

### 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 زاخاریاسن 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.

### ۱-۰- 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 تشکیل دهنده‌ی آن (اتم، یون یا مولکول)، در مقیاس چند برابر اندازه‌ی خود، از نظر چیده‌شدن در فضا دارای تناوب و نظم و ترتیب نباشد. در نتیجه، شیشه ماده‌ای است که از حالت مذاب طوری سرد شده که بدون تبلور یافتن، 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 می نامند.



شکل ۱-۱- نمونه ای از مصنوعات شیشه ای

## ۲-۱- شیمی شیشه

اگر یک ماده ی مذاب به سرعت سرد شود، به طوری که زمان کافی برای تشکیل ساختار منظم نداشته باشد، به ماده ی آمورف و شیشه ای تبدیل می شود. البته باید خاطر نشان کرد که سرعت سرد کردن برای مواد مختلف متفاوت است. به طوری که در برخی موارد ایجاد سرعت مطلوب برای شیشه سازی ناممکن است. برای مثال، برای تولید یک نوع فولاد شیشه ای باید گرما را با حداقل سرعت  $1000^{\circ}\text{C}$  در  $1/1000^{\circ}\text{C}$  ثانیه از فولاد گرفت تا به شیشه تبدیل شود. مشاهده می شود که در عمل شیشه سازی از هر ماده ای آسان نیست. لذا، زاخاریاسن<sup>۲</sup> اکسیدهایی را تعریف کرد که با سرعت های متعارف سرد کردن، قابلیت تبدیل شدن به شیشه را دارند و می توان از آن ها در تهیه ی شیشه استفاده کرد.

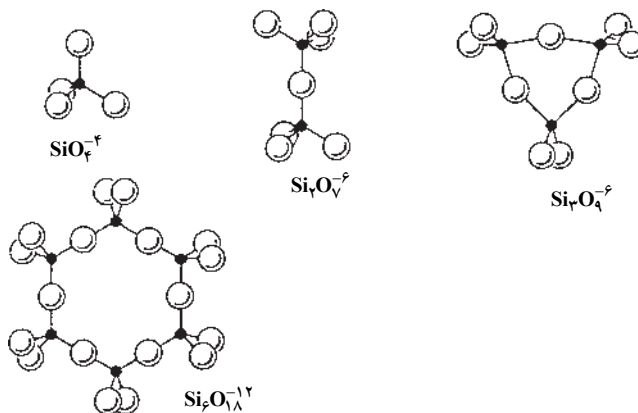
طبق نظریه زاخاریاسن این اکسیدها باید دارای ویژگی های زیر باشند:

- ۱- هر یون اکسیژن آن ها نباید به بیش از دو کاتیون متصل باشد.
- ۲- تعداد اکسیژن های اطراف کاتیون باید ۳ یا ۴ باشد.
- ۳- چند وجهی های اکسیژن اتم های رأس های خود را به اشتراک بگذارند.

---

۱- فوق تبرید: جابه جا شدن زمان نظم گیری (بلوری شدن) به دمای پایین تر، به طوری که افزایش ویسکوزیته مانع از ایجاد شرایط نظم گیری شود. به طور مثال، ایجاد شرایطی که دمای یخ زدن آب از  $0^{\circ}\text{C}$  به  $-4^{\circ}\text{C}$  کاهش یابد. در این شرایط آب با دمای زیر  $0^{\circ}\text{C}$  را مایع «فوق تبرید» می نامند.

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



شکل ۱-۲-۱- تتراندروهای سیلیس

### ۳-۱- اکسیدهای موجود در شیشه

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

#### ۱-۳-۱- 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  $B_2O_3$ ،  $P_2O_5$  و  $GeO_2$  نیز اشاره کرد.

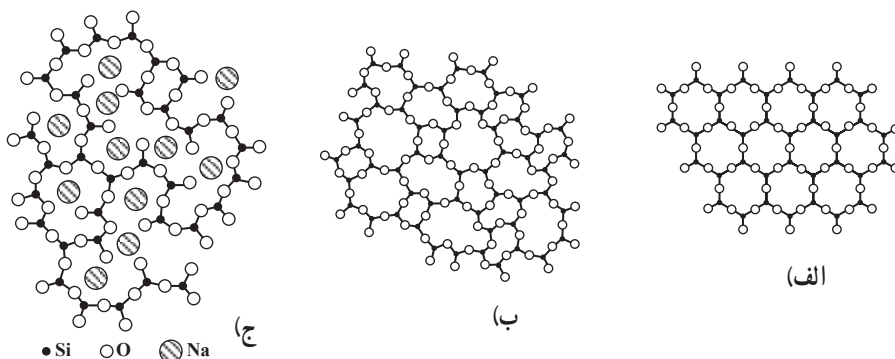
#### ۲-۳-۱- اکسیدهای دگرگون‌ساز: اکسیدهای دگرگون‌ساز اکسیدهایی هستند که به تنهایی

قادر به تشکیل شیشه نیستند، ولی اگر به اکسیدهای شبکه‌ساز افزوده شوند، با ایجاد اکسیژن‌های تک اتصالی، باعث می‌شوند گسستگی ساختار شیشه، کاهش نقطه‌ی ذوب و افزایش ضریب انبساط حرارتی این محصول، صورت گیرد.

معروف‌ترین دگرگون‌سازها عبارت‌اند از:  $Na_2O$ ،  $K_2O$ ،  $CaO$  و  $MgO$  (یون‌های قلیایی و

قلیایی خاکی)

باورود  $Na_2O$  به ترکیب شیشه، یک اکسیژن از مولکول  $Na_2O$  وارد شبکه‌ی سیلیس می‌شود و اکسیژن مشترک به یک  $Si$  می‌چسبد و یک اکسیژن دیگر مولکول  $Na_2O$  نیز به  $Si$  دیگری متصل می‌شود. با این عمل پیوند، تتراندروهای سیلیس از یکدیگر باز می‌شوند و سیلیس‌های جزیره‌ای ایجاد می‌کنند. چنین اکسیژن‌هایی را تک اتصال گویند. درضمن یون سدیم ( $Na^+$ ) برای خنثی کردن بار منفی اکسیژن‌های تک اتصال نیز لازم است.



شکل ۳-۱- ساختار (الف) سیلیس متبلور (ب) شیشه‌ی سیلیسی (ج) شیشه‌ی سدیم سیلیکاتی

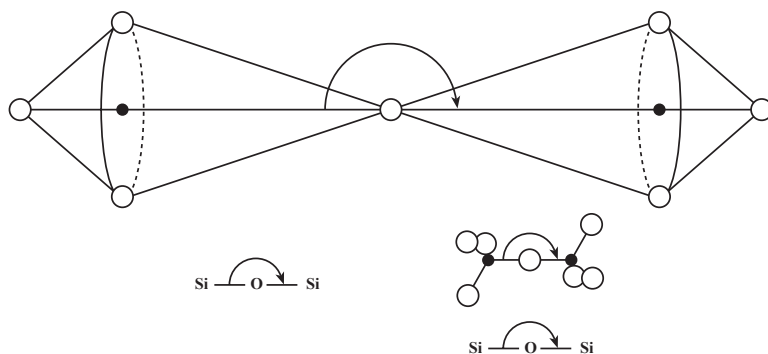
۳-۳-۱۰ اکسیدهای واسطه: این اکسیدها به تنهایی قابلیت شیشه‌ای شدن ندارند و بسته به شرایط، گاه شبکه‌سازند و گاه دگرگون‌ساز.

از مهم‌ترین اکسیدهای واسطه می‌توان به  $Al_2O_3$  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 بی‌نظمی) 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.

به‌طور کلی وقتی دو تا تتراندر از یک رأس به هم متصل می‌شوند، زاویه‌ی بین آن‌ها می‌تواند از  $12^\circ$  تا  $18^\circ$  درجه تغییر کند. در سیستم‌های شیشه‌ای این زاویه به‌طور متوسط بین  $135^\circ$  و  $155^\circ$  درجه است که منشأ ایجاد بی‌نظمی در شیشه و نبودن نظم بلند دامنه است.



شکل ۴-۱- زاویه‌ی بین تتراندرهای سیلیس

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

### ۵-۱-۱- اکسیدهای شبکه‌ساز:

$\text{SiO}_2$ ،  $\text{GeO}_2$ ،  $\text{P}_2\text{O}_5$ ،  $\text{B}_2\text{O}_3$  جزء مواد اولیه سازنده‌ی شبکه‌ی اصلی شیشه به شمار

می‌روند.

سیلیس با فرمول شیمیایی  $\text{SiO}_2$  دارای نقطه‌ی ذوب  $1710^\circ\text{C}$  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 ۵-۱ تصویر پودر سیلیس و بلور کوارتز را نمایش می‌دهد.



الف) پودر سیلیس

ب) بلور کوارتز

شکل ۵-۱

### ۵-۱-۲- گداز آورها: مهم‌ترین گداز آورها عبارت‌اند از اکسید سدیم، اکسید پتاسیم،

اکسید لیتیم، اکسید روبیدیم و اکسید سزیم. 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.

### ۵-۱-۳- 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 ۶-۱ 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 R در آن سدیم، پتاسیم یا مخلوطی از هر دو است. این کانی بهترین تأمین کننده آلومین در فرمولاسیون شیشه است. آلومین ( $Al_2O_3$ ) عاملی است که باعث استحکام و دوام شیشه می شود. علاوه بر این، فلدسپار با تأمین مقداری از سیلیس و اکسید سدیم لازم برای شیشه، باعث صرفه جویی در مصرف سیلیس و سودااش می شود. شکل ۷-۱۰- تصویر کانی ارتوکلاز را نمایش می دهد که از انواع فلدسپارهاست.



شکل ۷-۱۰- تصویر کانی ارتوکلاز

۵-۱۰- دولومیت: دولومیت، با فرمول  $(\text{CO}_3)_2\text{Ca.Mg}$ ، 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 لوستری 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

۶-۵-۱۰- سدیم نیترات: نمک سدیم نیترات با فرمول شیشه  $\text{NaNO}_3$  اگرچه به مقدار بسیار کم (کم‌تر از ۵٪ در صد) 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.



۷-۵-۱۰- براکس: براکس یا دی سدیم تترابرات، با فرمول  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  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 به شدت کاهش می‌دهد. هم‌چنین سبب مقاومت شیشه در مقابل شوک‌های حرارتی می‌شود. در شکل ۹-۱۰ تصویر این ماده‌ی اولیه‌ی شیشه را می‌بینید.

شکل ۹-۱۰- براکس

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  $\text{SO}_2$  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 ژپس یا گچ طبیعی با فرمول  $2\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CaSO}_4$  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، سلنیم، کبالت اکسید، آرسنیک اکسید و... است، که جهت بی‌رنگ کردن شیشه از آن‌ها استفاده می‌شود.

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

## ۶-۱۰- 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.

۱-۶-۱۰ شیشه‌ی سیلیسی: شیشه‌ی سیلیسی یا سیلیس آمورف، یک نوع شیشه‌ی تک‌جزئی است که از سرد کردن سریع سیلیس مذاب به‌وجود 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 ۰/۰۵ تا ۰/۲ 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

۲-۶-۱۰- شیشه‌ی سودالایمی: شیشه‌ی سودالایم یا شیشه‌ی آهک سود دار متداول‌ترین و پرکاربردترین نوع شیشه است. به‌طوری‌که 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 به‌ترتیب 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- شیشه‌ی بوروسیلیکاتی: شیشه‌های بوروسیلیکاتی معمولاً حاوی حدود ۲۰-۱۰ درصد  $B_2O_3$ ، ۸۵-۸۰ درصد سیلیس و کم‌تر از ۱۰ درصد  $Na_2O$  هستند. این نوع شیشه دارای ضریب انبساط حرارتی کم، مقاومت فوق‌العاده 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.

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



شکل ۱۲-۱۰- شیشه‌های بوروسیلیکاتی

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



شکل ۱۳-۱۰- 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 گداز 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- براکس چگونه باعث افزایش مقاومت شیشه در برابر شوک‌های حرارتی

می‌شود؟

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

می‌کنند؟

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

۱۵- انواع شیشه‌های تجاری مهم را نام ببرید.

۱۶- شیشه‌ی سیلیسی را تعریف کنید و خواص مهم آن را نام ببرید.

۱۷- پرکاربردترین و متداول‌ترین نوع شیشه کدام است؟ اجزای تشکیل دهنده‌ی

آن را نام ببرید.

۱۸- خواص شیشه‌های بوروسیلیکاتی را نام ببرید و موارد مصرف آن‌ها را بیان

کنید.

۱۹- موارد مصرف شیشه‌های سربی را نام ببرید و سبب استفاده از این نوع

شیشه را در صنایع مذکور توضیح دهید.