

ساختمان شبکه انواع شیشه‌های صنعتی

نوشته

ع - هورفر

استادیار دانشکده فنی

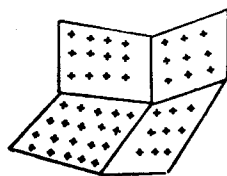
مقدمه - در نتیجه کاوش‌هاییکه از نظر باستانشناسی در نقاط مختلف جهان انجام گرفته وسائلی بدست آمده است که آثار لعاب و شیشه در آنها دیده میشود و قدمت آنها به . . . سال قبل از میلاد میرسد. تکامل صنعت شیشه را باید مربوط به قبل از میلاد دانست بطوریکه ظروف شیشه‌ای کامل در . . . سال قبل از میلاد ساخته شده است و نشانه‌هایی از کارخانه‌های شیشه‌سازی در روم قدیم ، و مربوط به . . . سال بعد از میلاد نیز کشف گردیده است. پیشرفت صنایع شیشه‌سازی مدرن از سال ۱۸۸۴ آغاز شده است ولی باید توجه داشت که توسعه این صنعت و بهره‌برداری از آن مربوط به سالهای قبل از آن تاریخ میباشد. صنعت عینک‌سازی در حدود سالهای ۱۲۸۰ ، شیشه عینک میوپ در . . . ، عدسی دوربین در ۱۵۹۰ ، عدسی دوربین گالیه در ۱۶۱۰ میکروسکپ در ۱۶۲۰ ، شیشه استیگمات در ۱۸۰۰ ، شیشه ینا در ۱۸۸۲ ، پیرکس در ۱۹۱۰ شیشه‌های سمباده‌ای آزمایشگاه در ۱۹۳۰ انجام گرفت و بالاخره در سال ۱۹۶۰ در انگلستان شیشه‌هایی ساخته شد که مواد شیمیائی بر روی آن تأثیر ندارد.

ساختمان شیشه - شیشه جسمی است شفاف و ایزوتروپ که ساختمان غیراستوکیومتری دارد و قبل از ذوب شدن خمیری میشود. با توجه به خاصیت ایزوتروپی میتوان دریافت که نوع پیوندها در سه جهت فضا یکنواخت بوده و مانند ژئیس یا میکا دارای خواص مشخص در یک جهت نمی‌باشد.

برای مطالعه ساختمان شیشه و بلورها تا کنون دونظریه بیان شده است که ذیلاً بآنها اشاره میگردد:

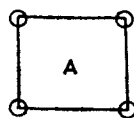
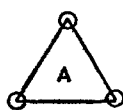
۱ - نظریه قدیمی porey - Koshitez - یا نظریه پیوسته در داخل بخشهای ناپیوسته - در این نظریه شیشه از بخشهای کوچکی درست شده است این بخشها دارای ساختمان کاملاً متبلور و مرتب (Ordonné) میباشد ولی قرار گرفتن مجموعه آنها نسبت به یکدیگر نامرتب (désordonné) و درهم

است. در این بخش ها، بلورهای کوچکی وجود دارد که بلورهای ریز یا کریستالیت نامیده میشوند. در این نظریه ساختمان شیشه کاملاً برعکس فلزات می باشد. زیرا طرز قرار گرفتن عناصر در فلزات برخلاف شیشه در تمام جهات یکسان است.

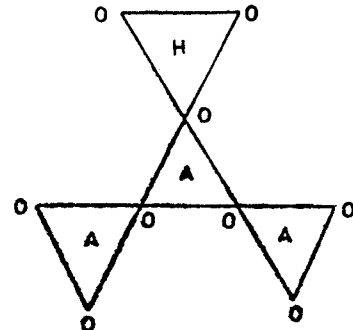
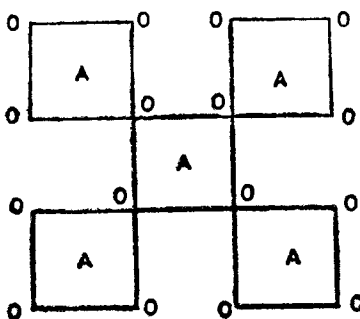
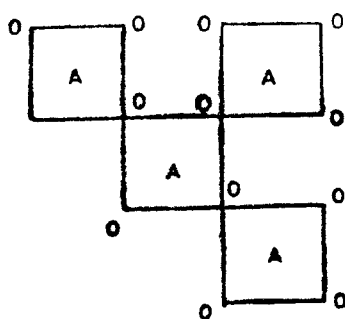


۲ - نظریه شبکه نامنظم - در این نظریه، ساختمان شیشه نامرتب بوده و پیوندها در جهت ظرفیت اتم ها بطور اتفاقی تشکیل و نمو کرده است. این نظریه بنام Randon و Network نامیده می شود و بوسیله Zacchariasse در سال ۱۹۳۲ پیشنهاد شده و بنام شبکه نامنظم شهرت یافته است. برای روشن شدن مطلب شیشه هائی را که دارای فرمول AO_x میباشد بررسی مینمائیم. در این فرمول A عنصری است که میتواند تولید شیشه نماید مانند Si و B. اتصال دو اتم A بوسیله پل اکسیژن انجام میگیرد و شرایط زیر را باید در نظر گرفت:

- ۱ - هر ایون اکسیژن حداکثر به دو ایون دیگر وصل میشود.
- ۲ - تعداد اکسیژنهاییکه هر اتم A را احاطه می کند محدود می باشد (معمولاً بین ۳ و ۴) و قرار گرفتن آن در واحد شبکه (maille) به قرار زیر است:



۳ - چند وجهی هائیکه با این ترتیب درست می شود دارای رئوس مشترك هستند و هر چند وجهی حداقل دارای سه رأس مشترك با چند وجهی مجاور است و بهیچوجه دارای یال یا سطح مشترك نمی باشد. شکل ۱ امکانات مختلف برای اتصال چند وجهی ها را نشان میدهد.



a - A بوسیله ۳ اکسیژن چاش شده است
ب- فرمول A_2O_3 یا A_2O_5

b - A بوسیله ۴ اکسیژن احاطه شده است
ب- فرمول A_2O_4 یا AO_2

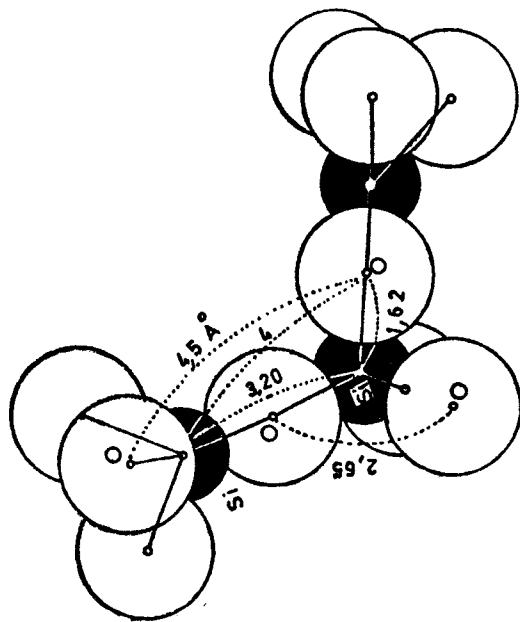
c - A بوسیله ۵ اکسیژن احاطه شده است
ب- فرمول A_2O_5 یا $AO_{2.5}$

شکل ۱ - طرق مختلف اتصال چند وجهی ها در شیشه

با توجه به مطالب ذکر شده، عناصری که میتوانند تولید شیشه کنند محدود بوده و منحصر به سیلیس و اکسید هائی است که دارای فرمول A_2O_3 مانند As_2O_3 , B_2O_3 (به جز Al_2O_3) و فرمول AO_2 مانند SiO_2 و GeO_2 و فرمول A_2O_5 مانند As_2O_5 , V_2O_5 , P_2O_5 می باشد و برای اکسید هائی به فرمول AO یا A_2O امکان تشکیل شیشه وجود ندارد.

ساده ترین شیشه از اجتماع چهار وجهی های SiO_4 درست شده است ولی شیشه های معمولی ساده نبوده و در آنها سدیم نیز وجود دارد که به صورت Na_2O وارد شیشه میگردد. اکسیژن مربوط به Na_2O سبب جدا شدن چهار وجهی ها از یکدیگر می شود (اکسیژن نوع O_2 در جدول) و در فاصله بین چهار وجهی ها جای میگیرد.

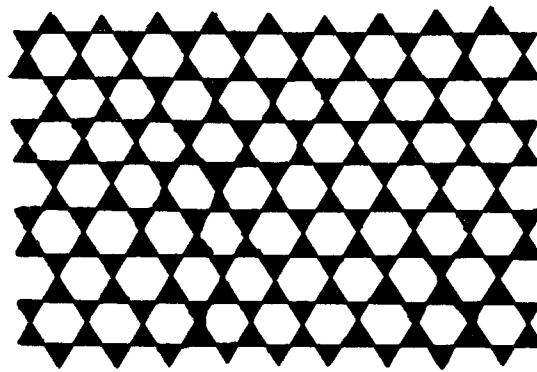
عناصری که در ساختمان شیشه دخالت دارند دارای نامهای به خصوصی می باشند مثلاً در شیشه های سیلیس این اسامی برقرار است: Si تشکیل دهنده یا Formateur و Na تغییر دهنده یا modificateur، O_1 وصل کننده یا Fixateur و O_2 جدا کننده یا non-Fixateur. اکسیژن نوع O_1 دو چهار وجهی را از رأس به یکدیگر وصل می کند. فواصل اتمی مختلف در چهار وجهی های SiO_4 در حالیکه چهار وجهی ها از رئوس و در جهت عکس به یکدیگر وصل شده توسط Warren در سال ۱۹۳۷ با اشعه X اندازه گرفته شده است. شکل ۲ داده های اساسی مربوط به چهار وجهی SiO_4 را به ما نشان میدهد.



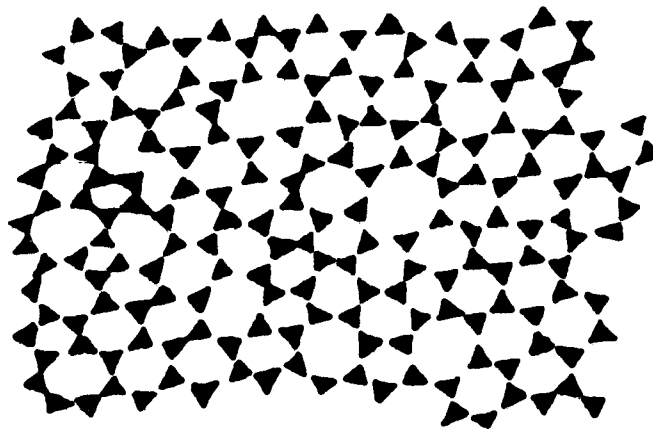
شکل ۲ - فواصل بین $O-O$ و $Si-Si$ در چهار وجهی SiO_4

از نظر ثنوری، اتصال چهار وجهی ها به یکدیگر بطور منظم انجام میگیرد و بلور حاصل دارای شکل هندسی مرتبی است و فضای خالی قابل ملاحظه ای بین چهار وجهی ها وجود دارد مانند بلور کریستوبالیت ولی در حقیقت تحت اثر عوامل مختلف نظم کامل بلور در آن مشاهده نمی شود بطوریکه در شکل ۳ مشاهده

میشود جسم از حالت a که دارای بلور مرتب است به وضعیت b یا فرم نامنظم درمیآید.



(a)



b)

شکل ۳ - (a) شکل دوبعدی یک بلور مرتب و (b) شیشه بلور نامنظم مشتق از آن

برای مطالعه ساختمان شیشه از نظر عملی عوامل چند را در نظر میگیرند که از این قرار میباشند :
 برای یک چند وجهی ، تعداد اکسیژنهای وصل کننده O_1 را Y ، تعداد اکسیژنهای جدا کننده O_2 را X فرض می کنند . مجموع اکسیژنهای موجود در هر چند وجهی برابر $Z = X + Y$ میباشد . Z چسبندگی فضائی بلور (Cohesion Spatiale) را تضمین می کند . و بالاخره تعداد اکسیژنها بازاء هر فرماتور (Si) را R در نظر میگیرند بطوریکه :

$$R = \frac{\text{تعداد کل اکسیژن ها}}{\text{تعداد تشکیل دهنده اصلی}} = X + \frac{Y}{2}$$

دو عامل X و Y پارامترهای اصلی نامیده میشوند . کلیه خواص شیشه بستگی به Y دارد . بطوریکه شیشه های مختلف که دارای Y یکسان می باشند حتی اگر سازنده اصلی آنها (فرماتور) با یکدیگر اختلاف داشته باشند ، نقطه ذوب - ضریب انبساط ویسکوزیته و ... مشابهی دارند . هرچه Y کم شود به همان نسبت تعداد اکسیژن وصل کننده و نقطه ذوب پائین میآید و ضریب انبساط بالا میرود شکل ۴ .

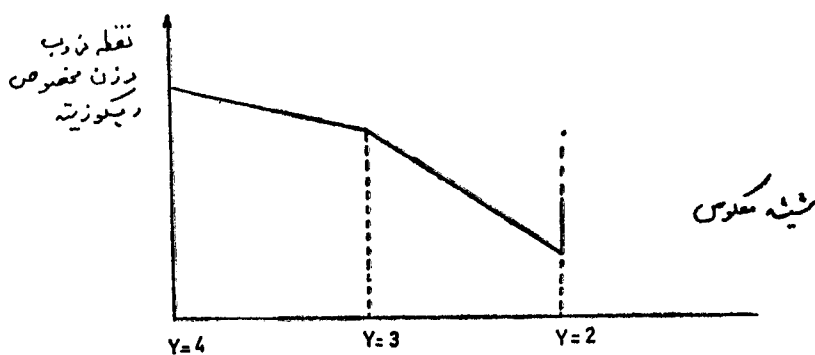
نوع شیشه	مقدار پارامترها	Y	نقطه ذوب	ضریب انبساط $10^7 X$	شکل بلور
$Na_2O, 2SiO_2$	$Z = X + Y = 4$ $R = X + \frac{Y}{2} = 2.5$	۳	۱۲۸۰	۱۴۵	
P_2O_5	$X = 1 ; Y = 3$	۳	۱۳۰۰	۱۴۰	
Na_2O, SiO_2	$Z = X + Y = 4$ $R = X + \frac{Y}{2} = 3$	۲	۱۰۵۰	۲۲۰	
Na_2, P_2O_5	$X = 1 ; Y = 2$	۲	۱۱۰۰	۲۲۰	

باتوجه به جدول فوق میتوان شیشه‌هایی تهیه کرد که قبلاً خواص آن برحسب Y پیش بینی شده

است. مقدار X, Y در مورد شیشه‌های ساده SiO_2 یا چند وجهی‌های SiO_2 عبارتست از:

$$Z = X + Y = 4 ; R = X + \frac{Y}{2} = 2 ; X = 0 ; Y = 4$$

یعنی تمام اکسیژن‌ها وصل کننده هستند و شبکه چهار وجهی در تمام جهات فضا پخش شده است (شکل ۱ حالت b) با افزودن Na_2O به سیلیس مثلاً در مورد $Na_2O, 2SiO_2$ مقدار $Y = 3$ میگردد یعنی هر چهار وجهی دارای ۳ اکسیژن وصل کننده می‌شود. در این حالت بعضی از چند وجهی‌ها فقط بوسیله ۲ رأس به چهار وجهی‌های طرفین مربوط شوند در شیشه‌های به فرمول Na_2O, SiO_2 مقدار $Y = 2$ است و حداکثر ۳ اکسیژن وصل کننده برای هر چهار وجهی وجود دارد برای Y کمتر از ۳ شیشه درست نمی‌شود بلکه تبلور بطور کامل انجام می‌گیرد که آنرا شیشه معکوس (Le Verre inverse) گویند (شکل ۲).



شکل ۲ - تغییرات خواص شیشه مانند نقطه ذوب - وزن مخصوص - ویسکوزیته و ... برحسب Y

هدف از اضافه کردن Na_2O به شیشه افزایش اکسیژن فعال می باشد. لذا میتوان بجای آن از اکسیدهای دیگر مثل Li_2O , K_2O و حتی اکسیدهای قلیائی خاکی CaO , BaO استفاده کرد. در ساختمان شیشه بعضی از کاتیون ها میتوانند نقش تشکیل دهنده، تغییر دهند و یا هر دو را تماماً داشته باشند. این خاصیت بستگی به $\frac{Z^2}{a}$ دارد Z بار کاتیون مزبور در یک میدان الکتریکی و a مجموع شعاع یونی کاتیون و اکسیژن است:

$$a = r + r$$

آنیون کاتیون

اگر نسبت $\frac{Z^2}{a}$ بزرگ باشد. کاتیون نقش تشکیل دهنده را دارد و اگر مقدار آن کوچک باشد تغییر دهنده خواهد بود.

سیلیکات کلسیم با فرمول SiO_2 , CaO قادر به درست کردن شیشه نمی باشد درحالیکه SiO_2 , ZnO تولید شیشه میکند. علت این است که شعاع یونی Z_n به مراتب کوچکتر از شعاع یونی Ca میباشد و در نتیجه $\frac{Z^2}{a}$ آن بزرگتر است. در این شیشه SiO_2 تغییر دهنده است بعلاوه محاسبات نشان میدهد که $\frac{5}{3}\text{ZnO}$ نیز تغییر دهنده بوده و بقیه آن نقش تشکیل دهنده را ایفاء میکند.

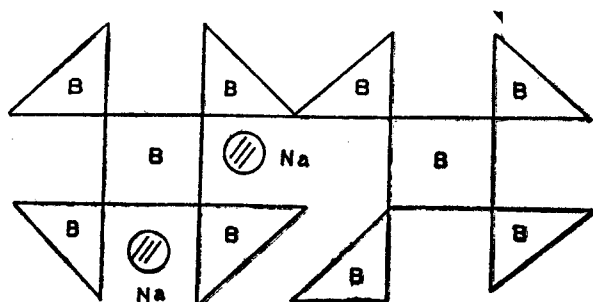
بعضی شیشه ها از تئوری *Zacchariase* پیروی نمی کنند مانند کربناتهای ساده که تولید شیشه نمی کند درحالیکه از کربنات مضاعف $\text{MgCO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ میتوان شیشه تهیه کرد. در این شیشه اگر مقدار $\frac{Z^2}{a}$ را برای کاتیون های آن محاسبه کنیم خواهیم دید که مقدار آن برای منیزیم به مراتب بیشتر از پتاسیم است (تئوری میدان های یونی) با وجود این سعی شده است که از کربناتهای مضاعف دیگر مانند $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3\text{Ca}$ و $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3\text{Ca}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3\text{Ca}$ را توفیقی بدست نیاورده اند.

تهیه شیشه نیترا تها شباهت به کربناتها دارد. از نیترا ت مضاعف $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$ شیشه مناسبی تهیه شده است ولی تا کنون نتوانسته اند از نیترا ت مضاعف $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} - \text{KNO}_3$ شیشه تهیه نمایند.

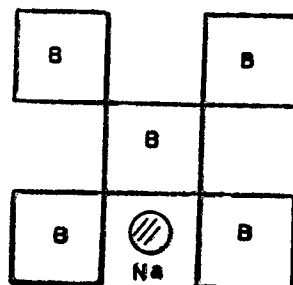
در مورد تهیه شیشه از سولفات ها باید دانست که از مخلوط $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ شیشه بدست نیامده است ولی موفق شده اند از $\text{MgSO}_4 - \text{SO}_4\text{HK}$ شیشه درست کنند.

شیشه بور $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y} = 2$ واحد شبکه بلورین شیشه بور مثلثی شکل است در این شیشه به همان نسبت که Na زیاد میشود تغییراتی در خواص شیشه مشاهده میگردد. مثلاً سختی، نقطه ذوب، وزن مخصوص و ویسکوزیته بتدریج زیاد می شود (شکل v) درحالیکه ضریب انبساط به همان نسبت کم میگردد کم شدن ضریب انبساط دارای می نیممی میباشد و بعد مجدداً صعود می کند. زیاد شدن Na بجای اینکه مانند شیشه سیلیمس مثلث ها را از یکدیگر جدا کند آنها را تبدیل به چهار وجهی مینماید. تعداد این چهار

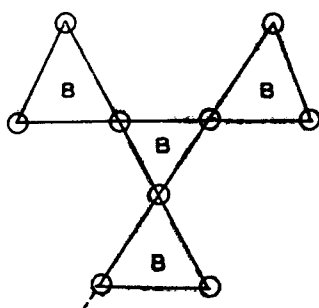
وجهی‌ها در ابتدا محدود است؛ بطوریکه دو چهاروجهی پشت سرهم قرار نمی‌گیرد و یک مثلث حداکثر به یک چهاروجهی متصل می‌شود ولی بازپاد شدن چهار وجهی‌ها، y که در ابتدا مساوی ۳ است به حداکثر خود ۳۲۲ می‌رسد. در این موقع تمام مثلث‌ها به چهاروجهی تبدیل میشوند و مقدار Na_2O در B_2O_3 به ۱۷ درصد می‌رسد. افزایش Na_2O از این پس سبب کاهش y شده و آنرا به $y=297$ برای Na_2O مساوی ۳ درصد می‌رساند در این حالت اکسیژن‌های موجود در شیشه تماماً نقش وصل کننده را دارا می‌باشند شکل ۵



شیشه بور B_2O_3 ، $x\text{Na}_2\text{O}$ حالت دوم $y=3$



شیشه بور B_2O_3 ، $x\text{Na}_2\text{O}$ حالت سوم $y=322$



حالت اول شیشه بور B_2O_3 $y=3$

شکل ۵ - اشکال مختلف شیشه بور برحسب Na_2O موجود در آن

پارامترهای شیشه برای حالت سوم شکل ۵ چنین است:

$$Z = X + Y \frac{4 \times 3 + 4}{6} = \frac{16}{6} = 322$$

$X=0$ برابر صفر است زیرا تمام اکسیژن‌ها وصل کننده هستند

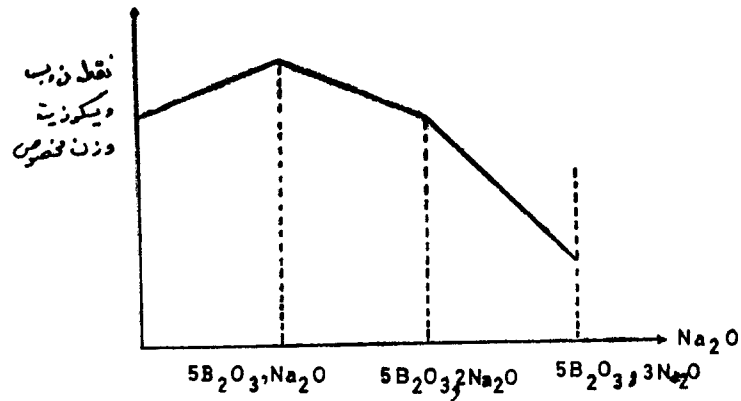
$$R = X + \frac{Y}{2} = 166$$

و اگر فرمول شیشه را به صورت $x\text{B}_2\text{O}_3$ ، $y\text{Na}_2\text{O}$ بنویسیم خواهیم داشت:

$$R = X + \frac{Y}{2} = 166 = \frac{\text{تعداد اکسیژن‌ها}}{\text{تعداد تشکیل دهنده‌ها}} = \frac{3x + y}{2x} = 166 + \frac{y}{2x}$$

و از آنجا $\frac{y}{x} = 0.2$ شده و شیشه دارای فرمول $0.2\text{Na}_2\text{O}$ ، B_2O_3 و یا Na_2O ، B_2O_3 میگردد که

نشان دهنده ساختمان شیشه پیرکس است.



شکل ۶ - تغییرات وزن مخصوص - نقطه ذوب - ویسکوزیته ... برحسب مقادیر Na_2O برای $Z=322$, $y=2$ خواهیم داشت :

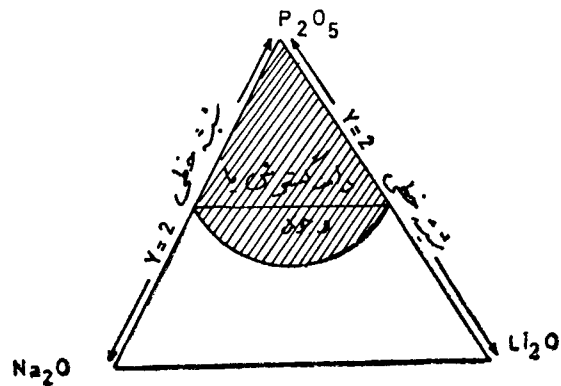
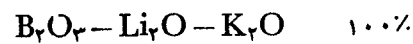
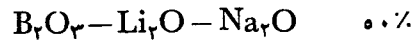
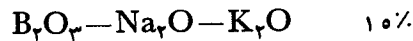
$$Z = X + Y = 322$$

$$X = 0.2$$

$$R = X + \frac{y}{2} = 1.7 = \frac{2x+y}{2x} = 1.7 ; \frac{y}{x} = 0.4$$

و فرمول شیشه به صورت B_2O_3 , $0.4\text{Na}_2\text{O}$ و یا B_2O_3 , $2\text{Na}_2\text{O}$, $5\text{B}_2\text{O}_3$ درمیآید.

در سیستمهای سه گانه نیز توانسته اند شیشه تهیه نمایند که در آنها دامنه وجود شیشه بستگی به اختلاف موجود بین دو کاتیون قلیائی دارد. در شکل ۷ شیشه سه تائی $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ نشان داده شده است و دامنه وجود شیشه منطقه‌ها شور زره می باشد. در سیستمهای دو تائی شیشه خطی است در حالیکه در مورد سیستمهای سه تائی شیشه حجمی می باشد. دامنه وجود یا گسترش برای شیشه‌های بور عبارتست از:



شکل ۷. شیشه سه تائی $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$

منابع مورد استفاده

- 1 - Les Industries verrieres. P. Piganiol. Dunod - 1966.
- 2- 4 Volumes de Métallurgie Structurale Théorique A. H. Cottrell 1966 - Dunod.
- 3 - Le Verre et La Céramique Dans La Tehnique du vide Pierre Calnot et Geor Ges Gallet ;
Edition Eyrolles 1692.
- 4 - Silicate Science - By , Wilhelm - Eitel Academie Press New - York aud London. 1966.
- 5 - از سری کنفرانسهای M. Colongue استاد دانشکده علوم پاریس