

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود
دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد “MSc”
گرایش: سرامیک

عنوان:

حذف سیلیکات زیرکونیوم از لعاب کاشی توسط دی اکسید تیتانیوم

استاد راهنما:

دکتر صاحبعلی منافی

استاد مشاور:

دکتر سید حسین بدیعی

تهیه کننده:

محمدرضا پهلوان شمسی میبدی

تابستان ۱۳۹۲



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Shahrood Branch

Faculty of Engineering Technical- Group material

((M.Sc.)) Thesis

On ceramic

Subject:

Removal of zircon from Tile Glaze by Titanium dioxide

Thesis Advisor:

Saheb ali Manafi Ph.D.

Consulting Advisor:

Sayed hossein Badiie Ph.D.

By:

Mohamad Reza Pahlevan Shamsi Maybodi

Summer 2013

تقدیم به پدر و مادر عزیزم
که دعای خیر ایشان بدرقه راهم بود

و

تقدیم به همسر عزیزم، اسوه صبر و شکیبایی

و

تقدیم به میوه های زندگی ام
مبینا، ایمان، زهرا و کوثر

تقدیر و تشکر:

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند و سلام و درود بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین، بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل"

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درشتی من قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم‌داشت برای من بوده‌اند.

و از استاد با کمالات و شایسته، جناب آقای دکتر صاحبعلی منافی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند.

و از استاد صبور و با تقوا، جناب آقای دکتر سید حسین بدیعی که زحمت مشاوره این رساله را متقبل شدند.

و از استاد فرزانه و دلسوز، جناب آقای دکتر داوود قهرمانی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند

و در پایان از همسر عزیزم، به آن که سایبان عشق و آرامش و تکیه‌گاه امن و آسایش و برترین آموزگار خوش‌بینی و امید من در دوران تحصیل بود، تشکر و قدردانی می‌نمایم به پاس محبت و زحمات بی دریغش.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده:	۱
۱-۱- تعریف لعاب:	۴
۲-۱ اهداف اعمال لعاب	۴
۳-۱ چگونگی تشکیل شیشه‌های اکسیدی و ساختمان آنها	۵
۴-۱ ترکیب لعاب	۸
۱-۴-۱ مواد اولیه شبکه ساز	۹
۱-۴-۱-۱ سیلیس	۹
۲-۴-۱-۲ اکسید بور	۱۱
۲-۴-۱-۲ مواد اولیه دگرگون ساز شبکه	۱۱
۱-۴-۲-۱ اکسید سدیم	۱۲
۲-۴-۲-۲ اکسید پتاسیم	۱۲
۳-۴-۲-۳ اکسید کلسیم	۱۲
۴-۴-۲-۴ اکسید باریم	۱۳
۵-۴-۲-۵ اکسید سرب	۱۳
۶-۴-۲-۶ اکسید روی	۱۴
۷-۴-۲-۷ اکسید منیزیم	۱۵
۳-۴-۳ مواد اولیه واسطه	۱۵
۱-۴-۳-۱ آلومینا	۱۵
۵-۱ خواص مورد نظر لعاب	۱۶
۱-۵-۱ ذوب	۱۶
۲-۵-۱ ویسکوزیته	۱۷
۳-۵-۱ کشش سطحی	۱۸
۴-۵-۱ تطابق تناسب بین لعاب و بدنه	۱۹
۵-۵-۱ سختی لعاب	۲۰
۱-۵-۵-۱ خراش سختی	۲۰
۲-۵-۵-۱ عمق سختی	۲۰

- ۲۱ ۱-۵-۳- سایش سختی (استحکام سایشی)
- ۲۱ ۱-۵-۴- ضربه سختی
- ۲۱ ۱-۵-۶- پایداری شیمیایی
- ۲۲ ۱-۶- انواع لعاب از نظر ظاهری
- ۲۲ ۱-۶-۱- لعاب‌های ترانسپارانت:
- ۲۲ ۱-۶-۲- لعاب‌های مات
- ۲۳ ۱-۶-۳- لعاب‌های اپک (Opaque glazes)
- ۲۳ ۱-۶-۳-۱- عوامل تأثیرگذار بر روی شدت اپسیت‌های لعاب
- ۲۴ ۱-۶-۳-۲- مکانیزم‌های اپک کردن در لعاب
- ۲۵ ۱-۶-۳-۱- سیلیکات زیرکونیوم (زیرکن)
- ۲۶ خصوصیات زیرکن
- ۲۷ منابع زیرکن در جهان و ایران:
- ۲۷ تولید، عرضه و تقاضا:
- ۳۱ ۱-۶-۳-۲- دی اکسید تیتانیوم (تیتانیا)
- ۳۲ مشخصات کانیهای حاوی TiO_2 :
- ۳۳ فرآیند سولفات:
- ۳۴ فرآیند کلراید:
- ۳۷ فصل دوم
- ۳۷ مواد و روش‌ها
- ۳۸ ۲- مواد و روشها
- ۳۸ ۲-۱- مواد اولیه مصرفی در تهیه لعاب
- ۳۹ ۲-۲- مسیر کلی انجام پروژه
- ۴۰ ۲-۱- تهیه فریت
- ۴۵ ۲-۳- مطالعات و آزمایشات انجام شده
- ۴۵ ۲-۳-۱- ضریب انبساط حرارتی
- ۴۷ ۲-۳-۲- آنالیز طیف سنجی
- ۴۷ ۲-۳-۳- آنالیز فازی
- ۴۸ ۲-۳-۴- آنالیز ریز ساختاری
- ۴۸ ۲-۳-۵- تعیین نقطه نرمی

۴۹ آزمایشات استاندارد لعاب
۴۹ مقاومت شیمیایی ۱-۶-۳-۲
۴۹ مقاومت شوک حرارتی ۲-۶-۳-۲
۵۰ مقاومت در برابر رطوبت و گرما (تست اتوکلاو) ۳-۶-۳-۲
۵۱ تست مقاومت به سایش ۴-۶-۳-۲
۵۴ فصل سوم
۵۴ نتایج و بحث
۵۵ ۳- نتایج و بحث
۵۵ ۱-۳- آنالیز شیمیایی از مواد اولیه مصرفی در لعاب
۶۰ ۲-۳- رنگ سنجی
۶۴ ۳-۳- ضریب انبساط حرارتی
۶۸ ۴-۳- آنالیز فازی
۷۲ ۵-۳- بررسی مورفولوژی
۷۹ ۶-۳- آنالیز EDAX
۸۷ ۸-۳- خواص فیزیکی و شیمیایی لعاب
۸۷ ۱-۸-۳- مقاومت شیمیایی
۸۹ ۲-۸-۳- مقاومت سایشی
۸۹ ۳-۸-۳- مقاومت شوک حرارتی
۸۹ ۴-۸-۳- مقاومت در برابر انبساط حرارتی- رطوبتی (اتوکلاو)
۹۱ ۴- نتیجه گیری
۹۳ پیشنهادات:
۹۴ منابع:
۹۸ Abstract:

فهرست جداول

جدول ۱-۲ مواد اپیک کننده.....	۳۴
جدول ۲-۲ خواص فازهای تیتانیوم.....	۳۸
جدول ۳-۲ مشخصات کانی‌های حاوی TiO_2	۳۸
جدول ۴-۲ آنالیز مینرال‌های تیتانیوم استرالیایی.....	۳۹
جدول ۵-۲ خواص مکانیکی تیتانیا.....	۴۳
جدول ۱-۳ فرمول فریت‌ها.....	۴۹
جدول ۱-۴ نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی مواد اولیه.....	۶۵
جدول ۲-۴ نتایج طیف سنجی لعاب‌ها.....	۶۹
جدول ۳-۴ فازهای گزارش شده از پراش پرتو X و مشخصات آن‌ها.....	۷۹
جدول ۴-۴ نتایج آنالیز EDAX از مقطع لعاب نمونه‌های G و H.....	۹۱
جدول ۵-۴ نتایج مقاومت شیمیایی لعاب‌ها.....	۹۷
جدول ۶-۴ نتایج مقاومت سایشی لعاب‌ها.....	۹۸

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: نمودار تغییرات حجم- دما برای یک مذاب شیشه ساز..... ۶
- شکل ۲-۲: a ساختار کریستالین- b ساختار آمورف (شیشه ای) از ترکیب مشابه..... ۸
- شکل ۲-۳: تنش لعاب (C) تنش کششی (قوس مقعر (d) تنش فشاری (قوس محدب)..... ۲۳
- شکل ۱-۳: عکس لعاب‌های تولیدی..... ۵۰
- شکل ۲-۳: لعاب‌های G و H جهت انجام تست‌های XRD و دیلاتومتری..... ۵۱
- شکل ۳-۳: منحنی پخت کاشی منوپروزا..... ۵۱
- شکل ۳-۴: الف) دستگاه دیلاتومتر ب) جا نمونه‌ای دیلاتومتر..... ۵۴
- شکل ۳-۵: دستگاه طیف سنجی..... ۵۴
- شکل ۳-۶: دستگاه اتوکلاو..... ۵۸
- شکل ۳-۷: دستگاه تست مقاومت سایش..... ۵۹
- شکل ۳-۸: مراحل کلی انجام پروژه..... ۶۰
- شکل ۱-۴: حجم رنگ‌ها..... ۶۸
- شکل ۲-۴: زرد بودن رنگ لعاب‌ها..... ۷۰
- شکل ۳-۴: درصد سفیدی لعاب‌ها..... ۷۱
- شکل ۴-۴: تست دیلاتومتری از نمونه شاهد (A)..... ۷۴
- شکل ۵-۴: تست دیلاتومتری از نمونه G..... ۷۴
- شکل ۶-۴: تست دیلاتومتری از نمونه H..... ۷۴
- شکل ۴-۷: الگوی پراش پرتو X حاصل از لعاب G بعد از پخت..... ۷۷
- شکل ۴-۸: الگوی پراش پرتو X حاصل از لعاب H بعد از پخت..... ۷۷
- شکل ۴-۹: تصویر SEM از مقطع لعاب- انگوب- بدنه نمونه G با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر..... ۸۱
- شکل ۴-۱۰: تصویر SEM از مقطع لعاب- انگوب- بدنه نمونه H با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر..... ۸۱
- شکل ۴-۱۱: تصویر SEM از مقطع لعاب- انگوب- بدنه نمونه G با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر..... ۸۳
- شکل ۴-۱۲: تصویر SEM از مقطع لعاب- انگوب- بدنه نمونه H با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر..... ۸۳
- شکل ۴-۱۳: تصویر SEM از سطح لعاب نمونه G با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر..... ۸۴
- شکل ۴-۱۴: تصویر SEM از سطح لعاب نمونه H با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر..... ۸۴
- شکل ۴-۱۵: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه G با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۸۴

- شکل ۴-۱۶: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه H با بزرگ نمایی ۵۰۰۰ برابر ۸۴
- شکل ۴-۱۷: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه G با بزرگ نمایی ۱۰۰۰۰ برابر ... ۸۷
- شکل ۴-۱۸: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه H با بزرگ نمایی ۱۰۰۰۰ برابر ... ۸۷
- شکل ۴-۱۹: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه G با بزرگ نمایی ۲۰۰۰۰ برابر ... ۸۸
- شکل ۴-۲۰: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه H با بزرگ نمایی ۲۰۰۰۰ برابر ... ۸۸
- شکل ۴-۲۱: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه G با بزرگ نمایی ۵۰۰۰ برابر
جهت آنالیز نقطه ای ۸۸
- شکل ۴-۲۲: تصویر SEM از مقطع شکست لعاب نمونه H با بزرگ نمایی ۵۰۰۰ برابر
جهت آنالیز نقطه ای ۸۸
- شکل ۴-۲۳: منحنی EDAX از مقطع لعاب نمونه G در نقطه A ۸۹
- شکل ۴-۲۴: منحنی EDAX از مقطع لعاب نمونه G در نقطه B ۸۹
- شکل ۴-۲۵: منحنی EDAX از مقطع لعاب نمونه G در نقطه C ۸۹
- شکل ۴-۲۶: منحنی EDAX از مقطع لعاب نمونه G در نقطه D ۹۰
- شکل ۴-۲۷: منحنی EDAX از مقطع لعاب نمونه H در نقطه A ۹۰
- شکل ۴-۲۸: تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ حرارتی از دمای ۷۰۰ الی ۹۹۰ درجه
سانتی‌گراد ۹۲
- شکل ۴-۲۹: تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ حرارتی از دمای ۹۹۰ تا ۱۲۷۰ درجه
سانتی‌گراد ۹۳
- شکل ۴-۳۰: منحنی انقباض نمونه G ۹۵
- شکل ۴-۳۱: منحنی انقباض نمونه H ۹۶

چکیده:

سیلیکات زیرکونیوم ماده اولیه‌ای است که جهت بالا بردن سفیدی، مقاومت شیمیایی و مقاومت سایشی در تهیه لعاب‌های اپک کاشی استفاده می‌شود و به علت قیمت بالای این ماده، تا به حال تلاش‌های زیادی برای کاهش و یا حذف آن از لعاب صورت گرفته ولی نتایج مطلوب نبوده است. به نظر می‌رسد اکسید تیتانیوم به علت نزدیکی خواص شیمیایی و فیزیکی به این ماده، جایگزین مناسبی باشد و با توجه به ضریب شکست بالاتر آن می‌تواند مقدار مصرف آن نسبت به زیرکن کمتر باشد. مطالعه حاضر به بررسی حذف زیرکن در لعاب کاشی پرداخته است، جایی که حفظ کیفیت و کاهش قیمت تمام شده، پارامترهای مطرح هستند. بنابراین زیرکن از لعاب اپک کاشی حذف گردید و از اکسید تیتانیوم با فاز آاناتاز به مقدار یک سوم زیرکن استفاده شد. نتایج حاصل از رنگ سنجی نمونه‌ها مشخص کننده سفیدی بیشتر نسبت به لعاب مرجع است. بررسی فازی نمونه‌ها حذف زیرکن را به اثبات می‌رساند. بررسی ضریب انبساط حرارتی بیانگر نزدیکی ضریب انبساط حرارتی با نمونه شاهد می‌باشد. بررسی‌ها و آزمایشات ریزساختاری نشان از اتصال مناسب لعاب-انگوب- بدنه را دارد و نتایج به دست آمده از تست‌های شیمیایی، شوک حرارتی و مقاومت سایشی مناسب و طبق استاندارد بودند.

کلمات کلیدی: زیرکن- اکسید تیتانیوم- مقاومت سایشی- لعاب اپک- ریزساختار

فصل اول

مقدمه

در هر صنعتی، دوام در بازار رقابت جهانی در گرو دو پارامتر افزایش کمی و کیفی تولیدات و کاهش هزینه‌های تمام شده است.

در این راستا و با توجه به شرایط کشور در چند سال اخیر، حذف و یا حتی کاهش درصد استفاده از بعضی مواد وارداتی که تا حدی مشکل واردات را نیز به دلیل اهمیت استفاده از این مواد در صنعت انرژی هسته‌ای دارند می‌تواند در ادامه تولید و بقای صنایع مصرف کننده این مواد موثر باشد.

یکی از این مواد که در صنعت کاشی و سرامیک مطرح است زیرکن یا سیلیکات زیرکونیوم ($ZrSiO_4$) می‌باشد که به ویژه درصد نسبتاً بالایی از لعاب کاشی را به خود اختصاص می‌دهد.

منابعی از این ماده در کشور ما گزارش نشده است و مهمترین منابع دنیا را کشورهای آفریقای جنوبی، ایتالیا، استرالیا، آلمان و آمریکا به خود اختصاص داده‌اند، البته در ایران اخیراً چند شرکت به فرآیند وارد نمودن ماسه زیرکن از کشور آفریقای جنوبی و سایش آن روی آورده‌اند، لیکن باز این شرکت‌ها نیز همان مشکل واردات و محدودیت واردات را دارند.

زیرکن به دو صورت در بازار موجود است؛ یکی نوع ۳۲۵ مش یا ۴۵ میکرون که در فریت سازی عمدتاً کاربرد دارد و دیگری نوع ۵ میکرون که در لعاب سازی مصرف می‌شود و هدف ما در این طرح حذف استفاده از هر دو نوع در لعاب کاشی است.

لازم به ذکر است که هر چقدر زیرکون ریز دانه تر باشد، با توجه به فرآیند سایش سخت و زمان بر آن قیمت تمام شده آن نیز بیشتر می‌شود.

استفاده از زیرکن به عنوان یک عامل اپک کننده سبب افزایش سفیدی لعاب می‌شود، ضمن آنکه سبب افزایش مقاومت سایشی سطح لعاب نیز می‌شود.

البته حضور زیرکن تا حدی باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی لعاب کاشی نیز می‌شود که بایستی در جایگزینی‌ها این موارد را حتماً در نظر گرفت.

۲- مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- تعریف لعاب

لعاب لایه‌ی شیشه‌ای و نازک است که سطوح بدنه‌های سرامیکی را پوشانده و به وسیله‌ی ذوب مواد معدنی در سطح بدنه‌ها و یا به وسیله‌ی پخت بدنه در حضور بخارات قلیایی (به عنوان مثال لعاب‌های نمکی) به وجود می‌آید.

به نوعی دیگر می‌توان گفت لعاب دوغابی است که از ذرات معدنی- شناور در آب آماده می‌شود و قطعات خام یا پخته سرامیکی را به آن آغشته کرده و درون کوره در مرحله‌ی پخت قرار گرفته و به صورت لایه‌ی نازک شیشه‌ای درمی‌آید [۲-۶].

۲-۲ اهداف اعمال لعاب

۱- افزایش زیبایی قطعه

۲- افزایش استحکام قطعه

۳- افزایش مقاومت شیمیایی

۴- غیر قابل نفوذ نمودن بدنه‌های متخلخل

۵- بهداشتی نمودن سطوح فرآورده

۶- افزایش مقاومت در برابر سایش و سختی

۷- لمس کردن راحت تر قطعه

همچنان که در تعریف لعاب قید شد، لعاب‌ها با توجه به ساختمان آنها جزئی از انواع شیشه‌ها محسوب می‌شوند. بنابراین به منظور شناخت لعاب‌ها لازم است، در مورد چگونگی تشکیل شیشه‌ها و ساختمان آنها بحث گردد [۲-۶].

۳-۲- چگونگی تشکیل شیشه‌های اکسیدی و ساختمان آنها

به طور علمی، شیشه‌ها به این صورت تعریف می‌گردند:

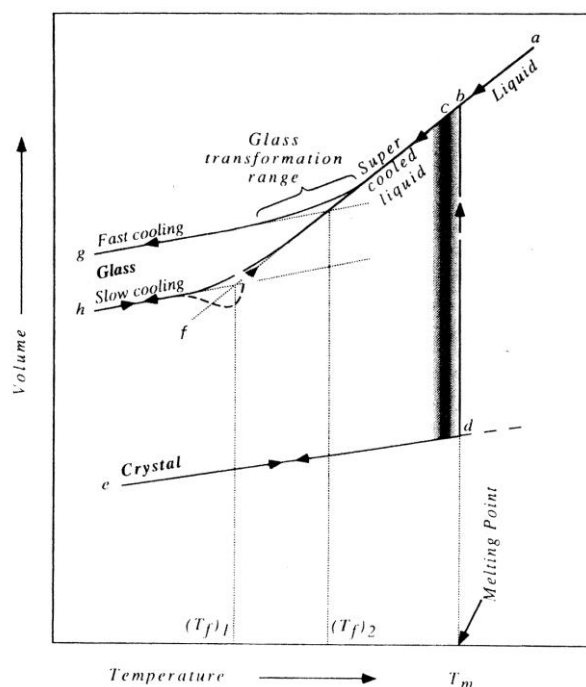
شیشه یک فرآورده‌ی معدنی یا غیرمعدنی حاصل از سرد شدن مذاب یا بخار می‌باشد، به نحوی که این ماده مذاب یا بخار در نتیجه‌ی سرد شدن بدون تبلور، به ماده‌ی صلب و محکم تبدیل گردد [۱].

برای بیان واضح تر مطلب لازم است به طور خلاصه در مورد ذوب سیلیکات‌ها و سرد شدن مذاب حاصل بحث شود.

اگر چه در تمامی درجه حرارت‌های بالاتر از صفر مطلق، کلیه اتمها دارای حرکت و لرزش می‌باشند ولی به هر حال در جامدات وضعیت و فاصله دو اتم مجاور نسبت به یکدیگر ثابت می‌باشد. با افزایش درجه حرارت دامنه‌ی حرکات و لرزش‌های اتم‌ها وسیع‌تر و بیشتر شده تا آنجا که اتم‌ها از سطح ماده جدا می‌گردند. این درجه حرارت اصطلاحاً نقطه ذوب ماده بوده و به عبارت دیگر در این درجه حرارت، یک ماده جامد به طور معمول ذوب می‌شود. در خلال ذوب اگر چه حرارت به وسیله ماده جذب شده ولی تا هنگامی که تمام ماده‌ی جامد به مذاب تبدیل نشود، درجه حرارت افزایش نمی‌یابد [۱-۶].

موارد بیان شده عکس العمل‌هایی بوده که مواد جامد در هنگام ذوب به طور معمول از خود بروز می‌دهند اما سیلیکات‌ها در هنگام ذوب به طور کلی چنین عکس العمل‌هایی را از خود نشان نمی‌دهند بدین معنی که سیلیکات‌های جامد برخلاف اکثر مواد جامد بلافاصله در نقطه‌ی ذوب خود، ذوب نشده و همچنین در خلال ذوب آنها نیز نقطه‌ی ذوب ثابت نمی‌ماند [۱-۶].

مایعات حاصل از ذوب سیلیکات‌ها در هنگام سرد شدن قاعدتاً باید در حدود نقطه ذوب خود منجمد شده و به بلور مربوطه تبدیل گردند. ولی با توجه به ویسکوزیته زیاد آنها در حدود نقطه ذوب، در عمل و به طور کلی این تبدیل صورت نمی‌گیرد و چنین مذاب‌هایی به مایعات فوق تبرید تبدیل می‌شوند. به عبارت دیگر مایعات تأخیر انجماد (فوق تبرید) در حقیقت مایعاتی هستند که در پایین تر از نقطه ذوب یا انجمادشان به صورت نیمه پایدار وجود دارند، در صورتی که در شرایط تعادلی باید در نقطه انجمادشان به جامد متبلور تبدیل می‌شوند. این مطلب در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. این شکل رابطه بین مایع- بلور، مایع تأخیر در انجماد و شیشه را در نمودار درجه حرارت- حجم نشان می‌دهد [۱-۲].



شکل ۱-۲- نمودار تغییرات حجم- دما برای یک مذاب شیشه ساز [۱-۲]

همچنان که در این شکل دیده می‌شود، سیلیکات‌های مذاب در حین سرد شدن در حالت تعادل و به طور تئوریک باید مسیر A را پیموده و در پایین تر از نقطه ذوب خود به بلور تبدیل گردند ولی در عمل این مایعات در کمتر از نقطه ذوب خود مسیر A را طی نکرده و به مایعات تأخیر در انجماد تبدیل می‌شوند.

در این حالت با کاهش درجه حرارت، حجم مایع تأخیر در انجماد تقریباً با همان سرعت در بالای نقطه ذوب کاهش می‌یابد.

این کاهش با سرعت تقریباً ثابت ادامه می‌یابد تا اینکه در یک نقطه‌ی خاص، شکست در منحنی پدید می‌آید.

(با کاهش درجه حرارت ویسکوزیته بیشتر و بیشتر افزایش یافته و بنابراین امکان حرکت اتم‌ها کمتر شده، تا اینکه شکست مذکور در منحنی به وجود می‌آید. در نقطه شکست ویسکوزیته آن قدر افزایش یافته است که مایع رفتار یک جامد را از خود نشان می‌دهد). این نقطه اصطلاحاً به نقطه تبدیل شیشه مشهور بوده و درجه حرارت مربوطه نیز درجه حرارت تبدیل شیشه (T_g) نامیده می‌شود. در پایین تر از این درجه حرارت، محصول سرد کردن

مذاب، شیشه خواهد بود. (منحنی‌های g و h)

درجه حرارت تبدیل به شیشه و به عبارت دیگر محل وقوع انحراف در منحنی، به وسیله‌ی سرد کردن مذاب مشخص می‌گردد.

بدین معنی که چنانچه سرعت سرد کردن آهسته تر باشد، درجه حرارت تبدیل شیشه (Tg) و دانسیته‌ی شیشه بیشتر خواهد بود (منحنی h) به طور معکوس چنانچه مذاب سریع سرد گردد، درجه حرارت تبدیل به شیشه، بیشتر و دانسیته شیشه کمتر خواهد بود. (منحنی g)

شکل ۱-۱ سرعت سرد کردن در محدوده‌ی تبدیل، خصوصیات مهم ساختمان شیشه‌ها را مثل دانسیته، ضریب شکست و غیره مشخص می‌نماید [۱-۲].

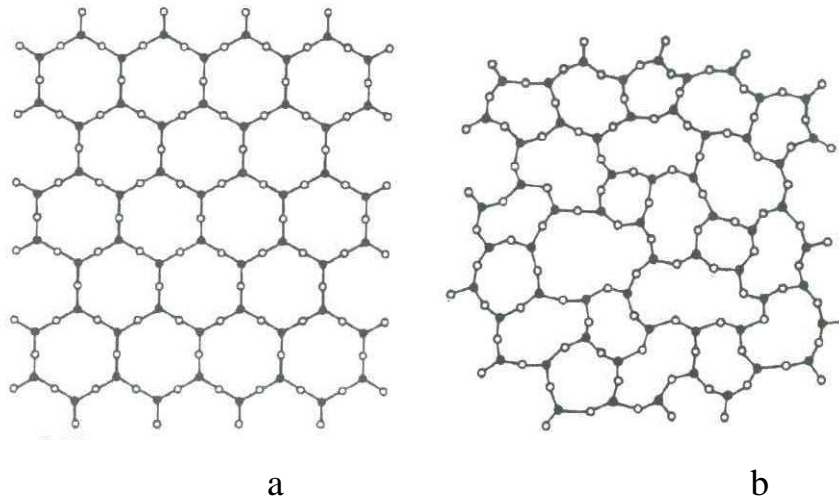
به منظور کسب آگاهی کلی در مورد لعاب‌ها و نقش اکسیدهای مختلف لازم است، ساختمان شیشه‌ها نیز مورد بحث قرار گیرد.

شناخت کامل ساختمان شیشه‌ها به خصوص شیشه‌های اکسیدی، که در ارتباط با لعاب‌های سرامیک مورد توجه می‌باشد، نیاز به بحث مفصلی داشته که حجم محدود این پروژه این امکان را فراهم نمی‌آورد.

ولی به هر حال با توجه به اهمیت و ضرورت بحث در این قسمت این مطالب به طور خلاصه بیان می‌شود.

طبق نظریه زاخاریاسن

ساختمان شیشه‌های سیلیسی، اساساً از چهار وجهی‌هایی متشکل از چهار یون اکسیژن و یک یون سیلیسیم تشکیل شده است. در شیشه‌های سیلیسی هر چهار وجهی به چهار وجهی‌های مجاور خود از طریق یون‌های اکسیژن موجود در زوایای چهار وجهی متصل است [۱]. تفاوت بین ساختمان شیشه‌ای سیلیس و سیلیس آزاد متبلور، وجود نظم در اتصال چهار وجهی‌های سیلیس به یکدیگر، در سیلیس متبلور و عدم وجود نظم در شیشه‌ی سیلیسی می‌باشد. این مطلب با توجه به شکل ۲-۲ کاملاً مشخص می‌گردد. در این شکل ساختمان سیلیس آزاد متبلور (a) و ساختمان سیلیس شیشه‌ای (b) مشاهده می‌شود [۱-۶].



شکل ۲-۲: a ساختار کریستالین - b ساختار آمورف (شیشه‌ای) از ترکیب مشابه [۱-۶].

۴-۲- ترکیب لعاب

به لحاظ آنکه مواد اولیه‌ی مورد استفاده در ساخت لعاب تأثیر ویژه‌ای بر کیفیت و خواص نهایی لعاب دارد، نخست باید هر یک از آنها مورد بررسی قرار گیرند. مهمترین مواد اولیه در تهیه‌ی لعاب، مواد اولیه‌ی اصلی می‌باشد، علاوه بر این مواد اولیه، اپک‌کننده‌ها و مواد رنگی هم در لعاب استفاده می‌شود [۲-۶].

به منظور تهیه‌ی لعاب‌های سرامیکی، مخلوطی از تعدادی از اکسیدهای اسیدی (SiO_2 , B_2O_3) و آمفوتر (ZrO_2 , TiO_2) بازی (Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , ZnO , PbO) و Al_2O_3) با هم ترکیب می‌شوند تا هم از نظر ظاهری (براقیت، پشت‌نمایی یا سفیدی و رنگ)

و هم از نظر فنی (سازگاری با بدنه کاشی و با برنامه پخت، مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی خوب جهت مقاومت به سایش، تنش و یا شرایط ضربه خوردن در هنگام استفاده) رضایت بخش باشد [۶-۲]. مقاوم کردن لعاب‌های سرامیکی با اضافه کردن فازهای کریستالین با دیرگدازی بالا و دارای سختی یا استحکام بالا بدست می‌آید (کوراندوم، مولایت، زیرکون، روتایل، بتا اسپدومن و آندلوزیت) که نامحلول مانده و در زمینه شیشه‌ای پایدار هستند یا در مرحله آنیل کردن لعاب به عنوان فاز مقاوم کننده (زیرکن، دیوپساید (CaO, MgO, SiO_2)) و بتا اسپدومن $(Li_2O, Al_2O_3, 4SiO_2)$ رسوب می‌کنند [۱۰-۲].

لعاب‌ها و شیشه‌های سیلیکاتی شامل سه گروه اصلی مواد اولیه می‌باشند.

۲-۴-۱- مواد اولیه شبکه ساز

این مواد اولیه که سازنده اصلی لعاب و شیشه هستند، ساختار نهایی لعاب را تعیین می‌کنند. شبکه سازها، اساس و پایه‌ی لعاب و شیشه بوده و به طور کلی به شکل تتراندر می‌باشند. شبکه سازها از کاتیون‌هایی تشکیل شده که دارای انرژی پیوندی بین کاتیون و اکسیژن kj / mol ۳۵۰-۵۰۰ هستند. یعنی شدت میدان بسیار قوی دارند.

فرمول عمومی آنها RO_2 ، R_2O_3 و R_2O_5 می‌باشد. که R عنصر شبکه ساز است. این مواد اولیه می‌توانند به تنهایی و بدون مواد اولیه دیگر به حالت شیشه‌ای در آیند. ضمناً به نام اکسیدهای اسیدی نیز نامیده می‌شوند [۶-۱].

لازم به ذکر است هیچ گاه یک اکسید شبکه ساز به تنهایی به عنوان لعاب مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. و لی این اکسید شبکه ساز به تنهایی به صورت شیشه مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیرا لعاب وابسته به بدنه می‌باشد و برای اینکه بین لعاب و بدنه تطابق وجود داشته باشد بایستی از چند اکسید استفاده نمود [۶-۲].

۲-۴-۱-۱- سیلیس

سیلیس با اکسیدهای دیگر (اکسید قلیایی) تشکیل یونکتیک با دمای کم می‌دهد. به صورت کوارتز به لعاب افزوده می‌شود [۶-۲]. سیلیس باید فاقد Fe_2O_3 باشد در غیر این صورت فریت زردرنگ به دست می‌آید. اگر مقدار سیلیس بیش از حد معمول باشد باعث جدایش بلوری می‌شود و با زیاد شدن سیلیس نقطه مذاب افزایش می‌یابد [۶-۲]. اغلب مواد حل شونده در آب را با آن نوب می‌کنند تا سیلیکات تشکیل شود و در آب نامحلول شود. ضریب انبساط را کاهش می‌دهد پس با ترکهای موئین مقابله می‌کند. هر چه سیلیس بیشتر شود استحکام فشاری لعاب