



مطالعه‌ی ترمودینامیک فرایند ساخت شیشه‌های سربی

رفیع علی رحیمی^{۱*}، سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد^۲

۱. پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۳۱۴۸۵-۴۹۸، کرج - ایران
۲. دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۹۴۶۶، تهران - ایران

چکیده: با استفاده از مواد اولیه‌ی سیلیس (SiO_2) و سرب اکسید (Pb_3O_4) برای تهیه‌ی شیشه سربی با ترکیب ۴۰ درصد مولی سرب اکسید و ۶۰ درصد مولی سیلیس، تغییرهای شیمیایی مواد اولیه و محصول‌های واکنش در اثر حرارت دادن تا رسیدن به محصول نهایی، از نظر ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. از جدول‌های معتبر، اطلاعات ترمودینامیکی مورد نیاز تهیه، و مقدارهای انرژی آزاد، انتالپی و آنتروپی برای هر کدام از واکنش‌گرها و واکنش‌های شیمیایی در دمای 1300°C محاسبه شده است. چون شیشه‌ی حاصل مخلوطی از سیلیس و سرب سیلیکات است، مقدارهای موردنظر برای حالت مخلوط در دماهای اتاق و 1300°C محاسبه شد. در نهایت روابطی برای محاسبه‌ی انتالپی، آنتروپی و ظرفیت گرمایی ویژه‌ی شیشه در گستره‌ی دمایی بین Tg و دمای ذوب ارائه شده است.

کلیدواژه‌ها: شیشه‌ی سربی، ترمودینامیک، واکنش‌های شیمیایی

Thermodynamic Study of Lead Silicate Glass Manufacturing Process

R.A. Rahimi^{*1}, S.Kh. Sadrnezhad²

1. Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.Box: 31485-498, Karaj – Iran
2. Material Science and Engineering School, Technical University of Sharif, P.O.Box: 11365-9466, Tehran – Iran

Abstract: In this work, silica and Pb_3O_4 were used for manufacturing lead silicate glass with composition of 40 mole% PbO and 60 mole% SiO_2 . The chemical changes which occurred by heating of raw materials and the primary chemical products until reaching to the 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°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°C . Finally, the relations for calculation of free energy, enthalpy, entropy and heat capacity of glass in a temperature range between Tg and the melting point of glass were extracted.

Keywords: Lead Glass, Thermodynamic, Chemical Reactions

*email: rrahimi@aeoi.org.ir



۱. مقدمه

و نظمی را که در شبکه‌ی بلوری وجود دارد از دست می‌دهند. این مواد از نظر انرژی پیوند شبکه‌ای، همانند هم‌نوع بلوری خود هستند. ترمودینامیک فرایند ذوب شیشه، براساس وجود اجزایی در حد نانومتر در ساختار شیشه مورد بررسی قرار می‌گیرد در غیر این صورت امکان مطالعه در این زمینه وجود ندارد [۶، ۷، ۸].

شیشه‌های سیلیکاتی که امروزه در حجم بسیار وسیع در جهان تولید و مورد استفاده قرار می‌گیرند، شاخه‌ای از مواد بی‌ریخت هستند. شیشه در اثر فعل و انفعالات شیمیایی و حرارتی که روی مواد اولیه مختلف انجام می‌شود، در دمای بالا ذوب و به دلیل مسایل سینتیکی، بدون تبلور و با همان ساختار حالت مذاب، تا دمای محیط خنک می‌شود. شیشه از نظر ترمودینامیکی فاز پایداری نیست و حتی در مرجع‌های معتبر علمی بین‌المللی نیز اطلاعات کم‌تری در زمینه‌ی مطالعه‌های ترمودینامیکی روی واکنش‌های شیمیایی ذوب شیشه وجود دارد [۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸].

بررسی روند انجام واکنش‌های مختلف شیمیایی در ذوب شیشه از مباحث خیلی مهم است که تاکنون کم‌تر به آن پرداخته شده است. در این کار، سیر انجام واکنش شیمیایی و تشکیل مذاب‌های مختلف با مقدارهای مختلف سرب اکسید با استفاده از نمودار فاز دو تایی $PbO-SiO_2$ مورد مطالعه قرار گرفته است. مواد اولیه‌ی مورد استفاده برای تهیه شیشه‌های سری و اجزایی که به عنوان محصول‌های واکنش‌های شیمیایی در طی فرایند عملیات ذوب تا رسیدن به ترکیب نهایی تشکیل می‌شود، هر کدام دارای اطلاعات شیمیایی و ترمودینامیکی مشخصی هستند. شیشه‌ی سری مورد مطالعه در این کار، تنها حاوی اجزای اصلی سرب اکسید و سیلیس است. در این کار، در مورد واکنش‌های شیمیایی‌ای که ما بین اجزای مختلف مواد اولیه و محصولات اولیه‌ی واکنش‌های شیمیایی تا رسیدن به محصول نهایی انجام می‌شود، اطلاعاتی جمع‌آوری و با استفاده از آن‌ها ترمودینامیک فرایند مورد بررسی قرار می‌گیرد [۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲].

۲. روش کار

شیشه‌ی سری با استفاده از مواد اولیه‌ی سیلیس همدان با ۹۹/۹٪ وزنی SiO_2 و سرنج (Pb_2O_4 صنعتی ایران) با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱، تهیه شد. مواد اولیه، قبل از ذوب شدن به

شیشه‌ی سرب سیلیکات به دلیل داشتن ضریب شکست نوری بالا کاربرد گسترده‌ای از جمله به عنوان شیشه‌ی پنجره در آزمایشگاه‌های سلول داغ، پرتوشناسی و پرتونگاری برای حفاظت در برابر تابش‌های گاما و ایکس، شیشه‌های تلویزیون و الکترودهای شیشه‌ای دارد. بر پایه‌ی مطالعه‌های انجام شده بر روی ساختار شیشه‌ی SiO_2-PbO با نسبت‌های مختلف SiO_2/PbO ، با استفاده از روش‌های تجزیه‌ای مختلف از جمله: طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای ^{29}Si (۱)، طیف‌بینی فوتوالکترون پرتو ایکس (۲)، تشدید مغناطیسی ^{207}Pb (۳) و ریزساختار با جذب پرتو ایکس (۴)، مشخص شده است که تا ۴۰ درصد مولی سرب اکسید در ترکیب سرب سیلیکات، SiO_2 شیشه‌ساز اصلی است ولی بالای آن سیلیکا از طریق زنجیره‌های سرب اکسید به هم‌دیگر متصل می‌شود. به طور کلی برای ترکیب شیشه با سرب اکسید بالای ۵۰ درصد مولی، ساختار سیلیکاتی شکسته شده و شبکه‌ی شیشه تنها دارای چهار وجهی‌هایی از سیلیکا با یک یا دو اتصال مستقیم با چهار وجهی‌های سیلیکاتی مجاور است. گوشه‌های دیگر آن توسط سرب به چهار وجهی‌های مجاور متصل می‌شوند [۱، ۲، ۳، ۴، ۵].

حالت تعادل یک سیستم اکسیدی چند جزئی، حالت چند فاز است. یک سیستم بلوری چند جزئی، ریزساختاری متشکل از N فاز معدنی تشکیل می‌دهد. سیستم‌های بلوری دارای ساختار مشخص‌اند به طوری که هر کدام از اتم‌ها در جای‌گاه معینی از شبکه قرار می‌گیرند و به طور کلی اطلاعات ترمودینامیکی کاملاً معلوم دارند. در مقایسه، مذاب‌های چند جزئی یا همتای جامد آن‌ها (شیشه‌ها) اساساً یکنواخت‌اند و هیچ‌گونه الگوی پراش سنجی ندارند. با این وجود، طبیعت نایکنواخت معادل بلوری‌شان را با دو خصیصه‌ی ساختار شیمیایی با نظم برد- کوتاه (۵) مثل اجزای محلول‌های اسیدی یا ساختار شیمیایی با نظم برد- متوسط (۶) مثل شیشه‌ها و مذاب‌های اکسیدی، منعکس می‌کنند. در این مواد نحوه‌ی چینش، آرایش و ترتیب قرارگیری اتم‌ها در ابعاد کمی بالاتر از فواصل اتمی، به کلی تغییر می‌کند. سلول اولیه (۷) مشابه با ساختار بلوری، ترکیب شیمیایی مربوطه را دارد ولی برعکس شبکه‌ی بلوری، در ابعاد دو یا سه اتم به بالا، این سلول‌های اولیه با زوایای مختلف در کنار هم قرار می‌گیرند



جدول ۳. ظرفیت گرمایی ویژه‌ی ترکیب‌های شیمیایی مختلف (مواد اولیه‌ی مصرفی و محصول‌های واکنش) [۱۱، ۱۲]

ترکیب شیمیایی	Cp (J/K mole)	بازه‌ی دمایی (K)
PbO	$37.87 + 26.78 \times 10^{-3} T^{(12)}$	۲۹۸-۱۰۰۰
PbO	$46.23 + 11.46 \times 10^{-3} T - 3.39 \times 10^{-5} T^{(12)}$	۱۰۰۰-۱۱۵۹
PbO	$65.03^{(12)}$	۱۱۵۹-۱۷۰۰
Pb _۲ O _۳	$137.24 + 32.64 \times 10^{-3} T^{(12)}$	۲۹۸-۱۰۰۰
SiO _۲	$55.98 + 15.4 \times 10^{-3} T - 1.43 \times 10^{-5} T^{(12)}$	۲۹۸-۲۰۰۰
Pb _۲ SiO _۴	$229.7^{(11)}$	۲۹۸
Pb _۲ SiO _۴	$127.7 + 22.55 \times 10^{-3} T - 1.36 \times 10^{-5} T^{(12)}$	۲۹۸-۶۰۰
Pb _۲ SiO _۴	$199.62 + 1.55 \times 10^{-3} T - 91.09 \times 10^{-5} T^{(12)}$	۶۰۰-۱۰۱۶
Pb _۲ SiO _۴	$189.07^{(12)}$	۱۰۱۶-۱۸۰۰
PbSiO _۳	$74.64 + 11.75 \times 10^{-3} T - 11.46 \times 10^{-5} T^{(12)}$	۲۹۸-۱۰۳۷
PbSiO _۳	$130.12^{(12)}$	۱۰۳۷-۱۸۰۰

۳. تحلیل نظری

همان‌طور که گفته شد، در ترکیب شیشه‌ی سرب سیلیکات، اگر مقدار سرب اکسید زیر ۴۰٪ مولی باشد، سرب به عنوان دگرگون‌ساز شبکه‌ی شیشه عمل می‌کند [۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸]، به طوری که سرب با شکستن اتصال‌های شبکه‌ای موجود بین چهار وجهی‌های سیلیسی، ما بین آن‌ها قرار می‌گیرد و اتصال اولیه‌ای که ما بین آن‌ها قبلاً به صورت (Si-O-Si) بود به صورت (Si-O-Pb-O-Si) در می‌آید. در حالت‌هایی که سرب اکسید هم‌زمان به شبکه‌سازی شیشه کمک می‌کند، باید پیوند Pb-O-Pb در ترکیب شیشه وجود داشته باشد. حضور آن نشان‌گر وجود اجزای Pb_۲SiO_۴ و Pb_۲SiO_۶ یا PbO خواهد بود. برای محدوده‌ی ترکیبی با سرب اکسید ۴۰٪ مولی، در نواحی مختلفی از شیشه اجزای سرب اکسید به صورت انفرادی ما بین چهار وجهی‌های سیلیسی قرار گرفته و موجب شکستن اتصال‌های شبکه‌ی سیلیس می‌شود. اصطلاح دگرگون‌سازی شبکه‌ی شیشه به وسیله‌ی سرب اکسید در این محدوده‌ی ترکیبی نیز از همین نتایج استنباط شده است. یعنی در پایان عمل ذوب شیشه، هیچ کدام از ترکیب‌های Pb_۲SiO_۴ و Pb_۲SiO_۶ یا PbO در شبکه‌ی شیشه موجود نبوده و فقط سرب سیلیکات PbSiO_۳ حضور دارد. محاسبات ترمودینامیکی بر مبنای نتایج پژوهش‌های انجام شده روی ساختار شیشه‌های سرب سیلیکات انجام شده است [۱، ۲].

سرب اکسید به شکل سرنج Pb_۲O_۳، مطابق واکنش شیمیایی (۱) در جدول ۴ به سرب اکسید (PbO) تبدیل می‌شود و رابطه‌ی

طور کامل هم‌زده شده و در بوت‌های آلومینایی و در کوره الکتریکی (ساخت شرکت اکسایتون، ایران) با آهنگ گرمایش ۳۰۰°C/h تا دمای ۱۳۰۰°C حرارت داده شده و در این دما در مدت دو ساعت ذوب شدند. مذاب به درون آب ریخته شده، و فریت یا پودر شیشه‌ی سربی حاصل، به وسیله‌ی آسیاب گلوله‌ای با جداری پلیمری و گلوله‌های آلومینایی به مدت ۱۰ ساعت آسیاب شده و پودر با اندازه‌ی دانه‌ی زیر ۸۰ میکرون، مجدداً برای تکمیل عمل ذوب و رسیدن به ترکیب شیمیایی نهایی و یکنواخت تا دمای ۱۳۰۰°C حرارت داده شد. این عمل ذوب، فریت‌سازی و آسیاب برای رسیدن به یکنواختی بهتر، به تعداد پنج بار تکرار شد. جدول ۲ اطلاعات انرژی آزاد تشکیل و جدول ۳ اطلاعات ظرفیت گرمایی ویژه‌ی هر کدام از ترکیب‌های PbO، SiO_۲، Pb_۲SiO_۴، Pb_۲SiO_۶، PbSiO_۳ را در گستره‌های دمایی مختلف نشان می‌دهد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی شیشه‌ی سربی مورد مطالعه

نمونه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)		چگالی (gr/cm ^۳)
	PbO	SiO _۲	
شیشه‌ی سرب سیلیکات	۴۰	۶۰	۵٫۲

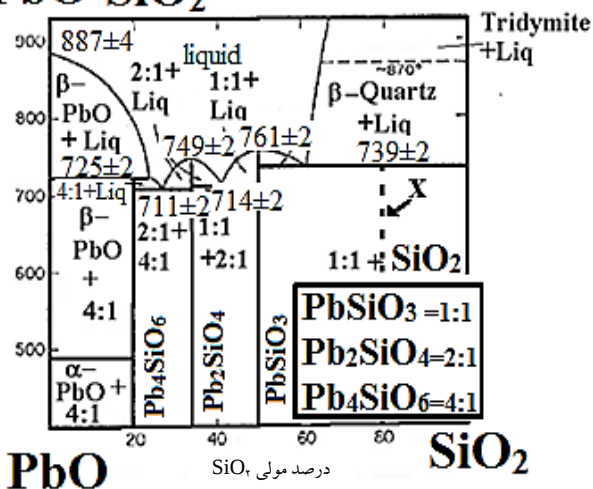
جدول ۲. مقدار انرژی آزاد ترکیب‌های شیمیایی مختلف (مواد اولیه‌ی مصرفی و محصول‌های واکنش) [۱۰، ۱۲]

ترکیب شیمیایی	ΔG_f° (Joule/mole)	T (کلوین)
PbO	$-446014.5 + 215.06T$	۷۶۰-۱۱۵۰
Pb _۲ O _۳	$-738111 + 397.75T$	۶۰۰٫۵-۲۰۲۰
SiO _۲	$-902070 + 173.64T$	۷۰۰-۱۷۰۰
Pb _۲ SiO _۶	$-28837-5.59T^{(10)}$	۱۱۷۳
Pb _۲ SiO _۶	$-16736-1.78T^{(10)}$	۱۱۷۳
Pb _۲ SiO _۴	$-29859-186.61T^{(12)}$	۲۹۸
Pb _۲ SiO _۴	$-16850-5.1T^{(10)}$	۱۱۷۳
PbSiO _۳	$-17673-109.62T^{(12)}$	۲۹۸



تشکیل Pb_2SiO_4 مطابق رابطه‌ی (۳) جدول ۴ از طریق واکنش بین سیلیس و ترکیب واسطه‌ی Pb_4SiO_6 تا اتمام مورد اخیر پیش می‌رود، تا این که سیستم، تنها حاوی اجزای سیلیس و ترکیب واسطه‌ی Pb_2SiO_4 شود. ترکیب واسطه‌ی بعدی در امتداد خط ترکیب در جهت افزایش مقدار سیلیس مخلوط، مطابق رابطه‌ی (۴) جدول ۴، $PbSiO_3$ است. در این حالت نیز ابتدا تمامی ترکیب واسطه‌ی Pb_2SiO_4 برای واکنش با ذرات سیلیس و تشکیل ترکیب $PbSiO_3$ مصرف می‌شود. ترکیب مواد اولیه شامل ۶۰ درصد مولی سیلیس و ۴۰ درصد مولی سرب اکسید بود. با توجه به واکنش‌های بالا تمامی سرب اکسید موجود در ترکیب در واکنش با سیلیس تشکیل ترکیب واسطه‌ی $PbSiO_3$ را داده است که شامل تعداد مول‌های برابر با سرب اکسید و سیلیس است. بنابراین، ۴۰ درصد مولی سیلیس با ۴۰ درصد مولی سرب اکسید واکنش داده و باقی‌مانده به صورت ذرات سیلیس محلول در مذاب است. در نهایت در سیستم، مخلوط ۴۰ مول $PbSiO_3$ با ۲۰ مول سیلیس را خواهیم داشت.

PbO-SiO₂



شکل ۱. نمودار فاز دوتایی PbO-SiO₂ [۱۰].

انرژی آزاد آن که از جدول ترمودینامیکی مرجع [۱۲] به دست آمده در جدول ۴ ارائه شده است. دمای تعادلی واکنش فوق برابر $580^\circ C$ تعیین شده است. اگرچه به دلیل آهنگ گرمایش بالای مخلوط مواد اولیه و با توجه به کند بودن واکنش‌های حالت جامد به دلیل سرعت پایین انتقال اجزای شرکت‌کننده در واکنش برای حضور در محل انجام آن، انجام این واکنش عملاً در دماهای بالاتر صورت می‌گیرد.

بر مبنای وجود نظم برد-متوسط (MRO) در شیشه (نظم در چند برابر فاصله‌های اتمی)، نظم در فاصله‌های خیلی کوچک (دو یا سه برابر فاصله‌های اتمی) وجود دارد و سلول‌های اولیه‌ی مربوط به ترکیب‌های شیمیایی هر کدام از فازهای تعادلی نشان داده شده در نمودار فاز دوتایی (شکل ۱)، قابل تشخیص هستند. نمودار فاز دوتایی SiO_2 - PbO ، در شکل ۱ نشان می‌دهد [۱۰] که ما بین سرب اکسیدها و سیلیس هنگام خنک کردن تعادلی مذاب‌های مخلوط سرب اکسیدها و سیلیس، ترکیب‌های واسطه سرب تتراسیلیکات (Pb_4SiO_6)، سرب اورتوسیلیکات (Pb_2SiO_4) و سرب سیلیکون اکسید ($PbSiO_3$) تشکیل می‌شوند. مطابق نمودار فوق، با واکنش شیمیایی و حل شدن ذرات سیلیس مخلوط پودر در درون مذاب سرب اکسید، ترکیب شیمیایی سیستم از سمت چپ (ناحیه‌ی مربوط به سرب اکسید) به طرف راست (ناحیه‌ی مربوط به سیلیس) تغییر می‌کند. بنابراین، در حرکت روی «خط ترکیب»، ابتدا ترکیب‌های با مقدار بالای سرب و بعد ترکیب‌های با مقدار پایین سرب تشکیل می‌شوند. پس از اتمام سرب اکسید، با توجه به وجود ذرات سیلیسی که هنوز واکنش نداده‌اند، انجام واکنش‌های شیمیایی ما بین ترکیب واسطه اولیه و ذرات سیلیس ادامه پیدا می‌کند. لذا در امتداد خط مربوط به ترکیب از سمت چپ به راست، ترکیب واسطه Pb_2SiO_4 تشکیل می‌شود.

جدول ۴. اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌های مختلف شیمیایی محاسبه شده

واکنش شیمیایی	آنتروپی واکنش (j/mole K)	انتالپی واکنش (j/mole)	انرژی آزاد واکنش (j/mole)
$Pb_2O_3 \rightarrow 2PbO + 1/2O_2$	(۱) ۷۵٫۱۶	۶۹۷۹۰	$69790 - 75.16T$
$2PbO + SiO_2 \rightarrow Pb_2SiO_4$	(۲) -۱۸۷۷	۱۲۱۴۱۲۵	۶۲۱۴۶۱۲
$Pb_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2PbSiO_3$	(۳) -۳۶٫۷۴	۳۴۹۶۶۴۸	۳۲۶۱۵۷۰
$PbSiO_3 + SiO_2 \rightarrow PbSiO_3$	(۴) -۴۶۱٫۶۴	-۳۹۲۲۴۳	۳۳۳۹۱۷
مخلوط $PbSiO_3$ و SiO_2 در دمای بالا	۹۵٫۶۴	-۲۶۳۶۶۵	-۴۱۴۱۱۷
مخلوط $PbSiO_3$ و SiO_2 در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد	۲۶۶٫۱۹۸	-۲۸۹۴۵۶	-۳۳۰۱۸۴



شکل ۲. یک نمونه شیشه سربی با ترکیب مورد بحث مقاله.

برای محاسبه‌ی انتالپی و آنتروپی واکنش‌ها، لازم است مقادارهای انتالپی و آنتروپی اجزای درگیر واکنش‌ها معلوم باشند. از جدول‌های ۲ و ۳ مقادارهای مربوط به هر کدام از اجزا به دست می‌آید. در جدول‌های ترمودینامیکی در دسترس، اطلاعات گرمای ویژه برای Pb_4SiO_6 گزارش نشده بود و با جستجویی که انجام شد، گرمای ویژه‌ی آن در دمای $298^\circ K$ مشخص شد [۱۱]. با توجه به تغییر اندک مقدار گرمای ویژه با دما، از این مقدار برای محاسبه‌ی انتالپی و آنتروپی ترکیب فوق در دمای $1300^\circ C$ استفاده شد. در مورد سیلیس با فرض این که سیلیس استفاده شده دارای ساختار شیشه‌ای باشد، مقادارهای انتالپی و آنتروپی در دمای $1300^\circ C$ به دست آمد. مقادارهای انتالپی و آنتروپی سرب اکسید نیز با استفاده از اطلاعات جدول‌های ۲ و ۳ محاسبه شد. سرب اکسید اولیه‌ی استفاده شده به صورت سرنج (Pb_2O_3) بود که در اثر حرارت دادن در دماهای بالاتر از $600^\circ C$ به PbO تبدیل شد. لذا در محاسبه‌ی انتالپی و آنتروپی PbO ، از دمای $298^\circ K$ تا دمای واکنش تبدیل سرنج به PbO ، از اطلاعات ترمودینامیکی سرنج و از آن به بعد از اطلاعات PbO در دمای بالا استفاده شد. مقادارهای انتالپی و آنتروپی سرب اکسید، به ترتیب، -536258 J/mole و 5055 J/mole.K محاسبه شد. با استفاده از مقادارهای انتالپی و آنتروپی اجزای واکنش، مقادارهای انتالپی و آنتروپی واکنش‌های شیمیایی در دمای $1300^\circ C$ به دست آمد. برای محاسبه‌ی تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها انرژی آزاد تشکیل هر کدام از ترکیب‌ها در دمای $1300^\circ C$ ، از مقادارهای انتالپی و آنتروپی اجزای واکنش استفاده شد.

۴. نتایج و بحث

در عمل با ذوب در چندین مرحله (ذوب، فریت و آسیاب) سعی می‌شود شیشه با ترکیب یکنواخت و حتی‌الامکان دارای تعداد اجزای کم تر به دست آید. نمونه‌ای از شیشه سربی با ترکیب موردنظر در این کار در شکل ۲ نشان داده شده است. هنگام گرمایش مخلوط مواد اولیه‌ی پودر سرب اکسید و سیلیس، از نظر ترمودینامیکی اولین ذرات مایع در ناحیه‌ی سرب اکسید نمودار فاز، که دمای ذوب پایینی دارد، تشکیل می‌شود. دمای کوره با آهنگ نسبتاً بالایی تا $1300^\circ C$ افزایش داده شد. انتظار می‌رفت در دمای فوق به مرور مذاب سرب اکسید به همراه مذاب ترکیب واسطه‌ی سرب تتراسیلیکات (Pb_4SiO_6) تشکیل شود. در واکنش سرب اکسید با سیلیس، ترکیب مذاب حاصل مخلوطی از مذاب سرب اکسید و مذاب ترکیب واسطه‌ی Pb_4SiO_6 (چهار عدد سرب اکسید در مجاورت هر چهار وجهی سیلیسی) است. در مراحل اولیه‌ی ذوب، در سیستم، مذاب سرب اکسید و ترکیب واسطه‌ی Pb_4SiO_6 به همراه ذرات سیلیس ذوب نشده وجود دارد. تشکیل این ترکیب واسطه تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که به طور کلی مذاب سرب اکسید با حل ذرات سیلیس در خود تمام شود. اگرچه براساس نمودار فاز، اولین دمای تشکیل این ترکیب، در تحول پریتکتیک $725^\circ C$ است ولی به دلیل سرعت پایین واکنش‌های حالت جامد بین سیلیس و سرب اکسید (به دلیل سرعت پایین مهاجرت اتم‌های شرکت‌کننده در واکنش‌های حالت جامد) و سرعت گرمایش بالای کوره، فرض می‌کنیم دمای انجام و تکمیل این واکنش تا دمای $1300^\circ C$ به تأخیر افتاده باشد (از این به بعد، در مورد تمامی واکنش‌های شیمیایی فرض می‌کنیم دمای انجام واکنش $1300^\circ C$ است که به مدت طولانی‌تری در این دما ننگه داشته می‌شود). هم‌چنین تا وقتی که تمامی سرب اکسید برای تشکیل ترکیب واسطه‌ی Pb_4SiO_6 مصرف نشده باشد، ترکیب واسطه‌ی دیگری تشکیل نمی‌شود. انجام واکنش بین سیلیس و سرب اکسید مطابق رابطه‌ی (۲) جدول ۴ است [۱۱].



آراییشی و $H_c(T)$ تابع انتالپی معادل نیز مطابق رابطه‌های زیر، که برای دمای بالای T_g اعتبار دارند، محاسبه می‌شوند

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

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

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

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

۵. نتیجه‌گیری

اگرچه از نظر ترمودینامیکی هر کدام از واکنش‌های شیمیایی در دمای مشخصی قابل انجام است، ولی به دلیل آهنگ بالای گرمایش ترکیب، فرض شد تمامی واکنش‌های شیمیایی، که می‌تواند منجر به تشکیل مذاب یا ترکیب‌های واسطه بین سیلیس و سرب اکسید شود، در دمای 1300°C انجام می‌شود. در مرجع‌های مختلف علمی که روی ساختار شیشه‌های سری مطالعه نموده‌اند، همواره با استفاده از شیوه‌های مختلف به اثبات رسیده است که وقتی از مقدار سرب اکسید کم‌تر از ۴۰ درصد مولی در ترکیب سرب سیلیکات استفاده می‌شود، سرب اکسید در شبکه‌ی شیشه نقش دگرگون‌ساز را بر عهده دارد. با استفاده از همین نتایج، و با تکرار عمل ذوب، فریت‌سازی و آسیاب سعی شد تا حد امکان واکنش‌های شیمیایی‌ای، که امکان عملی شدن آن‌ها بین اجزا وجود داشت، انجام شوند. چون مقدار سیلیس مورد استفاده بیش‌تر از سرب اکسید بود، در نهایت در نتیجه‌ی انجام واکنش‌های شیمیایی، ترکیب‌های واسطه‌ی سرب تترااکسید سیلیکات (Pb_2SiO_6)، سرب ارتو سیلیکات (Pb_2SiO_4) در درون مذاب ایجاد و از بین رفته و در نهایت تنها مخلوطی از ۲۰ درصد مولی سیلیس به همراه ۴۰ درصد مولی سرب سیلیکات (PbSiO_3) در ترکیب شیشه‌ی سری وجود داشت.

سیستمی که از دو یا چند جزء تشکیل شده و مخلوط همگنی را فراهم می‌کند به طوری که خواص فیزیکی و شیمیایی آن در تمام نقاط آن یکسان باشد، محلول نامیده می‌شود. با توجه به این که شیشه مخلوطی از اجزای مختلف است که خواص فیزیکی و شیمیایی آن در تمام نقاط یکسان است آن را یک محلول در نظر می‌گیریم. در این کار چون شیشه‌ی سری حاصل، متشکل از اجزای سیلیس و PbSiO_3 بود، تابع‌های ترمودینامیکی مخلوط به تناسب اجزا محاسبه شد. با استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی سیلیس و سرب سیلیکون اکسید PbSiO_3 ، مقدارهای انرژی آزاد، انتالپی و آنتروپی مخلوط برای دمای ذوب شیشه سری محاسبه شدند. آنتروپی و انتالپی ماده‌ی بی‌ریختی که از دمای ذوب تا زیر دمای تبدیل به شیشه، جامد می‌شود، با معادل بلوریش تفاوت می‌کند. این مقادیر از صفر مطلق تا زیر دمای تبدیل به شیشه تقریباً با معادل بلوری خود مطابقت دارد ولی از این دما به بعد مقدار ظرفیت گرمایی مواد بی‌ریخت افزایش پیدا می‌کند. انرژی آزاد، انتالپی و آنتروپی شیشه در دمای 25°C براساس اطلاعات ترمودینامیکی هر کدام از اجزای شیشه که در جدول ۲ داده شده است استخراج و با استفاده از روابط ارائه شده برای مخلوط در دمای 1300°C ، محاسبه شد. البته برای محاسبه‌ی انرژی آزاد مخلوط در دمای 25°C ، باید به جای دما در روابط انرژی آزاد مربوط به هر کدام از اجزا، مقدار دما باید برحسب کلون قرار داده شود. بنابراین بر همین اساس مقدار انرژی آزاد برای سیلیس برابر 953814 J/mole و برای سرب سیلیکات 18369 J/mole به دست آمد. با استفاده از این اطلاعات انرژی آزاد مخلوط شیشه در دمای اتاق محاسبه شد.

در بالای دمای ذوب حالت پایدار ترمودینامیکی قابل دسترس است، لذا خواص غیرتعادلی انتالپی و آنتروپی شیشه‌ای شدن، دمای تبدیل به شیشه و تغییر ظرفیت گرمایی ویژه (H^{vit} ، T_g و ΔC_p) می‌توانند با استفاده از رابطه‌های (۱) تا (۴) به خواص تعادلی انتالپی، آنتروپی و دمای ذوب مخلوط ارتباط داده شوند. شیشه مخلوطی از اجزای مختلف است که هر کدام دمای ذوب معینی دارند، ولی به صورت مخلوط همه‌ی اجزا دارای یک دمای ذوب هستند. بنابراین از انتالپی و آنتروپی حالت مذاب (H^{fus} و S^{fus}) و دمای مذاب T_{liq} استفاده شد. $Sc(T)$ آنتروپی



- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| ۱. MAS NMR | ۵. Short Range Order |
| ۲. X-Ray Photoelectron Spectroscopy | ۶. Medium Range Order |
| ۳. NMR | ۷. Unit Cell |
| ۴. X-Ray Absorption Fine Structure | |

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. Neufeld, 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, S.K. Kulshreshtha, ^{29}Si 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, ^{29}Si and ^{207}Pb 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 $x\text{PbO} (1-x) \text{SiO}_2$ glasses: combined EXAFS and MD study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 380–393.
7. N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, 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 multicomponent glasses, *Journal of Nuclear Materials*, 298 (2001) 19-26.
10. M. Kopyto, W. Przybylo, B. Onderka, K. Fitzner, Thermodynamic properties of $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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, *Thermochimica Acta*, 395 (2003) 27-46.
12. S.K. Sadrezaad, Heat and Motion in Materials, Published by Technical University of Sharif, Tehran, Iran (1998).