

تهیه لعاب های فلزی جهت مصرف در کاشی های تک پخت دیواری (منوپروزا)

مسعود محمودیان محمودآبادⁱ؛ حمیدرضا رضاییⁱⁱ؛ حسین قصاعیⁱⁱⁱ؛ مریم صمدانی^{iv}

چکیده

هدف از این پژوهش، ساخت لعاب متالیک خود احیا (Self reduction) که برای کاشی دیواری پخت سریع است. برای نیل به این هدف، یک فریت سرب و بوردار مبنا قرار گرفت. ابتدا جهت تشخیص تاثیر در صدهای مختلف اکسیدهای قلع، مس، آهن و منگنز بر جلای فلزی لعاب انتخابی، تعدادی لعاب متالیک ساخته شد. انتخاب لعاب های متالیک مطلوب تر، براساس تغییر درصد اکسیدهای موثر تر بر جلای فلزی صورت گرفت. در نهایت، بهترین نمونه که رفتار انعکاس نور مناسبی داشت، انتخاب شد.

بررسی های میکروسکوپ الکترونی نمونه انتخاب شده، کریستالیزاسیون سطحی و در نتیجه زبری و ناصافی در مقیاس زیر میکرون را نشان داد. نتایج آنالیز XRD نیز همین مطلب را تایید نمود. بررسی های آنالیز فازی (XRD) نمونه پخته شده در دماهای ۱۰۵۰ و ۱۱۲۰ درجه سانتیگراد تشکیل مس فلزی و آلیاژ مس-قلع را نشان داد. در حالی که در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد ضمن محو فازهای تشکیل شده ظهور فاز آهن فلزی مشاهده گردید.

واژه های کلیدی:

لعاب متالیک، خود احیا، کاشی دیواری، جلای فلزی

Preparation of metallic glazes for Monoproza wall tiles

M.Mahmoodian;H.R.Rezaie;H.Ghassaie;M.Samadani

ABSTRACT

In this study the preparation of self reduction metallic glazes for application in fast firing wall tile was investigated. For this purpose a lead borate frit was used. First, the effect of some oxides such as SnO₂, CuO, Fe₂O₃ and MnO₂ on metallic shining of metallic glaze was investigated. For this glazes effect of the amount of metal oxide on metallic shining was the basis for choosing of the best one. By this criteria the sample which had a good light reflectance was chosen.

The result of SEM revealed that selected sample in the aforementioned criteria had surface crystallization and as a result surface roughness in sub micron range.

The results of X-Ray diffraction patterns confirm this result. XRD patterns, showed the formation of metallic Cu particles and Cu-Sn alloy on the surface of sample fired at 1050 °C and 1120 °C while in the sample fired at 1180 °C these phases disappeared and metallic Fe detected.

ⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران masoud_mahmoudian27@yahoo.com

ⁱⁱ دانشیار دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران hrezaie@iust.ac.ir

ⁱⁱⁱ مربی دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران hghassai@iust.ac.ir

^{iv} مربی دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران samadani@iust.ac.ir

KEYWORDS:

metallic glaze, self reduction, wall tile, metallic shining

متالیک حاصل شد.

به کلیه دوغاب لعاب ها ۰/۱٪ TPP (تری پلی فسفات) و ۰/۱٪ CMC (کربوکسی متیل سلولز) افزوده شد. چگالی آن‌ها روی $1/60 \text{ g/cm}^3$ و زمان عبور روی ۱۶ ثانیه از ویسکوزیتر ریزشی تنظیم گردید.

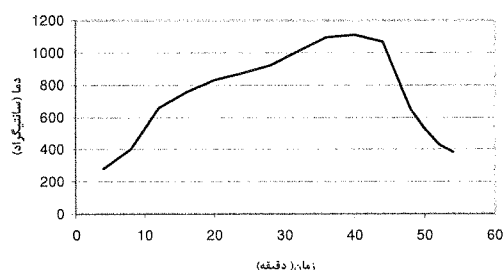
اکسیدهای فلزی مصرفی نیز همگی از نوع تجاری و محصول کشور چین بودند که خلوص آنها به قرار زیر است.

SnO_2 با خلوص ۹۵ درصد که بقیه درصد آن را رطوبت تشکیل می‌دهد.

CuO و Fe_2O_3 با خلوص بالای ۹۹ درصد

MnO_2 با خلوص ۹۵ درصد که بقیه آن به صورت MnO است.

تمامی لعاب ها روی بدنه خام کاشی منوپروزا محصول یک واحد صنعتی کاشی در آزمایش به کار رفتند. برای فراهم شدن بهتر شرایط مقایسه آنها مقدار لعاب خشک ۵ گرم بر روی بدنه با سایز 10×5 سانتیمتر مربع انتخاب شد. قطعات لعاب خورده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. پخت لعاب‌ها در شرایط صنعتی و بر اساس منحنی پخت شکل (۱) انجام شد. ماکزیمم دمای پخت کوره ۱۱۱۰ درجه سانتیگراد باسیکل پخت حدود ۵۰ دقیقه در اتمسفر تقریباً خنثی متمایل به اکسیداسیون بود.



شکل (۱): منحنی پخت کوره کاشی منوپروزا

بر اساس بررسی‌های کیفی چشمی نتیجه گرفته شد که برای رسیدن به محصول مطلوب مورد نیاز به ساخت چهار لعاب متالیک با در صد بهینه اکسیدها داریم. درصدهای بهینه اکسیدها به قرار زیر است.

$\text{SnO}_2 = 5\%$

$\text{CuO} = 7\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10\%$

$\text{MnO}_2 = 4\%$

سپس بررسی‌های کمی و کیفی انجام گرفته (آزمایش پرش

۱- مقدمه

لعاب های احیایی لعاب هایی‌اند که در آن ها تغییر ظرفیت اکسید عامل ایجاد رنگ صورت می‌گیرد و باعث تغییر رنگ لعاب می‌شود.

برای به وجود آوردن شرایط احیایی ، ۲ روش عمده وجود دارد:

روش اول : ایجاد اتمسفر احیایی در هنگام پخت

روش دوم : ایجاد شرایط خود احیا (Self reduction) برای لعاب

در این روش با افزودن مواد دارای خاصیت اکسید شدن به داخل لعاب، شرایط احیای سایر اکسید هافراهم می‌گردد. برای مثال می‌توان به پودر برخی از فلزات، از قبیل سیلیسیم، آلومینیم، SiC و به طور کلی اکسیدهای عناصر واسطه که دارای چند حالت اکسایشی هستند، اشاره کرد.

در بعضی از لعاب‌ها واکنش احیایی، به ویژه در سطح به وجود می‌آید. در این حالت در سطح لعاب قشر یا پوسته بسیار نازک شیشه‌ای احیا شده معمولی به وجود می‌آید که رنگ قوس و قزح به خود می‌گیرد. کارهای اخیر به طور شگفت انگیزی نشان داده است که ماده جلا دهنده از لایه‌ای مرکب از فلز - شیشه ناهمگن با صدها نانومتر ضخامت تشکیل شده است و ترکیبات آن شبیه ساختار شیشه - فلز مدرن است. به وجود آوردن چنین آثار هنری زیبایی تنها با ایجاد شرایط احیایی از طریق اتمسفر پخت ممکن خواهد بود. [۱ و ۲]

۲- فعالیت های عملی

جدول (۱) تجزیه و تحلیل شیمیایی مواد اولیه مصرفی را نشان می‌دهد. چون هدف بررسی نقش اکسیدهای به وجود آورنده رنگ متالیک در لعاب سرب و بوردار بود، با توجه به مطالعات انجام گرفته، فریتی با فرمول زگر که در جدول (۲) آمده است، انتخاب شد.

آمیز لعابی که ماده اولیه اصلی تشکیل دهنده آن را فریت انتخابی تشکیل می‌دهد، در جدول (۳) مشاهده می‌شود. با متغیر قرار دادن نوع و مقدار اکسیدهای CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 و SnO_2 که عامل ایجاد رنگ متالیک در لعاب هستند، در آن تعداد ۲۰ لعاب

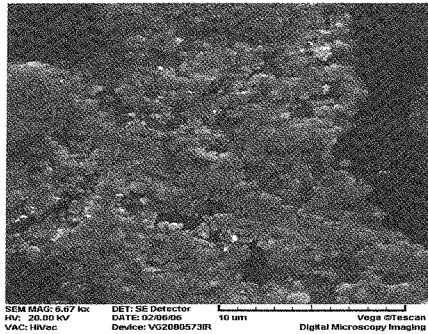
اشعه X با دستگاه XRD-Jeol 8030 و میکروسکوپ الکترونی SEM-Philips XI30 نشان داد که از بین چهار لعاب بهترین پدیده متالیک را نمونه M داراست. آمیز لعاب M در جدول (۴) آورده شده است.

۳- بحث و بررسی نتایج

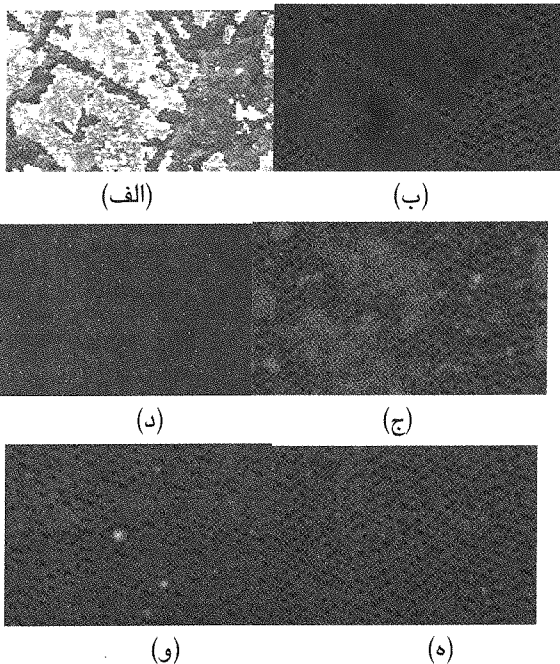
۳-۱- نتایج مربوط به تست مقاومت شیمیایی

با توجه به اینکه فریت حاوی مقادیری سرب است، لذا نمونه‌ها بر طبق استاندارد EN 122:1984 مقاومت خوبی در برابر اسید کلریدریک و هیدروکسید پتاسیم، به خصوص در مقابل اسید از خود نشان ندادند.

۳-۲- بررسی های میکروسکوپی

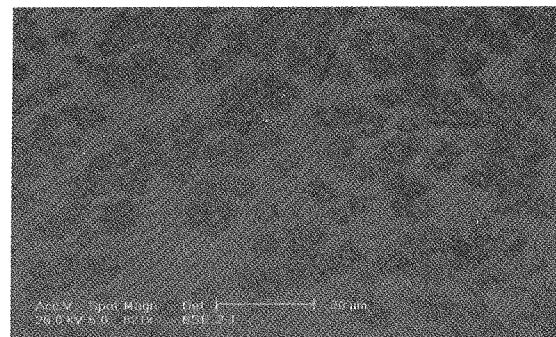


شکل ۳: تصویر SEM (SE) از سطح نمونه M در بزرگنمایی $\times 6680$ از تصویر شکل (۳)، به خوبی می‌توان به تجمعات بلورهای تشکیل یافته در سطح پی برد که باعث ایجاد زبری (roughness) سطح شده است. در تحقیقات دیگری نیز به این پدیده اشاره شده است. [۲]

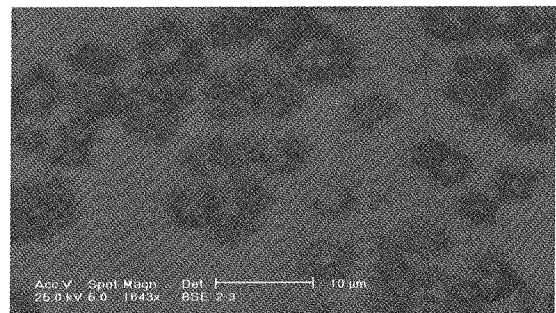


شکل ۵: (الف) تصویر SEM از سطح نمونه $C_{10}F_8$ (ب) تصویر map اکسیژن (ج) تصویر map مس (د) تصویر آهن (ه) تصویر map منگنز (و) تصویر map قلع

همان طور که از شکل (ه) مشخص است، نحوه پراکندگی عناصر را در سطح نمونه M می‌توان به خوبی مشاهده کرد. در مناطقی از سطح که دارای رنگ روشن است، میزان اکسیژن خیلی کم است؛ یعنی رنگ قرمز در شکل (ه-ب) که نشان دهنده یون اکسیژن است، در نواحی روشن در شکل (ه-الف) به ندرت دیده می‌شود. این پدیده حاکی از آن است که در این مناطق فازهای اکسیدی کمتر تشکیل یافته است. در شکل (ه-ج) که نحوه پراکندگی مس را نشان می‌دهد، در مناطق روشن، تراکم رنگ زرد



(الف)

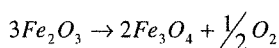


(ب)

شکل ۲: (الف): تصویر SEM (BSE) از سطح نمونه M در بزرگنمایی $\times 821$ (ب): با بزرگنمایی $\times 1643$

در نمونه M دو فاز با رنگ‌های متفاوت، مشخص است. مناطق تیره نشان دهنده مناطق تبلور یافته سطح است که گستردگی خوبی در تمام سطح نمونه پیدا کرده است.

ذوب نشده است. نکته جالب در این دما تشکیل Fe_3O_4 ، Mn_2O_3 و $CuFeO_2$ (CuO.FeO) است که نشان می‌دهد که MnO_2 و مقداری از Fe_2O_3 کسری از اکسیژن خود را از دست داده اند. برای بیان علت از دست دادن کسری از اکسیژن در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، می‌توان از فشار جزئی اکسیژن و تغییر انرژی آزاد گیبس استفاده کرد. [۴]



$$\Delta G = 59620 - 33.62T$$

$$\Delta G = -RT \ln(P_{O_2}) \Rightarrow \ln(P_{O_2}) = -5.29 \Rightarrow P_{O_2} = 0.007 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} < 0.21 \text{ atm}$$

با توجه به کمتر بودن فشار جزئی اکسیژن از ۰/۲۱ اتمسفر، امکان واکنش فوق وجود دارد. شایان ذکر است که با افزایش دما حالت احیایی سیستم نیز بیشتر خواهد شد. (به خصوص برای یون های Fe و Mn). [۵]

در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد مطابق شکل (۸)، با توجه به احیا شدن اکسید مس به صورت فلزی، به نظر می‌رسد که این عمل توسط اکسید شدن Mn_2O_3 و تبدیل مجدد آن به MnO_2 انجام شده است. در ضمن از میزان شدت پیک های مربوط به SnO_2 کمتر شده است. نکته قابل توجه در این دما تشکیل فاز آلیاژی $\eta-Cu_6Sn_5$ است که در تحقیقات و پژوهش‌های گوناگون به آن اشاره شده است. [۶ و ۸] در این دما، پیک‌های مربوط به فاز $CuFeO_2$ نیز از بین رفته است که احتمالاً می‌توان از آن به عنوان یک عامل احیا کننده یاد کرد.

در دمای ۱۱۲۰ سانتیگراد فاز جدیدی ایجاد نشده است بلکه از شدت پیک CuO کاسته شده است. این دما در حقیقت دمای پخت تمامی نمونه هاست و فازهای فلزی Cu و آلیاژی $\eta-Cu_6Sn_5$ همچنان وجود دارد. همچنین دیگر اثری از MnO_2 به صورت فاز بلورین نیست.

با افزایش دما پیک فازهای فلزی Cu و آلیاژی $\eta-Cu_6Sn_5$ از بین رفته و به جای آن فاز Fe به صورت فلزی ظاهر شده است.

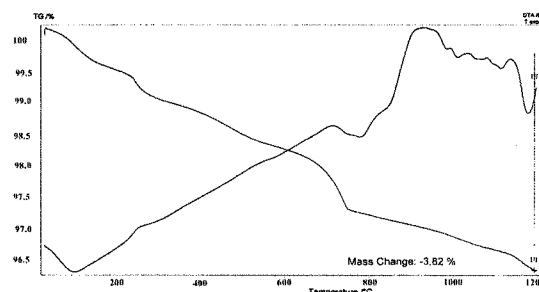
۳-۵- نتایج مربوط به بررسی های رنگ سنجی:

شکل (۱۱) منحنی‌های طیف انعکاس پخش (Diffuse Reflectance) برای نمونه‌های مختلف آورده شده است.

که نشان دهنده مس است بیشتر به نظر می‌رسد و درست در این نواحی میزان اکسیژن نیز کمتر است. در مورد سایر عناصر یعنی آهن، منگنز و قلع، نحوه توزیع تقریباً یکنواخت است و در تمام سطح به صورت هموزن پخش شده‌اند که این نتایج درست مطابق با نتایج به دست آمده از آنالیز EDX مربوط به شکل (۵) است؛ یعنی نتایج آنالیز EDX نیز نشان داده است که در نواحی روشن از سطح، میزان اکسیژن، کمتر از بقیه نواحی است و همچنین این مناطق سفید رنگ، مناطقی غنی از مس است و با توجه به درصد کم اکسیژن امکان تشکیل مس به صورت غیر اکسیدی و تشکیل آلیاژهایی با دیگر عناصر و یا به صورت فلز مس وجود دارد. البته عناصر دیگر نیز می‌توانند به صورت فلزی موجود باشند، ولی با توجه به درصد بالای مس، این امکان برای مس بیشتر است.

۳-۳- نتایج آنالیز حرارتی همزمان TG و DTA (STA):

شکل (۶) منحنی‌های مربوط به آنالیز حرارتی STA (آنالیز همزمان TG و DTA) را نشان می‌دهد.



شکل ۶: نمودار تجزیه و تحلیل حرارتی STA مربوط به پودر نمونه M از منحنی TG شکل (۶) می‌توان فهمید که بر اثر حرارت دهی تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، میزان افت وزنی به اندازه ۳/۸۲ درصد خواهد بود.

منحنی DTA شکل (۶) چندین پیک گرمازا و گرماگیر را نشان می‌دهد. عمده ترین آنها در محدوده دمایی ۸۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد است. که به نظر می‌رسد، مربوط به تبلور فازهای کریستالین تشکیل شده باشد. جهت شناسایی دقیق تر ماهیت این پیک ها از آنالیز پراش اشعه X (XRD) استفاده شد.

۳-۴- نتایج آنالیز پراش اشعه X (XRD):

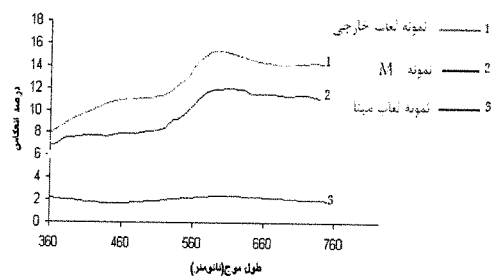
منحنی پراش اشعه X برای نمونه M که در دماهای ۸۵۰ (دمای قبل از پیک ها)، ۱۰۵۰ (دمای وسط پیک ها)، ۱۱۲۰ (دمای پخت اصلی) و ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد (دمای پایان پیک ها) پخت شده است، در شکل‌های (۷) تا (۱۰) آورده شده است. هنگام حرارت دهی تا دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، لعاب هنوز

سنجی، نمونه‌های با درصد بهینه‌ی اکسیدهای مس (۷/۵ و ۱۰٪ وزنی)، آهن (۸ و ۱۰٪)، منگنز (۴٪) و قلع (۵٪) بهترین نمونه‌ها از لحاظ جلای فلزی بودند.

۲- با توجه به تصاویر SEM مربوط به نمونه M، به علت وجود زبری سطح در مقیاس زیر یک میکرون، این نمونه مات بوده، در عین حال از لحاظ متالیک بودن، بهتر از سایر نمونه‌هاست و نتایج رنگ سنجی نیز همین مطلب را تأیید می‌کند.

۳- با توجه به نتایج XRD علت اصلی جلای فلزی و رنگ طلایی، وجود ذرات فلز مس و همچنین تشکیل فاز آلیاژی مس-قلع ($\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$) است. تصاویر مربوط به map عنصر اکسیژن نیز همین مطلب را تأیید می‌کند. البته شایان ذکر است که رنگ فاز آلیاژی تشکیل شده خاکستری است که تا حدودی باعث پایین آمدن کیفیت رنگ طلایی سطح لعاب می‌شود.

۴- با توجه به نتایج XRD، با افزایش دمای پخت نمونه M، تا دمای ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد، پیک‌های مربوط به فلز مس از بین رفته و فاز آهن فلزی پدیدار گشته است.



شکل ۱۱: مقایسه میزان انعکاس نمونه‌های مینا، M و نمونه لعاب متالیک خارجی (نمونه شاهد)

نمونه‌های M و لعاب خارجی یک افزایش در میزان انعکاس حوالی طول موج ۵۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. این ناحیه در محدوده رنگ طلایی قرار دارد و افزایش انعکاس تا طول موج‌های بالاتر یعنی در محدوده رنگ قرمز نیز ادامه دارد که ناشی از احیای اکسید مس و حضور فلز مس است.

۴- نتیجه گیری

۱- بر اساس مشاهدات چشمی و نیز نتایج حاصل از رنگ

جدول (۱): آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	L.O.I
سرنج	-	-	۹۷/۵	-	-	-	-	-	-	-	۲/۵
J-91 (سیلیس)	۹۹/۶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۱۲
بوراکس	-	-	-	۴۸	-	۲۱/۲	-	-	-	-	۳۰/۸
F-H (فلدسپات)	۶۵/۵	۱۷/۷	-	-	-	۲	۱۲/۸	-	۰/۲	۰/۵	-
CC-31 (کائولن)	۴۸/۴	۳۵/۶	-	-	۰/۱	۰/۱	۲/۸	۰/۲	۰/۹	۰/۱	۱۱/۷
Ca-A (کربنات کلسیم)	<۰/۰۱	<۰/۵	-	-	۴۳/۵	-	-	<۰/۵	<۰/۰۲	-	۵۵/۵

جدول (۲): فرمول زگر فریت پایه

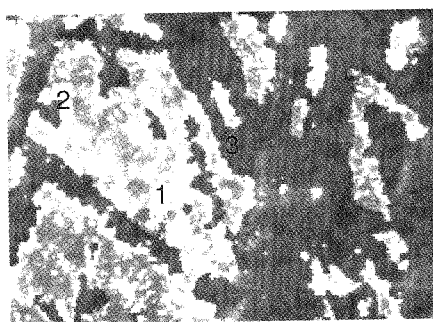
PbO	۰/۳۷۱	Al ₂ O ₃	۰/۱۴۳	SiO ₂	۲/۳۵
K ₂ O	۰/۰۴۸	Fe ₂ O ₃	۰/۰۹	TiO ₂	۰/۰۰۱
Na ₂ O	۰/۱۲۶			B ₂ O ₃	۰/۱۸۲
CaO	۰/۴۵				
MgO	۰/۰۰۵				

جدول (۳): آمیز لعاب پایه

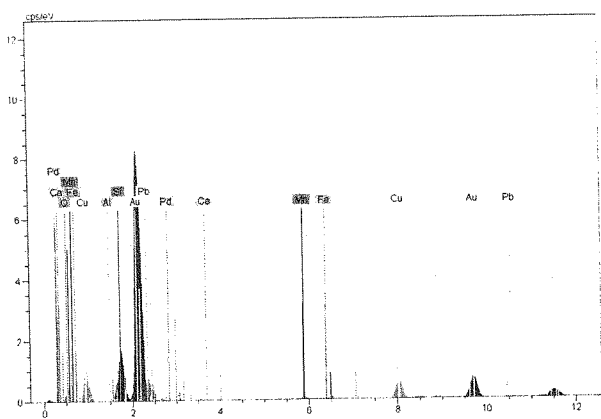
مواد	Frit	F-H	Ca-A	CC-31	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	MnO ₂	جمع
درصد	۵۴	۲۰	۲	۱	۷/۵	۴	۷/۵	۴	۱۰۰

جدول (۴): آمیز لعاب M

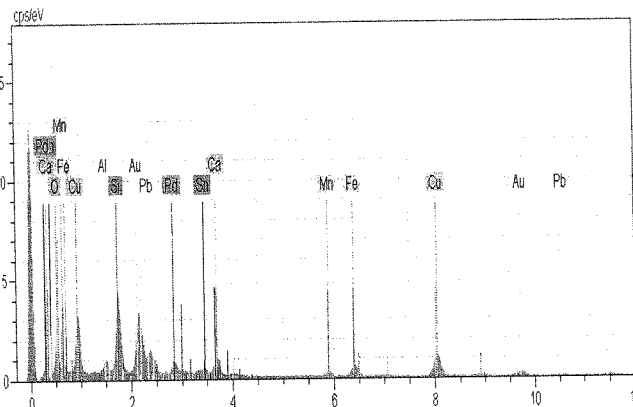
مواد	Frit	F-H	Ca-A	CC-31	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	MnO ₂	جمع
درصد	۵۴	۲۰	۲	۱	۵	۸	۱۰	۴	۱۰۴



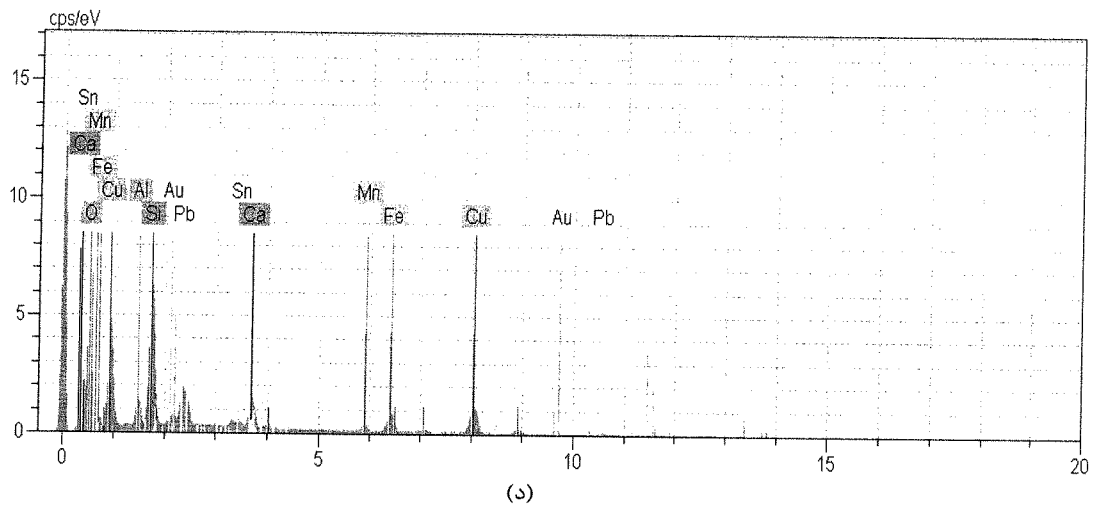
(الف)



(ب)

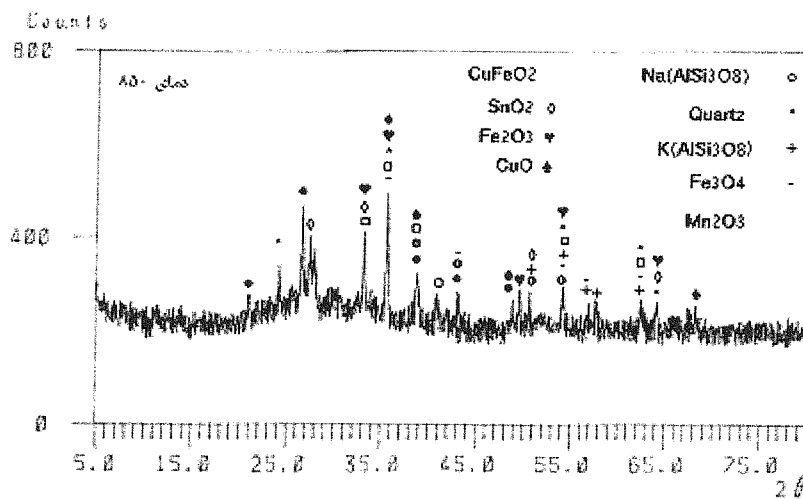


(ج)

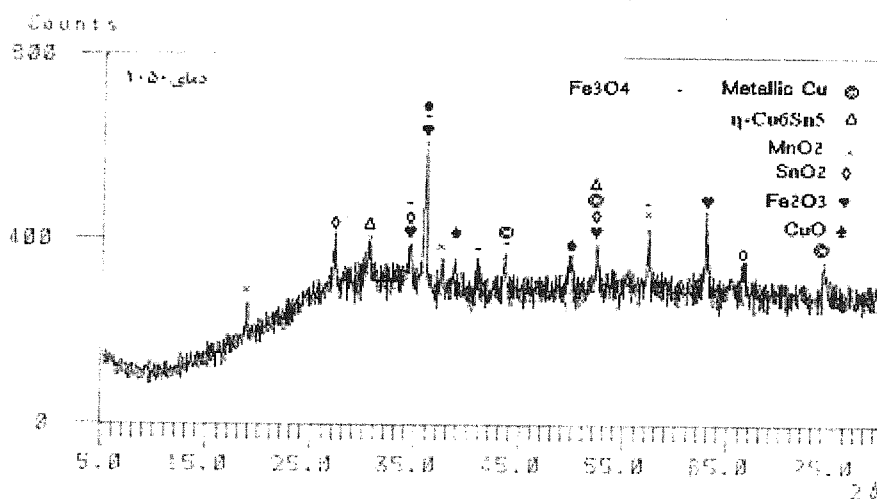


(د)

شکل ۴: الف) تصویر SEM (BSE) از سطح نمونه M در بزرگنمایی $\times 2000$ (ب) آنالیز EDX مناطق روشن (شماره ۱) (ج): آنالیز EDX مناطق خاکستری (شماره ۲) (د): آنالیز EDX مناطق سیاه رنگ (شماره ۳)

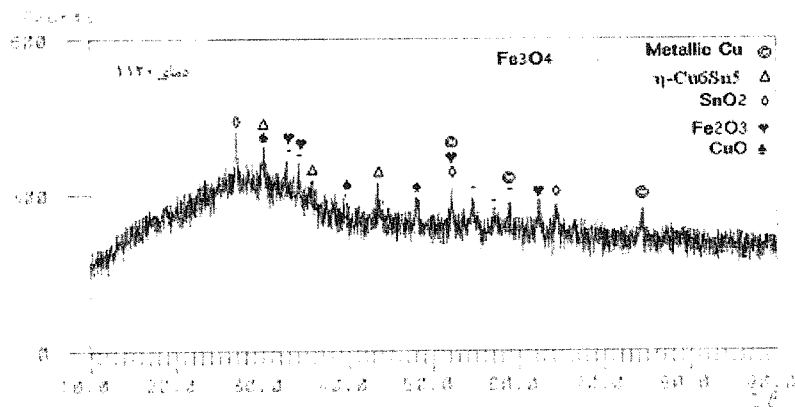


شکل ۷: نمودار پراش اشعه X نمونه M در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد

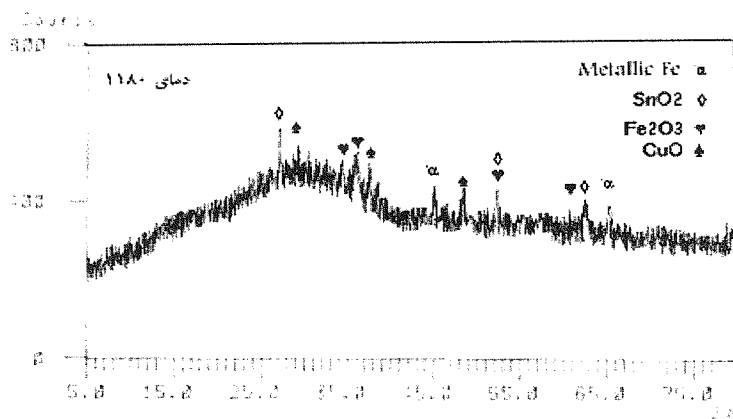


شکل ۸: نمودار پراش اشعه X نمونه M در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد





شکل ۹: نمودار پراش اشعه x نمونه M در دمای ۱۱۲۰ درجه



شکل ۱۰: نمودار پراش اشعه x نمونه M در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد

M. Vakamatsu, N. Takeuchi, H. Nagai, Chemical states of copper and tin in copper glazes fired under various atmosphere, 72, p 16-19, J. Am. Cer. Soc., (1989). [۶]

Thermal Analysis of Lustre Glaze Materials, chapter three, <http://www.Science Direct.com>, (1999). [۷]

Allen a. denio The joy of color in ceramic glazes with the help of redox chemistry, <http://www.Science Direct.com>, P111-115(2001). [۸]

Robert Tichane, Copper red glazes, Publisher: Krouse Pubns Inc., (1998). [۹]

P. Caiger-Smith, Lustre pottery technique, tradition and innovation in Islamic and Western World, Faber and Faber, London, P123-128 (1989). [۱]

Julian p. Malins, reduction processes in the formation of lustre glazed ceramics, school of applied sciences, the robert gordon university, st. andrew street, thermochimica acta P: 340-341, 395-405, (1999). [۲]

Josep Roque, Trinitat Pradell, Judit Molera, Marius Vendrell-Saz, Evidence of nucleation and growth of metal Cu and Ag nanoparticles in lustre: AFM surface characterization. P568-575 (2004). [۳]

O. Kobaschewski, C.B. Aicock, Metallurgical Thermo Chemistry, 5nd, (1979). [۴]

باغشاهی سعید، میرحبیبی علیرضا، مظفر زاده فتح الله، تولید و کنترل رنگ در شیشه، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، (۱۳۸۰). [۵]

۵- منابع