

# تعیین زمان و دمای بهینه عملیات حرارتی شیشه فتوکروم آلومینوبوروسیلیکاتی

مهندس احمد صبوری

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران

sabourya@metaleng.iust.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش یک ترکیب بسیار پر کاربرد از شیشه‌های فتوکرومیک آلومینوبوروسیلیکاتی انتخاب شد. بعد از انجام عمل ذوب و آنیل و بدست آوردن شیشه در مرحله عملیات حرارتی تغییراتی در زمان‌ها و دماهای عملیات حرارتی اعمال شد. سپس نتایج حاصل از این تغییرات به کمک آنالیز اسپکتروفوتومتر و نیز مشاهدات نظری مورد بررسی قرار گرفت. سپس تلاش شد با تحلیل این نتایج زمان و دمای بهینه عملیات حرارتی تعیین گردد. نتایج حاصله نشان داد که افزایش زمان و دمای عملیات حرارتی سبب افزایش میزان بلورک‌های AgCl و در نتیجه بهبود خاصیت فتوکرومیزم در نمونه‌ها می‌شود. بر این اساس بهترین دمای عملیات حرارتی برای ایجاد خاصیت فتوکرومیزم در ترکیب شیشه انتخابی برابر  $680^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان عملیات حرارتی در این دما ۵۰ دقیقه می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** شیشه؛ فتوکرومیک؛ عملیات حرارتی

## ۱- مقدمه

شیشه‌های فتوکرومیک پس از ذوب و آنیلینگ بی‌رنگ هستند ولی پس از تنش زدایی و با انجام عملیات حرارتی مخصوص، ذرات یا جوانه‌های بلوری هالیدها در آنها بوجود می‌آیند که ویژگی‌هایی از قبیل ضریب جذب شیشه را تغییر می‌دهند. [۱] طی این عملیات حرارتی زمان و دمای لازم برای رشد کریستال‌های AgX در شبکه شیشه فراهم می‌شود. بنابر این اعمال هرگونه تغییر در این مرحله می‌تواند از طریق ایجاد تغییر در اندازه یا میزان تبلور بلورک‌های AgX، شرایط نهایی محصول شیشه‌ای را تحت تأثیر قرار دهد. [۲]

در این پروژه تلاش بر این بوده که با بررسی تأثیر تغییر شرایط عملیات حرارتی بعنوان بخشی مهم از فرآیند تولید و ساخت این شیشه‌ها، تصویری بر مبنای مشاهدات علمی و نتایج حاصله از شرایط کاری و چگونگی عملکرد این دسته از شیشه‌ها ارائه شود. به همین منظور نتایج حاصل از اعمال این تغییرات به کمک آنالیزهای اسپکتروفوتومتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

مواد اولیه شیشه فتوکروم آلومینو برو سیلیکاتی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت مطابق جدول ۱ می‌باشد [۳].

جدول ۱- ترکیب شیشه فتوکروم (درصد مولی)

| اکسید | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | AgCl | CuO   | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|-------|-------------------------------|
| درصد  | ۵۶/۳۶            | ۸/۷۴                           | ۹/۳۴             | ۳/۳۹              | ۱/۲۱                          | ۰/۵۸ | ۰/۰۱۸ | ۲۰/۳۳                         |

برای بالا بردن خلوص سیلیس به بیش از ۹۹٪ از فرآیند اسید شویی بهره گرفته شد. مواد اولیه توزین و مخلوط شده در بوتله پلاتینی در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ذوب و به مدت ۲ ساعت و ۳۰ دقیقه در دمای ذوب نگهداری شد. سپس مذاب در آب تخلیه شد تا از آن فریت تهیه شود. این عمل به منظور همگن سازی بیشتر شیشه‌های نهایی انجام گرفت.

آنگاه فریت‌های حاصل از دو ذوب متوالی در یک بوتۀ آلومینایی با ظرفیت  $50\text{ cm}^3$  مجدداً در دمای  $1450^\circ\text{C}$  ذوب و به مدت یک ساعت در دمای ذوب نگهداری شدند و یک مذاب کاملاً همگن با ویسکوزیته مناسب به منظور ریختن بدست آمد. [۴]

این مذاب در داخل قالب استوانه‌ای فلزی پیش گرم شده شکل داده شد و نمونه‌های آماده شده در کوره عملیات حرارتی با دمای  $450^\circ\text{C}$  و به مدت ۴۰ دقیقه آنیل شدند. [۳]

سپس به منظور بررسی خواص نوری و قابلیت فتوکروم شدن نمونه‌هایی استوانه‌ای شکل به قطر ۱۶ mm و ضخامت  $1/6\text{ mm}$  بریده شدند.

اثر زمان و دمای عملیات حرارتی بر خاصیت فتوکرومیزم شیشه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسی و اندازه‌گیری شد. نمونه شاهد در این آزمایش شیشه پایه‌ای بود که عملیات حرارتی نشده بود و در نتیجه هیچ رسوبی از بلورک‌های AgCl نداشت. بررسی خواص نوری در محدوده طول موجی ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر صورت گرفت. همچنین در این آزمایش به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌ها در حالت تیره و به منظور استاندارد کردن شرایط از یک نمونه لامپ UV با توان ۵۰ وات که طول موجی در محدوده ۳۶۰ نانومتر داشت استفاده شد. بدین منظور نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه در معرض تابش این لامپ قرار می‌گرفتند و بعد بلافاصله مورد آزمایش اسپکتروفوتومتر قرار می‌گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی

محدوده مناسب برای عملیات حرارتی در مورد ترکیب مورد آزمایش بین دمای انتقال به شیشه ( $T_g$ ) و دمایی که جدایش فازی مایع-مایع به وقوع می‌پیوندد می‌باشد. در پایین‌تر از این محدوده خاصیت فتوکرومیسم مشاهده نمی‌شود و در بالاتر از آن اپالسنس در نمونه‌ها به وقوع می‌پیوندد. [۵] بنابر این دما و زمان دقیق مناسب عملیات حرارتی برای ترکیب مذکور عملاً باید از طریق آزمایش تعیین گردد.

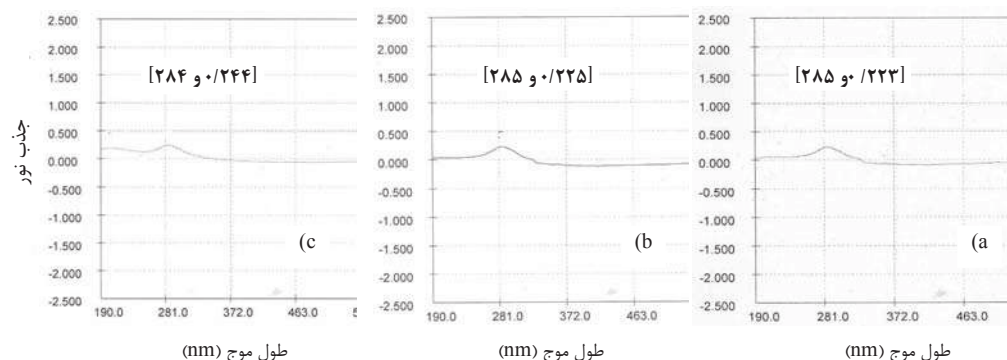
برای بررسی نقش دمای عملیات حرارتی بر تبلور بلورک‌های AgCl و در نتیجه شرایط فتوکرومیسم نمونه‌ها، دماهای متفاوتی در مورد این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی‌های انجام شده نشان داد که نمونه‌ای که در دمای  $570^\circ\text{C}$  و به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شده بود اصلاً حساسیتی در مقابل تابش پرتوهای UV از خود نشان نداد و به عبارت دیگر مشخصات فتوکرومیک را دارا نبود. اما نمونه‌ای که در دمای  $580^\circ\text{C}$  و به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شده بود تغییرات بسیار اندکی در مقابل تابش پرتوهای UV از خود به نمایش گذاشت. از این رو این دما بعنوان پایین‌ترین حد دمای عملیات حرارتی در ترکیب مورد نظر معرفی شد.

با افزایش دمای عملیات حرارتی شرایط تیره و روشن شدن نمونه‌ها بهتر شد تا جایی که به تدریج در مورد نمونه‌ای که در دمای  $690^\circ\text{C}$  و به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شده بود تغییرات بسیار اندکی در شفافیت نمونه و به شکل رگه‌های سفید بسیار جزئی در ترکیب شیشه ظاهر شد. این اتفاق در مورد نمونه‌ای که در دمای  $700^\circ\text{C}$  و به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شده بود با وضوح بیشتری قابل رؤیت بود تا جایی که ظاهر این نمونه حتی تا حدودی شیری رنگ به نظر می‌رسید. این رفتار می‌تواند ناشی از رشد افراطی بلورک‌های AgCl یا جدایش فازی مایع-مایع در شیشه‌های مذکور باشد. اما در مورد نمونه‌ای که در  $680^\circ\text{C}$  عملیات حرارتی شده بود چنین شرایطی مشاهده نشد، از این رو این دما بعنوان بالاترین حد دمای عملیات حرارتی معرفی شد.

به منظور محسوس‌تر شدن تأثیر دماهای مختلف عملیات حرارتی بر روی خواص نوری این شیشه‌ها، نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفوتومتر آنالیز شدند. نتایج این آنالیز در مورد بالاترین و پایین‌ترین حد دمای عملیات

حرارتی و همچنین دمای بینابین، در شکل ۱ آورده شده است. لازم به ذکر است که اعداد قید شده در بالای هر پیک به ترتیب معرف طول موج جذب و جذب می‌باشند. لازم به ذکر است که نمونه‌های مذکور بدون آنکه در معرض تابش نور قبلی قرار گیرند مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. به عبارت دیگر این نمونه‌ها قبلاً کاملاً روشن<sup>۱</sup> بوده‌اند.

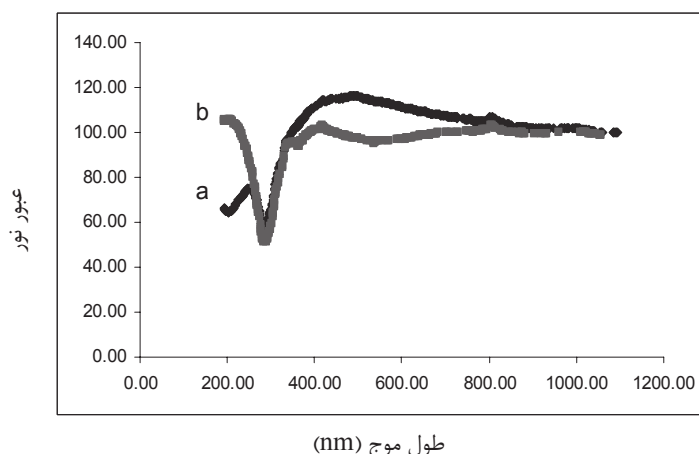


شکل ۱- نمودارهای جذب بر اساس طول موج نمونه‌های عملیات حرارتی شده در ۴۵°C (a) و ۵۸°C، (b) ۶۵°C و (c) ۶۸°C و از قبل روشن (زمان نگهداری در هر دما ۳۰ دقیقه می‌باشد)

همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش دمای عملیات حرارتی باعث افزایش جذب نور در مورد نمونه‌ها شده است. این افزایش در مورد پایین‌ترین و بالاترین حد دمای عملیات حرارتی از ۲۲۳°C تا ۲۴۴°C بوده است. علت این امر را می‌توان با افزایش تعداد بلورک‌های AgCl در دماهای بالاتر مرتبط دانست.

به منظور نمایان شدن قابلیت فتوکرومیسم این نمونه‌ها، نتایج آنالیز اسپکتروفوتومتر نمونه‌ای که در دمای ۴۵°C و ۶۸°C عملیات حرارتی شده در شرایطی که قبلاً به مدت ۳ دقیقه تحت تابش پرتوهای UV قرار گرفته و تقریباً به حداکثر میزان تیرگی خود رسیده در شکل ۲ آورده شده است. (حداکثر میزان تیرگی به این معنی است که با افزایش زمان تابش میزان تیرگی افزایش نمی‌یابد)

همانگونه که در شکل مشهود است در محدوده قابل رؤیت برای چشم انسان (۴۰۰-۷۰۰ nm)، کاهش میزان عبور نور در مورد شکل b بعلا تیره شدن این نمونه تحت تابش پرتوهای UV می‌باشد. در واقع علت این امر بوجود آمدن کلاسترهای نقره در اثر تابش پرتوهای UV می‌باشد که سبب پراکندگی بیشتر نور مرئی، تیرگی این شیشه‌ها و در نتیجه کاهش درصد عبور نور شده است.

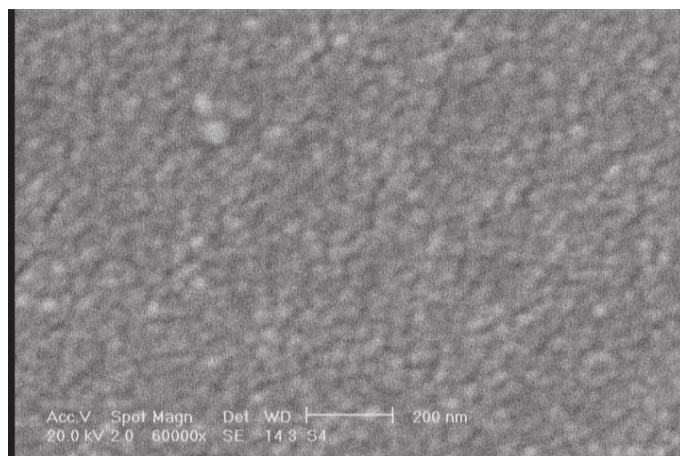


شکل ۲- نمودارهای درصد عبور نور بر اساس طول موج نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۴۵°C و ۶۸°C (a) از قبل روشن (b) بعد از ۳ دقیقه تابش پرتوهای UV

<sup>1</sup> fade

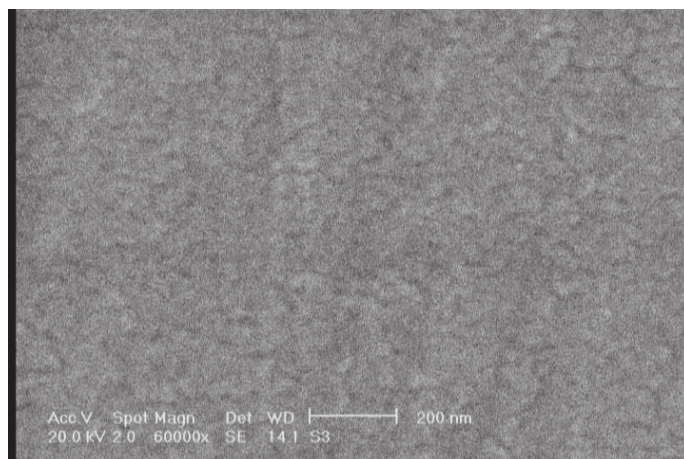
در ادامه برخی از نتایج بررسی‌های ریز ساختاری (تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی) نیز به منظور تایید نتایج دیگر آورده شده است.

همانطور که می‌دانیم دمای  $580^{\circ}\text{C}$  بعنوان پایین‌ترین دمای عملیات حرارتی برای مشاهده خواص فتوکرومیک معرفی شده بود. با توجه به شکل ۳ و معرفی ذرات سفید رنگ موجود در آن بعنوان ذرات  $\text{AgCl}$  تبلور یافته، تأثیر عملیات حرارتی در تبلور بلورک‌ها بخوبی نمایان است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ای که به مدت ۳۰ دقیقه در  $450^{\circ}\text{C}$  و سپس ۳۰ دقیقه در دمای  $580^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفته

از طرفی دیگر همانطور که پیش از این نیز اشاره شده بود نمونه‌هایی که در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی می‌شدند اندکی دچار جدایش فاز و در نتیجه شیری رنگ می‌شدند. با دقت در شکل ۴ نیز می‌توان مناطقی را که دچار جدایش فاز شده‌اند تشخیص داد.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ای که به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  و سپس ۳۰ دقیقه در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفته

در واقع بنا بر این نتایج دمای  $680^{\circ}\text{C}$  را می‌توان بهترین دمای عملیات حرارتی برای ساخت شیشه فتوکروم مذکور معرفی کرد زیرا در این دما از طرفی سرعت و قدرت تیره شدن نسبت به نمونه‌های دیگر بالاتر است و از طرفی دیگر شفافیت این شیشه‌ها همچنان حفظ شده است.

### ۳-۲- تعیین زمان بهینه عملیات حرارتی

بعد از بررسی اثر دماهای مختلف عملیات حرارتی بر قابلیت فتوکرومیسم نمونه‌ها، با توجه به اینکه فاکتور زمان نیز بر میزان و ابعاد بلورک‌های حساس به نور تأثیر بسزایی دارد، تغییر زمان عملیات حرارتی و بررسی

خواص اپتیکی شیشه مد نظر قرار گرفت.

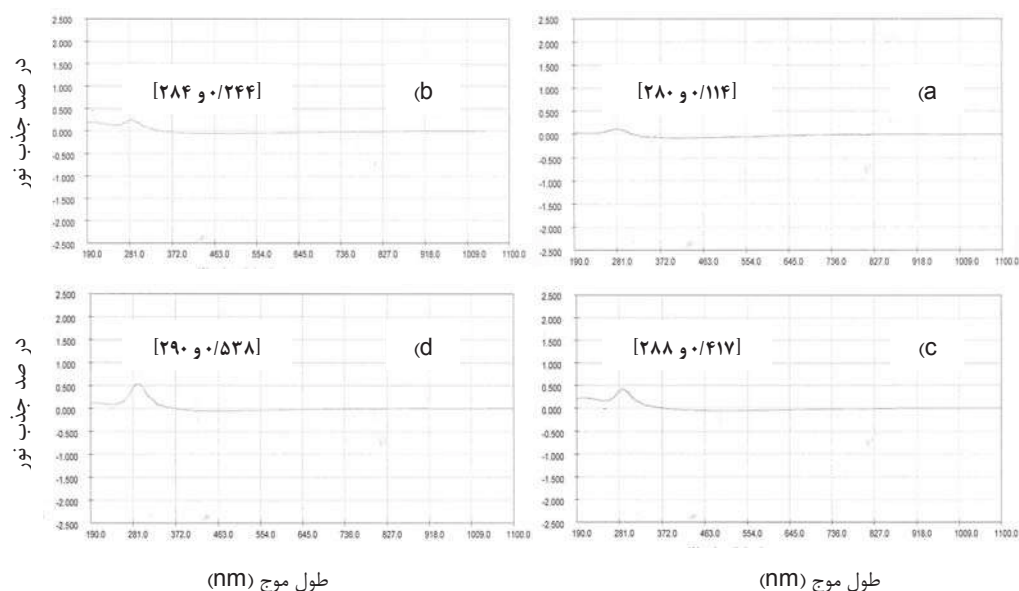
برای بررسی این نظر و مشاهده نقش زمان عملیات حرارتی بر تبلور بلورک‌های AgCl سه نمونه را که هر یک به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شده بودند مطابق جدول ۲ با سه زمان متفاوت در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  نگهداری کردیم.

جدول ۲- قابلیت فتوکروم شدن نمونه‌هایی که در درجه حرارت بهینه با زمان‌های متفاوت عملیات حرارتی شده‌اند.

| نام ترکیب        | مدت زمان (دقیقه) ماندگاری شیشه در دمای $680^{\circ}\text{C}$ | قابلیت فتوکروم شدن | تغییرات ظاهری (بر اساس مشاهدات نظری)                        |
|------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------|
| Z6T <sub>1</sub> | ۲۰                                                           | دارد               | شرایط خوب تیره و روشن شدن                                   |
| Z6T <sub>2</sub> | ۵۰                                                           | دارد               | افزایش تیرگی + سرعت مطلوب تیره شدن                          |
| Z6T <sub>3</sub> | ۶۵                                                           | دارد               | ظهور رگه‌های شیری در ظاهر نمونه<br>بعلت رشد افراطی بلورک‌ها |

همانگونه که در جدول نیز مشاهده می‌شود افزایش زمان عملیات حرارتی شرایط فتوکروم را از لحاظ سرعت و مقدار تیرگی بهبود می‌بخشد و میزان جذب نور در مورد نمونه‌هایی که مدت زمان بیشتری در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  حرارت دیده‌اند افزایش یافته است. به نظر می‌رسد این رفتار بعلت افزایش میزان بلورک‌های AgCl می‌باشد. در این مورد نیز باید به این مطلب توجه داشت که نگهداری در مدت زمان بیشتر می‌تواند آنچنان سبب رشد بلورک‌ها گردد که بر شرایط ظاهری نمونه تأثیر منفی بگذارد و شفافیت آن را تحت تأثیر قرار دهد.

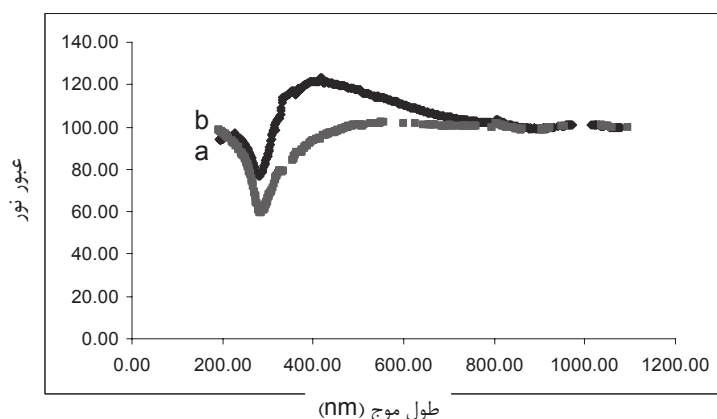
به منظور کمی کردن تأثیر زمان عملیات حرارتی بر خواص نوری نمونه‌ها، آنالیز اسپکتروفوتومتر انجام گرفت. نتایج این آنالیز در شکل ۵ آمده است.



شکل ۵- نمودارهای جذب براساس طول موج نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  و به مدت زمان (a) ۲۰، (b) ۳۰، (c) ۵۰ و (d) ۶۵ دقیقه. (قبل از تابش نور)

همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش زمان عملیات حرارتی باعث افزایش جذب نمونه‌ها از طریق افزایش جزء حجمی بلورک‌های AgCl شده است.

به منظور آشکارشدن خاصیت فتوکرومیسم نمونه‌ها، نمودار میزان عبور نور در مقابل طول موج مربوط به نمونه‌ای که به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی شده است در شکل ۶ آورده شده است.



شکل ۶- نمودار درصد عبور نور براساس طول موج نمونه‌ای که به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی شده است. (a) از قبل روشن (b) بعد از ۳ دقیقه تابش پرتوهای UV

همانگونه که مشاهده می‌شود کاهش درصد عبور نور در محدوده قابل رؤیت برای چشم انسان ( $400-700\text{nm}$ ) در مورد شکل b بعلت تیره شدن این نمونه تحت تابش پرتوهای UV می‌باشد. با در نظر گرفتن این نتایج می‌توان چنین گفت که افزایش زمان عملیات حرارتی باعث افزایش جذب نمونه‌ها از طریق افزایش جزء حجمی بلورک‌های AgCl شده است، اما باید توجه داشت که از آنجایی که در مورد نمونه‌ای که به مدت ۶۵ دقیقه در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  نگهداری شده بود تغییرات بسیار جزئی در شرایط رنگی شیشه به سمت شیری شدن پیش آمد بنابر این مدت زمان ۵۰ دقیقه بعنوان بهترین زمان برای عملیات حرارتی معرفی شد.

## ۴- نتیجه گیری

- افزایش دمای عملیات حرارتی سبب افزایش میزان بلورک‌های AgCl و در نتیجه بهبود خاصیت فتوکرومیزم در نمونه‌ها می‌شود. اما با توجه به ظاهر شیری رنگ نمونه‌ها در مورد نمونه‌هایی که در دماهای بالاتر عملیات حرارتی شده‌اند، می‌توان گفت که رشد افراطی بلورک‌های AgCl و یا وقوع جدایش فاز مایع-مایع در این شیشه‌ها موجب ظهور رگه‌های شیری در آنها گشته و بدین ترتیب شرایط ظاهری آنها تحت تأثیر قرار گرفته است. بدیهی است که علی‌رغم آنکه میزان تیرگی شیشه‌های آخر نسبت به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای پایین‌تر بیشتر است اما ظاهر اپال گونه آنها مانع از انتخاب آنها به عنوان شیشه‌ای مناسب خواهد بود.
- افزایش زمان عملیات حرارتی سبب افزایش تبلور بلورک‌های AgCl و در نتیجه بهبود شرایط فتوکرومیک در نمونه‌ها می‌شود تا جایی که این افزایش زمان سبب جدایش فاز در شیشه می‌گردد که بدین ترتیب شرایط ظاهری نمونه را تحت تأثیر منفی قرار می‌دهد.
- بررسی‌های انجام شده نشان داد که بهترین دمای عملیات حرارتی برای ایجاد خاصیت فتوکرومیزم در ترکیب شیشه انتخابی برابر  $680^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان عملیات حرارتی در این دما ۵۰ دقیقه می‌باشد.

## مراجع

۱. واهاک مارقوسیان، "شیشه ساختار، خواص و کاربرد آن‌ها"، انتشارات علم و صنعت، چاپ اول، ۱۳۸۱.
2. Romesh, C., Sharma, Phase Transformations in Materials, CBS Publisher, 138-140, 2002.
۳. بیژن افتخاری یکتا، "پروژه ملی بررسی و ساخت شیشه فتوکروم"، پژوهشگاه مواد و انرژی.
4. Dotsenko, A.V., Glebov, L.B., and Tseknomsky, V.A., in physics and chemistry of photochromic glasses, CRC Press, New York, 1998.
5. Araujo, R.J., Borrelli, N.F., Photochromic glasses, Optical Properties of Glasses.
6. Uhlman, D.R., Kreidel, N.J., Eds., Westerville, OH, 1991, 25.