

آلية اشتغال اوكسيد الزنك (ZnO) كمعتم لزجاج الخزف الواطئ الحرارة

أ.د. احمد هاشم الهنداوي

كلية الفنون الجميلة – جامعة بغداد

الخلاصة

تتضمن هذه الدراسة استخدام اوكسيد الزنك (ZnO) كمادة معتمة في زجاج الخزف الواطئ الحرارة (Earthenware) بديلاً للمواد المعتمة الشائعة وهي الاكاسيد الرباعية التكافؤ (Tetravalent) (ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2).

بدأت اجراءات البحث باستخدام عملية (الكلسنة) لمعالجة اوكسيد الزنك لوحده واوكسيد الزنك مع الطين الصيني (China clay) لتهيئة عامل معتم، وقد اضيفت المادتان بنسب متعددة الى نوعين من الزجاج هما زجاج الرصاص (Lead glaze) وزجاج قلوي (Alkaline glaze) وتم التطبيق على نوعين من الاجسام الفخارية الاول مكون من الطين النهري الاحمر والرمل الاسود والثاني من الكاؤولين الابيض والكروك (الكاؤولين المحروق)، حرقت النماذج الطينية بدرجة حرارة (1000م)، اما الزجاج فحرق بدرجة حرارة (980م) وقد تم وضع معيار لاختيار افضل عتمة لعينة الدراسة وهو اعلى عتمة قبل تبيس الزجاج.

بعد ذلك تم فحص نماذج العينة مايكروسكوبياً لتعرف محتوى طبقات الزجاج وظهر ان سبب العتمة عدم انصهار المواد المعتمة المضافة فضلاً عن الفقاعات الغازية، ثم اجري التحليل اللوني بنظام (BGR) باستخدام برنامج (Photoshop) وقياس الانعكاسية لبيان نسبة الانعكاس الضوئي للنماذج، بعد ذلك نوقشت النتائج بناءً على معطيات الاطار النظري والدراسات السابقة ومصادر اخرى، تم حساب وحدات الصيغ (Formula units) بواسطة علاقات رياضية لمعرفة العلاقات بين المجاميع الاوكسيدية الثلاث (RO , $R_2O - R_2O_3 - RO_2$).

وقد تبين ان عتمة اوكسيد الزنك يمكن ان تعتمد ولكنها لا ترقى الى عتمة الاكاسيد المعروفة.

المقدمة

يصنف زجاج الخزف عدة تصنيفات ومنها فيزيائية متعلقة بالضوء، فيصنف الى زجاج شفاف (Transparent) الذي يسمح باختراق الضوء لطبقة الزجاج ومعتم (Opaque) الذي يعيق مرور الضوء خلاله.

ان سبب الشفافية هو الانصهار الكامل لمكونات خلطة الزجاج (سائل متجانس) اما المعتم فسببه راجع الى وجود جزيئات معلقة (Suspension particle) في السائل الزجاجي (صلبة، سائلة، غازية)، فالصلبة منها هي اما عدم الانصهار الكامل لمكونات الزجاج الرئيسية او بسبب عوامل معتمة او اعادة التبلور اما السائلة وجود سائل لا يتجانس مع السائل الزجاجي الرئيسي (Unmixability) والغازية هو احتجاز غازات داخل طبقة الزجاج لعدم القدرة على التحرر (سوائل غير متجانسة).

تحدث العتمة نتيجة اختلاف معامل الانكسار الضوئي (Refractive index) بين السائل الزجاجي والجزيئات المعلقة مما يؤدي تشتت وتريق الضوء داخل طبقة الزجاج وانعكاسه من السطح. وافضل طرق التعتم في الزجاج هي اضافة عوامل معتمة واهمها اكاسيد (ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2) التي تنتج العتمة البيضاء، ولكن بسبب ارتفاع اثمانها وصعوبة الحصول عليها جرت عدة

محاولات ودراسات لتجريب مواد اخرى تسبب العتمة ومنها اوكسيد الزنك (ZnO) وهو مركب قاعدي
يميل للتصرف المتعادل واغلب المحاولات كانت في درجات الحرارة العالية (Stoneware) كون هذا
الايوكسيد يشجع على اعادة التبلور.

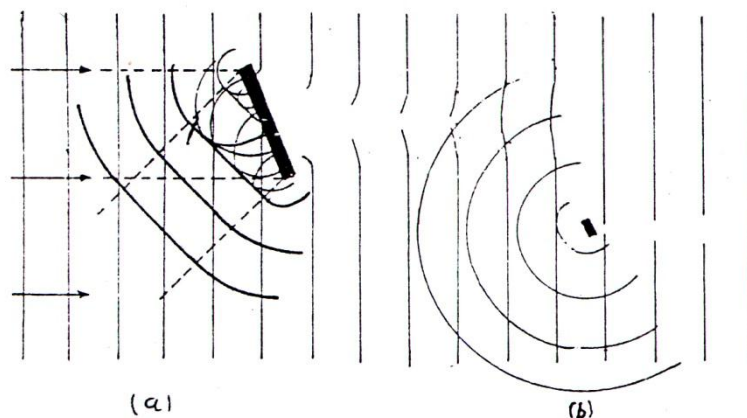
لذا تهدف هذه الدراسة الى تكييف هذا الاوكسيد كمعتم للزجاج في درجات الحرارة الواطنة
(Earthenware) عله يساهم في حل مشكلة تعقيم الزجاج.

1- الجانب النظري

1-1 آلية التعقيم

هناك اجراءات مختلفة لتعقيم زجاج الخزف الذي ينتج من انتشار الضوء في طبقة الزجاج بسبب
الجزئيات الدقيقة ذات المواصفات البصرية المختلفة عن السائل الزجاجي، والانتشار الضوئي معتم
على عدد وحجم الجزئيات المعلقة فضلاً عن اختلاف معامل انكسار هذه الجزئيات ونوعية الوسط
الزجاجي (Tellier, 1979, p.30).

ان التدرج الحجمي للمادة المعتمة يكون بين (1-2 μm) ليؤدي الى انتشار الضوء في كافة
الاتجاهات بسبب تشتت نتيجة الانكسار والانعكاس وتزداد العتمة عندما يقل حجم الجزئية الى
(0.4 μm) (Taylor & Bull, 1986, p.111)، وان ادق من ذلك تكون الجزئية غير قادرة على
صد الاشعة الضوئية مما يؤدي الى انخفاض قيمة العتمة (Singer & Sonja, 1963, p.585).



الشكل 1-1 تشتت اشعة الضوء بسبب الجزئيات المعلقة

ان العتمة في الزجاج تتكون نتيجة لعدة اطوار تختلف فاعليتها في احداث العتمة وهي:-

1-1-1 اعادة التبلور (Recrystallization)

بعض المواد وبعد انصهارها يعاد تبلورها اثناء التبريد حيث تنمو البلورات بعد السيطرة على
انخفاض درجة الحرارة (Wickham, 1978, p.p.32-36)، وافضل عتمة يمكن الحصول عليها

عندما تكون سرعة التنوية (Nucleation speed) وسرعة التبلور (Crystallization speed) عاليتين.

سرعة التنوية:

$$N.S. = \frac{\text{number of nuclei}}{\text{volume} \times \text{time}}$$

سرعة التبلور:

$$C.S. = \frac{\text{crystal length}}{\text{time}}$$

2-1-1 عدم الذوبان

بعض المواد ذات نسبة الذوبان المنخفضة وخلال انصهار خلطة الزجاج تبقى معلقة في حالتها الانصهار والتجمد اثناء فترة تبريد السائل الزجاجي (Kingery, 1967, p.528).

3-1-1 تكون الفقاعات في الطور السائل

ان وجود فقاعات غازية دقيقة وبنسب عالية في طبقة الزجاج يؤدي الى تشتت الضوء، وذلك لاختلاف معاملات الانكسار وفيه يكون الزجاج اعلى انكساراً منه للغازات، حيث ان الفقاعات التي بقياس (0.2-0.3 μm) تؤدي الى تشتت وتفريق عالي للضوء. ان الحصول على فقاعات بهذه القياسات صعب جدا ولكن بإمكان مركبات الزجاج انتاجها الامر الذي يؤدي الى زيادة قيمة العتمة (Tellier, 1979, p.13). ومصادر الغازات التي تكون الفقاعات هي:

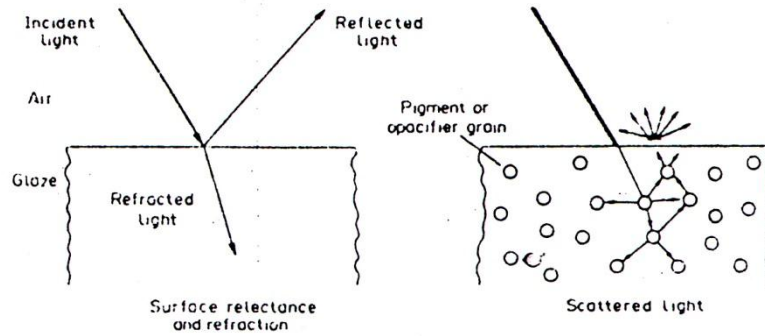
- 1- الفقاعات المحصورة داخل مستحلب الزجاج.
- 2- الهواء الذي يحجز بين طبقات الزجاج والذي يتحرر من القطع الفخارية المسامية خلال عملية الحرق.
- 3- الغازات التي تتحرر خلال عملية التحلل لبعض المركبات مثل الكربونات والفلوريدات و احيانا نتيجة احتراق بعض المواد العضوية (Koenig, 1972, p.18).
- 4- ان عملية تفكك البناء البلوري عند الحرق او تغير المكافئ (Bull, 1982, p.p.79-74) ينتج عنها تحرر غازات مثل الاوكسجين وغيره.

4-1-1 عدم الامتزاج (Unmixability)

هذه الظاهرة تؤدي الى تكون زجاج ذو طورين سائلين غير قادرين على الامتزاج مع بعضهما اي (تفاعل احدهما مع الآخر) ويمتلكان معاملي انكسار مختلفين وهذه الحالة تكون غير فعالة في درجات الحرارة العالية وتزداد خلال التبريد مما يؤدي الى الفصل بين الطورين الاول هو السائل الزجاجي والثاني الطور المنفصل (Immiscibility)، ومثال ذلك السيليكا (SiO₂) واوكسيد البوريك (B₂O₃) (Taylor & Bull, 1986, p.111).

2-1 العتمة والشفافية

ان الزجاج بانواعه يتصف بالانعكاسية والنفاذية وذلك من خلال تأثير التفريق الضوئي (Scattering-light) في انظمة زجاج متعددة ويلاحظ في الشكل (2-1) تأثير الجزيئات الصغيرة في تشتت الضوء.



الشكل 2-1 يبين نفاذ الضوء في الزجاج الشفاف وتشتته في الزجاج الذي يحتوي على جزيئات معلقة

من الخصائص البصرية المهمة هو الانعكاس الجزئي المرآوي المنتظم والذي يحدد للمعان والبريق حيث ان جزء من هذا الضوء ينفذ مباشرة داخل المادة، والظوء الساقط جزئياً يكون انعكاسه انتشاري قبل وصوله الى الطبقات الدنيا من السطح، اما في الاجسام ذات الشفافية العالية فان الضوء يتبدد ويتفرق على السطح وجزء كبير منه ينفذ داخل الطبقة وبعضه ينعكس وينتشر على السطح (Kingery, 1986, p.524).

1-2-1 التعتيم (Opacification)

ان المؤشرات الرئيسية التي تحدد معامل التشتت للظوء ونواتج التعتيم لنظام من طورين هي التدرج الحجمي، معامل الانكسار النسبي وحجم جسيمات الطور الثاني، وللحصول على اقصى قوة للتشتت (Scattering) يجب ان تكون الجسيمات بمعامل انكسار مختلف كثيراً عن الوسط السائل الذي يحويه، ويجب ان تكون الجسيمات بقياس حجمي اقرب الى الطول الموجي لشعاع الظوء الساقط فضلاً عن ذلك يجب ان تكون نسبة هذه الجسيمات العالقة عالي نسبياً.

ولتعتيم الزجاج السيليكي يجب ان نعرف ان معامل الانكسار يحدد ب (1.65-1.49) وان يكون تأثير المشتت واضحاً ومعامل انكساره مختلف تماماً عن معامل انكسار السائل الزجاجي، اضافة الى ما تقدم يجب ان يكون للمعتم القدرة على التفتت والتبعثر (Slacking) الى جزيئات صغيرة في السائل الزجاجي ودخوله في التكوين خلال الانصهار، او ان يقوم بإعادة التبلور اثناء التبريد او اعادة التسخين، وان المعتم الجيد هو الذي يكون قليل الامتصاص (Kingery, 1986, p.p.527-)

(528) لذا فإن انعكاس الجسم الابيض يكون عالياً.

ان سمك الزجاج ذو تأثير مهم اذ كلما ازداد السمك يزداد معامل الانكسار وبالتالي ترتفع درجة

العتمة (Danilov, 1965, p.375).

3-1 اوكسيد الزنك (ZnO)

ان اوكسيد الزنك مادة صاهرة في الزجاج (المؤكسد) ويؤدي الى التعتيم كونه يشجع النمو البلوري عند وجوده بكميات كبيرة نسبياً فضلاً عن ذلك انه مادة مانعة للتجزع (Anti-craze) ويمنح الزجاج صلابة (Hammer, 1975, p.322)، استعماله بكميات قليلة يكون فعال ومفيد ولكن هناك نقطة مثلى لكل زجاج لاستيعاب هذا الاوكسيد وخاصة عند زيادته حيث يسبب نتائج غير متوقعة، وبعض انواع الزجاج والثقيل منه يضعف قابلية الاوكسيد الصاهرة، عتمته غير ثابتة وصعبة الحصول بشكل منسجم ومتجانس.

اوكسيد الزنك يعمل على استقرار السيليكات في الزجاج الواطئ الحرارة (Earthenware) حيث يدخل ايون الزنك (Zn^{+2}) شبك السيليكا لاحاث ارتخاءً فيه (لولا وجود اكاسيد صاهرة اخرى) (Hammer, 1975, p.322).

يمكن استخدام اوكسيد الزنك كبديل لأكاسيد ذات قوة انصهار عالية مثل (Na_2O , K_2O , CaO) حيث يحل ثانياً بهذه الصفة بعد اوكسيد البوريك (B_2O_3) في مدى حراري ($1100^{\circ}M - 1200^{\circ}M$). اوكسيد الزنك يؤدي الى تقلص الزجاج في المراحل الاولى من الحرق وهذا ينتج عنه تكسرات في الطبقة وعند الانصهار تتكون نوع من الندب فضلاً عن ذلك انه ذو شد سطحي عالي ومعامله (4.7 dyn/cm) (Singer & Sonja, 1963, p.539)، وهذا يؤدي الى حدوث انسحاب (Crawling) ولتفادي هذه الظاهرة يكلس (Calcined) قبل الاستخدام في الزجاج وبالرغم من معامل شده السطحي غير العالي نسبياً فإنه يزيد من لزوجة الزجاج (Hammer, 1975, p.310).

1-3-1 اوكسيد الزنك كمادة صاهرة

تقسم فاعلية اوكسيد الزنك الصاهرة (Flux) الى دون ($1085^{\circ}M$) وفوق ($1085^{\circ}M$). ان استعماله المعتاد هو بين ($1150^{\circ}M$ و $1250^{\circ}M$) علماً ليس هناك حدود حرارية لاستخدامه ولكن يمكن اضافته كأوكسيد صاهر لوحده لأنه لا يكون سيليكات منصهرة دون $1350^{\circ}M$ وبوجود القواعد الصاهرة المساعدة يكون فعال جداً ونسبة اضافته لخلطات الزجاج تزيد عن (0.3 mol). اما ما دون ($1085^{\circ}M$) فلا يكون فعال كمادة صاهرة لذا فإن استعماله في حدود 1% يزيد الفعالية الصاهرة بشكل واضح ويزيد اللزوجة ويعمل كمادة مالئة (Filler) (Hammer, 1975,) (p.322).

2-3-1 عتمة اوكسيد الزنك

تعتمد عتمة الزنك على بياض بلوراته وبياض البلورات التي يشجع على تكوينها وهنا يعمل اوكسيد الزنك بالرغم من كونه صاهر على اعادة التبلور (Recrystallization). اوكسيد الزنك يمتلك بعض الخصائص المتعادلة (الامفوتيرية) (Amphoteric)، لذا فانه يعمل صاهر ومقاوم للصر (Anti-flux)، وعتمته ليست عالية جداً مقارنة بالمعتمات الاخرى مثل (SnO_2) ويسبب فقدان الزجاج لمعانه وللحصول على عتمة جيدة فعالة خالية من المشاكل يمكن تحضير عامل معتم من اوكسيد الزنك والطين الصيني (China clay) بنسبة (1-1) ومن ثم يكلس الخليط بدرجة حرارة $650^{\circ}M$ وبعدها يطحن ويضاف الناتج الى زجاج الحرارة الواطنة (Hammer, 1975, p.p.323-324).

4-1 التجارب المختبرية السابقة*

- 1- تجربة بوردي (Burdy): الذي استطاع ان يصل في تجاربه الى صيغة زجاج تحتوي على ZnO (0.45-0.4)، وكانت النتائج زجاج ابيض معتم وبراق وكان تأثير الالومينا (Al_2O_3) وتأكيده للعتمة من خلال وضعها والسيليكا (SiO_2) بنسبة تقارب (5.5 mol).
- 2- تجربة باور (Bauer): الذي بدأ دراسته بتأثير نسب متعددة من ZnO بدل اكاسيد البوتاسيوم (K_2O) والكالسيوم (CaO) والباريوم (BaO) والمغنيسيوم (MgO)، وقد برهن ان ZnO اعطى عتمة جيدة وبياض ولمعان وخاصة الخلطات الي تحتوي على K_2O والتي حرقت بدرجات حرارة عالية.
- 3- تجربة بارميلي (Parmelee): الذي اقترح صيغة زجاج نموذجية تحتوي على ZnO بحد ادنى (0.3 mol) وتحرق لمدة 6-7 دقائق بأسلوب الحرق السريع (Fast firing).
- 4- تجارب زايتريفا (Zaitzeva) وتشاي-كاوسكا (Tchai-Kowska): وعلى نفس النمط السابق طور الباحثان زجاج يستند على ZnO محروق بحسب (Seeger cone 05a) (حوالي 1000م) وظهرت النتائج زيادة في درجة العتمة كلما ازدادت نسبتي المواد المتبلورة ومحتوى اوكسيد الزنك ولكن حدث انخفاض في درجة العتمة مع زيادة CaO التي يجب الا تتجاوز نسبته 5%.

5-1 مؤشرات الاطار النظري والدراسات السابقة

- 1- انتشار الضوء يعتمد على عدد الجزيئات المعلقة واختلاف معامل الانكسار لهذه الجزيئات والوسط الزجاجي.
- 2- التدرج الحجمي للمادة المعلقة (1-2 μm) يؤدي الى الانتشار الذي يزداد عند الحجم (0.4 μm).
- 3- الاطوار التي تسبب العتمة:-
 - a- اعادة التبلور.
 - b- عدم الذوبان.
 - c- تكون الفقاعات في الطور المنصهر بقياس (0.2-0.3 μm).
 - d- عدم الامتزاج.
- 4- عتمة اوكسيد الزنك سببها ان بلوراته والبلورات التي يشجع على تكوينها بيضاء.
- 5- ان اوكسيد الزنك يمتلك بعض الخصائص الامفوتيرية.
- 6- يمكن تحضير عامل معتم من اوكسيد الزنك بمعالجات خاصة.
- 7- وجود الالومينا (Al_2O_3) واوكسيد البوتاسيوم (K_2O) يؤكد العتمة بينما وجود اوكسيد الكالسيوم (CaO) يقلل العتمة.
- 8- سمك الزجاج ذو تأثير في درجة العتمة.
- 9- اغلب التجارب والدراسات السابقة كانت في درجات الحرارة العالية.

* Tellier, 1979, p.32

2- الاجراءات المختبرية والنتائج

1-2 الاجسام الفخارية

تم استخدام نموذجين للجسم الفخاري هما:

- a- الطين النهري الاحمر (خان بني سعد) بنسبة 80% ورمل نهري اسود 20%.
b- طين الكاؤولين الابيض (دويخلة) بنسبة 80% وكروك (طين كاؤولين محروق) 20%.
شكلت الخلطات على شكل مستطيلات بقياس (8x4 سم) وبسمك (2 سم) وحرقت بدرجة حرارة (1000م).

2-2 خلطات الزجاج الرئيسية (الشفافة) (Transparent glaze)

تم تحضير زجاجين واطئي الحرارة درجة حرارة نضجها (980م):

- a- زجاج رصاص واستعمل فيه ثنائي سيليكات الرصاص المفرت (Fritted lead glaze) وذلك لتقليل تأثير اللون المصفر الناتج من اوكسيد الرصاص.
b- استخدم زجاج قلوي مفرت (Fritted soft alkaline) قاعدته اوكسيدي الصوديوم والبوتاسيوم.

Lead Bisilicate	%80	Soft Alkaline	%75
Kaolin	%10	Kaolin	%10
Quartz	%10	Quartz	%15

جدول 1-2 النسب المئوية لزجاج الرصاص والزجاج القلوي

3-2 معالجات اوكسيد الزنك

a- اوكسيد الزنك

يؤدي اوكسيد الزنك الى تشقق خلطة الزجاج بعد التطبيق على الاجسام الفخارية وخلال التجفيف واحياناً بداية الحرق وذلك لانكماشه وللتخلص من هذه الظاهرة تم كلسنته بدرجة حرارة (650م).

b- اوكسيد الزنك كعامل معتم (Matting agent)

تم تحضير عامل معتم وذلك بخلط اوكسيد الزنك مع الطين الصيني (50% ZnO + China clay) واستخدم الطين الصيني لنقاوته وانخفاض نسبة الاكاسيد الملونة (Colorant oxides) التي تؤثر في بياض العتمة، حيث تم الخلط ببودقة طحن بورسلينية (خلط رطب) لتأكيد التجانس بعدها تم كلسنه الخلطة بدرجة حرارة (650م) مع تثبيت درجة الحرارة النهائية (Soaking) بعدها اعيد الطحن.

4-2 نسب اضافة المواد المعتمة

المواد المعتمة	الاضافة في زجاج الرصاص %	الاضافة في الزجاج القلوي %
او كسيد الزنك ZnO	2، 4، 6، 8، 10، 12	4، 6، 8، 10، 12، 14
العامل المعتم *M.A.	5، 10، 15، 20، 25، 30	10، 15، 20، 25، 30، 35

*: M.A. مختصر (Matting agent)

جدول 2-2 النسب المئوية المضافة

5-2 سمك تطبيق الزجاج

تم تطبيق خلطات رائب الزجاج بسمك (0.5 و 1.5 ملم) وقد لوحظ ان لهذا تأثير مهم في درجة العتمة حيث ان السمك (1.5 ملم) اظهر عتمة اعلى واكثر استقرار وتجانس من السمك (0.5 ملم)، لذا اعتمد السمك الاعلى في الدراسة.

6-2 برنامج حرق الزجاج

تم اعتماد درجة حرارة (980م) بواقع (50م/ساعة) لحرق كافة خلطات الزجاج وذلك لبيان تأثير درجة حرارة ثابتة على النتائج.

7-2 معيار اختيار العينة

لغرض تحديد افضل النتائج تم اختيار اعلى درجات العتمة ونعومة السطح واللمعان وكما في الجدول الآتي:

1- نتائج (ZnO)

الزجاج	الطينة	نسبة المعتم %	العتمة والشفافية	درجة البياض	درجة النعومة	درجة اللمعان
رصاص	احمر	6	معتم	ابيض مصفر	ناعم	لماع
	كاؤولين	6	معتم	ابيض مصفر	ناعم	لماع
قلوي	احمر	10	معتم	ابيض شاحب	ناعم	لماع
	كاؤولين	10	معتم	ابيض حليبي	ناعم	لماع

جدول 3-2

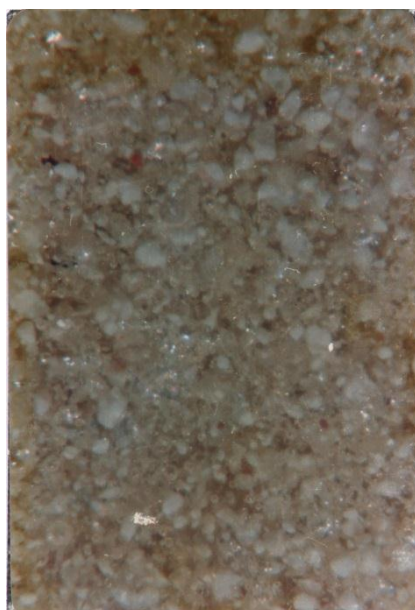
2- نتائج (M.A.)

الزجاج	الطينة	نسبة المعتم %	العتمة والشفافية	درجة البياض	درجة النعومة	درجة اللمعان
رصاص	احمر	10	معتم	ابيض مصفر	ناعم	لماع
	كاؤولين	10	معتم	ابيض	ناعم	لماع
قلوي	احمر	20	معتم	ابيض شاحب	ناعم	لماع
	كاؤولين	20	معتم	ابيض	نعومة اقل	اقل لمعان

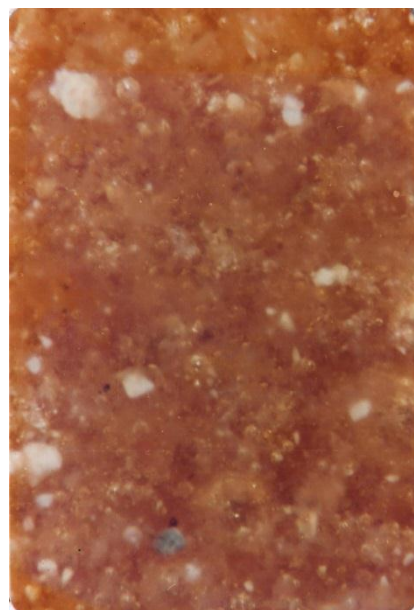
جدول 4-2

8-2 الفحص المايكروسكوبي

فحصت عينة الدراسة بمايكروسكوب (Binocular) للتعرف على المحتوى النسيجي لطبقة الزجاج وتحديد مسببات العتمة، واطهر الفحص ان سبب العتمة في حالتي (ZnO) و (M.A.) هو عدم ذوبان وانصهار مواد التعقيم وبقيائها عالقة في السائل الزجاجي فضلاً عن وجود الفقاعات الغازية.



b



a

شكل 1-2

a- يبين جزيئات المادة الصلبة والفقاعات

b- يبين جزيئات المادة الصلبة

9-2 التحليل اللوني

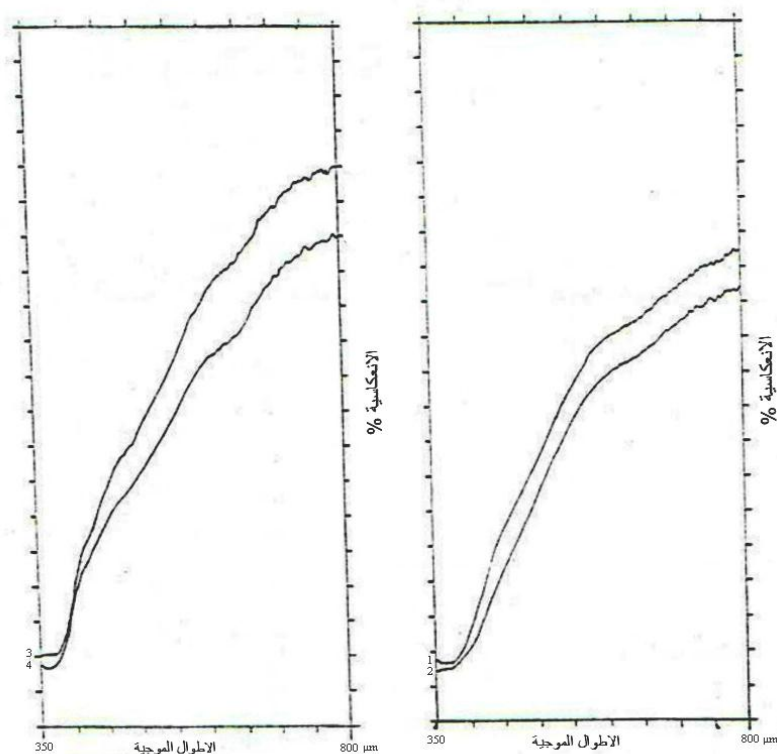
اعتمد نظام (RGB) لتحليل الوان النماذج لبيان نسب الاطيفاف (الاحمر والاصفر والازرق) من خلال برنامج (Photoshop) واطهرت النتائج ما يأتي:

B	G	R	الجسم الفخاري	النسبة %	المادة المعتمة	الزجاج
152	180	203	طين احمر	6	ZnO	رصاص
187	230	253	كاؤولين ابيض			
230	241	252	طين احمر	10	ZnO	قلوي
248	252	249	كاؤولين ابيض			
231	238	252	طين احمر	10	M.A.	رصاص
239	250	253	كاؤولين ابيض			
231	239	253	طين احمر	20	M.A.	قلوي
214	235	254	كاؤولين ابيض			

جدول 5-2 نتائج الاطيفاف اللونية لعينة البحث

10-2 قياس الانعكاسية

تم قياس الانعكاسية لبيان نسبة انعكاس الضوء الذي احده السطح الزجاجي ويلاحظ ان زيادة نسبة المعتم تؤدي الى زيادة الانعكاس وهذا يعني زيادة في عدد الجزيئات المعلقة مع الاخذ بنظر الاعتبار نوع السائل الزجاجي، والشكل (2-2) يبين ذلك.



شكل 2-2

1- 6% ZnO في زجاج الرصاص 3- 10% M.A. في الزجاج

الرصاص

2- 10% ZnO في الزجاج القلوي 4- 20% M.A. في الزجاج القلوي

3- مناقشة النتائج

اظهرت نتائج التعقيم بواسطة (ZnO) و (M.A.) ان زيادة النسبة تؤدي الى زيادة العتمة ولكن هناك حدود لاستيعاب الزجاج للكميات المضافة وخاصة عندما يكون الزجاج واطئ الحرارة حيث انه لا يعطي الكفاءة الكيميائية والتحفيز الكافي لحدوث التفاعل بين الوسط الزجاجي ومواد التعقيم والتي تعتبر من المواد ذات المقاومة الحرارية نسبياً فدرجة انصهار اوكسيد الزنك (1800م) (Green, 1975,) (p.89) وكونه قاعدي ويمتلك بعض الخصائص المتعادلة (Hammer, 1975, p.p.323-324) وهذا يعني انصهاره وذوبانه في خلطات الزجاج صعباً وهذا يؤدي الى بقاء جزيئاته عالقة في السائل الزجاجي، الامر الذي يؤدي الى تكون طورين (سائل-صلب) والجزيئات الصلبة هنا تكون بقياسات تؤهلها لاعتراض الشعاع الضوئي وتشتيته (Scattering) (الشربتي، 1982، ص213)، وان التنبؤ بمقدار كميتي المادة الذائبة والباقية صعباً ويمكن ملاحظته من خلال درجة العتمة، اما العوامل التي تؤثر في ذلك: (الهنداوي، 1997، ص36)

1- نسبة القاعدة – الحامض.*

2- حالة الاوكسيد التكافؤية.

3- اقصى درجة حرارة يصلها الزجاج.

فضلاً عن ذلك فإن اختلاف الكثافة يؤدي الى اختلاف معامل الانكسار الذي يؤدي الى زيادة في نسبة التشتت والتفريق الضوئي وكلما زادت الكثافة ازداد معامل الانكسار، فزجاج الرصاص اعلى كثافة من زجاج الصودا.

اما من حيث لون الطبقة الزجاجية فان زجاج الرصاص بلونه المصفر هو اكثر امتصاصاً للضوء من الزجاج القلوي وهذا يؤثر في قيمة العتمة (علام، 1964، ص163).

ظهر من خلال الفحص المايكروسكوبي ان نسبة الجزيئات العالقة في زجاج الرصاص اكبر مما في زجاج الصودا كون زجاج الرصاص اقل تفاعلاً مع القواعد ذات درجات الانصهار العالية بالمقارنة مع زجاج الصودا الذي يتفاعل بشكل اقوى ولكن هذا التفاعل الشديد يؤدي الى تكون فقاعات غازية تساهم في انكسار الضوء وزيادة العتمة، ومن العوامل المهمة التي تسبب وجود الفقاعات داخل طبقة الزجاج هو ارتفاع نسبة المواد المعتمة وهذا مرتبط بدرجة الحرارة الايوتكتيكية (Eutectic point) (Hammer, 1975, p.115, 310) وكلما كانت هذه الدرجة واطنة ازدادت نسبة الفقاعات في بداية مرحلة الانصهار الذي تكون فيه اللزوجة عالية الامر الذي يؤدي الى رفع قيمة الشد السطحي الذي يعمل على احتجاز الفقاعات داخل طبقة الزجاج وصعوبة تحررها خاصة وان خلطات زجاج الدراسة واطنة الحرارة (Singer & Sonja, 1963, p.536).

ان اختلاف معامل الانكسار بين السائل الزجاجي (الطور المستمر) (Continuous phase) وجزيئات المادة المعلمة (Discontinuous phase) يؤدي الى فرق بين المعاملين وهذا الفرق هو الذي يعمل على احداث العتمة، فمعامل انكسار زجاج الرصاص (1.6-1.8) اما القلوي (1.5-1.6) (Taylor, 1986, p.111)، اما معامل انكسار اوكسيد الزنك (2.0034)** وهذا الفرق يساهم في قوة العتمة، ولكن (بالمقارنة مع معامل انكسار اوكسيد القصدير (2.04) (Singer & Sonja, 1963, p.586) فإن عتمة اوكسيد الزنك اضعف).

ان كلسنة المواد المعتمة ينتج عنه صعوبة التفاعل مما اثر كثيراً في تعقيم الزجاج لذا يلاحظ ان العتمة ظهرت باضافة نسب قليلة نسبياً من المواد المعتمة وقد ساعد في ذلك وجود الالومينا (Al_2O_3) في كل انواع الزجاج، اما في الزجاج القلوي نلاحظ ان وجود اوكسيد البوتاسيوم (K_2O) اكد العتمة حيث انهما (K_2O, Al_2O_3) يعيقان عملية الانصهار والذوبان للمواد المعتمة ورفع درجة اللزوجة خاصة في الزجاج الواطئ الحرارة.

ان زيادة سمك الزجاج يؤدي الى زيادة معامل الانكسار كون المسافة التي يقطعها الضوء اطول فضلاً عن ذلك ان عدد الجزيئات المعلمة التي يصطدم بها الشعاع الضوئي تكون اكثر وهذا اثر في درجة العتمة.

ان نوع الجسم الفخاري مؤثر في العتمة ودرجة بياضها فالاطيان والرمال النهريّة وما تحويه من اكاسيد الحديد حوالي (5.23%)، (3.37%) على التوالي (حسن بطل، 1989، ص91)، ونتيجة التفاعل مع الزجاج وانصهار هذه الملونات يحدث ما يعرف بالنزف (Bleeding) وهذا يعني انتقال ايونات هذه الاكاسيد الى الزجاج مما يؤثر على درجة البياض، اما اطيان الكاؤولين فانخفاض نسبة الاكاسيد الملونة فيها حيث ان نسبة اكاسيد الحديد حوالي (0.97%) (الهنداوي، 1997، ص102) الامر الذي ادى الى رفع قيمة بياض عتمة الزجاج.

ومن خلال التحليل اللوني تبين ان درجة البياض كانت اعلى في الزجاج القلوي المطبق على الجسم الفخاري الكاؤوليني.

** Digitalfire.com/4sight/oxide/zno

4- الاستنتاجات

- 1- ان الزجاج القلوي اعطى عتمة اكثر بياضاً من زجاج الرصاص والذي فيه تميل العتمة الى الاصفرار بسبب اوكسيد الرصاص وبالعكس فان عتمة الرصاص اكثر قوة بسبب التفاعل مع المواد المعتمة.
- 2- ان عتمة العامل المعتم (M.A.) هي افضل من عتمة اوكسيد الزنك (ZnO) بسبب وجود الاومينا (Al_2O_3).
- 3- ان الكلسنة ساعدت في تأكيد العتمة.
- 4- لم ترقى عتمة المواد المستخدمة في الدراسة الى عتمة الاكاسيد المعتمة الشائعة مثل (SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2).

5- المصادر

1-5 المصادر الاجنبية

- 1- Bull, A.C., Fast fire and convention fire, Trans. Brit, Ceram Soc., No 81, London, UK, 1982.
- 2- Danilov, V.I., Structure and crystallization of glass, Trans. Fisher, I.Z., London, UK, 1965.
- 3- Green, David, Understanding pottery glaze, Faber and Faber Limited, London, UK, 1975.
- 4- Kingery, W.D., Introduction to Ceramic, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, USA, 1967.
- 5- Koenig, C.J. and Green, R.L., Water vapor in high temperature ceramic processes, Ohio State University, USA, 1972.
- 6- Singer, F. and Sonja, S.S., Industrial Ceramic, Chemical publishing Co., Inc., New York, USA, 1963.
- 7- Taylor, J.R. and Bull, A.C. ceramic glaze technology, Cookson ceramics and antimony Ltd, Stoke-on-Trent, UK, 1986.
- 8- Tellier, C., The opacifying of sanitary glaze by titanium oxide and zinc oxide, Ceramic glaze and technology, 3rd cerp proceedings, Rimini, Italy, 1979.
- 9- Wickham, Martin, Pottery Science, The chemistry of clay and glaze, Pitman publishing Ltd, London, UK, 1978.

2-5 المصادر العربية

- 1- حسن بطل وسيج، الترب العراقية وصلاحتها للخزف، رسالة ماجستير غير منشورة، جامعة بغداد، 1989.
- 2- الشربتي، حسن محمود جواد وآخرون، البصرييات الفيزيائية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، بغداد، 1982.
- 3- علام محمد علام، علم الخزف: التزجيج والزخرفة، ج2، مكتبة الانكلو مصرية، القاهرة، 1964.
- 4- الهنداوي، احمد هاشم، امكانية استخدام خامات محلية لانتاج زجاج خزف معتم، رسالة دكتوراه غير منشورة، جامعة بغداد، 1997.

3-5 مواقع شبكة الانترنت

- Digitalfire.com/4sight/oxide/zno.html

6- الملحق

مكونات الزجاج وصيغتها الجزيئية ونسب المكونات الوزنية والمئوية وصيغ الزجاج
(Formula units).

1- ZnO في زجاج الرصاص

مكونات الزجاج	M.F.	النسب الوزنية	%
Lead Bisilicate	PbO.2SiO ₂	80	75.5
Kaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	10	9.4
Quartz	SiO ₂	10	9.4
Zinc oxide	ZnO	6	5.7
-	-	106	100

F.U.

RO	R ₂ O ₃	RO ₂
PbO 0.75 ZnO 0.25	Al ₂ O ₃ 0.14	SiO ₂ 2.3

ZnO -2 في الزجاج القلوي

مكونات الزجاج	M.F.	النسب الوزنية	%
Soft alkaline	(Na ₂ O 0.81.K ₂ O 0.19) Al ₂ O ₃ 0.34.SiO ₂ 2.31.B ₂ O ₃ 0.64	75	68.2
Kaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	10	9.1
Quartz	SiO ₂	15	13.6
Zinc oxide	ZnO	10	9.1
-	-	110	100

F.U.

RO, R ₂ O	R ₂ O ₃	RO ₂
Na ₂ O 0.56 K ₂ O 0.129 ZnO 0.31	Al ₂ O ₃ 0.345	SiO ₂ 2.33 B ₂ O ₃ 0.438

M.A. -3 في زجاج الرصاص

مكونات الزجاج	M.F.	النسب الوزنية	%
Lead Bisilicate	PbO.2SiO ₂	80	72.7
Kaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	10	9.1
Quartz	SiO ₂	10	9.1
M.A.	ZnO.Al ₂ O ₃ 0.31.SiO ₂ 0.62	10	9.1
-	-	110	100

F.U.

RO	R ₂ O ₃	RO ₂
PbO 0.77 ZnO 0.22	Al ₂ O ₃ 0.21	SiO ₂ 2.58

4- M.A. في الزجاج القلوي

مكونات الزجاج	M.F.	النسب الوزنية	%
Soft alkaline	(Na ₂ O 0.81.K ₂ O 0.19) Al ₂ O ₃ 0.34.SiO ₂ 2.31.B ₂ O ₃ 0.64	75	62.5
Kaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	10	6.3
Quartz	SiO ₂	15	12.5
M.A.	ZnO.Al ₂ O ₃ 0.31.SiO ₂ 0.62	20	16.7
-	-	120	100

F.U.

RO, R ₂ O	R ₂ O ₃	RO ₂
Na ₂ O 0.54 K ₂ O 0.127 ZnO 0.33	Al ₂ O ₃ 0.33	SiO ₂ 2.5 B ₂ O ₃ 0.42