

## چکیده

در این تحقیق، مشابه سازی نمک‌های محلول برای دکورزنی کاشی گرانیته با استفاده از نمک دو فلز نیکل و کبالت به عنوان عامل رنگزا در ترکیب با آب، متانول و دی اتیلن گلیکول به عنوان حلال انجام شد. برای این کار ابتدا حلالیت نمک‌های این دو فلز در حلال‌های مختلف آلی به همراه آب به عنوان حلال اصلی در درصدهای مختلف بررسی شد تا محلول مورد نظر حاصل شود. در نهایت مشابه‌سازی دو رنگ از این نوع دکور، با استفاده از درصد یکسان محلول آبی استات کبالت به همراه متانول و استات نیکل به همراه دی‌اتیلن گلیکول انجام شد. آماده سازی محلول برای چاپ زدن با استفاده از افزودن ترکیب دی‌اتیلن گلیکول و کربوکسی متیل سلولز صورت گرفت. نمونه‌ها سپس بر روی دو بدنه گرانیته و پرسلانی چاپ زده و در کوره صنعتی با دمای  $1190^{\circ}\text{C}$  و زمان 58 دقیقه پخت شدند.

مقایسه رنگ ایجاد شده بعد از پخت با استفاده از دستگاه کالری‌متری انجام شد. میزان عمق نفوذ محلول در بدنه بررسی گردید و بهینه زمان برای رسیدن به عمق نفوذ مناسب محلول نمکی در بدنه بدست آمد. فازهای تشکیل شده در دو بدنه گرانیته و پرسلانی قبل و بعد از دکورزنی با نمک محلول به کمک پراش پرتو ایکس (XRD) و ساختار آنها نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

نتایج نشان می‌دهد که امکان مشابه‌سازی محلول نمکی که بصورت کالاهای وارداتی با قیمت بالا از کشورهای اسپانیا و ایتالیا می‌باشد با استفاده از مواد ارزانقیمت صنعتی وجود دارد. عمق نفوذ و همچنین رنگ ایجاد شده بعد از پخت مشابه مرجع خارجی بوده و  $\Delta E$  اندازه گیری شده با دستگاه کالری‌متر در مقایسه با مرجع کمتر از یک است.

بررسی فازهای ایجاد شده وجود سه فاز شیشه، کوارتز و مولایت را به عنوان سه فاز اصلی در هر دو بدنه پرسلانی و گرانیته نشان داد. مشابه بودن فازهای موجود در بدنه‌های دکور خورده و بدون دکور نشان دهنده عدم تشکیل فاز جدید و حل شدن فلزات رنگی درون فاز شیشه می‌باشد. آنالیز EDAX بدنه دکور شده وجود فلزات نیکل و کبالت را به عنوان عامل رنگزا تایید می‌کند.

**کلمات کلیدی:** گرانیته، پرسلان، دکورزنی، نمک محلول

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
2	فصل اول: مقدمه
4	فصل دوم: مروری بر منابع مطالعاتی
5	1-2-1- تعریف کاشی پرسلانی
6	2-2-2- ترکیب استون ور پرسلانی
6	2-2-1- مقایسه ترکیبات قدیم و جدید
8	2-3- انواع کاشی پرسلانی
10	2-4- نمک محلول
10	2-4-1- تاریخچه نمک محلول
11	2-4-2- معرفی نمک‌های محلول
11	2-5- ترکیبات کمپلکس
11	2-5-1- تعریف
13	2-5-2- تهیه کمپلکس به وسیله واکنش مستقیم
14	2-5-3- پایداری یون‌های کمپلکس در محلول
16	2-6- شرایط انتخاب کمپلکس جهت تهیه نمک محلول
16	2-6-1- انتخاب لیگاند
17	2-6-2- بررسی نمک فلزی
19	2-6-2-1- کبالت
20	2-6-2-2- نیکل
21	2-7- مکانیسم نفوذ محلول
23	2-8- فرایند تولید

23	1-8-2- آسیاب و مخلوط سازی مواد اولیه
23	2-8-2- اسپری درآیینگ
23	3-8-2- پرس
24	4-12-2- خط لعاب
25	5-8-2- روش اعمال نمک محلول
25	1-5-8-2- چاپ با شابلون یا رولر سیلیکونی
26	2-5-8-2- تکنیک اسپری
27	9-2- خشک کردن
28	10-2- مرحله پخت
29	11-2- رنگ ایجاد شده بعد از پخت
31	<b>فصل سوم: روش انجام تحقیق</b>
32	3-1- انتخاب مواد اولیه
32	3-1-1- آنالیز نمونه مرجع
32	3-1-2- مواد اولیه مصرفی
33	3-2- روش انجام کار
38	3-2-1- تهیه خمیرچاپ
41	3-3- آزمایشات خمیرچاپ و بدنه پخته شده
41	3-3-1- آنالیز عنصری
41	3-3-2- رنگ سنجی
41	3-3-3- بررسی میزان عمق نفوذ محلول در بدنه و تاثیر زمان
42	3-3-4- آنالیز فازی و بررسی ساختاری
42	<b>فصل چهارم: نتیجه گیری</b>
43	4-1- سنتز محلول نمکی

43	1-1-4- بررسی نتایج آنالیز مرجع
45	2-1-4- انتخاب حلال
48	3-1-4- نحوه آماده سازی محلول نمکی برای چاپ
50	2-4- بررسی ترکیبات نهایی
50	1-2-4- بررسی ترکیبات مناسب قطره
50	1-2-2-4- نسبت 1 به 2 روغن به CMC
51	2-2-2-4- نسبت 2 به 1 روغن به CMC
54	3-4- بررسی بدنه‌های انتخاب شده
57	4-4- بررسی نتایج رنگ سنجی
57	1-4-4- بررسی نمونه کبالتی
58	2-4-4- بررسی نمونه نیکل
59	5-4- بررسی تاثیر زمان بر عمق نفوذ محلول نمکی
61	6-4- بررسی آنالیز XRD بدنه چاپ خورده و بدون چاپ
64	7-4- بررسی نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی
69	<b>فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات</b>
70	نتیجه گیری
71	پیشنهادات
72	مراجع و منابع

## فهرست اشکال

صفحه	عنوان
6	شکل 2-1- مقایسه ترکیب قدیم و جدید
14	شکل 2-2- مولکول EDTA
25	شکل 2-3- شمایی از خط لعاب
26	شکل 2-4- خط لعاب حاوی 5 دستگاه چاپ
29	شکل 2-5- منحنی پیشنهادی پخت پرسلان
30	شکل 2-6- رنگ حاصل از دکور زنی با نمک محلول
35	شکل 3-1- فلوجارت تیترا سنجی
43	شکل 4-1- نتایج آنالیز فازی نمونه D748
47	شکل 4-2- نمودار تشکیل کمپلکس
49	شکل 4-3- میزان عمق نفوذ نمونه پودرچاپ
49	شکل 4-4- سطح نمونه چاپ خورده با پودرچاپ
52	شکل 4-5- میزان عمق نفوذ مناسب نمونه نیکل
52	شکل 4-6- سطح مناسب نمونه نیکل
53	شکل 4-7- میزان عمق نفوذ مناسب نمونه کبالت
54	شکل 4-8- سطح مناسب نمونه کبالت
58	شکل 4-9- نمودار میزان نفوذ در زمانهای متفاوت
59	شکل 4-10- عمق نفوذ در زمانهای متفاوت
61	شکل 4-11- آنالیز فازی بدنه بدون چاپ
62	شکل 4-12- آنالیز فازی بدنه چاپ خورده
63	شکل 4-13- منحنی پخت کوره
64	شکل 4-14- تصویر SEM بدنه پرسلانی بدون چاپ

- 65 شکل 4-15- تصویر SEM بدنه پرسلانی
- 67 شکل 4-16- آنالیز EDAX بدنه پرسلان چاپ خورده
- 67 شکل 4-18- آنالیز EDAX بدنه چاپ نخورده
- 68 شکل 4-19- آنالیز EDAX بدنه چاپ خورده

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
8	جدول 2-1- مقایسه ترکیب قدیم و جدید
12	جدول 2-2- نمونه ترکیبات کمپلکس
16	جدول 2-3- ثابت پایداری کمپلکس EDTA
21	جدول 2-4- نمونه رنگ ایجاد شده با استفاده از نمک محلول
33	جدول 3-1- نتایج آنالیز مواد مصرفی
36	جدول 3-2- نتایج امکان تشکیل کمپلکس
37	جدول 3-3- ساخت ترکیبات مناسب قطره نیکل
38	جدول 3-4- ساخت ترکیبات مناسب قطره کبالت
40	جدول 3-5- ترکیبات تست شده جهت چاپ
44	جدول 4-1- نتیجه آنالیز فازی نمونه D748
45	جدول 4-2- مشخصات حلال ها
54	جدول 4-3- بررسی ترکیب بدنه گرانیتهی و پرسلانی
55	جدول 4-4- مقایسه پارامترهای رنگ بدنه
56	جدول 4-5- مقایسه رنگ نمونه کبالت با مرجع
56	جدول 4-6- مقایسه رنگ نمونه نیکل با مرجع

# فصل اول

## مقدمه



## فصل اول

### مقدمه

کاشی پرسلانی محصولی با خصوصیات تکنیکی عالی (تخلخل ظاهری صفر، استحکام مکانیکی و مقاومت به یخ زدگی بالا، سختی زیاد، مقاومت شیمیایی و عدم لک پذیری) همراه با امکان زیباسازی محصول (رنگی کردن بدنه با رنگ‌های محلول، پولیش، لعاب زنی و...) است [1 و 2].

جمع شدن این دو خصوصیت در یک محصول سبب ایجاد محبوبیت عمومی این کاشی شده است و تولید آن سالانه رشد فزاینده‌ای را تجربه می‌کند [3]. این محصول در اواخر دهه 1970 در ایتالیا بصورت کنونی تولید شد. کاشی پرسلانی محصولی بسیار متراکم است که به دلیل زجاجی بودن دارای تخلخل بسیار پایین می‌باشد. تخلخل پایین (زیر 0/5%) یک ویژگی مهم بوده و عامل ایجاد خصوصیات تکنیکی برشمرده در فوق است.

کاشی پرسلانی برای دسترسی به خواص موردنظر ترکیبی از مواد اولیه با خصوصیات ویژه است. ترکیب آن شامل بالکلی و کائولن، فلدسپار به عنوان فلاکس و ماسه کوارتز به عنوان پرکننده می‌باشد [4]. سفیدی مورد نیاز بدنه‌های سرامیکی با افزایش میزان کمی اپاسیفایر در حدود 5-15% (زیرکون، کوراندوم و اسپینل) حاصل می‌شود. ریزساختار حاصله بسیار وابسته به ترکیب بکار رفته بوده و بر روی رفتار مکانیکی و خواص سطحی اثر گذار است.

امروزه با توجه به نیاز بازار سعی بر آن است که با حفظ خصوصیات ذکر شده و ارتقای کیفیت بدنه‌های پرسلانی با ایجاد دکوراسیون‌های متفاوت، تنوع در انواع این محصولات ایجاد شود. یکی از انواع این دکوراسیون که در سال‌های گذشته بخصوص در ایران بسیار مورد توجه قرار گرفته و بازار خوبی پیدا کرده است، دکورزنی با نمک‌های محلول است. در حال حاضر مواد این نوع دکور از کارخانه‌های ایتالیایی و اسپانیایی وارد کشور می‌شود و تاکنون امکان تولید این مواد در داخل کشور فراهم نشده است. علاوه بر آن بدلیل تجاری بودن این محصول اطلاعات بسیار اندکی از نوع ترکیب و نحوه سنتز آن موجود است و فرمولاسیون آن منحصراً در اختیار شرکت‌های خاص می‌باشد. بنابراین در این پروژه سعی بر آن است که با مشابه‌سازی نمونه خارجی بتوان امکان تولید آن را در داخل کشور فراهم کرد.

برای این کار ابتدا با استفاده از آنالیز نمونه خارجی، مواد اولیه مصرفی شناخته و انتخاب شدند. نظر به اینکه تولید محصول در داخل کشور مورد توجه بود سعی بر انتخاب مواد ارزان قیمت و صنعتی درجهت دستیابی به محصول قابل دسترسی و با قیمت مناسب بود. بنابراین مواد اولیه بصورت صنعتی تهیه شده و با یافتن یک حلال مناسب، محلول اولیه بدست آمد و سپس با استفاده از مواد آلی به ویسکوزیته مناسب جهت چاپ رسانده شد. با بررسی پارامترهای کالری متری دیده شد که نمونه تولید شده دارای خواص مشابه با مرجع انتخاب شده بوده و می تواند بصورت جایگزین مصرف شود.

## فصل دوم

# مروری بر منابع مطالعاتی

### مروری بر منابع و مراجع مطالعاتی

#### 2-1- تعریف کاشی پرسلانی

کاشی پرسلانی بر اساس تعریف موسسه ANSCT عبارت است از کاشی متراکم، صاف و نفوذ ناپذیر با جذب آب کم‌تر از 0/5 درصد و مقاوم در برابر لکه پذیری [1].

استون‌ور پرسلانی به دلیل دارا بودن خواص تکنولوژیکی مانند جذب آب پایین و مقاومت مکانیکی زیاد علاوه بر داشتن زیبایی هنری، از دیگر محصولات متمایز شده است [5]. نوع تجاری این کاشی بصورت تک پخت سریع (60-90 دقیقه بصورت سرد به سرد<sup>1</sup>) به عنوان یک سرامیک سه جزئی تولید می‌شود.

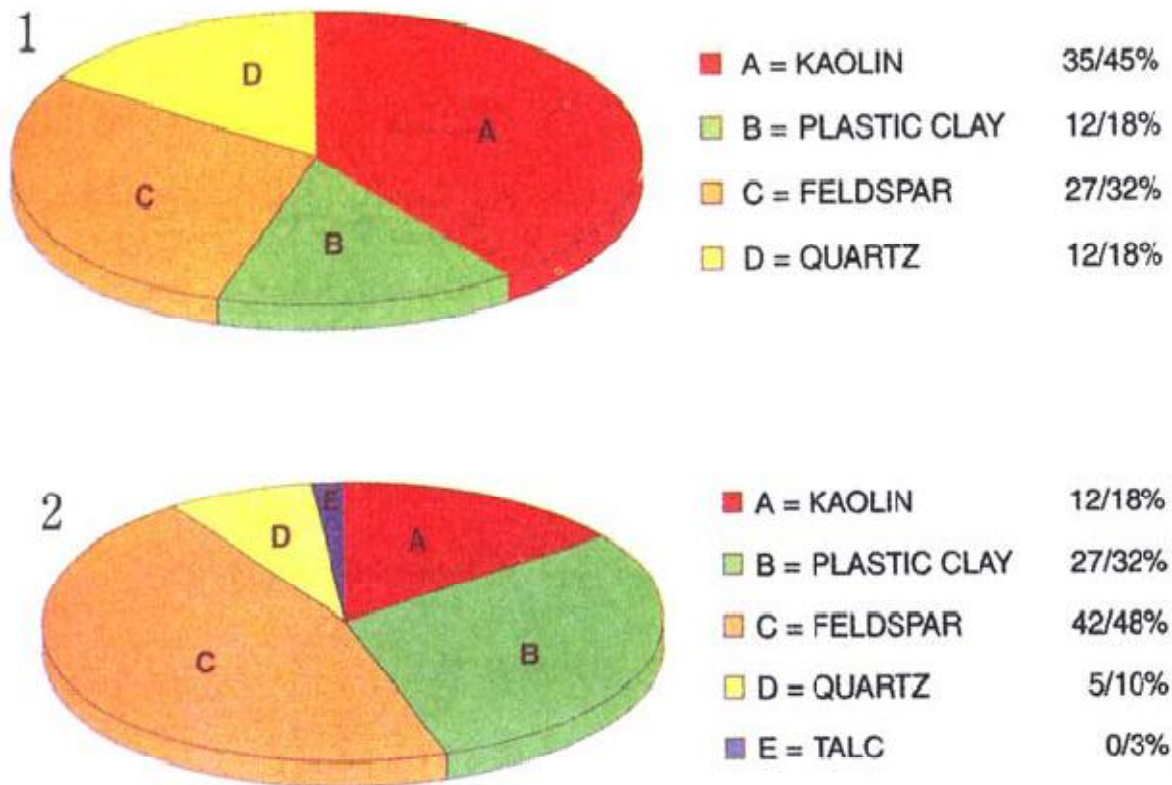
#### 2-2- ترکیب استون‌ور پرسلانی

کاشی پرسلانی در ابتدا با اسم استون‌ور مصنوعی شناخته می‌شد و در اندازه‌های کوچک و با روش‌های فنی که امروزه دیگر به کار گرفته نمی‌شوند، تولید می‌شد [6]. زمان پخت طولانی، جذب آب زیاد بدنه، وجود عیوب زیاد در هنگام پخت و همچنین نیاز به معرفی طرح‌های جدید در بازار سبب انجام مطالعات فراوانی بر روی این محصول شد که این تحقیقات منجر به تغییر در ترکیب و ساخت تجهیزات پیشرفته جدید شد که علاوه بر تولید محصولات متنوع‌تر امکان کنترل محصول در تمامی فرایند را می‌دهد [5]. امروزه استفاده از آسیاب‌ها و بالمیل‌های جدید، کوره‌های رولری و پرس‌های هیدرولیک دقیق و با فشار بالا امکان تولید محصول با خصوصیات مورد نیاز را فراهم آورده است که پخت سریع را ممکن و قابل اطمینان ساخته است. یک بدنه پرسلانی بطور عام ترکیبی از 40-50% کائولینیت، 35-45% فلدسپار و 10-15% ماسه کوارتز است [4]. کائولینیت عامل تشکیل مولایت در زمان زینترینگ و تامین کننده پلاستی- سیته مورد نیاز در بدنه خام است. فلدسپار یک ماده معدنی با نقطه ذوب پایین است که به عنوان فلاکس برای تشکیل فاز شیشه‌ای و کوارتز نیز به عنوان ماده پرکننده به کار می‌رود.

#### 2-2-1- مقایسه ترکیبات جدید و قدیم

<sup>1</sup> Cold to cold

همانطور که ذکر شد با توجه به نیاز بازار تکامل و تغییر ترکیب اجتناب ناپذیر بود [6]. مهم‌ترین عامل جهت این تغییرات کوتاه نمودن فرایند پخت از 40-50 ساعت در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به 50-70 دقیقه در دمای  $1200-1230^{\circ}\text{C}$  بود. این تغییر فرایند، سبب پدید آمدن تغییر در مواد اولیه مورد استفاده شد که در شکل 1-2 مشاهده می‌شود.



شکل 1-2- مقایسه ترکیب کاشی استونور پرسلان با زمان پخت طولانی (1) و ترکیب کاشی پرسلانی با زمان پخت کم (2)

[6]

امروزه در تولید کاشی پرسلان، کاهش زیادی در درصد کائولن موجود در ترکیب بدنه دیده می‌شود، زیرا که کائولن در برنامه پخت کنونی به عنوان یک جز دیرگداز عمل می‌کند و تخلخل زیادی در پایان فرایند پخت در محصول پدید می‌آورد اما بصورت جایگزین مقدار فلدسپارها در ترکیب بدنه افزایش یافته است [1]. اجزای دیگری مانند تالک و ولاستونیت نیز در ترکیب وجود دارند که به عنوان گدازآور عمل می‌کنند. کاهش میزان مواد رسی سبب می‌شود که از مقدار آب مصرفی دوغاب کاسته شود، میزان دفلوکولانت مورد نیاز

کمتر شده و در نهایت مدت خشک شدن کاشی کاهش می‌یابد. این امر سبب کاهش زمان پخت و میزان انقباض نیز می‌شود.

کوارتز نیز در ترکیب با توجه به خلوص آن استفاده می‌شود، زمانی که سیلیس از نوع فلدسپاری است، 25-30 درصد به ترکیب افزوده می‌شود.

در مواردی که برنامه پخت کند است، احتمال پدید آمدن درصد بالایی از فاز مولایت وجود دارد که در این حالت تخلخل‌های ریز تشکیل نشده و مقاومت کاشی در برابر اسید و رنگ پذیری افزایش می‌یابد. در طی برنامه پخت سریع نیز، امکان تشکیل بلورهای مولایت به میزان کم وجود دارد، تشکیل این بلورها بیشتر به تبلور مواد رسی نسبت داده می‌شود تا واکنشی که بین اجزای موجود در بدنه پدید می‌آید.

ترکیبات کنونی استون‌ور پرسلانی در شکل 2-1 (شماره 2) دیده می‌شود. برای تولید بدنه‌هایی که نیاز به سفیدی زیاد برای تولید محصولات خاص دارند و به بدنه بسیار سفید<sup>1</sup> مشهورند، سیلیکات زیرکونیوم و آلومینا با درصدهای پایین به ترکیب اصلی بدنه افزوده می‌شود که با توجه به دیرگداز بودن این ترکیبات لازم است تغییرات کمی در فرمول بدنه داده شود.

در جدول زیر مقایسه‌ای بین ترکیب بدنه با پخت کند، استون‌ور قلیایی و بسیار سفید آورده شده است. دیده می‌شود که بتدریج از میزان آلومینا موجود که می‌توان از آن به عنوان عامل دیرگدازی نام برد کاسته شده و بر میزان سیلیس و اکسیدهای قلیایی افزوده شده است. ترکیب شماره 4 و 5 دو ترکیب بدنه بسیار سفید را نشان می‌دهد که در آن‌ها از زیرکون به عنوان عامل سفید کننده استفاده شده است.

---

<sup>1</sup>Super white

جدول 1-2- مقایسه ترکیبات قدیم و جدید [1]

Body composition	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	65	67	71	68	64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	21	18	18	21
K <sub>2</sub> O	1/5	1/7	1/8	1/4	2/9
Na <sub>2</sub> O	3	4/5	4	3/5	3/9
CaO+Mgo	0/1	0/8	0/9	0/7	0/7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	0/3	0/8	0/9	0/6	1
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	4/4	3/1
P. E	6/1	4/2	3/4	3/4	3/4

## 2-4- انواع کاشی پرسلانی

فرمولاسیون بدنه، لعاب، مشخصات فنی و زیبایی سطح کاشی تعیین کننده نوع استفاده آن است. در سال‌های ابتدایی تولید، استون‌ور پرسلانی تنها در مکان‌های صنعتی استفاده می‌شد، اما در حال حاضر این نوع کاشی‌ها در همه مکان‌های تجاری و مسکونی به کار رفته و روز به روز استفاده از آن عمومی‌تر می‌شود [3]. تحقیقات انجام شده سبب پدید آمدن پیشرفت‌های فراوانی در این صنعت شده و محصولات متنوعی را به بازار معرفی کرده است. با جایگزینی طرح‌های جدید در بازار به جای طرح‌های سنتی طبقه بندی زیر برای این نوع محصول ایجاد شده است [7]:

### رنگ‌های ساده<sup>1</sup>

این گروه از نظر زیبایی، ساده‌ترین نوع محصولات هستند و با استفاده از گرانول‌های رنگی بصورت تک‌رنگ تولید می‌شوند.

### فلفل نمکی<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Plain tile

این نوع کاشی از مخلوط کردن گرانول‌ها با رنگ‌های متفاوت بدست می‌آید. در این حالت بدنه کاشی بعد از پخت دارای بدنه روشن می‌باشد که گرانول رنگی بصورت تصادفی در آن توزیع شده است.

## کاشی‌های رنگارنگ<sup>2</sup>

این کاشی‌ها از ترکیب پودر رنگی اسپری درایر و میکرونیزه شده به دست می‌آید. اگرچه پودر، با درصد مشخص بارگیری و پرس می‌شود اما توزیع به صورت تصادفی بوده و بنابراین یک اثر رنگی متفاوت ایجاد می‌شود.

## ماکروگرانیت‌ها<sup>3</sup>

این کاشی‌ها از ترکیب پودر اسپری درایر شده و گرانول‌های بزرگ با رنگ‌های مختلف به دست می‌آید. رنگ زمینه کاشی، مشابه با سنگ گرانیت است و وجود گرانول‌های درشت، محصول نهایی را بسیار مشابه سنگ‌های طبیعی می‌نمایاند.

## کاشی راستیک<sup>4</sup>

این محصولات از بدنه پرس شده با قالب‌های طرح دار تهیه می‌شوند و سپس بر روی آن‌ها با توجه به طرح، دکورزنی صورت می‌گیرد. طرح‌های انتخابی معمولاً طرح سنگ است و با توجه به نحوه دکورزنی به نظر می‌آید که این دسته از کاشی‌ها سنگ‌های طبیعی هستند که دوران زیادی از عمر آن‌ها گذشته است.

## کاشی دکور شده با نمک‌های محلول<sup>5</sup>

این محصولات از طریق چاپ و یا اسپری دکور می‌شوند و لعاب آن‌ها از نمک‌های محلول فلزات رنگی مانند Fe، Cr، Co، V، Mn تشکیل شده است. زمینه بدنه، روشن و گاهی بسیار سفید است. این دکور ممکن است بر روی بدنه پخته نشده و یا بدنه بیسکویت به کار رود. بعد از پخت پولیش این محصولات انجام می‌شود که سبب ایجاد سطحی براق و درخشان می‌شود.

با توجه به جدید، گران بودن و همچنین عدم تولید مواد مصرفی این نوع دکور در داخل کشور، پروژه حاضر به بررسی نحوه سنتز این مواد با استفاده از مواد ارزان قیمت پرداخته است. مشکل موجود در

---

<sup>1</sup> Salt and pepper

<sup>2</sup> varigaated

<sup>3</sup> Dry & wet Regranulation

<sup>4</sup> Rustic tile

<sup>5</sup> Soluble salt



راستای انجام پروژه، نبود منابع علمی به دلیل صنعتی بودن و عدم انتشار جزییات مواد اولیه مورد استفاده و روش ساخت توسط تولیدکنندگان بود. تنها کار تحقیقاتی مشابه انجام شده پروژه کارشناسی ارشد سنتز و بررسی نمک های محلول با استفاده از استات کروم کار مهندس عباسی می باشد که در آن با استفاده از استات کروم، متانول و دی اتیلن گلیکول به ترکیب محلول نمکی با نفوذ مناسب دست یافته و سپس با استفاده از پودر چاپ آن را برای چاپ زدن آماده کرده است.

پروژه حاضر نیز بصورت تجربی به مشابه سازی نمک های محلول با استفاده از مواد صنعتی موجود می پردازد. با توجه به کاربرد فراوان تر دو رنگ آبی و قهوه ای در دکورزنی کاشی این دو رنگ انتخاب شدند و محلول های نمکی تولید شرکت متکو<sup>1</sup> به عنوان مرجع در نظر گرفته شدند.

## 2-4- نمک های محلول

### 2-4-1- تاریخچه

معرفی این نوع دکور در سال های بین 88-1985 در صنعت کاشی و سرامیک صورت گرفت [8]. در این دوره کاشی پرسیلانی به عنوان یک محصول تازه در محصولات سرامیکی جای گرفته بود. ویژگی منحصر به فرد این نوع دکور در آن زمان قابلیت پولیش شدن بدون از بین رفتن دکور اعمالی بود. در سالهای بعد این تکنیک پیشرفت قابل توجهی داشت و کاشی پرسیلانی نیز جای خود را به عنوان یک محصول با تولید زیاد در بازار باز کرد. بیشترین پیشرفت این محصول مربوط به سالهای 1994 تا 1996 است که در آن کاشی پرسیلانی با رنگ مشکی تولید شد. سپس در سالهای بین 1996 تا 1999 تحقیقات ادامه یافت که منجر به معرفی رنگ زرد شد. از سال 1999 به بعد تحقیقات بر روی نحوه اعمال نمک محلول به جای معرفی محصول جدید متمرکز شد که نتایج آن به ترتیب عبارت است از:

- استفاده از متال کمپلکس بر روی لعاب
- استفاده از متال کمپلکس بر روی محصولات بدون نیاز به پولیش
- استفاده از متال کمپلکس مخلوط با افزودنی
- استفاده از متال کمپلکس بر روی پودرها با چاپ متفاوت

---

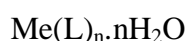
<sup>1</sup>METCO

نتیجه تحقیقات انجام شده منجر به تولید رنج گسترده‌ای از رنگ‌های نمک‌های محلول و همچنین استفاده از روش‌های اعمال متنوع دکورزنی برای تولید کاشی با افکت‌های متفاوت شد. انجام تحقیقات بر روی نمک‌های محلول دارای خاصیت‌های متفاوت از جمله خود تمیزکنندگی<sup>1</sup>، افزایش استحکام سطحی و ... ادامه دارد.

## 2-4-2- معرفی نمک‌های محلول

نمک محلول، یک کمپلکس با ترکیب آلی فلزی است که برای دکورزنی کاشی‌های پرسیلانی بکار گرفته می‌شود [9]. نمک محلول نام اختصاری برای اینگونه تولیدات است. این نوع محصول به عنوان جایگزینی برای رنگدانه‌های سرامیکی متداول در صنعت کاشی گسترش یافت. با این تفاوت که این محلول‌های رنگی قادر به ایجاد رنگ در عمق 2-3 میلیمتری بدنه کاشی می‌باشد که امکان پولیش محصولات نهایی را بدون از بین رفتن دکور می‌دهد.

نمک های محلول با استفاده از فرمول عمومی زیر نمایش داده می‌شوند [10] :



که در آن Me یون فلزی و L کمک کمپلکس است. بنابراین نمک‌های محلول به صورت محلول‌های آبی از کمپلکس‌های آلی فلزی هستند.

## 2-5- ترکیبات کمپلکس

### 2-5-1- تعریف

یک کمپلکس ترکیب تعدادی یون و یا مولکول، با اتم مرکزی است که در آن تعداد اتم‌هایی که به طور مستقیم به اتم مرکزی متصل هستند، افزون بر ظرفیت (حالت اکسایش) عادی اتم مرکزی می‌باشند. کمپلکس‌ها ممکن است خنثی (بدون بار)، کاتیونی (دارای بار مثبت) و یا آنیونی (دارای بار منفی) باشند. گروه‌هایی که با اتم مرکزی پیوند دارند لیگاند و یا مولکول‌های دهنده الکترون نامیده می‌شوند. در تشکیل یک کمپلکس اغلب گفته می‌شود که لیگاند یک جفت الکترون به فلز و یا اتم مرکزی دیگر می‌دهد. بنابراین کمپلکس‌ها، از تشکیل پیوند کئوردینانس به وجود می‌آیند.

---

<sup>1</sup> Self\_cleaner

مهم ترین عامل برای تشکیل یک کمپلکس پایدار شناخت لیگاند مناسب می باشد [10]. معمول ترین لیگاند آب است. در محلول های آبی تمامی یون ها هیدراته شده و توسط مولکول های آب احاطه می شوند. در این مواد الکترون های پیوندی در اطراف کاتیون با بار مثبت قرار می گیرند. آب نمونه ای از یک لیگاند خنثی است. مثال های دیگر از انواع لیگاندهای خنثی  $\text{NH}_3$ ،  $\text{Co}$ ، آمین ها و اولفین ها می باشد.

در تشکیل یک کمپلکس، یون های فلزی شرکت دارند که امکان ایجاد یک پیوند کئوردینانسی قوی با لیگاند مربوطه را داشته باشند. این یون ها دارای بار زیاد ( $+2$  و  $+3$ )، شعاع یونی و یا اوربیتال های کوچک هستند. الکترون های دهنده که با هسته های مثبت کاتیون احاطه شده اند در این واکنش شرکت کرده و این واکنش زمانی قوی تر می شود که شعاع یونی کوچک تر شود. حضور اوربیتال های آزاد در کاتیون یک خصوصیت ضروری برای شکل گیری کمپلکس است زیرا الکترون های داده شده توسط لیگاندها در آنجا قرار می گیرند.

بنابراین بهترین گیرنده ها یا کاتیون ها، فلزات انتقالی هستند. کاتیون های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی گیرنده های ضعیف هستند و چون دارای بار کم بوده، شعاع یونی بزرگ داشته و اوربیتال آزاد ندارند کمپلکس های ضعیف شکل می دهند. در فلزات سری انتقالی نیز، ابر الکترون به دور هسته می تواند به طور موثری افزایش یابد و ایجاد دافعه با لیگاند کند.

در جدول 2-3- تعدادی از ترکیبات کمپلکس آورده شده است.

جدول 2-2- نمونه ترکیبات کمپلکس [10]

ترکیبات ساده و یا یون	لیگاند	کمپلکس
$\text{BF}_3$	$\text{NMe}_3$	$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$
$\text{AgCl}$	$\text{Cl}^-$	$[\text{AgCl}_2]^+ 2$
$\text{Cu}^{+2}$	$\text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^+ 2$
$\text{Al}$	$\text{F}^-$	$[\text{AlF}]^{-3}$
$\text{Ni}^{+2}$	$\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ 2$
$\text{Co}^{+3}$	$\text{No}_2^-$	$[\text{Co}(\text{No}_2)_6]^{-3}$

## 2-5-2- تهیه کمپلکس‌ها به وسیله واکنش‌های مستقیم

به طور نظری ساده‌ترین روش برای تهیه کمپلکس‌ها، واکنش مستقیم است [10]. فرم‌گیری کمپلکس‌ها در این روش به صورت واکنش اسید - باز لوئیس مورد بررسی قرار می‌گیرد. تعریف‌های ظاهری اسید و باز در واکنش لوئیس به صورت زیر خلاصه شود:

- پذیرنده یک زوج الکترون = اسید لوئیس

- دهنده زوج الکترون = باز لوئیس

بنابراین واکنش میان یک اسید لوئیس و یک باز لوئیس واکنشی دهندگی- پذیرندگی است و تشکیل پیوند کئوردینانس اغلب سبب شکل‌گیری یک کمپلکس می‌شود. اسید لوئیس الزاماً عاملی اکساینده نیست و با پذیرش هر تعداد الکترون ظرفیت آن کاهش می‌یابد. اسیدهای لوئیس فقط می‌توانند زوج الکترون‌ها را پذیرفته و این زوج الکترون‌ها معمولاً به طور کامل به سمت اسید لوئیس انتقال نیافته، بلکه در تشکیل پیوندهای کووالانسی شرکت می‌کنند.

بیش‌تر واکنش‌های اسید و باز به طور مستقیم در نبود کامل آب انجام می‌گیرد. در این نوع واکنش اغلب یک لیگاند خود، به عنوان حلال مناسب بکار گرفته می‌شود و کمپلکس را از تبخیر حلال به دست می‌آورند. بسیاری از کمپلکس‌های آمونیاک را نمی‌توان در آب تهیه کرد، زیرا رسوب هیدروکسید فلز تشکیل می‌شود. آمونیاک همانند آب یک حلال پروتون دارد و همانگونه که آبکافت (هیدرولیز) رخ می‌دهد آمونیاک کافت نیز در آمونیاک رخ می‌دهد.

لیگاندهای دیگر که به طور مستقیم با اسیدهای لوئیس واکنش می‌دهند، دربردارنده آمین‌های خطی، هیدرازین‌ها، نیتریل‌ها، الکل‌ها، اترها، کتون‌ها و سولفیدهای آلی هستند. مثالهای زیر از سری اول عناصر واسطه انواع کمپلکس‌های تشکیل شده را مشخص می‌کند.

