



## اثر گرانروی و چگالی بر حباب‌زدایی از مذاب‌های شیشه‌های سربی و آهک سوددار

رفیع‌علی رحیمی\*، امیر حمیدی

پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

**چکیده:** شیشه‌ی سیلیکات سرب حاوی ۷۰٪ وزنی سرب اکسید تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در زمان و دماهای مختلف با مذاب شیشه‌ی آهک سوددار معمولی، مورد مقایسه قرار گرفت. نمونه‌هایی از پودر شیشه‌ی سربی درون بوتله‌های آلومینایی به وزن ۵۰ گرم در دماهای ۹۵۰، ۹۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰°C و در زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. یک نمونه‌ی پودر شیشه‌ی معمولی در دمای ۱۴۰۰°C در مدت ۵ ساعت ذوب و درون قالب فولادی ریخته‌گری شد. تأثیر گرانروی و چگالی مذاب بر روی سرعت صعود حباب درون مذاب‌های شیشه‌ی سربی و آهک سوددار مورد بحث قرار گرفت. با استفاده از اندازه‌گیری‌های چگالی کلی شیشه (حباب با شیشه)، چگالی شیشه‌ی بدون حباب و میانگین اندازه‌ی حباب، حجم کلی حباب و نحوه‌ی تغییرات حجم و تعداد حباب در دما و زمان‌های مختلف برای شیشه‌ی سربی تعیین شد. در مذاب شیشه‌های سربی، سرعت حباب‌زدایی متأثر از کاهش ضخامت لایه‌ی پرحباب در بالای مذاب است. لذا سرعت کاهش تعداد حباب این لایه در زمان و دماهای مختلف به عنوان معیاری برای بررسی سینتیک حباب‌زدایی مورد بررسی قرار گرفت.

**کلیدواژه‌ها:** حباب‌زدایی، مذاب شیشه‌ی سربی، شیشه‌ی آهک سوددار

## The Effects of Viscosity and Density on the Bubble Removing from Lead and Soda-Lime Glass Melts

R.A. Rahimi\*, A. Hamidi

Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.Box: 81465-1589, Esfahan - Iran

**Abstract:** In this work, the bubble removing from lead silicate glasses containing 70% PbO in different time durations and temperature conditions is compared with that of the ordinary soda-lime glass. Batches of lead glass powders weighing 50gr inside alumina crucibles were heat treated at 900, 950, 1000, 1050 and 1100°C for time durations of 15, 30 and 45 minutes. A sample of soda-lime glass was heat treated at 1400°C for 5 hours and poured in a steel mold. The effect of viscosity and density of melt on the rate of bubble ascending inside lead silicate and soda-lime silicate glass melt are discussed. By using the data of the total density of glass (glass containing bubble), the density of glass without bubble and the mean bubble size measurements, the total volume of the bubble and the variation of the volume and the number of the bubbles at different time durations and temperatures were determined. The rate of bubble removing in lead silicate glass is affected by the thickness reduction of the bubbly layer on the surface of the melt, then the bubble number reduction rate of the bubbly layer at different time and temperatures was considered as the kinetics of bubble removing.

**Keywords:** Bubble Removing, Lead Glass Melt, Soda-Lime Glass



## ۱. مقدمه

یکی از عامل‌های اصلی تشکیل حباب در اثر ذوب مواد اولیه، حبس شدن هوا در بین ذرات است [۱]. این پدیده باعث می‌شود در مراحل اولیه‌ی ذوب شیشه، در تمامی نقاط مذاب به طور یکنواخت حباب‌های گاز تشکیل شوند. مولکول‌های گاز درون حباب، به صورت فیزیکی یا شیمیایی داخل مذاب حل می‌شوند. واکنش بین حباب‌های هوا با مذاب شیشه که معمولاً با نفوذ مولکول‌های گاز بین حباب و مذاب کنترل می‌شود، موجب رشد حباب‌های بزرگ و تحلیل رفتن حباب‌های کوچک می‌شوند. از طرف سیال، نیروی شناوری به حباب‌های بزرگ وارد می‌شود و آن‌ها را تا سطح آزاد مذاب بالا می‌برد [۲، ۳، ۴، ۵].

پژوهش‌های زیادی در رابطه با جوانه‌زنی، رشد، صعود و تحلیل رفتن حباب‌ها در درون مایع‌های مختلف از جمله مذاب شیشه‌های آهک‌سوددار-سیلیکا، انجام شده است [۱، ۲، ۳، ۴، ۵]. کواک و همکاران [۶] جوانه‌زنی و رشد حباب‌های گاز متان در درون آب و ناداو و همکاران [۷] جوانه‌زنی حباب‌های گاز کربن دی‌اکسید در درون مذاب بازالت را مورد بررسی قرار دادند. همچنین پیلون و همکاران [۸، ۹]، نِمیک [۱۰]، وینبرگ و همکاران [۱۱]، هوریناک و همکاران [۱۲]، نِمیک و همکاران [۱۳]، کنتیش و همکاران [۱۴] به طور جداگانه و با استفاده از فرضیه‌های فیزیکی مختلف در نوشتن و حل معادله‌های ریاضی حاکم بر رفتار حباب، نفوذ گازهای مختلف از درون مذاب شیشه‌های آهک‌سوددار به داخل حباب‌ها و برعکس، تفاوت سرعت نفوذ آن‌ها و وضعیت حباب‌های حاوی یک جزء یا مخلوطی از اجزای مختلف گازی، نحوه‌ی حباب‌زدایی در این شیشه‌ها را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند [۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴].

برخی خصوصیت‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله دمای ذوب، گرانروی و چگالی مذاب‌های مختلف شیشه، بر رفتار حباب درون مذاب اثر گذاشته است. به علت عدم انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش اکسیدهای ارسنیک و آنتیموان و در نتیجه به علت عدم آزاد شدن گاز اکسیژن در مذاب شیشه‌ی سربی، این شیشه نسبت به شیشه‌های آهک‌سوددار-سیلیکا متفاوت عمل می‌کند. در شیشه‌های آهک‌سوددار به دلیل استفاده از مقدار زیادی از مواد اولیه‌ی کربناتی و سولفات‌ی، گازهای درون این مذاب‌ها معمولاً مخلوطی از نیتروژن، اکسیژن، کربن دی‌اکسید و گوگرد دی‌اکسید و همچنین گاز اکسیژن ناشی از مواد اولیه‌ی

افزودنی به منظور حباب‌زدایی هستند [۸، ۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳]. گرانروی بالا و چگالی پایین باعث شده است در مذاب شیشه‌های آهک‌سوددار-سیلیکا در اثر نیروی بالا برندگی ضعیف در مقابل نیروی گرانشی، حباب‌های ایجاد شده دارای سرعت حرکت خیلی پایین باشند. همچنین به دلیل تفاوت در شکل و اندازه‌ی مولکول‌های گاز، سرعت نفوذ مولکول‌های گازهای مختلف در حباب درون مذاب با هم دیگر متفاوت بوده و به همین علت بر روی رفتار حباب درون مذاب اثر گذاشته است.

برای یک حباب معین درون مذاب شیشه، وقتی هیچ‌گونه ناخالصی ذوب نشده‌ای در مرز مشترک حباب و مذاب موجود نباشد، نیرویی که از طرف مذاب به حباب وارد می‌شود تا آن را با سرعت ثابت به طرف بالا حرکت دهد از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۱]

$$F_D = 3\pi\eta Dv \left[ \left(1 + \frac{2\eta}{3\eta'}\right) / \left(1 + \frac{\eta}{\eta'}\right) \right] \quad (1)$$

که در آن  $D$  قطر حباب،  $v$  سرعت ثابت صعود حباب،  $\eta$  گرانروی مذاب شیشه و  $\eta'$  گرانروی گاز درون حباب است. چون مقدار  $\eta'$  در مقایسه با  $\eta$  خیلی کوچک است از آن صرف‌نظر می‌شود. لذا رابطه‌ی فوق به شکل زیر در می‌آید [۱]

$$F_D = 6\pi\eta Dv \quad (2)$$

نیروی وارد بر حباب متناسب با سرعت صعود، قطر حباب و گرانروی مذاب است. سرعت صعود حباب‌های گاز درون مذاب شیشه به سطح مذاب از رابطه‌ی هادامارد-ریزنسکی<sup>(۱)</sup> محاسبه می‌شود [۱۰]

$$v = 2(\rho - \rho')gD^2 \left( \frac{\eta + \eta'}{2\eta + 3\eta'} \right) / 3\eta \quad (3)$$

که در آن،  $\rho$  و  $\eta$ ، به ترتیب، چگالی و گرانروی مذاب و  $\rho'$  و  $\eta'$  چگالی و گرانروی گاز درون حباب هستند.  $\rho'$  و  $\eta'$  در مقایسه با  $\rho$  و  $\eta$  خیلی کوچک بوده و از آن‌ها صرف‌نظر می‌شود. لذا رابطه‌ی سرعت به صورت زیر در می‌آید

$$v = \rho g D^2 / 3\eta \quad (4)$$



سرعت کاهش این لایه و یا تعداد حباب‌ها در سطح مذاب به عنوان معیاری برای حباب‌زدایی از این شیشه استفاده شد.

## ۲. روش کار

شیشه‌ی سربی با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱، از مواد صنعتی سیلیس همدان با مقدار  $\text{SiO}_2$  بالای ۹۹/۹ درصد و سرنج  $\text{Pb}_2\text{O}_4$  ایرانی و مواد شیمیایی با خلوص بالا (شرکت آلد ریچ) از قبیل  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{As}_2\text{O}_3$  تهیه شد. ابتدا مواد خام شیشه‌ی سربی در دمای  $1300^\circ\text{C}$  در مدت دو ساعت ذوب و مذاب حاصل درون آب تخلیه شد. پودر حاصله (فریت) با استفاده از آسیاب گلوله‌ای با آستری پلاستیکی و گلوله‌های آلومینایی تا زیر ۷۵ میکرون، به صورت تر آسیاب شد. محصول آسیاب در خشک‌کن آزمایشگاهی در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک شد. سپس پودر شیشه‌ی سربی به وزن ۵۰ گرم، درون بوتله‌های آلومینایی که پیش از این وزن شده، چگالی و میزان تخلخل باز آن‌ها تعیین شده بود، به طور جداگانه ریخته شدند. این بوتله‌ها درون کوره‌ی آزمایشگاهی (ساخت شرکت اکسایتون ایران) در دماهای ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰ و  $1100^\circ\text{C}$  به طور جداگانه و به مدت زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه نگهداری و سپس کوره خاموش و به آرامی درون کوره خنک شدند. در مورد شیشه‌ی آهک سوددار پودر آن از طریق خرد کردن شیشه‌ی معمولی تهیه، سپس درون بوتله‌ی آلومینایی در دمای  $1400^\circ\text{C}$  در مدت ۵ ساعت ذوب و نهایتاً درون قالب فولادی، ریخته‌گری و پس از عملیات حرارتی خنک شد.

چگالی بوتله‌های آلومینایی خالی، قبل از این که پودر شیشه‌ی سربی در درون آن‌ها ذوب شود و چگالی بوتله‌ی آلومینایی همراه با شیشه‌ی درون آن پس از عملیات حرارتی از طریق شناوری در درون آب مقطر، مطابق با روش ارشمیدس و از اندازه‌گیری وزن‌های خشک، تر و غوطه‌وری با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه شدند

$$d = \frac{W_d}{W_d - W_{im}} \quad (6)$$

جدول ۱. ترکیب شیمیایی شیشه‌ی سربی

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alkaline (Na, K)	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	ترکیب درصد وزنی
۲,۲	۰,۳	۱,۶	۱	۲,۴	۲۴	۶۸,۵	

اگر سرعت صعود حباب درون مذاب شیشه‌ی آهک سوددار را با  $v'$  و سرعت آن در مذاب شیشه‌ی سربی را با  $v$  نشان دهیم، برای حباب با اندازه‌ی ثابت و براساس متغیرهای این دو مذاب، با استفاده از رابطه‌ی (۴) نسبت این دو سرعت چنین به دست می‌آید

$$\frac{v'}{v} = \frac{\rho'\eta}{\rho\eta'} \quad (5)$$

با در نظر گرفتن تفاوت چگالی و گرانروی دو نوع مذاب شیشه‌ی سربی و آهک سوددار، سرعت صعود حباب درون مذاب‌های فوق با هم دیگر متفاوت بوده و تفاوت بین نحوه‌ی حذف حباب در دو نوع شیشه با توجه به این رابطه قابل توجه است.

به دلیل حضور حباب در درون مذاب شیشه‌های آهک سوددار-سیلیکا برای یک مدت زمان طولانی، فرصت کافی برای رشد آن وجود دارد. این پدیده مشکل اصلی حذف حباب از درون این نوع مذاب بوده و باعث شده است برای حباب‌زدایی از طریق صعود حباب‌های بزرگ به سطح و تحلیل رفتن حباب‌های کوچک درون مذاب، افزودنی‌هایی را که در مراحل از ذوب گاز اکسیژن مصرف یا تولید می‌کنند (اکسایش/کاهش)، به ترکیب مواد اولیه اضافه کنند [۸، ۹، ۱۰]. حجم زیادی از پژوهش‌های انجام شده در مورد حباب‌زدایی از مذاب این شیشه‌ها، در این زمینه بوده است.

هدف این پژوهش مطالعه‌ی حباب‌زدایی از مذاب شیشه‌ی سربی از طریق ذوب مجدد پودر شیشه بود. نمونه‌هایی از پودر شیشه درون بوتله‌های آلومینایی در دما و در زمان‌های مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. با تهیه‌ی تصویر، اندازه‌گیری حجم حباب و تخمین تعداد حباب در شرایط مختلف عملیات حرارتی از روی تغییراتی که روی جمعیت حباب‌ها در دما و زمان‌های مختلف انجام می‌شد، حباب‌زدایی مورد مطالعه قرار گرفت. هم‌چنین تفاوت در رفتار صعود حباب به سطح و حذف آن از مذاب در شیشه‌های سربی و آهک سوددار مورد بحث و بررسی قرار گرفت. برای این منظور عامل‌هایی که در سرعت صعود حباب به سطح مؤثر هستند مشخص شده و در دو نوع شیشه مورد مقایسه قرار گرفتند. با توجه به این که در شیشه‌ی سربی همواره لایه‌ای از حباب در سطح تشکیل می‌شود، از



حباب و از محاسبه‌های آماری به دست آمد. تعداد تخمینی حباب‌ها برای هر کدام از نمونه‌ها از تقسیم حجم حباب به میانگین حجم یک حباب، با استفاده از رابطه زیر تعیین شد

$$N = \frac{V_{\text{Total-Bubble}}}{V_{\text{Bubble}}} \quad (11)$$

### ۳. نتایج و بحث

دو تصویر از دو ناحیهی مختلف در عمق نمونه، به منظور مقایسه‌ی توزیع حباب‌ها و ضخامت لایه‌ی شیشه‌ی بین حباب‌ها تهیه شد. شکل ۱ تصویرهایی از سطح‌های متقاطع جانبی شیشه‌ی سربی کاملاً حباب‌دار تحت عملیات حرارتی قرار گرفته به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. بخش‌های بالایی، کم رنگ‌تر و نواحی پایینی، تیره‌تر به نظر می‌رسند. این پدیده نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌ی شیشه‌ی بین حباب‌ها، در نواحی بالایی کم ولی در نواحی پایینی بیش‌تر است. براساس رابطه (۵) می‌توان گفت که حرکت لایه‌ی مرزی بین حباب و شیشه در شیشه‌های آهک سوددار خیلی کند است و حباب درون این مذاب به آرامی حرکت می‌کند. در مذاب شیشه‌های سربی، سرعت حرکت لایه‌ی مرزی بیش‌تر بوده و مذاب با سرعت بالایی از لایه‌ی حباب‌ها به طرف پایین سرازیر شده و در زیر قرار می‌گیرد. حباب‌ها نیز به طرف بالا رانده شده و با کاهش ضخامت لایه‌ی شیشه‌ی بین آن‌ها در نواحی بالایی، با ترکیدن از سطح خارج می‌شوند.



شکل ۱. دو سطح متقاطع جانبی شیشه‌ی سربی تحت عملیات حرارتی قرار گرفته به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ .

که در آن  $d$  چگالی،  $w_d$  وزن خشک و  $w_{im}$  وزن غوطه‌وری است. با به دست آوردن چگالی بوته‌ها و هم‌چنین چگالی بوته با شیشه (برای هر کدام از نمونه‌ها)، چگالی شیشه‌ی درون بوته‌ها که مخلوطی از شیشه‌ی با و بدون حباب است، از رابطه‌ی زیر محاسبه شد

$$D_g = \frac{d_t w_t - d_b w_b}{w_g} \quad (7)$$

که در آن  $d_g$  چگالی شیشه،  $w_g$  وزن شیشه،  $d_t$  چگالی کل،  $w_t$  وزن کل،  $d_b$  چگالی بوته و  $w_b$  وزن بوته است. شیشه‌ی درون بوته به دو بخش لایه‌ی پر حباب روی سطح و لایه‌ی زیری عاری از حباب تقسیم می‌شود. با توجه به این که وزن کلی شیشه و هم‌چنین چگالی شیشه‌ی بدون حباب مشخص بود، حجم کل شیشه از تقسیم وزن کل شیشه بر چگالی آن برای هر کدام از نمونه‌ها به دست آمد

$$V_{g\text{-Total}} = \frac{W_{g\text{-Total}}}{d_{g\text{-Total}}} \quad (8)$$

و حجم شیشه‌ی بدون حباب از تقسیم وزن کل شیشه به چگالی شیشه‌ی بدون حباب، تعیین شد

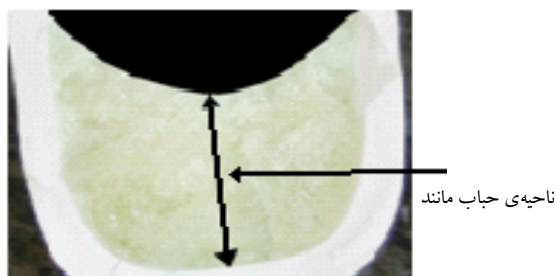
$$V_{g\text{-Without-bubble}} = \frac{W_{g\text{-Total}}}{d_{g\text{-Without-bubble}}} \quad (9)$$

به طوری که در این دو حالت، حجم کل شیشه (شامل ناحیه‌ی پُر حباب و ناحیه‌ی بدون حباب و حجم حباب‌های گاز) و هم‌چنین حجم شیشه‌ی خالص شامل ناحیه‌ی بدون حباب و حباب‌دار و سپس حجم حباب موجود برای هر کدام از نمونه‌ها، از کسر کردن این دو مقدار از یک‌دیگر تعیین شد

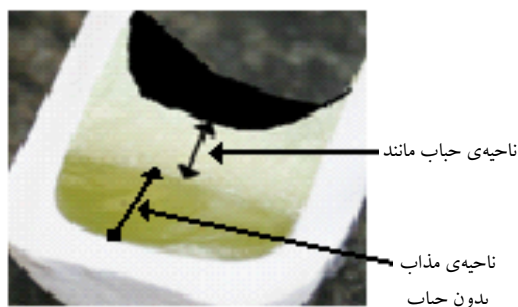
$$V_{\text{Bubble}} = V_{g\text{-Total}} - V_{g\text{-Without-Bubble}} \quad (10)$$

عکس‌هایی از حباب‌ها در سطح و از مقطع جانبی شیشه‌ی درون بوته که در شرایط مختلف دما و زمان تحت عملیات حرارتی قرار گرفته بودند، تهیه شد. اندازه‌ی حباب‌ها در شیشه‌ی سربی برای سطح معینی از تصاویر تهیه شده از سطوح حباب‌دار نمونه‌های مختلف، با استفاده از نرم‌افزار Image J تعیین شد. سپس اندازه‌ی میانگین براساس توزیع آماری اندازه‌های مختلف

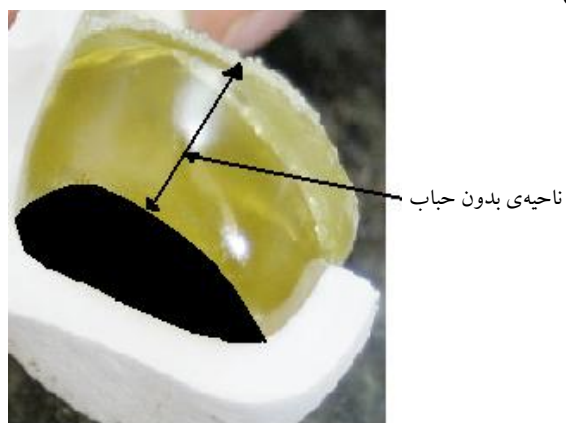
(الف)



(ب)



(ج)



(د)



**شکل ۲.** تصویرهای مقطعی مذاب شیشه‌ی سربی درون بوتله‌ی آلومینایی با نواحی حباب‌دار و بدون حباب و هم‌چنین یک نمونه از شیشه‌ی آهک‌سوددار ریخته‌گری شده؛ الف) شیشه‌ای که به طور کاملاً یکنواخت حباب‌دار است، ب) دو لایه- ناحیه‌ی جایی روی ناحیه‌ی بدون حباب-، ج) شیشه‌ی بدون حباب و د) شیشه‌ی حباب‌دار آهک‌سوددار.

مطالعه‌هایی که روی حباب‌زدایی از مذاب شیشه‌ی آهک‌سوددار- سیلیکا تاکنون انجام شده است عموماً به این صورت نبوده است که جمعیت زیادی از حباب تشکیل شود و به مرور زمان مذاب به لایه‌ی حباب‌دار و بدون حباب تجزیه شود. مطالعه‌ی حاضر نشان می‌دهد که در ذوب شیشه‌ی سربی ابتدا مقدار زیادی حباب تشکیل و به صورت یک لایه‌ی پُرحباب سطح مذاب را پوشانده و به مرور زمان با ترکیدن حباب‌ها حذف می‌شود. شکل ۲ تصویرهایی از مقطع جانبی مذاب شیشه‌ی سربی منجمد درون بوتله‌های آلومینایی را برای سه حالت مختلف کاملاً حبابی، لایه‌ی پُرحباب روی سطح (به طوری که شیشه‌ی زیری کاملاً بدون حباب است) و مذابی که تقریباً حباب از آن حذف شده است و هم‌چنین از یک شیشه‌ی آهک‌سوددار حباب‌دار را نشان می‌دهد. در این دو نوع شیشه‌ی مختلف، برای حالتی که حباب در تمام فضای مذاب پخش است، شرایط از نظر توزیع اندازه‌ی حباب و فاصله‌ی حباب‌ها متفاوت است، به طوری که ضخامت لایه‌ی شیشه‌ی بین حباب‌ها در شیشه‌های آهک‌سوددار خیلی بیش‌تر است.

در رابطه با پراکندگی حباب‌ها در سراسر حجم شیشه‌های آهک‌سوددار، می‌توان گفت که به دلیل گرانروی بالای مذاب و آرام بودن فرایند ریختن آن به درون قالب، احتمال این که حباب‌ها قبل از ریخته‌گری مذاب به درون قالب، در روی آن موجود بوده و هنگام ریختن به قالب در سراسر حجم شیشه پراکنده شده باشند منطقی به نظر نمی‌رسد. لذا می‌توان گفت حالتی که در آن دو لایه‌ی حباب‌دار و بدون حباب در عملیات ذوب شیشه‌ی آهک‌سوددار تشکیل شود، مشاهده نمی‌شود. حباب‌های با اندازه‌های متفاوت در نواحی مختلف این مذاب پراکنده‌اند. اندازه‌ی بخش وسیعی از حباب‌های درون مذاب شیشه‌ی آهک‌سوددار خیلی کوچک بوده و تعداد محدودی از آن‌ها خیلی بزرگ‌اند. با توجه به زمان عملیات حرارتی خیلی بالاتر مذاب، در این شیشه نسبت به نمونه‌های مربوط به شیشه‌های سربی، هنوز تعداد زیادی حباب درون شیشه وجود دارد. این مطالعه فقط از صعود حباب‌ها به سطح مذاب بحث می‌کند و عملیاتی را که برای حذف حباب‌های ریز درون مذاب شیشه‌ی آهک‌سوددار باید انجام شود، شامل نمی‌شود [۱۵]. در ارتباط با تفاوت رفتار در نحوه‌ی تشکیل حباب درون مذاب شیشه‌ی سربی نسبت به شیشه‌ی آهک‌سوددار، باید دنبال پدیده‌ی دیگری گشت که می‌تواند موضوع مطالعه‌ی جداگانه‌ای باشد.



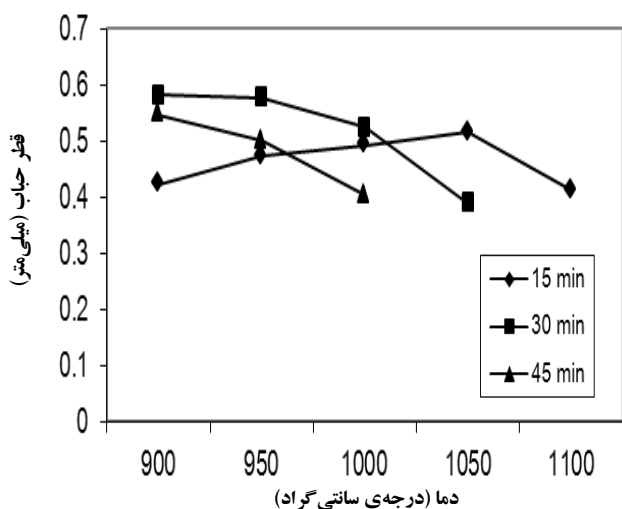
به مقدار معینی برسد، در این میان، غلبه‌ی نیروی بالا برندگی بر نیروی شناوری، آن را به طرف سطح مذاب می‌کشاند. اگر اندازه‌ی حباب به یک مقدار معینی نرسیده باشد امکان صعود آن خیلی کم خواهد بود. هم‌چنین با خروج مولکول‌های گاز از حباب از طریق کوچک و حل شدن در درون مذاب، حباب حذف می‌شود. در مذاب شیشه‌ی سربی چگالی بالا و گرانروی پایین است. لذا حباب، مدت زمان خیلی کم‌تری درون مذاب حضور داشته و از فرصت کم‌تری برای رشد برخوردار بوده است. به همین علت میانگین اندازه‌ی حباب در مذاب این شیشه کوچک‌تر است.

دمای ذوب شیشه‌ی سربی مورد مطالعه در محدوده‌ی ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰°C و در شیشه‌ی آهک سوددار ۱۴۵۰ تا ۱۵۰۰°C است. هر چند مقایسه‌ی حباب‌زدایی دو نوع شیشه با ترکیب شیمیایی مختلف ممکن است درست نباشد، ولی چیزی که باعث شده است این دو با هم مقایسه شوند، وجود اطلاعات بیش‌تر در زمینه‌ی حباب‌زدایی از شیشه‌های آهک سوددار-سیلیکا و عدم وجود اطلاعات در مورد شیشه‌ی سربی بوده است. در مرحله‌های آغازین کار روی ترکیب شیشه‌ی سربی از افزودنی ارسنیک اکسید برای حباب‌زدایی استفاده می‌شد. پژوهش‌ها و تجربه‌ها نشان دادند که در محدوده‌ی دمای ذوب هر دوی این شیشه‌ها، پس از ذوب کامل مواد اولیه، حباب‌های بزرگ به سطح مذاب نفوذ کرده و در آن‌جا با ترکیدن خارج می‌شوند. در ابتدا عقیده بر این بود که در محدوده‌ی دمای ذوب هر کدام از این شیشه‌ها، شرایط از نظر حباب‌زدایی یکسان باشد. ولی همان‌طور که مشخص شد، این دو، رفتار متفاوتی داشتند. برای درک علت این اختلاف، به بحث بر روی اثر ترکیب شیشه می‌پردازیم. در ترکیب شیشه‌ی سربی، نزدیک به ۴۰ درصد مولی سرب اکسید استفاده شده است که از نظر رفتار بیش‌تر مشابه سدیم اکسید (دارای استحکام پیوندی  $Z/a^2 = 0.19$ ) است تا کلسیم اکسید که پیوند محکم‌تری (دارای استحکام پیوندی  $Z/a^2 = 0.33$ ) نسبت به سرب اکسید (دارای استحکام پیوندی  $Z/a^2 = 0.27$ ) دارد. در نتیجه، پیوستگی شبکه‌ی سیلیکاتی هم به دلیل وجود کلسیم اکسید و هم دو دگرگون‌ساز با درصد مولی تقریباً ۲۶، در سودسوزآور خیلی بیش‌تر است [۱۶]. اگرچه اختلاف دمای ذوب این دو شیشه به دلیل حضور سیلیس نسبتاً کم است، ولی

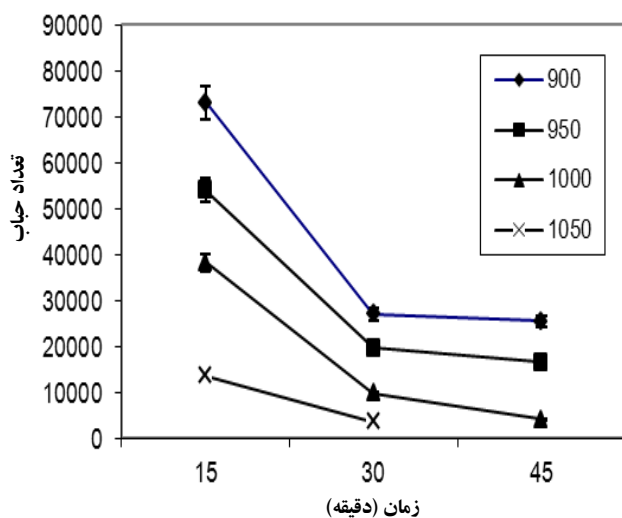
فرایند حذف حباب از مذاب شیشه از طریق صعود آن به سطح، شامل دو مرحله‌ی صعود به سطح و ترکیدن آن در سطح است. سرعت پایین نفوذ حباب به سطح مذاب شیشه‌های آهک سوددار در مقایسه با مذاب شیشه‌های سربی، از رابطه‌ی سرعت (۵) کاملاً مشخص است. ضمناً سرعت صعود حباب در این مذاب از سرعت حذف آن در سطح خیلی پایین‌تر است، در حالی که براساس رابطه‌ی (۵) در شیشه‌های سربی به دلیل چگالی بالا و گرانروی پایین مذاب، حباب‌های گاز با سرعت بسیار زیاد به سطح مذاب صعود می‌کنند. سرعت ترکیدن حباب در سطح مذاب نسبت به سرعت صعود آن‌ها به سطح پایین‌تر بوده و همواره یک لایه‌ی پُرحباب در سطح مذاب وجود دارد. پس از صعود تمامی حباب‌ها به سطح، به تدریج از ضخامت لایه‌ی حباب کاسته می‌شود. سرعت کلی فرایند حباب‌زدایی، با سرعت کاهش ضخامت این لایه در سطح مذاب کنترل می‌شود. البته مقصود این نیست که سرعت ترکیدن حباب روی سطح مذاب شیشه‌ی سربی از سرعت ترکیدن آن در سطح شیشه‌ی آهک سوددار کم‌تر است، بلکه به دلیل پایین بودن کشش سطحی مذاب شیشه‌های سربی، سرعت ترکیدن حباب در سطح این شیشه می‌تواند خیلی بالاتر از سرعت ترکیدن آن در سطح مذاب شیشه‌ی آهک سوددار باشد. در دو نوع شیشه‌ی مختلف، مرحله‌ی تعیین‌کننده برای حذف حباب کاملاً متفاوت است. در مورد مذاب شیشه‌های آهک سوددار-سیلیکا، کندترین مرحله در حذف حباب‌ها از مذاب، صعود آن‌ها به سطح است. آن‌ها بلافاصله پس از رسیدن به سطح سریعاً حذف می‌شوند. اگر معیار حباب‌زدایی در شیشه‌های سربی سرعت کاهش ضخامت لایه‌ی ناحیه‌ی پُرحباب باشد، می‌توان در ارتباط با سینتیک حباب‌زدایی در شیشه‌های سربی بحث کرد.

با توجه به وابستگی اندازه‌ی میانگین حباب‌های صعودکننده به سرعت آن‌ها، به نظر می‌رسد میانگین اندازه‌ی حباب‌های صعودکننده درون مذاب‌های شیشه‌ی سربی و شیشه‌ی آهک سوددار متفاوت باشد. بالا بودن گرانروی و پایین بودن چگالی مذاب شیشه‌های آهک سوددار، به عنوان مانعی در جهت صعود حباب به سطح عمل می‌کنند. این عمل باعث می‌شود حباب برای مدت زمان طولانی‌تری درون مذاب باقی بماند. با نفوذ مولکول‌های گاز به درون آن، حباب رشد می‌کند تا اندازه‌ی آن

تعیین اندازه‌ی متوسط آن‌ها به دست می‌آید. برای این منظور تعداد حباب‌ها در شرایط مختلف عملیات حرارتی محاسبه و همچنین ضخامت لایه‌ی پُرحباب اندازه‌گیری شد. نمودار تغییرات تعداد حباب در زمان و دماهای مختلف نشان می‌دهد که برای مدت زمان عملیات حرارتی ۱۵ دقیقه، تعداد حباب‌های روی سطح مذاب تقریباً از دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به پایین بالا است و با افزایش مدت زمان به ۳۰ دقیقه، تعداد حباب‌ها به مقدار زیادی کاهش پیدا می‌کند. با تغییر مدت زمان از ۳۰ به ۴۵ دقیقه، سرعت این تغییرها نسبت به حالت قبلی خیلی کم‌تر شده است. برای دمای عملیات حرارتی  $1050^{\circ}\text{C}$  در مدت زمان ۳۰ دقیقه و برای دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در مدت زمان ۴۵ دقیقه حجم حباب تقریباً صفر می‌شود.



شکل ۳. رابطه‌ی بین قطر متوسط حباب درون مذاب شیشه‌ی سربی و دما در زمان‌های مختلف.



شکل ۴. رابطه‌ی بین تعداد حباب‌های روی سطح مذاب شیشه‌ی سربی تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در دماها و مدت زمان‌های مختلف.

دمای حباب‌زدایی به دلیل گسسته بودن ساختار شیشه‌ی سربی نسبتاً پایین است. در مقایسه با شیشه‌های سربی، مذاب شیشه‌های آهک سوددار- سیلیکا در محدوده‌ی دمای ذوب دارای گرانروی بالا و چگالی پایین است.

شکل ۳ تغییرات اندازه‌ی متوسط حباب‌های تشکیل شده در مذاب‌های شیشه‌ی سربی تحت عملیات حرارتی مختلف قرار گرفته را نشان می‌دهد. بر همین اساس می‌توان گفت، اندازه‌ی متوسط حباب در درون مذاب‌های مختلف شیشه‌ی سربی، که در دما و زمان‌های مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، فرق می‌کند. در مذابی که در مدت زمان ۱۵ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است در دماهای پایین، اندازه میانگین حباب‌ها کم است و با بالا رفتن دما ابتدا تا دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  اندازه‌ی متوسط افزایش و در ورای آن کاهش می‌یابد. اندازه‌ی متوسط حباب‌ها در نمونه‌هایی که در مدت زمان‌های طولانی‌تر تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، به ترتیب، در مدت زمان ۳۰ دقیقه بالاتر از ۴۵ دقیقه و در هر دو بالاتر از ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. ولی در هر دو نمونه، با افزایش دما مقدار اندازه‌ی متوسط کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد اندازه‌ی متوسط کم حباب‌ها در مدت زمان ۱۵ دقیقه در دمای پایین، به این دلیل بوده باشد که حباب‌ها فرصت کافی برای رشد نداشته‌اند. با افزایش دما، به دلیل کاهش گرانروی و افزایش ضریب نفوذ مولکول‌های گاز از درون مذاب به طرف حباب‌ها، آن‌ها رشد می‌کنند. با افزایش دما، از  $1050^{\circ}\text{C}$  حباب‌های با اندازه‌ی بزرگ‌تر از سیستم خارج می‌شوند. در مذاب‌هایی که در زمان‌های بالاتری تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند از همان ابتدا حباب‌های با اندازه‌ی بزرگ‌تر در درون مذاب موجود بوده و با افزایش دما به تدریج از مذاب خارج می‌شوند و به همین علت، اندازه‌ی متوسط در شکل ۳ کاهش می‌یابد.

شکل ۴ تغییرات تعداد حباب روی لایه‌ی سطحی در دما و زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. کاهش ضخامت لایه‌ی پُرحباب تشکیل شده در سطح نمونه‌ها یا کاهش تعداد حباب لایه‌ی سطحی در واحد زمان، می‌تواند مبنای بحث سینتیکی فرایند حباب‌زدایی در این مذاب‌ها باشد. لایه‌ی پُرحباب متشکل از تعداد زیادی از حباب است که تعداد آن‌ها با استفاده از تصاویر تهیه شده و همچنین بر پایه‌ی محاسبه‌های انجام شده در



4. P.I.K. Onorato, M.C. Weinberg, D.R. Uhlmann, Behavior of bubbles in glassmelts: III, Dissolution and growth of a rising bubble containing a single gas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981) 676-682.
5. Kang-Wen K. Li, A. Schneider, Rise velocities of large bubbles in viscous Newtonian liquids, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 241-244.
6. H.Y. Kwak and K.M. Kang, Gaseous bubble nucleation under shear flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009) 4929-4937.
7. N.G. Lensky, R.W. Niebo, J.R. Holloway, V. Lyakhovsky, O. Navon, Bubble nucleation as a trigger for xenolith entrapment in mantle melts, *Earth and Planetary Science Letters*, 245 (2006) 278-288.
8. L. Pilon, A.G. Fedorov, D. Ramkrishna, R. Viskanta, Bubble transport in three-dimensional laminar gravity driven flow-mathematical formulation, *J. Non-Crystal. Solids*, 336 (2004) 71-83.
9. L. Pilon and R. Viskanta, Bubble transport in three-dimensional laminar gravity-driven flow-numerical results, *J. Non-Crystal. Solids*, 336 (2004) 84-95.
10. L. Nemeč, Refining in the glass melting process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (1977) 436-440.
11. M.C. Weinberg, R.S. Subramanian, Dissolution of multicomponent bubbles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 527-521.
12. E.J. Hornyak, M.C. Weinberg, Velocity of a freely rising gas bubble in a soda-lime-silicate glass melt, *Communication of Am. Ceram. Soc.*, (1984) 244-246.
13. L. Nemeč and J. Ullrich, Calculations of interactions of gas bubbles with glass liquids containing sulphates, *J. Non-Crystal. Solids*, 238 (1998) 98-114.
14. S. Kentish, J. Lee, M. Davidson, M. Ashokkumar, The dissolution of a stationary spherical bubble beneath a flat plate, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 7697-7705.
15. H. Yoshikawa, H. Miura, Y. Kawase, Dissolution of bubbles in glassmelts with equilibrium redox reactions: approximations for a moving bubbles boundary, *J. Material Science*, 33 (1998) 2701-2707.
16. W. Vogel, *Chemistry of glass*, Book, by the American Ceramic Society (1985) 38.

#### ۴. نتیجه‌گیری

نیروهای وارد بر حباب برای بالا راندن آن در درون مذاب شیشه‌های سربی و آهک سوددار-سیلیکا، و سرعت حرکت آن بیش‌تر تحت تأثیر چگالی و گرانروی مذاب قرار دارند. برای بررسی این مهم، مذاب‌های مختلف شیشه تهیه و عامل‌های اصلی مؤثر بر سرعت صعود حباب مشخص شد. سرعت صعود حباب یا سرعت حرکت لایه‌ی مرزی بین حباب و مذاب در شیشه‌های سربی به دلیل دارا بودن چگالی بالا و گرانروی پایین، بالاتر است. سرعت کلی حباب‌زدایی درون مذاب‌های مختلف، متأثر از دو مرحله‌ی صعود به سطح و ترکیدن حباب، در سطح مذاب کنترل می‌شود. در مذاب‌های شیشه‌ی سربی سرعت ترکیدن حباب در سطح و در شیشه‌ی آهک سوددار سرعت صعود حباب به سطح سرعت کلی حباب‌زدایی را کنترل می‌کنند. به دلیل سرعت صعود بالای حباب درون مذاب شیشه‌ی سربی به نظر می‌رسد اندازه‌ی متوسط حباب‌های صعودکننده به سطح در مورد شیشه‌ی سربی کم‌تر از شیشه‌ی آهک سوددار باشد. در ارتباط با کاهش ضخامت لایه‌ی پُرحباب تشکیل شده در سطح مذاب شیشه‌ی سربی، میزان کاهش حباب در سطح در دمای ثابت وقتی که مدت زمان عملیات حرارتی از ۱۵ به ۳۰ دقیقه افزایش پیدا می‌کند نسبت به حالتی که مدت زمان فوق از ۳۰ به ۴۵ دقیقه افزایش پیدا می‌کند، خیلی بیش‌تر است.

#### پی‌نوشت

۱. Hadamard-Rybczynski

#### مرجع‌ها

1. R.B. Jucha, D. Powers, T. Mcneil, R.S. Subramanian, R. Cole, Bubble rise in glassmelts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 289-292.
2. M.C. Weinberg, P.I.K. Onorato, D.R. Uhlmann, Behavior of bubbles in glassmelts: I, Dissolution of a stationary bubble containing a single gas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 175-180.
3. M.C. Weinberg, P.I.K. Onorato, D.R. Uhlmann, Behavior of bubbles in glassmelts: II, Dissolution of a stationary bubble containing a diffusing and a nondiffusing gas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 435-438.



