The 13th Congress of Iranian Ceramic Society
سیزدهمین کنگره سرامیک ایران
و سومین کنفرانس بین المللی سرامیک ایران
۳ و ۴ خرداد ماه ۱۴۰۱ – تهران، دانشگاه صنعتی شریف
دانشگاه صنعتی شریف
انجمن سرامیک ایران

تهیه و بررسی فرمولاسیون لعاب کاشی کف تک پخت با استفاده از اکسید استرانسیم با هدف کاهش مصرف اکسید روی

نسترن دیانی[۱*]، علی امیرارجمند[۲]
(*nastaran.dayani@yahoo.com)

چکیده

پژوهش حاضر با هدف کاهش مصرف اکسید روی با اصلاح فرمولاسیون متداول لعاب شفاف کاشی کف (پخت سریع) با استفاده از اکسید استرانسیم صورت گرفت. لعاب‌ها در دو سیستم سرامیکی $SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–K_2O–B_2O_3–SrO$ و $SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–B_2O_3–ZnO$ تهیه شدند. جهت مقایسه و ارزیابی محل اتصال بدنه و لعاب، سطح مقطع شکست نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی و همچنین رفتار حرارتی هر دو لعاب با استفاده از میکروسکوپ حرارتی (HSM) مقایسه شد. تست های تکمیلی آنالیز فازی (XRD) لعاب فریت شده برای هر دو نمونه انجام شد. نتایج پژوهش مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۲۵ بود.

کلمات کلیدی. لعاب شفاف، اکسید روی، اکسید استرانسیم، کاشی تک پخت

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، شرکت دانش بنیان فراپویان ایساتیس
۲- کارشناس ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، شرکت دانش بنیان فراپویان ایساتیس

مقدمه

در تولید هر محصول صنعتی، علاوه بر کیفیت، قیمت محصول از مهمترین عوامل موثر بر دوام بازار آن محصول می‌باشد. همچنین توسعه مستمر صنعت سرامیک و لعاب، کاهش هزینه ها و همچنین تمایل به بهبود خواص مواد سرامیکی، نیاز به جستجوی راه حل های جدید دارد[۱].

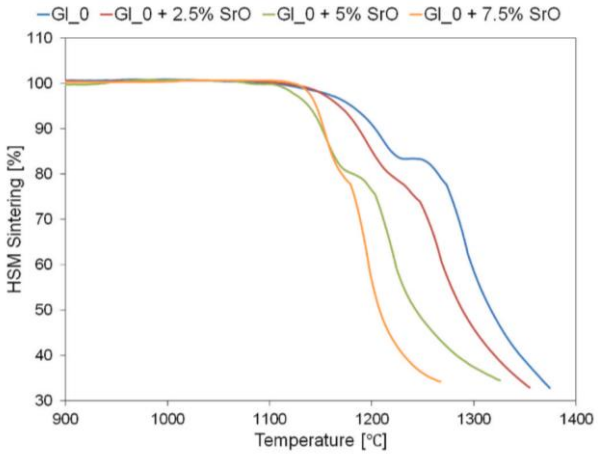
در مورد لعاب های سرامیکی باید به دو دسته از خواص توجه کرد. اول، خواص حرارتی پس از اعمال پوشش بر روی بدنه (دمای پخت، ترشوندگی بدنه، ویسکوزیته، کشش سطحی). دوم، خواص نهایی، مناسب برای کاربرد (نفوذ ناپذیری، مقاومت مکانیکی، مقاومت شیمیایی، صافی، رنگ)[۴-۲].

درک پدیده های رخ داده در لعاب ها در هنگام پخت یک عنصر مهم در طراحی ترکیب است. طراحی فرمولاسیون لعاب نیاز به شناخت دقیق از نقش اکسید ها و همچنین منابع آن‌ها در ترکیب دارد.

اکسید روی اغلب در صنایع لعاب سازی جهت ایجاد براقیت، کاهش ویسکوزیته و پوشش دهی کاربرد زیادی دارد. اکسید روی که تقش کمک ذوبی دارد، می‌تواند باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی لعاب شود. از آنجایی که مقدار مصرف اکسید روی در صنایع لعاب سازی عدد چشمگیری است، با هدف کاهش مصرف اکسید روی و حفظ کیفیت، این پژوهش انجام شد[۵ و ۶].

در فرمولاسیون جدید ارائه شده در این پژوهش از اکسید استرانسیم استفاده شد. اکسید استرانسیوم، مشابه اکسیدهای کلسیم و منیزیم، تنها در دماهای متوسط و بالا به عنوان یک فلاکس فعال عمل می‌کند. رفتار آن شبیه به اکسید کلسیم است، با تاکید بر اینکه نقطه ذوب SrO کمتر بوده که آن را نسبت به CaO گداخت پذیرتر می‌کند. بنابراین در صورت نیاز به فلاکس فعال تر، می‌توان از SrO استفاده کرد. پس از انحلال، اکسید استرانسیوم ویسکوزیته لعاب مذاب را کاهش می‌دهد و روند ذوب ترکیب را تسهیل می‌کند (قدرت انحلال مذاب را افزایش می‌دهد)، اما نقش آن بستگی به سیستمی دارد که در آن استفاده می‌شود[7-9].

در پژوهشی در سال ۲۰۲۲ ثابت شد افزودن SrO به سیستم SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O باعث کاهش دماهای مشخصه خواهد شد همچنین نمودار تفجوشی(شکل ۱) افزایش سریع فاز مایع در دماهای پایین‌تر در لعاب‌های حاوی اکسید استرانسیم را نشان داده است[۱۰].



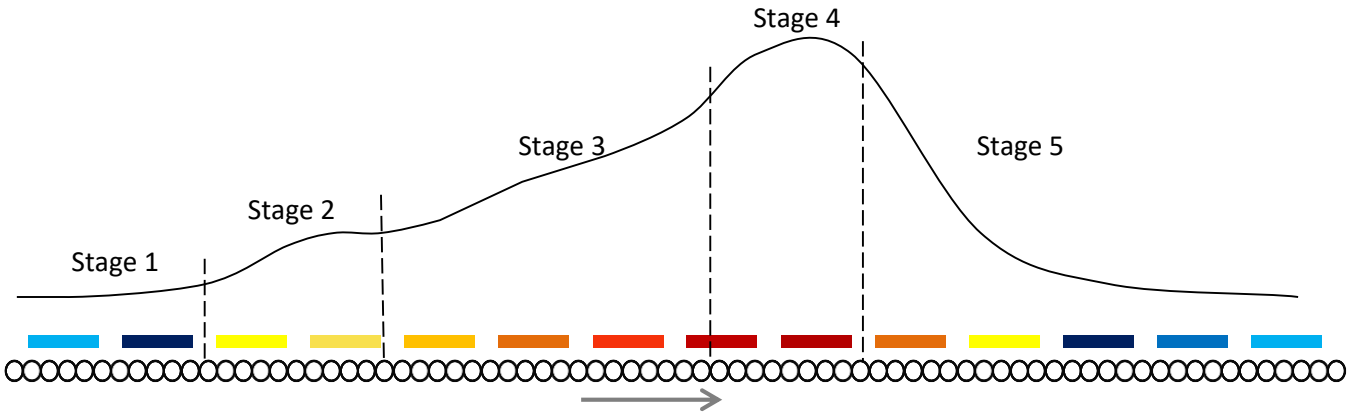
شکل ۱. نمودار تف‌جوشی نمونه ها حاوی درصدهای مختلف SrO [۱۰]

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از مواد اولیه سیلیس،کربنات کلسیم، فلدسپات، اکسید روی، اسید بوریک، کائولن KCC، کائولن زدلیتز، دولومیت، کربنات استرانسیم و نیترات پتاسیم استفاده شد.

پس از تعیین فرمولا سیون، مواد در کوره الکتریکی ۱۶۰۰ ذوب و سپس در آب سرد شدند. فریت‌های تهیه شده و کائولن زدلیتز با نسبت ۱۰/۹۰ به همراه CMC ۰/۱ ، TPP ۰/۲ و cc ۴۵ آب در مدت ۱۵ دقیقه در فست میل به صورت دوغاب با ویسکوزیته و دانسیته مشخص درآمد.

دوغاب‌های بدست آمده توسط اسلش با ضخامت ۰/۳ بر روی کاشی انگوب خورده اعمال و سپس درکوره رولری (شکل ۲) پخت شد. طول کوره ۱۰۰ متر، زمان ۴۰ دقیقه و ماکزیمم دما ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد بود.

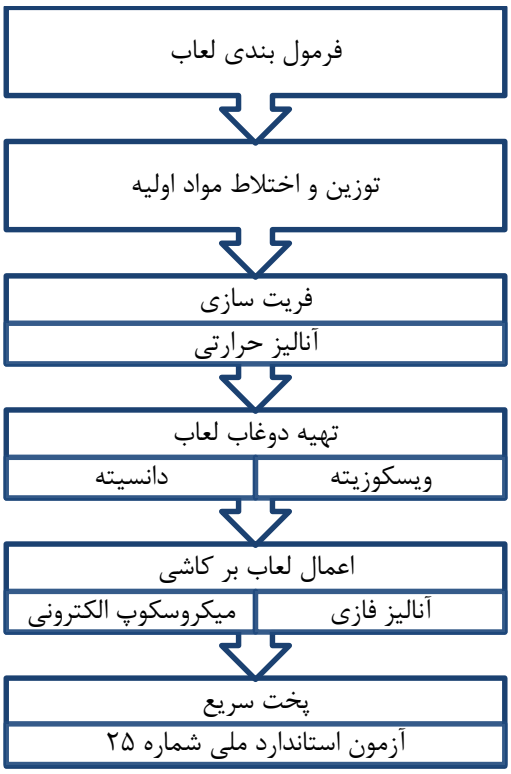


شکل ۲. شماتیک سیکل کوره تک پخت

به منظور اطمینان از عدم تبلور وکدر شـــدن لعاب در حین عملیات حرارتی از آنالیز پراش اشـــعه ایکس(XRD)، جهت ارزیابی اتصال لعاب و بدنه از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، جهت تعیین دمای نرم شوندگی، ذوب و نمودار تف جو شی فریت‌های تهیه شده از میکرو سکوپ حرارتی(HSM[3]) و برای برر سی توزیع عناصر در لعاب از آنالیز EDX استفاده شد.

روند کلی پژوهش در نمودار ۱ آورده شده است.

[3] Hot Stage microscopy



نمودار ۱. روند انجام پژوهش

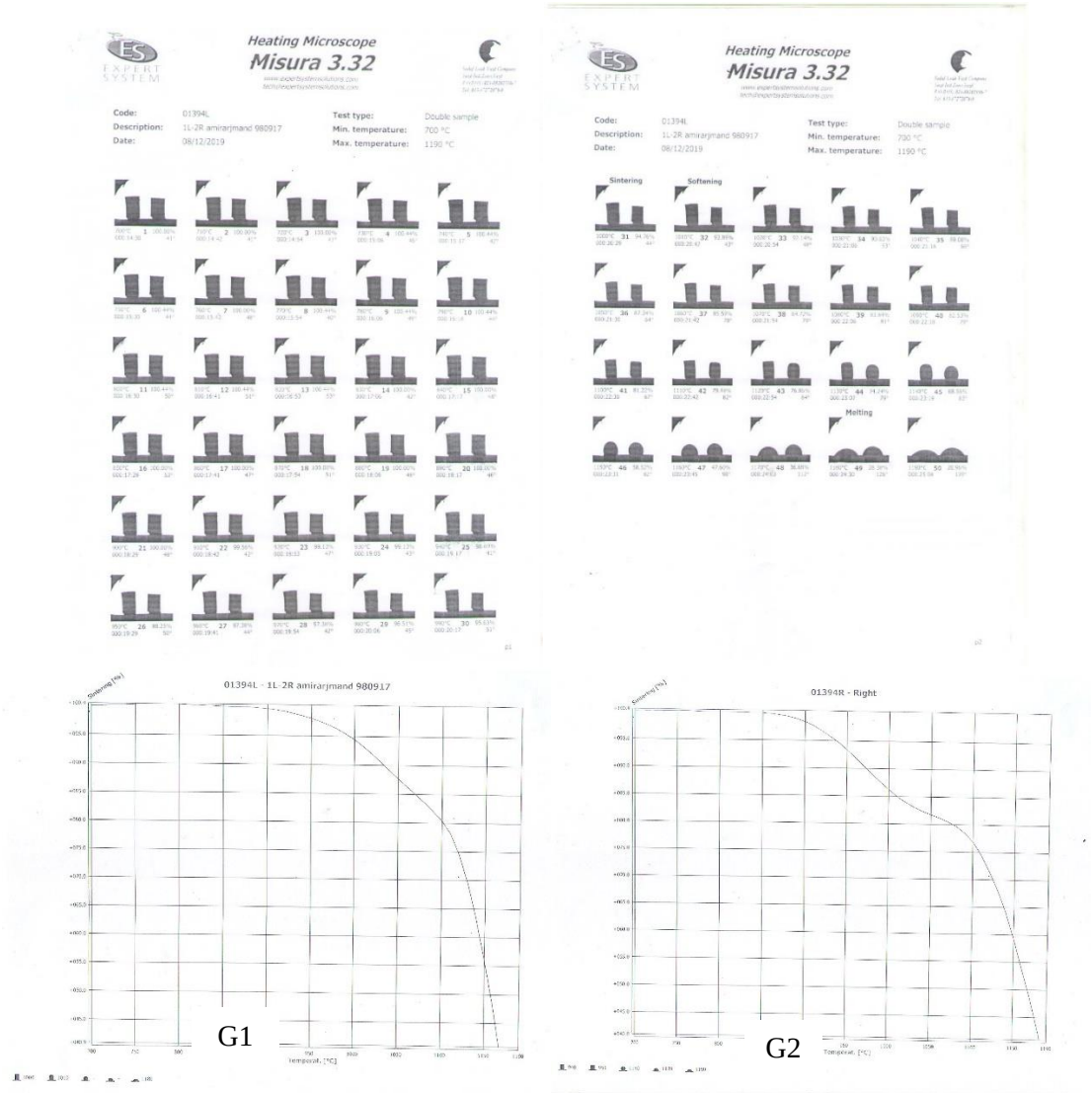
نتایج و بحث

دو لعاب یکی با فرمولاسیون متداول مورد استفاده در صنعت حاوی اکسید روی (G1) و دیگری با فرمولاسیون طراحی شده حاوی اکسید استرانسیم (G2) با ترکیب طبق جدول ۱ تهیه شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فریت G1 و G2 بر حسب درصد وزنی

	SiO_2	CaO	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3	MgO	SrO	K_2O
G1 (%Wt)	۴۹/۵	۱۹/۳۵	۶/۸۱	۱/۵۲	۹/۱۴	۱۳/۶۷	۰/۰۰	۰/۰۰
G2 (%Wt)	۵۱/۰۹	۲۱/۶۸	۰/۰۰	۲/۸۶	۱۷/۳۹	۱/۳۱	۴/۷۲	۰/۹۶

همچنین بررسی رفتار حرارتی فریت‌ها با HSM نشان داد فریت G2 دمای نرم شوندگی و کروی شدن پایین تر و دمای نیم‌کروی و ذوب بالاتری نسبت به G1 دارد. تصاویر میکرو سکوپ حرارتی و نمودار تفجو شی لعاب‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.



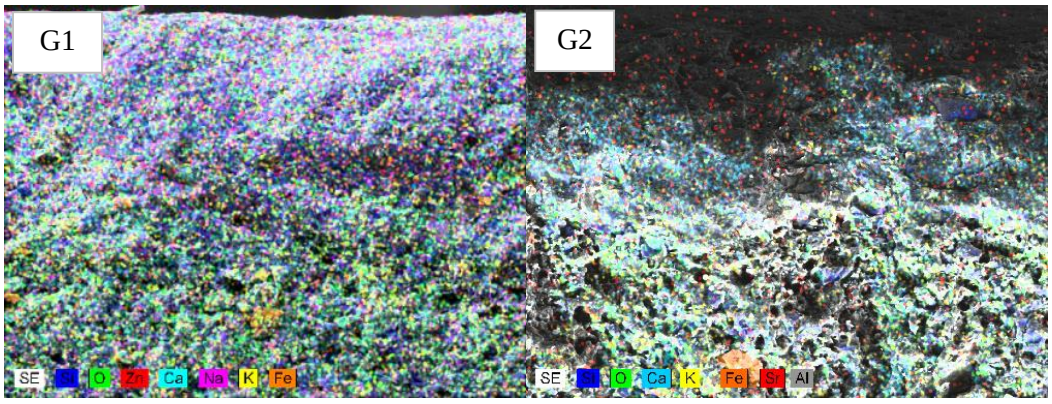
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ حرارتی (نمونه سمت راست G1 و نمونه سمت چپ G2) و نمودار تفجوشی فریت G1 و G2 از دمای ۷۰۰ تا ۱۱۹۰ درجه سانتی گراد

جدول ۲ دماهای مشخصه را طبق تصاویر HSM نشان می‌دهد. دمای شروع نرم شوندگی G2 این اطمینان را حاصل کرد که مواد فرار قبل از این دما به طور کامل خارج شده و عیوبی از قبیل سوراخ‌های سوزنی وجود نخواهد داشت.

جدول ۲. دماهای مشخصه فریت G1 و G2

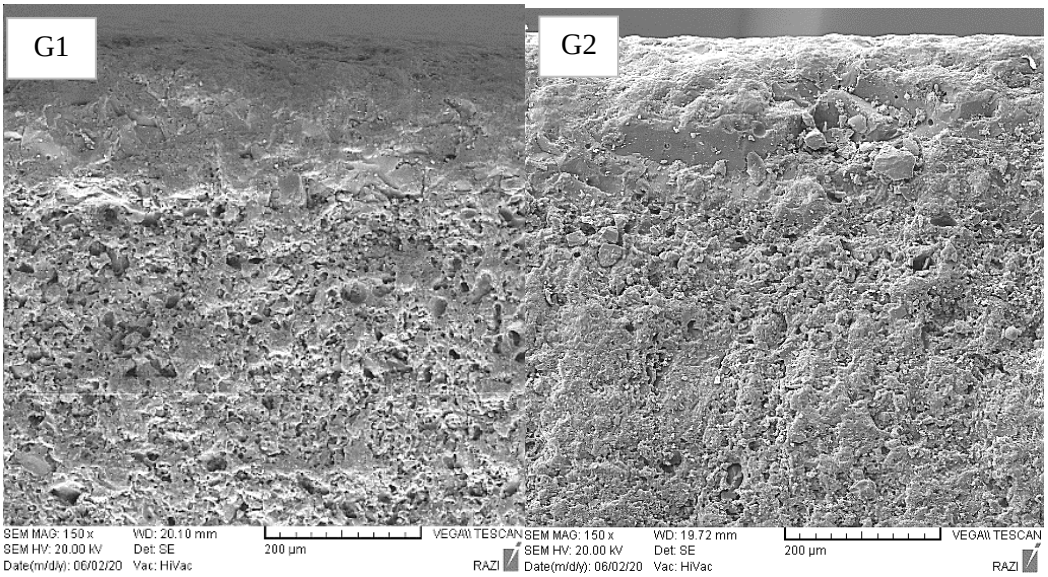
فرایند	دما (ºC)	
	G1	G2
تف‌جوشی	۱۰۰۰	۱۰۰۰
نرم‌شوندگی	۱۱۳۰	۱۰۹۰
کروی	۱۱۵۰	۱۱۴۰
نیم‌کروی	۱۱۶۰	۱۱۷۰
ذوب	۱۱۸۰	۱۱۹۰

آنالیز نقطه ای (EDAX) که در شکل ۴ نشان داده شده است، مبین انحلال و پراکندگی مناسب ترکیبات در زمینه لعاب می‌باشد.



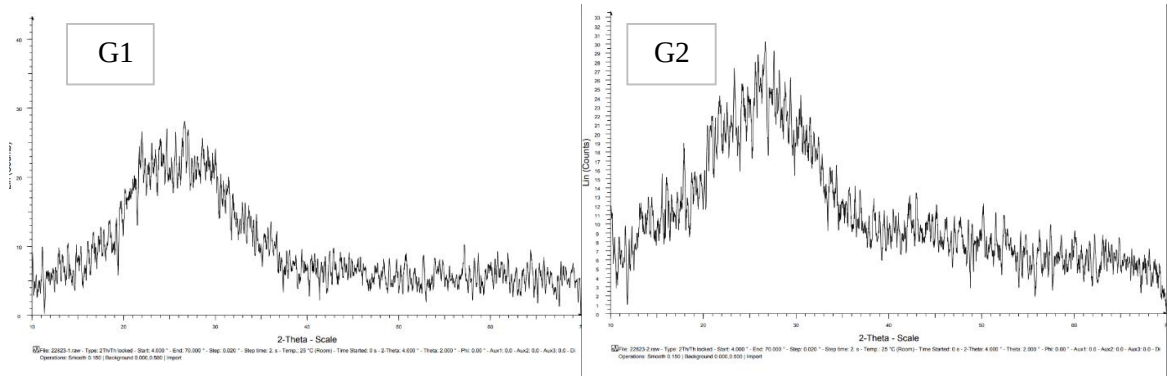
شکل ۴. نقشه توزیع عنصری فریت G1 و G2

یک پوشش سرامیکی علاوه بر ویژگی های ظاهری و خواص شیمیایی، می‌بایست با بدنه اتصالی قوی ایجاد کند. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع کاشی با لعاب G1 و G2 است. با بررسی ساختار میکروسکوپی محل اتصال بدنه و لعاب این اطمینان حاصل شد.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپی از مقطع عرضی لعاب G1 و G2

طیف پراش اشعه ایکس(شکل ۶) از نشان داد در هیچ کدام از لعاب‌ها تبلور صورت نگرفته است و لعاب حاصل شده شفاف است.



شکل ۶. الگوی پراش اشعه ایکس لعاب G1 و G2

نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد اکسید استرانسیم به دلیل کاهش ویسکوزیته باعث بهبود صافی سطح شده و تخلخل را نیز کاهش می‌دهد. همچنین عدم تبلور در این لعاب باعث شفافیت آن شده است.

با بررسی های انجام شده و کنترل کیفیت لعاب حاوی اکسید استرانسیم در مقایسه با لعاب متداول حاوی روی این نتیجه حاصل شد که لعاب طراحی شده از لحاظ کیفیت و قیمت برای سیستم پخت سریع بسیار مناسب بوده و اندکی تغییر و استفاده از اکسید پتاسیم می‌تواند به داشتن لعابی با کیفیت کمک کند.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت شرکت دانش بنیان فراپویان ایساتیس انجام شد.

مراجع

1- W. Holand, G. H. Beall. "Glass-ceramic technology", John Wiley & Sons, 2019.
2- T. Manfredini, G.C. Pellacani, J.M. Rincon, "Glass-ceramic Materials. Fundamentals and Applications", Mucchi Editore, Modena, 1997.
3- D.R. Eppler, R.A. Eppler, "Glazes and Glass Coatings", The American Ceramic Society, 2000.
4- R.K. Brow, "Inorganic Glasses and Glass-Ceramics", Butterworth-Heinemann Stoneham, Characterization of Ceramics, 103–118, 1993.
5- S.M. Salman, S.N. Salama, H.A. Abo-Mosallam, "Crystallization characteristics and physico-chemical properties of glass-ceramics based on Li_2O-ZnO-SiO_2 system", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56.5, 205–214, 2017.
6- N.F. Shcherbina, T.V. Kochetkova, "Glaze coatings based on pyroxene glass obtained with the addition of group-II oxide pairs", Glass and Ceramics, 71.3, 99–101, 2014.
7- C. G. Harman, R. Howard Swept. "RAW LEADLESS WH1TEWARE GLAZES", The American Ceramic Society, 28.2, 48-52, 1945.
8- M. Gajek, et al. "Influence of SrO content on microstructure and crystallization of glazes in the SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–K_2O system", Thermal Analysis and Calorimetry, 138.6, 4177-4186, 2019.
9- N. A. Sirazhiddinov, A. P. Irkakhodzaeva. "Effect of di-substituted oxides of alkaline earth metals on opacified glazes", Glass and ceramics, 49.4, 188-192, 1992.
10- K. Kaczmarczyk, et al. "Strontium carbonate in glazes from the SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–Na_2O–K_2O system, sintering and surface properties", Open Ceramics, 9, 2022.

Preparation and evaluation of fast fire floor tile glaze formulation using strontium oxide with the aim of reducing zinc oxide consumption

Nastaran Dayani[*] Ali Amirarjmand[۵]
([*]Nastaran.dayani@yahoo.com)

Abstract

The aim of this study was to reduce the consumption of zinc oxide by modifying the common formulation of transparent glaze of floor tiles (fast firing) using strontium oxide. The glazes were prepared in two ceramic systems SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–K_2O–B_2O_3–SrO and SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–B_2O_3–ZnO. To compare and evaluate the junction of the body and the glaze, the cross-sectional area of the samples was examined by scanning electron microscopy (SEM) and also the thermal behavior of both glazes was compared using hot stage microscope (HSM). Additional tests were performed on XRD analysis of fritted glaze was performed for both samples. The results of the research were in accordance with Iranian National Standard No. 25.

Keywords. Transparent glaze, Zinc Oxide, Strontium Oxide, fast fire tile
Ceramic White wares, Tiles, Porcelains, Glaze, Pigments & Inks

[4] - PhD Candidate, FAPOIS Company, Yazd
[5] - MSc, FAPOIS Company, Yazd