



اثر پشت پوش کننده های مختلف بر پارامترهای رنگی و براقیت کاشی های لعاب دار

مهدی صفی^{۱*}، نجمه خلیلی^۲، امیر مسعود اعرابی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی فیزیک رنگ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- کارشناس، گروه پژوهشی فیزیک رنگ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی رنگدانه های معدنی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۲/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق، قدرت پشت پوش کننده های آندالوزیت های مختلف با زیرکون در انگوب و تأثیر آنها بر ظاهر رنگی و براقیت نمونه های کاشی مقایسه شده است. زیرکون یکی از مهم ترین مواد خام مصرفی در ترکیبات انگوب است که برای پشت پوش کردن آن استفاده می گردد ولی با توجه به قیمت بالای این ترکیب، ارائه مواد جایگزین با قیمت ارزان تر و کارایی بیشتر از اهمیت زیادی در صنعت کاشی برخوردار است. در این تحقیق، قدرت پشت پوش کننده گی با تعیین مقدار شاخص سفیدی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تأثیر پشت پوش کننده های مختلف بر ظاهر رنگی لعاب کاشی، پارامترهای رنگی در فضا رنگ $CIE L^* a^* b^*$ تعیین شد. همچنین اثر پشت پوش کننده های مورد استفاده بر براقیت لعاب کاشی با اندازه گیری مقادیر براقیت آینه ای، کدوری و وضوح تصویر ارزیابی گردید. بررسی ها نشان داد نوع و توزیع اندازه ذرات پشت پوش کننده می تواند بر پارامترهای ظاهر رنگی و براقیت لعاب کاشی تأثیرگذار باشد. همچنین مشاهده شد استفاده از آندالوزیت بجای زیرکون در انگوب به عنوان عامل پشت پوش کننده در مواردی باعث ایجاد ته رنگ زرد در ظاهر رنگی لعاب و دور شدن شید آن از سفید می شود. بررسی نتایج نشان داد که براقیت یک لعاب بیشتر تحت تأثیر ویژگی های لعاب قرار داشته و به نوع پشت پوش کننده چندان وابسته نمی باشد. بررسی ظاهر انگوب و لعاب توسط میکروسکوپ نوری نتایج فوق را تأیید می نماید.

واژه های کلیدی: کاشی لعاب دار، انگوب، پشت پوش کننده، پارامتر رنگی، براقیت، شاخص سفیدی.

Effect of Various Opacifiers on Color Parameters and Gloss of Glazed Tiles

M. Safi^{*1}, N. Khalili¹, M. Arabi²

¹ Department of Color Physics, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Inorganic pigments and glazes, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 3-09-2010

Accepted: 14-03-2011

Available online: 10-03-2012

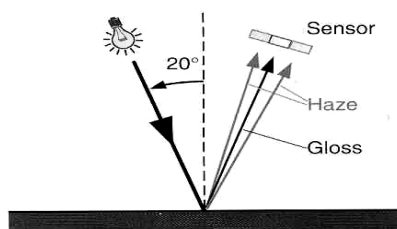
Abstract

This study was designed to compare the effect of various opacifiers of zircon and andalusite on color parameters and gloss of tile samples. Although zircon is one of the most important opacifying agents that applied to make the engobe opaque, it is interesting to find a cost-effective alternative for that in ceramic industry. At the present work, the whiteness degree was applied to determine the degree of opacification. The effect of used opacifiers on color appearance of glaze was studied by calculating the color parameters $CIE L^ a^* b^*$ color space. Besides, the parameters of specular gloss, reflection haze and distinctness of image were determined to show the effect of used opacifiers on geometric appearance of glaze. The results showed that the nature and particle size distribution of opacifier as well as the grinding of engobe before the andalusite application play important role. In addition, it was illustrated that using andalusite instead of zircon as opacifying agent is caused the color appearance of glaze to shift from white shade to yellowish one. The results of gloss, reflection haze and distinctness of image pointed out that the geometric appearance properties of glaze are mainly affected by its nature than the applied opacifier. The confirmation of the obtained results was checked with the optical microscopic images (OM). J. Color Sci. Tech. 5(2012), 253-261 © Institute for Color Science and Technology.*

Keywords: Glazed tile, Engobe, Opacifier, Color parameter, Gloss, Whiteness index.

۱- مقدمه

علاوه بر ظاهر رنگی، مواد افزودنی در فرمولاسیون لعاب نظیر پشت پوش کننده‌ها، می‌تواند بر براقیت^۶ یا ظاهر هندسی آن تأثیرگذار باشد. مجموعه رفتار بازتابشی یا انعکاسی نور از سطح اشیا به ظاهر هندسی یا به اصطلاح متداول تر "براقیت" تعبیر می‌شود. براقیت، برخلاف رنگ، یک پدیده سطحی بوده و کیفیت و کمیت آن به عواملی مانند کیفیت سطح، زاویه برخورد و زاویه مشاهده نور بازتابش بستگی دارد. از جلوه‌های مختلف ظاهر سطح می‌توان به براقیت آینه‌ای^۷، کدری در حالت انعکاسی^۸ و وضوح تصویر^۹ اشاره نمود. اگر زاویه تابش برابر ۲۰ درجه باشد آنگاه براقیت آینه‌ای در زاویه ۲۰ درجه نسبت به خط عمود بر سطح شی مورد سنجش قرار می‌گیرد. پدیده کدری برای یک سطح براق به میزان توزیع انعکاس آینه‌ای بر می‌گردد. به عبارتی در بهترین شرایط و حضور یک سطح با براقیت آینه‌ای بالا، انعکاس آینه‌ای با بیشترین توزیع و فقط در یک بازه کوچک اتفاق می‌افتد. با دور شدن از شرایط ایده‌آل و حضور عواملی از جمله افزایش ناصافی سطح، انتشار و پراکندگی نور افزایش یافته و در نتیجه محدوده توزیع انعکاس آینه‌ای نسبت به زاویه آینه‌ای افزایش می‌یابد (شکل ۲).



شکل ۲: تغییر در میزان توزیع انعکاس آینه‌ای و وقوع پدیده کدری [۱۱].

برای محاسبه مقدار این ویژگی، ضروری است مقدار انعکاس نور در زوایای ۲ و ۵ درجه نسبت به زاویه انعکاس آینه‌ای در مقایسه با یک مرجع محاسبه گردد. رابطه‌های ۱ و ۲ برای تعیین میزان کدری در حالت انعکاسی معرفی شده‌اند. این روابط نشان می‌دهند که چه درصدی از نور انعکاس یافته از سطح یک شی به ترتیب در بازه ۵-۲ درجه انحراف از زاویه انعکاس آینه‌ای رخ می‌دهد.

$$\text{Haze - Reflection} = \left(\frac{R_{2^\circ}}{R_S} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Haze - Reflection} = \left(\frac{R_{5^\circ}}{R_S} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه‌ها، مقدار انعکاس نمونه یا R_S از رابطه ۳ محاسبه می‌شود.

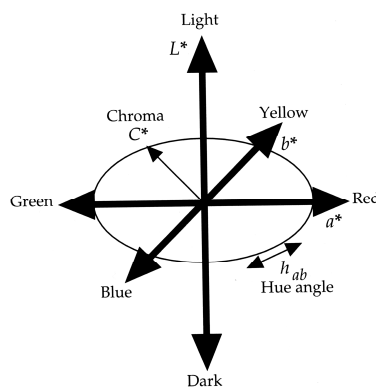
- 6- Gloss
- 7- Specular gloss
- 8- Haze - reflection
- 9- Distinctness-of-image (D.O.I)

اکثر پوشش‌های سرامیکی برای رسیدن به ظاهر مطلوب، حاوی افزودنی‌های خاصی از جمله مواد پشت‌پوش کننده^۱ هستند. از نظر خواص نوری، مواد پشت‌پوش کننده رنگدانه‌های سفیدی هستند که در انگوب پخش شده و با انتشار نور برخوردی منجر به درک یک ظاهر پشت‌پوش از آن می‌شوند. این امر، منجر به کاهش عبور نور و حذف اثر بدنه یا بیسکوییت در ظاهر رنگی قابل رویت می‌شود [۱،۲]. ویژگی‌های قابل توجه برای انتخاب یک ماده پشت‌پوش کننده مناسب جهت دستیابی به هدف فوق عبارت از اختلاف بالای بین ضریب شکست آن با انگوب، ریز بودن اندازه ذرات و قیمت ارزان آن می‌باشد [۳]. علاوه بر این خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد پشت‌پوش کننده ممکن است بر تغییرات ظاهر رنگی^۲ و هندسی^۳ انگوب و لعاب کاشی تأثیر گذار باشد [۴].

ظاهر رنگی اشیا می‌تواند بصورت کیفی و کمی مورد ارزیابی قرار گیرد. در روش‌های دستگاهی، ظاهر رنگی اشیا با محاسبه مقادیر مولفه‌های سه‌گانه^۴ معمولاً در دو فضا رنگ $CIE L^* a^* b^*$ و $CIE L^* c^* h^*$ به یکی از صورت‌های زیر تعریف می‌شوند [۳-۱۳، ۸-۵].

- فضا رنگ $CIE L^* a^* b^*$ - روشنایی (L^*)، قرمزی - سبزی (a^*)، آبی - زردی (b^*).
- فضا رنگ $CIE L^* c^* h^*$ - روشنایی (L^*)، زاویه فام (h°)، خلوص (c^*).

شکل ۱ مولفه‌های سه‌گانه در هر دو فضا را به اختصار نشان می‌دهد.



شکل ۱: تعریف مولفه‌های سه‌گانه در فضا رنگ‌های $CIE L^* a^* b^*$ و $CIE L^* c^* h^*$ [۱۳].

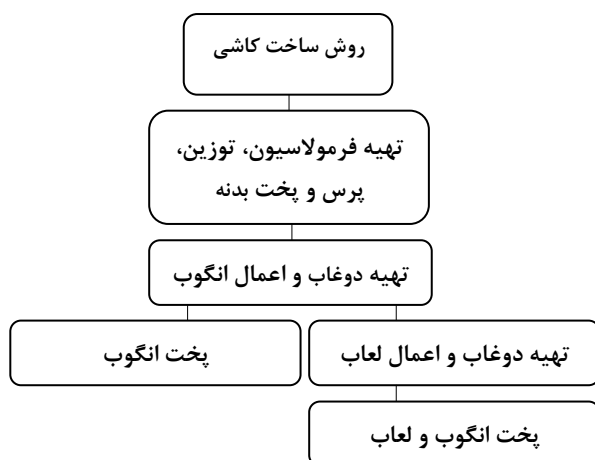
- 1- Opacifier
- 2- Color appearance
- 3- Geometric appearance
- 4- Tristimulus values
- 5- Hue angle

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تمام مواد مورد استفاده در این تحقیق از نوع صنعتی بودند. نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق از سه جزء بدنه کاشی موسوم به بیسکوییت، انگوب و لعاب تشکیل شده بوده‌اند. شکل ۳ روش ساخت نمونه‌ها را نشان می‌دهد که اجزا تشکیل دهنده آنها در جدول ۱ گزارش شده است. بدنه بیسکوییت در دمای 1000°C پخت شدند. جهت ایجاد پشت پوشی و جلوگیری از مشاهده رنگ تیره بدنه ناشی از ناخالصی‌های مورد استفاده در بدنه کاشی، از انگوب با فرمول واسطی از لعاب و بدنه استفاده شد. فرمول انگوب در جدول ۲ آورده شده است.

لعاب مورد استفاده نوعی فریت صنعتی بود و پخت انگوب و لعاب در دمای 1050°C صورت گرفت. در جدول ۳، مواد پشت‌پوش‌کننده مورد استفاده در انگوب به همراه لعاب، ارائه و کدگذاری شده است. به طور معمول از ۱۰ درصد زیرکون به عنوان



شکل ۳: روش ساخت نمونه‌ها.

جدول ۱: اجزاء تشکیل دهنده کاشی‌های مورد استفاده.

بدنه کاشی	۱	۲	۳	۴	۵
نوع ترکیب	کائولن	تالک	فلدسپات	بنتونیت	سایر
درصد	۴۰-۵۰	۲۰-۲۵	۸-۱۵	۴-۵	۸-۱۰

جدول ۲: اجزاء تشکیل دهنده انگوب مورد استفاده.

انگوب	۱	۲	۳	۴	۵
نوع ترکیب	فریت	سیلیس	فلدسپات	کائولن	پشت‌پوش‌کننده
درصد	۳۰-۳۵	۲۵-۳۰	۱۰-۱۵	۸-۱۰	۱۰

$$R_s = \left(\frac{R_{s\text{sample}}}{R_{s\text{standard}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

وضوح تصویر نیز نوعی از براقیت یا انعکاس نور از سطح است که برای بررسی وضوح تصویری که از یک شی بر سطح تشکیل می‌گردد، تعریف می‌شود. توزیع نور بازتابش یافته در زاویه $0,3 \pm$ درجه حول زاویه انعکاس آینه‌ای به وضوح تصویر تعبیر شده و به کمک رابطه ۴ محاسبه می‌گردد.

$$\text{D.O.I.} = \left(\frac{R_s - R_{0.3}}{R_s} \right) \times 100 = \left(1 - \frac{R_{0.3}}{R_s} \right) \times 100 \quad (4)$$

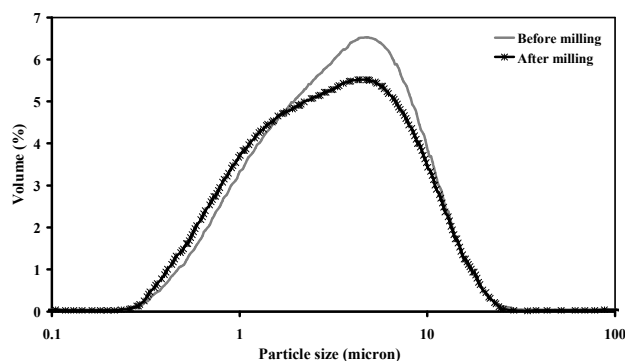
در رابطه ۴، $R_{0.3}$ مقدار بازتابش نور در زاویه $0,3$ درجه نسبت به زاویه انعکاس آینه‌ای است [۱۴]. پدیده کدروی و وضوح تصویر مقادیری بین صفر تا ۱۰۰ را به خود اختصاص می‌دهند به طوری که روند تغییرات این دو پدیده عکس یکدیگر می‌باشد.

ارزیابی خصوصیات ظاهری یک محصول به منظور افزایش رقابت و بالا بردن کیفیت کالا از اهمیت اقتصادی زیادی برخوردار است. به طور مثال در صنعت کاشی، ارزیابی یکنواختی ظاهر رنگی و براقیت محصول از جمله معیارهای تعیین کیفیت در صنعت کاشی و سرامیک است. در این صنعت توجه به انتخاب مواد اولیه و خام مصرفی با قیمت ارزان‌تر و کارایی بیشتر همواره دارای اهمیت فراوانی است. از جمله ترکیبات مختلفی که برای ایجاد ویژگی پشت‌پوش‌کنندگی در انگوب در صنعت کاشی و سرامیک استفاده می‌شود می‌توان به اکسید روی ($7-3$ ٪)، زیرکون (ZrSiO_4) (تا 16 ٪) و زیرکونیا (ZrO_2) اشاره نمود [۱]. از دیگر ترکیبات مورد استفاده به عنوان پشت‌پوش‌کننده اکسید تیتانیوم است که در اثر استفاده از مقادیر مختلف آن، حالت‌های پشت پوشی متفاوتی ایجاد می‌شود. از منابع تامین اکسید تیتانیوم می‌توان به ایلمینیت اشاره نمود [۱۵]. به دلیل قیمت بالا و نبود معادن داخلی برای دسترسی آسان به استفاده از ترکیباتی مانند زیرکون، استفاده از مواد پشت‌پوش‌کننده جایگزین نظیر آندالوزیت همواره مورد توجه می‌باشد. آندالوزیت (Al_2SiO_5) دارای سیستم تبلور Pnnm و عامل‌های شبکه‌ای $a=7,89$ ، $b=7,9$ و $c=5,55$ است و از نظر ساختاری از تتراهدرال‌های سیلیکاتی که در آن آلومینیوم در فضای اکتاهدرال قرار می‌گیرد، تشکیل شده‌اند [۱۶].

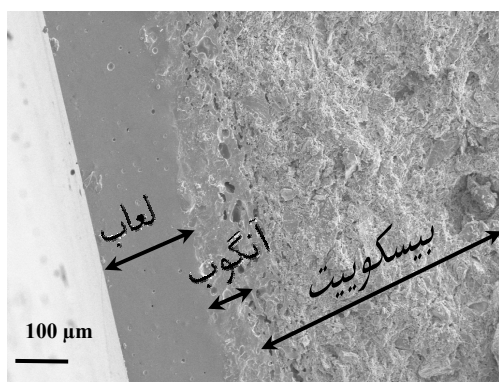
در تحقیق حاضر، قدرت پشت‌پوش‌کنندگی آندالوزیت‌های مختلف با زیرکون و همچنین جایگزینی بخشی از زیرکون با آندالوزیت در انگوب مقایسه شده و تأثیر آنها بر ظاهر رنگی و براقیت نمونه‌های لعاب بررسی گردیده است. علت این انتخاب به واسطه وجود منابع داخلی در تأمین این ماده پیشنهادی به عنوان یک پشت‌پوش‌کننده و همچنین کاهش مصرف زیرکون به عنوان یکی از مواد اولیه گران‌قیمت در صنعت کاشی و سرامیک بوده است.

لعاب خوردۀ اندازه‌گیری شد. کمیت‌های رنگی در فضا رنگ $CIE L^*a^*b^*$ تحت منبع نوری استاندارد D65 و مشاهده کننده ۱۹۶۴ (۱۰°) محاسبه شدند [۸]. همچنین مقدار شاخص سفیدی برای نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM E313 (رابطه ۵) به عنوان تخمین مناسبی از قدرت پشت‌پوش‌کنندگی محاسبه شد.

(۵) $WIE313 = 4Z\% - 3Y$



شکل ۴: نمودار اندازه ذرات آندالوزیت خارجی ریز شده.



شکل ۵: تصویر SEM از ضخامت لایه‌های انگوب و لعاب در نمونه A'.

عامل پشت‌پوش‌کننده در انگوب استفاده شد. با توجه به اینکه هدف از این تحقیق انتخاب یک جایگزین مناسب برای زیرکون و یا کاهش مقدار مصرف آن بوده است، لذا نمونه A به عنوان مرجع برای مقایسه با نمونه‌های دیگر انتخاب شد. علاوه بر آن قیمت واحد هر کیلوگرم از انگوب‌های مورد استفاده در جدول فوق آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جایگزینی آندالوزیت به جای زیرکون قیمت تمام شده را کاهش می‌دهد. قیمت دقیق آندالوزیت ملایر به دلیل عدم عرضه تجاری آن به عنوان مات‌کننده امکان‌پذیر نمی‌باشد. اما با بررسی صورت گرفته، از قیمت آندالوزیت خارجی کمتر است.

شکل ۴ نشان دهنده تغییرات نحوه توزیع اندازه ذرات قبل و بعد از سایش می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود حدود ۳۰٪ ذرات اندازه زیر میکرون دارند. نکته مهم تأثیر سایش بر نحوه توزیع اندازه ذرات است. مطابق شکل با سایش، توزیع ذرات در بازه پهن‌تری قرار می‌گیرد و پس از سایش در حدود ۷٪ دیگر ذرات نیز به محدوده زیر میکرون افزوده می‌شود.

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از ضخامت لایه‌های انگوب و لعاب را نشان می‌دهد. مطابق شکل، لایه انگوب نیز مانند لایه لعاب بسیار متراکم‌تر از بدنه بیسکویت مشاهده می‌گردد. ضخامت لایه‌های انگوب و لعاب مطابق شکل به ترتیب حدود ۷۰ و ۱۴۰ میکرومتر تخمین زده می‌شود.

۲-۲- اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری و گونوفوتومتری

اثر مواد پشت‌پوش‌کننده مختلف بر تغییر رنگ نمونه‌های انگوب و لعاب با کمک اندازه‌گیری منحنی‌های انعکاسی و محاسبه کمیت‌های رنگی بررسی شد. انعکاس طیفی با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی مدل Color-Eye 7000A محصول کمپانی GretagMacbeth با هندسه اندازه‌گیری $d/8^\circ$ در محدوده طیفی ۳۶۰-۷۵۰ نانومتر با فواصل ۱۰ نانومتری از سطح نمونه‌های انگوب و سطح نمونه‌های کاشی

جدول ۳: مشخصات مواد پشت‌پوش‌کننده مورد استفاده در انگوب.

ماده پشت‌پوش‌کننده	انگوب	انگوب و لعاب	قیمت تقریبی (ریال بر کیلوگرم)
۱۰٪ زیرکون	A	A'	۱۰۳۰۰
۱۰٪ آندالوزیت خارجی	B	B'	۹۳۰۰
۱۰٪ آندالوزیت ملایر	C	C'	کمتر از ۹۳۰۰
۱۰٪ آندالوزیت خارجی ریز شده	D	D'	۹۳۰۰
۱۰٪ پشت‌پوش‌کننده‌ها مخلوطی از ۲۵٪ زیرکون و ۷۵٪ آندالوزیت خارجی (درصد وزنی)	F	F'	۹۵۵۰
۱۰٪ پشت‌پوش‌کننده‌ها مخلوطی از ۷۵٪ زیرکون و ۲۵٪ آندالوزیت خارجی (درصد وزنی)	G	G'	۱۰۰۵۰
۱۰٪ پشت‌پوش‌کننده‌ها مخلوطی از ۵۰٪ زیرکون و ۵۰٪ آندالوزیت خارجی (درصد وزنی)	H	H'	۹۸۰۰

مقدار Z% در رابطه ۵ از رابطه ۶ محاسبه می‌شود.

$$Z\% = 100Z/Z_n \quad (6)$$

در رابطه‌های ۵ و ۶، Z و Y مختصات نمونه و Z_n مختصات نمونه پراکنده‌کننده ایده‌آل (منبع نوری) در سیستم CIE را نشان می‌دهند. طبق تعریف ASTM E 313-00، یک نمونه سفید دارای روشنایی (Y) بیشتر از ۶۵ است [۱۰].
در تعیین اختلاف رنگ بین نمونه‌ها از معادله اختلاف رنگ CIE 94 (رابطه ۷) استفاده شد.

$$\Delta E^*_{94} = \left[\left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta c^*_{ab}}{k_c S_c} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*_{ab}}{k_H S_H} \right)^2 \right] \quad (7)$$

کمیت‌های رابطه ۷ در مرجع [۸] به تفسیر تعریف شده‌اند. برای دو نمونه همانند و فاقد هرگونه اختلافی در ظاهر، مقدار ΔE^*_{94} برابر صفر حاصل می‌گردد. همچنین برای بررسی تأثیر پشت‌پوش‌کننده‌های مختلف بر براقیت نمونه‌های لعاب خورده، کمیت‌های وابسته به ویژگی‌های سطح نظیر کدری، براقیت آینه‌ای و وضوح تصویر توسط دستگاه گونیوفوتومتر مدل Novo Gloss IQ ساخت کمپانی Rohopoint تعیین شد. استاندارد برای بررسی براقیت آینه‌ای یک سطح مطابق جدول ۴ معرفی شده است (استاندارد ASTM D523). مطابق قرارداد جدول ۴، در صورتی که مقدار براقیت در زاویه ۶۰° بیشتر از ۷۰ باشد، سطح مورد بررسی از براقیت بالایی برخوردار بوده لذا بایستی مقدار صحیح براقیت آینه‌ای آن در زاویه ۲۰° اندازه‌گیری شود.

جدول ۴: بررسی براقیت آینه‌ای یک سطح مطابق استاندارد ASTM D523.

محدوده براقیت	مقدار براقیت در ۶۰°	انتخاب صحیح زاویه اندازه‌گیری
براقیت متوسط	۱۰ تا ۷۰	۶۰°
براقیت زیاد	< ۷۰	۲۰°
براقیت کم	> ۱۰	۸۵°

در نهایت برای بررسی بیشتر، از نمونه‌ها تصاویری توسط میکروسکوپ پلاریزان BEL مدل MPL-15 تهیه شد. برای تعیین دقت، ۱۰ اندازه‌گیری از نقاط مختلف نمونه انجام شد. کمیت انحراف معیار (s) بعنوان معیار مفید پراکنده‌گی از رابطه ۸ محاسبه گردید [۱۷]. برای مثال، نتایج اندازه‌گیری سه ویژگی براقیت آینه‌ای، کدری و وضوح تصویر برای نمونه H' در جدول ۵ گزارش شده است.

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)} \quad (8)$$

در رابطه ۸، x_i ، \bar{x} و n به ترتیب مقدار اندازه‌گیری شده در هر مرحله، مقدار میانگین و تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشند.

جدول ۵: تعیین دقت در اندازه‌گیری‌های گونیوفوتومتری با محاسبه انحراف معیار برای نمونه H'.

مقدار انحراف معیار	مقدار میانگین	
۰,۱۰۰۰	۸۳,۹۳	براقیت آینه‌ای
۰,۰۴۴۱	۲,۸۲	کدری
۰,۱۹۴۴	۹۲,۷۴	وضوح تصویر

مقادیر انحراف معیار کوچک نشان‌دهنده پراکنده‌گی بسیار ناچیز اندازه‌گیری‌ها حول مقدار میانگین و در نتیجه دقت بالا در اندازه‌گیری می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه قدرت پشت‌پوش‌کنندگی ترکیبات مختلف در انگوب

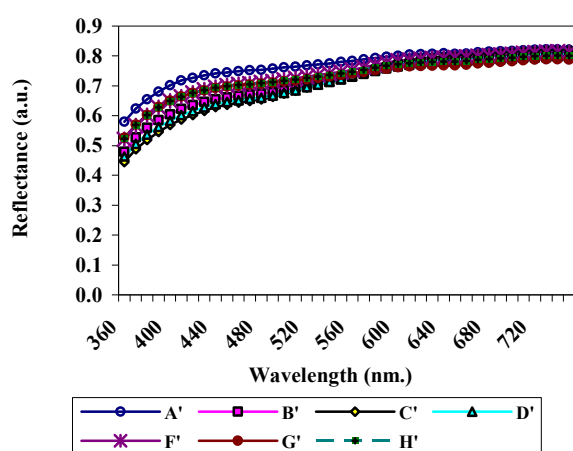
جدول ۶ مقادیر شاخص سفیدی (WIE313) که معیار قدرت پشت‌پوش‌کنندگی نمونه‌های انگوب است را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین برای بررسی میزان تغییرات، اختلاف شاخص سفیدی هر نمونه نسبت به نمونه مرجع (A) محاسبه شده است.

جدول ۶: مقادیر شاخص سفیدی بعنوان معیار قدرت پشت‌پوش‌کنندگی.

نوع انگوب	شاخص سفیدی (WIE313)	اختلاف شاخص سفیدی
A	۸۵,۳۰	۰
B	۶۶,۱۴	۱۹,۱۶
C	۵۴,۶۴	۳۰,۶۶
D	۵۹,۲۱	۲۶,۰۹
F	۷۴,۸۹	۱۰,۴۰
G	۷۷,۵۱	۷,۷۹
H	۷۶,۲۰	۹,۱۰

نتایج جدول شماره ۶ نشان می‌دهد که مقدار شاخص سفیدی یا عبارتی قدرت پشت‌پوش‌کنندگی انگوب نوع A از نمونه‌های دیگر بیشتر است. با جایگزین نمودن آندالوزیت خارجی (نمونه B) با

رنگی لعاب می‌بخشد اما با مقایسه مقادیر اختلاف رنگ این دو نمونه بنظر می‌رسد این اختلاف باعث بروز ظاهر رنگی متفاوت و قابل محسوس نمی‌شود. این ته رنگ در نمونه آندالوزیت می‌تواند ناشی از ناخالصی‌هایی همچون آهن به صورت آلیاژ شده در درون ساختار آندالوزیت باشد. نمونه های F', G' و H' که در انگوب آنها تنها بخشی از زیرکون با نسبت‌های متفاوتی از آندالوزیت جایگزین شده است با کمترین مقادیر اختلاف رنگ عملکرد بهتری را به عنوان پشت پوش کننده در مقایسه با نمونه های دیگر نشان می‌دهند. همچنین میزان اختلاف رنگ نزدیک بدست آمده برای نمونه های D' و B' نشان می‌دهد، ریزتر کردن اندازه ذرات آندالوزیت خارجی تأثیر قابل توجهی بر ظاهر رنگی لعاب ندارد.



شکل ۶: منحنی انعکاس طیفی نمونه‌های لعاب خورده.

جدول ۷: مقادیر مولفه‌های رنگی نمونه‌های لعاب خورده و میزان اختلاف رنگ هر نمونه با مرجع (A').

اختلاف رنگ (ΔE^*_{94})	b*	a*	L*	نمونه
--	۱۳,۵	۸,۶۳	۷۴,۱۲	بیسکوییت
۰	۳,۶۳	۰,۲۷۳	۹۰,۲۱	A'
۲,۸۵	۵,۲۰	۱,۱۰	۸۷,۷۶	B'
۲,۴۳	۶,۲۴	۱,۱۰	۸۹,۵۰	C'
۲,۰۸	۶,۱۳	۰,۸۶	۸۹,۶۶	D'
۱,۴۴	۴,۰۹	۰,۸۲	۸۸,۹۲	F'
۱,۷۴	۳,۳۷	۰,۳۹	۸۸,۴۸	G'
۱,۷	۳,۴۴	۰,۴۴	۵۲,۸۸	H'

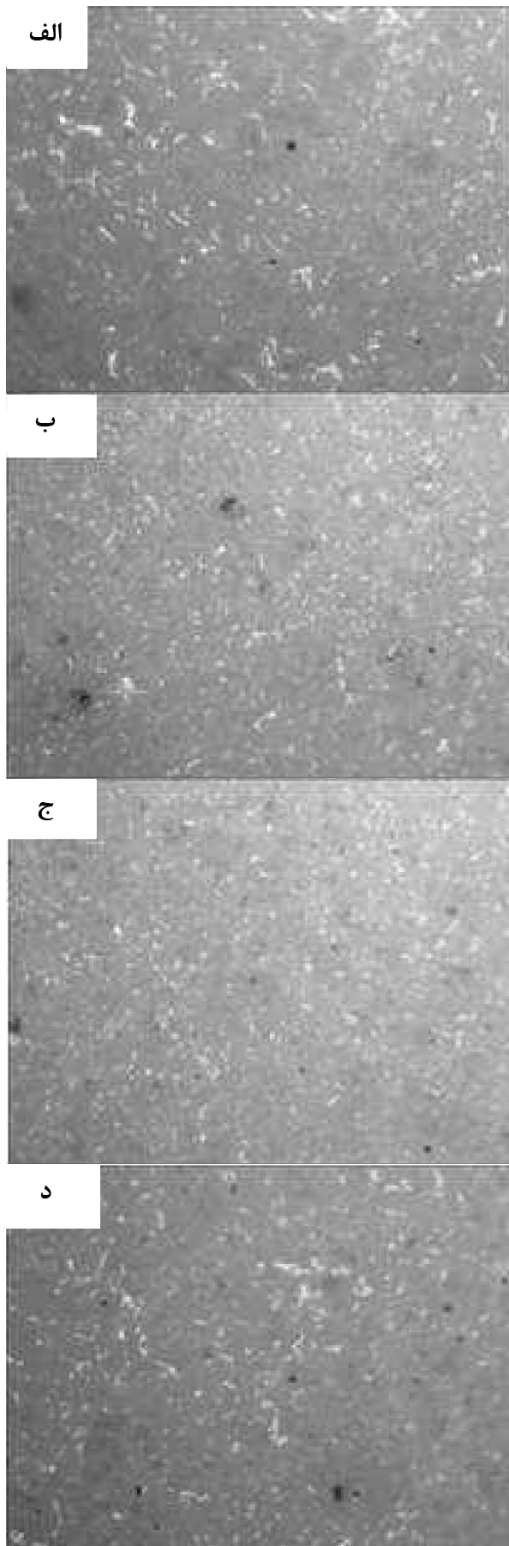
زیرکون، شاخص سفیدی نسبت به نمونه مرجع به مقدار ۱۹,۱۶ واحد کاهش داشته است. در صورت استفاده از آندالوزیت ملایر (نمونه C) این مقدار به حدود ۵۴,۶۴ می‌رسد که نسبت به نمونه مرجع، ۳۰,۶۶ واحد کمتر است. این نتیجه نشان می‌دهد قدرت پشت پوش کنندگی آندالوزیت خارجی در انگوب از نوع ملایر بیشتر می‌باشد. آندالوزیت نوع D دارای شاخص سفیدی کمتری نسبت به آندالوزیت خارجی با دانه بندی درشت‌تر (نمونه B) است. در بیان علت آن می‌توان بیان نمود که با کاهش اندازه ذره، پشت پوشی بواسطه افزایش مقدار انتشار، زیاد می‌شود. این تاحدی است که اندازه طول موج نور مورد استفاده با اندازه ذره برابر گردد. در صورتی که اندازه ذره کوچک‌تر از طول موج نور برخوردی شود، انتشار کاهش یافته و پشت پوشی کم خواهد شد [۶]. همچنین شکل ۴ نشان می‌دهد درصد معینی از نمونه‌ها دارای اندازه ذره کوچک‌تری از متوسط طول موج نور مرئی یعنی ۵۵۰ نانومتر هستند. بنابراین به نظر می‌رسد توزیع اندازه ذرات پشت پوش کننده‌ها می‌تواند در ایفای نقش آنها تأثیرگذار باشد. مقایسه شاخص سفیدی نمونه‌های F, G و H نشان می‌دهد که افزایش نسبت وزنی زیرکون به آندالوزیت باعث افزایش پشت پوشی می‌گردد. اما در مجموع تغییر نسبت‌های فوق تأثیر چندانی بر میزان پشت پوشی سه نمونه نداشته است. لذا انتخاب شرایط بهینه برای هر نسبت وزنی به بررسی مقدار هزینه تمام شده بستگی دارد.

۳-۲- اثر پشت پوش کننده‌ها بر ویژگی‌های ظاهر رنگی لعاب کاشی

شکل ۶ منحنی انعکاس طیفی نمونه‌های لعاب خورده را نشان می‌دهد. در این شکل یک روند مشابه با فامی نزدیک به سفید برای کلیه نمونه‌ها را نشان می‌دهد. سطح زیر منحنی نمونه A' از تمام نمونه‌ها بیشتر می‌باشد که خود دلیلی بر تأیید بالاتر بودن میزان روشنایی و در نتیجه سفیدی این نمونه در مقایسه با نمونه‌های دیگر است. علاوه بر آن، سفیدی نمونه‌های فوق از نظر حسی نیز محسوس بود. مقادیر مولفه‌های رنگی (L^* , a^* و b^*) نمونه‌های لعاب خورده در جدول ۷ گزارش شده است. برای بررسی تغییرات ظاهر رنگی هر نمونه، میزان اختلاف رنگ آن با نمونه مرجع (A') محاسبه شده است.

نتایج جدول ۷ نشان می‌دهند که با تغییر در نوع پشت پوش کننده، مقادیر مولفه های a^* و L^* نمونه‌ها در مقایسه با نمونه A' تغییر محسوسی نداشته‌اند در حالی که مقدار تغییرات مولفه b^* بیشتر می‌باشد. این مطلب نشان می‌دهد استفاده از آندالوزیت بجای زیرکون در انگوب بعنوان عامل پشت پوش کننده در مواردی نظیر نمونه B', C' و D' باعث ایجاد ته رنگ زرد در ظاهر رنگی لعاب و دور شدن شید آن از سفید می‌شود. مقایسه نمونه B' و C' نشان می‌دهد اگرچه استفاده از آندالوزیت خارجی نسبت به آندالوزیت ملایر زردی کمتری به ظاهر

اندازه و نحوه توزیع آن در انگوب بر کمیت‌هایی چون سفیدی و اختلاف رنگ به شکل قابل توجهی موثر است.



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ نوری پلاریزان (بزرگنمایی ۱۰۰) از سطح انگوب قبل از اعمال لعاب، (الف) زیرکون، (ب) آندالوزیت خارجی، (ج) آندالوزیت ملایر و (د) مخلوط ۷۵،۲۵ زیرکون/ آندالوزیت.

۳-۳- اثر پشت‌پوش‌کننده‌ها بر ویژگی‌های ظاهر هندسی لعاب کاشی

برای بررسی اثر پشت‌پوش‌کننده‌ها بر ظاهر هندسی لعاب کاشی، کمیت‌های کدری، براقیت و وضوح تصویر در زاویه ۲۰ درجه اندازه‌گیری گردید که نتایج آن در جدول ۸ گزارش شده است. برای تعیین زاویه مناسب جهت اندازه‌گیری کمیت‌های فوق، ابتدا میزان براقیت در زاویه ۶۰ درجه اندازه‌گیری شد. با توجه به اینکه مقادیر اندازه‌گیری شده در این زاویه بزرگتر از عدد ۸۰ بود مطابق قرارداد جدول ۴، نمونه‌ها جزو سطوح با براقیت بالا قرار گرفته و زاویه ۲۰ درجه برای کلیه اندازه‌گیری‌ها انتخاب شد.

نتایج جدول ۸ نشان می‌دهد پدیده کدری برای هریک از نمونه‌ها کوچک و مقداری در حدود ۳ را به خود اختصاص می‌دهد. علاوه بر آن نوع پشت‌پوش‌کننده منجر به تغییرات کدری در بازه بزرگی نشده است. همچنین نتایج فوق نشان می‌دهد استفاده از آندالوزیت‌های مختلف در مقایسه با نمونه A' در مواردی منجر به بهبود و در مواردی هم باعث کاهش در کیفیت ظاهری سطح لعاب می‌گردد. براقیت نمونه B' در مقایسه با نمونه A' در حدود ۱،۹۳ واحد کاهش یافته ولی وضوح تصویر ۱،۶۵ واحد افزایش یافته است. با مقایسه نتایج به دست آمده برای نمونه D' و B' مشاهده می‌شود که ریزکردن اندازه ذرات آندالوزیت خارجی در انگوب علی‌رغم افزایش براقیت، منجر به بهبود مقادیر وضوح تصویر و مقدار کدری به عنوان شاخص‌های کیفیت ظاهری لعاب نشده است. نتیجه مشابهی نیز از مقایسه نمونه C' با B' یعنی استفاده از آندالوزیت میکرو ملایر به جای آندالوزیت خارجی در انگوب کاشی به دست آمد.

در یک نتیجه‌گیری کلی دیده می‌شود که دامنه تغییرات هر یک از ویژگی‌های فوق بواسطه استفاده از پشت‌پوش‌کننده مختلف کوچک بوده و روند قابل پیش‌بینی در نتیجه تأثیر استفاده از مواد پشت‌پوش‌کننده مختلف بر ظاهر لعاب دیده نمی‌شود. به عبارتی نتایج نشان می‌دهند که نوع پشت‌پوش‌کننده بر کدری، براقیت و وضوح تصویر تأثیر قابل توجهی ندارد. علت امر را می‌توان اینگونه بیان نمود که کمیت‌های کدری، براقیت و وضوح تصویر پدیده‌های سطحی بوده و تغییر ماده پشت‌پوش‌کننده که در لایه زیرین لعاب (انگوب) واقع شده است تأثیر محسوسی بر ظاهر هندسی لعاب نشان نمی‌دهد. به نظر می‌رسد ظاهر هندسی یا براقیت یک لعاب بیشتر تحت تأثیر ویژگی‌های خود آن قرار داشته و به نوع پشت‌پوش‌کننده چندان وابستگی ندارد. تصاویر میکروسکوپ نوری، مؤید نتایج فوق است (شکل‌های ۷ و ۸).

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، توزیع یکنواختی از ذرات زیرکون، آندالوزیت و یا آندالوزیت - زیرکون در اندازه ذرات مختلف در بستر انگوب رؤیت می‌شود ولی مطابق شکل ۸ عدم مشاهده پشت‌پوش‌کننده در بستر لعاب سبب می‌شود تا نوع و خصوصیات پشت‌پوش‌کننده بر کمیت‌های براقیت، کدری و وضوح تصویر تأثیری نداشته باشد. درحالی که نوع ذرات پشت‌پوش‌کننده،

جدول ۸: مقادیر کمیت‌های براقیت، کدری و وضوح تصویر نمونه‌های لعاب خورده.

H'	G'	F'	D'	C'	B'	A'	کمیت مورد اندازه‌گیری
۸۳.۹۲	۸۰.۶۷	۸۲.۷۱	۸۷.۵۳	۸۵.۹۳	۸۲.۷۸	۸۴.۷۱	براقیت
۲.۸۲	۲.۹۲	۲.۹۶	۳.۴۷	۳.۱۲	۲.۸۰	۲.۹۶	کدری
۹۲.۷۳	۸۹.۱۲	۸۹.۴۴	۸۳.۳۲	۸۴.۶۸	۸۷.۳۹	۸۵.۷۴	وضوح تصویر



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ نوری پلاریزان (بزرگنمایی ۱۰۰) از سطح لعاب.

۴- نتیجه‌گیری

با مقایسه قدرت پشت‌پوش‌کنندگی مواد پشت‌پوش‌کننده مختلف در انگوب مشاهده شد ماهیت پشت‌پوش‌کننده و توزیع اندازه ذرات آن می‌تواند در ایفای نقش آنها تأثیرگذار باشد. برای مثال مشاهده شد با ریزکردن اندازه ذرات آندالوزیت، قدرت پشت‌پوش‌کنندگی آن کاهش می‌یابد. این امر مطابق نمودار اندازه ذرات، مربوط به قرار گرفتن بخشی از ذرات در اندازه زیر میکرون است. نتایج بررسی اثر پشت‌پوش‌کننده‌های مختلف بر ویژگی‌های ظاهر رنگی لعاب کاشی نیز نشان داد که با تغییر در نوع پشت‌پوش‌کننده، مقادیر مؤلفه‌های رنگی L^* و a^* نمونه با نمونه A' تغییر محسوس نمی‌کنند در صورتیکه مقدار تغییرات مؤلفه b^* بیشتر است. همچنین مشاهده شد استفاده از آندالوزیت بجای زیرکون در انگوب بعنوان عامل پشت‌پوش‌کننده در مواردی باعث ایجاد ته رنگ زرد در ظاهر رنگی لعاب و دور شدن شید آن از سفید می‌شود که می‌تواند مربوط به ناخالصی‌های آلاینده شده در ساختار آن باشد. بررسی اثر

پشت‌پوش‌کننده‌های مختلف بر ویژگی‌های ظاهر هندسی لعاب کاشی نشان داد که دامنه تغییرات هر یک از ویژگی‌های کدری، براقیت و وضوح تصویر بواسطه استفاده از پشت‌پوش‌کننده مختلف کوچک بوده و روند قابل پیش‌بینی در نتیجه تأثیر استفاده از مواد پشت‌پوش‌کننده مختلف بر ظاهر لعاب دیده نمی‌شود. کمیت‌های فوق، پدیده‌های سطحی بوده و تغییر نوع پشت‌پوش‌کننده که در لایه زیرین لعاب (انگوب) واقع شده است تأثیر محسوس بر آنها نشان نمی‌دهد. بنابراین ظاهر هندسی یا براقیت لعاب بیشتر تحت تأثیر ویژگی‌های خود آن قرار داشته و به نوع پشت‌پوش‌کننده چندان وابسته نمی‌باشد. نتایج بررسی مؤلفه‌های رنگی و براقیت نشان داد ایده جایگزینی بخشی از زیرکون توسط ماده‌ای که منبع تامین داخلی دارد (همچون آندالوزیت) امکان دستیابی به حداقل ۶۰ درصد میزان سفیدی در حضور زیرکون خالص را فراهم می‌کند و جایگزینی آن چه از نظر قیمت و چه از نظر تامین داخلی به صرفه است.

۵- مراجع

1. Y. H. Cuff, Ceramic technology for potters and sculptors, A&C Black limited, 1996.
2. C. A. Harper, Handbook of ceramic, glasses and diamonds, McGraw-Hill, 2001.
3. R. A. Eppler, D. R. Eppler, Glazes and glass coatings, The American ceramic society, Westerville, Ohio, 2000.
4. L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, M. C. Fredel, Colour in ceramic glazes: analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer. *J Eur Ceram Soc.* 28(2008), 1777-1781.
5. M. Safi, A introduction on appearance measurement in automotive coatings. *Iran Surf. Coat. Mag.* 31(2010), 30-36.
6. R. S. Berns, Billmeyer and Saltzman's principles of color technology, John Wiley & Sons, 3rd Ed., New York, 2000.
7. B. Philips-Invernizzi, D. Dupont, C. Caze, Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Opt. Eng.* 40(2001), 1082-1092.
8. S. H. Amirshahi, Computational colour physics, Arkane Danesh pub., Esfahan, Iran, 2008.
9. W. Luo, S. Westland, R. Ellwood, I. Pretty, V. Cheung, Development of a whiteness index for dentistry. *J. Dentistry.* 375(2009), e21-e26.
10. Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, ASTM E313, 2000.
11. R. McDonald, Colour physics for industry, 2nd Ed., J.S.D.C., Bradford, 1997.
12. <http://www.byk.com/instruments/products/appearance.pdf> 2012.
13. H. j. Streitberger, K. F. Dossel, Automotive paints and coatings, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
14. Hunter associates laboratory, Application note, www.hunterlab.com/appnotes/an09_97.pdf, 9(2008), 1-2.
15. J. Britt, The complete guide to high-fire glazes: Glazing & firing at cone 10, Lark books, 2004.
16. M. Gunter, F. D. Bloss, Andalusite-Kanonaite series: Lattice and optical parameters. *American mineralogist*, 67(1982), 1218-1228.
17. J. C. Miller, J. N. Miller, Statistics for analytical chemistry, Translated by S. M. Golabi, Tabriz university publication, Iran, 1994.