گروه مهندسی مواد – سرامیک

تئوری لعاب ها

دکتر محمد رضوانی

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

مقدمه

لعاب: پوشش شیشه ای روی سطح بدنه که به صورت سوسپانسیون یا خشک از مواد اولیه با روش های غوطه وری ، dnyspray ، dipping و ... روی بدنه اعمال می شود.

چرا؟! ویژگی‌های سطحی و حجمی مورد نیاز در یک بدنه همیشه با هم اتفاق نمی‌افتد به همین خاطر باید از پوشش استفاده کرد.

در این درس منظور از لعاب همان لعاب سرامیکی است، به لعاب فلزی enamel اطلاق می شود.

مقدمه

تاریخچه: *(۴۰۰۰-۳۰۰۰ ق م) در مصر، اولین لعاب‌های اپک[1] Amphora

*(۱۶۰۰-۱۵۰۰ ق م) در چین،لعاب‌های استون وری [حاوی خاکستر گیاهان + CaO]

مرجع تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

*(۲۰۶-۲۰۰ ق م) لعاب‌های فلدسپاتیکی دما پخت بالا

*(۹۰۰ سال بعد از میلاد) لعاب‌های سفید اپک (SnO_2)

1- اپک بر خلاف Matt دارای انعکاس‌های منظم است

مقدمه

- تا سال م۱۹۰۰ عمدتاً کاربرد لعاب صنعتی نبوده و جنبه هنری داشته است.

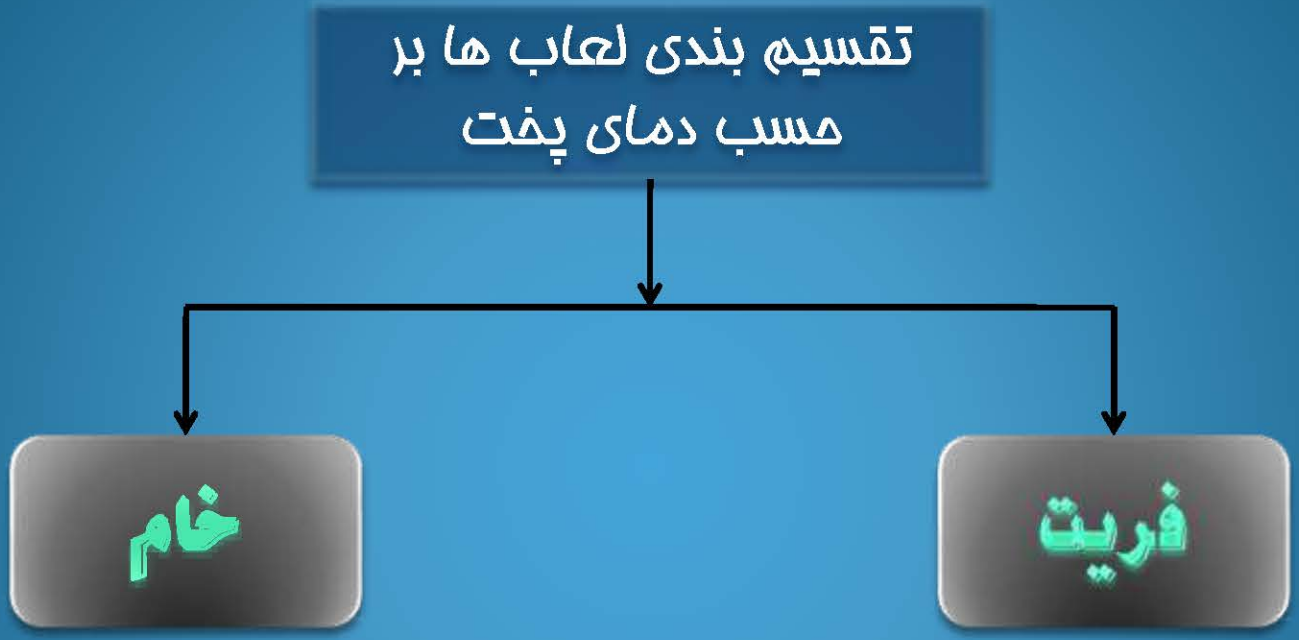
- در ۱۰ سال گذشته سعی شده مادهٔ فلاکس سرب دار از سیستم خارج شود و لعاب‌های بدون سرب اساس ساخت لعاب‌های مختلف شد.

مقدمه

ویژگیهای کلی لعاب ها:

- ویژگی‌های مکانیکی
- مقاومت به سایش و خراش سطح
- مقاومت شیمیایی (در برابر اسید و باز و واسطهای آلی که نقش خورنده برای سطح را دارند)
- افزایش قابلیت تمیز کاری
- مسائل زیبایی و هنری

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir



فریتها برای بدنه هایی استفاده می شوند که دمای پخت بدنه، پایین باشد. دمای پخت فریتها در حدود ۹۵۰ ° - ۱۱۰۰ ° است. ولی اگر دمای پخت بدنه بالاتر باشد باید از لعابهای خام استفاده کرد.

مقدمه

تولید فریت‌های سنتی در ایران

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramicblog.ir

سیلیس + خاکستر گیاهان (برای پایین آوردن نقطه ذوب سیلیس)

- از جمله مشکلات کوره ها در آن زمان نبود نسوز بوده است

انواع روشهای بیان فرمولاسیون

- درصد وزنی
- فرمول مولکولی
- فرمول زگر

بیان اغلب فرمول‌های لعاب با فرمول زگر می باشد

اکسیدهای مورد استفاده در لعاب

1. گروه‌های یک یا دو ظرفیتی (عوامل بازی)– RO , R_2O
2. واسطه ها یا عوامل سه ظرفیتی (آمفوترها)– R_2O_3
3. عوامل اسیدی – RO_2 , R_2O_5

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

Pb

R : Pb , Na , K , Ca , Mg , Ba , Sr , Li , Zn

✓ گداز آور (flux) بسیار قدرتمند

فشار بخار بالا در حدود $1150\ ^\circ C$

برهم زدن batch و خوردگی نسوز و جداره کوره

سمی

بهمین خاطر برای میزان استفاده آن استاندازد وجود دارد در وهله اول باید بصورت فریت باشد و حداکثر میزان استانداد آزاد شدن آن $\frac{3mg}{dm^2.24h}$ است

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

Na

- ✓ فلاکس بسیار مناسب (در محدوده دمایی 1300°-900°)

ceramic.blog.ir

- ⊗ انحلال در واسط های اسیدی
- ⊗ نرمی سطح لعاب ومقاومت پایین در برابر خراشهای سطحی
- ⊗ افزایش α ⇦ عیب Crazing (شسته شدن لعاب)

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

K

- قدرت فلاکس بیشتر نسبت به سدیم در سیستمهای سیلیکاتی (دوتایی)
- ذوب یکنواخت‌تر و بهتر نسبت به سدیم
- از لحاظ α یک مرتبه بهتر از سدیم،
  - برای حذف عیب Crazing منبع تامین سدیم اندکی به سمت پتاسیم سوق داده می شود.
- ویسکوزیته مذاب شیشه بالاتر از سدیم در دمای بالا
  - مشکل ساز در رابطه با حذف هوا- حبابزدایی

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

منابع تامین کلسیم:

- آهک (CaO)
- کلسیت ($CaCO_3$)
- عوامل سولفاتی
- فلدسپارهای کلسیت

Ca

نقش گدازآور در بالای ۱۰۰۰ درجه

ایجاد لعاب دما پایین (پخت پایین) در مجاورت عواملی مثل اکسید سرب- اکسید روی ($Na_2O + PbO + ZnO \approx 980°$)

سرامیک تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blogfa.ir

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

Mg

در دماهای نسبتا بالا نقش ایفا می کند

نسبت به CaO دیر گدازتر (دمای ذوب بالاتر نسبت به لعاب حاوی کلسیم اکساید)

ضریب انبساط نسبت به CaO پایین تر است. (دیر گذاری)

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

فلاکس دما بالا

تشویق مسائل مربوط به Separation (جدایش) مثل دیگر قلیایی خاکی ها (تشکیل دو ترکیبی یا حالت دو فازی در لعاب)

Ba

۱- خوردگی: یک مرز بین دو فاز ایجاد می شود که دارای انرژی مازاد بوده و محل مناسبی برای خوردگی است

۲- به لحاظ اپتیکی خوب نیست: رگه رگه می شود.

توجه: جدایش باریم شدیدترین است

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

مشابه

Ba

Sr

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

تقریبا مشابه سدیم

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic-blog.ir

Li

مصرف کم

گران بودن به لحاظ اقتصادی (نایاب بودن)

افزایش عیوب مانند جوش و حباب در لعاب

بررسی نقش عوامل RO , R_2O

- کاربرد در حوالی ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد
- عامل کمک کننده برای گداختگی سایر اکسیدها
- کمک به تشکیل مذاب با ایجاد کمپلکس(کاتالیزور)
- بهبود مقاومت شیمیایی

Zn

کاربرد با میزان محدود

چون حتی در مقادیر کم باعث ایجاد عیوب زیر می شود

- لعاب نگرفتگی
- سوراخهای ته سنجاقی
- جوش
- تبلور سطحی (کریتالیزاسیون)

بررسی نقش عوامل R_2O_3

مهمترین اکسید در این گروه

Al

R : Al , F

- جلوگیری از تبلور سطحی
- کاهش دمای لیکوئیدوس (T_l)
- افزایش ویسکوزیته لعاب
- افزایش مقاومت شیمیایی و سختی سطح
- افزایش ماتی سطح

Tl پایین ← تشکیل مذاب در دمای پایین ، سرمایش ← انجماد در دمای پایین، عدم فعالیت اتمها در دمای پایین،ایجاد ممانعتهای سینیتیکی در تشکیل بلور، ولی در دماهای بالا بعلت فعالیت زیاد اتمها، افزایش تمایل به تشکیل کریستال پس آلومینا بعنوان عامل مخالف با جدایش مطرح است. (برخلاف باریم- استرانسیوم ...)

این مات بودن در بدنه هایی که رنگ پخت آنها مشکل دارند: مثل خاگینه ها- داشخالها- بدنه های با پخت قرمز- زرد- قهوه ای- بدنه های با نقاط خالدار- با عوامل تیتانیوم- آهن. به نفع ما است. چون با استفاده از آلومینا این عیوب رنگی را می پوشانیم (با مات کردن سطح)

Session X

بررسی نقش عوامل R_2O_3

اگر چه جزو این گروه است، بدلیل ایجاد رنگهای زرد متمایل به قهوه ای عاملی نامطلوب محسوب می شود

Fe

کاربرد در لعابهای خاص مثل لعابهای شکلاتی رنگ
مانند: مقره‌های الکتریکی، که دلیل این، تنها رنگ نیست و مقداری هدایت الکتریکی در کل سیستم ایجاد کرده و یک توزیع برق را سبب می شود و می توان MnO_2 ۳-۲% هم با آهن استفاده کرد

$Fe_2O_3 + MnO_2 \rightarrow$ رنگهای شکلاتی

بررسی نقش عوامل R_2O_3

ایجاد رنگهای مختلف بدلیل داشتن ظرفیتهای مختلف ✗ نامطلوب

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

Cr

از طرفی کروم در ظرفیت یا خود مشکل ساز است. چون نسبت بار(شعاع) خیلی بالا رفته و قدرت میدان یونی بسیار بالایی داشته، باعث میشود که مسئله جدایش بشدت تشویق می شود، تا نهایتا عدد کئوردیناسیون خود را بدست آورد

پس کروم به تنهایی مشکل ساز است و به آن Fe_2O_3 – آلومینا و ... اضافه می کنند

بررسی نقش عوامل RO_2 , R_2O_5

SiO_2 : Si , B , Ti , Zr , Sn , P , Ce , Ge , As , CaF_2

یکی از اجزای اصلی ساخت لعاب و شیشه است.

چون Base اصلی است، نسبتهای مختلفی از آن دماهای ذوب مختلفی می تواند بدهد. از ۱ تا ۲ برابر تا ۱۰ برابر سایر اجزا می توان استفاده کرد (به لحاظ مولی)

اگر ۱ تا ۲ برابر سایر اجزا استفاده شود: دمای ذوب $T_m < 1050^\circ C$

اگر ۳ تا ۵ برابر سایر اجزا استفاده شود: دمای ذوب $T_m \approx 1250^\circ C$

بررسی نقش عوامل RO_2 , R_2O_5

B_2O_3

از فلاکس های قدرتمندی است که در تمام محدوده های دما بعنوان گذار آور خوبی محسوب می شود

ولی به لحاظ فشار بخار بالا مشکل ساز است و حتی اگر از اسید بوریک پودری استفاده شود، دمای ذوب از ۴۵۰ به ۱۸۰ می رسد، پس پرت بور خیلی زیاد است.
(فرض کنید از ۴۰۰-۲۰۰ به ۱۲۰۰ برود پرت زیاد است

به مقدار ۱۲ – ۱۰ درصد استفاده می شود و به کاهش ضریب کمک می کند

این مقدار در بورو سیلیکاتهای سدیمی است و در بوروسیلیکاتهای سربی بیشتر هم می توان استفاده کرد، که سرب از پرت شدن زیاد جلوگیری می کند

بررسی نقش عوامل RO_2 , R_2O_5

SnO_2 ZrO_2 TiO_2

عوامل اپک کننده در لعاب

به مقدار ۰.۵ درصد و کمتر استفاده می شوند، که منجر به اپک شدن سطح لعاب می شوند

(اپک: سطح لعاب، ترانپارنسی نداشته ولی جلا دارد)

بررسی نقش عوامل RO_2 , R_2O_5

زمانی استفاده می کنیم که برای ساختار لعاب
از خاکستر استخوان بهره گرفته باشیم

P_2O_5

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

خاکستر استخوان بعنوان شبکه ساز استفاده می شد

بررسی نقش عوامل RO_2 , R_2O_5

As_2O_5 GeO_2 CeO_2

CaF_2

اگر چه شیشه ساز هستند، ولی چون نایاب و گران هستند، استفاده نمی شوند

اصولا شیشه ساز نیست ولی یک فلاکس خوب محسوب می شود.
با نامهای فلورین و فلورسپار هم مطرح است.

بررسی فرمول زگر

سه اکسید RO, RO_2, R_2O_3 را به لحاظ مولی بررسی می کند،
مثلا یک قاعده این است که جمع مولی RO باید ۱ باشد:

پس در هر فرمولی که داده می شود (مثل زیر) باید ضریب RO، ۱ شود:

$$(0.5\ RO\ \ nR_2O_3\ \ \ mRO_2) * 2 \Rightarrow (\ 0.5RO\ ,\ 2nR_2O_3\ ,\ 2mRO_2)$$

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

ضریب RO خواه کمتر از ۱ باشد، خواه بیشتر از ۱، باید آنرا به ۱ تبدیل کنیم

فرمول عمومی زگر تمام لعابها (بطو رکلی):

$\{1RO$ (مولی)	$0\text{-}1.2\ Al_2O_3$	$1\text{-}12\ SiO_2\}$

نقطه ذوب لعابهای خام وفریتی مصرفی سرامیک از ۱۵۰۰° – ۹۰۰° متغیر است

بررسی فرمول زگر

مثال) لعابهای زیر را با هم مقایسه می کنیم:

لعاب ۱:	$1SiO_2$	$0.1Al_2O_3$	$1PbO$
لعاب ۲:	$1.5SiO_2$	$0.15Al_2O3$	$0.5PbO,0.5Na_2O$
لعاب ۳:	$1SiO_2$	$0.1Al_2O_3$	$0.5PbO,0.5Na_2O$

عامل تعیین کننده گدازآوری در لعاب، $1Sio_2$ است.

- ۲ دیرگدازتر از ۳، چون SiO_2 بیشتر است.
- ۲ و۳ به لحاظ نقطه ذوب یکسان هستند. چون SiO_2 یکسان دارند. ولی چون بجای سرب، سرب+ سدیم استفاده کرده ایم، به لحاظ انحلال و مقاومت شیمیایی، مقاومت ۳ بدتر شده است
- به لحاظ دیرگدازی ۲ از بقیه دیرگدازتر است و ۱ و ۳ یکسانند. ۳ مقاومت شیمیایی پایینتری نسبت به ۱ دارد.

وجود اکسیدهای مختلف در مجاورت هم باعث کاهش مقاومت شیمیایی می شود

بررسی فرمول زگر

مثال) فرمولی مطابق زیر داریم:

$T_m \approx 1500°$	$12SiO_2$	$1.2Al_2O_3$	$1RO$ ✓ دیرگدازتر
$T_m \approx 1450°$	$10SiO_2$	$1Al_2O_3$	$1RO$

لعاب دیرگدازتر، در جایی استفاده می شود که کاربرد دما بالا داشته باشیم

مثل: انواع بوته های چینی برای دست کرفتن. یا بوته های آزمایشگاهی – شمع های اتومبیل- وسایل نسوزی

لعاب هم یک نوع شیشه محسوب شده و T_g ی لعابها بالاتر از شیشه هاست

مثلا لعابی که ۱۲-۱۰مول SiO_2 دارد، دارای T_g=1150 است. پس مسلما دمایی که ما با لعاب کار می کنیم تا خاصیت شیشه ای بیابد در محدوده ی T_g است(نه ذوب کامل)

ceramic.blog.ir

بررسی فرمول زگر

بررسی محدوده دمایی بازای مقادیر مولی مختلف SiO_2 (سیستم دو جزئی PbO - SiO_2)

1PbO	$1SiO_2$	$T_m = 900°$
1PbO	$1.1SiO_2$	$T_m = 920°$
1PbO	$1.2SiO_2$	$T_m = 940°$
1PbO	$1.3SiO_2$	$T_m = 960°$
1PbO	$1.4SiO_2$	$T_m = 980°$
1PbO	$1.5SiO_2$	$T_m = 1000°$
1PbO	$2.5SiO_2$	$T_m = 1200°$

یعنی افزایش حدود ۰.۱ مول در ، باعث افزایش ۲۰ در دمای ذوب لعاب می‌شود.

بررسی فرمول زگر

چگونگی محاسبه فرمولاسیون بچ با استفاده از فرمول زگر:

فرض کنیم فرمول زگری مشابه زیر داده اند:

PbO	CaO	BaO	K_2O	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
0.7	0.05	0.05	0.1	0.1	0.22	2.10

ceramic.blog.ir

بررسی فرمول زگر

اکسید	مول n	وزن مولکولی M	شماره	PbO	CaO	BaO	K_2O	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
PbO	0.7	22.3	1	0.7	-	-	-	-	-	-
CaO	0.05	100	2	-	0.05	-	-	-	-	-
BaO	0.05	194	3	-	-	0.05	-	-	-	-
K_2O	0.1	556	4	-	-	-	0.1	-	0.1	0.6
ZnO	0.1	81	5	-	-	-	-	0.1	-	-
Al_2O_3	0.12	256	6	-	-	-	-	-	0.12	0.24
SiO_2	1.26	60	7	-	-	-	-	-	-	1.26
جمع	-	-	-	0.7	0.05	0.05	0.1	0.1	0.22	2.10

Session X

بررسی فرمول زگر

بعضی مواد ممکن است از بیش از یک منبع تامین شود

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک

مثلا در مورد Al_2O_3، مقداری از آن (۰.۱) از اورتوکلاز و مقداری دیگر (۰.۱۲) از کائولینیت تامین خواهد شد. یعنی منبع اصلی تامین Al_2O_3 ، کائولینیت است. ولی ممکن است مقداری از آن در طی، آنالیز از مواد دیگری هم چون اورتوکلاز نیز تامین شود که این مقادیر را از مقدار اصلی $(0.22)Al_2O_3$ کم می کنیم و باقیمانده را از کائولینیت می گیریم.

در محاسبات واقعی، اکثر مواد چنین حالتی دارند

بررسی فرمول زگر

تعیین درصد وزنی مواد batch

تعیین وزن n مول از ماده اولیه با وزن مولی M

$N_1*M_1=A_1$ مربوط به ماده اولیه 1

$N_2*M_2=A_2$ مربوط به ماده اولیه دوم

وزن بچ مورد نظر

$\frac{A_1}{A_t}*100$ = درصد وزنی ۱

$\frac{A_2}{A_t}*100$ = درصد وزنی ۱

بررسی فرمول زگر

عمدتا مواد اولیه خالص نبوده و عواملی مختلفی دارند، در این میان مسئله پرت باید در نظر گرفته شود

مثلا فرمول کائولینیت ، دو مول H_2O دارد

فرض کنیم برای ۰.۱۲ مول کائولینیت ، ۰.۲۴ = ۰.۱۲ * ۲ مول H_2O وجود دارد
یک تناسب هر مول یا هر ۲۵۸ گرم کائولینیت ، ۲ مول یا ۳۶ = ۲*۱۸ گرم آب دارد

حال اگر ۰.۲۴ مول H_2O پرت در نظر گرفته شود، چند گرم کائولینیت را باید بصورت مازاد در بچ نمود

یعنی ۰.۱۲ مول کائولینیت ، ۴.۳۲ آب به بچ اضافه می کند.(!)

✓ برای کربناتی ها هم همین کار را انجام می دهیم.(پرت کربناتی ها)

مواد اولیه ناخالصی ها

برای تهیه جدول مولی نیاز به مولهای اولیه داریم

جدول بدست آمده از آزمایشگاه و معادل بر حسب درصد وزنی
هر اکسید در ماده مورد نظر است

باید این درصد اکسیدها به مول تبدیل شوند ⇦

$$\text{مول} = \frac{\text{درصد اکسید}}{M}$$

بررسی فرمول زگر

در مرحله بعد

فلدسپارها

$\sum RO\ (R_2O) = 1$ می گیریم. یعنی فرض داشته باشیم: $...,BaO-$
$CaO-Na_2O-K_2O$ با مولهای مشخص $(...,0.4-0.05)$ ،جمع نسبت تک تک مولها بر جمع مولی ۱ می‌شود

کائولن ها

ضریب Al_2O_3 را ۱ می‌گیریم ،مثلا فرض کنیم برای Al_2O_3، 0.45 بدست آمده باشد، تمام مدلهای تمام اکسیدها را بر ۰.۴۵ تقسیم می‌کنیم تا ضریب مولی Al_2O_3 ، ۱ می‌شود.

سیلیس ها

مثل بالا ضریب SiO_2 را مساوی ۱ می گیریم

نکته: اساس ضرب- تقسیم های بالا بر این است که در مورد تعدادی مول از مواد اولیه، ما نمی توانیم تمامی این مولها را به یک عدد ثابت تقسیم کنیم، که در مورد اول با تقسیم بر جمع مولی و در مورد دوم و سوم با تقسیم بر مول SiO_2, Al_2O_3 این کار را انجام می دهیم.(برای تشکیل جدول دوم)

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic blog.ir

بررسی فرمول زگر

در مرحله سوم، حل دستگاه چند معادله با چند مجهول

تعیین n تعداد مولهای مواد اولیه

$$n_I * M_I = A_I \Rightarrow \frac{A_I}{B} * 100$$

درصد وزنی ماده اولیه اول

$$n_{II} * M_{II} = A_{II} \Rightarrow \frac{A_{II}}{B} * 100$$

درصد وزنی ماده اولیه دوم

$$\sum n.M = B$$

وزن بچ

بررسی فرمول زگر

درصدهای وزنی خاکهای مورد نظر در بچ مفروض بدست می آید که می توان با توجه به گرم بچ، میزان هر ماده اولیه را بر حسب گرم در بچ مفروض بدست آورد

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

چون حالت، ایده آل نیست، وزن مولکولی می تواند با حالت ایده آل یکی نباشد

در مرحله آخر، پرت را در نظر می گیریم. باید آنالیز شیمیایی را به آنالیز مینرالی تبدیل کرده و میزان مواد مازاد را حساب کنیم

بررسی فرمول زگر

منابع تامین مواد اولیه در فرمول زگر(در حالت کلی)

اولویت با عوامل قلیایی و قلیایی خاکی است

K_2O, Na_2O : فلدسپارهای سدیک و پتاسیک

نکته: اگر محاسبات منفی درآمد و Na_2O تامین نشد، باید از Na_2CO_3 استفاده کنیم
(هنگامی که درصد Na_2O یا K_2O زیاد باشد: >0.4)

روش تامین Na_2CO_3 از روش سولوی Solvay است:

$$2NaCl+CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3+CaCl_2$$

منابع: در آمریکا بصورت $Na_2CO_3(+)$ و بی کربنات سدیم(جوش شیرین) یافت می شود(و نیز در آفریقا). ولی در سایر موارد بصورت یک ماده سنتزی است. $\{NaHCO_3 + Na_2CO_3\}$

پس وقتی درصد زیاد باشد و نتوان تمامی آنرا از فلدسپار تامین کرد و در نتیجه محاسبات اشتباه در آمدند باید مازاد را از کربنات سدیم تامین کرد

بررسی فرمول زگر

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

بررسی فرمول زگر

نامحلولها : (مواد اولیه تامین کننده بخش نامحلول در آب)

کائولین (خام یا پخته)	کربنات باریم (از باریت تامین می شود)	کربنات کلسیم	آهک خام (فلاکس قوی)	فسفات کلسیم $3CaO.P_2O_5$
Calimaint بورات کلسیم آبدار $2CaO.3B_2O_3.sH_2O$	منیزیا (MgO) و منیزیت ($MgCO_3$) منابع تامین MgO	تالک $3MgO.4SiO_2.H_2O$	فلدسپارها (سدیک ،پتاسیک،کلسیک)	
کریولیت : Na3AlF6 (فلاکس بیار قوی)	منابع اکسید سرب (Pbo,PbCo3,Pb3O4 ,PbS)	کربنات بازی سرب (سفید آب شیخ) : $2PbCO_3.Pb(OH)_2$	زیرکون یا سیلیکات زیرکونیم یا زیرکوزیل $ZrO_2.SiO_2$	
کوارتز	ZnO	SnO_2	TiO_2	ZnO_2

Session X

محلولها

H_3BO_3	NaF	
کربنات سدیم. Na_2CO_3	کربنات پتاسیم: K_2CO_3	نیترات سدیم
بوراکس $Na_2O.B_4O_7.10H_2O$ $Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	اسید بوریک* $2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3+3H_2O$	هگزا فلورو سیلیکات سدیم Na_2SiF_6

* دمای ذوب پایین دارد ولی پرت زیادی دارد. اکتیویته‌اش زیاد بود. فشار بخار بالایی دارد.

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

صنعت لعاب

لعاب یک پوشش شیشه ای برای ایجاد خواص اپتیکی، مکانیکی، شیمیایی و یا مصرفی است.

بطور کلی: هر پوشش شیشه ای که می تواند شفاف، کدر یا رنگی با ضخامت تقریبی 0.15-0.4mm باشد.

تفاوتهای عمده لعاب با شیشه

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

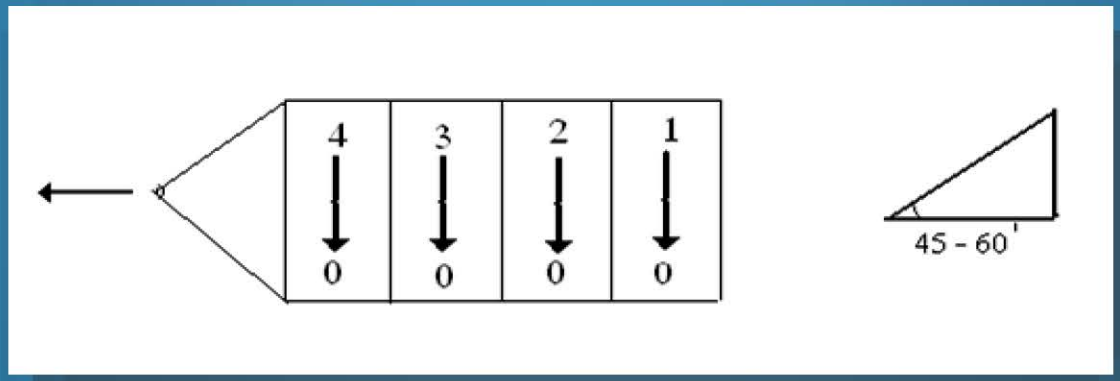
- درصد آلومینا (Al_2O_3) در لعاب بیشتر است

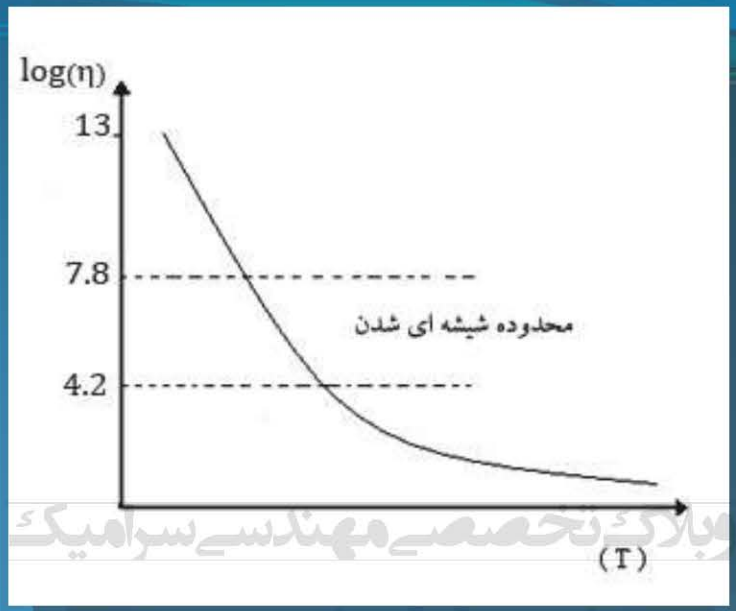
- **فرآیند ساخت:** در شیشه مواد را ذوب کرده و سپس سرد و شیشه می کنیم ولی در لعاب مواد پودری را بصورت دوغاب تهیه کرده و روی بدنه اعمال می کنیم و سپس پخت می کنیم تا شیشه بدست آید

- **ویسکوزیته:** حساسیت شیشه به تغییرات محدوده خیلی شدید بوده و با اندک تغییرات، تبلور، یخ زدگی و .... رخ می دهد ولی برای لعاب تغییرات ویسکوزیته، زیاد مهم نمی باشد. (حساسیت نسبت به شیشه شدید نیست

اندازه گیری ویسکوزیته

از ویسکوزیته سنتی شیاری استفاده می شود





وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

یک سطح نسوز شیبدار با زاویه ۶۰-۴۵ انتخاب می شود که یک لعاب استاندارد است که در بالا قرار داده می شود، و با همه افزودنی ها در کوره قرار داده می شود و بر حسب میزان شارش (جاری شدن) یک محدوده بهینه برای لعاب تعیین می شود. (بصورت کیفی و مقایسه ای)

برای ویسکوزی سنجی لعابها، از همین روش بالا استفاده می شود (سنتی شیاری) و دیگر مثل شیشه ها از محدوده $\log(\eta)$ و نمودار بالا استفاده نمی شود

تقسیم بندی لعابها

A) بر مبنای ترکیب

B) بر مبنای روشهای تولید

A – ۱ – لعابهای سرب دار

A – ۱ – ۱ – لعابهای سرب دار بدون بور

عامل گذار آوری صرفا PbO است: لعابهای سربی ساده $PbO.SiO_2$

A – ۱ – ۲ – لعابهای سرب دار بور دار

دو عامل بعنوان فلاکس مطرح می شود.

پس PbO بعلت قدرت گذارآوری زیاد، نقش کلیدی در لعابها را بازی می کند. (و همچنین بوراکساید)

A – ۲ – لعابهای بدون سرب

A – ۲ – ۱ – لعابهای بدون سرب بور دار

A – ۲ – ۲ – لعابهای بدون سرب بدون بور

محدوده کار °۱۲۰۰ – °۱۱۵۰: برای این دما باید از عوامل قلیایی، قلیایی خاکی ها + $ZnO + MgO$ استفاده کنیم.

توجه: °۱۱۸۰ دمای تبدیل از لعاب خام به فریت است.

تقسیم بندی لعابها

فرض می کنیم فرمول زگر برای لعاب فریت (بدون سرب) به شرح زیر داریم

$0.5\ Na_2O$ $0.2\ Al_2O_3$ $2SiO_2$ $0.5\ CaO(MgO)$

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

ولی حضور B_2O_3 اجتناب ناپذیر است.

B_2O_3 فلاکس بسیار قدرتمندی است. استاندارد (Al_2O_3/SiO_2) $(1/10;1/12)$ است

که اگر بالا باشد. مشکل ذوب داریم و با افزودن B_2O_3 مشکل را حل می کنیم

همچنین B_2O_3، ساختار شیشه را تحت اثر قرار داده و خواص از جمله α را بهبود می بخشد. (پایین می آورد)

یادآوری، اگر PbO باشد و یا B_2O_3 می توانیم از آنها استفاده کرده و نقطه ذوب را پایین آوریم

اینها نباشند می شود، بدون سرب و بدون بور:

تقسیم بندی لعابها

لعابهای بدون سرب– بدون بور

با استفاده ار عوامل قلیایی این مشکل حل می شود که بر دو نوعند

۱ – لعابهایی با درصد قلیایی های بالا: لعاب فریتی

۲ – لعابهایی با درصد قلیایی های کم: لعاب خام

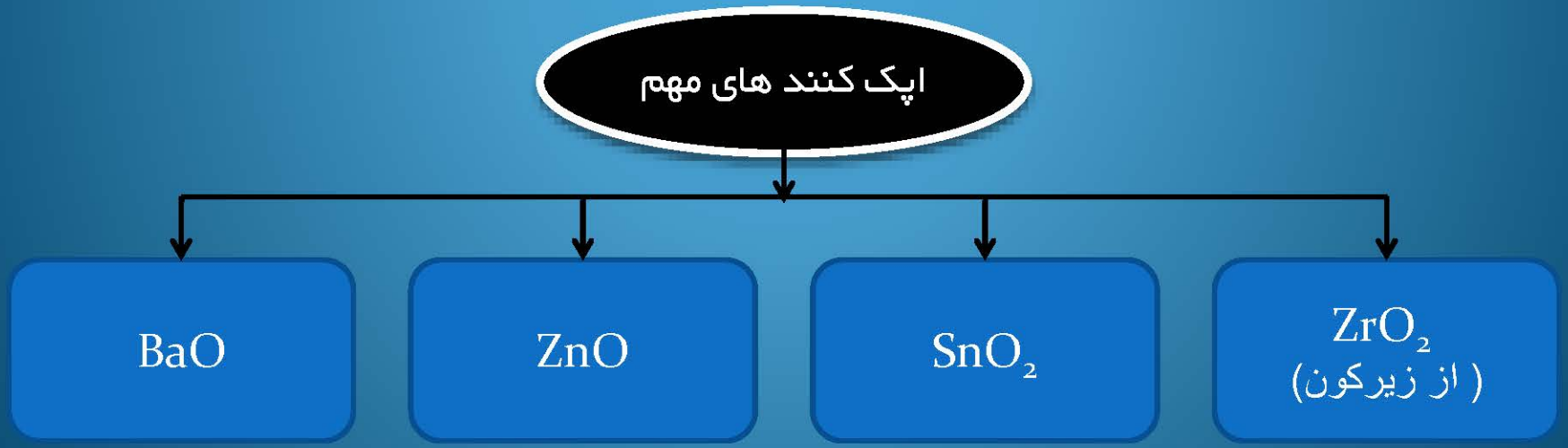
تقسیم بندی لعابها

A – ۳ – لعابهای اپک

A – ۴ – لعابهای مات

A – ۵ – لعابهای ویژه (لعابهای کریستال– لعابهای پوست ماری– لعابهای با نقش و نگارهای خاص)

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir



تقسیم بندی لعابها

B) تقسیم بندی بر مبنای روشهای تولید

B – ۱ – لعابهای خام

B – ۲ – لعابهای فریتی

B – ۳ – لعابهای نمکی

تقسیم بندی لعابها

منظور از لعابهای خام: در رابطه با مواد اولیه هیچ گونه پروسه حرارتی نداریم. یعنی بدون اینکه هیچ عملیاتی نظیر کلسینه .... روی مواد انجام گیرد، وارد فرمولاسیون شده و مواد اولیه لعابهای خام نامحلول در آب هستند.

کاربرد: صنایع چینی سازی- چینی های سخت- نرم (دمای ما بین، ۱۱۲۵۰ - بدل چینی (آهکی- فلدسپاتی- مخلوط)... استون در ظریف.

توجه: تفاوت بین ارتن ور و واستون ور: تخلخل است. ارتن ورها می توانند تا ۲۰ درصد تخلخل داشته باشد ولی استون ورها حدود صفر و زیر ۰.۵ درصد دارند.

دلایل استفاده از لعابهای خام

۱- ارزان قیمت هستند

۲- از مقاومت شیمیایی بالایی برخوردارند. (بعلت بالا بودن دما)

تقسیم بندی لعابها

توجه: در فریت مهم نیست که مواد اولیه محلول باشند یا نه. همانطور که از کربناتهای مختلفی استفاده می کنیم ولی در مورد لعاب خام باید نامحلول باشند.

از طرفی کربناتها و نیتراتها ستنزی بوده و گران هستند
بعنوان مثال کربنات سدیم تقریبا بصورت طبیعی معدن ندارد. مهمترین منبع در ترکیه بصورت کربنات هیدروژن سدیم یا جوش شیرین است. از روش Solvey تهیه می شود

از طرفی کربنات سدیم به مقدار زیاد در لعاب فریت استفاده می شود

تقسیم بندی لعابها

در لعاب خام چون مواد اولیه خام هستند و نیازی نیست که بصورت محلول در آب استفاده شود ← ارزان است

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic blog.ir

از طرف دیگر لعابهای خام در بدنه های ارزان قیمت بیشتر استفاده می شود علت:
لعاب فریتی اکثراً تراسپارنت هستند و بدنه اصلی را نشان می دهند و عیوب را نمی پوشانند ولی در لعاب خام بعلت مواد اولیه، رنگ بدنه را می پوشاند و این بهتر است

نکته: Tg ی لعابهای خام بیشتر از Tg ی فریت است
Tg فریت: 800-850
Tg شیشه : 600-650

نقطه ذوب لعابهای خام بالاست پس باید از اکسیدهای مختلف استفاده کنیم

تقسیم بندی لعابها

چون منبع تامین لعابهای خام، مواد رسی هستند به آنها لعابهای رسی هم گفته می شود

منظور از رس همان خاکی است که انواع نیتراتهای مثل کائولینیت، میکای سدیک، پتاسیک .... را داراست و در ادامه شامل مقداری سیلیس آزاد و عوامل کربناتی باشد

تقسیم بندی لعابها

این جدول درصدهایی از انواع مواد اولیه را نشان می دهد برای لعاب خامی که می خواهد در محدوده هایی دمایی مشخص شده ذوب شود

ماده اولیه	۱۱۲۰° – ۱۱۶۰° (%)	۱۱۶۰° – ۱۲۰۰° (%)	۱۲۳۰° – ۱۲۸۰° (%)
رس	–	۱۰	۱۰
بال کلی Plastic یا چرب	۲۰	۲۰	۲۰
Fl.Na	۳۵	۳۵	۳۰
تالک	–	–	۱۰
ولاستونیت $CaO.SiO_2$	۱۰	۱۰	۱۰
بال کلی– پخت قرمز	۲۵	۲۵	۲۰
پودر شیشه	۱۰	–	–

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

تقسیم بندی لعابها

نکته: دلیل استفاده از ولاستونیت مسائل بهبود خواص مکانیکی- کاهش α و افزایش مقاومت سایشی سطح است

نکته: بال کلی آباده پخت قرمز است

نکته: از پودر شیشه وقتی استفاده می شود که امکانات نسوز پایین باشد، کوره، دما پخت پایین بوده و یا بخواهند دمای پخت را پایین آورند

بعنوان مثال: برای اینکه بخواهیم لعاب خام محدوده دمایی $(\%)\ ^{\circ}۱۲۸۰ - ^{\circ}۱۲۳۰$ را رنگی کنیم از $۱ - ۳\ \% Fe_2O_3$ ، $۱ - ۲\% MnO_2$ استفاده می شود که رنگهای قهوه ای تیره و شکلاتی می دهد.
لعاب خام شکلاتی ودر مقره سازی استفاده می شود

نکته: لعابهای مورد استفاده در مقره های الکتریکی وویژگیهای این لعابها ⇦ سمینار

مواد اولیه مورد استفاده در لعابهای خام

۱ – انواع رسها: سفالگری

۱–۱ آجر (استون وری)

۱–۲ سایر رسهای مرسوم

وبلاگ تخصصی سرامیک
ceramic.blog.ir

۲– مارن (مارل)

-آهکی

– رسی

۳– لوس (Loys)

مواد اولیه مورد استفاده در لعابهای خام

❶رس ها

منشا رسها، سنگهای آذرین (ویا فلدسپاتی) هستند که در اثر عوامل هوازدگی و غیره حاصل می شود

فرض اگر یک منبع رسی به کائولن تبدیل شود، در حالت بهترین، ماکزیمم درجه خلوص ۴۵ درصد است پس بر اثر این عملیات می توان اکسیدهای مختلفی بدست آورد

مثلاً اکسیدهای آهن (بسته به نوع هوازدگی) $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 , FeO$