



فرایند تهیه‌ی شیشه‌ی سربی با استفاده از کوره‌ی دوار و آسیاب پودر

رفیع‌علی رحیمی*

پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

چکیده: هدف این مقاله استفاده از کوره‌ی دوار ذوب فریت، برای ذوب شیشه‌ی سربی است. با توجه به کم بودن حجم محصول شیشه‌ی تولیدی در طول روز یا در طول سال و به دلیل هزینه‌ی بالای سرمایه‌گذاری برای ساخت کوره‌ی ذوب متداول در صنعت شیشه، با استفاده از کوره‌ی دوار و با انجام یک رشته اصلاحات در آن، عملیات ذوب شیشه‌ی سربی در این کوره به انجام رسید. بعد از انجام آزمایش‌های خوردگی بر روی بوتله‌های آلومینایی و بررسی ریز ساختار و ترکیب شیشه، مشخص شد که این ماده نسبت به مذاب شیشه‌ی سربی از مقاومت در برابر خوردگی مناسب برخوردار است. لذا از آجرهای آلومینایی به عنوان دیرگداز محفظه‌ی کوره استفاده شد. شیشه‌ی سربی پس از ذوب و هم‌زنی در درون این کوره، به وسیله‌ی آسیاب گلوله‌ای با جداره‌ی درونی و گلوله‌های آلومینایی تا زیر ۷۵ میکرون آسیاب شد. عملیات ذوب، فریت‌سازی و آسیاب پنج بار تکرار شد. نتایج حاصل هیچ‌گونه ناخالصی ذوب نشده، تغییر رنگ و تغییر ترکیب ناشی از ورود عنصر آلومینیم به صورت اتمی به درون شیشه‌ی سربی را که منجر به تغییرات اساسی شود، نشان نداد. عملیات یکنواخت‌سازی ترکیبی و حذف حباب از درون مذاب نیز به خوبی به وسیله‌ی این کوره انجام شد.

کلیدواژه‌ها: شیشه‌ی سربی، کوره‌ی دوار، آسیاب پودر

Lead Silicate Glass Manufacturing by Using Rotary Kiln and Milling of Powder

R.A. Rahimi*

Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.Box: 81465-1589, Esfahan – Iran

Abstract: The aim of this work is to introduce the application of a rotary kiln system to be used in enamel industry for the purpose of melting lead silicate glass. Due to low volume of lead silicate glass produces during a day or a year, and the necessity to spend a large capital investment for using customary glass melting furnaces, it was decided to apply a rotary kiln system for melting lead silicate glass. In order to be assured for the high corrosion and temperature resistance, alumina refractories were used as a refractory for the inner lining of the rotary kiln. The lead silicate glass after melting and mixing inside the kiln and fritting was grinded inside a ball mill with alumina lining and balls to a powder of mesh size finer than 75 micron. The melting, fritting and milling were repeated 5 times. The results showed that there was neither entered any impurity from the refractory particles nor observed any color and composition change due to entrance of aluminum element to the lead silicate glass melt. The homogenization of the glass composition and the removal of the bubble from the glass melt was carried out extremely well.

Keywords: Lead Silicate Glass, Rotary Kiln, Powder Ball Milling

*email: rafialirhm71@gmail.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱/۱۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۱/۲۹



۱. مقدمه

کوره مورد استفاده قرار می‌گیرند از نوع سیلیسی‌اند. پس از مدتی که ضخامت لایه‌ی دیرگداز کوره در اثر خوردگی درون مذاب کم شد، آجر چینی کوره تجدید می‌شود. در مورد شیشه‌ی سربی، خلوص آجر سیلیسی نسبت به آجری که در کوره‌ی فریت‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد باید خیلی بالا باشد.

در صورت استفاده از آجر سیلیسی، تبدیلات فازی آجرهای سیلیسی به دلیل توأم بودن با تغییر حجم، در نواحی تبدیل یافته باعث ایجاد ترک و ریزش نسوز و کاهش طول عمر می‌شود [۳]. علاوه بر مسایل خوردگی بالای آجرهای سیلیسی درون مذاب شیشه، ضعف ناشی از ضربه‌ی حرارتی، اصلی‌ترین عامل در ناتوانی این دیرگداز در پاسخ‌گویی به نیازها در این کار بود.

شکل ۱ نمودار فازی $Al_2O_3-SiO_2-PbO$ را نشان می‌دهد. در منطقه‌ی دو فازی $PbO-SiO_2$ ترکیب‌های واسطه‌ی زیادی در نزدیکی سرب اکسید مشاهده می‌شوند. هم‌زمان هر سه ترکیب سیلیس و سرب اکسید (به شکل مخلوط پودری) و آلومینا به شکل یک قطعه‌ی کلوخه شده در کنار هم درون بوتله قرار دارند. در مجموعه‌ی سیلیس-سرب اکسید-آلومینا، از نظر سینتیکی سرعت واکنش مابین اجزای مخلوط پودری سیلیس و سرب اکسید خیلی بیش‌تر از اجزای آلومینا-سرب اکسید است. اولاً ترکیب واسطه با مقدار مولی یکسان SiO_2-PbO دارای دمای ذوب زیر $800^\circ C$ است، در حالی که ترکیب واسطه‌ی Al_2O_3-PbO دارای دمای ذوب حدود $1700^\circ C$ است و چون محصول واکنش یک ماده‌ی جامد است سرعت انجام واکنش به شدت پایین می‌آید. ثانیاً آلومینا به شکل یک قطعه‌ی کلوخه شده و متراکم است. لذا مساحت در معرض آن با سرب اکسید خیلی پایین‌تر است. انجام واکنش مستلزم نفوذ از مرز بین دانه‌ها است. لذا به محض انجام واکنش بین آلومینا و سرب اکسید، تمامی سرب اکسید با سیلیس واکنش داده و مذاب شیشه‌ی سربی با دمای ذوب پایین به وجود می‌آید.

با توجه به این که ترکیب شیشه‌ی سربی حدود ۷۰٪ وزنی سرب اکسید و ۳۰٪ وزنی سیلیس است، اگر ترکیب فوق در دمای ذوب مخلوط ($1200^\circ C$) نگاه‌داری شود، مطابق نمودار فازی مقدار آلومینای ترکیب می‌تواند بالاتر رود. چون در مدت یک الی دو ساعت عمل ذوب کامل و مذاب سریعاً خنک می‌شود، عملاً از نظر سینتیکی فرصت کافی برای حل شدن مقدار

در صنعت شیشه از آجرهای ذوب و ریخته‌گری زاک (زیرکونیا-آلومینا-سیلیس) به عنوان دیرگداز محفظه‌ی ذوب شیشه استفاده می‌شود. این آجرها نسبت به سایر دیرگدازها از مقاومت در برابر خوردگی شیمیایی فوق‌العاده بالایی برخوردارند ولی تحمل ضربه‌ی حرارتی خوبی را ندارند. لذا به منظور جلوگیری از تخریب، دمای کوره بسیار به آرامی افزایش داده می‌شود. کوره در تمام مدت روشن است و با تمام شدن عمر آجرها خاموش می‌شود. در صنعت شیشه که محصول معینی تولید می‌شود استفاده از آن از نظر سرمایه‌گذاری و هزینه‌ی مصرفی، مقرون به صرفه است [۱، ۲، ۳، ۴].

شفافیت بالا برای شیشه‌های سربی با ضخامت بالا، که در سلول‌های داغ مورد استفاده قرار می‌گیرند، از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. شیشه‌های سربی به دلیل دارا بودن مقدار زیاد سرب، بیش‌ترین ضریب شکست را در بین شیشه‌های سیلیکاتی دارند. ضریب شکست بالای این نوع شیشه، باعث می‌شود عمل‌آوری شیشه با شفافیت بالا حتی در ضخامت‌های پایین‌تر نسبت به شیشه‌های معمولی، خیلی سخت باشد. برای افزایش یکنواختی ترکیب و بهبود شفافیت شیشه، در صنعت شیشه‌سازی با نصب هم‌زن در نواحی مختلف، میزان یکنواختی مذاب را افزایش می‌دهند [۵، ۶، ۷]. لذا، کوره باید توانایی هم‌زدن مذاب را داشته باشد. کوره‌ی دوار توانایی انجام این کارها را دارا است. معیارهایی که در طراحی کوره‌ی دوار برای ذوب شیشه سربی به آن توجه می‌شود، عبارت‌اند از آجر دیرگداز جداره‌ی داخلی کوره که در معرض خوردگی ناشی از مذاب قرار دارد، دمای ذوب و زمان نگاه‌داری، مدت هم‌زدن مذاب، مشکلات احتمالی در صورت حل شدن و کندگی آجرهای دیرگداز و وارد شدن آن‌ها به درون مذاب به صورت ذرات ریز ذوب نشده، شکستن و ترک خوردن آجرهای دیرگداز به دلیل ضربه‌ی حرارتی در صورت قطع شدن برق، گاز شهری و افت ناگهانی دمای کوره [۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲].

اصلی‌ترین پارامترها در انتخاب دیرگداز کوره، عدم ایجاد آلودگی در درون مذاب شیشه‌ی سربی به صورت ذرات ذوب نشده و عدم ایجاد رنگ هستند. در ترکیب فریت، مقدار زیادی سیلیس وجود دارد. دیرگدازهایی که در صنعت برای جداره‌ی

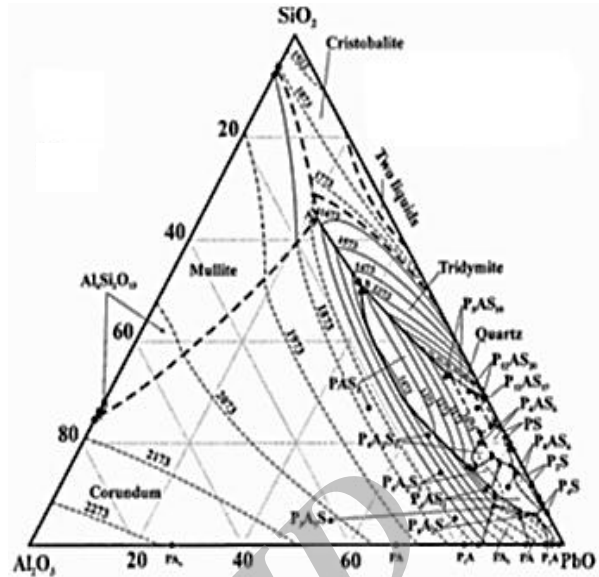


آجرهای دیرگداز آلومینایی دارای دمای گداز بالای 1700°C و مقاومت در برابر خوردگی شیمیایی بالا هستند و از نظر تحمل ضربه‌ی حرارتی نیز به مراتب بهتر از آجرهای ذوب و ریخته‌گری (زیرکونیا-آلمینا-سیلیس) یا سیلیسی عمل می‌کنند. دیرگداز آلومینایی در داخل کشور و با هزینه‌ی پایین قابل تهیه است. کوره‌هایی که با آجرهای سیلیس ساخته می‌شوند همانند آنچه که در مورد نسوزهای زاگ گفته شد، یک‌بار روشن و پس از چندین ماه وقتی که کوره فرسوده شد خاموش می‌شوند. در صورتی که در مورد آجرهای آلومینایی این‌گونه نبوده، در موقع نیاز کوره روشن و در مواقعی که نیازی به استفاده از آن نیست کوره خاموش می‌شود. برای جلوگیری از آسیب‌های احتمالی ناشی از ضربه‌ی حرارتی در موقع روشن و خاموش کردن کوره، لازم است آهنگ تغییر دمای کوره به گونه‌ای باشد که در مدت یک هفته از دمای محیط به دمای مورد نیاز (1300°C) و در زمان خاموش شدن نیز در همان مدت از دمای کار به دمای محیط برسد [۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹].

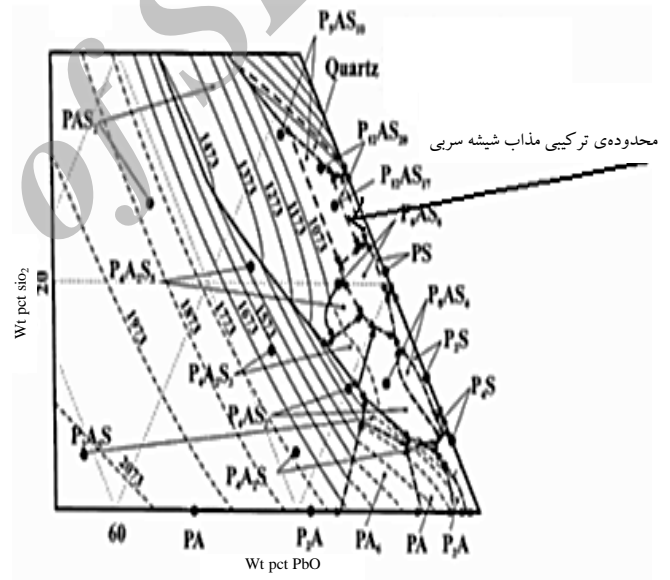
۲. روش کار

مواد اولیه‌ی مصرفی با ترکیب شیمیایی گزارش شده در جدول ۱ از قبیل سیلیس و سرنج صنعتی با خلوص بالا و مواد فرعی از قبیل Na_2O ، K_2O ، ZrO_2 ، TiO_2 و As_2O_3 با خلوص شیمیایی بالا از شرکت آلدریج تهیه شدند. ذوب مواد خام شیشه‌ی سربی در مدت یک ساعت در دمای 1300°C به انجام رسید. پس از ذوب، دمای مذاب تا 1100°C پایین آورده شد و در این دما به مدت ۴ ساعت نگه داشته شد. مذاب سپس به درون محفظه‌ی آب تخلیه شد. فریت حاصل، در آسیاب گلوله‌ای در محیط آب و با گلوله‌های آلومینایی، به اندازه‌ی ۷۵ میکرون آسیاب شد. محصول آسیاب پس از خشک شدن، درون بوته ریخته شده مجدداً پنج بار عمل ذوب و هم‌زنی مذاب، فریت‌سازی و آسیاب تکرار شد. نسبت گلوله، پودر شیشه و آب در محفظه‌ی آسیاب گلوله‌ای به ترتیب ۳۰ درصد حجمی گلوله، ۳۵ درصد حجمی مواد و ۳۵ درصد حجمی آب تعیین شد تا ناخالصی از طریق سایش ناچیز باشد [۲۰]. به دلیل اهمیت کنترل ورود ناخالصی به شیشه‌ی سربی و ثابت نگه‌داشتن مقدار سرب ترکیب شیشه در مراحل مختلف فرایند تولید، ترکیب شیمیایی آن پس از کامل شدن ذوب با استفاده از دستگاه SEM-EDS (Philips, XL30) تعیین و در جدول ۲ گزارش شد.

(الف)



(ب)



شکل ۱. الف) نمودار فازی دوتایی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ و ب) بزرگ شده‌ی گوشه‌ی پایین-راست نمودار الف [۱۰].

بالای آلومینا در درون مذاب شیشه‌ی سربی داده نمی‌شود. در آزمایشگاه، عمل ذوب شیشه‌ی سربی با استفاده از بوته‌های آلومینایی انجام شد و در مدت ذوب، آلومینا مقاومت در برابر خوردگی شیمیایی خوبی از خود نشان داد. در صورت وجود خوردگی آلومینا و وارد شدن آن به ترکیب شیشه، آلومینیم نه تنها ایجاد مشکل نمی‌نمود بلکه در کنار سیلیسیم به عنوان شیشه‌ساز و در جهت استحکام بخشیدن به شیشه عمل می‌نمود.



جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف شیشه‌ی سربی

نمونه	PbO	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	As ₂ O ₃
S ₃₀	درصد وزنی	۷۱٫۰	۲۷٫۳	-	-	۰٫۵	۱٫۰
	درصد مولی	(۴۰٫۱)	(۵۷٫۴)	-	-	(۱٫۰)	(۰٫۲)
S ₃	درصد وزنی	۷۰٫۰	۲۴٫۶	۲٫۴	۱٫۲	۰٫۵	۰٫۳
	درصد مولی	(۴۰٫۲)	(۵۲٫۸)	(۲٫۵)	(۱٫۲)	(۱٫۰)	(۰٫۱)

جدول ۲. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف شیشه‌ی سربی تولید شده

نمونه	PbO	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	As ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
S ₃₀	درصد وزنی	۶۸٫۵	۲۷٫۵	-	-	۰٫۵	۱٫۰	۰٫۳
	درصد مولی	(۳۸٫۷)	(۵۷٫۷)	-	-	(۱٫۰)	(۱٫۳)	(۰٫۲)
S ₃	درصد وزنی	۶۸٫۵	۲۴٫۰	۲٫۴	۱٫۰	۰٫۶	۱٫۰	۰٫۳
	درصد مولی	(۳۹٫۳)	(۵۱٫۱)	(۲٫۵)	(۱٫۶)	(۱٫۲)	(۱٫۴)	(۰٫۲)

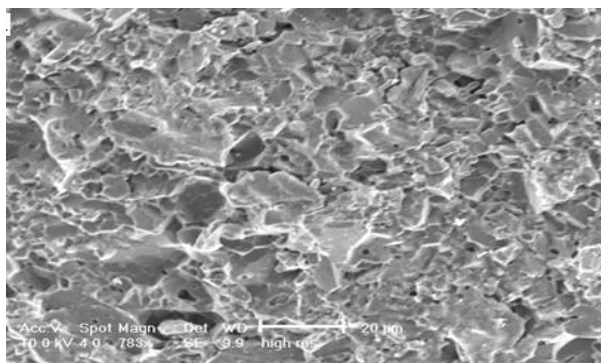
مخلوط‌کن با ورق فولادی ضد سایش و با پوشش داخلی از جنس لاستیک به ضخامت ۳ میلی‌متر برای مخلوط‌سازی مرحله‌ای مواد اولیه‌ی مصرفی شیشه‌ی سربی به وزن ۵۰ کیلوگرم با سرعت دوران ۱۵ الی ۲۰ دور بر دقیقه، توسط شرکت طراحی و ساخت اورانوس کاسپین ساخته شد. بدنه‌ی فولادی آسیاب گلوله‌ای از ورقه‌ی فولادی ST37 به ضخامت ده میلی‌متر با پوشش داخلی فایبر گلاس به ضخامت ۲ میلی‌متر و موتور الکتریکی ۲۲ کیلووات توسط شرکت ایران مهند در بیرون از سازمان ساخته و در محل کارگاه، آجرچینی شد. جداره‌ی درونی توسط آجرهای آلومینایی تخت انحنادار ساخته شده توسط شرکت سرامیک‌های صنعتی اردکان آجرچینی شد و از گلوله‌های آلومینایی با اندازه‌های متغیر ساخته شده توسط شرکت فوق برای آسیاب پودر شیشه استفاده شد. سکوی بالای آسیاب گلوله‌ای با نظارت متخصصین گروه سرامیک طراحی و ساخته شد.

برای اندازه‌گیری دمای کوره و کنترل دستی مقدار جریان گاز به مشعل، از پیرومتر نوری کولکس^(۱) با محدوده‌ی دمایی ۱۵۰ تا ۱۸۰۰°C، به صورت تفنگی و لیزری و قابل اتصال به کامپیوتر استفاده شد. از ترازوی رقمی ساخت شرکت کرن، مدل 440-47N، با دقت ده گرم برای توزین مواد اولیه با وزن بالا و برای توزین وزن‌های کم‌تر از ترازوی متلر با دقت یک دهم گرم استفاده شد.

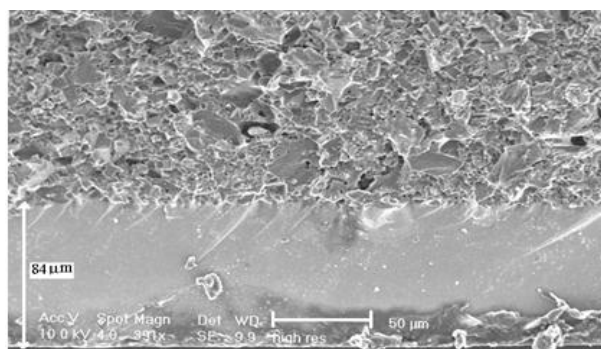
با توجه به داده‌های تجربی و اطلاعات به دست آمده از مطالعات، بدنه‌ی کوره‌ی دوار با ظرفیت ذوب یک تن شیشه‌ی سربی، از ورقه‌ی فولادی ST37 با ضخامت ۸ میلی‌متر، با غلطک‌های زیر کوره‌ی از جنس چدن خاکستری به تعداد ۴ عدد و موتور الکتریکی به قدرت ۳ اسب بخار و ۱۲۰ دور بر دقیقه با گیربکس حلزونی (یک به سی) و با شفت به قطر ۵۰ میلی‌متر، توسط شرکت آسه ساخته شد. آجرهای آلومینایی با چگالی ۳٫۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، ملات مابین آجرها و جرم ریختنی آلومینایی برای دو سر مخروطی از شرکت فرآورده‌های نسوز ایران تهیه شد. عملیات آجرچینی درون کوره، ریختن جرم آلومینایی در دو سر مخروطی، نصب هود و دودکش و آجرچینی منطقه‌ی آتش‌خوار هود با استفاده از آجرهای شاموتی، نصب سکوی بالای کوره و سینتر جرم‌های ریختنی دو سر مخروطی، عملیات لوله‌کشی گاز و نصب مشعل و سیستم‌های مدار الکتریکی و کنترلی و راه‌اندازی نهایی کوره توسط شرکت سپیدان بازرگان پاسارگاد انجام شد. احداث سازه‌ی بتن، نصب ریل در محدوده‌ی زیر کوره، ساخت محفظه‌ی فولادی برای تخلیه‌ی مذاب شیشه که درون آن محفظه سوراخ‌دار نصب شده بود و ساخت محفظه‌ی فولادی به منظور انتقال مواد اولیه به بالای کوره و شارژ آن به درون کوره توسط متخصصین گروه سرامیک به انجام رسید.



(الف)

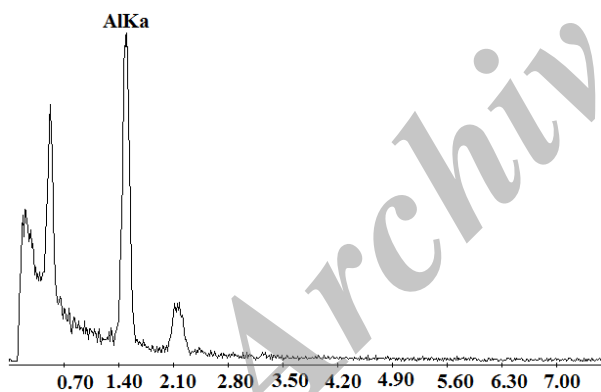


(ب)

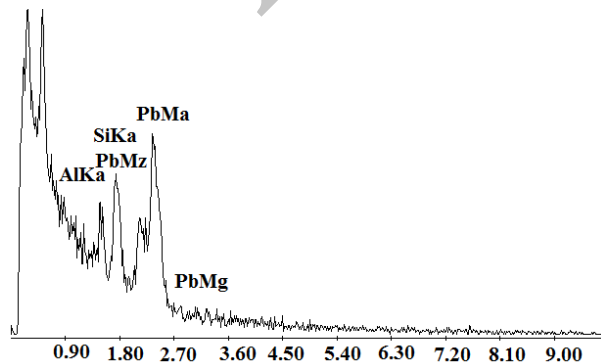


شکل ۲. ریزنگار الکترونی بوته‌ی آلومینایی؛ الف) در قبل از قرارگیری در مجاورت مذاب شیشه، ب) بعد از قرارگیری.

(الف)



(ب)



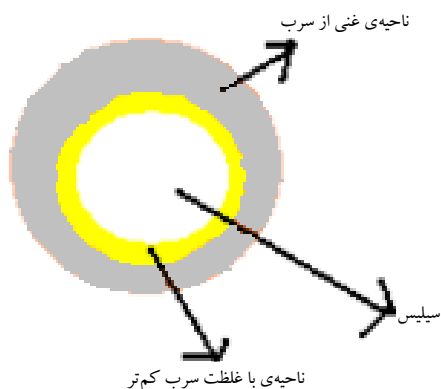
شکل ۳. نتیجه‌ی تجزیه‌ی EDS؛ الف) سطح بوته‌ی آلومینایی و ب) ناحیه‌ای از بوته‌ی آلومینایی که مذاب به درون آن نفوذ کرده است.

۳. نتایج و بحث

چگالی بوته‌ها ۳/۸۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، معادل ۹۶ درصد چگالی نظری آلومینا به دست آمد. جدول‌های ۱ و ۲، نتایج تجزیه‌ی عنصری ترکیب اولیه‌ی شیشه و ترکیب نهایی نمونه‌های S_۱ و S_۲ پس از چندین مرحله ذوب را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که ترکیب شیشه ثابت مانده و پس از چندین مرحله فریت و آسیاب شدن، مقدار آلومینیم موجود در ترکیب نهایتاً به یک مقدار ثابت حدود ۲ درصد رسید. نقش عنصر آلومینیم در شبکه‌ی شیشه‌ی سربی که دارای ساختار گسسته‌ای است شبیه عنصر سیلیسیم است، بیش‌تر از دو درصد نیز مشکلی در کیفیت شیشه از نظر جذب پرتو گاما و شفافیت ایجاد نمی‌کند.

شکل ۲ ریزنگار الکترونی (SEM) سطح مقطع شکست بوته‌ی آلومینایی را برای هر دو حالت قبل و بعد از قرارگیری در مجاورت مذاب شیشه‌ی سربی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است بوته دارای تراکم بالایی است.

شکل ۳ نتایج تجزیه‌ی EDS و هم‌چنین جدول ۳ نتایج تجزیه‌ی EDS کاتیونی نواحی مختلف بوته‌ی آلومینایی را نشان می‌دهد. شکل ۴ تصویری از بوته‌ی آلومینایی را نشان می‌دهد که در حد فاصل سطح مذاب خوردگی دارد. براساس بررسی دی‌گرام فازی سه‌تایی آلومینا-سرب اکسید-سیلیس و بررسی‌های تجربی و تجزیه‌های میکروسکوپ الکترونی، مشخص است که بوته‌ی آلومینایی درون مذاب شیشه‌ی سربی خورده می‌شود ولی سرعت آن پایین است. به همین علت باید دقت نمود که با کاهش زمان نگهداری در دمای بالا، مقدار آلومینایی که از این طریق وارد مذاب شیشه‌ی سربی می‌شود بیش‌تر از ۳ درصد وزنی نباشد. البته پیش‌بینی می‌شود که به دلیل چگالی بالای دیرگداز آلومینایی و استفاده از ذرات آلومینای ذوب شده‌ی درشت دانه در ساخت دیرگداز که باعث کاهش مقدار مرز دانه‌ای می‌شود، مقدار خوردگی آجرهای فوق کم باشد. با توجه به جمیع موارد از قبیل مقیاس و حجم پایین تولید و محدودیت‌های فنی و مسایل اقتصادی استفاده از این نوع آجر به صرفه بود.

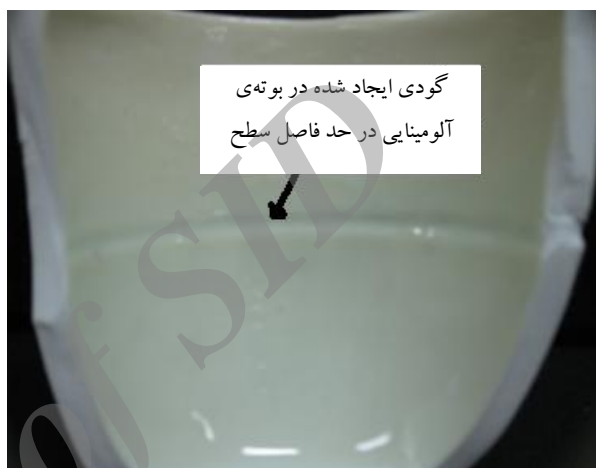


شکل ۵. طرح‌واره‌ی مذاب شیشه با مقدار سرب بالا که ذره‌ی سیلیس ذوب نشده را مورد هدف قرار داده و یک لایه‌ی شیشه‌ای غنی از سیلیس بین مذاب و ذره‌ی سیلیسی تشکیل می‌شود را نشان می‌دهد.

شکل ۶ چهار وجهی‌های سیلیسی را نشان می‌دهد که وقتی غلظت آن‌ها در درون مذاب غنی از سرب اکسید کم است، به صورت انفرادی پراکنده‌اند. وقتی که غلظت سیلیس مذاب افزایش پیدا می‌کند، به همان نسبت تعداد چهار وجهی‌های سیلیسی در ترکیب آن افزایش پیدا می‌کند، به طوری که مقدار آن‌ها در نزدیکی ذرات سیلیسی بیش‌تر و در نواحی دور از آن کم‌تر می‌شود. با افزایش غلظت چهار وجهی‌های سیلیسی در درون مذاب، در مرحله‌ی بعد، مطابق شکل ۷ دو تا از این چهار وجهی‌ها از طریق یکی از رؤسشان به هم‌دیگر وصل می‌شوند. با افزایش روند حل شدن سیلیس در درون مذاب، همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، چهار وجهی‌های سیلیسی، زنجیره‌های سه‌تایی، چهارتایی و چندتایی تشکیل می‌دهند. در مراحل پایانی عملیات ذوب، در برخی نواحی ممکن است چهار وجهی‌های سیلیسی سه رأسشان را با هم‌دیگر به اشتراک بگذارند. البته با توجه به درصد مولی ترکیب (سرب اکسید ۴۰٪ مولی و سیلیس کمی بیش‌تر از ۵۰٪ مولی)، احتمال انجام این عمل کم است. سرب اکسید مثل اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی شبکه‌ی پیوسته‌ی سیلیسی را شکسته و به عنوان دگرگون‌ساز شبکه در ساختار شیشه‌ی سربی، عمل می‌کند.

جدول ۳. نتایج تجزیه‌ی EDS کاتیونی نواحی مختلف بوته‌ی آلومینایی که شیشه به درون آن نفوذ کرده است

ترکیب کاتیونی نواحی مختلف بوته‌ی آلومینا						
عنصر	آلومینا		فصل مشترک		لایه‌ای که شیشه نفوذ کرده	
	درصد وزنی	At%	درصد وزنی	At%	درصد وزنی	At%
Al	۱۰۰	۱۰۰	۴۹٫۷۵	۸۲٫۶۶	۶٫۷۴	۲۳٫۰۸
Si	-	-	۴٫۶۹	۷٫۴۹	۱۲٫۴۱	۴۰٫۸۴
Pb	-	-	۴۵٫۵۶	۹٫۸۶	۸۰٫۸۶	۳۶٫۰۸



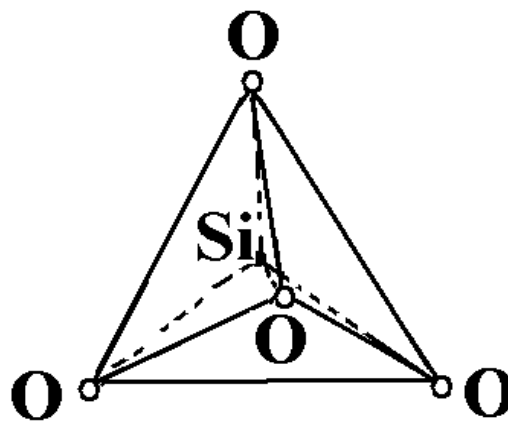
شکل ۴. خوردگی بوته‌ی آلومینایی از ناحیه‌ی سطح مذاب شیشه‌ی سربی.

اجزای اصلی ترکیب شیشه‌ی سربی، سرب اکسید و سیلیس است. دمای ذوب سرب اکسید حدود 700°C و از آن سیلیس 1700°C است. سلول‌های اولیه‌ی هر کدام از اکسیدهای فوق دارای ساختار متفاوتی هستند. حضور سیلیس و سرب اکسید در کنار هم بنا به دلایل ترمودینامیکی و کاهش انرژی آزاد (نزول نقطه‌ی انجماد در اثر حضور ناخالصی، رابطه‌ی کلایوس-کلاپرون)، باعث می‌شود که دمای ذوب مخلوط از دمای ذوب سرب اکسید خالص کم‌تر شود (شکل ۱) [۲۱]. سرب اکسید موجود در نواحی مختلف به همراه مقدار جزئی سیلیس ذوب شده و اولین مذاب شیشه تشکیل می‌شود. به مرور زمان ذرات سیلیسی بیش‌تری در مذاب حل شده و به این ترتیب غلظت آن در مذاب افزایش می‌یابد. شکل ۵ به نوعی نمایان‌گر این مطلب است به طوری که مذاب غنی از سرب با حل کردن سیلیس در مجاورت سطح آن، مذابی با غلظت بالاتری از سیلیس را تشکیل می‌دهد.

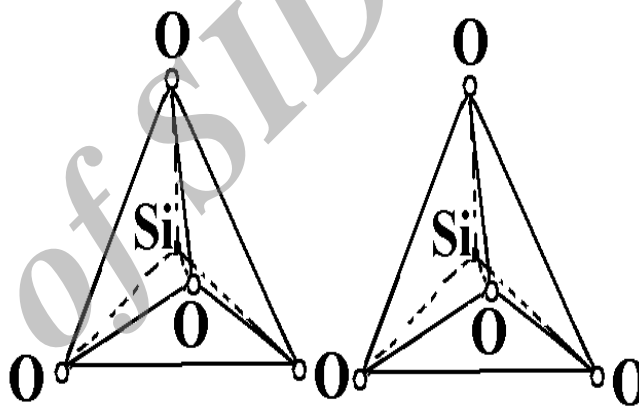


سیلیس از گرانروی خیلی بالا و چگالی پایین برخوردار است. تفاوت در شارندگی و چگالی باعث می‌شود که مخلوط این مذاب‌ها به راحتی با هم دیگر محلول یکنواخت تشکیل ندهند و در نواحی مختلف مذاب حضور نایکنواختی از چهار وجهی‌های سیلیسی را که هیچ‌کدام از رؤسشان را به اشتراک نگذاشته و زنجیره‌های چندتایی تشکیل نداده‌اند شاهد باشیم (شکل ۹). ایجاد این نوع نایکنواختی در ترکیب در اکثر مذاب‌های سرامیکی که مخلوطی از شیشه‌های با ترکیب مختلف هستند، طبیعی است. به همین علت در صنعت شیشه همواره در مرحله‌ای از فرایند ذوب، مذاب به طور کامل هم‌زده می‌شود تا نایکنواختی ترکیب به حداقل برسد. عواملی که در ایجاد نایکنواختی ترکیب در انواع مختلف مذاب‌ها تأثیر دارند معمولاً مشترک هستند ولی برای مثال اختلاف در چگالی و گرانروی مذاب‌های شیشه‌ی سربی باعث تشدید این رفتار می‌شود.

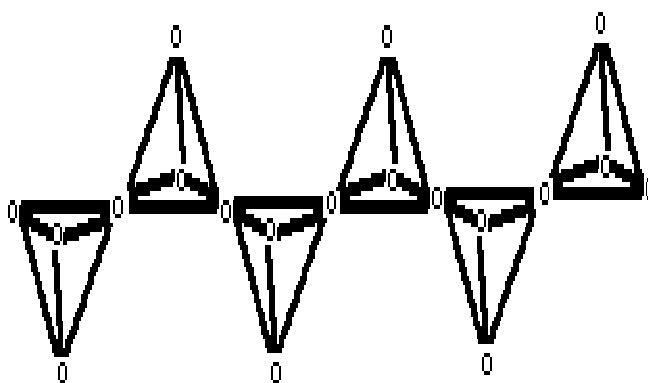
نیروی گرانش وارد بر مذاب‌هایی که دارای مقادیر مختلفی از سرب هستند، متفاوت است. چگالی مذاب‌های مختلف شیشه‌ی سربی با مقدار سرب یا سیلیس متفاوت، با هم دیگر متفاوت است به طوری که مذاب با چگالی بالاتر در زیر و مذاب با چگالی پایین‌تر بر عکس در رو قرار می‌گیرد. در صورتی که مذاب‌های مختلف به خوبی با هم دیگر مخلوط نشده باشند، این پدیده می‌تواند به عمل جدایش مذاب‌های با ترکیب مختلف از هم کمک کند. با هم‌زدن مخلوط مذاب‌های مختلف، حجم مذاب‌های با شارندگی بالا با حل کردن مذاب‌های با شارندگی پایین در خود، افزایش پیدا می‌کند. به طوری که به مرور زمان مطابق شکل ۱۰، اتم‌های سرب که دارای آزادی حرکت بیش‌تری هستند و غلظت‌شان در مذاب‌های با شارندگی بالا بیش‌تر است، به منظور کاهش اختلاف غلظت و کم کردن انرژی آزاد سیستم به درون مذاب با شارندگی کم نفوذ می‌کنند. برعکس اتم‌های سیلیسیم که غلظت آن‌ها در مذاب با شارندگی کم بیش‌تر است در جهت کاهش غلظت و انرژی آزاد سیستم به درون مذاب با شارندگی بالا حرکت می‌کنند. بدین ترتیب مذاب با شارندگی بالا، مذاب‌های با شارندگی کم را در خود حل کرده و یک محلول یکنواخت از شیشه‌ی سربی حاصل می‌شود که در تمامی نقاط آن غلظت سرب، سیلیس و هر جزء ترکیبی دیگر یکسان خواهد بود.



شکل ۶. ساختار اولیه‌ی چهار وجهی سیلیس؛ اکسیژن در گوشه و اتم سیلیسیم در مرکز آن قرار دارد.



شکل ۷. اتصال دو چهار وجهی سیلیسی از طریق اتم اکسیژن گوشه‌ی چهاروجهی.



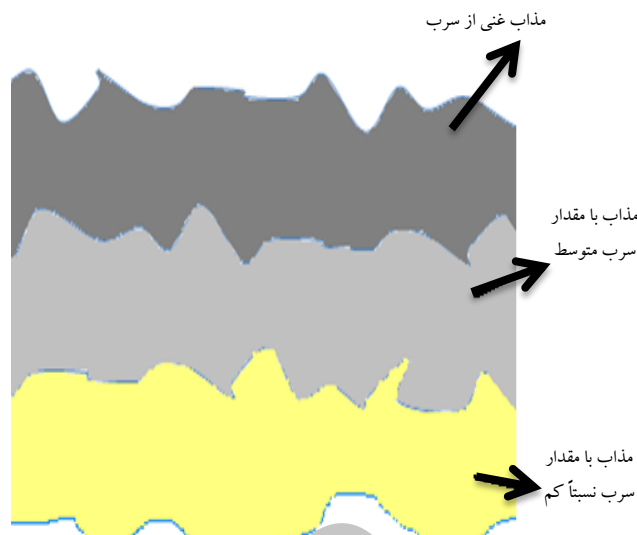
شکل ۸. اتصال تعداد زیادی از چهار وجهی‌های سیلیسی که در مذاب‌های غنی از سیلیس اتفاق می‌افتد.

در بین مواد سرامیکی، مذاب غنی از سرب دارای گرانروی خیلی پایین و چگالی بالا است، در حالی که مذاب غنی از

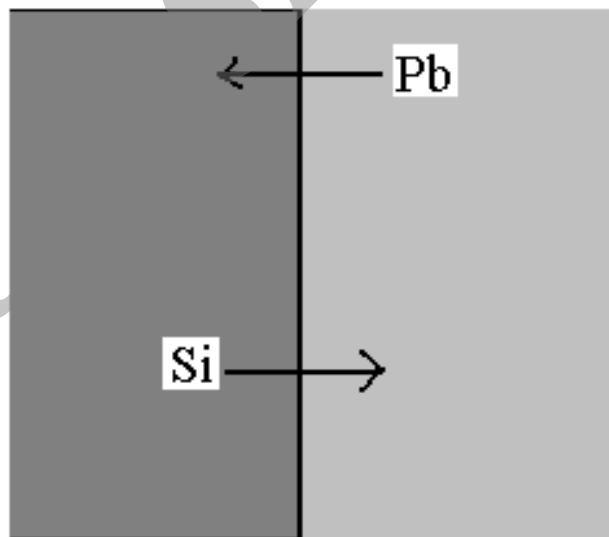
شکستن یا حل شدن آن در درون مذاب مشاهده نشد. کوره در مواقع نیاز روشن و در موقعی که نیاز نبود خاموش می‌شد. عملیات ذوب و هم‌زنی درون کوره در دمای 1200°C و بعداً 1100°C به مدت ۳ ساعت، فریت‌سازی از طریق تخلیه‌ی مذاب به درون آب و آسیاب پودر شیشه‌ی سربی به مدت ۵ ساعت برای هر مقدار یک تنی انجام می‌گرفت. نتایج آزمایش شیمیایی شیشه در پایان مرحله نشان داد که مقدار آلومینا به مقدار ۲ درصد وزنی افزایش یافته است و هیچ‌گونه تغییر رنگ شیشه، وجود ذرات ذوب نشده یا حباب در درون شیشه مشاهده نشد.

پی‌نوشت:

۱. Colex



شکل ۹. حجم ناحیه‌ی کوچکی از مخلوط مذاب‌های با غنای مختلف سرب در درون محفظه‌ی ذوب.



شکل ۱۰. طرح‌واره‌ای از مذاب‌های با مقادیر مختلف سرب و سیلیسیم که به منظور کاهش انرژی آزاد سیستم در جهت کاهش گرادیان غلظت، درون دو مذاب نفوذ می‌کنند تا غلظت هر دو در مذاب‌ها یکسان شود.

۴. نتیجه‌گیری

پس از انجام آزمایش‌های خوردگی بر روی بوت‌های آلومینایی و مشخص شدن مقاومت مناسب آن در برابر خوردگی، آجرهای آلومینایی انتخاب شدند. آجرهای آلومینایی براساس شکل کوره با ابعاد مشخص از داخل کشور خریداری و نصب شدند. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد در استفاده از این نوع آجرها به عنوان آستری درون کوره هیچ‌گونه مشکلی از بابت خرد شدن،



مرجع‌ها:

1. H. Li, J. Cheng, L. Tang, Corrosion of electrocast AZS refractories by CAS glass-ceramics melting, *J. Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 1418–1423.
2. J. Sedlacek, M. Jarnicky, J. Lokaj, Microstructural analysis and properties of fused cast zirconia refractories corroded in lead glass, *J. Solid State Phenomena*, 90-91 (2003) 253-258.
3. B. H. Bieler, Corrosion of AZS, zircon, and silica refractories by vapors of NaOH and of NaCO₃, *J. Ceramic Bulletin*, 61 (7) (1982) 746-749.
4. L. J. Manfredo, R.N. McNally, The corrosion resistance of high ZrO₂ fusion-cast Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ glass refractories in soda lime glass, *J. Materials Science*, 19 (1984) 1272-1276.
5. S. J. Schneider, J. R. Davis, G. M. Davidson, S. R. Lampman, M. S. Woods, T. B. Zorc, *Engineered materials handbook volume 4 ceramics and glasses*, 386-393.
6. C. A. Harper, *Handbook of ceramics, Glasses and Diamonds*, 6-67.
7. Schott Technical information, TIE-26: Homogeneity of Optical glass.
8. K. E. Spear, M. D. Allendort, Thermodynamic analysis of alumina refractory corrosion by sodium or potassium hydroxide in glass melting furnaces, *J. Electrochemical Society*, 149(12) (2002) B551-B559.
9. M. Dunki, Corrosion of refractories by glass melts and suggestions for the reduction of the corrosion rate, *Unitcer*. 91 (1991) 413-415.
10. B. A. Vázquez, P. Peña, A. H. de Aza, M. A. Sainz, A. Caballero, Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags, *J. European Ceramic Society*, 29, (2009) 1347–1360.
11. V. K. Pavlovskii, Y. S. Sobolev, Corrosion of refractory materials in molten lead-silicate glasses, *J. Glass and Ceramics*, 49(8) (1992) 367-369.
12. A. A. Verlotski, I. P. Rublevskii, M. V. Kulikova, V. P. Frolova, Resistance of refractories to lead glass melts, *J. Glass and Ceramics*, 42(4) (1985) 182-186.
13. R. A. Rahimi, G. Raisali, S. K. Sadrnezhaad, A. Alipour, Chemical corrosion and gamma-ray attenuation properties of Zr and Ti containing lead silicate glasses, *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009) 527–532.
14. R. A. Rahimi, S. K. Sadrnezhaad, G. Raisali, Chemical durability of lead silicate glass in HNO₃, HCl and H₂SO₄ aqueous acid solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 169–174.
15. R. A. Rahimi, A. Ahmadi, S. Kakooei, S. K. Sadrnezhaad, Corrosion behavior of ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ refractories in lead silicate glass melts, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 715–721.
16. R. A. Rahimi, S. K. Sadrnezhaad, G. Raisali, A. Hamidi, Hydrolysis kinetics of lead silicate glass in acid solution, *Journal of Nuclear Materials*, 389 (2009) 427–431.
17. S. K. Sadrnezhaad, R. A. Rahimi, G. Raisali, F. Foruzanfar, Mechanism of deleading of silicate glass by 0.5 N HNO₃, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 2400–2404.
18. S. Kakooei, Z. Hamnabard, R. A. Rahimi, A. Hamidi, The influence of heat treatment on microstructural and physical properties of silicate glasses with high-content lead oxide, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6 (5) (2011) 304-312.
19. R. A. Rahimi, S. K. Sadrnezhaad, The leaching and hydrolysis reactions in corrosion of lead silicate glasses, (*Corrosion Science*, Accepted January 2012).
20. A. Rahimi and M. Matin, *Fin Ceramic Technology*, Iran China Clay Industries Company, (1368 Autumn) 183.
21. S. Chen, B. Zhao, P. C. Haes, E. Jak, Experimental study of phase equilibria in the PbO-Al₂O₃-SiO₂ systems, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(6) (2001), 997-1005.