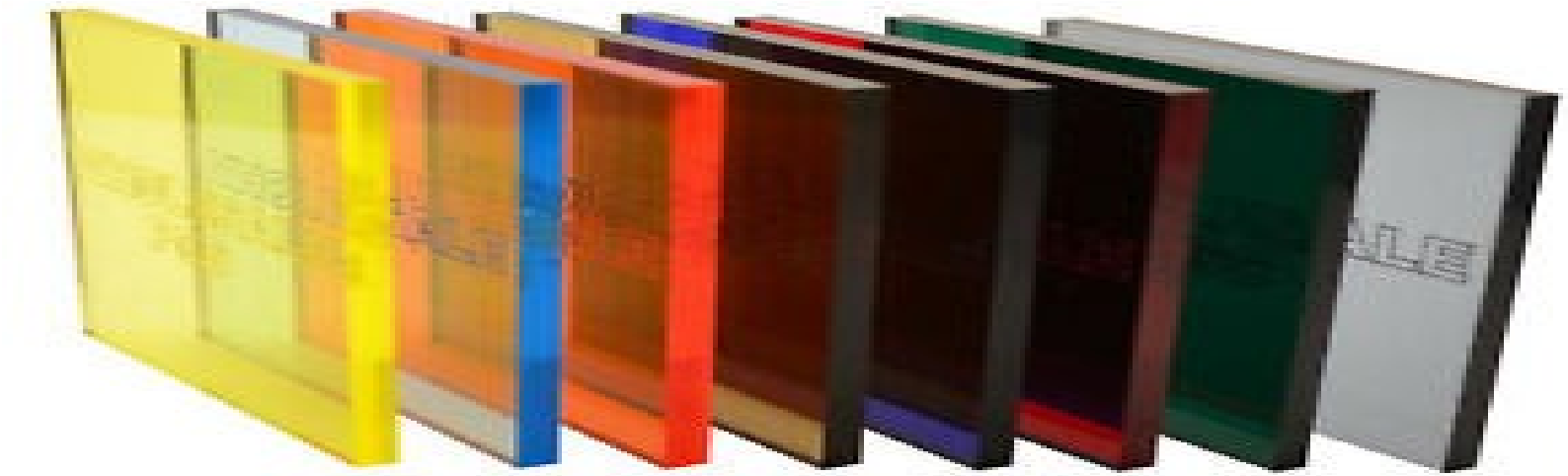
اصول مهندسی سرامیک ها

شیشه ها

ساختار اتمی
تشکیل شیشه
نقش مواد اصلی
انواع کوارتزی-سودالایم- بوروسیلیکاتی-
کریستال-فوتوکروم-بایو
شیشه سرامیک

شیشه ها دسته‌ای از مواد آمورف هستند که از منجمد شدن یک مذاب بدون فرایند کریستالیزه شدن به وجود می‌آیند. یعنی در هنگام انجماد نظمی در ساختار کریستالی آن‌ها مشاهده نمی‌شود.

شیشه از بسیاری از جهات شبیه سرامیک است و تقریباً تمام خواص آن را هم دارد: دوام، شکنندگی، مقاومت الکتریکی و حرارتی بالانداشتن واکنش پذیری شیمیایی. شیشه اکسیدی مثل همان شیشه هایی که در محصولات خانگی کاربرد دارند، یک ویژگی هم دیگر هم دارند: این شیشه ها در برابر طیفی از نور که با نام نور مرئی شناخته می شود، شفاف هستند.



چرا شیشه شفاف است و نور از آن عبور میکند؟

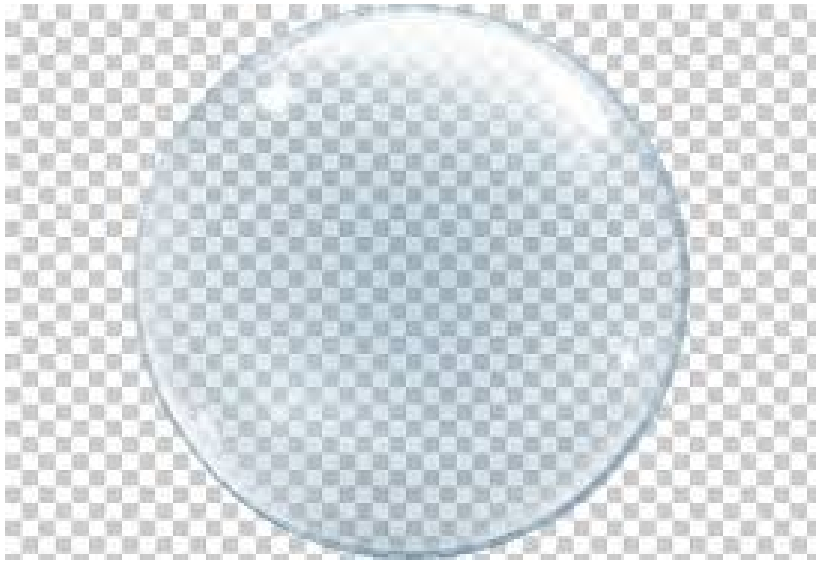
فوتون های نور مرئی با طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر (بنفش، نیلی، آبی، سبز، زرد، نارنجی و قرمز) انرژی کافی برای تحریک الکترون های شیشه و رساندن آن به سطح انرژی بالاتر جهت جذب یا انعکاس را ندارند. لذا عبور می کنند.

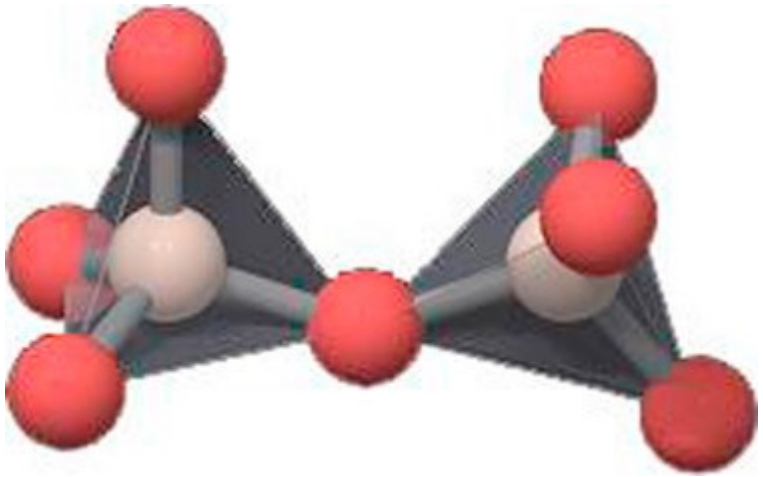
ساختار کریستالی مواد جامد به صورت منظم و فشرده است و مانع عبور امواج نور از می شود. اما ساختار شیشه مانند مواد مایع به صورت نا منظم بوده و اتصالاتشان محکم نیست. لذا امواج نوری می توانند از بین آن ها عبور کنند.

فاصله چهار وجهی های عمدتا سیلیسی ساختار شیشه زیاد است و پیوند گسسته دارند و قابلیت بازتاب و یا شکست پرتو نور راندارند.

شیشه ها دسته صفحات منظم اتمی که مانند سدی باعث ایجاد همکنش تبادلات فوتون-الکترونی لایه های ظرفیت با پرتو ورودی شود را ندارند. لذا پرتوهای نور عبور می کنند.

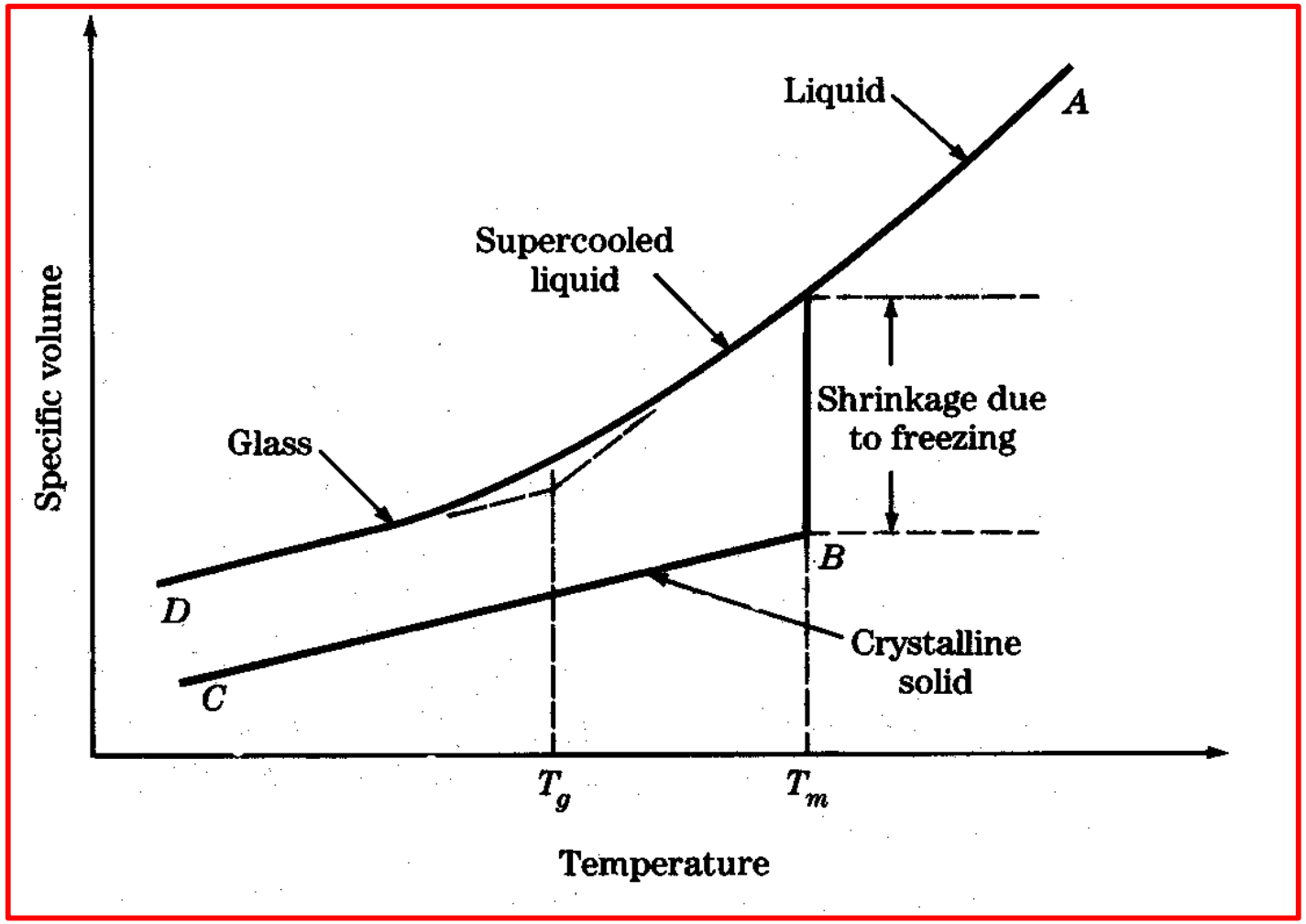
شیشه ها مرز دانه ندارند که باعث شکست و یا بازتاب امواج نور شود.





دمای انتقال شیشه‌ای Glass Transition Temperature

حین سرد شدن مذاب شیشه هنگام عبور از دمای ذوب بلافاصله منجمد نمی شود و تغییرات در کاهش سیالیت بصورت پیوسته است و به حالتی خمیری درآمده و در نهایت سفت و سپس جامد می شود. این جامد را شیشه نامند. شیشه نوعی مایع است که ظاهرا جامد است!



Network formers, modifiers and intermediates

Glass network formers

Form the interconnected backbone glass network

Glass network modifiers

Present as ions to alter the glass network Compensated by non-bridging oxygen in oxide glasses Usually reduce glass network connectivity.

Intermediates

Can function as network formers or modifiers depending on glass composition.

- ✓ Glass former: high valence state, covalent bonding with O
- ✓ Modifier: low valence state, ionic bonding with O

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

Network modifiers

Glass formers

Intermediates

شیشه سیلیسی یا کوارتزی

خلوص این دسته بین ۹۵/۹۹-۹۷/۹۹ درصد است. درجه ذوب آن‌ها بالاست و معمولا ذوب آن‌ها در دمای حدود ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد. به منظور حذف حباب‌های گازی حرارت‌دادن تحت خلا انجام می‌شود.

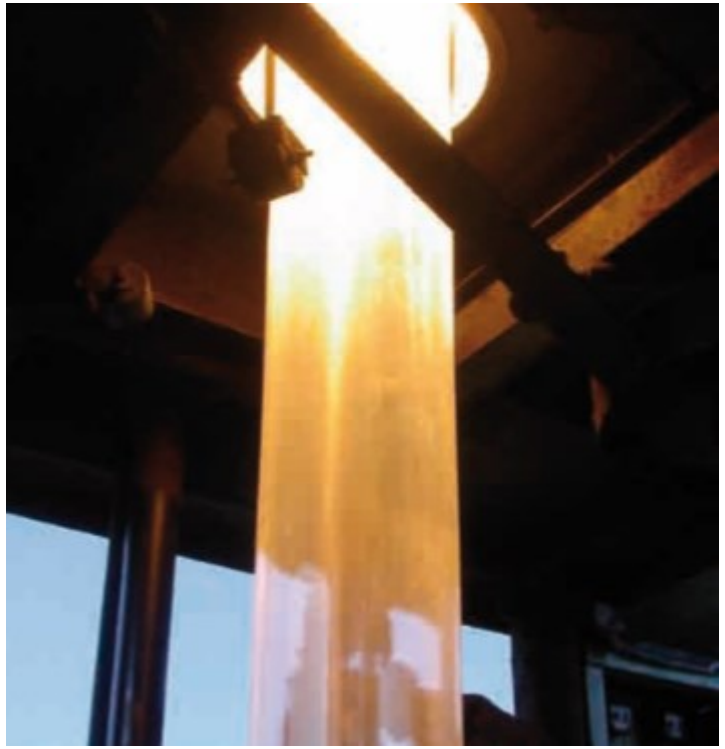
انبساط حرارتی پایین

استحکام فشاری بالا

ضریب شکست پایین

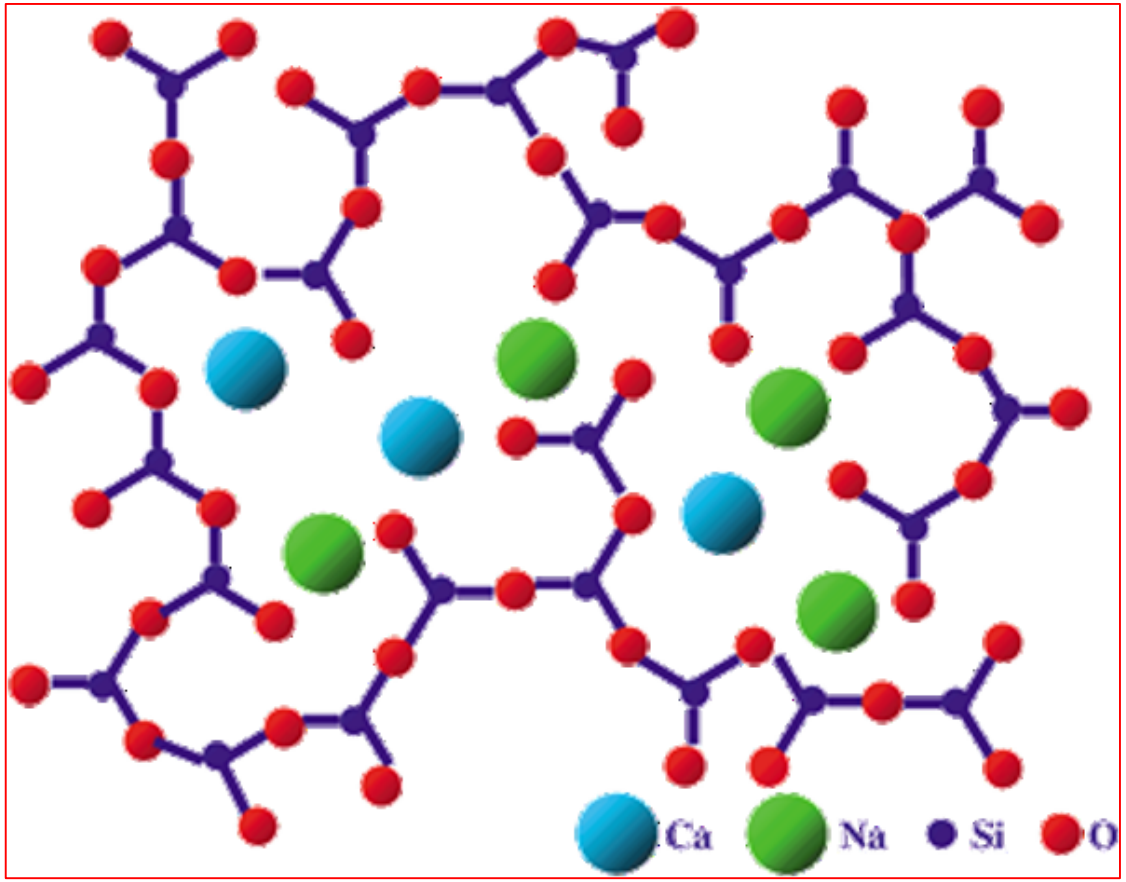
و مقاومت به خوردگی بالا

باعث شده تا از آن‌ها در ساخت تیوب کوره‌ها، بوته‌ها و لنزها استفاده شود.



شیشه سودالایم Soda-lime Glass

از معمول ترین و پرمصرف ترین شیشه هایی است که به نوع تخت یا پنجره نیز معروف است.



Chemical composition	Weight%
SiO_2	73
Na_2O	14
CaO	9
AI_2O_3	0.15
K_2O	0.03
MgO	4
TiO_2	0.02
Fe_2O_3	0.1

شیشه بوروسیلیکاتی Borosilicate Glass





این شیشه‌ها ضریب انبساط حرارتی پایین و شوک پذیری حرارتی بالا و مقاومت شیمیایی بالایی دارند. از ۸۰ درصد وزنی سیلیس و حدود ۱۳ درصد اکسید بوراستفاده می‌شود. پیرکس را می‌توان در دسته شیشه های بوروسیلیکاتی قرار داد. (شیشه ۳/۳)

Material	Percentage
SiO_2	80.6
B_2O_3	13.0
Na_2O	4.0
Al_2O_3	2.3

شیشه کریستال

کریستال به شیشه‌هایی گفته می‌شود که کاملا براق باشند و بتوانند نور را بازتاب کنند. جز اصلی تشکیل دهنده‌ی این آن‌ها اکسید پتاسیم و اکسید سرب است. این اکسیدها به طور معمول در شیشه های اپتیکی (نوری)، تکنیکی و آب‌بندی استفاده می‌شوند. شیشه های کریستالی سربی عموما بین ۲۴-۳۲ درصد وزنی اکسید سرب دارند. از خصوصیات بارز این دسته می‌توان به شکل‌پذیری، برش‌پذیری و دانسیته‌ی بالای آن‌ها اشاره کرد.



	Typical PbO Crystal Glass	Lead free Glass (BaO)	Lead free Glass (w/o BaO)
Na_2O	3-5	7,5-11	8,6-10,9
K_2O	**10-14**	5-7	8,7-10
BaO		**5,9-8,9**	
Al_2O_3	<0,05	**0,4-3,4**	1-2
ZnO	0-2	0,9-2,3	**2,3-5,5**
PbO	**25-32**		
CaO		**2-6**	**4-6**
TiO_2		<0,05	**1-1,7**

شیشه فتوکرومیک Photochromic Glass

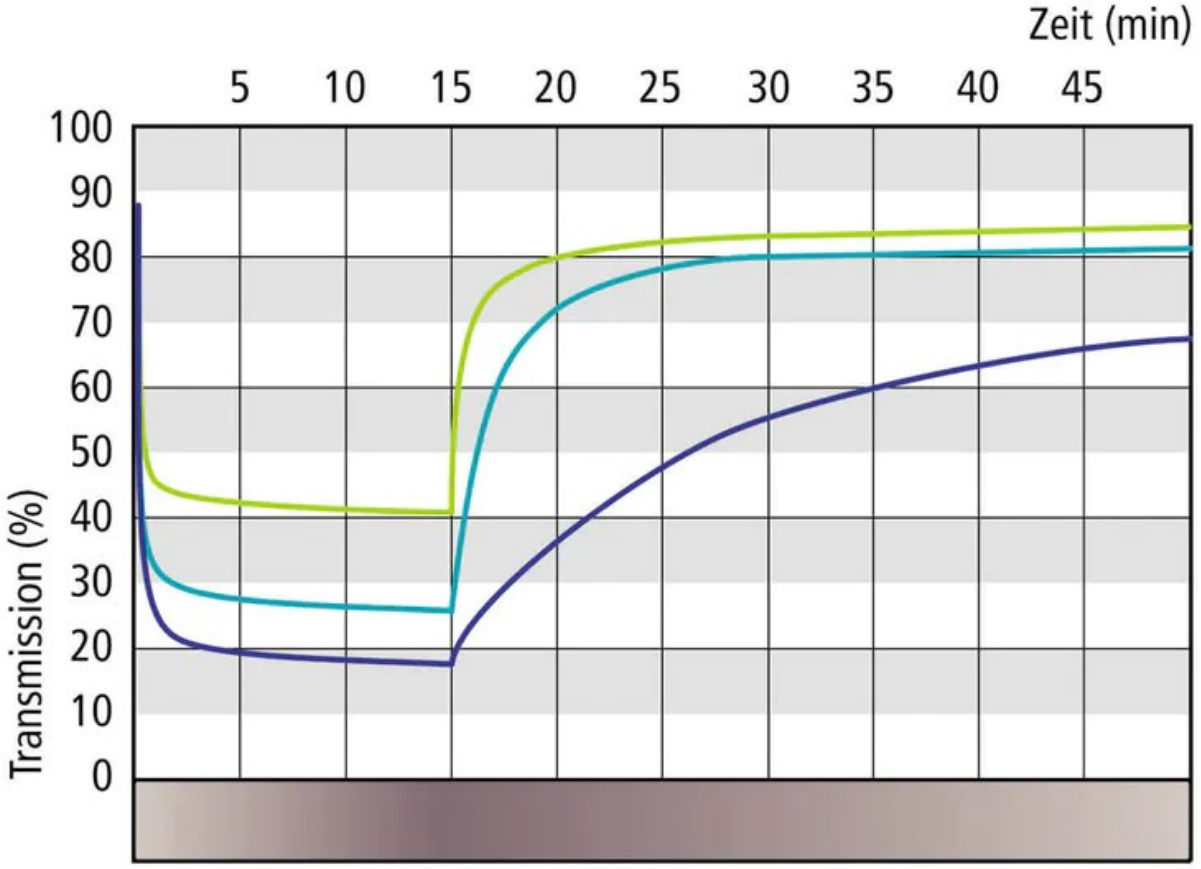
فتوکرومیک‌ها زمانی که در معرض نور قرار می‌گیرند، تیره و زمانی که تابش نور قطع می‌شود، به حالت اولیه‌ی خود باز می گردند. این ویژگی به علت وجود پدیده ای به نام فتوکروم است. ماده ای نظیر کلرید نقره AgCl از جمله موادی است که این خاصیت را به آن‌ها می‌دهد. از جمله کاربردهای شیشه فتوکرومیک می‌توان به شیشه عینک و برخی لنزهای دوربین اشاره کرد.

Photochromic sunglasses



$$AgCl + light \rightleftharpoons Ag + Cl$$

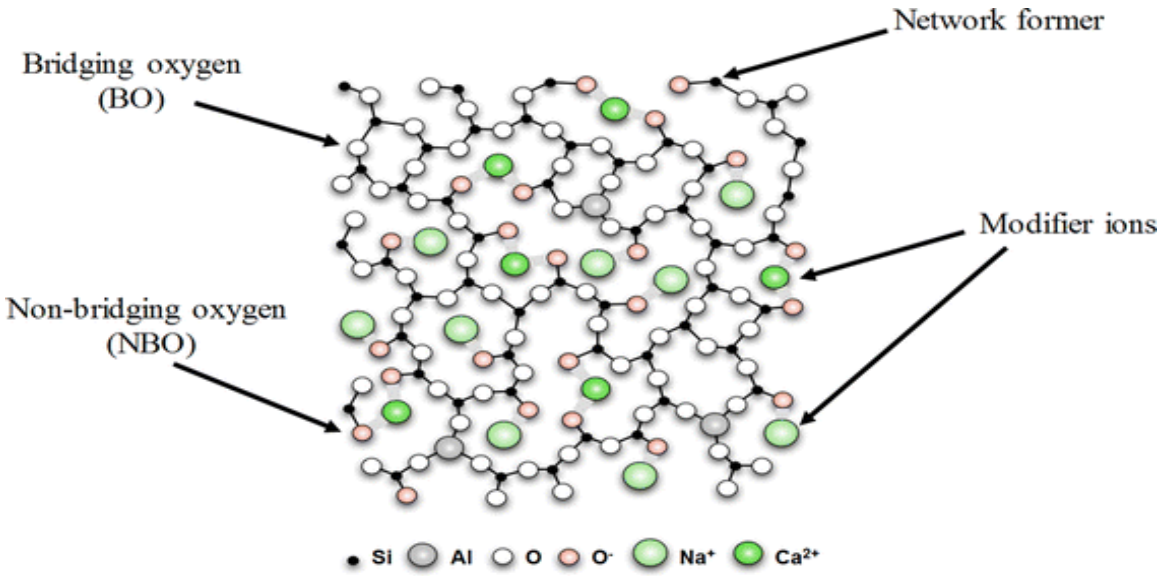
(transparent) (dark)

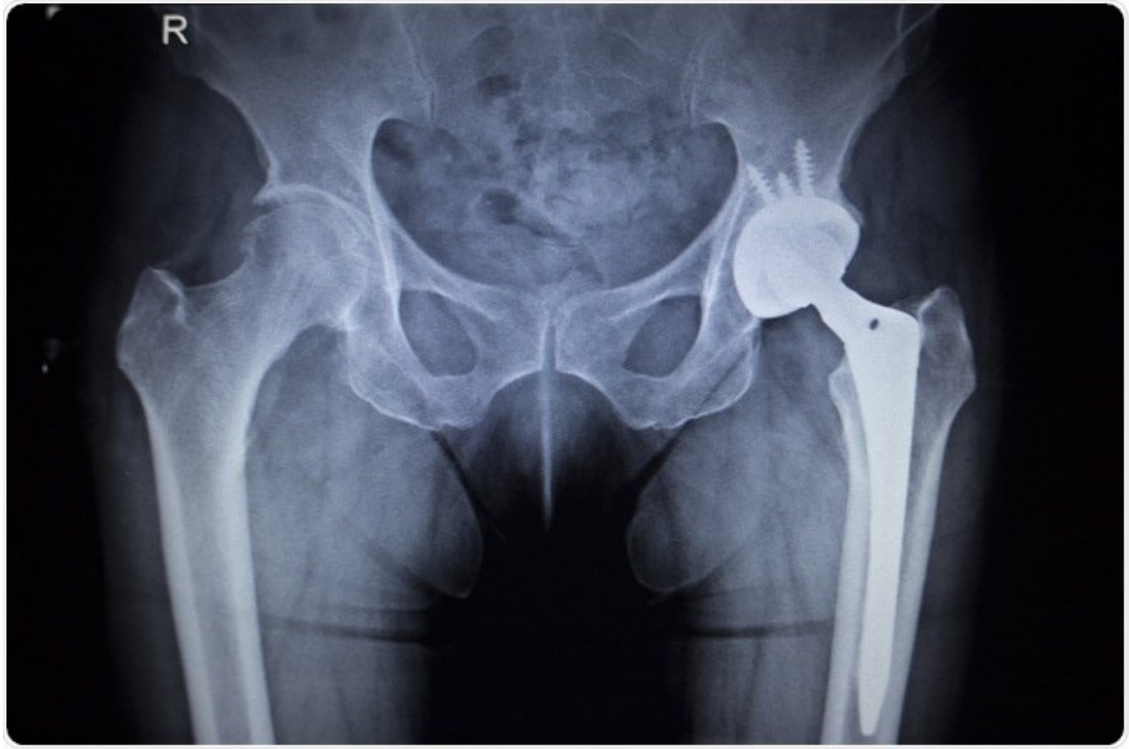


شیشه بایو Bioglass

بیوگلس یکی از اولین مواد کاملاً ساختگی است که یکپارچه به استخوان متصل می‌شود؛ و توسط لری هنچ در اواخر دهه ۶۰ میلادی ساخته شد.

Bioglass type	Molar percentage of substance in bioglass				Particle size
	SiO_2	CaO	Na_2O	P_2O_5	
A2	40	54	0	6	$< 5\,\mu m$
S2	80	16	0	4	$< 5\,\mu m$
NBG	46	27	24	3	30–100 nm



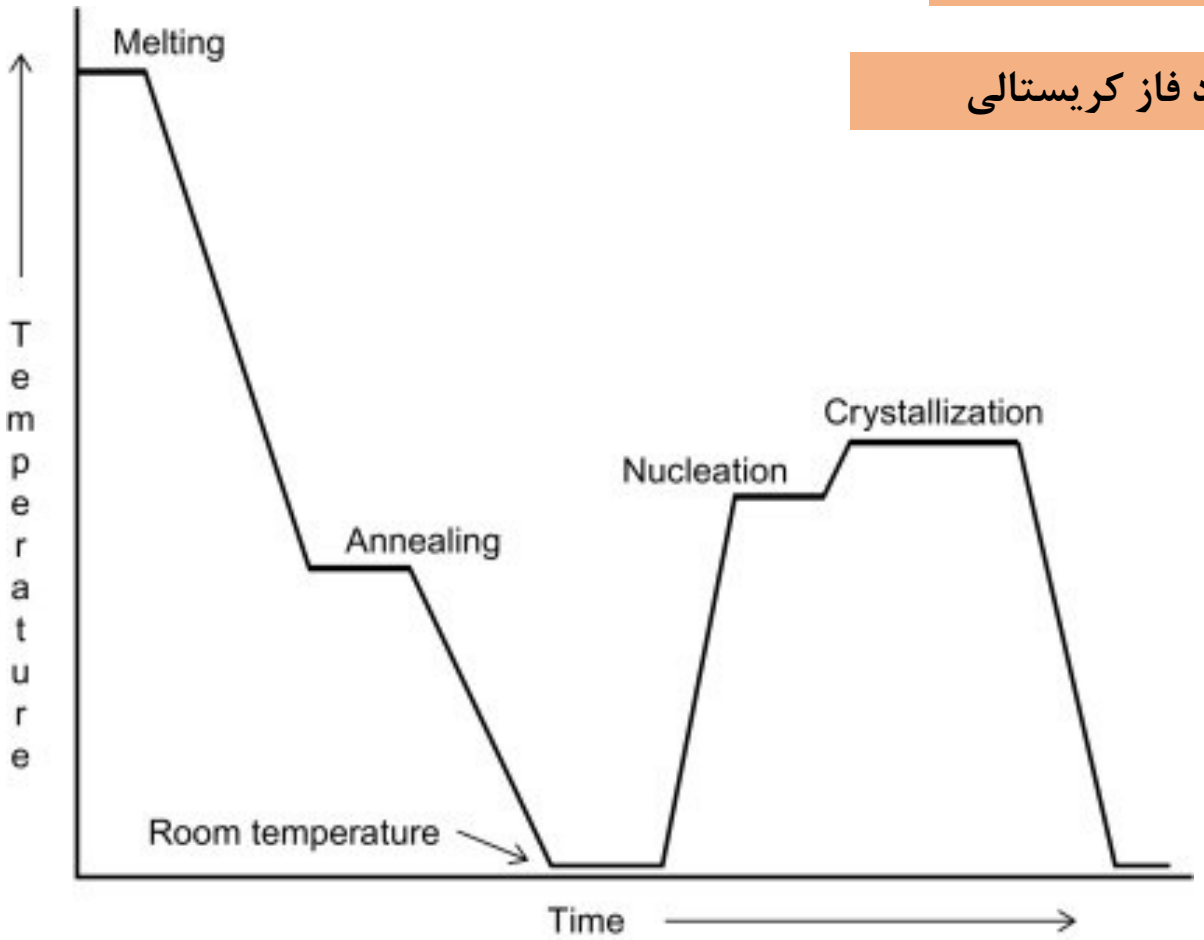


شیشه سرامیک ها

ساخت قطعات شیشه سرامیکی

تولید و شکل‌دهی مذاب شیشه به روش‌های مرسوم شکل‌دهی شیشه

عملیات حرارتی در دماهای جوانه زنی و رشد جهت ایجاد فاز کریستالی





مزایا

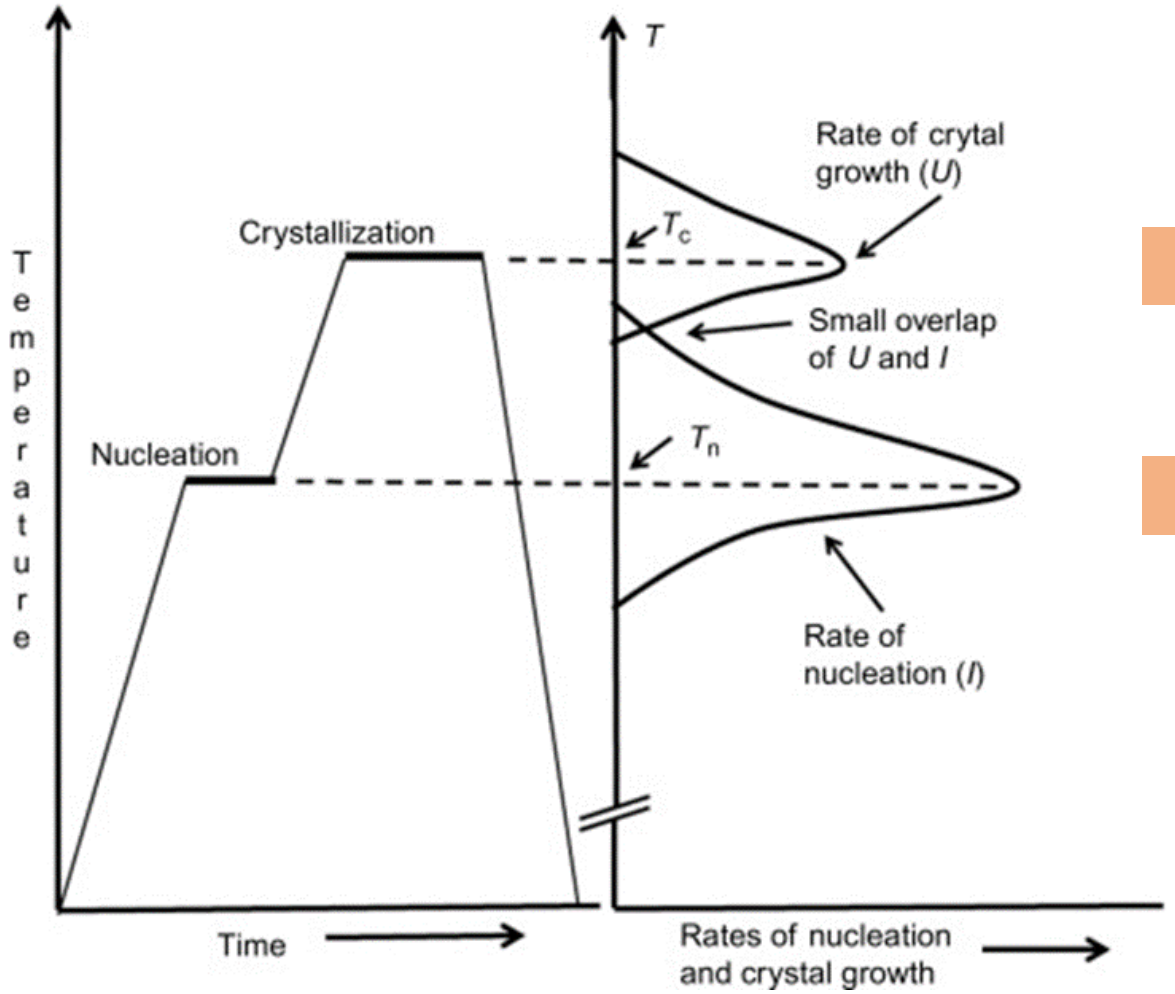
- ✓ چگالی کم
- ✓ مقاومت شیمیایی خوب
- ✓ مقاومت الکتریکی بالا
- ✓ استحکام مکانیکی بالا
- ✓ ضریب انبساط بسیار پایین



کاربرد

- ✓ ظروف شوک‌پذیر آشپزخانه
- ✓ مقره‌های الکتریکی،
- ✓ لوله‌ها و پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی
- ✓ قطعات الکترونیکی و اپتیکی
- ✓ دماغه‌های موشک
- ✓ آئینه‌های تلسکوپ

هر دو رویداد جوانه زنی و رشد منجر به تشکیل فاز سرامیکی کریستالین می شود.



نرخ رشد همان مقدار فاز کریستالین است که دارای دمای بهینه است

نرخ جوانه زنی در دمای جوانه زنی ماکزیمم است

ارتباط فرمولاسون در شیشه ها و خواص شیشه

- ✓ در شیشه های سودا لایم چهار وجهی سیلیسی را با Q نشان می دهیم
- ✓ و اگر تمام اکسیژن های گوشه این چهار وجهی پل ساز باشند Q4 است.
- ✓ و اگر یک اکسیژن مثلا با سدیم پیوند دهد وغیر پل ساز باشد این چهار وجهی Q3 است
- ✓ به همین ترتیب اگر مثلا دو اکسیژن پل ساز باشند Q2 و به همین ترتیب Q1 و Q0 را داریم.

- ✓ به ازای یک اتم سدیم اضافه شده به ترکیب یک غیر پل ساز ساخته می شود و یک چهاروجهی Q3 ایجاد می کند. پس با افزودن سدیم تعداد Q3 ها زیاد می شود.
- ✓ و با افزایش آنها انسجام کل شبکه شیشه کاهش و مثلا استحکام کم می شود.

فرمول یک شیشه را می توان به صورت زیر نوشت. که x معمولا درصد مولی است.

$$x(Na_2O)\text{-}(100\text{-}x)SiO_2$$

با دانستن این نکته که تمام اکسیژن ها حتما حداقل در گوشه یک چها وجهی هستند و نوشتن معادله تعداد آنها با استفاده از فرمول بالا و همچنین از معادله تعداد Q4 ها و Q3 ها نتایج زیر را داریم:

$$Q3=2x$$

$$Q4=100-3x$$

اثر CaO و Al2O3

رفتار اکسید کلسیم دقیقا مانند سدیم است
با این تفاوت که کلسیم دارای ظرفیت ۲ است و می تواند بین دو اتم اکسیژن باشد و انسجام شبکه در آن نسبت به سدیم بهتر است.
به هر حال به مانند سدیم Q3 ها را افزایش می دهد.
و مقدار آن در روابط با مقدار سدیم جمع می شود.

رفتار آلومینیوم متفاوت است.

آلومینیوم در صورتی که کمتر از مجموع سدیم + کلسیم باشد می تواند به جای (مانند) Si در چهار وجهی بنشیند.

اما اگر مقدار آن بیشتر باشد، مقدار مازاد همان نقش دگرگون ساز را بازی می کند.

در حالت نقش شبکه ساز چون ظرفیت Al +3 است بنابراین برای جبران بار چهاروجهی یک اتم سدیم نیز مورد نیاز است.

در واقع یک اتم آلومینیوم و سدیم با یکدیگر نقش یک اتم Si را بازی می کنند.

بنابراین با تشکیل ۴ وجهی های Al مقدار سدیم های ایجاد کننده اکسیژن غیر پل ساز نیز کم می شوند.

با کاهش مقدار اکسیژن های غیر پل ساز در نتیجه تعداد Q4 ها افزایش می یابد و خواص مکانیکی بهبود می یابد.