

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



تئوری شیشه

منبع : شیشه، ساختار، خواص و کاربرد تالیف واهاک مارقوسیان

تایپ و تنظیم: آرمین رضایی

سرفصل مباحث:

- کلیات
- تئوری های شیشه
- انواع ساختارهای شیشه
- شیشه های تجاری
- مسائل ترمودینامیکی شیشه
- فیزیک و شیمی شیشه
- تکنولوژی و روش های تولید شیشه

تعاریفی از شیشه

شیشه یک ماده غیر آلی است که در حین عملیات سرد کردن بدون تبلور از فاز مذاب منجمد می شود. اما بعد ها با تشکیل شیشه هایی از فاز بخار یا بمباران نوترونی این تعریف نقض شد. از سوی دیگر ساختار های آلی شیشه ای یافت شدند. همچنین می توان مستقیماً از فاز بخار تولید شیشه کرد. در شناخت و آنالیز شیشه توسط اشعه X فازها به صورت غیر بلورین ظاهر می شوند. ضمناً در محدوده دمایی خاصی تغییراتی در خواص آن ایجاد می شود از جمله گرمای ویژه، ضریب انبساط حرارتی، آنتالپی و ...

تئوری های شیشه سازی

تئوری گلداسمیت: اکسید هایی با فرمول A_mO_n قابلیت شیشه سازی دارند در صورتیکه نسبت شعاع کاتیونی به آنیون اکسیژنی آنها بین $0/2$ تا $0/4$ باشد. با ظهور اکسید هایی که پیوند کووالانت داشتند و از طرفی تولید شیشه کردند این تئوری ناقص شناخته شد.

تئوری زاکاریاسن: شیشه یک ساختار گسترده ای است که از بی نهایت اتم تشکیل شده است و دارای ویژگی هایی است: (۱) ویژگی اول نیروهایی است که اتم ها را در کنار هم نگه داشته است (۲) وجه تفاوت شیشه و بلور را در نظم گیری و تقارن اتم ها و نیروهای بین اتمی مطرح کرد که آن را از طریق آنالیز XRD می توان دریافت. ضمناً این شیشه ها ساختارهای AO دارند که اگر پیوندشان بشکند نهایتاً ماده ای با ویسکوزیته بالا تولید می کنند. پیوند های موجود در این ساختارها مشابه پیوند های ساختار بلورین متناظر است.

مطابق این نظریه شیشه دارای انرژی درونی بسیار بالایی در حدود بلور متناظر با خود است (یا کمی بیشتر از آن). در واقع در این ساختارها با توجه به یکسان بودن پیوندهایشان با بلور مشابه، تفاوتشان تنها در نحوه و نظم جاگیری چند وجهی های اکسیژنی است. ابتدا تعداد ۶،۴،۳، مثلث، چهار وجهی و یا هشت وجهی هایی داریم که همانند بلور ها شبکه ما را ایجاد می کنند. طبق این قضیه ۴ اصل شیشه سازی وجود دارد:

۱. آنیون اکسیژنی به بیش از دو کاتیون اتصال نیابد.
۲. تعداد اکسیژن های اطراف کاتیون حداقل ممکن باشد.
۳. چند وجهی ها باید از رئوس به هم متصل شده باشند.
۴. چند وجهی ها باید از ۳ راس با هم اتصال داشته باشند.

در مقابل اکسید هایی که مطابق قوانین بالا شبکه ساز هستند، اکسید های دگرگون ساز یا مودی فایرها وجود دارند.

تئوری سان: این تئوری بر اساس استحکام اتصالات بیان می شود و مطابق نظریه سان عناصری قادر به شیشه سازی هستند که در حالت مذاب پیوند هایی با استحکام بالا ایجاد کنند تا بتواند ماده ای ویسکوزتر تولید کنند. بین قدرت اتصال و قابلیت شیشه سازی رابطه مستقیمی وجود دارد.

براساس این نظریه عناصر به سه گروه تقسیم می شوند :

۱. عناصر شیشه ساز با قدرت اتصال بالا (انرژی بیش از ۸۰ کیلو کالری بر مول)
۲. گروه حد واسط با قدرت اتصال متوسط (انرژی بین ۶۰ تا ۸۰ کیلو کالری بر مول)
۳. گروه دگرگون ساز با قدرت اتصال کم (انرژی کمتر از ۶۰ کیلو کالری بر مول)

تئوری راوسون: علاوه بر استحکام اتصالات فاکتوری به نام گرمای در دسترس برای شکستن و ایجاد پیوندها به استحکام اتصالات سان اضافه شد. انرژی گرمای در دسترس با فاکتوری مانند نقطه ذوب مرتبط است بنابراین راوسون نسبتی از قدرت استحکام تک اتصال به نقطه ذوب بدست آورد و به عنوان خاصیت شیشه سازی عناصر مطرح کرد.

$$R = \frac{\text{قدرت اتصال}}{\text{نقطه ذوب}}$$

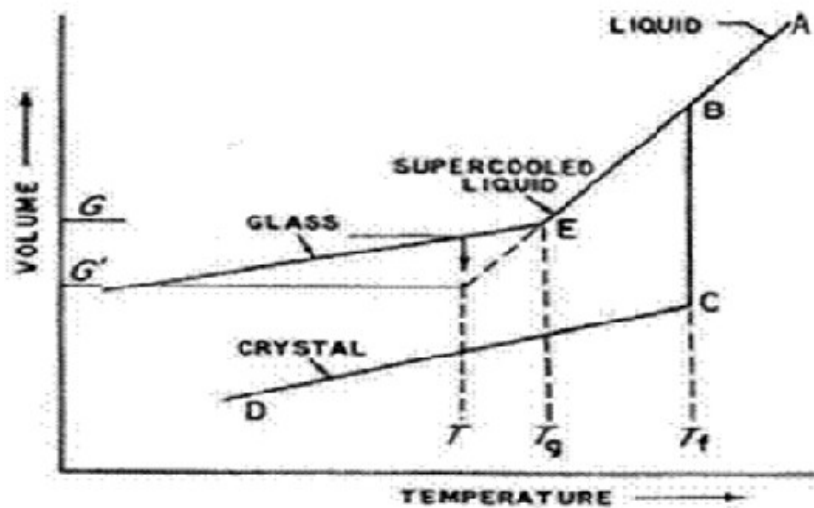
عناصر	R	عناصر	R
B_2O_3	0.122-0.164	WO_3	0.054
SiO_2	0.053	ThO_2	0.067
GeO	0.104-0.1232	MgO	0.013
V_2O_5	0.095-0.119	CaO	0.011
TiO_2	0.034	BaO	0.015
ZrO_2	0.023		

با توجه به این نظریه اکسید B_2O_3 بالاترین R را دارد در حالیکه نسبت R برای SiO_2 کمتر است اما عملاً SiO_2 قدرت شیشه سازی بیشتری دارد. در حقیقت SiO_2 تمایل بیشتری برای تبلور دارد تا شیشه سازی.

شیشه ماده ای است که در نمودار های ترمودینامیکی نشان داده نمی شود اما مناطقی نزدیک به دمای یوتکتیک و کمی بالاتر از آن وجود دارد که نقاطی با شرایط شیشه سازی اند.

مطابق تعریفی که از شیشه کردیم شیشه دارای یک محدوده دمای انتقال است. هنگامی که یک مذاب را از بالای نقطه ذوب سرد کنیم در نقطه ای که دمای ذوب است با صرف گرمای نهان ذوب به صورت متبلور منجمد می شود. انجام تبلور به سرعت های سرد کردن و انجام استحاله هایی از قبیل جوانه زنی و رشد بستگی دارد. اگر به دلایلی مانند عوامل فازی یا سینتیکی، فاز مذاب به صورت فرا پایدار باقی بماند، به این مذاب، مذاب فوق تبرید می گویند.

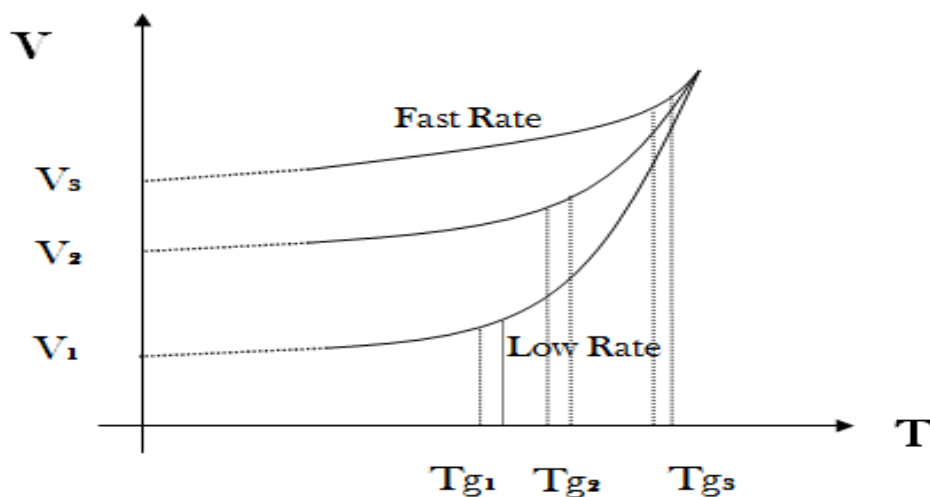
با کاهش دما به طور معمول حجم کاهش پیدا می کند تا در محدوده دمایی مشخص شکست اتفاق افتد.



شكل ١-

همانطور که قبلاً گفته شد دمای ذوب در بلور ها یک دمای متمایز یافته و کاملاً مشخص است اما در شیشه نقطه T_g علاوه بر آنکه منطبق بر دمای ذوب نیست نقطه ی تمایز یافته ی کاملاً مشخصی را نیز ارائه نمی دهد. اعمال سرعت های متفاوت سرد کردن باعث تغییر در ساختار های شیشه ای می شود.

مطابق منحنی شکل ۲ سه سرعت مختلف سرد کردن، سه T_g مختلف برای ما به وجود می آورد.



شكل ٢-

ساختارهای شیشه وابستگی به سرعت های کاهش حرارت دارند. در سرعت های زیاد سرد کردن تنش زیادی در ساختار ماده حبس می شود. سرعت های آهسته باعث ایجاد ساختاری خالی از تنش یا relax می شود. عکس این حالت در آنیل کردن به وجود می آید. هر ماده ی شیشه ای که به آرامی گرم شود ساختار های داخلی آن به سمت منظم شدن پیش می رود ، تنش های آن آزاد می شود و به اصطلاح آنیل می شود. در حقیقت آنیل تنش زدایی شیشه است.

شیشه بر اساس اتصالات به ۵ دسته تقسیم می شود:

۱. شیشه با اتصالات کووالانت (شیشه سیلیکات)
۲. شیشه با اتصالات یونی (فلورید برلیوم)
۳. شیشه با اتصالات هیدروژنی (با افزودن اسید و باز و تشکیل نمک و آب تشکیل می شوند).
۴. شیشه های فلزی ($Ni_{80}P_{20}$ اتصالات غالباً در آنها فلزی است)
۵. شیشه با اتصالات مولکولی (ساکاریدی)

شیشه های تجاری

شیشه سیلیکا: این شیشه از تک جز اکسید Si تشکیل می شود. معمولاً SiO_2 در دمای $1723^{\circ}C$ مذابی دارد که دارای ویسکوزیته بسیار بالا و تمایل فوق العاده برای تبلور دارد در صورتی که این مذاب سریع سرمایش یا تبرید شود تبدیل به شیشه سیلیکا می شود. اما چنانچه می دانیم میل به تبلور در مواد وجود دارد و معمولاً در صورتی تبلور به وجود می آید که کاهش دما تدریجی باشد (همچنین امکان تغییر فاز وجود دارد) پس برای تشکیل شیشه سیلیکا از مذاب باید آن را با سرعت تازیر $1050^{\circ}C$ سرد کنیم.

چنین شیشه ای به خاطر ویسکوزیته بسیار بالا قابلیت حباب زدایی ندارد بنابراین به طور معمول کدر است. قطر حباب به طور معمول از $0/05$ تا $0/02$ نانومتر است. حباب ها غالباً با یکدیگر مرتبط نمی شوند و بنابراین شیشه سیلیکا تولید شده از استحکام جنسی خوبی برخوردار است.

شیشه سیلیکای اپک یا کدر $99/5\%$ تا $99/7\%$ خالص است.

ناخالصی این شیشه عبارتند از :

۱. Al_2O_3 به مقدار 380 ppm

۲. Ca به مقدار 10 ppm

۳. Fe به مقدار 70 ppm

۴. Na به مقدار 60 ppm

این ناخالصی ها عمده ترین ناخالصی ها را تشکیل می دهند. ناخالصی های شیشه سیلیکا آنقدر اندک است که روی رنگ شیشه تاثیری نمی گذارد. ضریب انبساط حرارتی در شیشه های اپک بسیار بالاست بنابراین مقاومت به شوک خوبی دارد.

شیشه سیلیکا به صورت شفاف نیز قابل تولید است که معمولاً خلوص بیشتری (حدود $99/4\%$) دارد. روش های تولید آن از پیشرفته ترین روش های تولید است.

نوع ۱: بلور های کوارتز کاملاً خالص در اتمسفر اکسیدی و یا خلا ذوب می شوند.

نوع ۲: با استفاده از شعله ناشی از سوزاندن هیدروژن بلور های خالص را ذوب می کنند که در این روش بلور های هیدروکسیل ممکن است تا میزان ۴۰۰-۱۰۰ ppm ناخالصی در شیشه ایجاد کنند.

نوع ۳: با استفاده از ذوب SiO_2 خالص و بخارات $SiCl_4$ و سوزاندن هیدروژن در اتمسفر اکسیدی شیشه را تهیه می کنند که در این صورت ناخالصی OH ممکن است تا ۱۰۰۰ ppm برسد.

نوع ۴: به وسیله ی اکسیداسیون $SiCl_4$ و ذوب SiO_2 در کوره اتمسفری، اکسید شیشه سیلیکا تولید می شود.

نوع ۵: معمولاً SiO_2 کاملاً خالص را با استفاده از تکنیک های Hip و Hot pren به صورت شیشه در می آورند. چنین شیشه هایی برای تیوپ های UV و یا لامپ های تخلیه مورد استفاده قرار می گیرند.

در این شیشه ها تقریباً به ترتیب نوع، ناخالصی کاهش میابد.

دمای تبدیل به شیشه در شیشه سیلیکا $1050^{\circ}C$ تا $1100^{\circ}C$ است. ماکزیمم سرعت تبلور این شیشه ها در دمای $^{\circ}C$ ۱۶۰۰ می باشد البته تبلور سطحی به صورت لایه نازک سفید در بسیاری از شرایط دمایی ممکن است وجود داشته باشد.

وجود عوامل دگرگون ساز در شیشه سیلیکا باعث افزایش ناگهانی تبلور می شود.

اضافه شدن حدود ۰/۳۲٪ Na_2O ، کریستالیزاسیون را در حدود ۶ برابر و دمای تشکیل تبلور را از $1600^{\circ}C$ به $1900^{\circ}C$ می رساند. وجود اتمسفر اکسیدی نیز باعث افزایش سرعت تبلور می شود.

مذاب SiO_2 در دمای $1800^{\circ}C$ به تدریج شروع به تبخیر می کند. با سرد کردن بخار آن می توان از آنها استفاده کرد.

شیشه سیلیکا دارای چگالی $2/07 \frac{g}{cm^3}$ در نوع کدر و $2/25 \frac{g}{cm^3}$ در نوع شفاف است.

خواص حرارتی و نوری این نوع شیشه ها آن را برای بسیاری از مصارف حرارتی و اپتیکی مناسب می کند. وجود ناخالصی OH که در اثر تولید ایجاد می شود باعث تغییر ناگهانی در خواص اپتیکی می شود. این شیشه در حالت کششی دارای مدول یانگ ۶۸۶۰۰ تا $73500 MPa$ است. با اعمال دما مدول یانگ افزایش می یابد. مذاب شیشه سیلیکا نسبت به تمام شیشه های دیگر ویسکوزتر است بطوریکه بین دمای $2200^{\circ}C$ تا $2400^{\circ}C$ تقریباً آن را به صورت مایع می توانیم داشته باشیم. از نظر الکتریکی شیشه سیلیکا از بهترین مواد عایق است بطوریکه حتی در دماهای بالا مقاومت الکتریکی بسیار بالایی دارد. با افزایش ناخالصی ها مقاومت الکتریکی این ماده کاهش می یابد. شیشه سیلیکا دارای مقاومت شیمیایی در مقابل اسید ها و بازها حتی در دماهای بالا است اما نسبت به مذاب برخی نمک ها مثل نمک طعام مقاومت کمی دارد. بهترین اسیدی که روی این شیشه اثر می گذارد اسید HF است.

یک روش تکنیکی برای تولید شیشه سیلیکاها روش وایگر است. چنین شیشه ای را با این فرمول تهیه می کنند. در این شیشه ناخالصی Na_2O و B_2O_3 در دسترس یا زمینه ی SiO_2 وجود دارد.

چنین شیشه ای دارای مقاومت شیمیایی کمی نسبت به شیشه سیلیکا هاست. نقطه ذوب آن حدود $1400^{\circ}C$ تا $1500^{\circ}C$ است. این شیشه پس از ذوب تحت عملیات شکل دهی قرار می گیرد.

سپس به دماهای پایین تر آورده می شوند (حدود $500^{\circ}C$ تا $600^{\circ}C$). در این ماده جدایش فازی اتفاق می افتد. این شیشه ها را تا $95^{\circ}C$ سرد می کنند سپس به وسیله اسید هایی از قبیل HCl و H_3PO_4 شستشو می دهند. با این شستشو Na_2O و B_2O_3 جدایش یافته از SiO_2 در این اسید ها حل شده و شیشه سیلیکاتی تولید می شود و متخلخل است. برای حذف این تخلخل ها دوباره آن را سینتر (عملیات حرارتی) می کنند.

شیشه های دوتایی $SiO_2 - R_2O$

نمونه ای از این شیشه ها Na_2O و SiO_2 است. با اضافه کردن اجزای قلیایی نقطه ذوب به طور قابل توجهی کاهش می یابد. اضافه کردن در حدود $23/5\%$ از Na_2O نقطه ذوب را از حدود $1750^{\circ}C$ به $740^{\circ}C$ کاهش می دهد. این دما حداکثر توانایی را برای شیشه سازی به وجود می آورد. اما اضافه کردن مقادیر زیادی از Na_2O به SiO_2 باعث افت مقاومت شیمیایی، افت خواص مکانیکی و افزایش ضریب انبساط حرارتی می شود. بدین ترتیب مقاومت به شوک حرارتی به شدت کاهش می یابد. با اضافه کردن مقادیر زیادی Na_2O مقاومت شیمیایی ممکن است آنقدر افت کند که حتی قابل حل در آب شود.

شیشه های دوتایی $SiO_2 - RO$

اکسید فلزات قلیایی خاکی به تنهایی باعث ایجاد جدایش فازی می گردد یعنی یک فاز غنی از Si و یک فاز غنی از RO به وجود می آید که به آسانی از یکدیگر قابل جدایش هستند بنابراین این چنین شیشه هایی اهمیت چندانی ندارند و ساخت شیشه های دوتایی RO به لحاظ فنی امکان پذیر نمی باشد.

شیشه های سه تایی $SiO_2 - R_2O - RO$

معروفترین این شیشه ها، شیشه های سودالایم با فرمول $SiO_2 - Na_2O - CaO$ است. یون های قلیایی و قلیایی خاکی در این شیشه باعث می شود تعداد اکسیژن های پل زن کم شود. یون Na در شیشه هدایت الکتریکی را افزایش می دهد اما یون های Ca کمتر چنین خاصیتی دارند و این به خاطر تحرک پذیری کمتر آنهاست. علت کم شدن تعداد اکسیژن های پل زن این است که استحکام پیوندی شبکه در حالت برقراری پیوند از طریق Ca های بیشتر از حالت اتصال توسط O هاست. وقتی Ca به صورت Ca^{2+} در شیشه وجود داشته باشد، Na آزاد می شود بنابراین هدایت الکتریکی بیشتری خواهیم داشت. اما زمانی که میزان اجزای کلسیمی کمتر باشد اتصالات قوی تر با جز کلسیمی به وجود آمده و هدایت الکتریکی

کم می شود. اتصال اجزاها به وسیله Na ها باعث ایجاد قدرت پیوندی، افزایش مقاومت شیمیایی نسبت به شیشه های $SiO_2 - Na_2O$ است.

در اکثر شیشه های سودالایم SiO_2 بین ۷۰٪ تا ۷۵٪، Na_2O بین ۱۳٪ تا ۱۵٪ و CaO بین ۵٪ تا ۱۰٪ می باشد. ناخالصی های دیگری نیز ممکن است در این شیشه ها وابسته به روش تولید و کاربرد وجود داشته باشد.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	BaO	Na_2O	K_2O	F	SO_3
ظروف بیرنگ	۷۴/۱	۱/۸	ناچیز	۸/۸	۱/۴	۰/۲	۱۳/۵	۰/۴	۰/۳	۰/۱
"	۷۳	۱/۷	۰/۰۵	۱۰/۴	۱/۲	-	۱۳/۲	۰/۴	-	۰/۱
"	۷۱/۶	۱/۶	-	۷/۱	۴/۶	۰/۱	۱۴/۷	۰/۳	-	۰/۱
"	۷۱/۷	۰/۰۴۶	۰/۰۳۷	۱۰/۲	۲/۵	۰/۴۲	۱۳/۷	۱/۸	۰/۲۵	۰/۳
شیشه جام	۷۱/۷	۰/۲	۰/۲	۹/۶	۹/۴	-	۱۳/۱	-	-	۰/۴
جام بیرنگ	۷۲	۱/۳	-	۸/۲	۳/۵	-	۱۴/۳	۹/۳	-	۰/۲
ظروف نقره	۷۴/۶	۱/۲	۰/۰۴	۵/۳	۳/۸	-	۱۴/۶	۰/۳	-	۰/۲

فلدسپات ماده ی اولیه مناسبی برای شیشه های سودالایم می باشد زیرا Na_2O ، SiO_2 و Al_2O_3 را تامین می کند. افزایش نسبت CaO به Na_2O باعث افزایش مقاومت شیمیایی در این شیشه ها می شود اگرچه دمای شکل دهی را تا حدودی بالا می برد. کارهای تحقیقاتی نشان داده است که مجموع دو جز CaO و Na_2O تا حدود ۲۶٪ مناسب سیستم شیشه است. مسئله ای که در مورد کاربرد CaO وجود دارد این است که این ماده تا حدودی تبلور را بالا می برد و ممکن است برخی روش های شکل دادن شیشه را با مشکل روبرو کند. با اضافه کردن اکسید های آلومینیوم و منیزیوم تا حدودی از تبلور کاسته می شود.

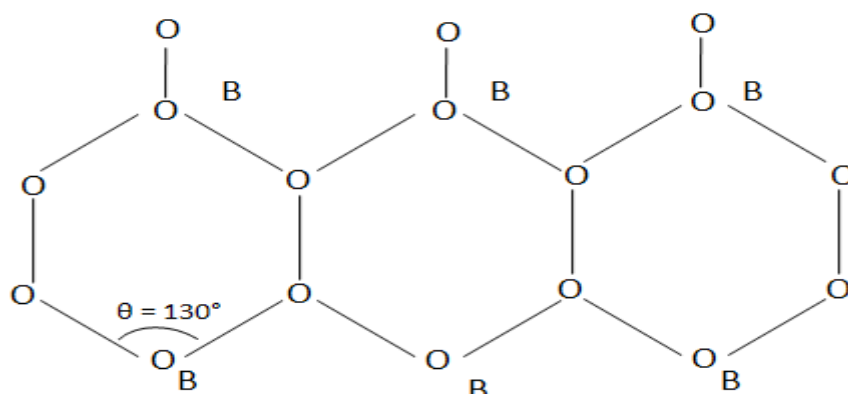
ترکیب نوعی شیشه سودالایم به صورت زیر است :

$MgO(0)$ $SiO_2(70-73.5)$ $Al_2O_3(0.2-0.6)$ $Na_2O(14-15)$ $CaO(6-11)$

در موارد فوق جهت ایجاد رنگ یا رنگ بری یا حباب زدایی، اکسید هایی را اضافه می کنیم: وجود ترکیبات آهن باعث ایجاد رنگ نامناسب در شیشه می شود. معمولا برای کاهش اثر نامطلوب از موادی که طیف آبی ایجاد میکنند استفاده می شود. طیف آبی مکمل رنگ های نامناسب آهن است و آن را به سمت رنگ سفید می برد. میزان اکسید آهن بیش از ۰/۰۵٪ رنگ نامناسبی را در شیشه ایجاد میکند.

شیشه هاس بوراتی یا بروسلیکاتی

B_2O_3 یا اکسید بور که از مهمترین اکسید های شیشه ساز است، قابلیت حلالیت در آب را دارد. بنابراین شیشه های خالص ساخته شده با بور به علت مقاومت شیمیایی کم از اهمیت زیادی برخوردار نیستند. اکسید بور تمایل به تشکیل شیشه ی بالایی دارد بنابراین تبلور آن تنها تحت سرعت های کنترل شده قابل انجام است.



شکل ۳

عدد کئوردیناسیون بور در ساختارهای اکسیدی ۳ است یعنی ۳ اکسیژن می تواند آن را احاطه کند. زاویه θ زاویه ی بین حلقه هاست و معمولاً متغیر است. تفاوت این زاویه باعث پی نظامی ساختار می شود که آمورف بودن شیشه از همین ناشی می شود ولی $\theta = 130^\circ$ بیشترین احتمال وقوع را دارد.

این ساختار نسبت به شیشه سیلیکا ساختار نسبتاً بازتر و با ویسکوزیته کمتری است که به علت ساختار های باز و اتصالات کمتر این خاصیت در مذاب آن مشاهده می شود. افزودن مقادیر کمی از مواد قلیایی باعث اتصال بیشتر حلقه ها می شود. در این حالت ممکن است عدد کئوردیناسیون بور به ۴ هم برسد و تشکیل BO_4^{5-} می دهد. بنابراین با اضافه کردن مواد قلیایی مجدداً ویسکوزیته افزایش می یابد.

افزودن بیش از ۳۰٪ مولی از مواد قلیایی مجدداً ویسکوزیته را در مذاب شیشه ای بالا کاهش می دهد.

از منابع اصلی B_2O_3 ، بوراکس ($Na_2B_4O_7$) و اسید بوریک (H_3BO_4) را می توان نام برد. بوراکس بدون آب هم وجود دارد.

نقطه ذوب اکسید بور $741^\circ C$ ، سختی آن ۲-۲/۵Mohrs است. همچنین $2Ca_3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ یا کولیمانیت نیز به عنوان ماده اولیه تولید B_2O_3 است.

اکسید بور خالص دمای ذوب بالاتر از $1500^\circ C$ دارد و فرآوری آن بسیار مشکل است. از B_2O_3 خالص در جاذبه های نوترونی در نیروگاه های هسته ای استفاده می شود. وجود B_2O_3 در مذاب شیشه ها باعث ایجاد کف می شود.

همانطور که گفته شد شیشه های بوراتی خالص کمتر مورد استفاده هستند ولی B_2O_3 در کنار مواد قلیایی و قلیایی خاکی در شیشه های سیلیکاتی مورد استفاده قرار می گیرند. در این حالت بور باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی ماده

می شود و مقاومت به شوک را بالا می برد. شیشه های بوروسیلیکاتی مقاومت به شوک حرارتی بالایی دارند، این شیشه ها تحت عنوان پیرکس عرضه می شود.

اکسید	A	B1	B2	C	D	E
SiO_2	۷۰	۸۰/۶	۸۰/۹	۹۰	۸۵	۹۰
B_2O_3	۲۰	۱۳/۲	۱۲/۹	۶	۱۲/۵	۵
Al_2O_3	۶	۲	۱/۸	۱	-	۲
Na_2O	۴	۴/۴	۴/۴	۳	۱/۵	-
Li_2O	-	-	-	-	-	۳
Sb_2O_3	-	-	-	-	۱	-

چگالی شیشه های بوروسیلیکاتی در حدود $\frac{g}{cm^3}$ ۲/۲۳، ضریب انبساط حرارتی در حدود $\frac{1}{\%K} \times 10^{-6}$ ۳ و هدایت حرارتی ۱/۱۵ می باشد که تقریباً برابر شیشه های سودالایم است. خواص اپتیکی شیشه های بوروسیلیکاتی وابسته به ناخالصی های موجود در آن است و نسبت به شیشه های سودالایم ضریب شکست نوری کمی دارد، معمولاً به عنوان حباب زدا در این شیشه ها از Na_2SO_4 استفاده می شود. شیشه های بوروسیلیکاتی قابلیت اتصال و جوش بالایی دارند بدون آنکه امکان ایجاد تنش مکانیکی، خوردگی شیمیایی و تنش های حرارتی داشته باشند. در عوض قابلیت تبلور کمی دارند. از این جهت است که آنها را در شیشه آلات صنعتی و آزمایشگاهی استفاده می کنند. غالباً برای آنکه خواص فیزیکی و شیمیایی مناسبی در این شیشه ها به وجود آید نسبت های زیر رارایت می کنیم.

$$\frac{SiO_2}{B_2O_3} = 7.13-7.44$$

$$\frac{Na_2O+K_2O+Al_2O_3}{B_2O_3} = 0.25$$

$$\frac{Na_2O+K_2O}{Al_2O_3} = 3.14$$

$$\frac{Na_2O}{K_2O} = 4.7$$

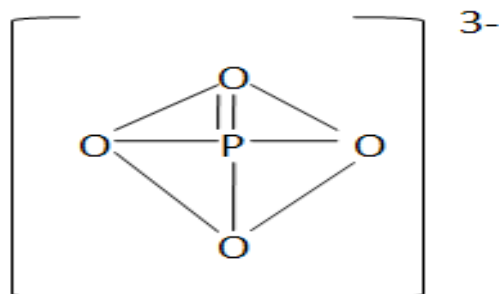
$$\frac{B_2O_3}{Al_2O_3} = 8.5$$

تا دمای $1300^\circ C$ شیشه های بوروسیلیکاتی پر از حباب و ویسکوز است و قابلیت شکل دهی تا دمای $1300^\circ C$ وجود ندارد.

شیشه های فسفاتی

فسفر یکی از شیشه سازهای قوی است. ساختار آن نسبت به دسته های قبل بازتر است. همچنین وجود Na_2O در ساختار های شیشه فسفاتی می تواند زنجیره را کوتاه تر و اتصالات پل زن بیشتری را به وجود آورد. شیشه های فسفاتی نیز مقاومت شیمیایی کمی دارند و تا حدود زیادی قابل حل در آب هستند بنابراین استفاده چندانی ندارند. ولی ترکیبات آنها با SiO_2 و عناصر قلیایی باعث تنوع زیادی در آیین شیشه ها می شود. برای شیشه های فسفر سیلیکاتی اولین منبع تولید

فسفر ، فسفات کلسیم است (Ca_3PO_4). نقطه ذوب این ماده $1670^{\circ}C$ است و شیشه تولیدی این ماده رنگ شیری دارد که مهمترین استفاده آنها در بیوگلاس آپاتیتی جهت ساخت ایمپلانت ها است.



شکل ۴

شیشه های ژرمانیتی

دارای واحد های سازنده GeO_4 و GeO_6 است. در این شیشه ها ۴ وجهی های ژرمانیتی از ۴ راس به یکدیگر متصل شده اند. زاویه بین این ۴ وجهی ها متفاوت است و ممکن است تا 138° باشد. شیشه های ژرمانیتی به علت داشتن دو عدد کئوردیناسیون ۴ و ۶ ساختار های متنوعی را ایجاد می کنند. معمولا وجود میزان کمی اجزا قلیایی باعث تغییر عدد کئوردیناسیون از ۴ به ۶ است. در این حالت ویسکوزیته کاهش می یابد. از شیشه های ژرمانیتی در تجهیزات خاص از قبیل تجهیزات اپتیکی مادون قرمز و نیز صنایع الکترونیک استفاده می شود.

شیشه های سربی

سرب نیز همراه با SiO_2 و عناصر قلیایی می تواند شیشه های سربی سیلیکاتی تولید کند. شیشه های سربی به سبب آنکه شبیه به بلور های کوارتز دارای درخشندگی هستند و به شیشه کریستال معروفند. در شیشه های سربی بین ۳۲٪-۲۴٪ PbO وجود دارد که ضریب شکست بالایی را عرضه می کند. سرب نقطه ذوب ترکیب را تا $700-800^{\circ}C$ پایین می آورد. تبخیر سرب از شیشه به راحتی انجام می پذیرد. مذاب شیشه های سربی بسیار خورنده است و به لحاظ محیط زیست استفاده از سرب در ترکیب شیشه در بسیاری از کشورها ممنوع است و به جای آن از ترکیبات بیسموت استفاده می کنند. منابع تامین سرب: از منابع سرب می توان لیتاژ با فرمول PbO و سرنج با فرمول Pb_3O_4 را نام برد. نقطه ذوب لیتاژ $888^{\circ}C$ است که افزایش دانسیته، ایجاد تلالو، کاهش نقطه ذوب و کاهش ویسکوزیته را با افزودن این ماده خواهیم داشت. سرنج در $500^{\circ}C$ تا $530^{\circ}C$ نجزیه می شود و یک عامل افزاینده دانسیته شیشه است. فرمول نمونه ای که برای شیشه ای سربی سیلیکاتی وجود دارد عبارتست از:

SiO_2 59% - Na_2O 2% - K_2O 12% - PbO 25% - ZnO 1.5%

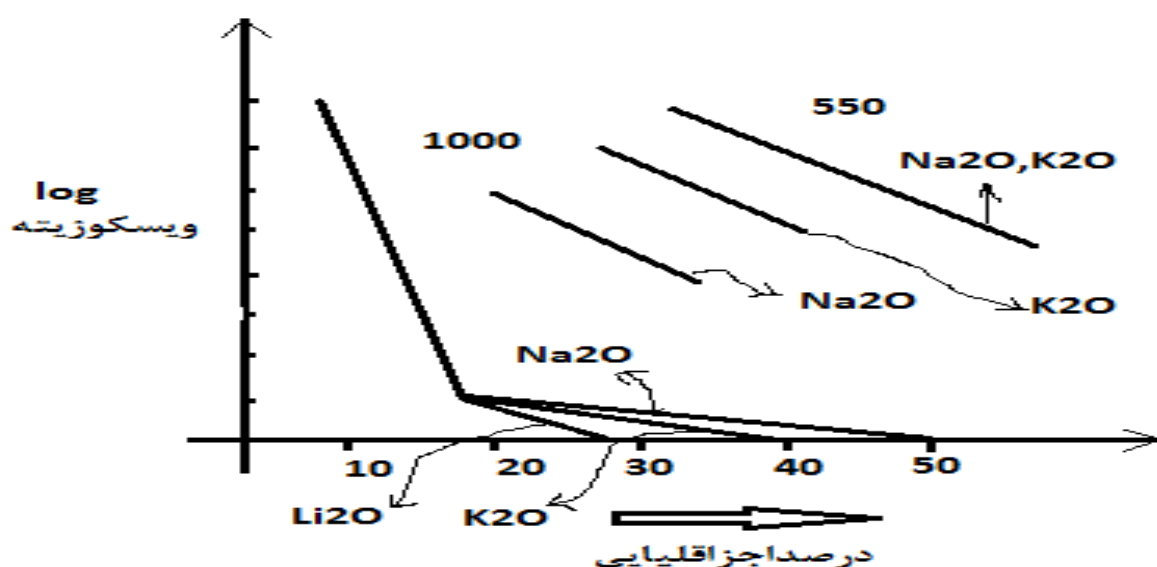
در فرآیند ساخت شیشه های سربی ممکن است تفاوت هایی در درصد اجزا سربی به وجود آید. بنابراین با احتساب تبخیر به طور معمول از اکسید سرب به میزان چند درصد اضافه تر استفاده می شود. همچنین استفاده از روی، شکست نور بیشتری در شیشه های سربی می شود به طوریکه حالت رنگین کمان ایجاد می کند.

خواص فیزیکی شیشه ها

ویسکوزیته

از مهمترین ویژگی های صنعتی مذاب شیشه ویسکوزیته یا گرانروی آن است که معمولاً برای تولید و ساخت شیشه ها به ویژه عملیات شکل دهی و دماهای سینترینگ یا آنیلینگ لازم است. لازم است دقیقاً آن را مورد اندازه گیری قرار داده و یا تغییر دهیم. همچنین تغییرات آن را نسبت به دما مورد بررسی قرار دهیم. در حالت خیلی ساده در صنعت همواره سعی بر آن است که در دماهای پایین تر ماده ای با ویسکوزیته کمتر به وجود آید. ویسکوزیته پایین تر مذاب عملیات حباب زدایی را بهتر امکان پذیر می کند.

ویسکوزیته: مقاومتی است که سیال در مقابل جریان یافتن یا ایجاد سرعت از خود نشان می دهد. به عبارت دیگر می توان گفت موادی که دارای اتصالات بسیار زیادی در حالت مذاب می باشند، ویسکوزیته بالاتری را عرضه می کنند. تعریف ویسکوزیته در حقیقت عبارت است از تغییراتی که از سرعت ناشی از اعمال تنش برشی در یک سیال به وجود می آید. واحد ویسکوزیته پواز و عوامل متعددی بر روی آن تاثیر می گذارند از جمله ترکیب و دما. از مواد غیرویسکوز کننده می توان به اجزای قلیایی اشاره کرد چرا که اجزای پل زن و در نهایت اتصالات اجزا را کاهش می دهند و نتیجه ویسکوزیته را کاهش می دهند.

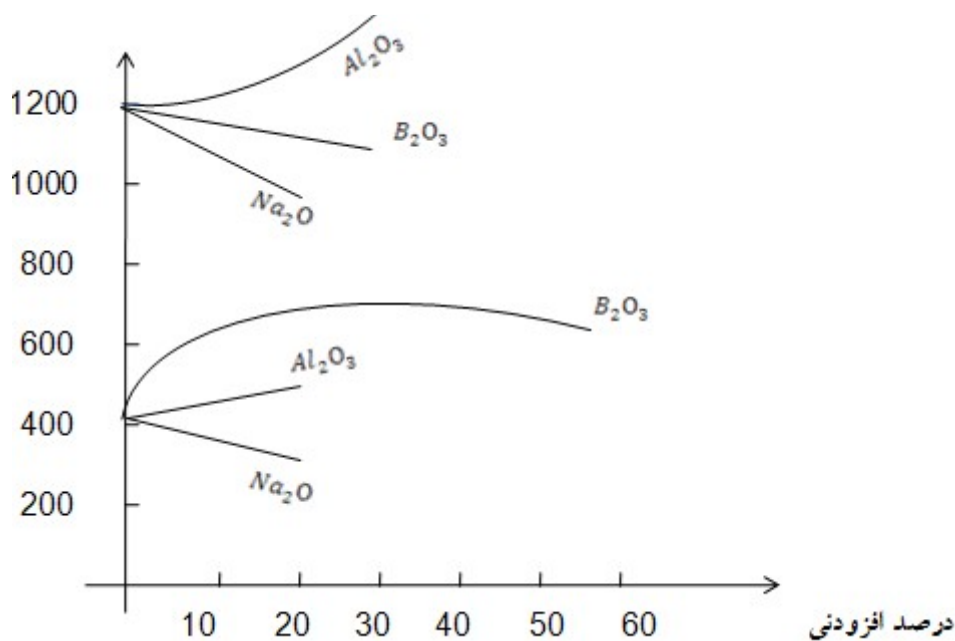


شکل ۵

در دماهای بالاتر چنانچه K_2O و Na_2O اضافه کنیم با شیب تندتری ویسکوزیته کاهش می یابد یا به عبارت دیگر در دماهای بالاتر اضافه کردن درصد کمی قلیایی باعث تغییرات شدیدی در ویسکوزیته می شود. اگر چه عناصر قلیایی در اکثر موارد کاهنده ی ویسکوزیته هستند اما این مطلب عمومیت ندارد. کاهش ویسکوزیته ی این اجزا وابسته به نوع ساختارهای ریز شیشه است.

همانطور که گفته شد اضافه کردن قلیایی ها به برخی از شیشه ها به علت تغییر عدد کئوردیناسیون حتی باعث افزایش ویسکوزیته می شود. افزایش اجزا قلیایی در شیشه همچنین باعث کاهش مقاومت شیمیایی شیشه، دانسیته و تخریب بسیاری از خواص را به همراه دارد. افزایش اجزا قلیایی به شیشه ها به صورت یکسانی عمل نمی کند و وابسته به روش های تولید و دما نیز می باشند.

B_2O_3 زمانی که به مذاب شیشه اضافه می شود به دو صورت عمل می کند. در دماهای بالا B_2O_3 ویسکوزیته را کاهش می دهد و به عنوان *Flux* عمل می کند و در دماهای پایین اگر به عنوان یک جز افزودنی به شیشه اضافه شود افزایش ویسکوزیته را به همراه دارد.



شکل ۶

همانطور که در شکل دیده می شود Al_2O_3 چه در دمای بالا و چه در دمای پایین افزایش دهنده ی ویسکوزیته است. موادی مانند MgO و ZnO افزایش کریستالیزاسیون را باعث شده و در نتیجه باعث افزایش تبلور می شود.

دما: بالا رفتن دما به سبب شکست اتصالات باعث کاهش ویسکوزیته می شود. بنابراین متناسب با بالا رفتن دما، هرچه بیشتر شکسته شود ویسکوزیته بیشتر کاهش می یابد البته در شیشه سیلیکات ها در دمای ذوب هم ویسکوزیته بالا است. دما در اکثر مذاب ها به صورت توانی باعث کاهش ویسکوزیته می شود. غالباً درون ترکیبات مختلف استاندارد های متفاوتی مطرح می شود همچنین برای هر خانواده از شیشه مراحل و مقاطع مختلف در تغییر ویسکوزیته تعیین می گردد. در مورد

شیشه های سودالایم به طور معمول ۳ مقطع زمانی در نظر می گیریم. الف: مقطع دمایی 750°C تا 1200°C ب: از 500°C تا 750°C ج: از دمای محیط تا 500°C این ۳ مقطع دمایی در واقع مقاطع تغییرات ویسکوزیته می باشد.

استاندارد آمریکایی شیشه سودالایم:

ویسکوزیته	دما
10^2	۱۳۱۸
10^3	۱۰۲۷
$10^{3.8}$	۹۵۰
10^4	۹۱۶
10^5	۸۰۵
10^6	۷۳۴
10^7	۶۸۶
10^8	۶۳۷
10^9	۶۰۳

ویسکوزیته	دما
10^{10}	۵۷۷
10^{11}	۵۵۶
10^{12}	۵۳۸
10^{13}	۵۲۴
10^{14}	۵۱۳
$10^{14.5}$	۵۰۴
10^{15}	۵۰۱

آنیل یا باز پخت: شیشه به علت آنکه در ابتدا خمیری می شود و سپس منجمد می شود و نیز به علت غیر یکنواختی در سرعت های سرد کردن تنش هایی را در خود ذخیره می کند و همینطور در یک حجم مشخص از شیشه که در حال انجماد می باشد قسمت هایی که با سطح در تماس هستند منبسط تر و بازتر، و قسمت های داخلی منقبض تر و متراکم تر می باشد. هنگامی که شیشه از دماهای بالا تا آنیل سرد می شود تنش هایی در داخل شیشه ایجاد می شود. دمای آنیل شیشه دمایی است که شیشه ویسکوزیته کمی برای آزاد کردن تنش ها لازم دارد. برای آنیل کردن لازم است دمای شیشه را تا حدی بالا ببریم که امکان ایجاد این حداقل ویسکوزیته برای آنیل کردن و خروج تنش ها به وجود آید. دمای آنیل در شیشه ی سودالایم بین 500°C تا 550°C می باشد. پس از ذوب در عملیات شکل دهی شیشه تا پایین تر از این دما سرد می شود. چنین شیشه ای تنش های فراوانی را در داخل ساختار خود دارد و بنابراین استحکام مکانیکی پایینی دارد و در این حالت با اعمال تنش های کوچک و حتی در اثر وزن خود شیشه ترک های مویین و ترک های میکروسکوپی شروع به رشد می کنند و می شکنند. برای جلوگیری از این کار معمولاً مرحله بازپخت را انجام می دهند. در این عملیات شیشه را در یک زمان منطقی در دمای آنیل قرار می دهیم. معمولاً دمای آنیل پایین تر از حدی است که شیشه شروع به تبلور یا کریستالیزاسیون شود. در اثر آنیل به علت خروج نابه جایی ها و قرار گیری اجزا در مکان های مناسب تبلور بالاتر رفته و دانسیته افزایش می یابد. آنیل کردن به طور معمول نیاز به منحنی خاصی دارد، بر طبق این منحنی دما نسبت به زمان با سرعت تعیین شده ای کاهش می یابد. بسته به اینکه آنیل در مرحله گرم شدن یا سرد شدن باشد. مثلاً در مورد

شیشه های سودالایم تا دمای آنیل گرم کرده سپس با سرعت مشخصی دما را کاهش می دهیم. اگر سرعت کاهش دما نسبت به زمان زیاد باشد امکان ایجاد تنش های جدید نیز در سیستم وجود خواهد داشت یا اینکه تنش ها با هم ترکیب می شوند و کاهش استحکام مکانیکی را در شیشه سبب می شود.

تمپر کردن: ترک عامل کاهش استحکام مکانیکی در شیشه است. ترک ها معمولاً به صورت ریز به وجود می آیند و پیوستن آنها به یکدیگر باعث ایجاد ترک های بزرگتر یا گستردگی انتشار آن ها می شود. به طور معمول سطح شیشه برای ایجاد و رشد ترک مناسب تر از داخل شیشه است همچنین شیشه استحکام فشاری بیشتری دارد که از استحکام و مقاومت کششی آن بسیار بالاتر است. معمولاً تنش های کششی سبب ایجاد و رشد ترک می شود. با توجه به این موارد در تمپر کردن دمای شیشه را تا نزدیکی دمای خمیری افزایش می دهند سپس در سطح شیشه انقباض شدیدی ایجاد می کنند. این انقباض ممکن است با دمش هوای سرد یا فرو بردن جسم درون آب انجام شود. در این حالت سطح شیشه نسبت به داخل آن منقبض شده یعنی سطح در تنش فشاری قرار خواهد گرفت. با توجه به آنکه حجم میانی شیشه هنوز گرم است بنابراین سطح متراکم تر از داخل شیشه خواهد شد و قسمت های بیرونی قسمت های داخلی را تحت فشاری تا حدود PSI ۵۰۰۰ قرار می دهد این شیشه ها به صورت تجاری به صورت شیشه های سکوریت یا شیشه های نشکن و یا شیشه های اتومبیل عرضه می شود. طبیعی است که برش در این شیشه ها محدود است زیرا اعمال تنش های برشی باعث ترکیب این تنش ها با تنش های داخلی شیشه شده و نهایتاً باعث متلاشی شدن شیشه می گردد.

تفاوت ها و شباهت های آنیل و تمپر: از این نظر مشابهت دارند که با افزایش دما افزایش استحکام در شیشه به وجود می آید. در آنیل کردن با کاستن و زدودن تنش ها و در تمپر کردن با ایجاد تنش های فشاری در سطح شیشه. در آنیلینگ اساس عملیات حذف تنش های ماندگار است که در حین شکل دادن از حمله کشش، دمش، پرس و ... در هنگام تبرید به وجود می آید. به طور کلی تنش های موجود در شیشه را به ۲ قسمت اصلی تقسیم می کنند:

- ۱- تنش های ماندگار : که در هنگام شکل دادن و سرد کردن به وجود می آید و شیشه منجمد شده حاوی آنها است. این تنش ها تنش هایی هستند که به تدریجچه حرارتی شیشه بر می گردند.
- ۲- تنش هایی که لزوماً از تنش های ماندگار مقدار عددی کمتری ندارند اما این تنش ها به طور موقت به وجود آمده و پس از انجماد اثری از آنها باقی نمی ماند. تنش های موقتی ممکن است چنان مقداری باشند که بتوانند که در حین عملیات تبرید شیشه را بشکنند.

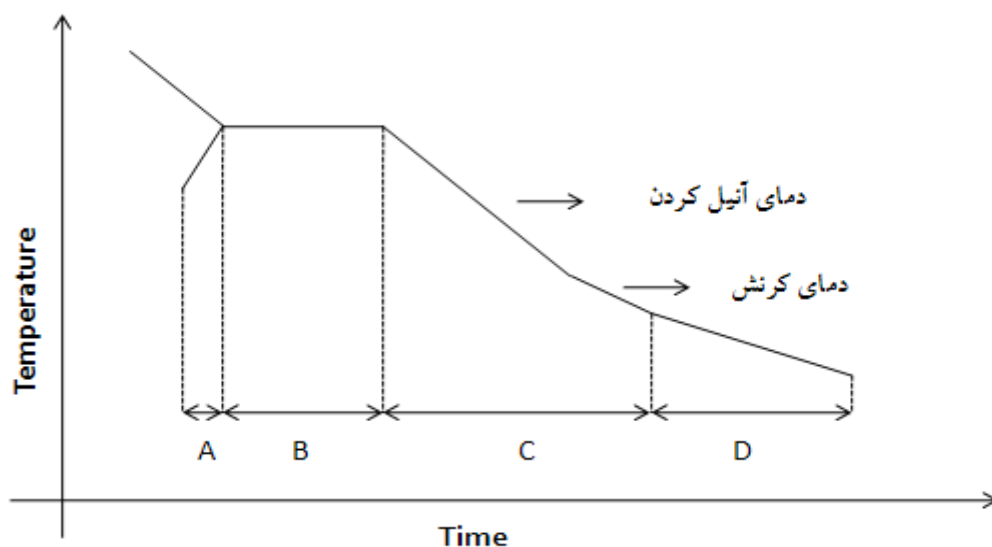
در فرآیند ساخت شیشه ها در یک تقسیم بندی ۲ نوع تنش داریم : ۱- داخلی و خارجی ۲- موقت و ماندگار

تنش های خارجی اصولاً به واسطه شکل دادن شیشه به وجود می آید یا عملیاتی مانند کشش مذاب و تنش های داخلی در اثر تفاوت حرارت به وجود می آید. تنش کششی سطح ناشی از جلوگیری از انقباض آزاد آن به وسیله ی کشش مذاب و یا شکل دادن است و تنش فشاری موجود در مرکز ناشی از انبساط آزاد است.

تفاوت درجه حرارت مرکز و سطح باعث ایجاد تنش های داخلی در شیشه است که نهایتاً به عنوان تنش های حرارتی شناخته می شود و وقتی به وجود می آید که شیشه در حالت گرم است شروع به انقباض می کند و داخل شیشه هنوز منبسط است. بنابراین داخل شیشه هنوز گرم بوده و سطح شیشه به تبعیت از مرکز منقبض نمی شود. در اینجا یک تنش برشی در اثر عدم یکنواختی سرد کردن و عدم یکنواختی انتشار تنش ها به وجود می آید که این تنش ها نه تنها بر روی خواص مکانیکی قطعه تاثیر می گذارد بلکه بر روی خواص اپتیکی نیز تاثیر گذار است بنابراین سطح و داخل شیشه دارای ضریب شکست نوری متفاوتی خواهد بود. شیشه ای که سریع تر سرد می شود ساختارش بازتر است و به حالت های متراکمی نرسیده و شیشه ای که در مرکز قرار دارد به حالت های کریستالی نزدیک تر است. ضریب شکست در جهت عمود بر تنش افزایش می یابد و در راستا یا موازی تنش کاهش می یابد. در شیشه های اپتیکی این انحراف از خواص مطلوب اپتیکی سبب کاهش کیفیت شیشه می شود. معمولاً رفع تنش به واسطه ی آنیل کردن امکان پذیر است بنابراین آنیل کردن سبب تصحیح ضریب شکست و خواص اپتیکی شیشه می گردد. در حقیقت موج دار بودن شیشه از عدم یکنواختی شیشه و متفاوت بودن ضریب شکست های داخل و خارج به وجود می آید. آنیل کردن باعث از بین رفتن یا کاهش تنش های ناشی از سرد شدن می شود و رابطه به تارخچه حرارتی شیشه است و بایستی به صورتی انجام شود که خود ایجاد تنش اضافی در سیستم نکند و در نهایت در شیشه ی سرد شده یا به طور کلی تنش نداشته باشیم و یا تنش ها محدود باشد.

تاکنون راجع به دمای آنیل و ویسکوزیته در هنگام آنیل کردن صحبت کردیم. اما آنیل به فاکتور های دیگری از قبیل ضخامت، سرعت گرم و سرد کردن و محدوده های مختلفی که در شیشه از نظر ساختاری به وجود می آید. ضریب انبساط حرارتی و ترکیب شیشه وابسته است. میزان تنش مجاز موجود در شیشه های معمولی $2/5 \text{ MPa}$ و در شیشه های اپتیکی بین $0/1$ تا $0/2 \text{ MPa}$ می باشد. معمولاً گرم کردن تا دمای آنیل و سرد کردن تا دمای محیط با استفاده از یک منحنی آنیلینگ انجام می شود. شیب منحنی وابسته به ضریب انبساط حرارتی، ضخامت و نحوه ی عملیات سرد کردن می باشد. همچنین ضخامت شیشه در سرعت سرد کردن و گرم کردن تغییراتی را به وجود می آورد.

منحنی آنیلینگ:



در قسمت A : ۱- سرعت گرمایش در شیشه ای که از دو طرف گرم می شود به مراتب از شیشه ای که از یک سمت گرم می شود بیشتر است. ۲- شیشه هایی را که ضخامت بیشتری دارند با سرعت کمتری می توان گرم کرد. وقتی ضخامت ۴ برابر افزایش می یابد سرعت گرم کردن بیشتر از ۱۶ برابر کاهش میابد ۳- هرچه ضریب انبساط شیشه بیشتر باشد سرعت گرمایش در مرحله ی A کم می شود. ۴- هرچه ضریب انبساط شیشه بالاتر باشد تغییرات دمایی شدید در ساختار شیشه اثر می کند و در نتیجه در شیشه های سودالایم باید با شیب آهسته تری دما را افزایش داد در صورتی که در شیشه های بروسیلیکاتی عکس این مطلب مشاهده می شود. هر قدر ضریب انبساط افزایش یابد سرعت گرمایش را میبایستی کم کنیم تا تنش کمتری ایجاد شود.

در قسمت B : کمی بالاتر از نقطه ی آنیل- این قسمت مخصوص آزاد شدن تنش های ذخیره شده است. بنابراین باید فرصت کافی برای خروج تنش ها وجود داشته باشد. به طور معمول این قسمت از منحنی شیب دار نیست و اگر شیب دار هم باشد شیب آن کم است.

خصوصیات قسمت B : ۱- تفاوت در گرم کردن بین یک سطح و دو سطح وجود ندارد یعنی چه شیشه از دو سطح گرم شود چه یک سطح، سرعت بالا رفتن دما یکی است. ۲- شیشه هایی که ضخامت بیشتری دارند به طور متناسب با ضخامت می توانند با سرعت بیشتری گرم شوند. ۳- افزایش ضریب انبساط حرارتی تغییری در بالا رفتن سرعت دما در این مرحله ندارد زیرا آزاد شدن تنش ها در این مرحله اتفاق می افتد که کمتر به انبساط و انقباض مربوط است.

در قسمت C : این محدوده با اهمیت ترین و حساس ترین قسمت منحنی است بنابراین در بسیاری از موارد در ۲ یا ۳ مقطع مورد بررسی قرار می گیرد ۱- دمای بالاتر از آنیل ۲- دمای بین آنیل و نقطه ی کرنش ۳- دمای پایین تر از کرنش. در این محدوده شیشه های ضخیم، تنش با روند کمتری نسبت به شیشه های کم ضخامت خارج می شوند. در شیشه های با ضریب انبساط بالا این مرحله حساسیت بیشتری دارد. هر قدر شیشه ضریب انبساط بیشتری داشته باشد سرعت سرد کردن در این مرحله باید کمتر باشد به عبارت دیگر ضریب انبساط در این مرحله با افزایش سرعت ایجاد تنش هم راستا است. در محدوده ی پایین تر از دمای کرنش (در شیشه های سودالایم، ویسکوزیته برابر $10^{14.6}$) می توان بر سرعت کاهش دما افزود. در این قسمت تنش های ایجاد شده در جسم شیشه ای به حداقل رسیده و تنش های قبلی از سیستم خارج شده اند. شیشه های مسطح دارای تغییرات شیب حرارتی متفاوتی در این مرحله می باشند.

در قسمت D (سرمایش تا دمای محیط): سرعت کاهش دما در این مرحله افزایش می یابد. در شیشه های ضخیم به علت امکان ایجاد شکست ناشی از تنش های موقت سرعت کاهش دما بسیار کمتر است. وقتی ضخامت تا ۴ برابر افزایش می یابد سرعت کاهش دما نیم برابر خواهد شد. ضریب انبساط حرارتی در این مرحله اهمیت دارد به طوری که در شیشه های با ضریب انبساط بالا به سبب آنکه ایجاد تنش های موقتی نتواند باعث شکست جسم شود سرعت کاهش دما باید کم شود. به طور کلی با توجه به منحنی آنیلینگ می توان گفت در مرحله ی B کمترین تغییرات دمایی را خواهیم داشت. این مرحله در شیشه های اپتیکی ممکن است بسیار طولانی شود. در مرحله ی C اهمیت از آنجاست که با وجود آنکه در

مرحله ی B تنش ها خارج شده اند اما سرد کردن این مرحله بحرانی است و مجددا می تواند تنش های جدیدی در شیشه ایجاد کند. بنابراین سرعت سرد کردن از حساسیت زیادی برخوردار است. تا نقطه ی کرنش چنین رژیمی وجود دارد اما پس از نقطه ی کرنش حساسیت کمتر می شود و با سرعت های بیشتری می توان سرد کردن را ادامه داد. مرحله ی D اهمیت چندانی ندارد و صرفا از نقطه نظر ایجاد تنش های موقتی باید در سرعت سرد کردن آن دقت نمود.

تمپر کردن: در فرآیند تمپر کردن افزایش استحکام در افزایش چقرمگی نشان داده می شود. تمپر کردن باعث کنترل ترک ها، کاهش عیوب یا تنش های موجود در سطح می باشد. در تمپر کردن در حقیقت شیشه تحت تنش فشاری قرار می گیرد.

۱- تمپر حرارتی: عملیاتی که در طی آن شیشه را تا دمای انتقال و قبل از خمیری شدن می بریم و پس از آنکه یکنواختی حرارتی حاصل شد سرد کردن سطح را انجام می دهیم. انقباض سطحی زیاد نسبت به انقباض داخلی شیشه، شیشه را تحت تنش فشاری قرار می دهد. در این حالت تنش در یک نقطه از سطح شیشه در قسمت بیرونی و در حدود $100MPa$ و در قسمت داخلی نصف این مقدار است. تنش فشاری معمولا تاحدی در شیشه اعمال می شود در غیر این صورت امکان ایجاد و رشد ترک را خواهیم داشت. تمپر کردن حرارتی به ضریب انبساط و به خصوص در سطح بستگی دارد. اگر هدایت حرارتی زیاد باشد سطح و داخل شیشه دائما دمای یکسانی خواهند داشت و در نتیجه مانند این خواهد بود که تمپر انجام ندادیم. هرچه هدایت حرارتی سطح کمتر باشد دمای آغازین تمپر بالاتر و درجه ی تمپر شدن بالاتری داریم. استفاده از درجه حرارت های بسیار بالا، بالاتر از خمیری شدن، در درجه ی تمپر اثری ندارد.

۲- تمپر شیمیایی: بیشتر در محدوده های آزمایشگاهی و تحقیقاتی رایج است و کمتر در صنعت و تکنولوژی جا دارد. هرگاه به وسیله ی عملیات حرارتی نتوانیم به افزایش استحکام و چقرمگی برسیم از تمپرینگ شیمیایی استفاده می کنیم. نحوه ی استفاده از تمپرینگ شیمیایی به این طریق است که با جایگزین کردن کاتیون های بزرگ به جای کاتیون های کوچک تنش فشاری را در سطح سبب می شویم. در این حالت مثلا با استفاده از نمک های مذاب، کاتیون سدیم به جای لیتیم، پتاسیم به جای سدیم، و در حالت های بحرانی کلسیم به جای سدیم تمپرینگ انجام می شود. در این حالت، قسمت بیرونی تنش فشاری ناشی از کاتیون بزرگتر را در قسمت داخلی وارد خواهد کرد. همچنین در این روش ممکن است استفاده از افزایش ضریب انبساط حرارتی برای تمپرینگ شیمیایی انجام شود یعنی در سطح از اجزایی استفاده کنیم که ضریب انبساط حرارتی را در سطح بالا برده و باعث ایجاد تنش فشاری شویم. در این روش نسبت به تمپر حرارتی ضعیف تر بوده و به مقدار استحکام تمپر حرارتی نمی رسیم.

انبساط حرارتی در شیشه ها: در جامدات به طور کلی افزایش دما سبب می شود که اتم ها و یون ها و به طور کلی اجزای سازنده افزایش ارتعاش داشته باشد. این ارتعاش حول فضای تعادلی هر جز انجام می شود. از نظر جهتی دافعه موثرتر است و بیشتر از جاذبه عمل می کند بنابراین اجزای سازنده ی ماده از همدیگر فاصله می گیرند و انبساط حرارتی ایجاد می کنند.

انبساط حرارتی در درجه ی اول به استحکام پیوند ها بستگی دارد. در شبکه های متراکم انبساط معمولا بیشتر از شبکه های باز رخ می دهد. فلزات غالبا دارای ساختار های FCC و BCC و HCP هستند بنابراین انبساط بیشتری نسبت به شبکه

های کریستالی شامل بلورهای یونی و کووالانسی دارند. بنابراین در دماهای بالا ضریب انبساط وابستگی کمتری به دما دارد زیرا ارتعاش از یک میزان حدی گذشته و انبساط کمتری را ایجاد می کند. در دماهای پایین وابستگی ضریب انبساط به دما بیشتر است.

شیشه تحت سرعت های سرد کردن متفاوت ساختار های متفاوتی خواهد داشت که به آن تاریخچه ی حرارتی شیشه می گویند. شیشه هایی که به آرامی سرد شدند و عملیات حرارتی روی آنها انجام شده تراکم بیشتری نسبت به شیشه های سریع سرد شده دارند.

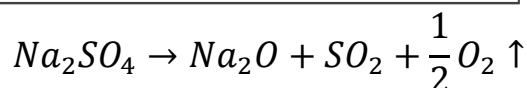
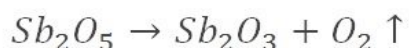
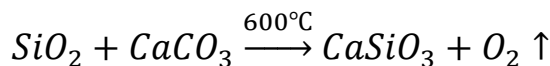
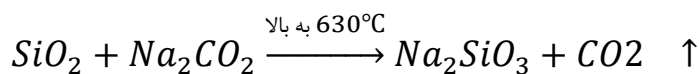
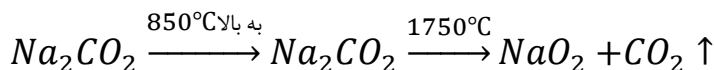
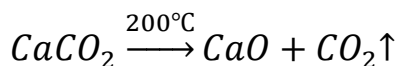
تولید شیشه : در تولید شیشه مواد اولیه حرارت داده می شوند تا ذوب شود سپس در حالت های مذاب یا حالت های خمیری قبل از افزایش ناگهانی ویسکوزیته شکل دهی انجام می شود. پس از فرآیند شکل دهی شیشه سرد می شود. ممکن است روی آن عملیات تکمیلی از قبیل آنیل کردن یا تمپر کردن انجام شود.

۱- ترکیب شیشه : همانطور که قبلا نیز گفته شد وجود اجزای قلیایی و قلیایی خاکی سبب می شود شیشه زودتر از دماهای مورد نظر ذوب شود. حدود ۹۰٪ از کل شیشه ها، شیشه های ناخالص هستند. در حقیقت شیشه هایی هستند که در ساختار آنها ترکیباتی از قبیل Na_2O و CaO و B_2O_3 و اکسید فسفر و نیز ترکیبات سربی وجود دارند. در این مجموعه شیشه های سودالایم و بروسیلیکاتی سهم بیشتری دارند.

۲- درجه حرارت : بر روی ویسکوزیته تاثیر مشخصی به صورت نمایی می گذارد.

۳- مقدار و توزیع اندازه ی ذرات مواد اولیه : در شیشه هر قدر مواد ریزتر باشند سطوح بیشتری وجود دارد و آمادگی بیشتری برای ذوب دارد. معمولا خردایش مواد اولیه کار آسانی نیست. مواد اولیه تولید شیشه از جمله فلدسپات ها، سیلیس و اکسید Al مواد بسیار سختی هستند که در آسیاب کردن آنها ممکن است اجزایی مانند آهن خلوص وجه را از بین ببرد. در ترکیبات اولیه ی شیشه از شیشه های فرآورده شده (خورده شیشه) به عنوان *Flux* یا گدازآور استفاده می شود. این شیشه ها از آنجا که یکبار عملیات حرارتی را طی کرده اند و ساختار بازی نسبت به حالت بلورین و فلدسپات و سیلیس دارند کاهنده ی بسیار خوبی برای دمای ذوب، دمای خمیری شدن و به طور کلی ویسکوزیته هستند. بنابراین دانه بندی و توزیع مواد خام از عواملی است که به طور مستقیم تاثیری در سهولت تولید شیشه دارد.

۴- همگنی و یکنواختی مواد تغذیه کننده : موادی که جهت تولید شیشه از آنها استفاده می شود بایستی با نسبت درست، کاملا یکنواخت و دارای اختلالات بسیار خوبی باشد تا ذوب به صورت یکنواخت و با سهولت بیشتری امکان پذیر باشد. اگر همگنی در مواد مورد تغذیه ایجاد نشود قسمت هایی از ماده ی اولیه ممکن است ذوب شود و قسمت های دیگر به صورت توده های بزرگ در وسط به صورت ذوب نشده باقی بماند که مراحل بعدی را نیز تحت تاثیر قرار می دهد. در فرآیند های حرارتی واکنشهای زیر در نقاط موجود در شیشه اتفاق می افتد.



در شیشه خروج گاز زیادی داریم بنابراین امکان ایجاد حباب وجود دارد. از آنجا که مذاب شیشه دارای ویسکوزیته ی بالایی است خروج حباب ها مسئله ی مهمی است. حباب ها در ابعاد بسیار کوچک میکرونی و نانو است که به خاطر ویسکوزیته ی زیاد به سطح نمی آیند و در ساختار شیشه به همین سبب لازم است بعضی آزمایش ها حباب های دیگری از گازها ایجاد کنیم تا با پیوستن این حباب ها و بزرگ شدن آنها امکان خروج حباب از سطح را به وجود آوریم. هوا همچنین ممکن است همراه با batch ورودی به کوره ایجاد حباب کند که به صورت هوای محبوس در ساختار شیشه باقی می ماند و اجازه ی خروج به آنها داده نمی شود. واکنش هایی که ما برای افزایش حباب و گاز در شیشه ها انجام می دهیم پالایش و حباب زدایی است. همانطور که گفته شد حباب زدایی به واسطه ی آزاد کردن بیشتر گاز و پیوستن حباب ها به یکدیگر انجام می شود و در نتیجه ی افزایش حجم حباب امکان خروج گاز به وجود می آید. شیشه های حباب دار از نظر کیفیتی یا مکانیکی و اپتیکی بسیار پایین بوده و غالباً شکننده اند و نور را از خود عبور نمی دهند. ترکیبات As_2O_5 و Sb_2O_5 معروف ترین حباب زدهایی هستند که در شیشه استفاده می شوند. نمک طعام و سولفات سدیم نیز تا حدودی می تواند چنین خاصیتی داشته باشد. معمولاً حباب زدایی در تصفیه کننده انجام می شود که در دمایی حدود $200^\circ C$ پایین تر از درجه حرارت تانک مذاب قرار دارد. در سرتاسر تانک مذاب که در دمای بالاست As_2O_5 و Sb_2O_5 از ظرفیت ۵ به ۳ تغییر ظرفیت می دهند بنابراین اکسیژن آزاد می شود و حباب ها درون مذاب افزایش می یابد این حباب ها به هم پیوسته و می توانند به سطح بروند. در تصفیه کننده مجدداً این مواد می توانند به ظرفیت ۵ برسند. بنابراین اکسیژن باقی مانده که نتوانسته است به صورت حباب خارج شود به این وسیله جذب می شود. به این ترتیب مواد مذاب را از حباب های موجود در آن پالایش می کنند.

انواع کوره های ذوب:

کوره هایی هستند که حاوی حجم کوچکی از مذاب هستند. در کوره های Pot حداکثر ۵۰۰ Kg مذاب به صورت غیر پیوسته به وجود می آید. اما کوره های day tank ظرفیتی در حدود ۱/۵ تا ۲/۵ تن مذاب را دارد. در کوره های pot

شعله به صورت غیر مستقیم با مذاب است. در حقیقت استفاده از muffle باعث کاهش انتقال حرارت کوره است اما از طرف دیگر امکان کنترل اتمسفر کوره بیشتر می شود. هردوی این کوره ها جز کوره های غیر پیوسته هستند که معمولاً در یک پاتیل ذوب انجام میشود و به تناسب عملیات ماده ی ذوب شده از داخل آن بیرون کشیده میشود و عملیات شکل دهی روی آن انجام می شود. این کوره ها در تکنولوژی روز و تولید شیشه به صورت منحنی دیگر استفاده نمی شود اما در کارگاه ها با تولید کم همچنان کاربرد دارد. کوره های day tank مانند کوره های شیشه گری معمولی شعله به صورت غیر مافل در تماس مستقیم با مذاب است. کوره های day tank معمولاً به صورت مکعب مستطیل است. (۲۴۰ طول، ۱۲۰ عرض، ۱۶۰ ارتفاع)

مواد batch به صورت خام و جامد در این کوره ها شارژ میشود سپس تا دمای نهایی گرم میشود و پس از رسیدن به نقطه ذوب مذاب به تدریج شکل دهی شده پس از تخلیه ی کامل مذاب سرد میشود و برای عملیات بعدی آماده می شود.

کوره های مداوم:

کوره هایی هستند که در آنها همواره مذاب وجود دارد و به طور معمول فرآیند تولید نیز به طور مداوم انجام می پذیرد. در کوره های مداوم متناسب با سرعت تخلیه بایستی مواد اولیه در کوره شارژ شوند همانطور حرارت به طور مداوم وجود دارد. خروجی مواد تولیدی و ورودی مواد اولیه متناسب با آن باید وجود داشته باشد. کوره های مداوم به سه دسته تقسیم می شود:

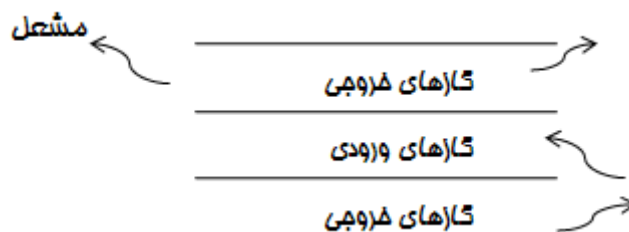
نوع اول (unit):

کوره های یونیت با ظرفیت ۵۰ تا ۵۰۰ تن، عرض ۱/۵ تا ۳ متر، طول ۵ تا ۱۲ متر، ارتفاع ۱/۵ متر. این کوره ها جهت تولید شیشه های تخت مورد استفاده قرار می گیرند و توانایی تولیدشان از کوره های ناپیوسته بیشتر است.

نوع دوم (Recuprative):

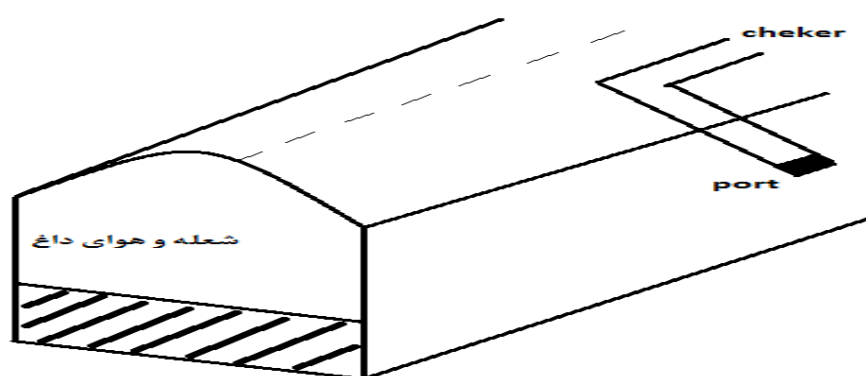
این نوع کوره ها دارای مبدل های حرارتی می باشند که هوای مورد نیاز مشعل در این کوره ها بیشتر گرم می شود. در این کوره ها هوای ورودی در تماس با هوای داغ خروجی کوره گرم می شود. انتقال حرارت از طریق هدایت حرارتی است. به این ترتیب هوای ورودی مشعل پیش گرم می شود. این کار باعث کاهش اتلاف انرژی و راندمان بالاتر کار مشعل است. این کوره ها راندمان بسیار بالاتری نسبت به کوره های یونیت دارند. در این کوره ها مشعل معمولاً در بالای مذاب قرار می گیرد. این کوره ها از نظر حجمی به انواع مختلفی تقسیم می شوند همچنین با استفاده از نسبتی متشکل ماده

خروجی متر مربع و روز ظرفیت کوره مشخص می شود. مثال: $\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \frac{\text{ton}}{\text{day.m}^2}$



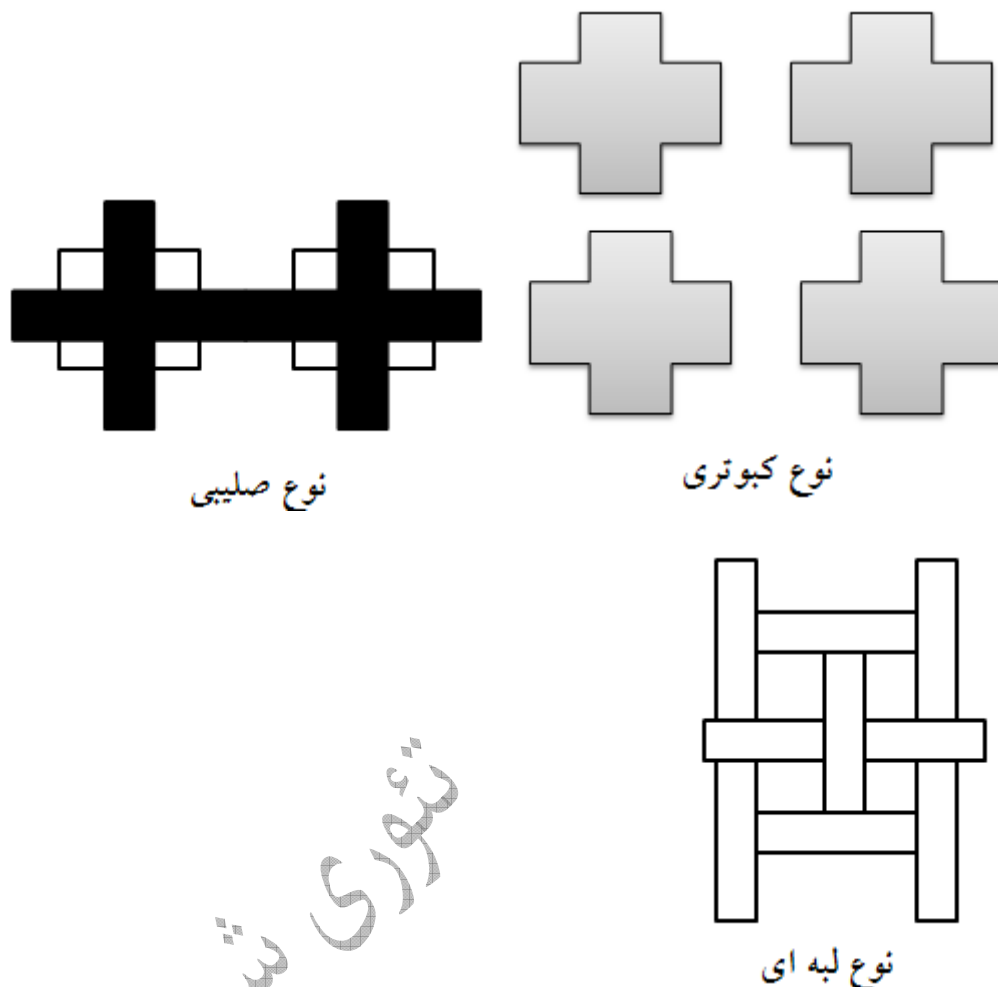
نوع سوم (regenerative):

این کوره ها، کوره های تخصص یافته ی رکوپراتیو می باشند که در این کوره ها راندمان بالاتر و در نتیجه کارکرد بهینه و افزایش عمر کوره ایجاد می شود. این کوره ها مجهز به یک مبدل حرارتی دوره ای می باشند که به طور متناوب هوای ورودی و خروجی از آنها می گذرد و با استفاده از آن هوای خروجی گرمای خود را کاهش می دهد و هوای ورودی گرم می شود. پس از گذشت زمان معین نسبت هوای خروجی و ورودی عکس می شود. به این مبدل ها چکر می گویند. هر کوره به تناسب میزان تولید ممکن است چندین چکر داشته باشد تا به طور همزمان در چکر و یا هوای ورودی و یا هوای خروجی انتقال پیدا کند. چکرها از نوع آجرهای نسوز می باشند. آجرهای چکر بایستی نزدیک هم باشند تا انتقال حرارت بسته انجام شود. از طرفی باید فاصله داشته باشد تا گرفتگی در چکر به علت ذرات جامد بخار و غبار خروجی به وجود نیاید. این کوره ها به ۲ نوع اصلی تقسیم می شوند. کوره های با دریچه کناری یا Side port و کوره های با دریچه انتهایی یا End port. این دریچه ها به چکر اتصال می یابند. چکرها به طور معمول از روی سقف قوسی شکل کوره عبور می کنند. جنس نسوز چکر از نوع آجرهای آلومینا سیلیکاتی است که دارای ۴۰ تا ۴۵ درصد Al_2O_3 است. در چکرهای پیش گرم هوا تا $800^{\circ}C$ و حتی بالاتر ممکن است باشد. در چکرها ممکن است ابعاد منافذ 10×10 و 13×13 و 18×18 سانتی متر باشد. در کوره های بزرگتر ممکن است منافذ بزرگتری وجود داشته باشد که با توجه به اندازه و راندمان حرارتی کوره این منافذ تغییر خواهند کرد.



شکل - ۸

آجرهای چکر در صورتی که ضخامت کمی داشته باشند انتقال حرارت بیشتری برای هوای ورودی خواهد داشت اما از طرف دیگر استفاده از آجرهای نازک در چکرها باعث کاهش استحکام مکانیکی آنهاست. آجرچینی چکرها به روش های زیر ممکن است باشد:



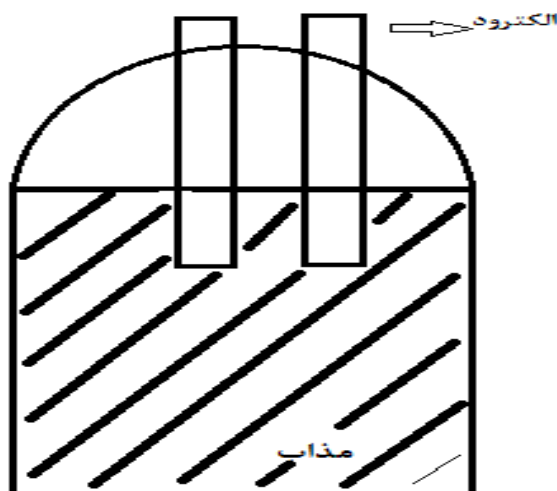
شکل - ۹

تغییر حرارت در آجرهای چکر ممکن است تا بیش از 200°C باشد. در مواردی امکان وجود بخارات قلیایی در کوره ها وجود دارد از آجرهای فورستریتی 2MgO.SiO_2 استفاده می شود که خوردگی کمتری نسبت به بخارات قلیایی دارد. در کوره های end port ، ۲ دریچه و در کوره های slide port ۶ تا ۱۲ دریچه می تواند وجود داشته باشد. افزایش زیاد دریچه ها باعث افت حرارتی کوره می گردد.

کوره های الکتریکی:

در این کوره ها با قرار دادن الکترودهایی از جنس گرافیت پلاتین مولیبدیم دی سیلیکات در داخل مذاب و ایجاد جریان در مذاب ، مذاب را از داخل گرم می کنند. مزیت این کوره ها آن است که از آنجا که مذاب از داخل گرم می شود اتلاف انرژی کمی نسبت به کوره های سوخت نور دارد ثانیاً در این کوره ها امکان تبخیر اجزا فرار کم است . مزیت دیگر این کوره ها قابلیت برنامه ریزی آسان است. مهمترین قسمت کوره های الکتریکی بوستر است . بوستر الکتریکی جهت جریان داخل مذاب را تنظیم می کند. باید توجه داشت در کوره های الکتریکی مذاب شیشه در داخل کوره به صورت یک مقاوم الکتریکی در می آید. در این کوره ها از جریان های بسیار بالایی باید استفاده نمود . برخی از کوره های الکتریکی دارای

ظرفیت های بالایی هستند و از آنها برای تولید شیشه های خاص و شیشه های تکنولوژی استفاده می شود. با کم شدن دما ویسکوزیته بالا می رود.



شکل - ۱۰

کنده شدن آجرهای نسوز سطح کوره و ورود آنها به داخل مذاب باعث ایجاد مشکلاتی در روند تولید شیشه می باشد پس به این دلیل مواد اولیه را نیز گرم وارد کوره می کنند. در کوره ها سعی می شود آجر چینی طوری انجام می شود که شیار ها هم راستا قرار نگیرند، حفرات بزرگ ایجاد نشود و حتی الامکان افت حرارتی به پایین ترین مقدار برسد. سختی مذاب های سیلیکاتی بالاست و ویسکوزیته بالای آن سبب خوردگی بسیار شدید در آجرهای کوره ی ذوب شیشه می شود. آجر های کوره های ذوب شیشه از جنس آلومینا سیلیکات (فاز مولایت) و زاک می باشد. ZrO_2 Al_2O_3 SiO_2 که آجرهای زاک از همه استفاده ی بیشتری دارند. از مناسب ترین آجر ها، آجرهای زاک می باشند که به روش ذوب و ریخته گری شکل داده می شوند. این روش حداقل تخلخل را ایجاد می کند. حفرات سطحی آجرهای زاک باعث ایجاد خوردگی می شوند. تخلخل همچنین باعث کاهش عمر آجر نسوز و باعث خطرات احتمالی در داخل آجر نسوز می باشد. همچنین سعی می شود در ساختار آجرهای نسوز کمتر فاز شیشه وجود داشته باشد زیرا چنین فاز شیشه ای در تماس با مذاب زودتر حل می شود و باعث ایجاد عیوب سطحی گسترده در آجر نسوز می شود.

عمدتا فازهای متبلور عمر بیشتری برای آجرهای نسوز به وجود می آورند. بنابراین در ساخت نسوزها سعی در کاهش هرچه بیشتر فازهای شیشه میباشد.

معایب روش ذوب و ریخته گری برای ساخت آجرهای زاک:

- ۱- انقباض زیاد در اثر ذوب کردن مذاب
- ۲- ایجاد حفرات بسیار بزرگ در قسمت میانی
- ۳- مسائل تکنولوژی ساخت آن

استحکام خمشی آجرهای زاک در حدود 5000 PSI می باشد. مقاومت شیمیایی این آجرها بسیار بالاست و در برابر شوک حرارتی مقاومت زیادی دارند. همچنین سختی بسیار بالای آن باعث مقاومت سایش ذوب آنها می شود.

آجرهای زاک که به روش زینتر تهیه می شوند در برابر شوک حرارتی مقاومت بالاتری نسبت به آجرهای ذوب و ریخته گری دارند. درصد تخلخل آجرهای ذوب و ریخته گری زاک حدود ۰/۱ و آجرهای زینتر شده و شکل داده شده به روش پرسی ۱۵ تا ۲۳ درصد است.

میزان ناخالصی در آجرهای زاک تقریباً صفر و در آجرهای شکل داده شده به روش پرس و زینتر شده در حدود ۰/۳ میباشد.

دو نوع ترکیب مشهور برای آجرهای زاک به صورت زیر میباشد.

نوع دوم	نوع اول	
۳۶	۴۰/۴	ZrO_2
۵۰/۱۷	۴۵/۵	Al_2O_3
۱/۴	۱/۱	K_2O, Na_2O, CaO
۱۱/۳	۱۲/۹	SiO_2
-	۱/۱	TiO_2 و Fe_2O_3

هرگاه محتوای SiO_2 زیاد باشد خوردگی چند برابر خواهد بود. ماکزیمم میزان مصرف SiO_2 در آجرهای زاک ۱۰ تا ۱۲ درصد می باشد.

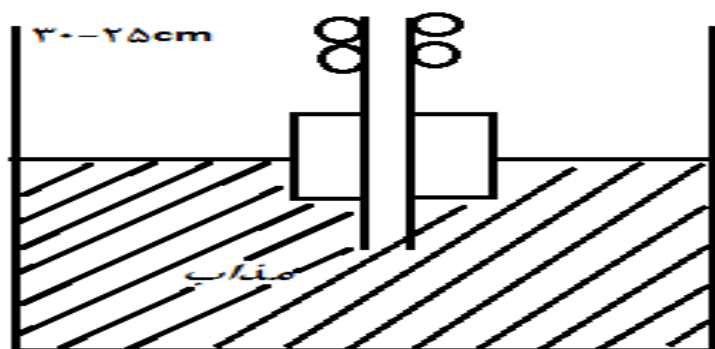
شکل دادن شیشه

شیشه ها غالباً به وسیله ی روش های ذوبی ساخته می شوند اگرچه روش های دیگری مانند تهیه شیشه از فرآیند تبلور شیشه و یا حتی پخت شیشه ها نیز وجود دارد . به طور کلی اشکال شیشه ای عمده ی تجاری عبارتند از شیشه های تخت، شیشه های مطروف، لوله های شیشه ای و الیاف که هر کدام از این محصولات روش شکل دهی مخصوص به خود را دارند.

الف) روش های شکل دادن شیشه های تخت

فورکالت
کولبرن
شناوری

اولین روش که از نظر تکنولوژی مهم است روش فورکالت است. در این روش با اعمال فشار بر روی سطح مذاب و قرار دادن یک آجر نسوز شکاف دار بسیار بزرگ به نام دیبیتوز ، شیشه از این شکاف بیرون کشیده می شود. آجر دیبیتوز بین ۲/۵ تا ۳ متر وجود دارد که شکافی در وسط آن با ضخامت ۲۵ تا ۳۰ سانتی متر وجود دارد.



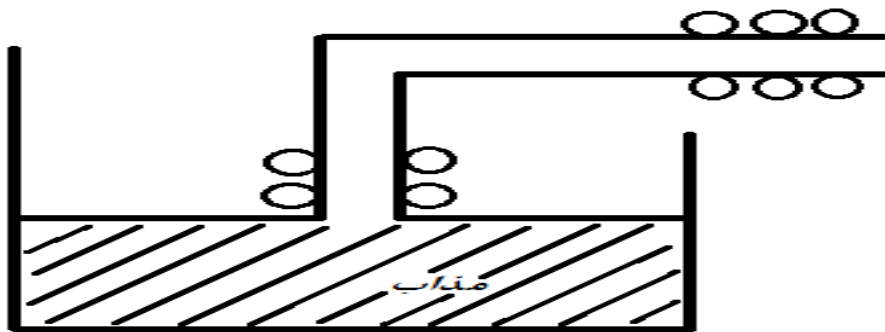
شکل - ۱۱

این روش به صورت عمودی است. کارخانجاتی که دارای این روش شکل دهی هستند دارای ساختمان های بسیار بلندی می باشند که در قسمت های خیلی بالا غلتک ها و رولرها قرار می گیرند و قسمت فوقانی آنها گرم کن و کوره آنیل می باشد. معمولا در بالای آجر دیبیتوز سیستم های سرد کننده و سیستم های نورد باید قرار بگیرند که پس از عبور از چند سری از این رولرها و غلتک ها شیشه به ضخامت مناسب رسیده و به قسمت آنیلینگ فرستاده می شود. در این روش غلتک ها دارای دو وظیفه اصلی هستند ۱- کشیدن مذاب به سمت بالا تا اینکه شیشه جام به طور پیوسته تهیه شود. ۲- تنظیم ضخامت و ایجاد سطح یکنواخت و صاف بر روی شیشه ها

از معایب روش فورکالت محدود شدن عرض شیشه به اندازه عرض آجر دیبیتوز می باشد. آجر دیبیتوز نمی تواند بسیار عریض باشد همچنین عمودی بودن روش تولید نیاز به ایجاد ارتفاع برای ماشین های تولید، تجمع شیشه های تولید شده و باریک شدن و یا انسداد شکاف دیبیتوز می باشد. از آنجا که با کارکرد آجر دیبیتوز قسمتی از مذاب فضای ایجاد شده ی آن را باریک می کند بنابراین ضخامت شیشه ی تولید شده متفاوت می باشد و متناسب با آن باید عملیات کشش و نورد تنظیم شود.

ب) روش کلبرن:

تفاوت این روش با روش فورکالت این است که در این روش فوراً پس از آنکه شیشه به طور عمودی از مذاب بالا کشیده می شود همچنان که در دمای بالا می باشد به صورت افقی درآمده و غلتک ها کار سرد کردن و نورد را به طور توأم انجام می دهند. در این روش به آجر دیبیتوز احتیاجی نیست.



شکل-۱۲

نورد سرد: ۱- تعیین ضخامت ۲- سوزنی شکل کردن و استحکام آن را روی یک سطح افزایش می دهند.

نورد گرم: پایین تر از دمای ذوب برای شکل دهی و در شیشه ها برای تعیین ضخامت و دیگری برای نقش انداختن روی شیشه. برای اعمال نیرو به ماده ی خمیری هم استفاده می شود.

شیشه با عبور از بین غلتک ها نورد می شود و کاهش ضخامت می یابد. شیشه تخت تا ضخامت معین آنیل و سخت می شود. غلتک ها می توانند کاملاً صاف باشند و نیز می توانند نقوشی را بر روی شیشه حک کنند (شیشه های مشجر).

در این روش شیشه های تخت با عرض $\frac{3}{6}$ متر و ضخامت ۲ سانتی متر قابل تولید هستند. با عبور از غلتک های تکمیلی پس از نورد اولیه ضخامت شیشه به چند میلی متر می رسد. مزیت این روش نسبت به روش فورکالت افقی بودن آن است که به این ترتیب گرم خانه آنیل را می توان تا طول ۶۰ متر افزایش داد.

روش های دیگری نیز وجود دارد که شیشه به صورت افقی از تانک مذاب خارج می شود و به وسیله ی ژلهای سنگی و سرد غلتک کاری می شود و این کار می تواند در چند مرحله ایجاد شیشه ای با ضخامت مناسب کند. البته به خاطر موج دار بودن و کیفیت سطح این شیشه ها درصد پایین تری نسبت به شیشه های شکل داده شده ی عمودی دارد.

ج) روش شناوری:

مشمول بر یک حوضچه ی قلع است و معمولاً بعد از آن غلتک ها قرار میگیرند. این روش از جمله جدیدترین روش های تولید شیشه تخت می باشد. در این روش که از نظر کیفیت سطح و تنظیم ضخامت بسیار دقیق تر از روش های دیگر است. مذاب پس از خروج از تانک بر روی سطح بسیار صاف قلع قرار میگیرد. از آنجا که قلع دارای دمای ذوب پایینی (232°C) و دانسیته ی بالاتر نسبت به شیشه است ($\frac{6}{5}\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)، شیشه بر روی آن به حالت شناور در می آید. شیشه های

تخت وارد شده به حوضچه های قلع دمای بین ۱۰۰۰ تا ۱۰۵۰ دارند که پس از تماس با قلع تا حدود ۶۰۰ دمای آنها کاهش می یابد. پس از حمام قلع ، غلتک ها قرار دارند و سپس شیشه آنیل می شود. این روش به لحاظ اپتیکی و کیفیت سطح روش مناسبی را ارائه می کند. همچنین ضخامت در شیشه های غوطه وری به طور دقیق قابل کنترل است و عیب آن ایجاد لکه های سیاه ناشی از قلع بر روی قسمت هایی از شیشه است. به طور کلی در تولید شیشه های تخت موارد زیر باید رعایت گردد:

۱- ضخامت شیشه ها باید در نقاط مختلف یکسان باشد.

۲- سطح باید صاف و عاری از پستی و بلندی یا موج باشد.

۳- امکان تولید شیشه تخت تا ابعاد و ضخامت متفاوت وجود داشته باشد.

روش های شکل دادن شیشه های مظروف:

شیشه های مظروف به طور صنعتی غالباً با استفاده از ترکیبی از روش های پرس و دمش و یا به وسیله ی هریک از عملیات قابل شکل دهی است.

۱) روش دمش - دمش (Blow and Blow)

در این روش با استفاده از فشار هوا ظرف شیشه شکل داده می شود. دمش اولیه باعث جا دادن لقمه در قالب است. شکل به دست آمده از دمش اولیه شکل ساده و ضعیفی می باشد که انحنای زاویه ی کمی دارد. این شکل از قالب اولیه خارج و به قالب ثانویه هدایت می شود. قالب ثانویه کاملاً به شکل جسم مورد نظر می باشد و دارای زوایای دقیق و اندازه بزرگتر است. دمش ثانویه باعث می شود تمام زوایای قالب به وسیله ی خمیر شیشه ای پر شود و شکل نهایی به وجود آید. این روش برای شکل دادن شیشه ها و بطری ها و یا دهانه ی تنگ مناسب است. ظروفی که قطر دهانه ی آن کمتر از قطر کلی جسم است.

۲) روش پرس - دمش: لقمه در قالب اولیه جا میگیرد. این کار با اعمال پرس به وسیله ی سنبه، شکل اولیه را در قطعه ایجاد می کند. در این مرحله نیز قطعه ی شیشه ای با شکل اولیه دارای ضخامت زیاد می شود سپس به قالب مخصوص دمش (قالب ثانویه) هدایت می شود و به وسیله ی هوای فشرده خمیر شیشه زوایای قالب را به طور کامل فرامیگیرد و در

این روش نیز زوایای قالب ثانویه از اهمیت زیادی برخوردار است. در حقیقت هوای فشرده می تواند شکل دقیق ایجاد کند و نه ضربات اولیه پرس، و به شکل محصول نهایی از قالب ثانویه خارج می شود و این روش برای شکل دادن ظروف دهانه گشاد مناسب است.

۳- روش پرس: در این روش به وسیله ی قالب های یک یا چند تکه و با اعمال سنبه هایی با تنوع شکل و اندازه، شکل دهی ایجاد می شود. پس از ورود لقمه به داخل قالب فلزی سنبه ی پرس با دمای پایین معمولا در یک یا چند مرحله باعث شکل گرفتن کامل خمیر شیشه ای می شود. متناسب با شکل و دمای لقمه و فشار پرس ممکن است یک مرحله ی هواگیری نیز وجود داشته باشد. فشار باید متناسب با ضخامت و شکل قطعه باشد تا مذاب از قالب خارج شود. همچنین ضخامت معینی برای قطعه ایجاد می شود. از این روش برای شکل دادن ظروفی که دهانه ی باز و در حد خود بدنه دارند مانند لیوان، بشقاب و کاسه پس از عملیات پرس فوراً نمونه سرد می شود تا قابلیت جابه جایی وجود داشته باشد. وقتی نمونه تا حد کافی سرد شد قالب باز می شود و جسم شیشه از آن خارج می شود. در هنگام شکل دادن شیشه ها، عیوبی ممکن است در شیشه های مظلوف به وجود آید.

۱- عیوب دفرمگی و تاب برداشتن : ظروفی که غالبا در اثر سرعت بیش از حد در عملیات ماشینی از قبیل درجه حرارت بالا یا پایین، تغذیه قالب و خروج زود هنگام قالب از قالبگیری شکل می گیرند، دچار این عیوب می شوند. همچنین نامتناسب بودن فشار پرس و عدم دقت در قرار گیری لقمه در قالب در روش پرس عیوب دفرمگی ایجاد می کند. در روش دمش- دمش و دمش-پرس نامناسب بودن یا ناکافی بودن فشار هوا و یا زیاد بودن افراطی هوا سبب دفرمگی در جسم می شود.

۲- ایجاد حباب های درشت: در قالب های دمای بالا ممکن است در حین تغذیه قالب هوا در یک نقطه و اکثرا در زوایا حبس شود. همچنین افزایش حجم لقمه و سریع پر شدن قالب ممکن است در ایجاد حباب های درشت نقش داشته باشد.

۳- برآمدگی در قسمت های تحتانی ظروف شکل داده شده: ناشی از مکش در هنگام تغذیه به وسیله ی plunger در مذاب و یا ویسکوزیته ی مذاب تغذیه کننده به وجود می آید.

۴- موج دار بودن قسمت تحتانی قطعه: این عیب را cold bottom می گویند. ناشی از عدم دقت در عملیات قالب گیری می باشد. برای رفع این عیب پس از خروج قطعه از قالب با استفاده از یک مشعل و حرکت رفت و برگشتی و دمش آن عیب قابل برطرف شدن است.

۵-ساییده شدن که باعث تغییر شکل و عدم دقت اندازه جسم شیشه می شود همچنین باعث عدم دقت در جاگیری لقمه در درون قالب می شود.

۶-فرو رفتن جداره شیشه ظروف: که در دمای بالای قالب، کم بودن ویسکوزیته در اثر کم بودن مذاب، خروج زود هنگام جسم شیشه ای از قالب به وجود می آید.

روش های تولید لوله های شیشه ای:

الف)روش Downer

در این روش از یک ماشین مداوم استفاده می شود به این ترتیب که باریکه ی شیشه مذاب با ویسکوزیته ی $\log 4-7/6=\eta$ از طریق کوره ی ذوب روی یک قطعه فلز مخروط ناقص که حول یک محور می چرخد میریزد. هدف از چرخش یکنواخت کردن مذاب شیشه و تهیه یک سطح صاف و هدایت شیشه به راس مخروط می باشد. از طریق لوله ی وسط قطعه ی مخروطی شکل هوای فشرده با سرعت و میزان معین وارد مذاب شیشه ای می شود و شیشه در راس مخروط با این هوای فشرده روبرو می شود و شیشه ی لوله ای شکل توخالی شده جمع نمی شود و جداره های آن به هم نمی چسبد. لوله ی شیشه ای ساخته شده سپس به وسیله ی غلتک هایی کشیده می شوند به طوری که قطر و اندازه ی یکسان پیدا کنند. البته کنترل قطعه و ضخامت از طریق کنترل دمای مذاب، سرعت کشش لوله، فشار هوا و سرعت قطعه ی مخروطی نیز قابل کنترل است.

ب)روش vello

در این روش هم که جهت شکل دادن لوله مورد نظر استفاده است از طریق دستگاه مداومی حمل می شود. شیشه مذاب به صورت عمودی وارد قطعه فلزی می شود که حلقوی می باشد. در حقیقت فلز به صورت ظرفی ساخته می شود که بتوانند مذاب را در خود نگه دارد. مذاب شیشه ای از قسمت داخلی حفره ها خارج می شود. سپس به وسیله ی غلتک، مانند روش های قبل کشیده و یکنواخت می شود. توخالی کردن به وسیله ی دمنده ی فشرده در قسمت زیرین و در هنگام ریزش مذاب انجام می شود. روش های مشابه نیز وجود دارد که در لوله های دمنده هوا که بر روی آنها مذاب شکل می گیرد و کار شکل دهی و دمش هوا را به طور توأم انجام می دهند. لوله های شیشه ای که به این طریق شکل می یابند میتوانند بین ۶ تا ۱۰ سانتی متر قطر داشته باشند.

الف) برای ساختن الیاف شیشه ای مورد استفاده عایق سازی صوتی و حرارتی، مذاب شیشه را از یک لوله الک مانند که حفرات آن به وسیله پلاتین پوشش داده شده عبور می دهند. در این روش متناسب با قطر حفرات ، الیاف شیشه ای یا پشم شیشه با ضخامت های متنوع ایجاد می شود. گاهی ممکن است برای تولید پشم شیشه از نیروی گریز از مرکز در یک سطح چرخشی استفاده می شود به این صورت که مذاب در فضای مشخصی پخش می شود. بنابراین مذاب ویسکوز در جداره های ظرف به صورت مذاب و به صورت الیاف در فضا پخش می شود. بدیهی است که در چنین ظرفی باید سیستم های سرد کننده وجود داشته باشند تا الیاف به هم نچسبند. همچنین سیستم های دهنده ی هوای فشرده می تواند باعث تسهیل شکل دهی به صورت الیاف باشد. الیاف تولید شده در این روش طول و ضخامت متفاوتی خواهند داشت و ممکن است استحکام مکانیکی بالایی نداشته باشند به همین منظور آنها به صورت توده های پشم شیشه یا فایبرگلاس استفاده می شود.

ب) برای ساخت الیاف های مورد استفاده در کابل های نوری و تصویری عموماً گلوله های شیشه ای در کوره های الکتریکی مخصوص ذوب می شوند. پس از مرحله ی ذوب آنها را در ظرفی با سوراخ های ریز که توسط پلاتین روکش داده شده عبور می دهند. پس از عبور الیاف شیشه ای یکنواختی حاصل می شود که با دمش و سرد کردن تا دماهای پایین تر میرسد و سپس از طریق الیاف مشعل ها به ضخامت معین و یکسان می رسند. الیاف ها پس از عبور از غلتک های خاصی به دور قرقره پیچیده می شوند. گلوله های شیشه ای که ذوب می شوند دارای ویسکوزیته

$\log \eta = 2/5$ خواهند بود. عمل شکل دادن در این روش بسیار سریع است.

تولید شیشه های رنگی

بطور کلی شیشه های سودالایم، برو سیلاکاتی و اکثر شیشه های که واحد سازنده ی آنها سیلیکا میباشد بدنه های شفاف را به وجود می آورند، که در آن شکست، جذب، انعکاس و انتشار امواج الکترومغناطیسی به ویژه در محدوده مرئی مطرح میشود به همین لحاظ از نظر اپتیکی شیشه ها دارای تنوع زیادی هستند. مثلاً شیشه های وابسته به عوامل رنگزا به سه دسته ی رنگین تقسیم میشوند، این سه دسته به واسطه ی مکانیزم رنگی شدن آنها به وجود آمده است:

• رنگهای یونی

بیشترین کاربرد رنگ در تولید شیشه های تجاری و کمی رنگهای یونی هستند در این روش از ترکیبات عناصر واسطه برای ایجاد رنگ استفاده میشود عناصر واسطه ترکیباتی هستند که اوربیتال d نیمه پری دارند بنا بر این جهش الکترونی از لایه هایی با سطح انرژی کمتر به این لایه قابل انجام است.

انرژی چنین جهشی از امواج الکترومغناطیسی نوری تهیه میشود بنابراین نوع ماده در پی جذب امواج و میزان جذب امواج باعث بوجود آمدن رنگهای مختلف میشود. رنگهای یونی وابستگی به عوامل زیر دارد.

- (۱) ظرفیت یون
 - (۲) عدد همسایگی یون
 - (۳) قطبش یونهای مجاور
 - (۴) اتمسفر کوره
 - (۵) غلظت
 - (۶) نسبت ترکیبات رنگی
- Cu (مسی) Cu_2O (قرمز) CuO (آبی) Cr (صورتی، سبز چمنی، نارنجی، متالیک)
Mn (نارنجی، قرمز)

سیاه Fe_2O_3 (قرمز) + CaO (آبی) \rightarrow

سبز آبی Cr_2O_3 (سبز) + CaO (آبی) \rightarrow

به طور کلی هر عاملی که بر الکترونهای یون ایجاد کننده رنگ تاثیر بگذارد بر نحوه ی جذب طیف های نور سفید در آن تاثیر میگذارد و به این واسطه رنگ نمونه تغییر خواهد کرد.

برخی از عوامل رنگزای یونی در شیشه های تجاری به شرح زیر است:

ترکیب	رنگ شیشه
منگنز-نیکل-نئودیم	یاسی
کبالت-مس-وانادیوم (مخصوصا شیشه بروسلیکاتی)	آبی سورمه ای-فیروزه ای-آبی آسمانی
کروم مس تیتانوم-کروم آهن-مولیبدن	سبز
اورانیوم-سدیم-تیتانیوم-نیکل	زرد
منگنز آهن-نیکل آهن-منگنز تیتانیوم-منگنز کروم	قهوه ای

کروم کبالت منگنز-کروم آهن منگنز	سیاه
کروم کبالت	آبی سبز

همانطور که گفته شد عوامل رنگزای یونی رنگشان به فاکتورهای یونی متعددی بستگی دارد عوامل رنگزای فوق میتواند از چند صدم درصد تا حداکثر ۵ تا ۶ درصد به شیشه اضافه شود، که تابع نوع رنگ مصرفی است.

رنگبری آهن با استفاده از رنگهای یونی:

وجود ترکیباتی چون کبالت در مقیاس محدود ممکن است باعث رنگبری رنگ ناشی از آهن شود.

اکسید آهن که غالبا در مواد اولیه شیشه وجود دارد رنگ شیشه را به سمت رنگ زرد- سبز میبرد. بنابراین در تولید شیشه بیرنگ باید از بین رود.

برای رنگزدایی آهن از دو روش شیمیایی و مکانیکی استفاده میشود:

رنگبری مکانیکی شامل جداسازی آهن از طریق مغناطیسی و یا روش جدایش مکانیکی (گریز از مرکز) میباشد.

ترکیبات آهن دار دیرتر ساییده میشوند بنابراین با چندین مرحله سایش و شست و شو نیز میتوان آهن را جدا کرد به شرط اینکه در سایش ناخالصی آهن وارد نشود.

شستشوی مواد اولیه با انواع اسیدها و بازها و نیز انحلال آن و استفاده از تکنیک های سل-ژل و یا انحلال شیمیایی باعث کاهش آهن میشود که از جمله روشهای شیمیایی محسوب میشوند.

رنگبری شیشه با استفاده از هر عامل کربن داری که باعث احیایی کوره شود و اکسید آهن موجود در شیشه را به صورت احیایی ایجاد کند نیز امکان پذیر است.

نیترات سدیم نیز میتواند نقش ماده کربنی را تشدید کند و در مجاورت اکسید ارسنیک باعث تبدیل اکسید آهن به اکسید فریک میشود، اینکار رنگ سبز متمایل به زرد ایجاد میکند استفاده از عوامل رنگی از قبیل اکسیدهای سلیوم و کبالت میتواند از شدت عبور نور در شیشه ها بکاهد و به عبارتی به عنوان یک رنگ مکمل رنگ سبز زرد آهن را بپوشاند به عنوان مثال هنگامی که در batch ۰/۰۳ تا ۰/۰۴ درصد وزنی Fe_2O_3 وجود داشته باشد به ازای هر تن سیلیس از ترکیبات زیر استفاده میکنند:

اکسید سلیوم 45gr

اکسید کبالت 0/4gr

اکسید ارسنیک 800gr

نیترات سدیم 10Kgr

به عنوان مثال در یک 2580kgr،batch برای تولید شیشه مظلوف از ترکیبات زیر استفاده میشود:

اکسید کبالت 1gr در ۲۵ تن batch

اکسید سلنیوم 25gr

سیلس 1000Kgr

نیترات سدیم 10Kgr

سولفات سدیم 10Kgr

خورده شیشه 775Kgr

فلدسپات 170gr

اکسید ارسنیک 900gr

آهک 250Kgr

کربنات سدیم 350Kgr

شیشه سرامیک ها:

اجسام شیشه ای هستند که به روش های معمول تولید شیشه ، تولید و شکل داده می شوند. سپس به وسیله ی عملیات حرارتی در آنها تباور ایجاد می شود تا فازهای بلورین در آن رشد یابد. میزان رشد بلور تا حداکثر ۵۰ درصد حجمی کل جسم را تشکیل می دهد. بنابراین باید ماده ی اولیه در فرمولاسیون Batch در نظر گرفته شود که قابلیت جوانه زنی و رشد دارد.

رایج ترین کاربرد شیشه سرامیک ها ساخت اجسام شوک پذیر است در حقیقت با کنترل حرارت و انجام استحاله های جوانه زنی و رشد فاز بلوری به صورت کنترل شده در داخل فاز شیشه ای متبلور می شود. علاوه بر خاصیت مکانیکی، شیشه سرامیک ها را در مصارف الکتریکی و الکترونیکی، اپتیکی و کاربرد های پزشکی به کار می برند.

تولید شیشه سرامیک ها به واسطه ی کنترل دقیق بر ریز ساختار امکان ایجاد اتوماسیون و دسترسی برای کنترل خواص یک روش تولید موفق حصول خواص مواد مناسب از قطعه هستیم. مواد اولیه مورد استفاده ی شیشه سرامیک ها همان ترکیبات شیشه ای است که عوامل جوانه زا و تسهیل کننده ی رشد بلور در این زمینه قرار می گیرند. همچنین عوامل ایجاد رنگ یا عوامل حباب زا از قبیل As_2O_3 و Sb_2O_3 به شیشه سرامیک ها اضافه می شود.

روش های ذوب و شکل دادن به روش های ذوب و ریخته گری و قالب گیری است که در تولید شیشه به آن اشاره شد.

البته ویسکوزیته مذاب مناسب ممکن است در دماهای متفاوتی نسبت به شیشه معمولی حاصل شود. این شیشه ها تا دمای بحرانی تعیین شده برای جوانه زنی سرد می شود. و سپس تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد. در دمای بحرانی توقف دمایی داریم تا جوانه زنی به خوبی صورت گیرد. سپس گرمایش سبب رشد بلورها در زمینه شیشه ای می گردد. به تازگی شیشه سرامیک ها طی عملیاتی از قبیل سل-ژل و روش های انجماد فاز بخار نیز تولید می شوند. شیشه سرامیک ها چقرمگی یا توانایی جذب انرژی قبل از شکست بالایی دارند. در اینگونه مواد ترک ها نسبت به مواد شیشه ای رشد چندانی ندارند و با رسیدن تنش به هریک از اجزا بلورین این تنش در پیرامون ذره بلورین توزیع می شود و متمرکز نمی شود.

اکنون از سرباره شیشه سرامیک ها برای مصارف ساختمانی استفاده می شود که استحکام بالایی دارند.

نظری
نیشته