

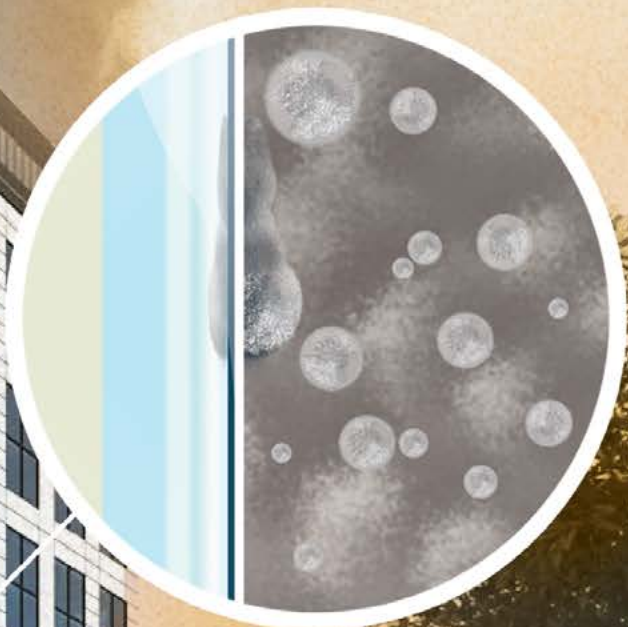
فناوری نانو در صنعت شیشه

◀ وضعیت فناوری نانو به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است قسمت اعظم مواد شیشه‌ای موجود دارای نانوساختار و اساساً نانومواد (نانوکامپوزیت) هستند.

طبقه‌بندی نانوساختارهای مشاهده شده در شیشه‌ها ارائه می‌شود. ساختار نانویی مواد شیشه‌ای شناخته شده خاص تشریح شده و ویژگی‌های آن‌ها با توجه به وجود فاز در مقیاس نانو بیان می‌شود. نانوکامپوزیت‌های بر پایه شیشه خاصی که امروزه به دست آمده‌اند شناسایی شده و در ادامه مشکلات روش سنتز مستقیم از نانوکامپوزیت‌ها با زمینه شیشه‌ای توضیح داده می‌شود.

مترجم: فاطمه احمد پور

کارشناسی ارشد مهندسی مواد-نانومواد، دانشگاه شیراز



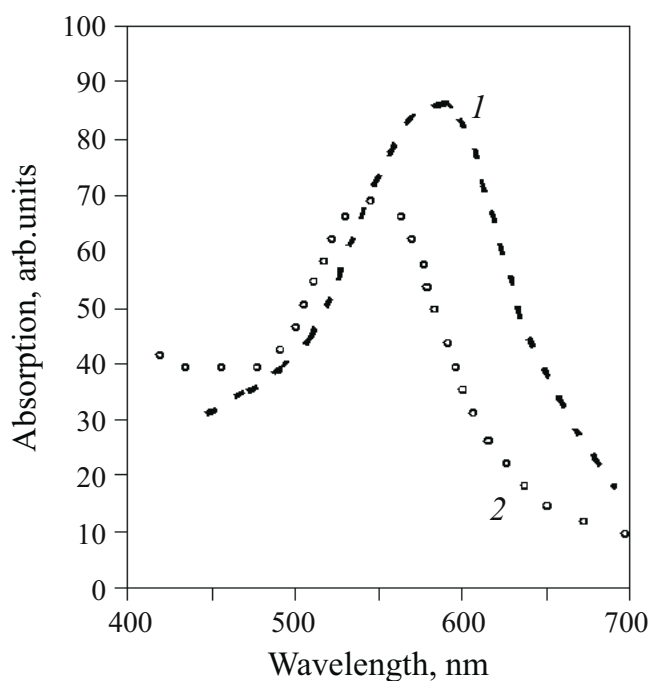
۱ مقدمه

مطلوبی برخوردار است.

۲ شیشه نانو ساختار

به طور دقیق مشخص نیست که از چه زمانی بشر برای اولین بار استفاده از مزایای مواد با ابعاد نانویی را آغاز کرده است. شواهدی موجود است که شیشه‌های قرمز کدر و قرمز یاقوتی که در مصر باستان (۱۵۰۰ سال قبل از میلاد) به‌دست آمده‌اند حاوی نانوذرات طلا هستند، اگرچه مکانیزم رنگ کردن در پایان قرن نوزدهم کشف شده است (آثار فارادی^۱، مای^۲). شیشه‌گران رومی در قرن چهارم، شیشه‌ای حاوی نانوذرات فلزی ساختند. مقالات منتشر شده در این دوران، از فنجان لیکورگوس نامبرده‌اند که اکنون در موزه بریتانیا به نمایش گذاشته شده است. این فنجان، نمایانگر مرگ پادشاه لیکورگوس و حاوی نانوذرات طلا و نقره است. تنوع فراوان پنجره‌های معرق شیشه ساخته شده از شیشه‌های رنگی در کلیساهای

بررسی دستاوردهای حاصل از طبیعت در کاربردهای عملی و دستاوردهای پیشین علم و فناوری، مسیری مهم در علم نوظهور نانو است. بدیهی است که نانو ساختارها مدت‌ها پیش از پیدایش زندگی هوشمند بر روی کره زمین وجود داشته‌اند. بسیاری از فرایندهای طبیعی با مشارکت نانو ساختارها به وقوع می‌پیوندند بدین معنی که طبیعت اولین مهندس نانو بوده است. بسیاری از مواد مصنوعی معمول مانند شیشه‌ها، سرامیک‌ها و شیشه سرامیک‌ها که در طی مراحل پیشرفت تمدن به‌دست آمده‌اند، شامل نانو ساختارها بوده و یا نانو ساختار هستند. مطالعه مواد معمول با نانوذرات این امکان را فراهم می‌آورد که جهات اصلی پیشرفت علم نانو مواد را به طور دقیق بیان نمود. در میان نانو مواد نسل اول که حاصل گذر از میکروساختار به نانو ساختار هستند، شیشه نانو ساختار از جایگاه بسیار امید بخش و



شکل ۱. طیف جذب نوری شیشه‌ها با نانوذرات طلا با قطر تقریباً ۸۰ nm - شیشه قرمز (۱) و ۲۰ nm - شیشه زرد (۲).

وابستگی تقریبی رنگ شیشه به اندازه ذره نقره

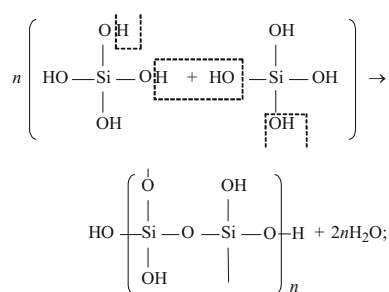
رنگ	اندازه ذره (نانومتر)
آبی	۰ - ۲۵
سبز	۲۵ - ۵۵
زرد - سبز	۳۴ - ۴۵، ۵۰ - ۶۰
قهوه‌ای	۱۲۰ - ۱۳۰، ۷۰ - ۸۰

آنها در چند سال اخیر به سرعت در حال پیشرفت است، ویژگی‌های خاصی چون: محافظ گرما، ضد انعکاس، گرمایش الکتریکی، استحکام بخشی، خود تمیزشوندگی و دیگر ویژگی‌ها را به شیشه‌ها بخشیده‌اند. برخی از پوشش‌های کاربردی بر روی شیشه در جدول ۱ آمده است. می‌دهند بلکه به عنوان ماده ساختمانی در ساخت و ساز به کار می‌روند. نمای خارجی بسیاری از ساختمان‌های جدید تا ۸۰ درصد از شیشه هستند. تصاویر فروسرخ از ساختمان‌ها نشان می‌دهند که اتلاف انرژی دیوارهای بتنی یا آجری بیشتر از شیشه مقاوم در برابر حرارت است. نانو پوشش‌ها با استفاده از مگنترون، جریان کاتدی و کند و پاش و نیز فناوری سل-ژل به دست می‌آیند که امکان ساخت شیشه‌های یکپارچه را نیز فراهم می‌آورند. مواد اولیه فناوری سل-ژل در تولید مواد شیشه‌ای، ترکیبات آلی-سیلیکونی است. با هیدرولیز این مواد پیوندهای Si-O-Si که پایه اصلی تشکیل شیشه در پوشش‌سیلیکاتی یا شیشه یکپارچه هستند تشکیل می‌شوند.

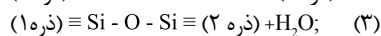
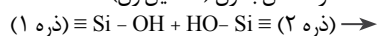
مراحل اصلی فرایند سل-ژل به شرح زیر است: هیدرولیز تتراهیدروکسی سیلان در حضور یک کاتالیزور: (HCl)

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad (1)$$

پلیمریزاسیون تراکمی اسیدهای سیلیکونی با تشکیل ذرات سل (۲):



انعقاد ذرات سل به ژل (تشکیل ژل):



خشک کردن:

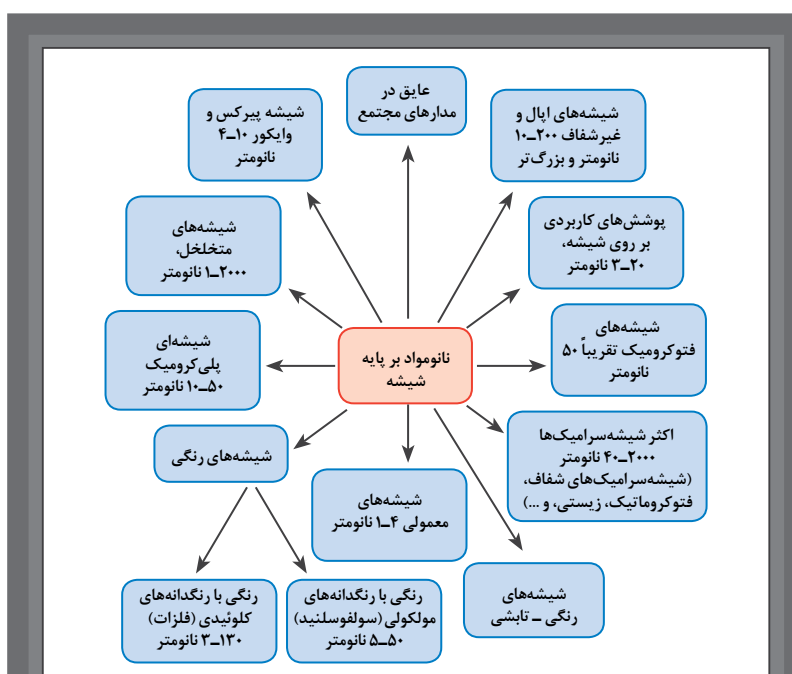
یکپارچه (۶۰-۵۰ °C، فشار هیدرواستاتیک؛

پودر (تقریباً ۱۰۰ °C)؛

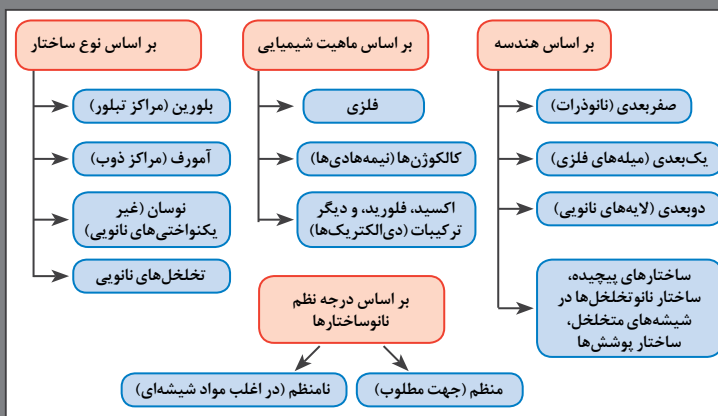
پوشش (عملیات حرارتی در ۵۰۰-۴۰۰ °C).

۲.۲ شیشه متخلخل

شیشه‌های متخلخل براساس ترکیبات مذاب در سیستم $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ حاصل می‌شوند که به عنوان بخشی از فناوری نانو دسته‌بندی می‌شوند. از این مواد به منظور جاذب، حامل‌های کاتالیزتی، فیلترهای غشایی، مواد کامپوزیتی و نوری، شیشه‌های کوارتزی که شامل



شکل ۲. نانومواد بر پایه شیشه به همراه اندازه مشخصه تقریبی تشکیل نانوساختارها



شکل ۳. طبقه‌بندی نانوساختارهای مشاهده شده در شیشه‌ها و مواد بلورین-شیشه‌ای.

از مواد که در نیمه دوم قرن بیستم گسترش یافته‌اند، از آنجایی که دارای جزئی با ابعاد نانو هستند، نانوکامپوزیت محسوب می‌شوند. ما تلاش‌های بسیاری برای دسته‌بندی نانوساختارهای مشاهده شده در شیشه‌ها و مواد شیشه-بلورین انجام داده‌ایم. صرف نظر از شیشه‌هایی با عبور نور انتخابی و شیشه‌های فتوکرومیک و پلی کرومیک، دسته بزرگی از مواد می‌باید به صورت پوشش‌های کاربردی، شیشه‌های متخلخل و شیشه سرامیک‌ها مشخص شوند.

۱.۲ شیشه با پوشش کاربردی

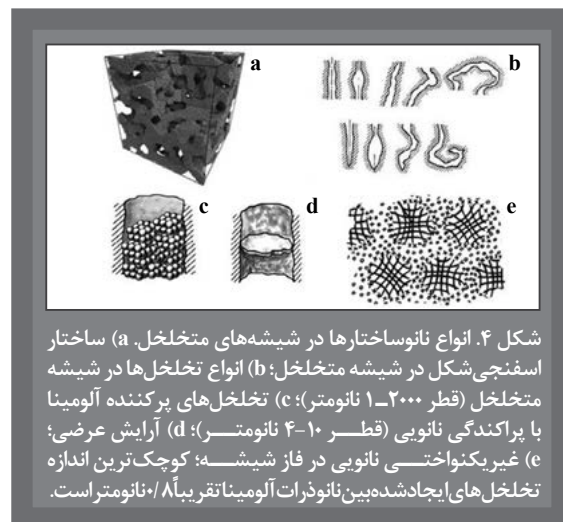
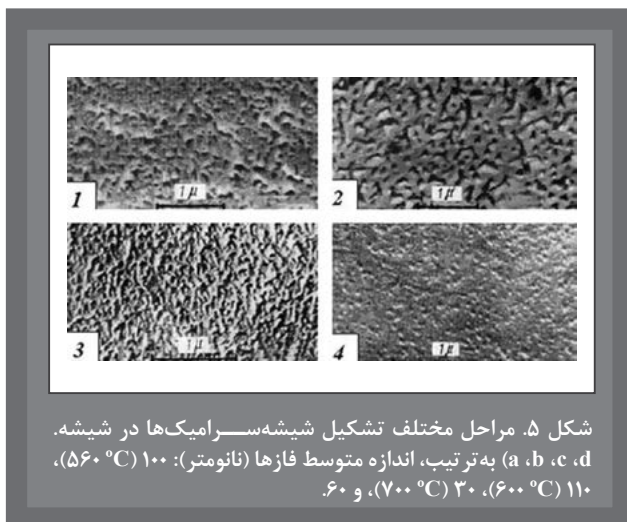
پوشش‌ها بر روی شیشه که ترکیبات و فناوری

قرون وسطی، با وجود نانوذرات در شیشه‌ها تشریح می‌شود.

امروزه از نانوذرات مس، طلا، نقره، بیسموت، پلاتین و دیگر نانوذرات فلزی به کمک عملیات حرارتی خاصی برای رنگ کردن شیشه‌ها استفاده می‌شود. شیشه بسته به اندازه نانوذرات انتخابی ویژگی‌های خاصی را به دست می‌آورد، برای مثال، طلا (شکل ۱).

با استفاده از ذرات نقره رنگ‌های مختلفی در شیشه‌های رنگی به دست می‌آیند، تنظیم این فرایند با میزان رنگدانه، اکسایش-کاهش و شرایط دما-زمان شیشه‌سازی و عملیات حرارتی بعدی است.

بسیاری از مواد شیشه‌ای، به خصوص آن دسته



الیاف شیشه کوارتزی هستند استفاده می‌شوند. فاز کریستالی در حجم شیشه از یک ماهیت نوسانی برخوردار است و در سطح نانو رخ می‌دهد. علاوه بر این، برخی از شیشه‌های سرامیک‌هایی که در فناوری و ساخت و ساز استفاده می‌شوند دارای فازهای نانو کریستالی هستند که ویژگی‌های منحصر بفردی را به این مواد می‌دهند (جدول ۲). به عنوان مثال، اندازه فاز کریستالی در شیشه سرامیک شفاف، تقریباً

۳.۲ شیشه سرامیک

جدول ۱. برخی از پوشش‌های کاربردی روی شیشه

نوع پوشش	ساختار	کاربرد
پوشش‌های نوری		
جذب حرارت	پوشش‌های نیمه‌هادی با نانوفیلیم‌های SnO_2 اصلاح شده با Sb یا پوشش‌های سل-ژل شیشه‌ای حاوی اکسیدهای جاذب مادون قرمز	ساخت و ساز، حمل و نقل
انعکاس حرارت	شامل نانولایه‌های فلزی (Ag, Au, Cu, Fe) تا ۱۰ نانومتر و نانوپوشش‌های نیمه شفاف (برای مثال TiO_2 ۲۰-۳۰ نانومتر)	ساخت و ساز، حمل و نقل
آینه	لایه‌های نازک Ag, Al یا نانولایه‌های متناوب با ضرایب انعکاس متفاوت	ساخت و ساز، ابزار نوری، حمل و نقل، آینه‌های دی الکتریک
نیمه شفاف	پوشش‌هایی با ضخامت چند دهم و صدم نانومتر با ضریب انعکاس کوچکتر	ساخت و ساز، اپتیک
تداخل نوری (ترئینی، لوستر)	نانولایه ضخیم ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر از اکسید قلع یا دیگر اکسیدها	ساخت و ساز، اشیا خانگی
پوشش‌های الکتریکی		
هادی جریان	پوشش نیمه‌هادی، شامل SnO_2 (ضخامت ۱۰-۴۰۰ نانومتر)، اصلاح شده با فلزات (Sb, Sn) ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر.	هوانوردی، حمل و نقل
پوشش‌های حفاظتی		
استحکام بخشی	اساساً تمام پوشش‌ها اثر استحکام بخشی دارند (میکرو ترک‌ها را بر سطح شیشه بهبود می‌بخشند) ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر	ساخت و ساز، حمل و نقل، حامل‌ها
آبگریز	سطح شیشه‌ای اصلاح شده با ترکیبات آلی-سیلیکونی	ساخت و ساز، حمل و نقل
آبگریز با اثر لوتوس	پوششی که برجستگی نانویی خاصی دارد و اجازه نمی‌دهد قطرات آب بر روی سطح بمانند	حمل و نقل، در ساخت و ساز استفاده می‌شود
ابراپدوست	برجستگی نانویی که قطرات آب را به داخل کانال‌های سطحی می‌کشد	حمل و نقل، در ساخت‌ساز استفاده می‌شود.
پوشش‌های هوشمند		
الکتروکرومیک	نانولایه MoO_3 (الکترو شفاف) بر روی شیشه پوشش داده می‌شود، در ادامه با الکترو پلیمری با یون‌های سدیم اشباع شده و یک الکترو شفاف ثانویه بر روی آن قرار می‌گیرد	اپتیک، ساخت و ساز
خود تمیز شونده	پوشش‌هایی حاوی نانوذرات TiO_2 آنتاز اصلاح شده با ZnO	ساخت و ساز، سیستم‌هایی برای حذف آلودگی‌های آلی، حمل و نقل

جدول ۲. کاربرد انواع ساختارهای بلورین شیشه‌ای

کاربرد	ترکیبات	اندازه فاز نانومتر	سیستم (کاتالیزور)	مواد بلورین شیشه‌ای
ساخت هواپیما و راکت، الکترونیک رادیویی	$\sigma_p=350-240\text{MPa}$ 11 Gpa میکروسختی	۸۰۰-۱۰۰	$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{ (TiO}_2\text{)}$	استحکام بالا
فضا، فناوری لیزر، اپتیک نجومی، باتری‌های خورشیدی	شفاف $\text{CLTE}=(-50...+20) \times 10^{-7}\text{K}^{-1}$	۱۰	$\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{ (TiO}_2\text{)}$	مواد شفاف مقاوم به حرارت و مقاوم به شیشه
میکروالکترونیک، اپتیک، فناوری فضایی	تبلور انتخابی	۱۵-۱۰	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{+Ag (TiO}_2\text{)}$	شیشه سرامیک‌های فوتوکرومیک
پروتزهای استخوانی و دندانی	سازگار با بافت‌های بیولوژیکی	۱۳۰۰-۵۰۰	$\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	شیشه سرامیک‌های زیستی
ساخت و ساز، صنعت شیمی، استخراج معدنی	$\sigma_p=220\text{MPa}$ 9 MPa میکروسختی تا 0.05 g/cm ² سایش پذیری	۳۰۰-۱۰۰	سیستم‌های مختلف	شیشه سرامیک‌های ساختمانی

۱۰ نانومتر است. در حقیقت ذوب میکرونی نیمه‌پایداری که در لحظه اول رخ می‌دهد، در سطح نانو نیز عامل مهمی طی تبلور است.

۳ نانو مواد شیشه‌ای

حتی این گزارش مختصر، مجموعه مبسوطی از مواد شیشه‌ای با یک جزء نانومتری در ابعاد نانو را نشان می‌دهد. در دوران باستان به‌طور تصادفی یا در زمان ما با سنتز کنترل شده به‌دست آمده‌اند، اما آن‌ها نانومواد نامیده نمی‌شوند. بدون این مواد شیشه‌ای، فناوری نور، هنر یا شیشه جواهر و استفاده گسترده از شیشه در ساخت و ساز وجود نمی‌داشت. چه آینده‌ای در انتظار است؟ تحقیقات در چه جهتی باید هدایت شوند؟ چرا چنین تنوعی از مواد شیشه‌ای با جزء‌ای در ابعاد نانو وجود دارد؟

در مرتبه اول، تشکیل و طول عمر اشیاء نانویی به محیط بستگی دارد. ما نباید فراموش کنیم که، مهم نیست چقدر یک ماده خرد شده است، از آنجاییکه نانومواد نیمه‌پایدار و بسیار فعال هستند پس از آنکه فرایند معکوس (تجمع) آغاز می‌شود یکنواختی اندازه ذرات تا محدوده معینی کاهش می‌یابد. روش‌های اصلی برای دستیابی به اشیاء نانویی در بسیاری از کارها ارائه شده است. مذاب شیشه با محیطی دارای گرانش بالا، مانع از تجمع ذرات است، برای مثال هسته تبلور، در نتیجه نوسانات غلظتی تشکیل می‌شود.

در مرتبه دوم، ترکیبات شیشه بسیار گسترده هستند. عملاً هیچ عنصری در جدول تناوبی شامل گازها، هالیدها و خاک کمیاب وجود ندارد که در شیشه مورد استفاده قرار نگیرد و در ویژگی‌های تعیین شده سهمی

نداشته باشد. از آنجاییکه نانوذرات علاوه بر ویژگی‌های نانومواد ویژگی‌های خاصی را نیز به ماتریس‌های حاوی این نانومواد می‌بخشند، این امر، حوزه گسترده‌ای از فعالیت را ایجاد می‌کند.

در مرتبه سوم، شیشه در سطح نانو به اختلالات خارجی و مخصوصاً به انواع مختلف تشعشع در تمام محدوده دما-زمان در فاصله مذاب به حالت جامد بسیار حساس است:

■ طول موج کوتاه-اشعه‌های X و گاما (مراکز رنگ القایی ایجاد می‌کنند)؛

■ تابش ماورابنفش (مراکز تبلور در شیشه‌های فتوکرومیک و شیشه سرامیک تشکیل می‌شود).

توسعه فناوری نانو موجب می‌شود تا حتی به فناوری مواد شناخته شده نیز به‌طور متفاوتی نگرینسته شود. امروزه، از عناصر فناوری نانو برای توسعه نانوکامپوزیت‌های نوری-غیرخطی برپایه شیشه‌های اکسیدی، الیاف شیشه‌ای تقویت شده با نانوساختارها، پوشش‌های ساخته شده از مواد نانوساختاری، دیودهای نشرکننده نور و دیگر مواد شیشه‌ای استفاده شده است. در حال حاضر از اثر حرارتی بسیار زیاد نانوذرات آلومینا در طی احتراق در فناوری مواد خاصی استفاده شده است تا مصرف انرژی کاهش یابد.



منبع

N. I. Min'ko, V. M. Nartsev, Glass and Ceramics, 65, 5-6, 148-153, 2008



پی‌نوشت‌ها

1. Faraday

2. Mie

۴ مشکلات ساخت نانو مواد شیشه‌ای

مشکلات خاصی که در حال حاضر در ساخت مواد شیشه‌ای موجود، ایجاد شده است ناشی از نقص دانش در زمینه فناوری نانو است. برای مثال، مشخص شده است که برای شیشه‌های لیزر، محدوده اشباعی برای نانوذرات نئودیمیم وجود دارد و برای شیشه‌های نانومتخلخل تنش بین نانوپوشش و ماده ظاهر می‌شود، اگرچه برای شیشه به‌طور کلی مشخص شده است که بسیاری از پوشش‌ها استحکام شیشه را بهبود بخشیده، اثر میکروترک‌های سطحی را کاهش می‌دهند.

با پیشرفت و گسترش مجموعه نانومواد بر پایه شیشه، از جمله برای استفاده در ساخت و ساز، آنچه که در درجه اول و پیش از هر چیز دیگری باید بدان توجه نمود این است که پژوهش‌داری یک ماهیتی میان رشته‌ای است و دوم اینکه، تجهیزات خاص مورد نیاز باید در نظر گرفته شود. بدون دستگاه‌های منحصربفرد برداشتن یک گام جدی و رسیدن به بالاترین سطح در مهندسی مواد غیرممکن است.

باید به نگرانی‌هایی که برای مردم وجود دارد توجه شود. مسئله این است که نانوذرات می‌توانند محیط را با محصولات به شدت سمی ناشی از تجزیه آلوده کنند. «فناوری نانو» در حال حاضر در مورد امروز صحبت می‌کند.