

## فصل دهم

### تئوری شیشه

هدف‌های رفتاری: پس از پایان این فصل، هنرجو باید بتواند:

- ۱- شیشه را تعریف کند.
- ۲- ساختار شبکه‌ی شیشه را بیان کند.
- ۳- قانون زاخاریا سن را توضیح دهد.
- ۴- اکسیدهای موجود در شیشه را براساس توانایی شیشه‌سازی تقسیم کند.
- ۵- مواد اولیه‌ی مصرفی در صنعت شیشه را بیان کند.
- ۶- انواع شیشه‌های تجاری مهم را توضیح دهد.

### مقدمه

استفاده‌ی بشر از شیشه برای ساخت ابزار و وسایل مختلف از هزاران سال پیش آغاز شده است. تاریخ ساخت شیشه در ایران به بیش از ۳۰۰۰ سال پیش می‌رسد. با وجود قدمت کاربرد شیشه، که ماده‌ای باستانی است، علم شناخت ساختار، ماهیت و خواص مختلف آن قدمت چندانی نداشته و به تدریج در حال رشد و تکامل بوده است. به طوری که شاید بتوان آغاز قرن بیستم میلادی را آغاز پایه‌گذاری علم نوین شیشه دانست.

### ۱۰- تعریف شیشه

شیشه به طور کلی به صورت یک جامد آمورف تعریف می‌شود. ماده‌ای را «آمورف» گویند که از نظر ساختاری دارای نظم در بُرد بلند نباشد. یعنی اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن (اتم، یون یا مولکول)، در مقیاس چند برابر اندازه‌ی خود، از نظر چیده شدن در فضای دارای تناوب و نظم و ترتیب نباشد. در نتیجه، شیشه ماده‌ای است که از حالت مذاب طوری سرد شده که بدون تبلور باقی، به صورت صلب

درآمده اما از نظر ساختاری شبیه مایعات است و به این دلیل شیشه را مایع ابر سرمایش فوق تبرید<sup>۱</sup> نیز می‌نامند.



شکل ۱-۱۰- نمونه‌ای از مصنوعات شیشه‌ای

## ۲-۱۰- شیمی شیشه

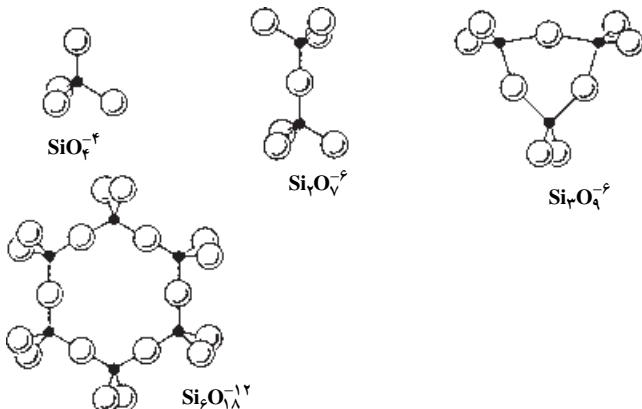
اگر یک ماده‌ی مذاب به سرعت سرد شود، به‌طوری‌که زمان کافی برای تشكیل ساختار منظم نداشته باشد، به ماده‌ی آمورف و شیشه‌ای تبدیل می‌شود. البته باید خاطر نشان کرد که سرعت سرد کردن برای مواد مختلف متفاوت است. به‌طوری‌که در برخی موارد ایجاد سرعت مطلوب برای شیشه‌سازی ناممکن است. برای مثال، برای تولید یک نوع فولاد شیشه‌ای باید گرما را با حداقل سرعت  $1000^{\circ}\text{C}$  در  $1000^{\circ}/\text{ثانیه}$  از فولاد گرفت تا به شیشه تبدیل شود. مشاهده می‌شود که در عمل شیشه‌سازی از هر ماده‌ای آسان نیست. لذا، زاخاریاسن<sup>۲</sup> اکسیدهایی را تعریف کرد که با سرعت‌های متعارف سرد کردن، قابلیت تبدیل شدن به شیشه را دارند و می‌توان از آن‌ها در تهیه‌ی شیشه استفاده کرد.

طبق نظریه زاخاریاسن این اکسیدها باید دارای ویژگی‌های زیر باشند:

- ۱- هر یون اکسیژن آن‌ها باید به بیش از دو کاتیون متصل باشد.
- ۲- تعداد اکسیژن‌های اطراف کاتیون باید ۳ یا ۴ باشد.
- ۳- چند وجهی‌های اکسیژن اتم‌های رأس‌های خود را به اشتراک بگذارند.

۱- فوق تبرید: جایه‌جا شدن زمان نظم‌گیری (بلوری شدن) به دمای پایین‌تر، به‌طوری‌که افزایش وسکوزیته مانع از ایجاد شرایط نظم‌گیری شود. به‌طور مثال، ایجاد شرایطی که دمای پخت زدن آب از  $30^{\circ}\text{C}$  به  $40^{\circ}\text{C}$  کاهش یابد. در این شرایط آب با دمای زیر  $30^{\circ}\text{C}$  را مایع «فوق تبرید» می‌نامند.

۴- دست کم سه رأس هر چند وجهی باید به اشتراک گذاشته شود.



شكل ۲-۱۰- تتراندرهای سیلیس

### ۳-۱- اکسیدهای موجود در شیشه

اکسیدهای موجود در شیشه را می‌توان به سه دسته‌ی اصلی تقسیم کرد :

۳-۱-۱- اکسیدهای شبکه‌ساز: اکسیدهای شبکه‌ساز اکسیدهایی هستند که اگر به تنهایی ذوب و سپس سرد شوند قابلیت شیشه‌ای شدن دارند.

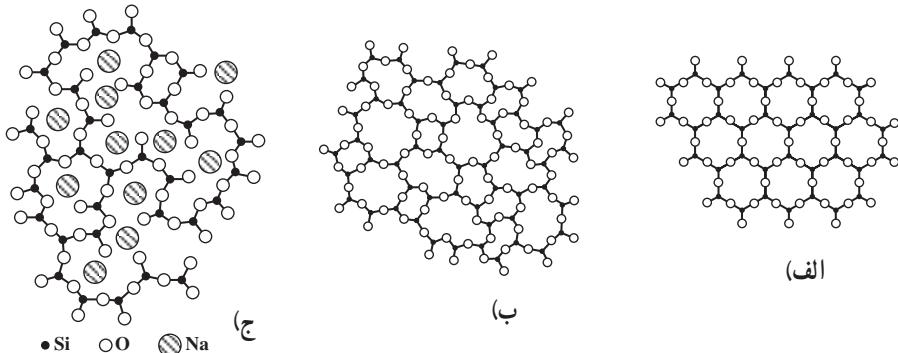
مطابق قانون زاخاریاسن و طبقه‌بندی حاضر، سیلیس مناسب‌ترین اکسید برای شیشه‌سازی است، به‌ویژه که فراوانی این اکسید در طبیعت کاربرد آن را آسان ساخته است.

از شیشه‌سازهای مهم دیگر می‌توان به  $\text{B}_2\text{O}_3$ ،  $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{GeO}_2$  نیز اشاره کرد.

۳-۲-۱- اکسیدهای دگرگون‌ساز: اکسیدهای دگرگون‌ساز اکسیدهایی هستند که به تنهایی قادر به تشکیل شیشه نیستند، ولی اگر به اکسیدهای شبکه‌ساز افزوده شوند، با ایجاد اکسیژن‌های تک اتصالی، باعث می‌شوند گستینگی ساختار شیشه، کاهش نقطه‌ی ذوب و افزایش ضریب انبساط حرارتی این محصول، صورت گیرد.

معروف‌ترین دگرگون‌سازها عبارت‌اند از :  $\text{Na}_2\text{O}$ ،  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  (یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی)

باورود  $\text{Na}_2\text{O}$  به ترکیب شیشه، یک اکسیژن از مولکول  $\text{Na}_2\text{O}$  وارد شبکه‌ی سیلیس می‌شود و اکسیژن مشترک به یک  $\text{Si}$  می‌چسبد و یک اکسیژن دیگر مولکول  $\text{Na}_2\text{O}$  نیز به  $\text{Si}$  دیگری متصل می‌شود. با این عمل پیوند، تتراندرهای سیلیس از یکدیگر باز می‌شوند و سیلیس‌های جزیره‌ای ایجاد می‌کنند. چنین اکسیژن‌هایی را تک اتصال گویند. در ضمن یون سدیم ( $\text{Na}^+$ ) برای ختنا کردن بار منفی اکسیژن‌های تک اتصال نیز لازم است.



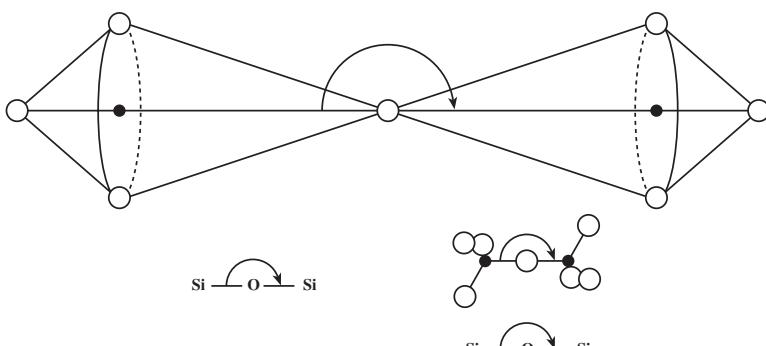
شکل ۳-۱۰- ساختار (الف) سیلیس مبلور (ب) شیشه‌ی سیلیسی (ج) شیشه‌ی سدیم سیلیکاتی

۳-۲- اکسیدهای واسطه: این اکسیدها به تنها بی قابلیت شیشه‌ای شدن ندارند و بسته به شرایط، گاه شبکه‌سازند و گاه دگرگون‌ساز. از مهم‌ترین اکسیدهای واسطه می‌توان به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  اشاره کرد.

#### ۴-۱- ساختار شبکه‌ی شیشه

همان‌گونه که مواد بلوری همگی از نظر دارا بودن نظم بلوری با یکدیگر تفاوت دارند، مواد شیشه‌ای نیز از نظر جزئیات ساختاری (نوع بی نظمی) کاملاً می‌توانند با یکدیگر اختلاف داشته باشند. یکی از کلیدهایی که ممکن است ما را در شناخت ساختار شیشه‌ها یاری کند، شناخت گروه‌های مختلف مواد تشکیل‌دهنده‌ی آن‌هاست.

به طور کلی وقتی دو تتراندر از یک رأس بهم متصل می‌شوند، زاویه‌ی بین آن‌ها می‌تواند از ۱۲۰° تا ۱۸۰° درجه تغییر کند. در سیستم‌های شیشه‌ای این زاویه به طور متوسط بین ۱۳۵ و ۱۵۵ درجه است که منشأ ایجاد بی‌نظمی در شیشه و نبود نظم بلند دامنه است.



شکل ۴-۱۰- زاویه‌ی بین تتراندرهای سیلیس

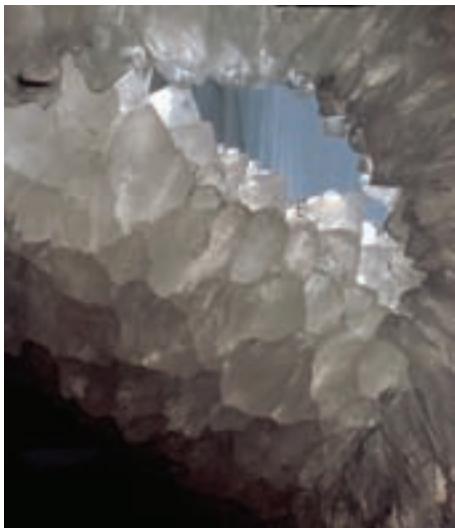
## ۵-۱- مواد اولیه‌ی مصرفی در صنایع شیشه‌سازی

### ۱-۵-۱- اکسیدهای شبکه‌ساز

جزء مواد اولیه سازنده‌ی شبکه‌ی اصلی شیشه به شمار

می‌رند.

سیلیس با فرمول شیمیایی  $\text{SiO}_4$  دارای نقطه‌ی ذوب  $171^\circ\text{C}$  است و یکی از مواد اولیه‌ی بسیار مهم در صنایع شیشه به شمار می‌رود. به همین دلیل صنایع شیشه را گاهی صنایع سیلیکات نیز می‌نامند. شکل ۱-۵ تصویر پودر سیلیس و بلور کوارتز را نمایش می‌دهد.



الف) پودر سیلیس

ب) بلور کوارتز

### ۱-۵-۲- شکل ۱-۵

۱-۵-۳- گدازآورها: مهم‌ترین گدازآورها عبارت‌اند از اکسید سدیم، اکسید پتاسیم، اکسید لیتیم، اکسید روییدیم و اکسید سرزم. اکسید سدیم معمولاً از طریق کربنات سدیم (سودااش) وارد شیشه می‌شود. سودااش در داخل کوره تجزیه می‌شود و اکسید سدیم حاصل شده با سیلیس ترکیب می‌گردد و فاز شیشه‌ای را تشکیل می‌دهند. اکسید سدیم سبب کاهش ویسکوزیته‌ی شیشه‌ی مذاب می‌شود و از طرف دیگر با افزایش ضریب انبساط شیشه سبب کاهش مقاومت کششی آن می‌شود.

۱-۵-۴- کلسیم کربنات: کلسیم کربنات نیز مانند سودااش به فرمول شیشه می‌پیوندد و به عنوان کمک ذوب و پایین آورنده‌ی نقطه‌ی ذوب سیلیس از آن استفاده می‌شود. شکل ۱-۶ تصویر میکروسکوپی کلسیم کربنات را نمایش داده است.



شکل ۶-۱۰- کلسیم کربنات

۴-۵- ۱۰- فلدسپار: فلدسپار، دارای فرمول عمومی  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  است، که در آن سدیم، پتاسیم یا محلوطی از هر دو است. این کانی بهترین تأمین‌کننده آلومنین در فرمولاسیون شیشه است. آلومنین ( $Al_2O_3$ ) عاملی است که باعث استحکام و دوام شیشه می‌شود. علاوه بر این، فلدسپار با تأمین مقداری از سیلیس و اکسید سدیم لازم برای شیشه، باعث صرفه‌جویی در مصرف سیلیس و سودااش می‌شود. شکل ۷-۱۰ تصویر کانی ارتوکلاز را نمایش می‌دهد که از انواع فلدسپارهاست.



شکل ۷-۱۰- تصویر کانی ارتوکلاز

**۱۰-۵- دولومیت:** دولومیت، با فرمول  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ، به مقدار بسیار کم و جهت تأمین اکسید منیزیم در شیشه استفاده می‌شود. منیزیم عاملی است که در شیشه از رشد کریستال‌ها جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر باعث افزایش شفافیت و لusterی شدن شیشه می‌شود. هم‌چنین، دولومیت مقداری از  $\text{CaO}$  مصرفی در شیشه را نیز تأمین می‌کند. در شکل ۸-۱۰ تصویر بلور دولومیت دیده می‌شود.



شکل ۸-۱۰- بلور دولومیت

**۱۰-۶- سدیم نیترات:** نمک سدیم نیترات با فرمول شیشه  $\text{NaNO}_3$  اگرچه به مقدار بسیار کم (کمتر از ۵٪ درصد) در فرمول شیشه استفاده می‌شود، با جلوگیری از تغییر رنگ شیشه توسط احیای بعضی مواد و افزایش شفافیت آن، نقش مهمی در تولید شیشه دارد.



شکل ۹-۱۰- براس: براس یا دی سدیم تترابرات، با فرمول  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$  برای تولید اکسید بور در شیشه استفاده می‌شود. اکسید بور مولکول کوچکی است که وارد شبکه‌های داخلی شیشه می‌شود و ضریب انبساط و انقباض شیشه را بهشت کاهش می‌دهد. هم‌چنین سبب مقاومت شیشه در مقابل شوک‌های حرارتی می‌شود. در شکل ۹-۱۰ تصویر این ماده‌ی اولیه‌ی شیشه را می‌بینید.

**۸-۵-۱۰- سدیم سولفات:** سدیم سولفات، با فرمول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ، در داخل کوره‌ی ذوب شیشه به سدیم اکسید و گاز سولفوریک  $\text{SO}_4$  تجزیه می‌شود و گاز حاصل شده در داخل مذاب حباب‌های بزرگ تولید می‌کند و حین خروج از سطح مذاب، حباب‌های ریز موجود در مذاب را نیز همراه خود می‌برد. بنابراین، سولفات سدیم برای از بین بردن حباب و بهتر کردن کیفیت شیشه عامل مهمی است.

**۹-۵-۱۰- کلسیم سولفات:** کلسیم سولفات، با فرمول  $\text{CaSO}_4$ ، عموماً از زیپس یا گچ طبیعی با فرمول  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  تهیه می‌شود و نحوهی عمل آن در شیشه مانند سدیم سولفات است، که به سبب ارزان‌تر بودن و فراوانی آن در طبیعت، از آن استفاده‌ی فراوان می‌شود.

**۱۰-۵-۱۰- مواد فرعی:** این مواد شامل کربن، سلینیم، کبات اکسید، آرسنیک اکسید و... است، که جهت بی‌رنگ کردن شیشه از آن‌ها استفاده می‌شود.

**۱۱-۵-۱۰- شیشه خرد:** خرد شیشه، عامل پیونددهنده‌ای است، که در دهانه‌ی ورود به تانک ذوب عمل می‌کند و مانع از پراکنده شدن ذرات بار می‌شود. خرد شیشه، معمولاً بین ۱۵-۲۰ درصد مواد اولیه را تشکیل می‌دهد. در ضمن، خرد شیشه کمک ذوب خوبی است و علاوه بر داشتن صرفه‌ی اقتصادی، استفاده از آن باعث صرفه‌جویی در میزان سوخت نیز می‌شود.

## ۶-۱- انواع شیشه

امروزه شیشه‌ها از نظر ترکیب و خواص، تنوع بسیاری یافته و کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف زندگی بشر گسترش یافته است. در این قسمت به چند نوع شیشه‌ی تجاری، که کاربرد و اهمیت بیشتری دارند، اشاره می‌شود.

**۶-۱-۱۰- شیشه‌ی سیلیسی:** شیشه‌ی سیلیسی یا سیلیس آمورف، یک نوع شیشه‌ی تک جزئی است که از سردکردن سریع سیلیس مذاب به وجود می‌آید. شیشه‌ی سیلیسی در مقایسه با سایر انواع شیشه‌ها، دارای پایین‌ترین ضریب انبساط حرارتی و بیش‌ترین شوک‌پذیری حرارتی است. این ماده از مقاومت شیمیایی و سختی بالایی برخوردار است.

شیشه‌ی سیلیسی در دو نوع کدر و شفاف تولید می‌شود. شیشه‌ی سیلیسی کدر حاوی حباب‌های زیادی با قطر ۵٪ تا ۲٪ نانومتر است. شیشه‌های سیلیسی شفاف شکل ۱۰-۱۰ معمولاً از کریستال‌های خالص کوارتز ساخته می‌شود و نسبت به شیشه‌ی سیلیسی کدر، از خلوص بسیار بالاتری برخوردار است.



شکل ۱۰-۱۰- کاربرد شیشه‌ی سیلیسی در ساخت ظروف شیشه‌ای و صنعت ساختمان

۱۰-۶- شیشه‌ی سودالایمی: شیشه‌ی سودالایم یا شیشه‌ی آهک سود دار متداول‌ترین و پرکاربردترین نوع شیشه است. به طوری که بیش‌تر از ۹۵ درصد میزان کل شیشه تولید در جهان، شیشه‌ی سودالایم است. شیشه‌های در و پنجره ساختمان، شیشه‌های خودرو، بطری‌ها و بسیاری دیگر از محصولات شیشه‌ای روزمره از جنس شیشه سودالایم هستند. مهم‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده‌ی این نوع شیشه عبارت‌اند از: اکسید سیلیسیم، اکسید کلسیم لایم و اکسید سدیم سودا، که به ترتیب از سیلیس، سنگ آهک و کربنات سدیم تأمین می‌شوند. در شکل ۱۱-۱۰ تصویر شیشه‌های سودالایمی را ملاحظه می‌کنید.



شکل ۱۱-۱۰- نمونه‌هایی از شیشه‌های سودالایمی

**۳-۶-۱۰- شیشه‌های بوروسیلیکاتی:** شیشه‌های بوروسیلیکاتی معمولاً حاوی حدود ۱۰ درصد  $\text{B}_2\text{O}_3$ ، ۸۵ درصد سیلیس و کمتر از ۱ درصد  $\text{Na}_2\text{O}$  هستند. این نوع شیشه دارای ضریب انبساط حرارتی کم، مقاومت فوق العاده زیاد در برابر ضربه، پایداری عالی در برابر مواد شیمیایی و مقاومت الکتریکی بالاست. همچنین، این شیشه‌ها از هدایت حرارتی بالا و مقاومت زیاد در برابر شوک حرارتی، برخوردارند. از این رو، بسیاری از ظروف شیشه‌ای در معرض حرارت (مانند ظروف آزمایشگاهی و پخت و پز) از این نوع شیشه ساخته می‌شوند. این شیشه‌ها در بازار با نام‌های تجاری مانند پیرکس، سیماکس، ترکس و ... شناخته می‌شوند.

**۱۰-۱۲- نمونه‌ای از شیشه‌های بوروسیلیکاتی را، که در آزمایشگاه کاربرد دارند، در شکل ۱۲-۱۰ می‌بینید.**



شکل ۱۲-۱۰- شیشه‌های بوروسیلیکاتی

**۴-۶-۱۰- شیشه‌ی سربی:** شیشه‌ی کریستال یا شیشه‌ی سرب دار یکی از انواع شیشه‌های سیلیکاتی است که در ترکیب خود حاوی اکسید سرب است. این نوع شیشه دارای ظاهری درخشنده و شبیه به کریستال‌های کوارتز است. این شیشه‌ها به دلیل برخورداری از ضریب شکست نور بالا و پراکنده‌گی نور زیاد، دارای کاربرد مهم نوری است. این شیشه‌ها، همچنین، سختی کمی دارند و امکان تراشکاری آن‌ها وجود دارد. بنابراین، ظروف تزریقی موسوم به ضروف کریستال از این نوع شیشه‌ها ساخته می‌شوند. شیشه‌های سربی به دلیل برخورداری از مقاومت الکتریکی بالا برای ساخت لامپ‌های برق، لامپ‌های نئون دار و ... نیز استفاده می‌شوند. در شکل ۱۳-۱۰ یک نمونه شیشه‌ی سربی را می‌بینید.



شکل ۱۳- یک نمونه شیشه‌ی سربی

### پرسش و تمرین

- ۱- شیشه را تعریف کنید.
- ۲- ویژگی‌های اکسیدهای مورد مصرف در شیشه را طبق نظریه‌ی زاخاریاسن بیان کنید.
- ۳- اکسیدهای موجود در شیشه، طبق نظریه‌ی زاخاریاسن، به چند دسته تقسیم می‌شوند؟
- ۴- مهم‌ترین اکسیدهای شبکه‌ساز را نام ببرید.
- ۵- اکسیدهای مهم دگرگون‌ساز را نام ببرید.
- ۶- منشأ ایجاد بی‌نظمی در ساختار شیشه چیست؟
- ۷- مواد اولیه‌ی مصرفی در صنایع شیشه را نام ببرید.
- ۸- مهم‌ترین گذاز آورهای مصرفی در صنعت شیشه را نام ببرید و نحوه‌ی عمل آن‌ها را توضیح دهید.
- ۹- هدف استفاده از کربنات کلسیم در صنایع شیشه‌سازی چیست؟
- ۱۰- چرا از فلدسپارها در فرمول شیشه استفاده می‌شود؟
- ۱۱- نحوه‌ی عمل دولومیت در ساختار شیشه چیست؟
- ۱۲- برآکس چگونه باعث افزایش مقاومت شیشه در برابر شوک‌های حرارتی

می شود؟

۱۳- سولفات سدیم و سولفات کلسیم چگونه به بهتر شدن کیفیت شیشه کمک می کنند؟

۱۴- هدف استفاده از خرد شیشه در فرمول شیشه چیست؟

۱۵- انواع شیشه های تجاری مهم را نام بیرید.

۱۶- شیشه ای سیلیسی را تعریف کنید و خواص مهم آن را نام بیرید.

۱۷- پرکاربردترین و متداول ترین نوع شیشه کدام است؟ اجزای تشکیل دهنده آن را نام بیرید.

۱۸- خواص شیشه های بورو سیلیکاتی را نام بیرید و موارد مصرف آن ها را بیان کنید.

۱۹- موارد مصرف شیشه های سربی را نام بیرید و سبب استفاده از این نوع شیشه را در صنایع مذکور توضیح دهید.