Archive of SID

ساخت رنگدانه مشکی مناسب برای دکور شیشه

رویا آقابابازاده*+
تهران، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

مریم صمدانی
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد، کد پستی ۱۶۸۴۴

مریم صالحی
تهران، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

علیرضا میرحبیبی
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد، کد پستی ۱۶۸۴۴

چکیده: *هدف از انجام این تحقیق، دستیابی به فرمول مناسب لعاب مشکی روی شیشه‌های سودالایم است. ساخت لعاب روی شیشه، شامل دو مرحله سنتز رنگدانه و ساخت فریت مناسب آن با قابلیت اعمال زیر دمای نرم‌شوندگی شیشه پایه است. رنگدانه سیاه، دارای ساختار اسپینلی از عنصرهای کروم، منگنز، آهن، نیکل، مس و کبالت است. با استفاده از مراجع و منابع مطالعاتی، ۲۱ ترکیب برای رنگ مشکی در نظر گرفته شد که در دمای ۱۲۰۰ تا ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز، سپس آسیاب و دانه‌بندی شدند. برای تهیه لعاب در حدود ۵ تا ۱۰ درصد از رنگدانه‌های مورد نظر به فریت مناسب اضافه شد. سپس روی شیشه اعمال و در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد پخته شد. در این پژوهش از آنالیزهای XRD، PSA، STA برای بررسی رنگدانه‌های سنتزی به‌کاررفته در لعاب استفاده شد. همچنین رنگدانه‌هایی که از لحاظ ظاهری دارای رنگ مناسبی بودند، مورد آزمون طیف‌سنجی CIELAB قرار گرفتند و نتیجه‌های نمونه‌های بهینه مورد مقایسه قرار گرفت. ترکیب عنصرهای کروم، آهن، کبالت، نیکل و سنتز آنها در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، بر پایه اسپینل بهترین رنگ مشکی را در این تحقیق ارایه می‌دهند.*

واژه‌های کلیدی: *شیشه، لعاب، رنگدانه، اسپینل، سنتز، دکور.*

KEY WORDS: *Glass, Glaze, Pigment, Spinel, Synthesis, Decoration.*

مقدمه

شیشه برای تهیه‌ی انواع دکور، معماری فنی و علمی و بسیاری از ابزار و لوازم به‌کار رفته در زندگی روزانه اهمیت قابل توجهی دارد. تعداد و ظرفیت کوره‌های شیشه‌سازی برای تأمین نیازهای رو به رشد بازار، روبه افزایش است. با توجه به تنوع رنگ و سلیقه‌های گوناگون، شیشه‌های رنگی باید دارای بازاری به اندازه‌ی کافی باشند تا زیان حاصل از تغییر رنگ فرآورده‌ها در یک تولید پیوسته

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: r_babazadeh@yahoo.com

www.SID.ir

Archive of SID

جبران شود. به همین جهت، به جای ایجاد رنگ در بدنه‌ی شیشه می‌توان خواص نوری را به وسیله‌ی پوشش‌دهی، با روش‌های مناسب مانند رسوب از طریق فاز بخار یا لعاب‌کاری، بدون توقف یا تغییر در فرایند ساخت شیشه شفاف تغییر داد.

متداول‌ترین ویژگی این نوع پوشش‌ها افزایش بازتاب از سطح شیشه هم در کاربردهای هنری و هم در کاربردهای تخصصی مانند جلوگیری از عبور حرارت خورشید است.

لعاب، پوششی شیشه‌ای ترانسپارنت[۱] (شفاف) یا اپک[۲] (کدر) است که به صورت رنگی یا بدون رنگ و با روش‌های متفاوت بر روی سرامیک‌ها اعمال می‌شود. سپس در دمایی‌که به طور معمول پایین‌تر از دمای پخت بدنه‌های سرامیکی، است حرارت داده شده و باعث تشکیل شیشه‌ای ویسکوز و همگن در سطح جسم سرامیکی می‌شود [۱].

با توجه به اینکه نقطه نرم شوندگی شیشه‌های سودالایم[۳]، در حدود ۶۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۲]، لعاب‌های مورد استفاده افزون بر داشتن چسبندگی به بدنه باید بتوانند پایین‌تر از این دما به طور کامل ذوب شوند و سطح شیشه‌ای به‌وجود آورند. بنابراین، به اکسیدهای شبکه‌ساز مقدارهای قابل توجهی از گدازآورها (اکسیدهای سرب، بور و قلیایی‌ها) افزوده می‌شود تا دمای پخت لعاب حاصل کاهش یابد.

هدف‌های به کارگیری لعاب عبارت‌اند از [۳]:

- بهبود ظاهری و ایجاد جلوه‌های تزئینی
- افزایش استحکام مکانیکی
- افزایش مقاومت در برابر مواد شیمیایی با pH اسیدی و بازی
- افزایش مقاومت در برابر نفوذ سیالات اعم از مایعات و گازها
- تشکیل سطح صاف و صیقلی روی مواد متخلخل و متراکم
- بهبود مقاومت در برابر خزش
- بهبود مقاومت گرمایی

برای ایجاد رنگ در یک زمینه شیشه‌ای سه روش وجود دارد که عبارت‌اند از [۴و۵]:

۱- در روش اول، می‌توان یون‌های فلزهای واسطه را به طور مستقیم به لعاب افزود. هنگام پخت در کوره، این یون‌ها حل و رنگ خود را به لعاب منتقل می‌کنند. اما در ضخامت‌های کم به ندرت می‌توان قدرت و خلوص رنگ کافی را ایجاد کرد.

۲- روش دوم ایجاد رنگ، رسوب دادن یک بلور در لعاب است. اکسیدهای ویژه‌ای مانند تیتان و زیرکونیا با درصدهای وزنی متفاوت در یک ماده شیشه‌ای در دمای بالا حل و در اثر سرد کردن دوباره متبلور می‌شوند که ایجاد رنگ سفید اپک می‌کنند. این روش برای رنگ‌های غیر سفید فاقد کنترل لازم برای حصول نتیجه‌های تکرار پذیر است. بنابراین کم‌تر از آن استفاده می‌شود.

۳- روش سوم ایجاد رنگ، پخش کردن یک بلور نامحلول یا بلورهای رنگی در زمینه است. بدین وسیله رنگ بلور به زمینه شفاف منتقل می‌شود. این روش یکی از متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای ایجاد رنگ در لعاب‌های شیشه‌ای است.

ساختار رنگدانه‌ها

رنگ ناشی از وجود یک اتم و یا یون به نوع اتم‌های مجاور و پیوند بین آنها بستگی دارد. زیرا ترکیب این اتم‌ها می‌تواند باعث تغییر در عکس‌العمل و رفتار یون مولد رنگ در برابر شعاع‌های نور شود. دراین‌باره مثال‌های فراوانی وجود دارد که یکی از مشهورترین مثال‌ها رفتار ترکیب‌های کروم در محیط‌های متفاوت است. مشتقات کروم به طور معمول و در اکثر مواقع باعث ایجاد ته‌رنگ‌های سبز در ترکیبات سرامیک می‌شوند. کروم در کنار قلع، ته‌رنگ‌های صورتی را به وجود آورده و یا در محیط‌های غنی از منگنز (مثل لعاب پرسلان‌ها[۴]) باعث ایجاد ته‌رنگ‌های قهوه‌ای می‌شود.

همچنین مشتقات کبالت مثالی دیگر در این مورد هستند. بیشتر ترکیب‌های کبالت در بدنه‌ها و لعاب‌های سرامیک باعث ایجاد ته‌رنگ‌های متنوع آبی می‌شوند. ولی فسفات کبالت ته‌رنگ صورتی ایجاد نموده و به همین دلیل با استفاده از کبالت در بدنه‌های چینی استخوانی، ته‌رنگ‌های صورتی تا بنفش کم‌رنگ به وجود می‌آورند. رنگ‌های حاصل از مشتقات مس نیز با توجه به ترکیب محیط اطراف خود تغییر می‌یابند. مس به‌طور معمول در ترکیب‌های سرامیک باعث ایجاد ته‌رنگ‌های سبز می‌شود. ولی چنانچه مشتقات مس در لعاب‌هایی که حاوی مقدارهای زیادی اکسیدهای قلیایی باشد به‌کار روند، ته‌رنگ‌های زیبای آبی، سبز و آبی فیروزه ای به وجود می‌آید. رنگ‌های حاوی گوگرد، مثل رنگ‌های قرمز و نارنجی که به طور کلی سولفوسلنید ـ کادمیم بوده در لعاب‌های حاوی سرب همواره باعث رنگ سیاه می‌شوند [۱]. در بسیاری از موارد برای جلوگیری از حل شدن ماده مولد رنگ در فاز مایع و در نتیجه جلوگیری از تغییر رنگ مورد نظر،

(۱) Transparent
(۲) Opac
(۳) Soda lime
(۴) Porcelains

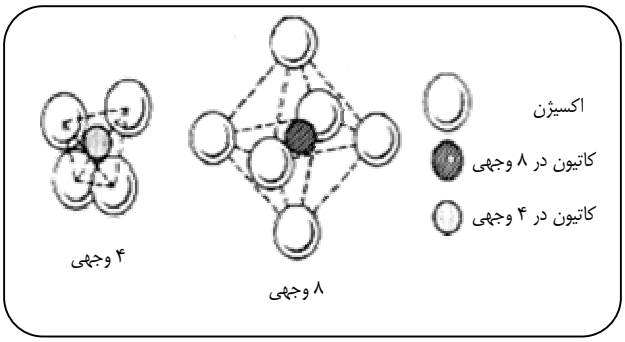
www.SID.ir

Archive of SID

لازم است که ماده مولد رنگ دارای مقاومت شیمیایی مناسبی در برابر فاز مایع باشد. مواد مولد رنگی که دارای ساختمان اسپینل[۱] هستند، دارای مقاومت شیمیایی بسیار زیاد بوده بنابراین، مولدهای رنگ بسیار مقاوم و پایدار هستند [۶].

اسپینل‌ها، دارای فرمول کلی AB_2O_4 و ساختمان مکعبی متراکمی هستند. در این فرمول A نماینده یک کاتیون دو ظرفیتی، و B نماینده یک کاتیون سه ظرفیتی است. واحد شبکه اسپینل‌ها از ۳۲ یون اکسیژن ساخته شده است، که این اکسیژن‌ها هشت ۴ وجهی و شانزده ۸ وجهی را به وجود می‌آورند (شکل ۱). اسپینل‌ها بر دو نوع هستند: اسپینل‌های معمولی و اسپینل‌های معکوس. در اسپینل‌های معمولی، کاتیون‌های A مرکز ۴ وجهی‌ها و کاتیون‌های B مرکز ۸ وجهی‌ها را اشغال می‌کنند. در اسپینل‌های معکوس همه‌ی کاتیون‌های A و نیمی از کاتیون‌های B در مرکز ۸ وجهی قرار گرفته که به همین دلیل فرمول این نوع اسپینل‌ها به‌صورت $B(AB)O_4$ نشان داده می‌شود. اسپینل‌های معکوس، در مجموع بیشتر مشاهده شده است.

به هر حال، مطلب مهم در مورد اسپینل‌ها این نکته است که شبکه متراکم یون‌های اکسیژن، عامل پایداری و مقاومت شیمیایی بسیار زیاد اسپینل‌ها بوده و همین عامل است که باعث اهمیت زیاد این نوع ساختار، در بحث رنگ‌های سرامیک می‌شود [۷].



شکل ۱ـ چهار وجهی‌ها و هشت وجهی‌ها در ساختمان اسپینل.

آماده سازی رنگدانه‌ها

آماده‌سازی رنگدانه، شامل مرحله‌های مخلوط کردن و کلسینه کردن مواد اولیه، شستشو و آسیاب کردن فراورده است. رایج‌ترین روش برای مخلوط کردن مواد، آسیاب‌تر می‌باشد. پس از آسیاب و خشک کردن، تکلیس مواد اولیه در کوره انجام می‌شود. این عمل برای پایدار کردن ترکیب و امکان استفاده از آن در بدنه و لعاب است. در خلال کلسینه‌کردن، بسته به طبیعت مواد خام و فراورده‌ی نهایی مورد نظر، ممکن است عکس‌العمل‌های متفاوتی اتفاق بیافتد. حداقل دمای کلیسنه کردن، دمایی است که رنگ در آن دما پخته می‌شود.

مواد خام، در اثر حرارت گازهایی مانند کربنات‌ها و سولفات‌ها را از دست می‌دهند. در صورت وجود گازها در ترکیب و اعمال آن به بدنه، خروج گاز باعث حباب‌دارشدن سطح بدنه می‌شود.

همچنین در حین عمل کلسینه‌کردن بین مواد اولیه رنگ‌زا و بی‌رنگ واکنشی صورت می‌گیرد. یکی از این ترکیب‌های اسپینل‌ها هستند که به وسیله‌ی واکنش‌های جامد در دماهای بالا ایجاد می‌شوند. سپس رنگ تولید شده خرد شده و شسته می‌شود تا اگر مواد معدنی در آن وجود دارد، خارج شوند. در مورد اندازه ذره‌های ترکیب، قانون مشخصی وجود ندارد ولی به طور کلی قید می‌شود که همه ذره‌های رنگدانه باید از الک با مش ۳۰۰ عبور کنند. چنانچه ابعاد ذره‌های ترکیب، بیش از حد بزرگ باشند سطح آن پس از پخت غیر یکنواخت، دانه دانه و لکه دار به نظر می‌رسد. از طرفی خرد کردن بیش از حد نیز می‌تواند موجب کم‌رنگ شدن رنگ حاصل و ایجاد مشکلاتی در هنگام استفاده از آن می‌شود [۶].

پیگمنت‌های سیاه

رنگدانه سرامیکی سیاه از کلسینه کردن چند اکسید متفاوت و تشکیل ساختار اسپینل ساخته می‌شوند. فرمول‌بندی رنگ‌های سیاه انعطاف‌پذیری زیاد ساختار اسپینل را در ترکیب مواد متفاوت نشان می‌دهد. یون دو ظرفیتی مورد استفاده می‌تواند کبالت، منگنز، نیکل، آهن یا مس باشد. یون‌های سه ظرفیتی می‌توانند آهن، کروم، منگنز یا آلومینیم باشند [۸ و۹].

در ادامه، پنج ترکیب اسپینل سیاه آورده شده است:

ـ اسپینل کرومیت مس[۲]
ـ اسپینل کبالت آهن[۳]
ـ اسپینل کرومیت کبالت آهن[۴]
ـ اسپینل فریت منگنز[۵]
ـ اسپینل کروم، آهن، نیکل[۶]

(۱) Spinel
(۲) Copper chromite black spinel
(۳) Iron cobalt black spinel
(۴) Iron cobalt chromite spinel
(۵) Manganese ferrite black spinel
(۶) Chromium iron nikel black spinel

www.SID.ir

Archive of SID

یکی دیگر از پیگمنت‌های سیاه، که دارای شبکه اسپینل نیست هماتیت کروم[۱] است. این پیگمنت در سیستم‌های عاری از روی استفاده می‌شود، زیرا در مجاورت روی اکسید ساختار اسپینل تشکیل و در نتیجه رنگ قهوه‌ای حاصل می‌شود.

پیگمنت سیاه دیگر، اسپینل آهن، کبالت و کروم[۲] است. در برخی سیستم‌ها این پیگمنت ته‌رنگ سبز پیدا می‌کند. این پیگمنت در سیستم‌های حاوی روی توصیه می‌شود. برای یک پیگمنت سیاه با ته‌رنگ بسیار کم آبی، اسپینل آهن، کبالت، کروم و مقداری منگنز و درصد بالای کبالت استفاده می‌شود.

برای رنگ سیاه با ته‌رنگ قهوه‌ای از Manganese ferrite black استفاده می‌شود. در موردی که سیستم عاری از کبالت است، اسپینل مس، کروم به کار می‌رود. این پیگمنت برای پخت زیر دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در شیشه‌ها و میناها به کار می‌رود. برای سیستم‌های شامل روی و دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، اسپینل کروم، آهن و نیکل پیشنهاد می‌شود [۱۰]. انتخاب یک رنگدانه ویژه تا حدودی به لعابی که رنگدانه در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد، بستگی دارد. اگر مراقبت کافی انجام نشود، ممکن است رنگدانه پس از پخت در کوره ته‌رنگ سبز، آبی یا قهوه‌ای نشان دهد [۸ و۹].

بخش تجربی

تهیه رنگدانه (مواد اولیه)

مواد اولیه مورد نیاز شامل اکسید آهن، مس، نیکل، کبالت، منگنز و کروم در مقیاس صنعتی و خلوص ۹۹ درصد انتخاب شد.

انتخاب و توزین دقیق مواد اولیه

با توجه به منابع مطالعاتی و روش سعی و خطا، ۲۱ ترکیب برای سنتز رنگدانه مشکی در نظر گرفته شد که در جدول ۱ آورده شده است.

مخلوط کردن و آسیاب مواد اولیه

برای ساخت رنگدانه، مواد اولیه در آسیاب ماهواره‌ای (شرکت Fritsch مدل Pulverisette ۲) با سرعت ۱۵۰ rpm و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط و عمل آسیاب به صورت خشک انجام شد.

تکلیس ترکیب

پس از آسیاب مواد اولیه، پودر حاصل در داخل بوته‌های آلومینایی ریخته شده و در داخل کوره محفظه‌ای ساخت شرکت آذر در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. سرعت گرم و سرد کردن در تمامی ترکیب‌ها، ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، مدت زمان نگه‌داری در دمای کلسینه کردن ۲ ساعت و محیط کوره اتمسفر معمولی (اکسیدی) بوده است. بیشترین دمای پخت رنگدانه‌ها با توجه به تنوع ترکیب ۱۲۰۰ تا ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد.

بررسی اثر دما در سنتز دو رنگدانه

به منظور بررسی اثر دما بر فام رنگ، نمونه اول و دوم از جدول ۱ در دماهای ۱۲۰۰ تا ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. جدول ۲ نتیجه‌های سنتز در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد.

فراوری رنگدانه

بعد از کلسینه کردن، نمونه‌های شماره ۱، ۲، ۳، ۴، ۱۱، ۱۲، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۸، ۲۰، ۲۱ رنگ مشکی خوبی در مقایسه چشمی داشتند. رنگدانه‌های آسیاب شده را برای دستیابی به دانه‌بندی مناسب، از الک با مش ۴۰۰ عبور داده و شستشو داده شد. با انجام شستشو، مواد اضافی در آب حل شده و رنگدانه خلوص بیشتری پیدا می‌کند. عنصرهایی که در هنگام شستشو از رنگدانه خارج می‌شوند، ممکن است سولفات‌ها، نمک‌ها و اکسید کروم باشند.

برای شستشو، رنگدانه را در داخل ظرفی با آب مخلوط و سپس ظرف را قدری خم کرده تا آب روی آن، خارج شود. این فرایند چندین بار تکرار شد تا شستشو به نحو مناسب‌تری انجام شود. برای سهولت کار، شستشو به وسیله‌ی دستگاه سانتریفوژ نیز قابل انجام است که در آن شستشو تا زمانی ادامه می‌یابد که آب به طور کامل صاف شود. در ضمن به کارگیری آب گرم، سرعت شستشو را چندین برابر افزایش می‌دهد [۱۱]. بعد از عملیات شستشو رنگدانه برای خشک شدن در خشک‌کن قرار می‌گیرد.

تهیه فریت

انتخاب و توزین مواد اولیه

برای اعمال این رنگدانه مشکی به لعاب ترانسپارنت با دمایی پایین‌تر از دمای نرم‌شوندگی شیشه مورد نظر نیاز است. از فرمول پایه زیر برای ساخت فریت استفاده شد [۱۲]:

ترکیب	SiO_2	PbO	H_3BO_3
درصد وزنی	۱۰	۷۰	۲۰

(۱) Chromium black hematite

(۲) Iron cobalt chromite black spinel

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ـ فرمولاسیون رنگدانه‌های تهیه شده (درصد وزنی).

ردیف	Cr_2O_3	CuO	Fe_2O_3	MnO	MnO_2	Co_2O_4	Co_2O_3	NiO	توضیحات
۱	۴۴	–	۲۴	–	۲۲	۱۰	–	–	مرجع [۷]
۲	۴۴	–	۲۴	–	–	۲۲	–	۱۰	–
۳	۳۳/۳۳	–	۲۷/۲	۷/۷۵	–	۱۲/۶۶	–	۱۸/۷۳	–
۴	۳۲/۵۷	–	۲۶/۹۲	۷/۵۸	–	۱۲/۳۵	–	۲۰/۳	–
۵	۳۳/۲	–	۳۱/۱	۸/۱	–	–	۶/۷	۱۸/۶	–
۶	۳۳/۳۳	–	۳۳/۳۳	–	–	۳۳/۳۳	–	–	مرجع [۸]
۷	۳۳	–	۳۴/۶	–	–	–	–	۳۲/۴	مرجع [۸]
۸	۲۳	–	۲۴/۱۸	–	۲۰/۵	–	–	۳۲/۳۱	مرجع [۸]
۹	۳۲/۶۲	۱۷/۰۹	۳۴/۲۷	–	–	–	–	۱۶/۰۳	مرجع [۸]
۱۰	۳۲/۳۴	–	۳۳	۳	۰/۸۳	–	–	۳۰/۹	مرجع [۸]
۱۱	۳۴/۱۶	–	۲۸/۷	–	۳/۵۵	–	–	۳۰/۲۲	مرجع [۸]
۱۲	۵۴/۳	–	۶/۱۷	–	–	۲۷/۱۶	–	۱۲/۳۴	–
۱۳	۵۴/۳	–	۶/۱۷	–	۱۲/۳۴	۲۷/۱۶	–	–	–
۱۴	۵۷/۹	–	–	–	۱۳/۱۵	۲۸/۹	–	–	–
۱۵	۵۷/۹	–	–	–	–	۲۸/۹	–	۱۳/۱۵	–
۱۶	۴۰/۵	۱۳/۵	۲۴	–	–	۲۲	–	–	–
۱۷	۴۰/۵	۱۳/۵	۲۴	–	–	۱۲	۱۰	–	–
۱۸	۲۳/۶۷	–	۳۶/۷	۹/۵۸	–	–	۷/۹۲	۲۲	–
۱۹	۲۸/۲	–	۳۰/۸	–	–	–	۲۸/۲	۱۲/۸۳	–
۲۰	۳۲/۴	–	۴۱/۱	–	۵/۹	–	۲۰/۶	–	–
۲۱	۳۴/۵	–	۲۵/۵	–	–	–	۲۰/۵	۱۹/۵	–

جدول ۲ـ چگونگی افزایش سیاهی رنگدانه مشکی با افزایش دمای سنتز (رنگدانه‌های ۲۰ و ۲۱ جدول ۱).

کد	دما	رنگ	دما	رنگ	دما	رنگ	دما	رنگ
۲۰	۱۲۰۰ °C	قهوه‌ای پررنگ	۱۲۵۰ °C	سبز یشمی	۱۳۰۰ °C	یشمی مایل به سیاه	۱۳۵۰ °C	خوب
۲۱	۱۲۰۰ °C	پررنگتر از نمونه ۲۰	۱۲۵۰ °C	سبز خیلی پررنگ	۱۳۰۰ °C	سبز مایل به سیاه	۱۳۵۰ °C	خوب

مخلوط کردن مواد اولیه

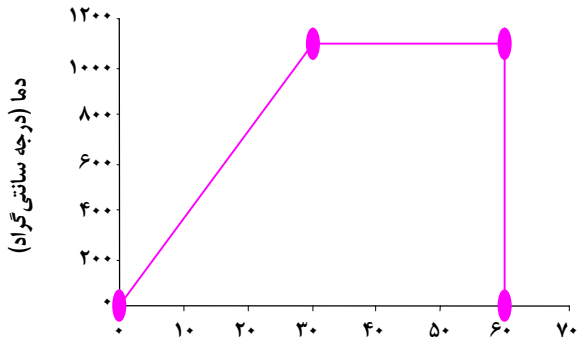
در این مرحله مواد اولیه برای اختلاط در آسیاب ماهواره‌ای با سرعت ۱۵۰ rpm به مدت نیم ساعت به صورت خشک آسیاب می‌شوند. باید در نظر داشت که آسیاب ناکافی مواد اولیه از جمله عوامل مهم تأثیرگذار بر عدم ذوب صحیح لعاب خواهد بود.

ذوب مخلوط مواد اولیه

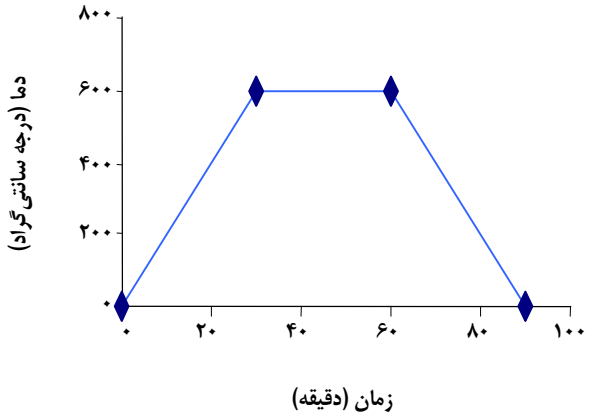
بعد از آسیاب، مخلوط مواد اولیه در بوته‌های مناسب در کوره آسانسوری ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد شرکت آذر ذوب شدند. دمای ذوب، مدت زمان رسیدن به دما و ماندگاری در دما، بسته به نوع ترکیب متفاوت است. باتوجه به دیاگرام‌های فازی، دمای ذوب ترکیب‌های حدود ۱۰۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد است. همچنین با توجه به‌نوع مواد اولیه و استفاده از کمک ذوب‌های مناسب زمان رسیدن به دما، ۳۰ دقیقه و زمان ماندن در آن نیز ۳۰ دقیقه بوده است. شکل ۲ نمایی از منحنی حرارتی ذوب فریت را نشان می‌دهد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲ـ نمایی از منحنی حرارتی ذوب فریت.



شکل ۳ـ نمایی از منحنی حرارتی پخت لعاب.

لعاب‌های حاصل نباید حاوی دانه‌های ذوب نشده از مواد اولیه باشند. اما اگر در شرایطی مقداری از ترکیب ذوب نشده باقی مانده باشد، باید مدت زمان نگه‌داری در دما افزایش یابد تا سیالیت مناسب حاصل شود. زمان نگه‌داری در دما به دلیل فراریت عنصرهایی همچون سرب و بور از یک حد بهینه نباید بیشتر باشد. به این نکته نیز توجه شود که روند افزایش دما منوط به بیشترین دمای نهایی پخت فراورده (حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) است. درصورتی‌که دمای ذوب بسیار بالا باشد، با وجود اینکه ذوب ترکیب صورت می‌گیرد لیکن تجربه نشان داده است که پخت آن در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر نیست. هنگامی‌که مذاب ویسکوزیته مناسبی پیدا کرد، بوته‌های حاوی مذاب از کوره خارج شده و به سرعت در داخل آب تخلیه شد تا فریت حاصل شود.

آماده‌سازی فریت

برای دستیابی به دانه‌بندی مناسب، به مدت نیم ساعت در آسیاب ماهواره‌ای (شرکت Fritsch مدل Pulverisette ۲) با سرعت ۱۵۰ rpm آسیاب شد. در نهایت پودر حاصل با استفاده از شیکر از الک با مش ۳۰۰ تا ۴۰۰ عبور داده شد تا اینکه فریتی با دانه‌بندی مطلوب به دست آید. سپس فریت تهیه شده برای خشک شدن کامل در داخل خشک‌کن قرار داده شد.

تهیه لعاب و اعمال آن روی شیشه

رنگدانه‌هایی که از لحاظ چشمی دارای رنگ سیاه بهتری بودند و در هنگام شستشو ثبات رنگی داشتند (نمونه‌های ۱، ۲، ۱۱، ۲۰، ۲۱ از جدول ۱) برای اختلاط با فریت انتخاب شدند. همچنین از رزین‌های گرمانرم به عنوان سیال حامل لعاب استفاده شد. برای آماده‌سازی لعاب، ۵۰ تا ۷۰ درصد حلال و ۵ درصد رنگدانه به فریت ریزدانه اضافه شد و در آسیاب ماهواره‌ای (به مدت زمان نیم ساعت و سرعت ۱۵۰ rpm) قرار داده شد.

در نهایت مواد معلق آماده شده روی شیشه‌های سودالایم با ابعاد ۲×۲ سانتی‌متر اعمال شدند، و در دمای ۶۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه حرارت داده شدند (شکل ۳).

نمونه‌های حاوی رنگدانه‌های شماره ۱ و ۱۱ بعد از پخت، رنگ مطلوبی نداشتند و متمایل بـه طوسی بودنـد. اما سـه نمونـه دیگر که حاوی رنگدانه‌های شماره ۲، ۲۰ و ۲۱ بودند دارای رنگ مطلوبی بودند.

آزمایش‌ها

شکل ۴ نمودار رنگ‌سنجی در سیستم اسپکتروفتومتری نمونه‌های شماره ۱، ۱۱، ۲، ۲۰ و ۲۱ را نشان می‌دهد. این آزمایش با دستگاه شرکت Gretag macb مدل Color Exe ۷۴۱ G۱ انجام شد.

شکل ۵ طیف XRD رنگدانه شماره ۲۱ را نشان می‌دهد. تجزیه تشخیص فازی با دستگاه شرکت Siemens مدل D۵۰۰ تیوب مس، ۳۰kw و ۲۵ ma انجام شد.

شکل ۶ نمودار STA مخلوط رنگدانه شماره ۲۱ و فریت (لعاب) را نشان می‌دهد. تجزیه حرارتی با دستگاه شرکت Polimer laboratory مدل PL STA ۱۶۴۰ ، ۳۰am و ۲۴۰v انجام شد.

www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۷ توزیع دانه‌بندی رنگدانه شماره ۲۱ و شکل ۸ توزیع دانه‌بندی رنگدانه شماره ۲۱ و فریت (لعاب) را نشان می‌دهد. تجزیه PSA با دستگاه شرکت Fritsch مدل ۰۲۲ انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

در این تحقیق، برای تهیه رنگ مشکی ۲۱ نمونه تهیه شد. با استفاده از مراجع، نمونه ۱ و نمونه‌های ۶ تا ۱۱ به عنوان مبنای کار سنتز شدند و سایر نمونه‌ها با روش سعی و خطا و بررسی‌های آزمایشگاهی، شامل رنگ‌سنجی، XRD و پساب شستشوی رنگدانه تهیه شدند.

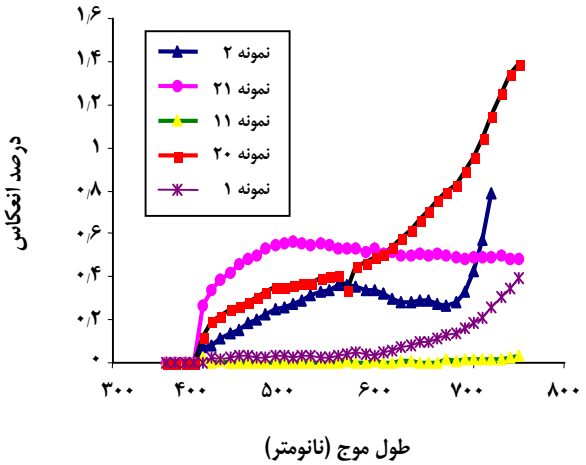
نمونه‌های ۱ تا ۵: در نمونه‌های ۳و۴ رنگ مشکی مایل به سبز در هنگام سنتز ایجاد شد، که با تغییر استوکیومتری مواد اولیه نمونه‌های ۱و۲ رنگ مشکی مطلوبی داشتند و نمونه ۱ در هنگام اعمال روی شیشه مشکی خوبی نداد.

نمونه‌های ۶ تا ۱۱: نمونه شماره شش دارای رنگ مشکی مطلوبی نبود. در نمونه شماره ۷ که اکسید کبالت با اکسید نیکل جایگزین شده، پساب سبز رنگ دیده شد. برای حذف کروم اضافی در ترکیب ۸ و۱۰، اکسید منگنز و در ترکیب ۹ اکسید مس استفاده شد که رنگ طوسی ایجاد کرد. در ترکیب شماره۱۱ رنگ مشکی در هنگام سنتز و رنگ طوسی پس از اعمال روی شیشه به‌وجود آمد.

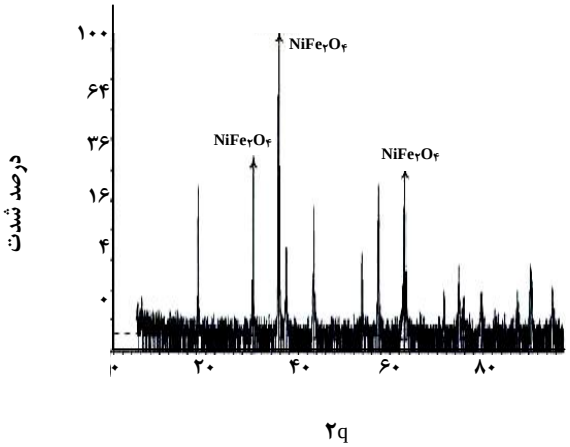
نمونه‌های ۱۲ تا ۱۵: به دلیل بالا بودن درصد کروم با هر تغییر در مقدار و نوع عنصرهای رنگدانه مطلوب به دست نیامد و در هنگام شستشو، پساب سبز رنگ مشاهده شد که با بالا بردن دمای کلسینه کردن از شدت رنگ پساب کاسته شد.

نمونه‌های ۱۶ تا ۱۹: رنگدانه‌های ۱۶ و ۱۷ رنگ خاکستری و رنگدانه‌های ۱۸ و ۱۹ رنگ قهوه‌ای داشتند که نشان‌دهنده استوکیومتری نامناسب مواد اولیه و یا پایین بودن دمای سنتز می‌باشد. نمونه‌های ۲۰ و ۲۱: پس از سنتز و اعمال روی شیشه رنگ مشکی خوبی داشتند.

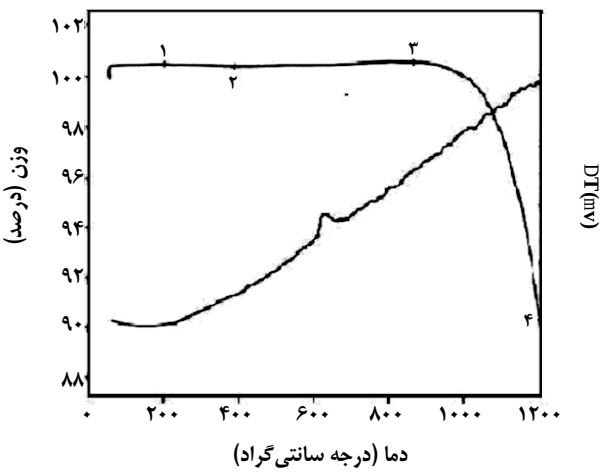
مطابق با شکل ۴، منحنی رنگ سنجی رنگدانه شماره ۲۱ دارای بهترین نمودار رنگ‌سنجی است. نمودار مربوط به پیگمنت مذکور بیانگر بازتابش یکسان (حدود ۰/۵ درصد) در تمام طول موج‌ها است. منحنی رنگ سنجی رنگدانه شماره ۲ نسبت به نمونه ۲۱ بازتابش کم‌تری نشان می‌دهد و Lightness کم‌تر است، اما در طول موج‌های بالاتر، این بازتابش افزایش می‌یابد. منحنی رنگ سنجی رنگدانه شماره ۲۰ با افزایش طول موج به‌طور صعودی



شکل ٤ـ رنگ‌سنجی لعاب‌های مشکی.



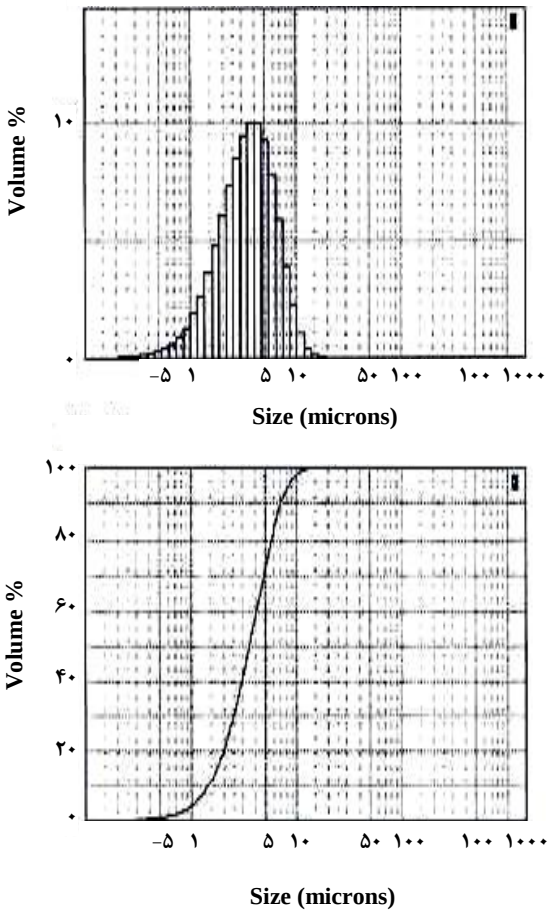
شکل ۵ـ طیف XRD رنگدانه شماره ۲۱.



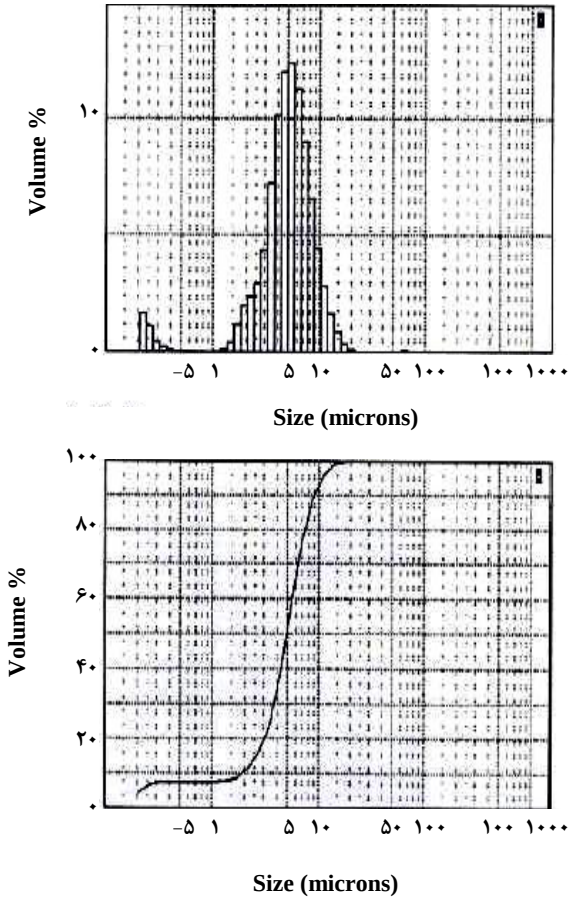
شکل ٦ـ تجزیه STA لعاب (مخلوط رنگدانه شماره ۲۱ و فریت).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۷ـ توزیع دانه‌بندی رنگدانه بهینه با کد ۲۱.



شکل ۸ ـ توزیع دانه‌بندی لعاب (مخلوط فریت و رنگدانه ۲۱).

افزایش می‌یابد که نشان دهنده نامطلوب بودن رنگ سیاه در این پیگمنت است.

شکل ۵ تجزیه XRD رنگدانه شماره ۲۱ را نشان می‌دهد که در بررسی‌های نرم‌افزاری و مقایسه آن با کارت‌های مربوطه تشکیل فازهای اسپینل Trevorite [$NiFe_2O_4$] و Cobalt [$CoCr_2O_4$] در رنگدانه تأیید شد.

شکل ۶ تجزیه STA لعاب را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده روی منحنی DTA به ذوب لعاب نسبت داده می‌شود. بنابراین استفاده از دمای محدوده ۶۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ذوب لعاب مناسب است. همچنین افت وزنی در حدود ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشان‌دهنده خروج مواد فرار سرب و بور است.

شکل ۷ تجزیه اندازه ذره‌های رنگدانه شماره ۲۱ را نشان می‌دهد. ۵۰ درصد آن زیر ۳/۵ میکرون و ۹۰ درصد آن کم‌تر از ۷/۰۴ میکرون است.

شکل ۸ تجزیه اندازه ذره‌های لعاب (رنگدانه شماره ۲۱ و فریت) را نشان می‌دهد که درصد ذره‌های لعاب کم‌تر از ۴/۹۷ میکرون و ۹۰ درصد آن کم‌تر از ۸/۹۷ میکرون است.

جدول ۲ نتیجه‌های سنتز در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول آمده است، افزایش دما به افزایش رنگ مشکی و تشکیل ساختار اسپینلی کمک می‌نماید.

نتیجه‌گیری نهایی

با توجه به طیف‌های XRD و رنگ‌سنجی معلوم است که عنصرهای کروم، آهن، کبالت، نیکل بهترین رنگ مشکی را در این تحقیق ارایه می‌دهند و داری شرایط مناسبی مانند مشکی بودن، تطابق با فریت، هم‌خوانی با بدنه شیشه‌ای و دمای اعمال بودند. ترکیب ۲۱ در جدول ۱ نشان‌دهنده استوکیومتری مناسبی از عنصرهای مذکور در دمای سنتز ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است.

www.SID.ir

Archive of SID

همچنین رنگ‌سنجی نمونـه ۲۱ جـذب یکنواخت در محـدوده طول موج‌های ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد که همان جذب رنگ مشکی است. مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ نشان می‌دهد که اندازه ذره‌های رنگدانه کوچک‌تر از لعاب است، به همین دلیل رنگدانه در فریت بهتر پخش شده و طیف رنگی یکنواخت‌تری حاصل می‌شود.

تاریخ دریافت: ۸۳/٤/۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/٤/۱۲

مراجع

[1] Newyork, F.A., Kenneth Shaw, “Ceramic Colours and Pottery Decoration”, Newyork, F.A., Praeger, p. 155(1968).

[2] Eppler, R. A., “Industrial Inorganic Chemical and Products” Wiley-VCH, **3**, pp. 2127-2185 (1999).

[3] Eppler, R. A., Chapt. 4, “Glaze and Enamels, Glass Science & Technology”, Academic Press, **1**, pp. 301-337 (1983).

[4] Richard A. Eppler “Ceramic Colorants”, Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A5**, pp. 545-56, (1986).

[5] Richard A. Eppler “Colorants for Ceramics” Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4^{th} ed., **6**, pp. 877-92, (1992).

[6] Singer, F. and Singer, S.S., “Industrial Ceramics”, Chapman and Hall, pp. 605-615 (1978).

[7] Kingery, W., “Introduction to Ceramics”, 2^{nd} Edition, John Wiley & Sons, pp. 64 & 991(1976).

[8] Richard A. Eppler, Cobalt-Free Black Pigment, *Am. Ceram. Soc. Bull*., **60** (5), 562 (1981).

[9] Werner F. Votava, Gray and Black Stains in Whiteware Glazes, *Am. Ceram. Soc. Bull*., **40** (1), 17 (1961).

[10] Taylor, J.R., Bull, A. C., “Ceramic Glaze Technology”, Pergamon Press, pp. 39-47 & 138 (1986).

[11] Hammer, F., “The Potter’s Dictionary of Materials and Techniques”, p. 20(1975).

[۱۲] صمدانی، مریم؛ آقابابازاده، رویا؛ صالحی، مریم؛ سیف ا... زاده، آرزو؛ "سنتز لعاب (اپک) سفید و مشکی روی شیشه فرگاز"، طرح تعاون بین دانشگاهی، دانشگاه علم و صنعت ایران، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، (۱۳۸۴).

www.SID.ir