور ↑
- ❖ هر چه میزان اکسیدهای دگرگون ساز بیشتر باشد خاصیت شیشه ساز شدن کمتر شده و مقاومت به خوردگی کاهش می یابد .
- ❖ بررسی نواحی مختلف دیاگرام فوق به شرح زیر است ::
- در ناحیه A : شیشه کریستال به حالت پایدار وجود دارد .
- در ناحیه B : شیشه کریستال پایدار نداریم چون که احتمال تبلور بالا می رود .
- در ناحیه C : خوردگی زیاد می شود . در این حالت مقاومت شیمیایی کاهش می یابد و شیشه پایدار نخواهیم داشت .
- در ناحیه D : اکسید دگرگون ساز فوق العاده زیاد است در نتیجه امکان ساخت شیشه کریستال غیر ممکن می گردد .
- ❖ با وجود آنکه افزایش میزان اکسید دگرگون ساز عامل منفی در ساخت شیشه به حساب می آید اما اگر این مقدار کنترل شده باشد ، آنگاه در شیشه های کریستالی که با یک سرعت سرمایه گذاری ثابت صلب شده

باشند ، شیشه ای که مقدار اکسید دگرگون ساز (در این جا K_2O) بیشتری داشته باشد تنش های پسماند حرارتی به مقدار محسوسی کمتر از نمونه های دیگر خواهد بود . (در این حالت می توان این گونه نیز بیان نمود که شیشه کریستال تولید شده بدین روش به حالت بلوری نزدیک تر خواهد بود .)

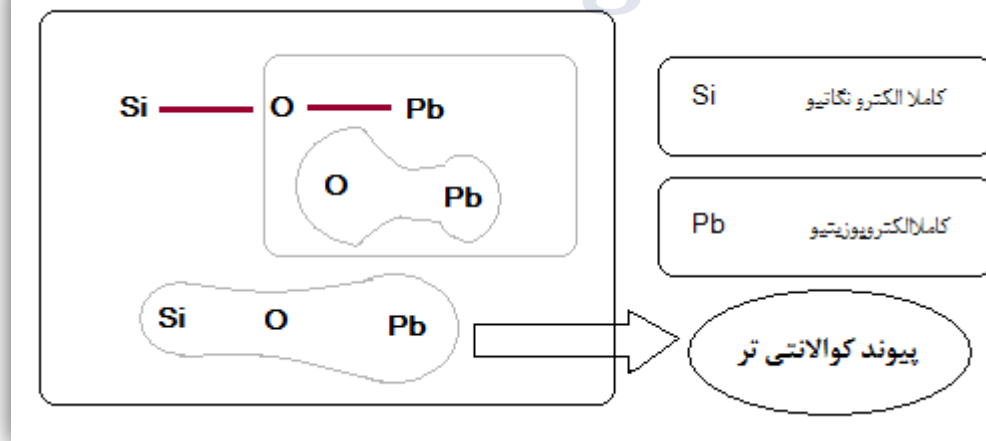
❖ شیشه های کریستالی که بیش از $PbO 30\%$ دارند فاز جدا شونده از مذاب برای آنها ترکیب $K_2O.PbO$ خواهد بود . در ساخت شیشه کریستال باید توجه داشت که در محدوده ی دمایی 720 درجه سرعت تبلور بسیار کم است .

❖ با استفاده از اکسید سرب می توان شیشه های پایداری ساخت که حتی دارای $PbO 90\%$ هستند . در این حالت به علت افزایش مقدار اکسید سرب نقش آن به شیشه ساز تغییر می یابد .

نحوه تولید این از شیشه ها با اثر القایی Si توضیح داده می شود ::
 Si عنصری : ۱- چهار ظرفیتی ۲- با قدرت اتصال بالا ۳- و در زوایای متصل به اکسیژن انعطاف پذیر است . (شرط اساسی شیشه ساز بودن اکسید سیلیسیم)

حال اگر Si در مقابل عناصر دیگر با ویژگی های مشابه باشد :: (با الکتروپوزیتیویته قوی و قدرت پلاریزاسیون بالا) حتی اگر از نظر کمی در اقلیت هم قرار داشته باشد می تواند در عنصر دیگر خاصیت کوالانت بودن شدیدی را در اتصال با اکسیژن القا کند . (به شرط با آن عنصر حداقل در یک اکسیژن شریک باشد .)

پلاریزاسیون به معنای آن است که مرکز دو قطب مثبت و منفی در یک اتم برهم منطبق نباشد .

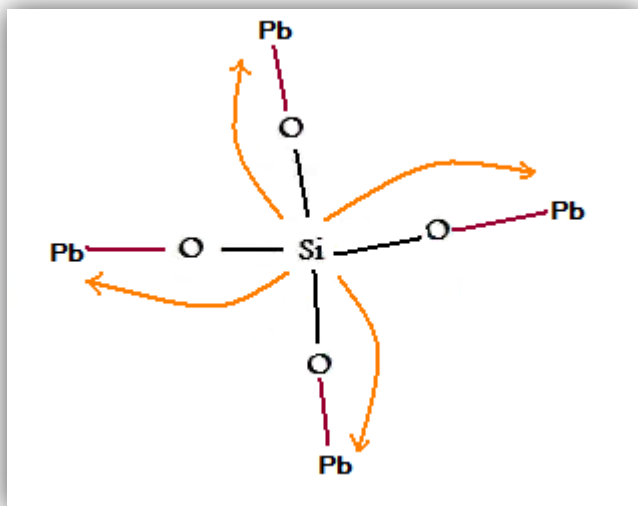


❖ در حالت فوق اتصالات PbO جهت دار می شود . در این

صورت از نقل و انتقالات الکترونی جلوگیری به عمل می آید و در نتیجه ساختار در سرعت های سرمایش معمولی منظم نمی گردد .

❖ هنگامی که PbO بیش از 50% از کل مواد را تشکیل دهد ظرفیت Pb نیز 4 بوده و نقش شیشه ساز می یابد . (ویسکوزیته بالا می رود !)

نمونه از شیشه کریستال های سربی :



$$SiO_2 = 59.5\%$$

$$K_2O = 12\%$$

$$ZnO = 1.5\%$$

$$PbO = 25\%$$

$$Na_2O = 2\%$$

((تأثیرات Pb بر فرآیند ساخت))

✓ قابلیت پلاریزاسیون و قطبش
✓ قابلیت تغییر شکل زیاد اتم سرب

عاملی برای کاهش گرانروی در شیشه ، کاهش نقطه ذوب شیشه

$$T_m(Ca_2SiO_4) = 2150^\circ C$$

$$T_m(Pb_2SiO_4) = 740^\circ C$$

SO₃ و Cr₂O₃ در حالتی که سرب در شیشه وجود داشته باشد می توانند در شیشه حل شوند در حالی که در غیر اینصورت امکان انحلال آنها وجود نخواهد داشت .

❖ PbO یکی از اجزاء لعاب های زود ذوب است .

❖ با حضور سرب در شیشه مدول یانگ (E) کاهش و خاصیت الاستیسیته افزایش می یابد .
و علت داشتن صدای زنگ دار شیشه های کریستال نیز به همین دلیل است .

❖ اکسید سرب چگالی را بالا می برد :

$$\rho = 3 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$$

$$\rho = 6 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$$

← اگر 30% PbO داشته باشیم آنگاه

← اگر 50% PbO داشته باشیم آنگاه

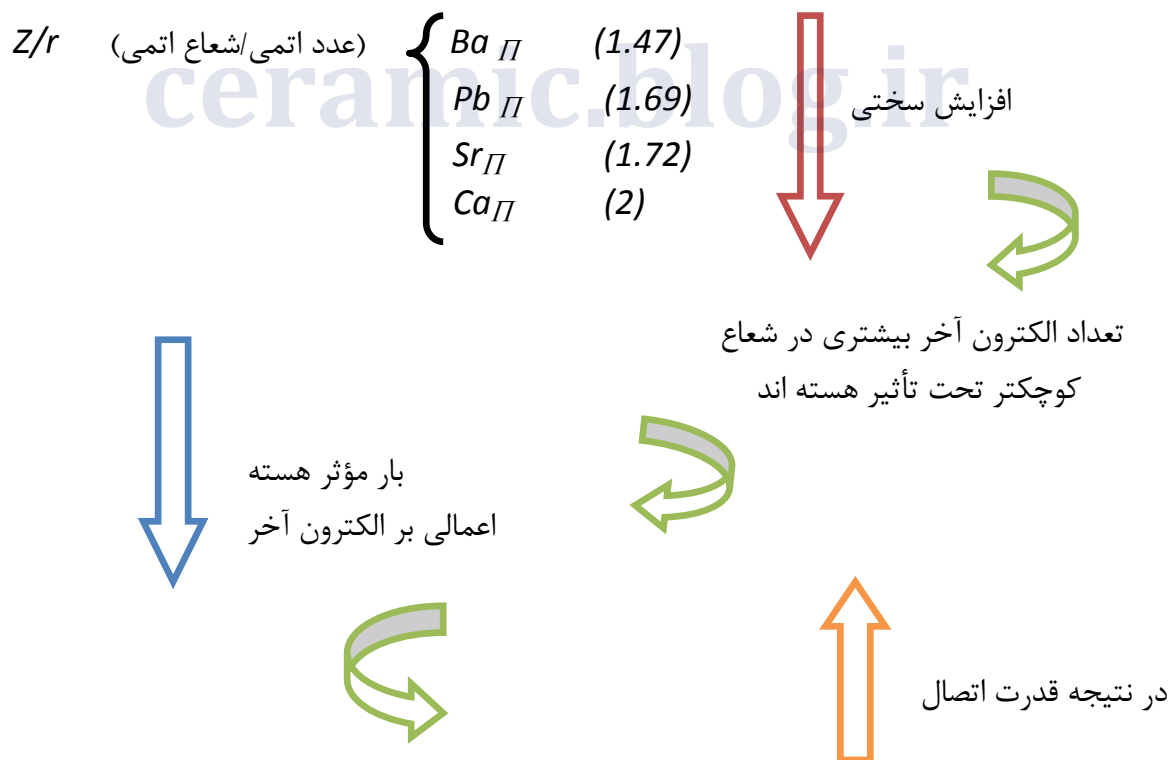
❖ چگالی زیاد باعث جدایش مواد چه در حالت پودر و چه در حالت مذاب می گردد .

((خواص نوری))

- ❖ ضریب پاشندگی و ضریب شکست در حضور PbO افزایش می یابد .
- بدین دلیل از سرب در تولید مجموعه های تجزیه ی نور استفاده می شود .
- ❖ اکسید سرب کشش سطحی شیشه را پایین می آورد . در نتیجه شکل پذیری شیشه آسان تر صورت می پذیرد . (تنها اکسیدی که تأثیر آن در این مورد بیش از اکسید سرب مشهود است اکسید وانادیم است) .

$$\begin{array}{l} \text{شیشه سربی} \leftarrow T_m = 1300^\circ(\text{c}) \leftarrow \gamma = 200 \times 10^{-3} - 230 \times 10^{-3} \text{ (N/m)} \\ \text{شیشه سدیم-کلسیم-سیلیکاتی} \leftarrow T_m = 1300^\circ(\text{c}) \leftarrow \gamma = 360 \text{ (N/m)} \end{array}$$

- ☑ ضریب دمایی کشش سطحی شیشه های سربی مثبت است . یعنی با افزایش دما کشش سطحی در شیشه سربی بالا می رود . در حالی که در شیشه های دیگر با افزایش دما کشش سطحی پایین می آید .
- ☑ سختی شیشه ها در حضور اکسید سرب کم می شود .
- ☑ در نتیجه مقاومت در برابر سایش و خراش در حضور سرب کم می شود . اما از دید دیگر می توان این گونه نیز بیان نمود که قابلیت تراشکاری افزایش پیدا می کند .
- ☑ سختی شیشه ها معمولا بستگی به استحکام اتصال بین کاتیون و اکسیژن (پتانسیل یونی) و همچنین قابلیت تغییر شکل کاتیون مربوطه دارد .



- ☑ به علت قابلیت تغییر شکل و انعطاف پذیری بیشتر یون سرب ترتیب جایگاه سختی عوض می گردد .

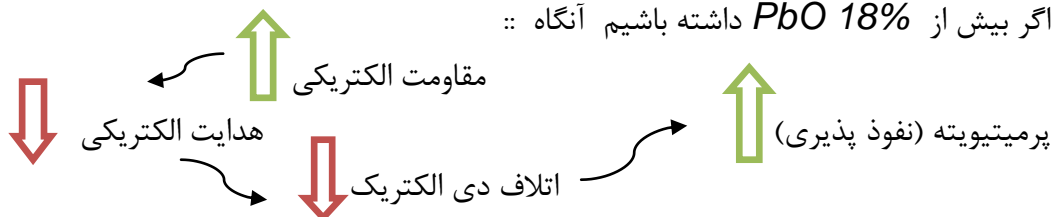
$$Pb \ll Ba \ll Sr \ll Ca$$

✓ استحکام مکانیکی شیشه هایی که سرب دارند در حالت کشش تقریباً نصف استحکام مکانیکی شیشه های دارای باریم و ۱۰ برابر کمتر از شیشه کلسیمی است .

((خواص الکتریکی شیشه های دارای سرب))

یون Pb^{+2} دارای حجم بزرگی است . این یون بزرگ می تواند جلوی حرکت یون های تک ظرفیتی را بگیرد به همین دلیل هدایت الکتریکی کاهش می یابد .
 که این موضوع از دلایل اصلی استفاده از این گونه شیشه ها در صنایع الکترونیکی به عنوان عایق به شمار می رود .

✓ اگر بیش از PbO 18% داشته باشیم آنگاه ::

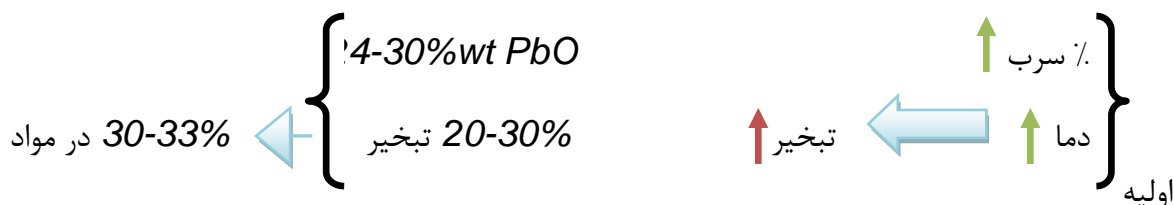


✓ ضریب انبساط حرارتی شیشه های دارای سرب به ضریب انبساط حرارتی آلیاژهای Pt و Cr ، Fe نزدیک است . در نتیجه قابلیت جوش و اتصال این دو گونه از مواد راحت تر امکان پذیر خواهد بود .
 که این خود شرایط را برای بکارگیری این گونه از شیشه های حاوی سرب در صنایع الکترونیک فراهم می آورد .

ceramic.blog.ir

((ملاحظات تکنولوژیکی در رابطه با شیشه های کریستال حاوی سرب))

(۱) تبخیر ::



✓ آنکه چقدر سرب تبخیر شود بستگی دارد به :
 (۱) شرایط کارکرد کوره
 (۲) اتمسفر کوره
 (۳) میزان تلاطم یا به هم خوردن مذاب

✓ شرایط کارکرد کوره را می توان اکسیدی یا غیر اکسیدی بودن کوره در صورت افزایش عواملی هم چون دما که عامل افزایش تبخیر نیز می باشد توصیف نمود .

✓ می دانیم تبخیر همواره از سطح صورت می پذیرد در نتیجه عواملی که باعث بیشتر مخلوط شدن مواد در سطح می گردند را می توان از عوامل مؤثر در افزایش میزان تبخیر نام برد .

- ✓ هنگامی که تبخیر از سطح صورت می پذیرد میزان ترکیب سرب در سطح به هم می خورد .
- ✓ خود سرب به دلیل دانسیته بالا در دیواره ی کوره میعان پیدا کرده و چگال شده و در درون مذاب بصورت رگه های زرد رنگ ظاهر می شود . (در این حالت سرب دیگر در داخل ساختار سیلیکاتی نیست .)

✓ علاوه بر این سرب چگالش پیدا کرده بر دیواره ی کوره خورنده است .

(۲) احیاء ::

- ✓ اگر شرایط احیائی باشد و اکسید سرب به فلز سرب احیاء شود ، سرب از سطح به کف کوره ته نشین شده و دیرگداز های کف کوره خورده می شود .
- ✓ اگر فلز سرب در شیشه باقی بماند رگه های سیاه در شیشه تولیدی ایجاد خواهند شد .
- ✓ برای آنکه شرایط احیائی نباشد شرایط را اکسیدی و از Pb_3O_4 (سرنج) استفاده می کنند ::



- ✓ اگر شرایط خیلی اکسیدی باشد PbO_2 تشکیل و رگه های قهوه ای ظاهر می شود ::
- $$PbSO_4 \longleftarrow SO_2 + PbO_2$$
- ✓ این شرایط هنگامی حادث می شود که در شرایط اکسیدی SO_2 هم داشته باشیم .

- ✓ $PbSO_4$ کشش سطحی را کم می کند و چون دانسیته اش زیاد است روی سطح مانده و از آن خارج می شود . و به دلیل فرار بودن به تبخیر سرب کمک می کند . در نتیجه سطح غنی از Si می شود . در نتیجه تبلور و کریستالیزاسیون رخ داده و ذرات ریز و درشت بصورت کریستوبالیت بوجود می آید . چگالی نسبتا کم کریستوبالیت (۲/۲) در مقایسه با شیشه سرب دار که در حدود ۳ است .) باعث می شود که این ذرات در سطح متمرکز گردند اما وجود جریان های کنوکسیونی در مذاب (جریان های کنوکسیونی طبیعی یا کنوکسیون های اجباری در اثر به هم زدن مذاب) ممکن است باعث هدایت ذرات کریستوبالیت با نواحی غیر هموزن سطحی به داخل شیشه شده و عیوبی مانند سنگ شیشه (*stone chord*) یا رگه های غیر همگن را ایجاد نماید . این سنگ شیشه ممکن است دیده شود یا دیده نشود اما برخی خواص شیشه را تغییر می دهد .

- ✓ حضور رگه های غیر همگن در شیشه محسوس نمی باشد اما می تواند بر برخی از خواص شیشه همچون خواص نوری تأثیر گذارد . در نتیجه کنترل اتمسفر کوره در تولید شیشه های سربی اهمیت بسیار دارد .

- ✓ در شرایط آزمایشگاهی اگر سرب ذوب شده در بوته های پلاتینی احیاء شود ، در اینصورت سرب با پلاتین شدیداً واکنش کرده و آلیاژی از سرب و پلاتین تشکیل می دهد که باعث خوردگی شدید بوته می شود .

✓ شیشه های سربی بسیار خورنده هستند ، به خصوص هنگامی که در مواد اولیه CaF_2 وجود داشته باشد که در این صورت امکان تشکیل PbF_2 وجود دارد که بسیار خورنده بوده و حتی باعث خوردگی آجرهای زاک یا ZrO_2 می شود .

✓ آجرهای زاک به دلیل نداشتن تخلخل تنها از راه ذوب-ریختگری تولید می گردند .

✓ اثر خوردگی مذاب های غنی از سرب به دلیل کشش سطحی کم ایجاد شده در این گونه شیشه ها که خود عاملی برای افزایش میزان ترشوندگی و ترکندگی شیشه است باعث آسان تر شدن نفوذ در تخلخل ها می گردد . (سیالیت بالا می رود)

در خوردگی عمق نفوذ اهمیت دارد.

هرچه کشش سطحی کمتر باشد عمق نفوذ بالاتر می رود.

۳) جدایش ::

✓ جدایش هم در مواد اولیه و هم در شیشه در حال ذوب روی می دهد .

✓ PbO دانسیته بالایی دارد و پودر آن به هنگام شارژ کوره در اثر بهم خوردن ته نشین می گردد . این در حالی است که در مذاب نیز به همین صورت PbO به کف کوره می نشیند . در نتیجه همگن بودن مذاب از بین می رود .

✓ مراحل جلوگیری ::

۱- مواد اولیه را خوب مخلوط نماییم .

۲- افزودن ۲-۴٪ رطوبت به آن یا استفاده از کربنات پتاسیم آبدار (که در حدود ۱۰۰ درجه آب تبلور خود را از دست داده و ذرات مواد اولیه را به هم می چسباند) (پتاسیم بصورت K_2O به پایین نشست کرده و CO_2 خارج می گردد . در این حالت در دماهای پایین تر از ذوب نیز حباب ایجاد نمی شود) .

۳- همچنین استفاده از سیلیس بسیار ریز دانه می تواند واکنش های حالت جامد را در داخل مواد اولیه تسریع کرده و با تشکیل سریع تر سیلیکات های سرب و ورود سریع تر PbO در ساختار شیشه ای (سیلیکاتی) ، امکان جدایش (ته نشینی) و تبخیر آن را کاهش دهد .

۴- برای جلوگیری از غیر همگن شدن مذاب و امکان ته نشینی ، مذاب باید با روش های مختلف (از جمله استفاده از همزن) بهم زده شود .

۴) مسائل زیست محیطی ::

✓ ترکیبات سرب بسیار سمی هستند . به همین دلیل بسیاری از کشورها استفاده از سرب را در شیشه ها و لعاب ها ممنوع اعلام کرده اند . این موضوع به شرطی است که سرب وارد ساختار سیلیکاتی نشده باشد . (غیر هموزئیده بودن مذاب در مقیاس میکروسکوپی)

☑ راه های پیشگیری ::

۱- اعمال قوانین زیست محیطی در کارخانه ها

۲- جایگزینی اکسید سرب با اکسید باریم و زیرکونیم (ZrO_2 -)

(BaO)

پیوند PbO حداقل پایداری Pb

نیست . در نتیجه اگر پیوند آن

بشکند می تواند با ظرفیت پایین

تر خورنده باشد . PbO A

هرچه انرژی پیوند بیشتر Pb

پایدارتر

پایدارتر

PbF₂

PbO

واکنش پذیرتر

شیشه سربی نباید مظلوف باشد زیرا در شرایط

مختلف سرب می تواند از ساختار خود جدا شده

و در صورت تماس با بدن ایجاد مسمومیت نماید .

((شیشه های فتوکرومیک))

شیشه هایی که در اثر تابش پرتو الکترومغناطیس با طول موجی خاص در محدوده ی بنفش و

فرابنفش میزان عبور در آنها با شدت و سرعت کم می شود و با قطع تابش در نواحی دیگر آنها

میزان عبور به سرعت زیاد می گردد .

شفافیت \propto عبور 100%

شیشه فتوکرومیک ← با منشاء آلی

← با منشاء غیر آلی

پلیمرها مولکول هایی بلند زنجیره اند که

در اثر تابش زنجیره های آنها شکسته و

اصطلاحا کوتاه زنجیره می شوند .

((شیشه فتوکرومیک با منشاء آلی))

نوسان مولکول ها \propto قدرت پیوند

از ترکیبات پلیمری زیر در تولید آنها استفاده می شود :

متیل سلولز ، پلی متیل متیل اتر ، پلی وینیل الکل

هنگامی که شیشه های ساخته شده از ترکیبات آلی فوق که خود از پلیمرهای شفاف به شمار می

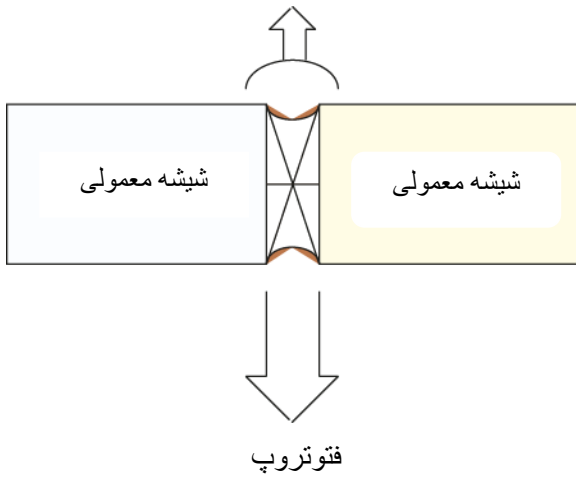
آیند ، در معرض تابش قرار گیرند میزان انعکاس نور در آنها به شدت و بصورت ناگهانی افزایش

می یابد . در اینصورت عبور نور از آنها کاهش یافته و شیشه ها تیره می گردند .

نور جذب شده در این مواد در محدوده ی مرئی و IR قرار می گیرد .

خاصیت برگشت پذیر بودن شفافیت را لایه پلیمری ایجاد می کند .

مواد آلی (ترمکس) Thermex

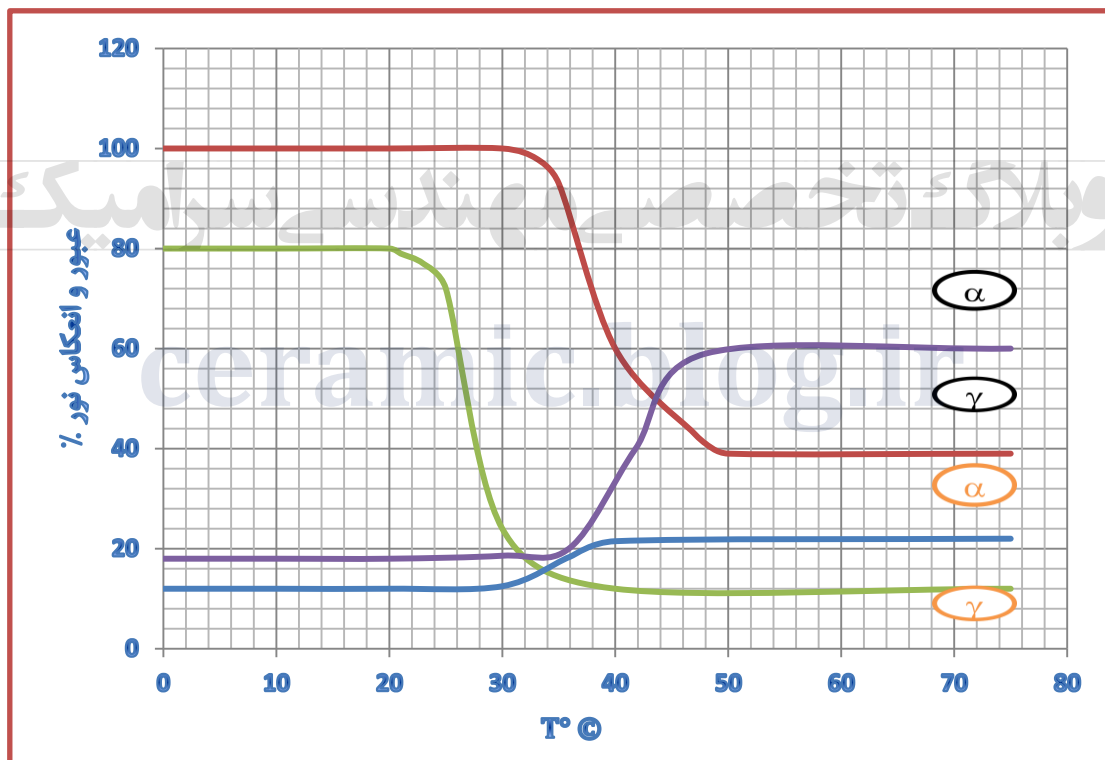


در محدوده دمایی (۳۰-۴۵) درجه در نمودار زیر

مشاهده می گردد که :

عبور نور ↓ و انعکاس ↑
شیشه تیره می شود

انرژی حرارتی $E \propto \lambda$ طول موج



با توجه به نمودار فوق تفاوت بین دو نمودار بالا و پایینی در نکات زیر است :

- ۱- افت عبور نور در نمودار بالایی در حدود ۱۰ تا ۲۵ درجه سانتیگراد ایجاد می شود .
- ۲- نمودار پایینی عبور اولیه کمتری دارد .
- ۳- نمودار بالایی ۵۰٪ کاهش عبور و نمودار پایینی ۷۰٪ کاهش عبور از خود نشان می دهند .
- ۴- نمودارهای بالایی در نهایت به محدوده های دمایی پایین تر شیفیت پیدا کرده اند .
- ۵- در نمودارهای بالایی عکس العمل در برگشت پذیری شفافیت سریعتر رخ می دهد .

انواع ترمکس ::

۱- شیشه معمولی بی رنگ + ماده آلی بی رنگ ← رنگ ایجاد شده بصورت تیرگی ساده
۲- شیشه معمولی رنگی + شیشه بی رنگ + فتوتروپ بی رنگ ← تیرگی همراه با رنگ شیشه به کار رفته

۳- شیشه معمولی + فتوتروپ معمولی + آنکه یکی از شیشه ها محافظ حرارت باشد طول موج های بلند در ناحیه IR را خود شیشه جذب می کند (مانند شیشه فسفاتی). در این حالت شیشه گرم می شود و به محدوده ی دمایی فتوتروپ می رسد و فتوتروپ تیره می شود. در نتیجه راندمان ترمکس به طرز چشمگیری افزایش می یابد. این نوع شیشه برای محافظت حرارتی کاربرد دارد.

۴- جفت شیشه ها بی رنگ + فتوتروپ در طول موج های مشخص دارای رنگ در شیشه رنگ ایجاد می شود.

تفاوت بین شیشه های محافظ نسبت به شیشه های ترمکس معمولی ::

۱- در این گونه شیشه ها تیرگی سریعتر اتفاق می افتد.
۲- سرعت تغییرات شدت هم در رفت و هم در برگشت بیشتر است.
۳- تکرارپذیری آن ها بالاتر است.

۴- طول عمر بیشتر که به معنای رفتار در مدت زمانی بیشتر بر طبق منحنی عبور-انعکاس اولیه

تفاوت اصلی بین شیشه های فتوکرومیک آلی و فتوکرومیک غیرآلی در خستگی است.

(خستگی به معنای عدم رفتار بر طبق نمودار اولیه است) در این صورت منحنی فتوکرومیک آلی تغییر می کند در حالی که منحنی فتوکرومیک غیرآلی تفاوتی نمی یابد. از این رو می توان گفت که شیشه های فتوکرومیک غیرآلی راندمان بالاتری به دلیل افزایش عمر مفیدشان دارا می باشند.

((شیشه فتوکرومیک با منشاء غیرآلی))

به ۴ دسته ی زیر تقسیم می شوند :

۱) شیشه سیلیکاتی حاوی عناصر کمیاب (رنگی) ← مکانیزم ایجاد رنگ هموزن یون هایی وجود دارند که در اثر تابش نور زنگ ایجاد می کنند.

۲) شیشه بوروسیلیکاتی حاوی هالیدهای نقره ← مکانیزم ایجاد رنگ هتروژن توسط فازی های رسوبی غیر از زمینه (فازی جداگانه از فاز شیشه)

۳) شیشه بوروسیلیکاتی حاوی تنگستات و مولیبدات نقره ← مکانیزم ایجاد رنگ هتروژن

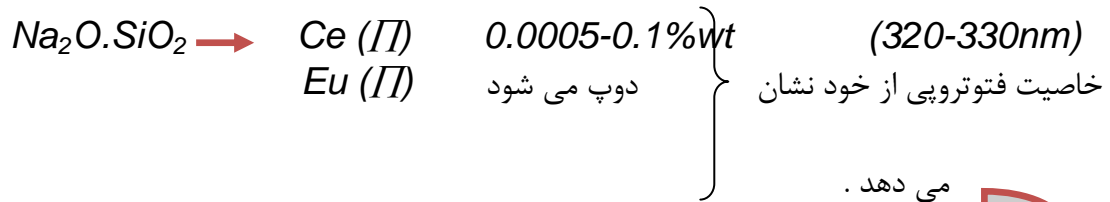
۴) شیشه بوروسیلیکاتی حاوی هالیدهای مس و کادمیم ← مکانیزم ایجاد رنگ هتروژن

۱) شیشه سیلیکاتی حاوی عناصر کمیاب رنگی

در شیشه های نوع اول تغییر رنگ بسیار سریع اتفاق می افتد و برحسب طول موج ، رنگ بوجود آمده تفاوت خواهد کرد .

اولین شیشه های سیلیکاتی قلیایی دارا فرمول کلی $Na_2O.SiO_2$ است .

خود این شیشه در ۵۷۰ نانومتر خاصیت فتوتروپی ضعیف و حفاظتی به دلیل حضور یون سدیم نشان می دهد . حال اگر به این شیشه عناصر سریم و ایروپیم دوپ شود آنگاه :



محدوده ی جذب برگشت پذیر است .

اگر مقادیر عناصر افزوده بالا از مقدار مذکور بیشتر شود آنگاه شیشه رنگی (دائمی) خواهد گرفت .

Base شیشه می تواند شیشه اسیدی یا قلیایی باشد اما باز هم مطالب بالا برای آنها نیز صادق است.

ظرفیت عناصر افزوده شده اهمیت زیادی دارد . زیرا همواره ذوب در حالت حیاتی صورت می گیرد . اگر ذوب در حالت اکسیدی باشد رنگ دائمی در شیشه ایجاد نمی شود .

SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	نوع شیشه
69	-----	-----	31	قلیایی
84	-----	-----	16	اسیدی
72	2	12	14	سودالایم

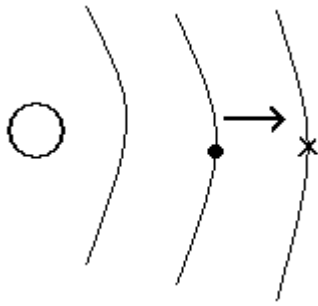
نسبت حیاتی به اکسیدی (*redox*) ← مهم در تصفیه شیشه (حیاتی) ← حباب کوچک ، اکسیدی ← حباب بزرگ)

$$Ex. : \frac{A_{Eu(II)}}{B_{Eu(II)}} = redox$$

مهم در بررسی خواص فتوتروپیک

اگر که این شیشه ها به مدت طولانی در برابر تشعشع قرار بگیرند خاصیت فتوتروپیک آنها به شدت کاهش می یابد . زیرا که بعد از تابش زیاد خاصیت اکسیدی آنها زیاد می شود . (فتواکسیداسیون)

اگر این شیشه تحت تابش جیوه با طول موج 250 nm قرار گیرد ، در این صورت در هنگام برگشت الکترون ها انرژی آزاد می گردد . (فتو احیاء)



شکل ۱. فرآیند فتو احیاء

ظرفیت یون ها به حالت قبلی بر می گردد. (شکل ۱)

تهیج در ساختار الکترونی قابل بازگشت نیست.

در یک یون خاص تحت شرایطی می توان گفت که ظرفیت های پایین تر یک یون خواصی احیایی تر و در ظرفیت های بالا حالت اکسیدی تر خواهد بود.

$$\Delta E \longrightarrow \lambda = 250 \text{ (nm)}$$

اثر ناخالصی ها بر روی فتوتروپی بسیار نامطلوب است. پس مواد اولیه حتما باید خالص باشند.

یون آهن، وانادیم و تیتانیم خاصیت فتوتروپی را افزایش می دهند.

اگر سرب داشته باشیم خاصیت فتوتروپی کاهش می یابد.

اگر همه یا بخشی از Na_2O را با CaO یا MgO جایگزین کنیم در مقدار فتوتروپی تغییر ایجاد نمی شود (شدت رنگ تغییر نمی کند) اما طول موج پایین تر می آید. (قلیایی خاکی)

اگر به جای Na_2O هم گروه های خودش را مانند K_2O جایگزین کنیم فتوتروپی کاهش می یابد. (قلیایی).

در نتیجه مواد اولیه باید حتما خالص باشند. (هزینه تهیه این گونه مواد برای تولید شیشه های

فتوترومیک بالا می باشد.)

((فرمول کلی برای شیشه های فتوترومیک))

$$K = \frac{1}{d} \log\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

میزان عبور در
قبل از آزمایش

میزان عبور نور
در ماکزیمم
جذب نور

ضخامت نمونه

ثابت (قدرت) فتوتروپی
↓
مستقیما نشان دهنده ی
میزان فتوترومیسم

((شیشه های بوروسیلیکاتی حاوی هالیدهای نقره))

رایج ترین شیشه های فتوترومیک هستند .

مکانیزم تولید رنگ در آنها هتروژن است .

طول موج خاصی توسط آنها جذب نشده و رنگ بصورت تیرگی (رنگ خاکستری کم رنگ یا پررنگ) در طول شیشه بر اثر مکانیزم هتروژن ایجاد می شود که این موضوع به خاطر وجود ذرات ریزی (۱۰۰-۲۰۰ آنگستروم) است که به فاصله ی مساوی (در حجم آماری یکسان) در بدنه شیشه بصورت کلوئیدی حل شده اند. (بطور کامل در شیشه پخش شده اند) معمولا این ذرات ، طلا یا نقره هستند . رنگ حاصل از این ذرات رنگ هتروژن دائم نامیده می شود . (بسته به وجود طلا یا نقره رنگ ایجاد شده در شیشه متفاوت خواهد بود).

مراحل کار بدین صورت است که ابتدا هالیدها یا همان کلوئیدهای نقره و یا طلا اضافه می گردد . در ادامه شیشه حرارت می یابد تا هالوژن نقره یا طلا جدا شود . در اینصورت خاصیت فتوکرومیسم

در شیشه ایجاد می گردد .

حرارت اعمالی (عملیات حرارتی) تعیین کننده ی ۳ عامل است ::

۱) اندازه ذرات رسوب کرده

۲) شدت رنگ

۳) میزان ذرات رسوب کرده

اندازه ذرات مناسب برای آنکه رنگ برگشت پذیر باشد 40 آنگستروم است .

مواد اولیه شیشه بوروسیلیکاتی را بعد از هموژنیزاسیون با هالید نقره کاملا مخلوط می کنند . سپس مخلوط حاصل را ذوب کرده و بعد از سرمایش قطرات هالیدهای نقره بصورت ذرات ریز در زمینه شیشه بطور کامل رسوب می کنند . در نهایت شیشه تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد تا هالید نقره به فلز نقره تبدیل شود . زیرا تنها فلز نقره است که خاصیت فتوتروپی ایجاد می کند .

عوامل مؤثر بر عملیات حرارتی ::

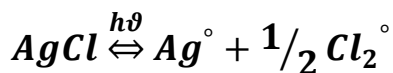
۱) نوع عملیات حرارتی

۲) زمان حرارت دهی

۳) دما و درجه حرارت اعمالی

بسته به اندازه ی ذرات هالید نقره که توسط میکروسکوپ الکترونی تعیین می شود ، عملیات حرارتی مورد نظر انتخاب می گردد .

اندازه ذرات موجود در شیشه از نظر درشت یا ریز بودن به غلظت هالیدهای نقره وابسته است . هنگامی که ذرات موجود کوچک و تعدادشان ناچیز باشد می توان با عملیات حرارتی اندازه و تعدادشان را افزایش داد ، اما اگر اندازه ذرات موجود اولیه بزرگتر از حد 40 آنگستروم باشد عملیات حرارتی در تغییر اندازه آنها کمکی نخواهد کرد .



شیشه های تولیدی بدین صورت هیچ گونه خستگی نداشته و سریعترین عکس العمل نسبت به تابش نور را دارا هستند .

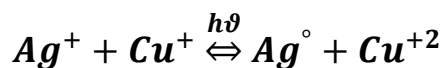
برای آنکه پاسخ این شیشه نسبت به تابش بهتر باشد

از عوامل تثبیت کننده زیر استفاده می کنند .

عوامل تثبیت کننده الکترون ها را با سرعت بیشتری

در اختیار فلز قرار می دهد .

مانند : مس



در این مکانیزم :

جذب وجود ندارد .

نقره بصورت فلزی آزاد می شود

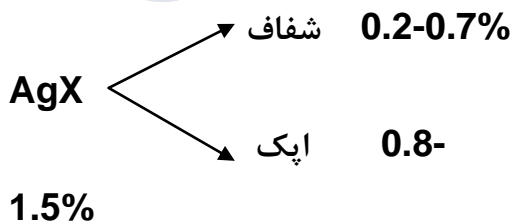
طول موج خاصی جذب نمی شود
(رنگ خاصی ایجاد نمی شود)

و انرژی واکنش باید به حدی باشد
تا پیوند AgCl تشکیل شود .

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

((ترکیب فتوتروپ ها))

اکسیدها	%wt	
SiO ₂	40-76	ترکیب اصلی شیشه
B ₂ O ₃	4-26	
Al ₂ O ₃	4-26	
Li ₂ O	2-8	اکسیدهایی که بسته به نوع شیشه یکی از آنها افزوده می گردد .
Na ₂ O	4-5	
K ₂ O	6-20	
Rb ₂ O	8-25	
Cs ₂ O	10-30	



عوامل تثبیت کننده ::

((As , Cu , Sn)) 0.005-0.5%

نوع هالید	طول موج لازم برای تیرگی	محدوده (UV)
AgCl	300-400nm	
AgBr	300-500nm	
AgI	300-650nm	

شفافیت شیشه به غلظت هالید مورد استفاده بستگی دارد .

وقتی ذرات در واحد حجم زیاد باشند scattering رخ داده ، پخش زیاد شده و شیشه اپک خواهد شد .

Al_2O_3 در ترکیب اصلی شیشه از جدایش جلوگیری می نماید .

Li_2O , Al_2O باعث جدایش هالید نقره از شیشه می گردد . (مکانیزم هتروژن)

در طول موج (nm) 550 وقتی شیشه تیره می شود میزان جذب آن به 67% و عبور آن به 33% خواهد رسید .

شیشه های سودالایم درصدی از نور UV را به خود جذب می کنند . این امر به دلیل فتوتروپی ضعیف سودالایم (حضور سدیم) در 570 nm صورت می پذیرد .