

ساخت انگوب با ضریب انبساط حرارتی مناسب جهت هماهنگ نمودن لعب 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 لعب‌های 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 لعب را تعدیل کند، همچنین آب نمایی مناسبی داشته باشد. بدین منظور سه نمونه مختلف بر پایه اپک کننده‌های ZrO_2 و TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج بدست آمده نشان داد که قدرت اپک کننده‌گی 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 عمق تر بوده و در نمونه‌های حاوی TiO_2 با کاهش درصد اکسید تیتانیم، خصامت این لایه افزایش یافته است. با توجه به اینکه ضرایب انبساط حرارتی بدنه، انگوب و لعب به ترتیب $\sim 1.1 \times 10^{-7}$ ، 1.5×10^{-7} و 1.7×10^{-7} بود، نمونه‌های بدنه-انگوب-لعب و با استفاده از بیسکویت تخت، تاب محصول نهایی (کاشی) در محدوده حالت بدنه-انگوب-لعب 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 لعب 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 لعب کاملاً ذوب و شیشه‌ای شود، لعب مصرفی شامل درصدی فریت خواهد بود^[۱]. در صنایع معمولاً در لعب از بیش از ۹۰٪ فریت به همراه کاولون جهت تعليق دوغاب و مواد دیگر استفاده می‌شود. طراحی فرمولاسیون فریتی با ضریب مناسب با بدنه‌های سفید (ضریب انبساط حرارتی بالا) کاری دشوار و هزینه بر است. لعب فریتی بعلت 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]:

ا. ضریب انبساط حرارتی لعب و بدنه

۱. لایه بافر^۱

¹ Buffer

۱۱۱. تمایل بدن به انساط رطوبتی

۷۷. الاستیسیته کم لعاب و بدن

عدم انطباق بین ضرایب انساط 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 مشکل از خاکهای مصرفی بدن و لعاب، ساخته شده و عمدتاً با هدف کاهش «آب نمایی»^۲، روی سطح کاشی و زیر لعاب اعمال می‌شود، همچنین باعث تعديل تنش‌های بین لعاب و بدن می‌گردد^[۱].

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

۱. زمان پخت طولانی تر باعث واکنش بهتر بین لعاب و بدن گردیده و لایه بافر مناسب‌تری تشکیل می‌شود.

۲. چنانچه پخت نهایی لعاب و بدن همزمان انجام شود، این دو بهتر با یکدیگر واکنش داده و لایه بافر مناسب‌تری به وجود می‌آید.(مربوط به کاشی‌های تک پخت)

۳. مقدار تخلخل بدن عامل موثری در شدت واکنش بین لعاب و بدن و در نتیجه تشکیل لایه بافر می‌باشد.

۷. لعاب‌هایی که قبل از فریت شده باشند با بدن بهتر وارد واکنش شده و لایه بافر حاصل باعث اتصال بهتر بدن و لعاب می‌گردد^[۳].

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

۱-۲-تاب

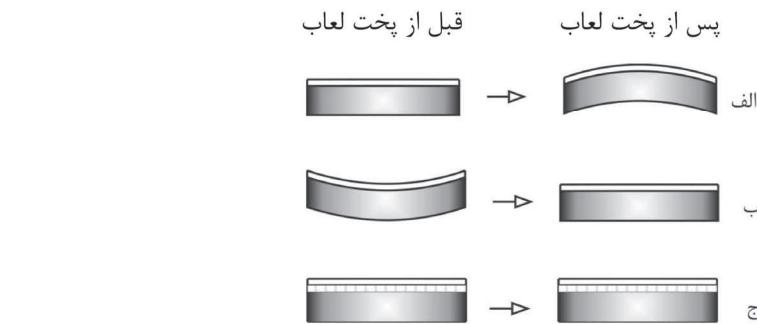
با وجود اختلاف بین ضرایب انساط حرارتی لعاب و بدن، در محصول نهایی تاب ایجاد می‌شود. عنوان مثال اگر بر روی بیسکویت تخت، لایه لعاب فریتی اعمال و پخت شود، به دلیل اینکه ضریب انساط حرارتی بدن سفید بیش از ضریب انساط حرارتی لعاب فریتی است، محصول بدست آمده دارای تاب محدود می‌گردد^[۲] که در شکل ۱-الف نشان داده شده است. شکل ۱-ب حالت را نشان می‌دهد که بیسکویت با اعمال گرادیان دمایی در زیر و بالای سطح در مرحله پیش گرم کن و پخت تخت بدست آید. اگرچه این روش جنبه عمومی پیدا کرده اما پخت لعاب، کاشی با تاب کم و نزدیک به حالت تخت بدست آید. 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.

حال 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 انساط حرارتی بالاتر از بدن، ایجاد تاب مقرر نمود که بتواند اثر تاب محدود ناشی از لعاب را جبران کند. این حالت در شکل ۱-ج دیده می‌شود. البته به کارگیری انگوب با ضریب بالاتر از بدن باعث می‌شود که سطح انگوب از طریق لعاب و بدن 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 لعب با ضریب انبساط حرارتی پائین، محدب شده است.

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

ج: با استفاده از یک انگوب مناسب، لعب 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 لعب و انگوب مصرفی از اپسیته مناسبی برخوردار نباشد، 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 لعب مصرفی ترانسپارنت باشد، تنها عامل موثر در کاهش این پدیده انگوب است. فاکتورهای موثر بر اپسیته انگوب عبارتند از: ضخامت لایه، پشت نمایی لایه و وجود تخلخل‌های باز در انگوب. این سه، فاکتورهایی در جهت افزایش اپسیته 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 لعب در جهت کاهش تاب مقعر بیسکویت تا حد صفر باشد.
- اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی لعب و بدنه تعديل 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 زیرکنیا 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 زیرکنیا ۲/۱۳- ۲/۲۰ و زیرکن در حدود ۱/۹۰ است، به همین دلیل تشکیل فاز اکسید زیرکنیم باعث افزایش اپسیته 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 لعب‌های فلزی اپک کننده استفاده می‌شود [۴]. در اکثر مراجع اینگونه بیان شده که آناتاز با توجه به ضریب شکست نور بالا (۲/۵-۲/۹) [۵]، اپک کننده عالی برای دماهای پایین (زیر ۱۰۰۰°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

Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 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 $85 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ است. بیسکویت‌ها در کوره پخت سریع رولری ۷۵ متری به مدت حداقل ۴۵ دقیقه و در حداکثر دمای 1170°C طبق منحنی شکل ۳-الف پخت شد. تصویر میکروسکوپی این بدنه در شکل ۴ حضور تخلخل‌های باز را به خوبی نشان می‌دهد.

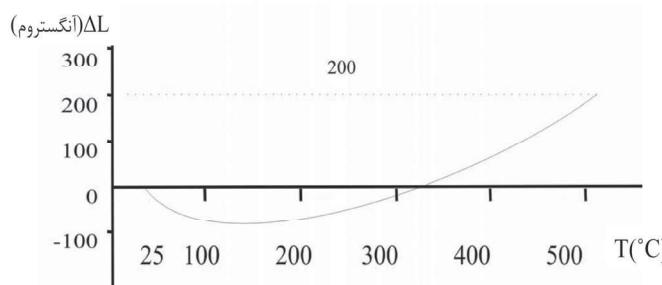
مواد مصرفی در فرمولاسیون انگوب عبارتند از؛ فریت اپک با کد MS9 از شرکت لعاب مشهد، کائولن، سیلیکات زیرکونیم TiO_2 (-325 Mesh) Johnson Matty-Italy (آناتاز)، (Kotiox KA300-Korea) و فلدسپار سدیک که آنالیزهای شیمیایی مربوط به هر یک سیلیس میکرونیزه کاوند سرام ($\text{SiO}_2=3\%$) + ۲۰۰ Mesh در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی بدنه پخته شده

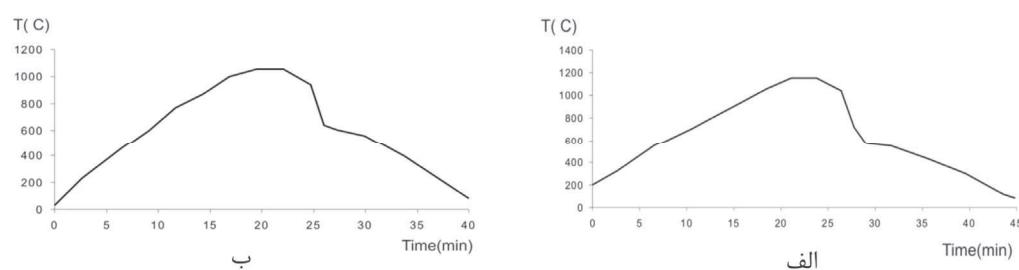
اکسید	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
درصد وزنی	۶۱/۳۸	۱۸/۰۱	۲/۱۰	۷/۰۸	۶/۱۱	۲/۶۳	۲/۲۸	۰/۳۸

جدول ۲- آنالیز شیمیایی مواد اولیه انگوب

اکسید	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3	LOI
فلدسبات	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	$\text{ZrO}_2=۶۶/۴$	



شکل ۲- منحنی دیلاتومتری بدنه.^۱ (کاهش طول مشاهده شده تا دمای 110°C مربوط به خطای دستگاه است).



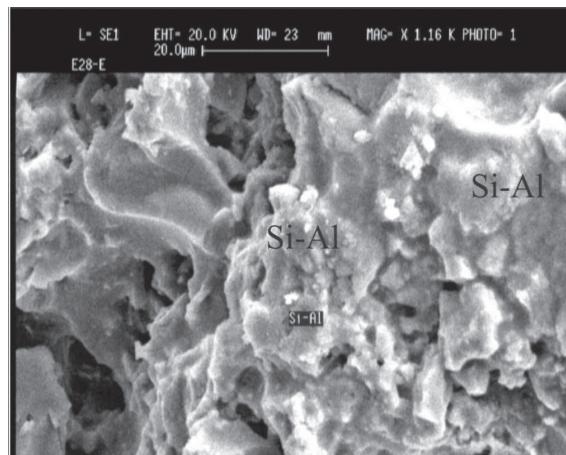
شکل ۳- منحنی‌های پخت، الف: کوره بیسکویت با دمای حدакثر 1170°C ، ب: کوره لعاب با دمای حداكثر 1050°C

روش تهیه دوغاب انگوب بدین صورت بود که مواد طبق درصدهای مورد نظر با ترازوی دیجیتالی با دقت ۱/۰ گرم توزین و بچهای دو کیلوگرمی در جار آلومینیمی 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 دوغایی با دانسیته $1/45 \text{ g/cm}^3$ حاصل شد. دوغاب به روش آبشاری^۱ و به میزان 50g بر بیسکویت با ابعاد $20 \times 30 \text{ cm}^2$ اعمال گردید. لعب ترانسپارت (با کد ETG₂ لعب مشهد) با همین شرایط بر روی انگوب اعمال شد. هدف استفاده از لعب ترانسپارت، بررسی بدترین شرایط آب نمایی با خضور انگوب و بدون استفاده از هرگونه اپک کننده لعب بوده است. از هر نمونه انگوب تعداد ۱۰ عدد کاشی با شرایط فوق تهیه و در کوره‌های لعب 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 بدن پخته شده

عکس‌های میکروسکوپی توسط دستگاه SEM مدل Cambridge-S360-5526، آنالیزهای شیمیایی توسط EDX، آنالیز XRD توسط دستگاه PHILIPS EXPERT، دیلاتومتری توسط دستگاه NETZCH-404EP با اتمسفر هوای 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 بدن پخته شده با استفاده از EDX بدست آمده است. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، دوغاب لعب یا انگوب خشک شده و قرار داده شده در ظروف سرامیکی نسوز از کوره پخت لعب عبور داده می‌شوند که پس از ذوب و سرد شدن لایه‌ای به ضخامت حدود 10 mm حاصل می‌شود که از آن نمونه استاندارد به شکل استوانه با قطر 5 mm و طول 5 cm 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 5cc چوهر آبی غلیظ بر مساحت 30cm^2 پشت کاشی و عکس برداری پس از 48 ساعت انجام شد. این روش ارزش عددی نداشته و تنها جهت مقایسه به کار گرفته شد. عنوان 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 تعییر رنگ محسوس داشته باشد^[۷] که یکی از دلایل تعییر رنگ می‌تواند مسئله پشت‌نمایی باشد^[۵]. نمونه مرجع یک نمونه تولید انبیه 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 ابساط 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].

^۱ Water Fall

۳- بحث و بررسی نتایج

در این تحقیق بر پایه انگووب‌های 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 پتانسیک، زیرکن، زیرکنیا، آلومینا... 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. زیرکنیا و آلومینا به دلیل نقطه ذوب بالا ($\text{Al}_2\text{O}_3: 2050^{\circ}\text{C}$ و $\text{ZrO}_2: 2950^{\circ}\text{C} - 3000^{\circ}\text{C}$) باعث افزایش ویسکوزیته مذاب شده و ایجاد عیب پوست پرتقالی می‌نمودند [۶].

نهایتاً سه نمونه انگووب 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.

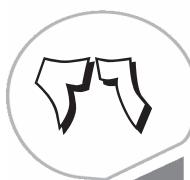
جدول ۳- آنالیز شیمیایی سه نمونه انگووب پخته شده

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

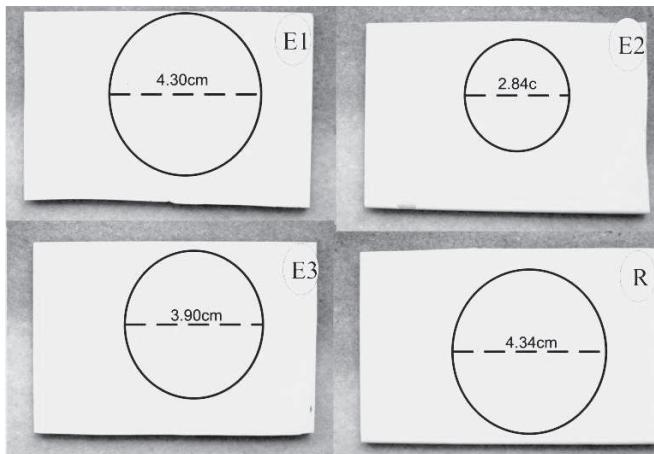
در شکل ۵، نمونه R بعنوان مرجع با قطر لکه $4/۳۴\text{cm}$ و نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 به ترتیب با قطر لکه‌های $۴/۳۰$, $۴/۲۸۴$ و $۳/۹۰\text{cm}$ نشان داده شده است. نمونه R یک نمونه کاشی تولید انبوه بدون انگووب و با لعاب اپک می‌باشد. در این حالت تنها عامل جلوگیری از پشتنمایی لعاب اپک بوده است. بر همین اساس 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 زیرکنیم بعنوان عامل اپک کننده انگووب، پس از پخت فازهای زیرکن، کوارتز، بادلیت و کلسیت در الگوی XRD شکل ۶-الف دیده می‌شود. اکسید زیرکنیم 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 دیرگذار زیرکن و زیرکنیا و حلالیت این دو در فاز مذاب کم بوده، بنابراین بصورت فازهای مجزا در آنالیز XRD دیده می‌شوند که وجود همین دو فاز دلیل اپسیته 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 موردنظر در اینجا مطرح می‌شود. با توجه به ضریب شکست نور بالا و متعاقباً اپسیته 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 بادلیت را نشان می‌دهد که آناتاز بدون شرکت در واکنش‌ها بصورت اولیه باقی مانده و عامل اپک کننده است، همچنین ترکیبات زیرکنیم موجود در فریت مصرفی با تشکیل فاز بادلیت، اپسیته را تشدید نموده و باعث آب نمایی کم این نمونه شده است. کیفیت سطحی مناسب بوده و برخلاف تصور موجود (که TiO_2 در صورت استفاده در دمای بالای 1000°C باعث تیره شدن محصول می‌شود [۱]) و علی‌رغم دمای



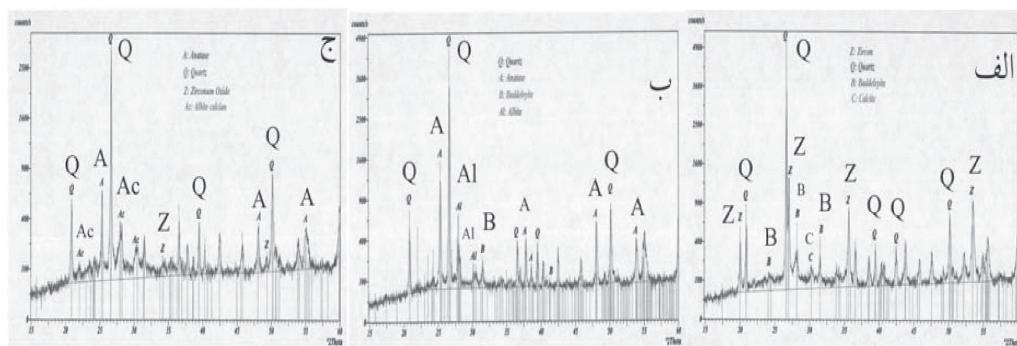


پخت حدود 1050°C ، رنگ حاصل سفید صدفی بوده و اثری از تغییر رنگ دیده نشد. شکل ۶-ب موید عدم تغییر آناتاز به روتابیل است که وجود آناتاز علاوه بر اینکه باعث سفید ماندن انگوب می‌باشد، اپسیته را نیز به شدت افزایش داده است.



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 تیتانیم، اصلاح و حالت‌های مختلفی بررسی شد که حالت بهینه بنام E₃ مورد تایید قرار گرفت. در جدول ۳ دیده می‌شود که این ترکیب حدوداً دارای ۷٪ TiO₂ است و با وجود اینکه میزان اپک کننده در آن به ۶۰٪ نمونه E₂ رسیده است (مجموع میزان عوامل اپک کننده TiO₂ و ZrO₂ در E₂ حدود ۱۷٪ و در E₃ تقریباً 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، TiO₂ و به همراه آن، فاز آناتاز کاهش یافته، اما ZrO₂ 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. (ZrO₂) در مقایسه با سایر ترکیبات حاوی زیرکنیم، دارای اپسیته بالاتر است. [۶]



شکل ۶- الگوی های XRD

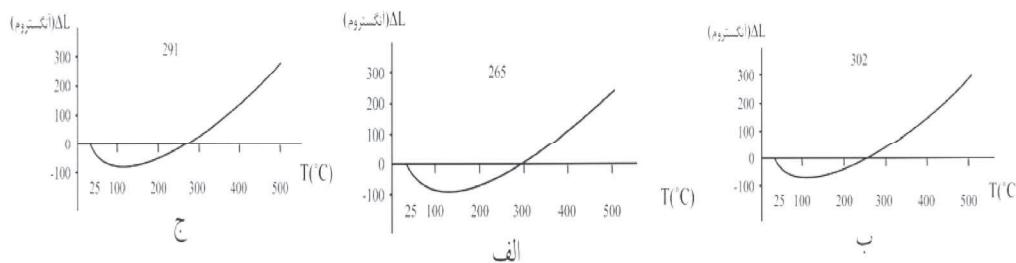
الف- نمونه E₁: زیرکن، Q: کوارتز، B: بادلیت، C: کلسیت

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

ج- نمونه E₃: آناتاز، Q: کوارتز، Z: اکسید زیرکنیم، AC: آلبیت کلسیمی

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

شکل ۲ منحنی دیلاتومتری 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.



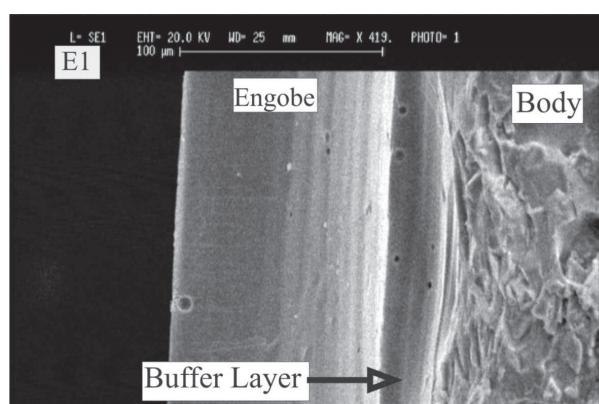
شکل ۷- منحنی های دیلاتومتری. الف- نمونه E_1 ، ب- نمونه E_2 ، ج- نمونه E_3 .

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

نمونه	ضرایب انبساط حرارتی	نمونه	ضرایب انبساط حرارتی
E_1	88×10^{-7}	بدنه	85×10^{-7}
E_2	91×10^{-7}	لعل ترانسپارنت	70×10^{-7}
E_3	90×10^{-7}		

۳-۳- تست اتوکلاو

در مورد E_1 بدليل وجود فازهای حاوی کلسیم و کوارتز، ضریب انبساط حرارتی افزایش یافته^[۳] و در حدود ۳ واحد بیش از بدنه است. از طرفی لعب دارای ضریب انبساط حرارتی به مراتب پایین‌تری نسبت به انگوب می‌باشد. این اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی باعث می‌شود انگوب از سوی بدنه و لعب 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 بیان کننده تطابق بین بدنه، لعب و انگوب است و نشان می‌دهد که مجموعه لعب و انگوب توانسته تنש‌های 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 $29\text{ }\mu\text{m}$ و ضخامت لایه انگوب $10^3\text{ }\mu\text{m}$ باشد، بنابراین لایه بافر با ضخامتی بیش از ۲۵٪ ضخامت لایه انگوب بوجود آمده است (۲۸٪).



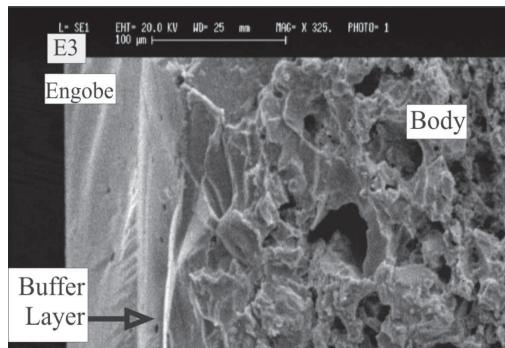
شکل ۸- تصویر SEM نمونه E_1 پخته شده

ترکیبات حاوی TiO_2 افزایش دهنده شدید ضریب انبساط حرارتی می‌باشند^[۶] که این امر باعث شده ضریب انبساط حرارتی E_2 نسبت به E_1 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

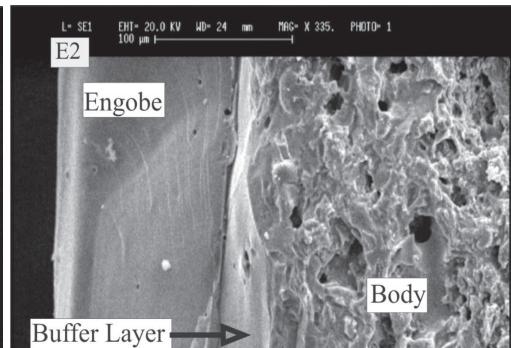




۳۷ μm و ضخامت لایه انگوب ۱۱۸ μm باشد. در این نمونه لایه بافر با ضخامتی در حدود ۳۸٪ ضخامت لایه انگوب، شکل گرفته که در مقایسه با نمونه E₁ رشد داشته است. علت آن به بالاتر بودن نقطه ذوب زیرکن (۲۵۵۰°C) نسبت به آناتاز (۱۶۴۰°C) [8] و به دنبال آن افزایش ویسکوزیته مذاب و کاهش نفوذ مذاب به بدن مربوط است. در E₃ 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 [۹]. نهایتاً ضریب انبساط حرارتی نمونه E₃ در حدود ۹۰×۱۰^{-۷}/°C می‌باشد. همانند نمونه E₂ اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی بدن و انگوب می‌تواند در سطح انگوب تشنه 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 ۲۸ μm و لایه انگوب با ضخامت ۶۲ μm 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 دیرگذار TiO₂ و استفاده از اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی از طریق مصرف فلدرسپات، باشد که حضور همین خاک باعث کاهش نقطه ذوب و بالطبع کاهش ویسکوزیته مذاب انگوب و در نتیجه افزایش نفوذ در بدن شده است.



شکل ۱۰- تصویر SEM نمونه E₃ پخته شده



شکل ۹- تصویر SEM نمونه E₂ پخته شده

۴-۴-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 بدن 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 لعب 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 پشت‌نمایی 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 ($\times 10^{-3} \text{ mm}$)

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

۴- نتیجه‌گیری

- انگوب‌های حاوی ترکیبات تیتانیم دارای اپسیته بالاتری بوده و این امر با افزایش میزان TiO₂ افزایش یافته.
- بر خلاف تصور رایج که TiO₂ در دمای بالاتر از ۱۰۰۰°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 تیتانیم 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 تیتانیم 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.
3. رحیمی افسون، متین مهران، تکنولوژی سرامیک‌های ظرفی، جلد دوم، شرکت صنایع خاک چینی ایران، ۱۳۶۹.
4. اپلر ریچارد ا. و اپلر داگلاس ر، لعب‌ها 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.
7. استاندارد ایران؛ شماره‌های ۳۹۹۳، ۲۵-۶۷ و ۴۰۰۰، موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران - چاپ اول - شهریور ۱۳۷۶
8. Singer Felix & Singer Sonja S., Industrial Ceramics, Chapman & Hall Ltd., 1963.
9. میرهادی بهمن، تئوری و فناوری ساخت لعب‌های سرامیک، مرکز نشر پروفسور حسابی، ۱۳۸۰.

