

ساخت انگوب با ضریب انبساط حرارتی مناسب جهت هماهنگ نمودن لعاب با بدنه سفید پخت کاشی دیوار دو پخت

ساناز نقیبی، امین جمشیدی، ارغوان کاظمی، علی نعمتی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

Sanaz_n77@yahoo.com

چکیده: در فرآیند تولید کاشی دیوار دو پخت با بدنه‌های سفید، معمولاً به دلیل تفاوت ضریب انبساط حرارتی لعاب‌های فریتی و بدنه، محصول نهایی با تاب محدب حاصل می‌شود. کنترل این تاب از طریق کوره پخت بیسکویت باعث بروز مشکلاتی می‌گردد. در تحقیق حاضر، هدف، طراحی فرمولاسیون انگوبی بود که بتواند تاب مقعر ایجاد نموده و اثر تاب محدب حاصل از لعاب را تعدیل کند، همچنین آب نمایی مناسبی داشته باشد. بدین منظور سه نمونه مختلف بر پایه اپک کننده‌های TiO_2 و ZrO_2 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که قدرت اپک کنندگی TiO_2 در مقایسه با ZrO_2 بیشتر بوده و ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های حاوی TiO_2 بالاتر است. لایه بافر در نمونه‌های حاوی ZrO_2 کم عمق‌تر بوده و در نمونه‌های حاوی TiO_2 با کاهش درصد اکسید تیتانیوم، ضخامت این لایه افزایش یافته است. با توجه به اینکه ضرایب انبساط حرارتی بدنه، انگوب و لعاب به ترتیب 8.5×10^{-7} ، 11×10^{-7} و $7 \times 10^{-7} / ^\circ C$ بود، نمونه‌های بدنه-انگوب مورد آزمایش همگی منجر به ایجاد تاب مقعر شد و در حالت بدنه-انگوب-لعاب و با استفاده از بیسکویت تخت، تاب محصول نهایی (کاشی) در محدوده استاندارد قرار گرفت.

کلمات کلیدی: انگوب، پشت‌نمایی، کاشی دوپخت، ضریب انبساط حرارتی، تاب.

۱- مقدمه

بدنه‌های سفید پخت در صنعت تولید کاشی به دلیل زیبایی ظاهری پس از نصب و همچنین کاهش لعاب مصرفی، مورد استفاده قرار می‌گیرند اما به دلیل ضریب انبساط حرارتی بالا معمولاً منجر به مشکلاتی می‌شوند. بدنه کاشی‌های دوپخت دیوار متخلخل بوده و بمنظور اینکه از یک طرف این تخلخل حفظ و از طرف دیگر سطح لعاب کاملاً ذوب و شیشه‌ای شود، لعاب مصرفی شامل درصدی فریت خواهد بود [۱]. در صنایع معمولاً در لعاب از بیش از ۹۰٪ فریت به همراه کائولن جهت تعلیق دوغاب و مواد دیگر استفاده می‌شود. طراحی فرمولاسیون فریتی با ضریب متناسب با بدنه‌های سفید (ضریب انبساط حرارتی بالا) کاری دشوار و هزینه بر است. لعاب فریتی بعلا ترکیب مواد سازنده و همچنین تبدیل شدن به فاز آمورف، در مقایسه با بدنه‌های سفید پخت، دارای ضریب انبساط حرارتی کمتری می‌باشد. این اختلاف می‌تواند موجب تشدید ترک و همچنین ایجاد تاب در محصول نهایی گردد. بنابراین در ادامه به این دو مورد - ترک‌های تاخیری و تاب محصول نهایی - پرداخته خواهد شد.

۱-۱- ترک‌های رطوبتی

بطور کلی چهار عامل می‌تواند موجب ترک‌های رطوبتی یا تاخیری شود [۲]:

۱. ضریب انبساط حرارتی لعاب و بدنه

۲. لایه بافر^۱

^۱ Buffer

۱۱۱. تمایل بدنه به انبساط رطوبتی

۱۷. الاستیسیته کم لعاب و بدنه

عدم انطباق بین ضرایب انبساط حرارتی می‌تواند با ایجاد تنش‌های کششی یا فشاری در سطح کاشی موجب بروز عیوب پوسته شدن و ترک خوردن لعاب^۱ شود [۲]. به طور معمول انگوب با ترکیبی متشکل از خاک‌های مصرفی بدنه و لعاب، ساخته شده و عمدتاً با هدف کاهش «آب نمایی»^۲، روی سطح کاشی و زیر لعاب اعمال می‌شود، همچنین باعث تعدیل تنش‌های بین لعاب و بدنه می‌گردد [۱].

در هنگام پخت، به دلیل واکنش‌های بین لعاب و سطح بدنه یک لایه میانی موسوم به لایه بافر ایجاد می‌شود. ضخامت و ماهیت این لایه تاثیر بسیار زیادی در چگونگی تطابق بین لعاب و بدنه دارد. ترکیب شیمیایی لعاب، ماهیت بدنه و چگونگی پخت لعاب و بدنه، مستقیماً در چگونگی و ماهیت لایه بافر موثر است. بطور خلاصه می‌توان گفت:

۱. زمان پخت طولانی‌تر باعث واکنش بهتر بین لعاب و بدنه گردیده و لایه بافر مناسب‌تری تشکیل می‌شود.
۲. چنانچه پخت نهایی لعاب و بدنه هم‌زمان انجام شود، این دو بهتر با یکدیگر واکنش داده و لایه بافر مناسب‌تری به وجود می‌آید. (مربوط به کاشی‌های تک پخت)

۱۱۱. مقدار تخلخل بدنه عامل موثری در شدت واکنش بین لعاب و بدنه و در نتیجه تشکیل لایه بافر می‌باشد.
۱۷. لعاب‌هایی که قبلاً فریت شده باشند با بدنه بهتر وارد واکنش شده و لایه بافر حاصل باعث اتصال بهتر بدنه و لعاب می‌گردد [۳].

تشکیل لایه بافر این قابلیت را به لعاب می‌دهد که بتواند تنش‌ها را تحمل کند [۱]. در اغلب موارد ضریب انبساط حرارتی لایه بافر بین لعاب و بدنه است که باعث توزیع و پخش تنش می‌شود [۴]. تشکیل این لایه بین انگوب و بدنه نیز حائز اهمیت بوده و می‌تواند باعث ثبات و پایداری آن شود. مورد آخر یعنی الاستیسیته بدنه و لعاب در اینجا ثابت می‌باشد.

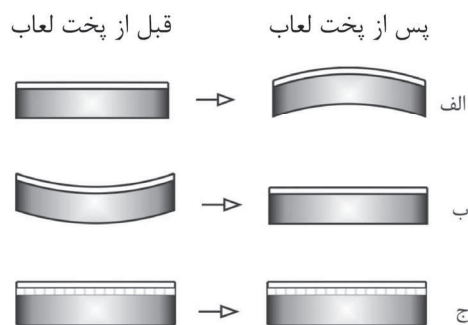
۱-۲- تاب

با وجود اختلاف بین ضرایب انبساط حرارتی لعاب و بدنه، در محصول نهایی تاب ایجاد می‌شود. بعنوان مثال اگر بر روی بیسکویت تخت، لایه لعاب فریتی اعمال و پخت شود، به دلیل اینکه ضریب انبساط حرارتی بدنه سفید بیش از ضریب انبساط حرارتی لعاب فریتی است، محصول بدست آمده دارای تاب محدب می‌گردد [۲] که در شکل ۱-الف نشان داده شده است. شکل ۱-ب حالتی را نشان می‌دهد که بیسکویت با اعمال گرادیان دمایی در زیر و بالای سطح در مرحله پیش گرم کن و پخت نهایی، با تاب مقعر تولید شده و پس از اعمال و پخت لعاب، کاشی با تاب کم و نزدیک به حالت تخت بدست آید. اگرچه این روش جنبه عمومی پیدا کرده اما مشکلاتی را به همراه دارد؛ عدم یکنواختی اعمال چاپ در دو روش سیلک اسکرین و روتاری و همچنین کاهش عمر مفید ابزار چاپ (توری در چاپ تخت و روکش سیلندر در چاپ روتاری). این موضوع در کاشی‌های تک پخت دیده نمی‌شود زیرا در آن حالت اعمال لعاب و چاپ پس از مرحله خشک شدن انجام می‌شود.

حالت مطلوب این است که با استفاده از بیسکویت تخت بتوان به محصول نهایی با تاب نزدیک به تخت دست یافت و به همین منظور می‌توان با اعمال انگوبی با ضریب انبساط حرارتی بالاتر از بدنه، ایجاد تاب مقعر نمود که بتواند اثر تاب محدب ناشی از لعاب را جبران کند. این حالت در شکل ۱-ج دیده می‌شود. البته به کارگیری انگوب با ضریب بالاتر از بدنه باعث می‌شود که سطح انگوب از طریق لعاب و بدنه تحت تنش کششی قرار گرفته و احتمال ایجاد ترک رطوبتی تشدید شود، اما همانگونه که در بالا اشاره شد عوامل دیگری نیز در تشکیل این ترک‌ها موثرند و اظهار نظر در این مورد منوط به انجام تست‌های مربوط است که در ادامه مطرح خواهد شد.

¹ Crazing

² Water mark



شکل ۱- تغییرات تاب بیسکویت پس از پخت دوم [۳].

الف: بیسکویت تخت در اثر اعمال لعاب با ضریب انبساط حرارتی پائین، محدب شده است.

ب: بیسکویت در پخت اول بصورت مقعر تولید شده و پس از اعمال لعاب به حالت تخت در می‌آید.

ج: با استفاده از یک انگوب مناسب، لعاب بر بیسکویت تخت اعمال و پس از پخت حالت تخت حفظ می‌شود.

مسئله دیگری که بخصوص در کاشی‌های ارتن‌ور به دلیل درصد تخلخل بالای بدنه مطرح می‌باشد، آب نمایی است. بدین ترتیب که پس از نصب، آب به همراه مواد دیگر از جمله ملات سیمان درون تخلخل‌های باز بدنه قرار گرفته و باعث تغییر رنگ آن می‌شود، این تغییر رنگ در صورتی که لعاب و انگوب مصرفی از اپسیتة مناسبی برخوردار نباشند، قابل رویت است. میزان نوری که به داخل تخلخل‌های بدنه و انگوب نفوذ کرده و باعث ایجاد آب نمایی می‌شود، تابع وجود آب در تخلخل‌ها است. یعنی زمانیکه تخلخل‌ها بوسیله آب پر شده‌اند در مقایسه با حالتی که تخلخل‌ها خالی باشند، میزان نور بیشتری را عبور می‌دهند. در شرایطی که لعاب مصرفی ترانسپارنت باشد، تنها عامل موثر در کاهش این پدیده انگوب است. فاکتورهای موثر بر اپسیتة انگوب عبارتند از: ضخامت لایه، پشت نمایی لایه و وجود تخلخل‌های باز در انگوب. این سه فاکتورهایی در جهت افزایش اپسیتة انگوب بوده و باعث می‌شوند که رنگ بدنه کمتر دیده شود [۵]. لذا در این پژوهش سعی در ساخت انگوبی است که دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- تاب تحمیلی انگوب و لعاب در جهت کاهش تاب مقعر بیسکویت تا حد صفر باشد.
- اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی لعاب و بدنه تعدیل و از ایجاد ترک‌های تاخیری جلوگیری شود.
- آب نمایی مناسبی داشته باشد.
- پایداری شیمیایی داشته باشد.

به منظور نیل به اهداف فوق از دو نوع عامل اپک کننده رایج زیرکن و اکسید تیتانیم استفاده شد. اکسید زیرکنیم یا زیرکینا معمول‌ترین عامل اپک کننده در صنایع سرامیک است. منبع تامین آن معمولاً زیرکن بوده و با توجه به ضریب شکست نور نسبتاً بالا عامل اپک است. ضریب شکست نور زیرکینا $2/13$ - $2/20$ و زیرکن در حدود $1/90$ است، به همین دلیل تشکیل فاز اکسید زیرکنیم باعث افزایش اپسیتة شده و پس از پخت مطلوب می‌باشد [۶].

اکسید تیتانیم معمولاً به دو صورت آناتاز و روتایل وجود دارد که از این دو، فاز آناتاز سفید رنگ بوده و در صنایع سرامیک در تهیه لعاب‌های فلزی اپک کننده استفاده می‌شود [۴]. در اکثر مراجع اینگونه بیان شده که آناتاز با توجه به ضریب شکست نور بالا ($2/9$ - $2/5$) [۵]، اپک کننده عالی برای دماهای پایین (زیر 1000°C) می‌باشد اما در دماهای بالا با تشکیل فاز روتایل از سفید به کرم تغییر رنگ می‌دهد [۱] و [۴].

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از بیسکویت‌های یکی از کارخانجات تولیدی کاشی دیواری دو پخت سریع داخلی استفاده شد. این بدنه، ارتن‌ور آهکی سفید پخت بوده، بنابراین دارای درصد کمی اکسیدهای گدازآور و رنگی از جمله



Na₂O، K₂O، Fe₂O₃ و... می‌باشد که آنالیز اکسیدی آن در جدول ۱ آمده است. در شکل ۲ منحنی دیلاتومتری مربوط به بدنه آورده شده که ضریب انبساط حرارتی آن در حدود ۸۵×۱۰^{-۷}/°C است. بیسکویت‌ها در کوره پخت سریع رولری ۷۵ متری به مدت حداقل ۴۵ دقیقه و در حداکثر دمای ۱۱۷۰°C طبق منحنی شکل ۳-الف پخت شد. تصویر میکروسکوپی این بدنه در شکل ۴ حضور تخلخل‌های باز را به خوبی نشان می‌دهد.

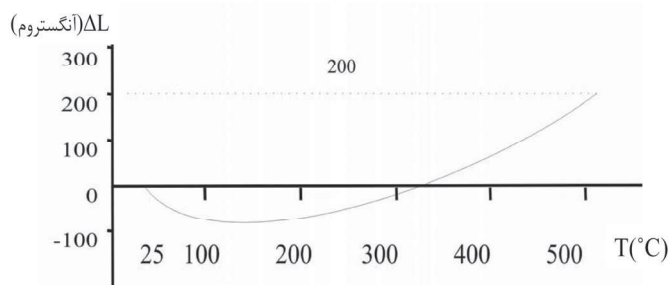
مواد مصرفی در فرمولاسیون انگوب عبارتند از: فریت اپک با کد MS9 از شرکت لعاب مشهد، کائولن WBB-C31، سیلیکات زیرکونیم Johnson Matty-Italy (325 Mesh)، TiO₂ آنتاز (Kotiox KA300-Korea)، سیلیس میکرونیزه کاوند سرام (3%+200Mesh) و فلدسپار سدیک که آنالیزهای شیمیایی مربوط به هر یک در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی بدنه پخته شده

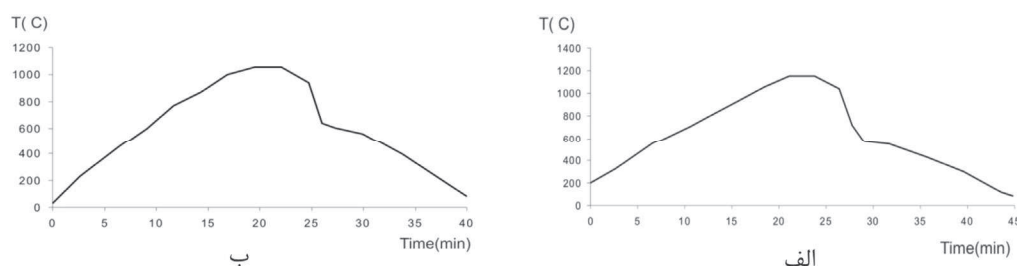
اکسید	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
درصد وزنی	۶۱/۳۸	۱۸/۰۱	۲/۱۰	۷/۰۸	۶/۱۱	۲/۶۳	۲/۲۸	۰/۳۸

جدول ۲- آنالیز شیمیایی مواد اولیه انگوب

اکسید	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	LOI
فلدسپات	۶۸/۰۶	۱۷/۷۳	۰/۵۵	۰/۹۵	۰/۴۹	۱/۰۴	۸/۱۶	۰/۰۹	<۰/۳۰	۲/۰۰
W.B.B	۴۷/۷۱	۳۵/۶۴	۱/۵۶	۰/۷۰	۰/۳۱	۲/۱۶	۰/۱۲	-	-	۱۱/۲۶
سیلیس	۹۹/۷۰	-	۰/۰۴	-	-	-	-	-	-	-
زیرکن	۳۲/۵۰	۰/۵۰	۰/۰۷	-	-	-	-	۰/۱۵	ZrO ₂ =۶۶/۴	-



شکل ۲- منحنی دیلاتومتری بدنه^۱. (کاهش طول مشاهده شده تا دمای ۱۱۰°C مربوط به خطای دستگاه است).

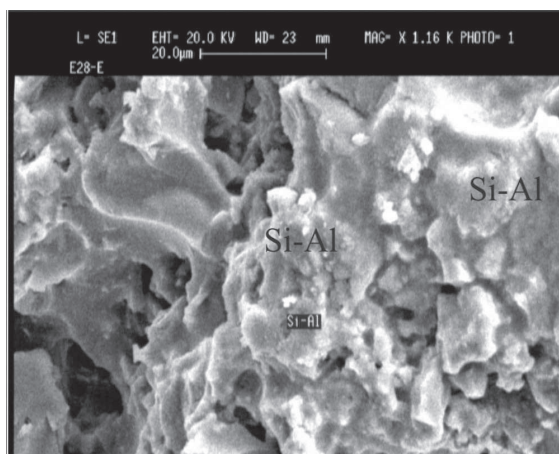


شکل ۳- منحنی‌های پخت، الف: کوره بیسکویت با دمای حداکثر ۱۱۷۰°C، ب: کوره لعاب با دمای حداکثر ۱۰۵۰°C

روش تهیه دوغاب انگوب بدین صورت بود که مواد طبق درصدهای مورد نظر با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۱ گرم توزین و بچ‌های دو کیلوگرمی در جار آلومینایی بارگیری و به مدت حداقل ۱۶ ساعت سایش یافت. شاخص سنجش میزان سایش، مانده روی الک ۴۵ میکرون به میزان کمتر از یک درصد بود که به روش

^۱ محور افقی تغییرات درجه حرارت و محور عمودی تغییرات طول در مقیاس آنگستروم است.

خشک اندازه‌گیری شد. به منظور بهینه‌سازی شرایط رئولوژی دوغاب حاصل، از افزودنی‌های STPP و CMC به میزان لازم استفاده و دوغابی با دانسیته $1/45 \text{ g/cm}^3$ حاصل شد. دوغاب به روش آبشاری^۱ و به میزان ۵۰g بر بیسکویت با ابعاد $20 \times 30 \text{ cm}^2$ اعمال گردید. لعاب ترانسپارنت (با کد ETG₂ لعاب مشهود) با همین شرایط بر روی انگوب اعمال شد. هدف استفاده از لعاب ترانسپارنت، بررسی بدترین شرایط آب نمایی با حضور انگوب و بدون استفاده از هرگونه اپک کننده لعاب بوده است. از هر نمونه انگوب تعداد ۱۰ عدد کاشی با شرایط فوق تهیه و در کوره‌های لعاب پخت سریع رولری ۷۰ متری طی مدت حداقل ۴۰ دقیقه با حداکثر دمای 1050°C و طبق منحنی شکل ۳-ب پخت شد.



شکل ۴- تصویر SEM بدنه پخته شده

عکس‌های میکروسکوپی توسط دستگاه SEM مدل Cambridge-S360-5526، آنالیزهای شیمیایی توسط EDX، آنالیز XRD توسط دستگاه PHILIPS EXPERT، دیلاتومتري توسط دستگاه NETZCH-404EP با اتمسفر هوا و در محدوده دمایی $25-500^\circ\text{C}$ ، انجام شد. آنالیز شیمیایی مواد خام بر اساس اطلاعات ارائه شده از شرکت‌های تولید کننده و آنالیز شیمیایی بدنه و انگوب‌های پخته شده با استفاده از EDX بدست آمده است. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، دوغاب لعاب یا انگوب خشک شده و قرار داده شده در ظروف سرامیکی نسوز از کوره پخت لعاب عبور داده می‌شوند که پس از ذوب و سرد شدن لایه‌ای به ضخامت حدود ۱۰mm حاصل می‌شود که از آن نمونه استاندارد به شکل استوانه با قطر ۵mm و طول ۵cm برش داده می‌شود و نمونه‌های بیسکویت نیز پس از پخت اول با همان ابعاد تهیه می‌شوند. در ابتدای منحنی‌های بدست آمده مقداری افت تا دمای 110°C دیده می‌شود که مربوط به خطای دستگاه است و از آنجا که منحنی در بالاتر از دمای 200°C تقریباً خطی است آزمایش در دماهای بالاتر از 500°C لازم به نظر نرسید.

بررسی وضعیت آب نمایی با ریختن ۵cc جوهر آبی غلیظ بر مساحت 30 cm^2 پشت کاشی و عکس‌برداری پس از ۴۸ ساعت انجام شد. این روش ارزش عددی نداشته و تنها جهت مقایسه به کار گرفته شد. بعنوان مرجع مقایسه، یک نمونه کاشی صنعتی، که از نظر پشت‌نمایی مورد تایید بوده، انتخاب شد. پشت‌نمایی بصورت مستقیم در استانداردهای معمول از جمله استاندارد ملی ایران و استاندارد اروپایی هیچ تعریفی ندارد. در دستورالعمل‌های استاندارد، بیان شده که کاشی پس از نصب نباید تغییر رنگ محسوس داشته باشد [۷] که یکی از دلایل تغییر رنگ می‌تواند مسئله پشت‌نمایی باشد [۵]. نمونه مرجع یک نمونه تولید انبوه بوده که با این دیدگاه مورد تایید قرار گرفته است.

اندازه‌گیری تاب بیسکویت و کاشی با استفاده از «تیغه فلزی و فیلر» انجام شد. تعیین مقاومت کاشی در برابر انبساط حرارتی-رطوبتی بر اساس دستورالعمل شماره ۴۰۰۰ استاندارد ملی ایران انجام شد. از آنجا که این تست بوسیله اتوکلاو بخار انجام می‌شود به تست اتوکلاو معروف است [۷].

¹ Water Fall

۳- بحث و بررسی نتایج

در این تحقیق بر پایه انگوب‌های رایج در کاشی‌های بدنه قرمز، ده‌ها فرمول با استفاده از فریت اپک سفید به همراه تالک، منیزیت، کلسیت (در دو حالت خام و کلسینه)، سیلیس میکرونیزه، فلدسپات سدیک و پتاسیک، زیرکن، زیرکینا، آلومینا و... مورد آزمایش قرار گرفت که هر یک بنا به دلایلی مناسب نبود. از آن جمله، در نمونه‌های حاوی تالک سطح کدر و از شفافیت لعاب رویی کاسته شد. در نمونه‌های حاوی منیزیت، سوراخ‌های ریزی در سطح لعاب ایجاد شد که باعث کاهش پایداری شیمیایی آن گردید. زیرکینا و آلومینا به دلیل نقطه ذوب بالا ($\text{ZrO}_2: 2950-3000^\circ\text{C}$ و $\text{Al}_2\text{O}_3: 2050^\circ\text{C}$) باعث افزایش ویسکوزیته مذاب شده و ایجاد عیب پوست پرتقالی می‌نمودند [۸، ۶].

نهایتاً سه نمونه انگوب E_1 ، E_2 و E_3 با آنالیز اکسیدی ارائه شده در جدول ۳، دارای خواص مطلوب بوده که نتایج آزمون‌های انجام شده در ذیل آمده است.

جدول ۳- آنالیز شیمیایی سه نمونه انگوب پخته شده

اکسید	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	ZrO_2	TiO_2	سایر
E_1	۵۹/۸۳	۹/۵۶	۷/۶۴	۴/۳۰	۱/۶۸	۱۲/۹۶	-	~۵
E_2	۵۵/۲۸	۹/۲۹	۷/۰۹	۴/۸۱	۱/۹۰	۳/۶۷	۱۳/۴۹	~۴
E_3	۶۰/۱۲	۱۱/۰۷	۶/۷۹	۵/۱۴	۲/۱۰	۳/۴۱	۶/۶۱	~۵

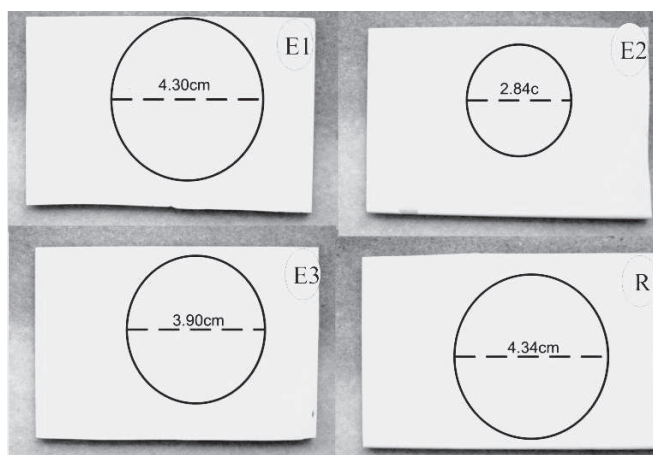
۳-۱- آب نمایی

در شکل ۵، نمونه R بعنوان مرجع با قطر لکه $4/34\text{cm}$ و نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 به ترتیب با قطر لکه‌های $4/30$ ، $2/84$ و $3/90\text{cm}$ نشان داده شده است. نمونه R یک نمونه کاشی تولید انبوه بدون انگوب و با لعاب اپک می‌باشد. در این حالت تنها عامل جلوگیری از پشت‌نمایی لعاب اپک بوده است. بر همین اساس مقایسه‌ای بین نمونه‌های آزمایشی و نمونه مرجع انجام شد. بهترین نتیجه از این دیدگاه در نمونه E_2 و پس از آن در E_3 دیده می‌شود و E_1 شرایطی معادل نمونه مرجع دارد. در E_1 با توجه به استفاده از اکسید زیرکینم بعنوان عامل اپک‌کننده انگوب، پس از پخت فازهای زیرکن، کوارتز، بادلایت و کلسیت در الگوی XRD شکل ۶-الف دیده می‌شود. اکسید زیرکینم موجود در این نمونه از طریق فریت مصرفی و زیرکن تامین شده و از آنجا که پخت لعاب در دمایی نسبتاً پایین و در حدود 1050°C و مدت زمان کم، شکل انجام شده است، نفوذ فاز مذاب تشکیل شده در ذرات دیرگداز زیرکن و زیرکینا و حالایت این دو در فاز مذاب کم بوده، بنابراین بصورت فازهای مجزا در آنالیز XRD دیده می‌شوند که وجود همین دو فاز دلیل اِپسیتِه مناسب این نمونه می‌باشد. نکته دیگر وجود فاز کلسیت در نمونه پخته شده است که معمولاً این فاز در اثنای پخت تجزیه می‌شود ولی در اینجا با توجه به سیکل کوتاه پخت، زمان لازم برای تجزیه کامل آن وجود نداشته است.

با هدف حذف زیرکن مصرفی به دلیل عدم وجود منبع داخلی، فرمول‌های متعددی بررسی شد که E_2 بعلت مطابقت با فاکتورهای مورد نظر در اینجا مطرح می‌شود. با توجه به ضریب شکست نور بالا و متعاقباً اِپسیتِه بالا که اکسید تیتانیم از خود نشان می‌دهد، می‌تواند بهترین جایگزین زیرکن باشد لذا E_2 دقیقاً با فرمول E_1 و تنها با جایگزینی آناتاز به جای زیرکن طراحی شد. این نمونه از نظر آب نمایی بسیار بهتر از نمونه E_1 و حتی نمونه مرجع بود. در شکل ۵ لکه بسیار خفیف دیده می‌شود. الگوی XRD ارائه شده در شکل ۷-ب، وجود آناتاز و تشکیل بادلایت را نشان می‌دهد که آناتاز بدون شرکت در واکنش‌ها بصورت اولیه باقی مانده و عامل اپک‌کننده است، همچنین ترکیبات زیرکینم موجود در فریت مصرفی با تشکیل فاز بادلایت، اِپسیتِه را تشدید نموده و باعث آب نمایی کم این نمونه شده است. کیفیت سطحی مناسب بوده و بر خلاف تصور موجود (که TiO_2 در صورت استفاده در دمای بالای 1000°C باعث تیره شدن محصول می‌شود [۱]) و علی‌رغم دمای

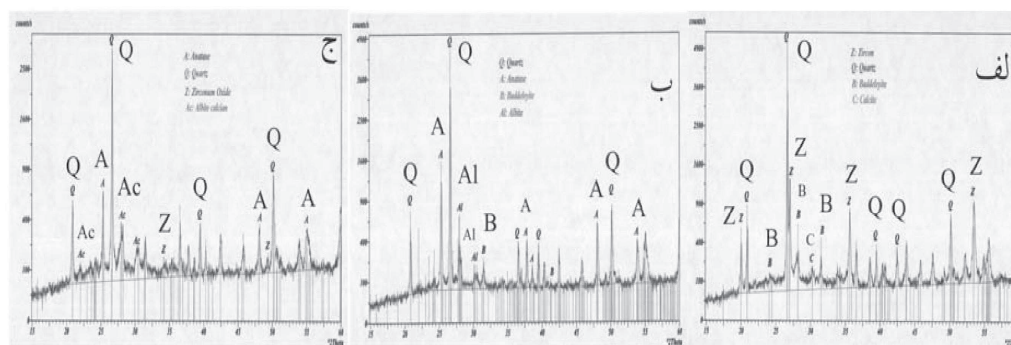


پخت حدود 1050°C ، رنگ حاصل سفید صدفی بوده و اثری از تغییر رنگ دیده نشد. شکل ۶-ب موید عدم تغییر آناتاز به روتایل است که وجود آناتاز علاوه بر اینکه باعث سفید ماندن انگوب می‌باشد، اسیته را نیز به شدت افزایش داده است.



شکل ۵- قطر و شدت اثر جوهر، ۴۸ ساعت پس از اعمال آن بر پشت کاشی لعابدار

نمونه E2 با هدف کاهش قیمت از طریق کاهش میزان اکسید تیتانیوم، اصلاح و حالت‌های مختلفی بررسی شد که حالت بهینه بنام E3 مورد تایید قرار گرفت. در جدول ۳ دیده می‌شود که این ترکیب حدودا دارای ۷٪ TiO_2 است و با وجود اینکه میزان اپک کننده در آن به ۶۰٪ نمونه E2 رسیده است (مجموع میزان عوامل اپک کننده TiO_2 و ZrO_2 در E2 حدود ۱۷٪ و در E3 تقریبا ۱۰٪ می‌باشد)، اما از نظر آب نمایی دارای شرایط مطلوبی بود. در شکل ۵ نشان داده شده است که هر چند این نمونه از نظر آب نمایی نسبت به E2 بهبود نداشته اما نسبت به E1 و مرجع بسیار بهتر است. با بررسی و مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های مورد آزمایش در شکل ۶، مشخص است که در E3 اگر چه، TiO_2 و به همراه آن، فاز آناتاز کاهش یافته، اما ZrO_2 موجود در فریت اپک که در E2 به حالت فازی بادلیت درآمده بود در E3 بصورت فاز اکسید زیرکنیم دیده می‌شود که یک اپک کننده قوی بوده [۶] و مسبب آب نمایی مطلوب این نمونه شده است. (ZrO_2 در مقایسه با سایر ترکیبات حاوی زیرکنیم، دارای اسیته بالاتر است. [۶])



شکل ۶- الگوی های XRD

الف- نمونه E1، Z: زیرکن، Q: کوارتز، B: بادلیت، C: کلسیت

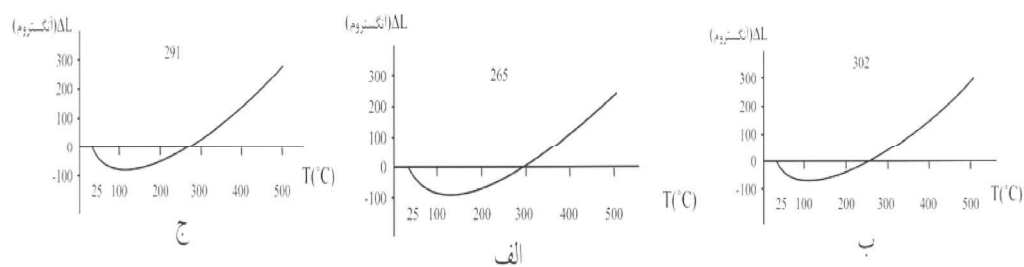
ب- نمونه E2، Q: کوارتز، A: آناتاز، B: بادلیت، Al: آلپیت

ج- نمونه E3، A: آناتاز، Q: کوارتز، Z: اکسید زیرکنیم، Ac: آلپیت کلسیمی

۳-۲- تطابق ضرایب انبساط حرارتی لعاب، انگوب و بدنه

شکل ۲ منحنی دیلاتومتري بدنه و شکل ۷ منحنی مربوط به نمونه‌های انگوب است که ضرایب انبساط حرارتی آنها به همراه ضرایب انبساط حرارتی لعاب ترانسپارنت مصرفی در جدول ۴ آمده است.





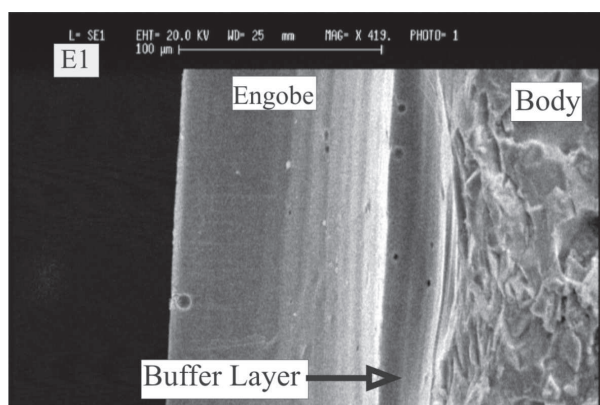
شکل ۷- منحنی‌های دیلاتومتری. الف- نمونه E₁، ب- نمونه E₂، ج- نمونه E₃.

جدول ۴- ضرایب انبساط حرارتی بدنه، انگوب‌ها و لعاب ترانسپارنت

نمونه	ضرایب انبساط حرارتی	نمونه	ضرایب انبساط حرارتی
E ₁	88×10^{-7}	بدنه	85×10^{-7}
E ₂	91×10^{-7}	لعاب ترانسپارنت	70×10^{-7}
E ₃	90×10^{-7}		

۳-۳- تست اتوکلاو

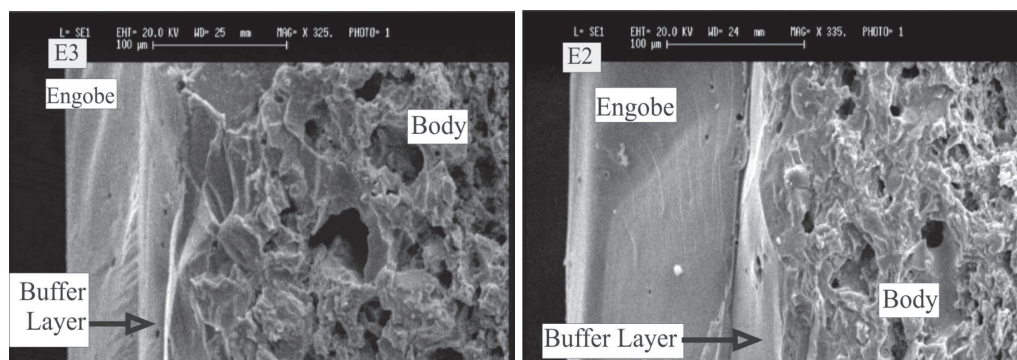
در مورد E₁ بدلیل وجود فازهای حاوی کلسیم و کوارتز، ضریب انبساط حرارتی افزایش یافته [۳] و در حدود ۳ واحد بیش از بدنه است. از طرفی لعاب دارای ضریب انبساط حرارتی به مراتب پایین‌تری نسبت به انگوب می‌باشد. این اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی باعث می‌شود انگوب از سوی بدنه و لعاب تحت کشش باشد اما تست اتوکلاو نشان داد که هیچ یک از نمونه‌ها مردود نبوده و ترکی در سطح کاشی ایجاد نشد. عدم ظهور ترک پس از خروج از اتوکلاو بیان‌کننده تطابق بین بدنه، لعاب و انگوب است و نشان می‌دهد که مجموعه لعاب و انگوب توانسته تنش‌های ایجاد شده را تحمل کرده و پایدار بماند و می‌توان این امر را به تشکیل لایه بافر یا پلاستیسیته انگوب ربط داد. در شکل ۸ لایه بافر تشکیل شده بین انگوب و بدنه دیده می‌شود. ضخامت این لایه ۲۹ μm و ضخامت لایه انگوب ۱۰۳ μm می‌باشد، بنابراین لایه بافر با ضخامتی بیش از ۲۵٪ ضخامت لایه انگوب بوجود آمده است (۲۸٪).



شکل ۸- تصویر SEM نمونه E₁ پخته شده

ترکیبات حاوی TiO₂ افزایش دهنده شدید ضریب انبساط حرارتی می‌باشند [۹] که این امر باعث شده ضریب انبساط حرارتی E₂ نسبت به E₁ حدود ۳ واحد بالاتر باشد. بدین ترتیب ضریب انبساط حرارتی انگوب در حدود ۶ واحد از بدنه بالاتر بوده و می‌تواند مسبب ترک‌هایی در محصول نهایی شود اما عملاً این اتفاق نیفتاد و تست مربوطه هیچگونه ترک تاخیری را نشان نداد. همانگونه که قبلاً نیز ذکر شد، عدم ظهور ترک‌های تاخیری علی‌رغم تشدید اختلاف ضریب انبساط حرارتی، می‌تواند به دلیل تشکیل لایه بافر نسبتاً عمیق بین بدنه و انگوب مربوط باشد که تصاویر میکروسکوپی موید آن است، با توجه به شکل ۹ ضخامت لایه بافر

۳۷mm و ضخامت لایه انگوب ۱۱۸mm می‌باشد. در این نمونه لایه بافر با ضخامتی در حدود ۳۸٪ ضخامت لایه انگوب، شکل گرفته که در مقایسه با نمونه E₁ رشد داشته است. علت آن به بالاتر بودن نقطه ذوب زیرکن (۲۵۵۰°C) نسبت به آنتاز (۱۶۴۰°C) [8] و به دنبال آن افزایش ویسکوزیته مذاب و کاهش نفوذ مذاب به بدنه مربوط است. در E₃ با توجه به کاهش میزان TiO₂ (که عامل افزایش ضریب انبساط حرارتی است) پیش بینی می‌شد که ضریب انبساط حرارتی E₃ نسبت به E₂ به شدت کاهش یابد، اما جدول ۳ آنالیز اکسیدی آنرا نشان می‌دهد که میزان عناصر قلیایی و قلیایی خاکی افزایش داشته که این اکسیدها نیز ضریب انبساط حرارتی را افزایش می‌دهند [9]. نهایتاً ضریب انبساط حرارتی نمونه E₃ در حدود $9.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ می‌باشد. همانند نمونه E₂ اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی بدنه و انگوب می‌تواند در سطح انگوب تنش کششی ایجاد کرده و پایداری آنرا کاهش دهد اما در این مورد هم نتیجه تست‌های اتوکلاو مثبت بوده و ترکی مشاهده نشد. دلیل آن در عکس‌های میکروسکوپی دیده می‌شود. همانگونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود لایه بافر با ضخامت ۲۸mm و لایه انگوب با ضخامت ۶۲mm تشکیل شده که میزان تشکیل لایه بافر ۴۶٪ بوده و در مقایسه با نمونه‌های قبلی رشد شدیدی داشته و مسبب پایداری در برابر ترک‌های تاخیری شده است. دلیل این افزایش شدید در ضخامت لایه بافر می‌تواند مربوط به کاهش اکسید نسبتاً دیرگداز TiO₂ و استفاده از اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی از طریق مصرف فلدسپات، باشد که حضور همین خاک باعث کاهش نقطه ذوب و بالطبع کاهش ویسکوزیته مذاب انگوب و در نتیجه افزایش نفوذ در بدنه شده است.



شکل ۱۰- تصویر SEM نمونه E₃ پخته شده

شکل ۹- تصویر SEM نمونه E₂ پخته شده

۳-۴- تاب نهایی

یکی از اهداف این پژوهش کنترل تاب بیسکویت از طریق اعمال انگوب بود لذا اثر سه نمونه انگوب فوق بر تاب نهایی بررسی شد که نتایج حاصل در جدول ۵ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود تاب مقعر نمونه E₁ کمتر از دو نمونه دیگر است که دلیل آن به نمودارهای دیلاتومتری در شکل ۷ بر می‌گردد. میزان تاب ایجاد شده بطور مستقیم به اختلاف ضرایب انبساط حرارتی بدنه و انگوب مربوط می‌شود و در E₂ با توجه به ۶ واحد اختلاف، توانسته بیشترین تاب مقعر میانگین معادل ۲/۹۷mm را ایجاد کند. همچنین دو نمونه دیگر متناسب با این اختلاف، ایجاد تاب نموده‌اند بطوریکه E₁ با اختلاف ۳ واحدی، میانگین تاب ۰/۹۶mm و E₃ با اختلاف ۵ واحدی میانگین تاب ۲/۶۷mm ایجاد نموده‌اند. بدین ترتیب با توجه به ضریب انبساط حرارتی لعاب مصرفی (ترانسپارنت، اپک و مات) می‌توان با استفاده از نمونه انگوب‌های مورد بحث، و با استفاده از بیسکویت تخت به تاب نهایی مورد نظر دست یافت. این نمونه‌ها توانست تاب مقعر مورد نظر را ایجاد کرده و از نظر تست‌ها و مشخصات تولیدی و استاندارد ملی ایران تایید شود. در نهایت نمونه E₃ با توجه به میزان کمتر TiO₂ و قیمت تمام شده کمتر، شرایط پخت‌نمایی مناسب، ایجاد بافر عمیق و کاهش احتمال ترک‌های تاخیری و نیز ایجاد تاب مقعر زیاد مناسب‌ترین نمونه شناخته شد.

جدول ۵- میزان تاب تحمیلی انگوب بر روی بیسکویت ($\times 10^{-2} \text{ mm}$)

میانگین	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	نمونه
۹۶	۱۰۰	۹۰	۹۰	۱۱۰	۱۰۰	۱۰۰	۸۰	۹۰	۱۰۰	۱۰۰	E ₁
۲۹۷	۲۹۰	۳۰۰	۲۹۰	۳۱۰	۲۹۰	۳۰۰	۲۹۰	۲۹۰	۳۱۰	۳۰۰	E ₂
۲۶۷	۲۶۰	۲۶۰	۲۷۰	۲۷۰	۲۷۰	۲۸۰	۲۶۰	۲۷۰	۲۶۰	۲۷۰	E ₃

۴- نتیجه گیری

- انگوب‌های حاوی ترکیبات تیتانیوم دارای اپسینه بالاتری بوده و این امر با افزایش میزان TiO_2 افزایش یافت.
- بر خلاف تصور رایج که TiO_2 در دمای بالاتر از 1000°C باعث تیره شدن محصول می‌شود [۱]، نه تنها رنگ انگوب کدر نشد بلکه سفید صدفی زیبایی حاصل گردید. دلیل این است که آناتاز در حضور فاز مایع کمتر، توانسته ساختار خود را حفظ کرده و تغییر رنگ ندهد، هرچند اظهار نظر قطعی منوط به انجام آزمایشات گسترده‌تر می‌باشد.
- انگوب‌های حاوی ترکیبات تیتانیوم در مقایسه با نمونه‌های حاوی زیرکن، دارای ضریب انبساط حرارتی بالاتری می‌باشند که موجب تاب مقعر شدیدتری می‌شوند.
- در کلیه انگوب‌ها با وجود اختلاف بین ضرایب انبساط حرارتی بدنه و انگوب، هیچگونه ترک تاخیری مشاهده نشد که به دلیل ایجاد لایه بافر عریض می‌باشد.
- ضخامت لایه بافر در انگوب حاوی زیرکن کمتر بوده که به دلیل ویسکوزیته بالای مذاب حاوی این ترکیب در مقایسه با نمونه‌های حاوی اکسید تیتانیوم می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

در تکمیل و ارائه این تحقیق از مساعدت و راهنمایی‌های ارزنده مدیریت و کارشناسان صنایع کاشی اصفهان استفاده گردیده است که نهایت تشکر و قدردانی از این عزیزان به عمل می‌آید.

مراجع

1. Taylor J. R. & Bull A. C., Ceramics Glaze Technology, Pergamon Press, 1986.
2. Maynard David, Ceramic Glazes, Borax Holdings Limited, 1980.
۳. رحیمی افسون، متین مهران، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، جلد دوم، شرکت صنایع خاک چینی ایران، ۱۳۶۹.
۴. اپلر ریچارد ا. و اپلر داگلاس ر.، لعاب‌ها و پوشش‌های شیشه‌ای، ترجمه شمس نظری هادی، نشر دانش ایران، ۱۳۸۲.
5. Boschi A. O., Melchiades F. G., Silva L. L., Silva V. A., Romachelli J. C., Vargas D. D. T., "Avoiding Water Marks by Adjusting Engobe Layer Characteristics", Tile & Brick Int., Volume 18, No. 4, 2002, PP. 224-227.
6. Kenneth Shaw, Ceramic Glazes, Applied Science, 1971.
۷. استاندارد ایران؛ شماره‌های ۶۷-۲۵، ۳۹۹۳ و ۴۰۰۰، موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران- چاپ اول - شهریور ۱۳۷۶
8. Singer Felix & Singer Sonja S., Industrial Ceramics, Chapman & Hall Ltd., 1963.
۹. میرهادی بهمن، تئوری و فناوری ساخت لعاب‌های سرامیک، مرکز نشر پروفسور حسابی، ۱۳۸۰.

