

مطالعه ترمودینامیک فرایند ساخت شیشه های سربی

رفیع علی رحیمی^۱* و سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲

^۱ پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، صندوق پستی ۴۹۸-۳۱۴۸۵

کرج، ایران

تلفن: ۰۲۶-۳۴۴۳۶۳۹۵

دورنگار: ۰۲۶-۳۴۴۶۴۰۵۵

RARahimi@NRCAM.org

^۲ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵، تهران، ایران

sadrnezh@sharif.edu

چکیده

در این تحقیق از مواد اولیه سیلیس (SiO_2) و اکسید سرب (Pb_3O_4) به منظور تهیه شیشه سربی با ترکیب ۴۰٪ مولی PbO و ۶۰٪ مولی SiO_2 استفاده شده است و تغییرات شیمیایی مواد اولیه و محصولات واکنش در اثر حرارت دادن تا رسیدن به محصول نهایی، از نظر ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. از جداول معتبر، اطلاعات ترمودینامیکی مورد نیاز اجزا تهیه، و مقادیر انرژی آزاد، انتالپی و انتروپی برای تک تک اجزا و واکنشهای شیمیایی در دمای 1300°C محاسبه گردید. چون شیشه حاصل مخلوطی از سیلیس و سیلیکات سرب است، مقادیر مورد نظر برای حالت مخلوط در دمای 1300°C و دمای اتاق محاسبه گردید. در نهایت روابطی برای محاسبه انتالپی، انتروپی و ظرفیت گرمای ویژه برای شیشه در محدوده بین دمای T_g و دمای ذوب ارائه شده است.

کلمات کلیدی: شیشه سربی، ترکیبات واسط، عاملهای ترمودینامیکی، واکنشهای شیمیایی.

Thermodynamical study of lead silicate glass manufacturing process

Rafi Ali Rahimi and Seied Khatiboleslam Sadrnezhaad

¹Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Center,
Karaj, Iran, PO. BOX:31485/498

RARahimi@NRCAM.org

rrahimi@aeoi.org.ir

²Material Science and Engineering School, Technical University of Sharif,
Tehran, Iran, PO. BOX:11365/9466

sadrnezh@sharif.edu

Abstract

In this work, silica and Pb_3O_4 were used for manufacturing of lead silicate glass with composition of 40 mole% PbO and 60 mole% SiO_2 . The chemical changes which occurred by the heating of raw materials and primary chemical products until reaching to final product were studied from thermodynamical point of view. Based on the standard data tables, Gibbs free energy, enthalpy and entropy of formation of all components and chemical reactions were calculated at $1300^\circ C$ corresponding with the relevant phase diagram. Since the glass was a mixture of the components of silica and $PbSiO_3$, the Gibbs free energy, enthalpy and entropy of mixture were calculated at room temperature and at $1300^\circ C$. Finally, the relations for calculation of free energy, enthalpy, entropy and heat capacity of glass in the temperature between T_g and melting point of glass were extracted.

Keywords: Lead glass, Intermediate compositions, Thermodynamical parameters, Chemical compositions.

شیشه سیلیکات سرب به دلیل داشتن ضریب شکست نوری بالا دارای کاربرد گسترده ای از جمله به عنوان شیشه پنجره در آزمایشگاه های هات سل، رادیولوژی و رادیوگرافی برای حفاظت در برابر اشعه های گاما و ایکس، شیشه های تلویزیون و الکترودهای شیشه ای می باشند. بر پایه مطالعات انجام گرفته روی ساختار شیشه $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ با نسبت های مختلف SiO_2/PbO ، با استفاده از تکنیک های آنالیزی متنوع از جمله: $^{29}\text{Si MAS NMR}$ ، XPS ، $^{207}\text{Pb NMR}$ و XAFS ، مشخص شده است که تا ۴۰ درصد مولی اکسید سرب درون ترکیب سیلیکات سرب، SiO_2 شیشه ساز اصلی می باشد ولی بالای آن سیلیکا از طریق زنجیره های اکسید سرب به همدیگر متصل می شود. بطور کلی برای ترکیب شیشه با اکسید سرب بالای ۵۰ درصد مولی، ساختار سیلیکاتی شکسته شده و شبکه شیشه تنها دارای چهار وجهی هایی از سیلیکا می باشد که دارای یک یا دو اتصال مستقیم با چهار وجهی های سیلیکاتی مجاور می باشد. گوشه های دیگر آن توسط سرب به چهاروجهی های مجاور متصل می شوند [۵-۱].

حالت تعادل یک سیستم اکسیدی چند جزئی، چند فازی بودن آن است. یک سیستم بلوری چند جزئی، ریزساختاری متشکل از N فاز مینرالی تشکیل می دهد. سیستم های بلوری دارای ساختار مشخص هستند به طوری که هر کدام از آنها در جایگاه معینی در شبکه قرار می گیرند و بطور کلی اطلاعات ترمودینامیکی کاملاً معلوم دارند. در مقایسه، مذابهای چند جزئی یا همتای جامد آنها (شیشه ها) اساساً یکنواخت هستند و هیچگونه الگوی دیفراکتومتری ندارند. با این وجود طبیعت غیریکنواخت معادل بلوری شان را با دو خصیصه ساختار شیمیایی با نظم با برد کوتاه^۱ مثل اجزای محلولهای اسیدی یا ساختار شیمیایی با نظم با برد متوسط^۲ مثل شیشه ها و مذابهای اکسیدی منعکس می کنند. در این مواد نحوه چینش، آرایش و ترتیب قرار گیری اتمها در ابعاد به مقدار کمی بالاتر از فواصل اتمی، به کلی تغییر می کند. سلول اولیه^۳ مشابه با ساختار بلوری ترکیب شیمیایی مربوطه را دارند ولی بر عکس شبکه بلوری، در ابعاد به فاصله دو یا سه اتم به بالا، این سلولهای اولیه با زوایای مختلف در کنار هم قرار می گیرند و نظمی که در شبکه بلوری وجود دارد را از دست می دهند. این مواد از نظر انرژی اتصال شبکه ای همانند هم نوع بلوری خود می باشند. بررسی

¹ Short range order

² Medium range order

³ Unit cell

ترمودینامیکی در زمینه فرایند ذوب شیشه براساس وجود اجزایی در حد نانومتری در ساختار شیشه مورد بررسی قرار می گیرد در غیر این صورت امکان مطالعه در این زمینه وجود ندارد [۸-۶].

شیشه های سیلیکاتی که امروزه در حجم بسیار وسیع در جهان تولید و مورد استفاده قرار می گیرند، شاخه ای از مواد آمورف هستند. شیشه در اثر فعل و انفعالات شیمیایی و حرارتی که روی مواد اولیه مختلف انجام می گیرد، در دمای بالا ذوب و بدلیل مسائل کینتیکی بدون تبلور و با همان ساختار حالت مذاب، تا دمای محیط خنک می شود. شیشه از نظر ترمودینامیکی فاز پایداری نیست و حتی در مراجع معتبر علمی بین المللی نیز اطلاعات کمتری در زمینه مطالعات ترمودینامیکی روی واکنش های شیمیایی ذوب شیشه وجود دارد [۸-۱].

بررسی روند انجام واکنشهای مختلف شیمیایی در ذوب شیشه از مباحث خیلی مهمی می باشد که تا کنون کمتر به آن پرداخته شده است. در این کار سیر انجام واکنش شیمیایی و تشکیل مذابهای مختلف با مقادیر مختلف اکسید سرب با استفاده از دیاگرام فازی $PbO-SiO_2$ مورد مطالعه قرار می گیرد. مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه شیشه های سربی و اجزائی که به عنوان محصولات واکنشهای شیمیایی در طی فرایند عملیات ذوب تا رسیدن به ترکیب نهائی تشکیل می شوند، هر کدام دارای اطلاعات شیمیایی و ترمودینامیکی مشخصی می باشند. شیشه سربی مورد مطالعه در این کار فقط حاوی اجزای اصلی اکسید سرب و سیلیس می باشد. در این کار، در مورد واکنشهای شیمیایی که ما بین اجزای مختلف مواد اولیه و محصولات اولیه واکنشهای شیمیایی تا رسیدن به محصول نهائی انجام می گیرد، اطلاعاتی جمع آوری و با استفاده از آنها روابط ترمودینامیکی فرایند مورد بررسی قرار می گیرد [۹-۱۲].

۲- روش کار

شیشه سربی با استفاده از مواد اولیه سیلیس همدان با مقدار SiO_2 بالای ۹۹/۹٪ وزنی و سرنج (Pb_3O_4 ، صنعتی ایرانی) با ترکیب شیمیایی گزارش شده در جدول ۱، تهیه گردید. مواد اولیه قبل از ذوب بطور کامل همزده شدند و سپس درون بوته های آلومینائی ریخته شده و توسط کوره الکتریکی (شرکت اکسایتون، ایران) با آهنگ گرمایش $300^{\circ}C/h$ تا دمای $1300^{\circ}C$ حرارت داده شده و در این دما در مدت دو ساعت ذوب شدند. پس از ذوب در دمای $1300^{\circ}C$ ، مذاب به درون آب ریخته می شود. فریت یا پودر شیشه سربی حاصل، توسط آسیاب گلوله ای با جداره پلیمری و گلوله های آلومینائی به مدت ۱۰ ساعت آسیاب شده و پودر با

اندازه دانه زیر الک ۲۰۰ مش، مجدداً برای تکمیل عمل ذوب و رسیدن به ترکیب شیمیایی نهائی و یکنواخت تا دمای 1300°C حرارت داده می شود. این عمل ذوب، فریت سازی و آسیاب به منظور نیل به یکنواختی بهتر، به تعداد پنج بار تکرار می شود. جدول ۲ اطلاعات انرژی آزاد تشکیل و جدول ۳ اطلاعات ظرفیت گرمای ویژه هر کدام از ترکیبات PbO , SiO_2 , Pb_4SiO_6 , Pb_2SiO_4 , PbSiO_3 را در محدوده های دمائی مختلف نشان می دهد.

تحلیل نظری

همان طوری که بیان گردید، در ترکیب شیشه سیلیکات سرب اگر مقدار اکسید سرب تا محدوده زیر ۴۰٪ مولی باشد، سرب به عنوان دگرگون ساز شبکه شیشه عمل می کند [۸-۱]. به طوری که سرب با شکستن اتصالات شبکه ای موجود بین چهار وجهی های سیلیسی، ما بین آنها قرار می گیرد و اتصال پیوند اولیه ای که ما بین آنها قبلاً به صورت (Si-O-Si) بود به صورت (Si-O-Pb) در می آورد. در حالتی که اکسید سرب همزمان به شبکه سازی شیشه کمک می کند، باید پیوند Pb-O-Pb در ترکیب شیشه وجود داشته باشد. حضور آن نشانگر وجود اجزای Pb_2SiO_4 و Pb_4SiO_6 یا PbO خواهد بود. برای محدوده ترکیبی با اکسید سرب ۴۰٪ مولی، در نواحی مختلفی از شیشه اجزای اکسید سرب به صورت انفرادی مابین چهاروجهی های سیلیسی قرار گرفته و موجب شکست اتصالات شبکه سیلیسی می شود. اصطلاح دگرگون سازی شبکه شیشه توسط اکسید سرب در این محدوده ترکیبی نیز از همین نتایج استنباط شده است. یعنی در پایان عمل ذوب شیشه، هیچ کدام از ترکیبات Pb_2SiO_4 و Pb_4SiO_6 یا PbO در شبکه شیشه موجود نبوده و فقط سیلیکات سرب PbSiO_3 حضور دارد. محاسبات ترمودینامیکی بر مبنای نتایج تحقیقات انجام گرفته روی ساختار شیشه های سیلیکات سربی انجام گرفته است [۲-۱].

اکسید سرب به صورت Pb_3O_4 ، مطابق واکنش شیمیایی (۱) در جدول ۴ به اکسید سرب به صورت PbO تبدیل می شود و رابطه انرژی آزاد آن که از جدول ترمودینامیکی [۱۲] بدست آمده در جدول ۴ ارائه می شود. دمای تعادلی واکنش فوق برابر 580°C تعیین می شود. اگرچه به دلیل سرعت گرمایش بالای مخلوط مواد اولیه و به خاطر کند بودن واکنش های حالت جامد بدلیل سرعت پایین انتقال اجزای شرکت کننده در واکنش برای حضور در محل انجام آن، عملاً انجام این واکنش در دماهای بالاتر صورت می گیرد.

بر مبنای وجود نظم با برد متوسط (MRO) در شیشه (نظم در چند برابر فواصل اتمی)، نظم در فواصل خیلی کوچک (دو یا سه برابر فواصل اتمی) وجود دارد و سلولهای اولیه مربوط به ترکیبات شیمیایی هر کدام از فازهای تعادلی نشان داده شده در دیاگرام فازی دوتایی، قابل تشخیص هستند. دیاگرام فازی دوتایی SiO_2 - PbO ، در شکل (۱) نشان می دهد [۱۰] که ما بین اکسیدهای سرب و سیلیس هنگام خنک کردن تعادلی مذابهای مخلوط اکسیدهای سرب و سیلیس، ترکیبات واسط سیلیکات تترا اکسید سرب (Pb_4SiO_6)، سیلیکات دی اکسید سرب (Pb_2SiO_4) و سیلیکات سرب (PbSiO_3) تشکیل می شوند. مطابق دیاگرام فوق، با واکنش شیمیایی و حل شدن ذرات سیلیس مخلوط پودری، در درون مذاب اکسید سرب، ترکیب شیمیایی سیستم از سمت چپ

(ناحیه مربوط به اکسید سرب) به طرف سمت راست (ناحیه مربوط به سیلیس) تغییر می کند. پس در حرکت روی خط مربوط به ترکیب، ابتدا ترکیبات با غنای سرب بالا و بعد ترکیبات با مقدار سرب پائین تشکیل می شوند. پس از اتمام اکسید سرب، با توجه به وجود ذرات سیلیسی که هنوز واکنش نداده اند، انجام واکنشهای شیمیایی ما بین ترکیب واسط اولیه و ذرات سیلیسی ادامه پیدا می کند. لذا در امتداد خط مربوط به ترکیب از سمت چپ به راست، ترکیب واسط Pb_2SiO_4 تشکیل می شود.

واکنش تشکیل Pb_2SiO_4 نیز مطابق رابطه (۳) جدول ۴ با انجام واکنش بین سیلیس و ترکیب واسط Pb_4SiO_6 تا اتمام ترکیب واسط فوق پیش می رود، به طوری که سیستم فقط حاوی اجزای سیلیس و ترکیب واسط Pb_2SiO_4 باشد. ترکیب واسط بعدی در امتداد خط مربوط به ترکیب در جهت افزایش مقدار سیلیس مخلوط مطابق رابطه (۴) جدول ۴، $PbSiO_3$ می باشد. در این حالت نیز ابتدا تمامی ترکیب واسط Pb_2SiO_4 برای واکنش با ذرات سیلیس و تشکیل ترکیب $PbSiO_3$ مصرف می شود. ترکیب مواد اولیه شامل ۶۰٪ مولی سیلیس و ۴۰٪ مولی PbO بود. با توجه به واکنشهای بالا تمامی اکسید سرب موجود در ترکیب در واکنش با سیلیس تشکیل ترکیب واسط $PbSiO_3$ را داده است که شامل تعداد مولهای برابر از اکسید سرب و سیلیس می باشد. پس ۴۰٪ مولی سیلیس با ۴۰٪ مولی اکسید سرب واکنش داده است و باقی مانده به صورت ذرات سیلیس محلول در مذاب می باشد. در نهایت در سیستم مخلوط ۴۰ مول $PbSiO_3$ با ۲۰ مول سیلیس را خواهیم داشت.

۳- نتایج و بحث

در عمل با ذوب در چندین مرحله (ذوب، فریت و آسیاب) سعی می شود ترکیب یکنواخت و حتی الامکان دارای تعداد اجزای کمتر در شیشه داشته باشیم. نمونه ای از شیشه سربی با ترکیب مورد نظر در این کار در شکل ۲ نشان داده می شود. هنگام گرمایش مخلوط مواد اولیه پودری اکسید سرب و سیلیس، از نظر ترمودینامیکی اولین ذرات مایع در ناحیه اکسید سرب دیاگرام فازی که دمای ذوب پائینی دارد تشکیل می شود. دمای کوره با سرعت نسبتاً بالائی تا دمای $1300^{\circ}C$ افزایش داده شده است. انتظار می رود در دمای فوق به مرور مذاب اکسید سرب به همراه مذاب ترکیب واسط سیلیکات تترا اکسید سرب (Pb_4SiO_6) تشکیل شود. در واکنش اکسید سرب با سیلیس، ترکیب مذاب حاصل مخلوطی از مذاب اکسید سرب و مذاب ترکیب واسط Pb_4SiO_6 (چهار عدد اکسید سرب در مجاورت هر چهاروجهی سیلیسی) می باشد. در مراحل اولیه ذوب، در سیستم مذاب اکسید سرب و ترکیب واسط Pb_4SiO_6 به همراه ذرات سیلیس ذوب نشده را داریم. تشکیل این ترکیب واسط تا زمانی ادامه پیدا می کند که به طور کلی مذاب اکسید سرب با حل ذرات سیلیس در خود تمام شود. اگرچه بر اساس دیاگرام فازی اولین دمای تشکیل این ترکیب، روی تحول پری تکتیک $725^{\circ}C$ می باشد ولی به دلیل سرعت پایین انجام واکنشهای حالت جامد بین سیلیس و اکسید سرب (به دلیل سرعت پایین مهاجرت اتمهای شرکت کننده در واکنشهای حالت جامد) و سرعت گرمایش بالای کوره، فرض می کنیم دمای انجام و تکمیل این واکنش تا دمای $1300^{\circ}C$ به تاخیر افتاده باشد (بعد از این در مورد تمامی واکنشهای شیمیایی فرض می کنیم دمای انجام واکنش دمای $1300^{\circ}C$ که به مدت طولانی تری در این دما نگه داشته شده است، باشد). همچنین تا وقتی که تمامی اکسید سرب برای تشکیل ترکیب واسط Pb_4SiO_6 مصرف نشود، ترکیب واسط دیگری تشکیل نمی شود. رابطه انجام واکنش

بین سیلیس و اکسید سرب مطابق رابطه (۲) ارائه شده در جدول می باشد [۱۱]. در ارتباط با پیشروی واکنشهای شیمیایی مطابق دیاگرام فازی دوتایی سیلیس و اکسید سرب، همان گونه که در بخش تئوری بیان شده است انجام می گیرد.

به منظور محاسبه انتالپی و انتروپی واکنش ها، نیاز است مقادیر انتالپی و انتروپی تک تک اجزای واکنش ها معلوم باشند. از جداول ۲ و ۳ مقادیر مربوط به هر کدام از اجزا بدست می آیند. مقادیر فوق را برای هر کدام از اجزا برای دمای واکنش محاسبه می کنیم. در جداول ترمودینامیکی در دسترس اطلاعات گرمای ویژه برای Pb_4SiO_6 گزارش نشده بود و با جستجویی که انجام گرفت، گرمای ویژه آن در دمای $298^{\circ}K$ مشخص گردید [۱۱]. با توجه به تغییر اندک مقدار ظرفیت گرمای ویژه با دما، از این مقدار برای محاسبه انتالپی و انتروپی ترکیب فوق استفاده گردید و مقادیر آنها در دمای $1300^{\circ}C$ بدست آمد. در مورد سیلیس با فرض اینکه مواد اولیه سیلیسی استفاده شده دارای ساختار شیشه ای باشد، مقادیر انتالپی و انتروپی آن در دمای $1300^{\circ}C$ بدست آمده است. مقادیر انتالپی و انتروپی اکسید سرب نیز با استفاده از اطلاعات جدولهای ۲ و ۳ محاسبه شد. مواد اولیه مصرفی اکسید سرب به صورت سرنج (Pb_3O_4) بوده و بعدا در اثر حرارت دادن در دماهای بالاتر از $600^{\circ}C$ به PbO تبدیل شده است. لذا در محاسبه انتالپی و انتروپی PbO ، بایستی از دمای $298^{\circ}K$ تا دمای واکنش تبدیل سرنج به PbO ، از اطلاعات ترمودینامیکی سرنج استفاده کرده و از دمای فوق به بالا از اطلاعات PbO در دمای بالا استفاده کرد. مقادیر انتالپی و انتروپی اکسید سرب مطابق موارد بیان شده محاسبه شده و مقادیر آنها بترتیب $(-536258J/mole)$ و $(505J/mole.k)$ حاصل شده است. با جایگذاری مقادیر انتالپی و انتروپی هر کدام از اجزا در روابط بالا، مقادیر انتالپی و انتروپی تمامی واکنشهای شیمیایی در دمای $1300^{\circ}C$ بدست می آیند. برای محاسبه انرژی آزاد واکنشها در دمای $1300^{\circ}C$ ، بایستی از مقادیر انتالپی و انتروپی هر کدام از اجزا استفاده کرده و مقادیر انرژی آزاد تشکیل هر کدام از ترکیبات را در دمای فوق بدست آوریم. این محاسبات بر این اساس انجام گرفته و انرژی آزاد تشکیل هر کدام بدست آمده است.

اگر سیستمی از دو یا چند جزئی تشکیل شده و یک ترکیب همگنی را فراهم کند به طوری که خواص فیزیکی و شیمیایی آن در تمام نقاط آن یکسان باشد آن را محلول می نامند. با توجه به اینکه شیشه مخلوطی از اجزای مختلف می باشد بطوری که خواص فیزیکی و شیمیایی آن در تمام نقاط یکسان است لذا آن را یک محلول در نظر میگیریم. در این کار چون شیشه سربی حاصل متشکل از اجزای سیلیس و $PbSiO_3$ می باشد، توابع ترمودینامیکی مخلوط را به تناسب اجزا محاسبه می کنیم. با استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی سیلیس و سیلیکات سرب $PbSiO_3$ ، مقادیر انرژی آزاد، انتالپی و انتروپی مخلوط محاسبه می شوند. مقادیر فوق، همان مقادیر برای دمای ذوب شیشه سربی می باشند. ماده آمورفی که از دمای ذوب تا زیر دمای تبدیل به شیشه، جامد می شود، انتروپی و انتالپی آن با معادل بلوریش تفاوت می کند. این مقادیر از صفر مطلق تا زیر دمای تبدیل به شیشه تقریباً با معادل بلوری خود مطابقت دارد ولی از این دما به بالا مقدار ظرفیت گرمائی مواد آمورف افزایش پیدا می کند. انرژی آزاد، انتالپی و انتروپی شیشه در دمای $25^{\circ}C$ براساس اطلاعات ترمودینامیکی هر کدام از اجزای شیشه که در جدول ۲ داده شده است استخراج و مطابق روابطی که برای مخلوط در دمای $1300^{\circ}C$ ارائه گردید محاسبه شد. البته برای محاسبه انرژی آزاد مخلوط در دمای $25^{\circ}C$ ،

بایستی به جای دما در روابط انرژی آزاد مربوط به هر کدام از اجزا، مقدار دما بر حسب کلونین قرار داده شود. بنابراین بر همین اساس مقدار انرژی آزاد سیلیس مساوی (-953814 J/mole) و برای سیلیکات سرب (-18369 J/mole) بدست آمد. با استفاده از این اطلاعات انرژی آزاد مخلوط شیشه در دمای اتاق محاسبه گردید.

در بالای دمای ذوب حالت پایدار ترمودینامیکی قابل دسترس است، لذا خواص غیر تعادلی انتالپی و انتروپی شیشه ای شدن، دمای تبدیل به شیشه و تغییر ظرفیت گرمایی ویژه (H^{vit} , S^{vit} , T_g و ΔC_p) به خواص تعادلی انتالپی، انتروپی و دمای ذوب مخلوط می توانند مطابق روابط زیر ارتباط داده شوند. شیشه مخلوطی از اجزای مختلف می باشد که هر کدام دمای ذوب معینی دارند ولی بصورت مخلوط همه اجزا دارای یک دمای ذوب می باشند. بنابراین به ترتیب از انتالپی و انتروپی حالت مذاب (H^{fus} و S^{fus}) و دمای مذاب T^{liq} استفاده می کنیم. $S_c(T)$ انتروپی آرایشی و $H_c(T)$ تابع انتالپی معادل نیز مطابق روابط زیر محاسبه می شوند. روابط زیر برای دمای بالای T_g اعتبار دارند.

$$\Delta C_p = \frac{1}{2\varepsilon} [\Delta H_{liq}(T_{liq} \pm \varepsilon) - \Delta H_{glass}(T_g \pm \varepsilon)] \quad (1)$$

$$H_c(T) = H^{vit} + \int_{T_g}^T \Delta C_p dT = H^{fus} - \int_T^{T_{liq}} \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$S_c(T) = S^{vit} + \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = S^{fus} - \int_T^{T_{liq}} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

$$H_c(T) \approx H^{vit} + \Delta C_p \cdot (T - T_g) \approx H^{fus} - \Delta C_p \cdot (T_{liq} - T) \quad (4)$$

۴- نتیجه گیری

اگرچه از نظر ترمودینامیکی برای هر کدام از واکنشهای شیمیایی دمای مشخصی وجود دارد ولی به دلیل سرعت گرمایش بالای ترکیب، فرض گردید تمامی واکنشهای شیمیایی که منجر به تشکیل مذاب یا ترکیبات واسطه ما بین سیلیس و اکسید سرب می شد، در دمای 1300°C انجام گیرد. در مراجع مختلف علمی که روی ساختار شیشه های سربی مطالعه شده است، همواره با استفاده از تکنیکهای مختلف به اثبات رسیده است که وقتی مقدار اکسید سرب کمتر از ۴۰٪ مولی در ترکیب سیلیکات سرب استفاده شود، اکسید سرب نقش دگرگونسازی را در شبکه شیشه بر عهده دارد. با استفاده از همین نتایج با تکرار عمل ذوب، فریت سازی و آسیاب سعی گردید تا آنجائی که امکان دارد واکنشهای شیمیایی که امکان عملی شدن آن ما بین اجزا وجود دارد، انجام گیرد. چون مقدار سیلیس مورد استفاده بیشتر از اکسید سرب بود در نهایت در نتیجه انجام واکنشهای شیمیایی ترکیبات واسطه سیلیکات تتراکسید سرب (Pb_4SiO_6)، سیلیکات دی اکسید سرب (Pb_2SiO_4) درون مذاب ایجاد و از بین رفته و در نهایت فقط مخلوطی از ۲۰ مول سیلیس به همراه ۴۰ مول سیلیکات سرب (PbSiO_3) در ترکیب شیشه سربی وجود داشت.

- [1] D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, "Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 769–776.
- [2] U. Hoppe, R. Kranold, A. Ghosh, C. Landron, J. Neuefeind, P. Joovaari, "Environments of lead cations in oxide glasses probed by X-ray diffraction", *Journal of Non-Crystalline Solids* 328 (2003) 146–156.
- [3] V. K. Shrikhande, V. Sudarsan, G. P. Kothiyal and S. K. Kulshreshtha, "²⁹Si MAS NMR and microhardness studies of some lead silicate glasses with and without modifiers", *Journal of Non-Crystalline Solids* 283 (2001) 18-26.
- [4] G. Calas, L. Cormier, L. Galois, P. Jollivet, "Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses", *C. R. Chimie* 5 (2002) 831–843.
- [5] F. Fayon, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J.P. Coutures, "²⁹Si and ²⁰⁷Pb NMR study of local order in lead silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 232-234 (1998) 403-408.
- [6] A. Witkowska, J. Rybicki, A. D. Cicco, "Structure of partially reduced xPbO (1 - x)SiO₂ glasses: combined EXAFS and MD study", *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 380–393.
- [7] N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin and A. C. Wright, "The structure of sodium borosilicate glasses: thermodynamic modelling vs. experiment", *Journal of Non-Crystalline Solids* 345-346 (2004) 39-44.
- [8] R. Conradt, "Chemical structure, medium range order, and crystalline reference state of multicomponent oxide liquids and glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 345-346 (2004) 16-23.
- [9] R. Conradt, "A proposition for an improved theoretical treatment of the corrosion of multi-component glasses", *Journal of Nuclear Materials* 298 (2001) 19-26.

- [10] M. Kopyto, W. Przybylo, B. Onderka, K. Fitzner, "Thermodynamic properties of Sb₂O₃-SiO₂ AND PbO-Sb₂O₃-SiO₂ liquid solutions", Archives of Metallurgy and Materials 54 [3] (2009) 811-822.
- [11] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman, "Estimation of heat capacities of solid mixed oxides", ThermochemicaActa 395 (2003) 27-46.
- [12] S. K. Sadrnezhad, "Heat and Motion in Materials", Published by Technical University of Sharif, Tehran, Iran, (1998).

جدول ۱- ترکیب شیمیایی شیشه سربی مورد مطالعه

نمونه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)		چگالی (gr/Cm ³)
	PbO	SiO ₂	
شیشه سیلیکات سرب	۴۰	۶۰	۵/۲

جدول ۲- مقادیر انرژی آزاد ترکیبات شیمیایی مختلف (مواد اولیه مصرفی و محصولات واکنش) [۱۰ و ۱۲]

ترکیب شیمیایی	ΔG°_f (Joule/mole)	T (کلوین)
PbO	$-۴۴۶۰۱۴/۵ + ۲۱۵/۰۶T$	۷۶۰-۱۱۵۰
Pb ₃ O ₄	$-۷۳۸۸۱۱ + ۳۹۷/۷۵T$	۶۰۰/۵-۲۰۲۰
SiO ₂	$-۹۰۲۰۷۰ + ۱۷۳/۶۴T$	۷۰۰-۱۷۰۰
Pb ₄ SiO ₆	-	-
	$-۲۸۸۳۷ - ۵/۵۹T^{[۱۰]}$	۱۱۷۳
	$-۱۶۷۳۶ - ۱/۷۸T^{[۱۰]}$	۱۱۷۳
Pb ₂ SiO ₄	$-۲۹۸۵۹ - ۱۸۶/۶۱T^{[۱۲]}$	۲۹۸
	$-۱۶۸۵۰ - ۵/۱T^{[۱۰]}$	۱۱۷۳
PbSiO ₃	$-۱۷۶۷۳ - ۱۰۹/۶۲T^{[۱۲]}$	۲۹۸

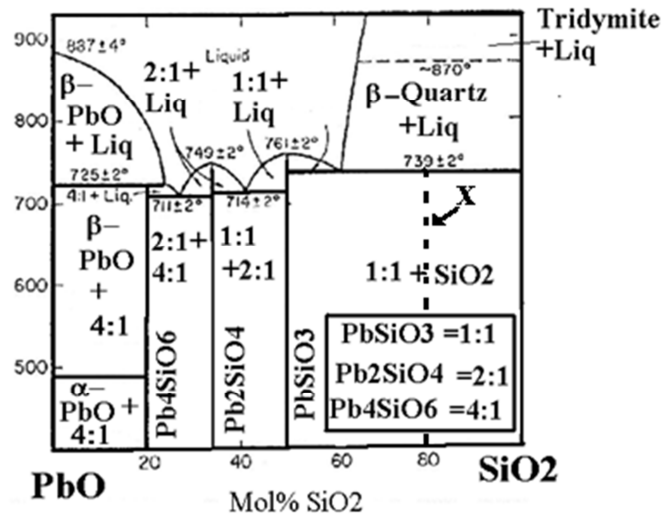
جدول ۳- مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه ترکیبات شیمیایی مختلف (مواد اولیه مصرفی و محصولات واکنش) [۱۱-۱۲]

ترکیب شیمیایی	Cp (J/°K.Mole)	محدوده دمایی (°K)
PbO	$37/87 + 26/78 \times 10^{-3} T^{[12]}$	۲۹۸-۱۰۰۰
PbO	$46/23 + 11/46 \times 10^{-3} T - 3/39 \times 10^{-5} T^{-2[12]}$	۱۰۰۰-۱۱۵۹
PbO	$65/0.2^{[12]}$	۱۱۵۹-۱۷۰۰
Pb ₃ O ₄	$137/24 + 32/64 \times 10^{-3} T^{[12]}$	۲۹۸-۱۰۰۰
SiO ₂	$55/98 + 15/4 \times 10^{-3} T - 14/43 \times 10^{-5} T^{-2[12]}$	۲۹۸-۲۰۰۰
Pb ₄ SiO ₆	$229/7^{[11]}$	۲۹۸
Pb ₂ SiO ₄	$127/7 + 82/55 \times 10^{-3} T - 13/68 \times 10^{-5} T^{-2[12]}$	۲۹۸-۶۰۰
Pb ₂ SiO ₄	$199/62 + 1/55 \times 10^{-3} T - 91/0.9 \times 10^{-5} T^{-2[12]}$	۶۰۰-۱۰۱۶
Pb ₂ SiO ₄	$189/0.7^{[12]}$	۱۰۱۶-۱۸۰۰
PbSiO ₃	$74/64 + 110/75 \times 10^{-3} T - 11/46 \times 10^{-5} T^{-2} - 54/14 \times 10^{-6} T^{2[12]}$	۲۹۸-۱۰۳۷
PbSiO ₃	$130/12^{[12]}$	۱۰۳۷-۱۸۰۰

جدول ۴- اطلاعات ترمودینامیکی واکنشهای مختلف شیمیایی که براساس محاسبات مربوطه در این مطالعه بدست آمده است.

واکنش شیمیایی	آنتروپی واکنش j/mole.k	آنتالپی واکنش j/mole	آنتالپی آزاد واکنش j/mole
$Pb_2O_3 \rightarrow 3PbO + 1/2O_2$ (۱)	۷۵/۱۶	۶۹۷۹۰	$\Delta G^\circ = 69790 - 75/16T$
$4PbO + SiO_2 \rightarrow Pb_4SiO_6$ (۲)	-۱۸۷۷	۱۲۱۴۱۲۵	۶۲۱۴۶۱۲
$Pb_4SiO_6 + SiO_2 \rightarrow 2Pb_2SiO_4$ (۳)	-۳۶/۷۴	۳۴۹۶۶۴۸	۳۲۶۱۵۷۰
$Pb_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2PbSiO_3$ (۴)	-۴۶۱/۶۴	-۳۹۲۲۴۳	۳۳۳۹۱۷
مقادیر ترمودینامیکی مخلوط $PbSiO_3$ و SiO_2 در دمای بالا	۹۵/۶۴	-۲۶۳۶۶۵	-۴۱۴۱۱۷
مقادیر ترمودینامیکی مخلوط $PbSiO_3$ و SiO_2 در دمای ۲۵ سانتی گراد	۲۶۶/۱۹۸	-۲۸۹۴۵۶	-۳۳۰۱۸۴

PbO-SiO₂



شکل ۱- دیاگرام فازی دو تایی PbO-SiO₂ [۱۰].



شکل ۲- تصویری از یک نمونه شیشه سربی حاصل از ترکیب مورد بحث در این مطالعه را نشان می دهد.