Stains & Pigment

منظور از Pigment رنگدانه است که مخلوطی از اکسیدهای مختلف است که عملیات حرارتی شده است و به ترکیبات پایدار تبدیل شده اند

Stain یا رنگینه: ترکیبی از رنگدانه + فریت+ مواد اولیه رسی است این رنگینه بطور مستقیم یا بصورت عکس برگردان به قطعه اعمال می شود

ceramic.blog.ir

فرآیند تولید Stain , Pigment

۱ - محاسبه بچ یا بعبارتی درصد اکسیدهای مختلف
۲ - فرآیند مخلوط سازی
۳ - کلسیناسیون (سرخ کردن)
٤ - شستشو
۵ - آسیاب کردن
۶ - خشک کردن رنگینه یا Pigment

مخلوط سازی

معمولاً بصورت آسیاب تر انجام می شود

اگر مواد اولیه محلول در آب باشند باید بصورت خشکساب آسیاب شود

بعضاً برای مخلوط سازی ترکیب بچ از اسپری درایر هم استفاده می شود که هم از طرفی مخلوط سازی یکنواخت کل بچ انجام می گیرد و از طرفی خشک شدن هم بطور همزمان انجام می شود

روش ساده تر در مورد مواد اولیه نرم الک کردن است (کارگاههای کوچک) که با چند بار الک کردن مخلوط سازی انجام می گیرد پس به ترتیب پیشرفته بودن روش:

الک کردن ← آسیاب سازی ← Spray Dryer

کلسیناسیون

در این فرآیند سرخ کردن سرعت گرم کردن دمای نگهداری (پخت) و خلوص مواد اولیه عوامل مهمی هستند

سرعت گرم کردن باید به گونه ای باشد تا تجزیه و مواد اولیه (مثلا کربناتی) راحتتر انجام گیرد
بعنوان مثال اگر خیلی زیاد باشد این تجزیه به درستی انجام نمی گیرد

ceramic.blog.ir

دمای نگهداری باید بالاتر از دمای کاربرد برای آن Pigment باشد مثلاُ فرض کنید دمای پخت یک pigment , $1100^{\circ}C$ باشد؛ این pigment را برای کار در دمای $1200^{\circ}C$ انتخاب نمی کنیم (دمای کاربرد).

علت: عيوب لعاب افزايش مي يابد

چون ممکن است در آن دمای نگهداری مقداری از مواد (کربناتی و...) تجزیه شده باشند و در دمای کاربرد که بالاتر است تجزیه شده و با ایجاد گاز، باعث ایجاد عیوبی در سطح لعاب شوند

انتخاب کوره در مرحله کلسیناسیون

این pigment یا مواد اولیه یا ... بصورت پودرند و در نتیجه نمی توان بهمان صورت روی ساگارها چیده شوند؛ چون پخش خواهند شد

باید در ظرفهایی ریخته شوند، به این ظرفها، کاسکهای نسوز گفته می شود. اینها تشتکهای کوچکی هستند که پودر در آنها ریخته شده و چندین تا کاسک روی هم چیده شده در کوره قرار می گیرند

کوره ها معمولاً الکتریکی یا گازی مافلی هستند. چون شعله رنگ و یکنواختی رنگ در پودر اهمیت دارد

از کوره های با سطح مقطع کوچک نیز استفاده می شود،(بدلیل کنترل یکنواخت دما) و محدوده دمایی کوتاه است.

شستشو

بعد از تهیه pigment لازم است مخلوط شستشو شود. چون احتمال دارد یک سری مواد اولیه در مخلوط ، هنوز بصورت واکنش نداده موجود باشند

ceramic.blog.ir

پودر را بوسیله آب چندین بار شستشو می دهیم تا جائیکه آب سرریز شده زلال شود.

در کارگاههای پیشرفته تر از pH متر نیز استفاده می شود، بدین ترتیب که مرتباً pH آب سرریز شده را اندازه می گیرند تا pH به سمت محدوده خنثی برود. (pH مربوط به آب آن محل).

بررسی خلاصه مراحل تولید

بعد از شستشو، پودر آسیاب می شود (البته بعد از خشک کردن مجدد)

این آسیاب کردن دوباره باین دلیل است که کنترل اندازه دانه pigment ها خیلی اهمیت دارد، تا جایی که پودر از الک ۶۳ میکرون عبور کند

(مش230~) . دو حالت داریم:

اگر زمان آسیاب کوتاه باشد: دانه های درشتی ایجاد می شود که بصورت دانه های درشت ذوب نشده در سطح لعاب باقی مانده و مشکل ساز است

اگر زمان آسیاب طولانی تر شود: (ریزتر از ۶۳ µm): وقتی pigment خیلی ریز شود

عیب "جمع شدن لعاب" در سطح نمونه ایجاد می شود. یک حالت جزیره ای ایجاد شده و لعاب نگرفتگی بوجود می آید

علت: چون سطح ذرات بیشتر می شود، تمایل به جمع شدن پیدا می کنند (مسائل تر شدن)

این pigment باید دوباره در محفظه های فولاد زنگ نزن خشک شده و برای کار آماده شود

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

بعنوان مثال فرمول یک رنگینه آبی کم رنگ (روشن)

$AlOH_3$	۸۶٪
ZnO	۱۰٪
CoO	٤٪

دمای پخت: ۱۲٤۰° - ۱۲۱۵°

انواع روشهای دکور

حال روشهاي اعمال بر روي بدنه را بررسي مي كنيم

۱ – رنگینه های زیر لعابی

عموماً در محدوده دمایی 1080^{o}-1140^{o} برای انواع بدل چینی ها (آهکی بیشتر) اعمال می شود. تنوع رنگی بالا و حجم فریت بالای مورد استفاده دارند

روش اعمال

رنگینه را با استفاده از پیستوله، بر روی قطعه خام خشک شده اعمال می کنند. سپس یک پخت اولیه انجام شد. و بعد یک لعاب ترانسپارنت بر روی آن اعمال می شود. مجدداً پخت لعاب یا پخت دوم انجام می شود

انواع روشهای دکور

یکی از مزایای این رنگینه زیر لعابی

در دمای پایین انواع اکسیدهای واسطه و ... می توانند انواع رنگهای خود را حفظ کنند. پس انواع رنگها را می توانیم داشته باشیم. (قرمز- زرد- ...)

ceramic.blog.ir

اگر دما بالا باشد، مشکل داریم. (1400^{o}~) تمام رنگها محدود به سبز و آبی می شوند. (اپسینلی- کبالتی- کرومی-....)

انواع روشهای دکور

بعنوان مثال

فرمول یک پیگمنت آبی روش($CoO + ZnO + Al(OH)_3$) را داریم ،۳۰% از این Pigment با همراه با ۳۰% فریت سرب دار و همراه با ۷% بال کلی (پخت سفید) مخلوط می کنیم

pigment	۳۰٪
فریت سرب دار	۳۰٪
Ball clay	۷٪

فرمول خود فریت

این فریت سربدار (میزان سرب بالاست) نقطه ذوب بسیار پایین دارد، به آن فریت روانساز حرارتی می گویند

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

Pb_3O_4	۷۱.۵٪
کوارتز	۱۴٪
$B_2O_3.3H_2O$	۱۴.۵٪

بال کلی بعلت تعلیق است تا یک دوغاب روان بدست بیاید.

انواع روشهای دکور

۲ – اعمال بر روی لعاب

دکور روی لعاب
در این روش ترکیب انتخاب شده زود ذوب تر است

پس رنگینه را بر روی لعابی که هنوز پخت نشده اعمال می کنیم. در نتیجه زود ذوبتر است. در اینجا دیگر پخت لعاب نداشته و قطعه، خام و لعاب خورده است.

در اینجا چون مسئله اعمال روی لعاب خام است. مسئله تثبیت رنگینه بسیار مهم است. برای تثبیت آن از عواملی نظیر صمغ عربی (۱ واحد حجمی) + آب (۹ واحد حجمی) + تربانتین استفاده می شود

این عوامل آلی حالت چسبی دارند. در صورت عدم استفاده از این عوامل آلی (صمغ عربی یا تربانتین) ، چون لعاب خام است، بعلت عدم چسبندگی رنگینه (ضعیف)، دکور جانبی شده و یک هاله یا سایه رنگی می دهد

انواع روشهای دکور

یعنی فرض می کنیم یک لعاب خام و یک رنگینه خام روی هم داریم، اگر یک ماده چسبنده نباشد، اینها روی هم لغزید. و دکور بهم می خورد، که صمغ عربی و تربانتین به این مسئله کمک می کنند

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

ولی باز هم مقداری جابجایی خواهیم داشت، برای محو کردن اثر جابجایی (سایه) با آب طلا، روی قطعه قلم کاری می کنند.

این روش بیشتر جنبه هنری دارد و برای تولید بالا به صرفه نیست و هزینه بر است.

نسبت فریت به رنگینه در اینجا مهم است و فریت باید زود ذوب شود تا مسئله تثبیت بهم نخورد

انواع روشهای دکور

۳ – اعمال دکور روی لعاب

رنگینه بر روی لعاب پخته شده (روی بدنه هست) اعمال می شود

مثل اکسید کبالت که مستقیماً اعمال می شود.
دمای پخت: 780^{o}-850^{o} است

نکته:روشهای اعمال می تواند با توجه به جوانب کار فرق کند

در روشهای سنتی و تا جائیکه امکان داشته باشد از غوطه وری استفاده می کنیم (راحتتر و ارزانتر است)
در مواقع حساس مثلاً چینی های بهداشتی از پیستوله استفاده می شود.
مظروفها غوطه وری

۴ –دکوراسیون عکس برگردان

همان رنگینه های زود ذوبی هستند، با دمای پخت 800^{o}-900^{o}

خصوصیات فیزیکی لعابها

I – کشش سطحي و محاسبه آن براي تركيب لعاب:

براي هر يك از اجزا

ماده	γ [ml.N/m]	ماده	γ [ml.N/m]
Al_2O_3	۶.۲	MnO	٤.٩
BaO	۳.۷	Na2O	۱.۵
B_2O_3	۰.۸	NiO	٤.۵
CaF_2	۳.۷	PbO	۱.۲
CaO	٤.۸	SiO2	۳.٤
CoO	٤.۱	SrO	۳.۳
Fe_2O_3	٤.۵	TiO2	٤.۷
K_2O	۰.۱	ZnO	٤.۱
Li_2O	٤.۶	ZrO2	٤.۱
MgO	۶.۶		

$$\gamma = \sum m_i.f_i$$

واحد N.cm

m_i : درصد وزنی اکسید

f_i : فاکتور کشش سطح

ceramic.blog.ir

خصوصیات فیزیکی لعابها

نکته: بازای افزایش هر 100^{o} ، عدد ، ۴ واحد کم می شود

برای مثال:

برای لعاب با فرمول

SiO_2	۶۸٪
CaO	٤٪
Na_2O	١٤٪
PbO	۹٪

فاکتور ها را از روی جدول برای مواد مختلف بالا حساب کرده و در درصد وزنی آنها ضرب می کنیم، بدست می آید:

γ =306 mn/m در ۹۰۰ °

γ = 294 mn/m در ۱۲۰۰°

پس اگر لعاب نگرفتگی و عدم پخش لعاب در سطح داشتیم، با یافتن به مسئله کشش سطح توجه کرده و فرموالسیون را با استفاده از جدول اصلاح می کنیم

خصوصیات فیزیکی لعابها

نکاتی در مورد مشکل جمع شدگی لعاب بویژه در لعابهای خام

اتصال بین ذرات لعاب، در حالت اولیه نسبتاً خوب باشد. (با استفاده از افزودنی های آلی)

ceramic.blog.ir

در حالت خام، انقباض کم داشته باشند

سطح اعمال شونده لعاب تا جائیکه امکان داشته باشد، خشک باشد

از اعمال دماهای ناگهانی جلوگیری می شود

یعنی با زمان دادن مسئله اتصال لعاب را باعث شویم و دما را یکهو اعمال نکنیم

خصوصیات فیزیکی لعابها

II – ضریب انبساط حرارتي لعابها

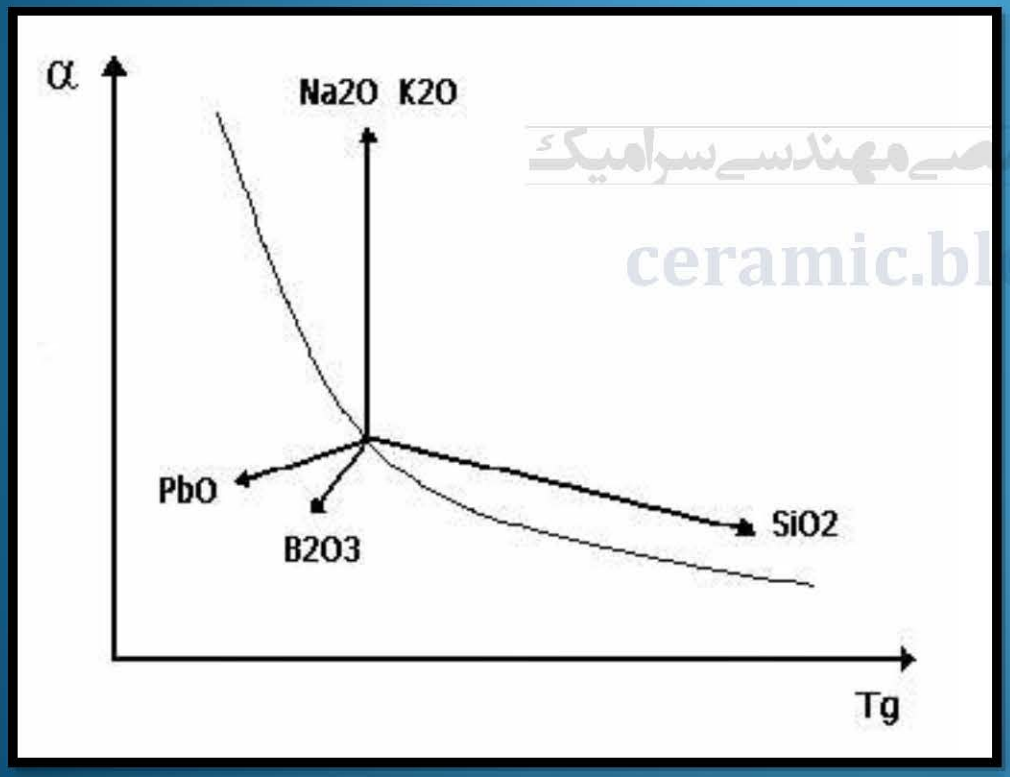
α را همیشه با دیلاتو متر اندازه می گیریم و برحسب محدوده دما دو نوع دیلاتومتر داریم

زیر $1100^{\circ}c$: سیلیسی
بالای $1100^{\circ}c$: آلومینایی

اینها به لحاظ push rod با هم فرق دارند و کلاً سیستم یکی با دیگری اساساً فرق دارد. به لحاظ قیمت هم فرق دارند، دما پایین ارزان تر است

در لعابها از دیلاتومتر دما پایین استفاده می کنیم

اثر اکسید های مختلط مهم بر α



بطور کلی هر چه Tg لعاب بالاتر باشد ،
ضریب انبساط حرارتی هم کمتر می شود:

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

خصوصیات فیزیکی لعابها

از روی نمودار می توانیم بگوییم که مثلا

اگر بخواهیم لعابی با αی پایین داشته باشیم و Tg مهم نباشد، میزان بیشتری SiO_2 استفاده می کنیم که باعث کاهش نسبیα شده و لعاب هم دیرگداز تر (دما بالا) می شود
K_2O ، Na_2O برعکس αرا افزایش می دهند (علی رغم کاهش Tg) پس اگر یک لعاب کراکوله مطلوب باشد ، از این عوامل استفاده خواهد شد. (به مقدار زیاد) در نتیجه α به شدت افزایش خواهد یافت.
در مورد PbO و P_2O_3 هر دو از عواملی هستند که هم α و هم Tg را کم می کند. اما به ازای یک دمای ثابت ، اثر کاهش α در حضور P_2O_3 شدیدتر از PbO است.(همان مسائل شبکه باز و غیره که قبلا بحث شده است) هر دو اینها گداز آور هستند. از طرف دیگر کاهش Tg در حضور PbO شدیدتر است.

خصوصیات فیزیکی لعابها

✓ پس هنگامی که از PbO استفاده می کنیم، بیشتر جنبه گداز آوری اکسید سرب مد نظر است

محاسبه (بین محدود 20-600°C

ماده (اکسید)	فاکتور (F_C)			$\Rightarrow \alpha = \sum m_i . f_i$
B_2O_3	0.1			
Al_2O_3	5	اکسید	F_i	m_i :درصد وزنی اکسید در لعاب
CaO	5	PbO	3	
(α)K_2O	8.5	SiO_2	0.8	f_i : جدول روبرو
NgO	1	ZrO_2	2	
(t α)Na_2O	10	ZnO	1.8	

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

III – سختي لعابها

لعابهای سنتی

میزان SiO_2 پایین داشته عوامل قلیایی بالا دارند. پس به علت فلاکس بالا ، لعابهای نرم محسوب می شوند

❁برای افزایش سختی لعاب (تا حد ۶.۵-۶)

از MgO و CaO استفاده می کنیم.
(برخلاف لعابهای سنتی) میزان SiO_2 و بالطبع Al_2O_3 را افزایش می دهیم. ولی به لحاظ افزایش Tm مشکل ساز می تواند باشد.

خصوصیات فیزیکی لعابها

ماده	مقیاس ماوس	مقیاس میکرو سختی (N/mm^2)
تالک	1	24
ژیپس	2	360
کلسیت	3	1100
فلورین	4	1500
آپاتیت (فسفات کلسیم)	5	5400
اورتوکلاز (پتاسیک)	6	8000
کوارتز	7	11020
توپاز	8	14300
کوراندوم	9	20000
الماس	10	100000

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramicblog.ir

نسبت اختلاف سخت ترین و نرم ترین ماده : 4000~

روش های مقایسه سختی لعابها

1 - میکروسختی سنجی (دقیق ترین است) (نوپ – ویکرز)
2 - میزان افت وزنی : روی گلوله های بال میل ، لعاب اعمال کرده و میزان افت وزن را انداز می گیرند.
3 - با استفاده از پشم شیشه روی لعاب تهیه شده، سایش می دهند تا ببینند به چه میزان ساییده می شود.

خصوصیات فیزیکی لعابها

رابطه بین αي لعاب و بدنه

ما همواره می خواهیم αی لعاب پایین تراز بدنه باشد

در اثر سرد شدن از Tg (نرمی) به دمای محیط، به دلیل عدم یکی بودن (یکی نبودن) αی لعاب و بدنه یک تنش در بدنه یا لعاب (+ یا -) می تواند ایجاد شود

S) : مربوط به بدنه

G): مربوط به لعاب

*با فرض يكي بودن هر دو لعاب و بدنه

خصوصیات فیزیکی لعابها

تنش ایجاد شده در سطح لعاب

$$\gamma_g = \frac{(\alpha_s - \alpha_g)\Delta T}{\frac{1-\mu_g}{E_g} + \frac{1-\mu_s}{E_s} \cdot \frac{dg}{ds}}$$

μ) ضریب پواسون

تنش ایجاد شده در بدنه

$$\gamma_s = \frac{(\alpha_s - \alpha_g)\Delta T}{\frac{1-\mu_g}{E_g} + \frac{1-\mu_s}{E_g} \cdot \frac{dg}{ds}}$$

d) ضخامت (لعاب بدنه)

معلومات :

$\mu_s = ۰.۲$

$E_g = E_s = ۶۰ * ۱۰^۳ \ N.mm^2$

$ds/dg = ۱۰$

خصوصیات فیزیکی لعابها

بطور کلي

If $\alpha_g > \alpha_s$ تنش کششی

If $\alpha_g < \alpha_s$ تنش فشاری

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramic.blog.ir

بسته به اینکه αی لعاب و بدنه چطور بوده و به چه میزان بزرگتر یا کوچکتر باشد، عیوب و حالات مختلفی در لعاب ایجاد می شود که آنها را بررسی می کنیم

عیوب لعابها

A- عیب Crazing

۱) استفاده از ۳ تا ۱۰٪ از عوامل زیر

$CaCO_3$- ولاستونیت - مینزنیت - اوکومیت - ZnO- کوارتز (زمانی که به صورت شیشه در می آید) - کائولینیت ولی وقتی مسئله Crazing شدید باشد می تواند تا ۱۳ - ۱٤ - ۱۵٪ هم استفاده شوند

- ✓ منتهی اگر از حد ۳ - ۱۰ درصد بیشتر استفاده شوند، و یکسوزیته لعاب را افزایش می دهند و حتی Tm را هم افزایش می دهند

پس افزایش این عوامل تا جایی که امکانات پخت (دما) اجازه می دهد، کاربرد دارد

با افزایش این عوامل ، αی لعاب خیلی پائین می آید

نکته : برای همسازی αی لعاب و بدنه ($\alpha_g < \alpha_s$) می توانیم αی لعاب را کم کنیم یا اینکه α ی بدنه را افزایش دهیم

عیوب لعابها

۲ - کاهش میزان مصرف قلیایی ها (فلاکس ها)

اما از طرفی اگر تمایل به جدایش فازی در لعاب زیاد باشد، باید تواما SiO_2 , Al_2O_3 را افزایش می دهیم . چون Tm را بالا می بریم و در دمای بالا جدایش ایجاد نمی شود. (نقض انحلال Separation)

ceramic.blog.ir

اگر جدایش فازی بوجود آید، چون در منطقه مرز دو فاز انرژی داریم، پس هم خوردگی افزایش می یابد و هم بدلیل انرژی بالا، تمایل به هسته زایی جوانه زنی و رشد) در این مناطق بیشتر می شود و ما اصلا مایل به جوانه زنی در رشد نیستیم

عیوب لعابها

۳ - افزایش میزان B_2O_3

چون هم عامل شیشه ساز است و هم باعث کاهش شدید می شود، می تواند جایگزین SiO_2هم شود

٤ - افزایش دمای ذوب

اگر میزان SiO_2 را بالا ببریم ، Tm بالا می رود. وقتی دما بالا رود، این افزایش به انحلال SiO_2 کمک کرده و SiO_2 تمایل به شیشه ای شدن می یابد. (SiO_2ی آمورف)

نکته اینکه SiO_2 ی بلورین ، αی بالاترین نسبت به SiO_2ی آمورف دارد، پس فاز مطلوب SiO_2شیشه ای یا امورف است.

عیوب لعابها

تغییرات در بدنه

منظور از تغییر بدنه ایجاد انبساط در آن است

وبلاگ تخصصی مهندسی سرامیک
ceramicblogir

۱ - مواد اولیه پلاستیک موجود در بدنه کاهش داده و مواد غیرپلاستیک مثل کوارنز را افزایش می دهیم. α ی بدنه افزایش

۲ - بجای مصرف کائولن ، از بال کلی استفاده کنیم. (در صورت کاربرد مواد پلاستیک) (علت ؟!)

۳ - مواد اولیه را ریز تر کنیم. (طولانی کردن مرحله آسیاب) (علت ؟!)

٤ - دمای پخت را افزایش می دهیم، با ایجاد انقباض بیشتر می تواند Crazing را برطرف کند (علت ؟!)

۵ - استفاده از تالک در بدنه (~ 7 %) و کمتر آن به انقباض کمک می کند

B- پوسته شدن لعاب

وقتی αی لعاب خیلی پایین باشد ایجاد می شود

لعاب در حین سرمایش در سطح بدنه می خواهد جمع تر شده و انقباض بیشتری می یابد و یک حالت اعوجاج در لعاب بوجود آمده سطح پوسته ای می شود

- ✓ این عیب برعکس عیب A است

نکته : تغییرات در αی لعاب مسئله پیچیده و خطرناکی است.
چون ممکن است خط تولید بهم بخورد. پس باید دقت شود.

C- عیب پوست تخم مرغی شدن (پوست پرتقالی)

مثل پوست پرتقال یا تخم مرغ برجستگیهایی در سطح لعاب ایجاد می شود. می تواند از دو دلیل ناشی شود

ceramic.blog.ir

۱ - مسئله ی پایین بودن دمای پخت، که باعث می شود فاز شیشه یکنواخت ذوب نشده و یکنواخت پخش نشود

۲ - ویسکوزیته لعاب مشکل دار بوده و عوامل فلاکس نسبتاً کم بوده است

D – پس زدگی لعاب (لعاب نگرفتگی)

۱) سطح کار چرب بوده است که لعاب نتوانسته است خود را در سطح پخش کند.
۲) انقباض لعاب زیاد بوده است که بریدگی اجزاء لعاب در سطح ایجاد شده است.
۳) لای لعاب خیلی زیاد بوده است (نسبت به بدنه).

بعنوان مثال، این چرب بودن می تواند ناشی از تالک باشد. مثلاً در بدنه های چینی بهداشتی برای سهولت جدایش قطعه از قالب غالباً از تالک استفاده می شود که باعث چرب شدن سطح قطعه می شود. (عیب بالا).