



موادّ اولیّه‌ی سرامیکی

آشنایی با موادّ اولیّه‌ی پلاستیک و کاربرد آنها

- اهداف رفتاری: از هرنجوا انتظار می‌رود که در پایان این فصل بتواند:
- ۱- مفهوم ماده پلاستیک را بیان کند.
 - ۲- کاربرد موادّ اولیّه‌ی پلاستیک را در صنایع سرامیک توضیح دهد.
 - ۳- مفهوم آنالیز شیمیایی را بیان کند.
 - ۴- خواصّ شیمیایی و خواصّ فیزیکی موادّ اولیّه‌ی پلاستیک را بیان کند.
 - ۵- ساختمان گونه‌های اصلی کانی‌های رسی را توضیح دهد.
 - ۶- نحوه‌ی تشکیل گونه‌های اصلی کانی‌های رسی را بیان کند.
 - ۷- پلاستی سسته را توضیح دهد.

۳- آشنایی با موادّ اولیّه‌ی سرامیک

مقدمه

آیا تا به حال به این موضوع اندیشیده‌اید که صنعت سرامیک با وجود دیرینگی و قدمت مسائل ناشناخته بسیار دارد. با وجود گذشت هزاران سال از روزی که انسان‌ها اولین اقدام به ساخت فرآورده‌های سرامیکی نموده‌اند اما هنوز بسیاری از مسائل آن ناشناخته باقی مانده و عرصه‌ی تحقیقات هزاران پژوهشگر و دانشمند در سراسر جهان است. با این توضیح چرا محصولات سرامیکی جزو اولین ساخته‌های دست بشر بوده است؟

ظروف گلینه و سفالین کشف شده توسط باستانشناسان که زینت بخش موزه‌های جهان است و از افتخارات هرملتی به حساب می‌آید، سندی است بر دیرینگی آن و شاید در این بین، ما جزو پرافتخارترین‌ها باشیم.

و فور مواد اولیه، در دسترس بودن آن‌ها بدون نیاز به عملیات اضافی برای فرآوری و مهم‌تر از همه توانایی بالای شکل‌پذیری مواد اولیه‌ی محصولات سرامیکی بخصوص رُس‌ها، از عمده‌ترین دلایل روآوردن انسان نخستین به سرامیک است.

خاک رس موجود در آبرفت رودخانه‌ها و کوهپایه‌ها می‌توانست مهم‌ترین منبع تهیه‌ی موادّی باشد که براحتی با دست شکل می‌گرفت و هنگامی که خشک می‌شد شکل خود را حفظ می‌کرد. ظرفی که بدین گونه ساخته شد اگر چه استحکام و کارایی یک محصول پخته شده را نداشت اما شواهد تاریخی نشان می‌دهد که سال‌ها به همان صورت مورد استفاده قرار می‌گرفت.

شکل دادن گل و استفاده از محصول خشک شده آن بدون انجام عمل پخت، هنوز هم، در نقاطی از کشور ما رایج است و آن همان است که خشت خام نامیده می‌شود و برای خانه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

احتمالاً قرار گرفتن ظروفی گلینه در مجاورت آتش و مشاهده‌ی افزایش استحکام آن، انگیزه‌ای برای انسان نخستین بود تا محصولات سرامیکی خود را پس از خشک شدن حرارت داده، استحکام و کارایی آن را افزایش دهد.

و اکنون، باگذشت چندین هزار سال از آن تاریخ، ما می‌دانیم که موادّ اولیه‌ی سرامیک‌ها چه ماهیتی هستند، چرا برخی شکل‌پذیرند و برخی دیگر نه؟ اصول و روش‌های شکل‌دادن؟ خشک کردن و پختن کدامند؟ در این بین چه اتفاقی می‌افتد، چرا استحکام جنس پخته شده افزایش چشمگیر در برابر جنس خام دارد و مورد دیگر که روزی، ناشناخته بوده‌اند ولیکن امروزه جزو بدیهیات می‌باشند. مجموعه اطلاعات و دانسته‌ها و درک اصول حاکم بر این علم همچنین کشف موادّ جدید سرامیکی و خواصّ و کاربردهای آن‌ها، باعث شده که قرن بیست و یکم را قرن سرامیک بنامند. در این فصل و دو فصل بعد با انواع مواد اولیه‌ی سرامیک آشنا خواهید شد.

۱-۳- آشنایی با خواص مواد اولیه‌ی سرامیک

شناسایی دقیق ساختار و خواصّ موادّ اولیه‌ی تشکیل‌دهنده‌ی بدنه‌های سرامیکی را می‌توان تا حدّ زیادی به معنی شناخت و آگاهی از خواصّ محصولات نهایی دانست. تنوع گونه‌های مختلف

مواد اولیه‌ی مورد مصرف در صنایع سرامیک به قدری زیاد است که طبقه‌بندی آن‌ها را مشکل می‌سازد. این مواد غیرفلز و غیرآلی از مواد رُسی متداول جهت ساخت سرامیک‌های سنتی گرفته تا موادی چون کربن که از اجزای تشکیل دهنده سرامیک‌های نوین هستند، را شامل می‌شوند.

کانی‌های رسی شامل کائولین، بال کلی، ... درکنار مواد گداز آوری چون فلدسپات‌ها و عوامل پرکننده‌ای چون سیلیس، ابتدایی‌ترین و درعین حال شناخته شده‌ترین مواد اولیه‌ی تشکیل دهنده‌ی بدنه‌های سرامیکی سنتی هستند. این محصولات، از ظروف سفالین گرفته تا انواع فراورده‌های چینی اعم از ظروف غذاخوری و چینی بهداشتی را شامل می‌شوند. کاستن از میزان مواد رسی و افزودن دیرگدازهایی چون آلومینا، مگنزیبا، کرومیا و... پدیدآورنده‌ی خانواده‌ی گسترده‌ی نسوزها خواهد بود.

شناخت و بررسی تعداد زیادی از مواد غیر رسی سرامیکی در سالیان اخیر راهگشای بسیاری از صنایع چون صنایع الکترونیک، پزشکی، انرژی هسته‌ای و شاخه‌های مختلف مهندسی بوده است. اگر چه ساختار و خواص بسیاری از این مواد اولیه‌ی نوین تفاوت‌های اساسی با ساختار و ماهیت مواد اولیه‌ی رسی و غیر رسی سنتی دارد ولی با وجود آن که تمامی آن‌ها در تعریف علمی سرامیک‌ها می‌گنجد، باید به عنوان مواد اولیه‌ی سرامیکی مورد بررسی قرار گیرد.

باید توجه داشت که این مواد، کمتر به صورت خالص و در مقادیر زیاد در طبیعت یافت می‌شوند و لذا به دلیل کاربردهای خاصی که نیاز به خلوص بالا، ویژگی‌های برتر و حساسیت‌های بالاتر را طلب می‌کنند، عمدتاً به روش‌های مصنوعی تهیه می‌شوند.

روتایل جهت ساخت مواد فروالکتریک، استاتیت جهت عایق‌های الکتریکی، آلومینا، زیرکونیا، توریا و بریلیا جهت دیرگدازها و عایق‌های الکتریکی، اکسید اورانیوم به عنوان المنت‌های سوخت هسته‌ای، کاربیدها و نیتrideها به عنوان ساینده‌ها، عایق‌ها و المنت‌های حرارتی، الیاف کربن به عنوان دیرگداز و سپر حرارتی و بیوسرامیک، نانوسرامیک ... همگی مثال‌هایی از کاربرد مواد اولیه‌ی سرامیکی در محصولات نوین مهندسی و نقش آن‌ها در پیشرفت دانش و صنعت بشر می‌باشند.

شکل ۱-۳ نشان‌دهنده‌ی چند فراورده‌ی سرامیکی است که به روش‌های مدرن و از مواد اولیه‌ی نوین سرامیکی ساخته شده‌اند.

شناخت دقیق‌تر از ساختار و طرز عمل برخی از مواد اولیه‌ی سرامیکی را که جنبه‌ی کاربردی‌تر داشته و از اجزای اصلی محصولات سرامیکی به حساب می‌آیند در این فصل از کتاب دنبال خواهیم کرد.



شکل ۱-۳- نمونه‌هایی از سرامیک‌های نوین

۲-۳- مواد اولیه پلیاستیک

آیا تاکنون توده‌ای از گل رُس را در میان دستان خود گرفته‌اید؟ توده‌ای نرم و شکل‌پذیر که مقاومت بسیار کمی در برابر فشار اعمال شده با دست از خود نشان می‌دهد و بدون آن که از هم گسیخته شود شکل می‌پذیرد. پس از آن نیز با برداشتن فشار، شکل بوجود آمده را حفظ می‌کند. در واقع شاید بتوان گل تهیه شده از خاک رس را یکی از شکل‌پذیرترین مواد طبیعی دانست که مقاومت چندانی در برابر اعمال نیرو از خود نشان نمی‌دهد و پس از حذف نیرو نیز به همان شکل باقی می‌ماند. به چنین موادی که درصد زیادی از مواد اولیه صنایع سرامیک، بخصوص شاخه‌ی سنتی آن را شامل می‌شوند، «مواد پلیاستیک» می‌گویند.

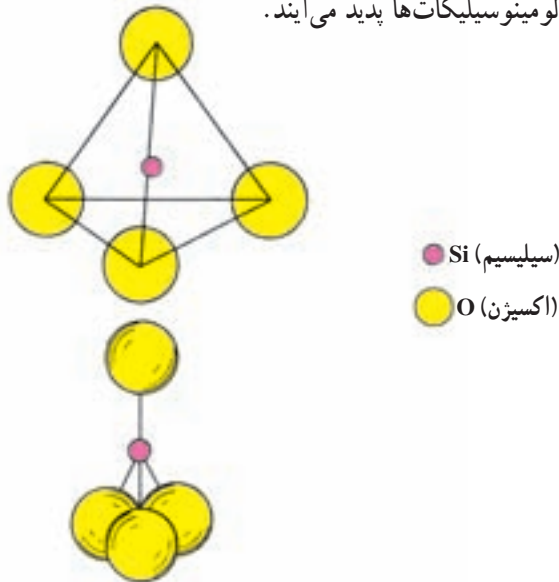
سهولت شکل‌پذیری بدنه‌های سرامیکی (دارای پلاستیسیته بالاتر)، به دلیل وجود مقادیری مواد پلیاستیک در آن‌هاست. بخصوص اگر روش شکل‌دادن قطعات سرامیکی، پرس و یا روش‌های شکل‌دادن پلیاستیک باشد. باید از مواد اولیه پلیاستیک در بدنه استفاده کرد. لازم به ذکر است که در بسیاری از بدنه‌های سرامیک‌های مدرن که امکان استفاده از مواد پلیاستیک طبیعی مثل رُس‌ها نیست و درعین حال مواد اولیه مصرفی نیز خود به اندازه‌ی کافی دارای این خاصیت نمی‌باشند، از مواد آلی و مصنوعی برای این کار استفاده می‌شود.

رُس‌ها، عمده‌ترین مواد پلیاستیک به کار برده شده در صنایع سرامیک هستند، لذا درک مفهوم واقعی رس و خاک رس از اهمیت بالایی برخوردار است.

برداشت اولیه بسیاری از افراد، از لفظ رس، همان خاک قرمز رنگی است که در آبرفت ها و گل و لای رودخانه ها یافت می شود و در کوزه گری های سنتی مورد استفاده قرار می گیرد. باید توجه داشت که این نوع خاک که «رس قرمز» نامیده می شود، تنها یکی از مواد متعلق به خانواده بسیار گسترده ای است که به هم می آید آن ها کانی های رسی گفته می شود. الفظی چون مواد رسی، مینرال های رسی، خاک های رسی و یا به طور کلی رُس ها (clays) نیز همگی از مترادف های «کانی های رسی» هستند. کائولن ها، بال کلی ها، رس های قرمز، رس های نسوز، بنتونیت ها و ... همگی جزء کانی های رسی می باشند.

پرسش: آیا شن و ماسه سواحل دریا که آن نیز یک ماده اولیه سرامیکی است، جزو مواد رسی به حساب می آیند؟ چرا؟

۱-۲-۳ ساختمان گونه های اصلی کانی های رسی: همان گونه که در فصل اول کتاب مشاهده شد، سیلیس (SiO_2) یکی از عمده ترین مواد تشکیل دهنده پوسته ی زمین است. اشکال مختلف سیلیس و مواد گوناگونی که همگی دارای فرمول شیمیایی (SiO_2) هستند ولی به لحاظ ساختارهای مختلف خواص متفاوتی را دارند، در قسمت های آینده بررسی خواهد شد. اما نکته ی مهم و قابل ذکر در این جا آن است که همین سیلیس می تواند با انجام تغییراتی در ساختار خود و پیوند با اتم های دیگر سیلیکات ها را به وجود آورد. در نهایت با ورود Al به درون ساختار سیلیکات ها خانواده ی آلومینوسیلیکات ها پدید می آید.



شکل ۲-۳- نمایش شماتیک و فضایی چهاروجهی $[\text{SiO}_4]^{4-}$

به عبارتی ساختار چهاروجهی نشان داده شده در شکل ۲-۳ که از اتم‌های سیلیسیوم و اکسیژن تشکیل شده، علاوه بر ساختارهای گوناگون سیلیکا در تشکیل سیلیکات‌ها و آلومینوسیلیکات‌ها نیز نقش دارد.

چنین ساختاری از پیوند Si^{4+} یا O^{2-} به وجود می‌آید و با توجه به آن که عدد همسایگی (کوردیناسیون) Si برابر با ۴ می‌باشد به ازای هر یون Si^{4+} چهار یون O^{2-} در اطراف آن وجود دارد که ساختار چهاروجهی ایجاد می‌کند (تتراهدرال). در چنین شکلی یون Si^{4+} در مرکز قرار گرفته و چهار یون اکسیژن در چهار گوشه (چهار وجهی) می‌باشند. نسبت شعاع یونی Si^{4+} و O^{2-} اهمیت زیادی در بوجود آمدن چنین ساختاری دارد. چرا که همین نسبت شعاع‌های یونی این دو عنصر باعث می‌شود تا یون کوچک Si^{4+} بتواند در فضای خالی موجود بین چهار یون اکسیژن جای گیرد. چگونگی پیوند چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ به یکدیگر، اتصال مستقیم این چهاروجهی‌ها به هم یا حضور اتمی واسط در این میان، اتصال از یک گوشه، دو گوشه، سه گوشه و یا هر چهار گوشه، جانشین شدن برخی اتم‌ها مانند Fe و Mg و Al به جای اتم Si و یا به جای یکدیگر و ده‌ها حالت ممکن دیگر، از دلایل اصلی این همه تنوع درموادی هستند که واحد ساختمانی همه‌ی آن‌ها همین چهاروجهی $[\text{SiO}_4]^{4-}$ است.

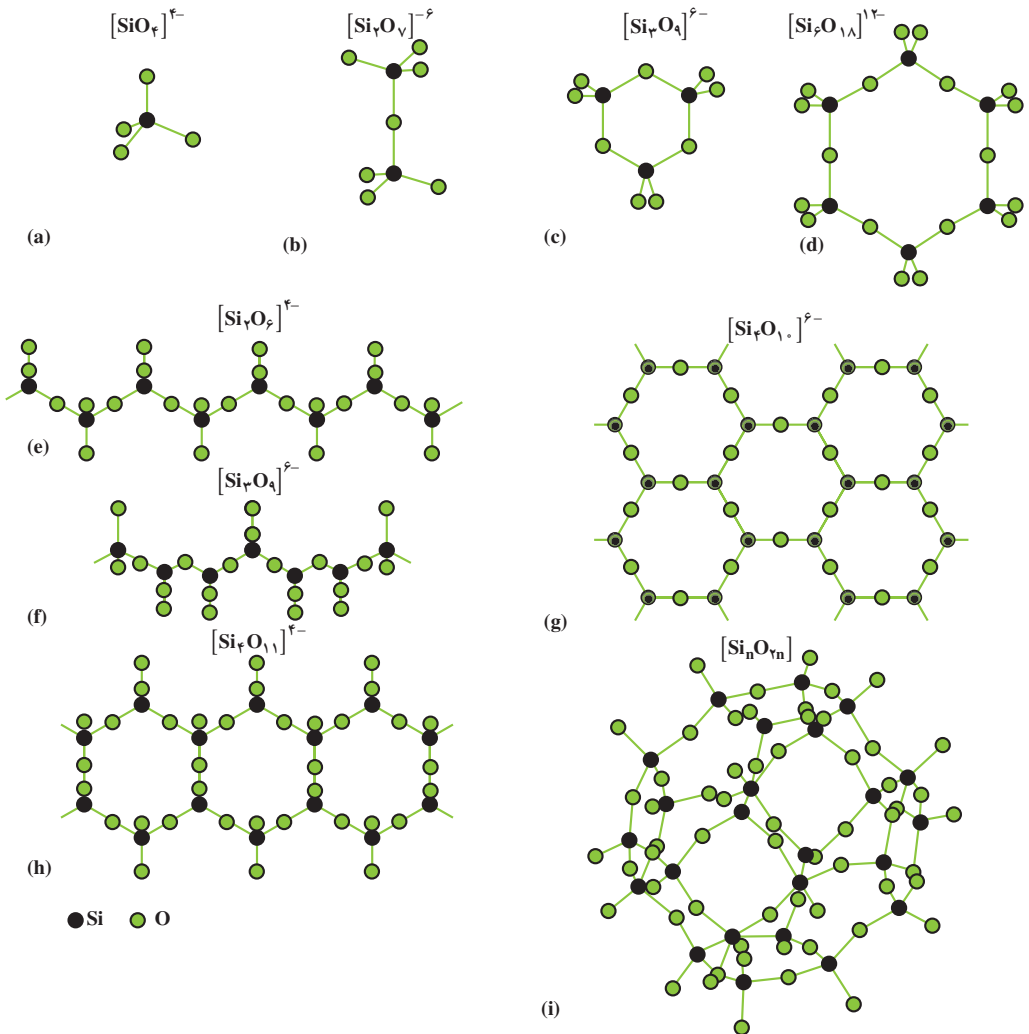
همان‌گونه که مشاهده شد، واحد ساختمانی $[\text{SiO}_4]$ از لحاظ الکتریکی خنثی نیست و دارای ۴ بار منفی می‌باشد. این واحد ساختمانی برای خنثی نمودن بار الکتریکی ساختمان احتیاج به گروه‌های دیگری دارد که این گروه‌ها یا $[\text{SiO}_4]$ هستند (مانند آنچه که در مورد سیلیس خالص وجود دارد) و یا سایر کاتیون‌ها (مانند آنچه که در سیلیکات‌ها وجود دارد).

ساختارهایی که بدین‌گونه پدید می‌آیند یا به صورت منفرد (جزیره‌ای) هستند و یا به صورت گروهی به عبارت دیگر اتصال چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ از یک، دو، سه و یا هر چهار گوشه، گونه‌های مختلف سیلیکات‌ها را به وجود می‌آورد.

در صورتی که هر چهاروجهی به صورت منفرد وجود داشته باشد و به طور مستقیم با هیچ چهاروجهی دیگری پیوند برقرار نکند بلکه وجود چهار کاتیون در چهار گوشه، عامل این پیوند باشد، ساختارهای جزیره‌ای خواهد بود که کانی‌های خانواده‌ی الیوین از آن جمله‌اند. کاتیون‌های پیونددهنده‌ی چهاروجهی‌ها در این دسته عموماً از مواد Fe^{2+} و Mg^{2+} هستند.

در ساختارهای گروهی چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ، حداقل از یک گوشه، با یکدیگر اتصال

دارند و عامل پیونددهنده‌ی سایر گوشه‌ها، کاتیون‌های فلزی می‌باشند. حال، بسته به این که نحوه‌ی آرایش این چهاروجهی‌ها نسبت به هم چگونه باشد و از چند گوشه به یکدیگر متصل باشند، با ساختارهای زنجیره‌ای، حلقوی، صفحه‌ای و شبکه‌ی سه بُعدی ایجاد می‌شود (جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳).



شکل ۳-۳- انواع اتصالات چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ به یکدیگر در سیلیکات‌ها

جدول ۳-۱- ساختار سیلیکات‌ها

| ساختار اتمی | نسبت Si:O برای کوچک‌ترین واحد | مثال | نام ساختار | ساختار جزیره‌ای |
|------------------------|-------------------------------|--|--------------------------|-----------------|
| تصویر (a) در شکل ۳-۳ | 1: 4 | فورستریت ($2MgO \cdot SiO_2$) | اتو سیلیکات‌ها | |
| تصویر (b) در شکل ۳-۳ | 2: 7 | آرگرمایت ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) | پیروسیلیکات‌ها | |
| تصویر (c) در شکل ۳-۳ | 3: 9 | بنتونیت ($BaO \cdot TiO_2 \cdot 3SiO_2$) | مناسیلیکات‌های حلقوی | |
| تصویر (d) در شکل ۳-۳ | 6: 18 | پرل ($Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$) | مناسیلیکات‌های زنجیره‌ای | ساختارهای گروهی |
| تصویر (e,f) در شکل ۳-۳ | 1: 3 | دیوپساید ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) | مناسیلیکات‌های تری مولیت | |
| تصویر (h) در شکل ۳-۳ | 4: 11 | ($2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$) | مضاعف دو زنجیره‌ای | |
| تصویر (g) در شکل ۳-۳ | 4: 10 | موسکویت ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) | دی سیلیکات‌ها | |
| تصویر (i) در شکل ۳-۳ | 1: 2 | کوارتز SiO_2 | شبکه سه بعدی | |
| | 1: 2 | ارتوکلاز ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) | (سیلیکا) | |

اگر چه تمامی ساختارها بر اساس سیلیکا، جزو موادّ اولّیه سرامیک‌ها به حساب می‌آیند اما ساختارهای گروهی، بخصوص ساختارهای صفحه‌ای، از اهمّیت خاصی برخوردارند و تعداد بسیار زیادی از موادّ اولّیه مورد استفاده در صنایع سرامیک، براساس این ساختارها بنا نهاده شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۳-۳ ملاحظه می‌شود ساختارهای صفحه‌ای سیلیکات‌ها (دی‌سیلیکات‌ها) از بهم پیوستن چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ از سه گوشه تشکیل می‌شوند. گوشه‌ی چهارم این چهاروجهی که آزاد است می‌تواند توسط کاتیون‌هایی واسط با صفحه‌ی بعدی ارتباط برقرار کند.

دو ساختار صفحه‌ای دیگر که شبیه به صفحه‌ی سیلیکون - اکسیژن هستند و در ساختمان بسیاری از موادّ سرامیکی نقش دارند، ساختارهای گیپسیت $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ و بروسیت $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ می‌باشند.

در واقع از پیوند لایه‌های سیلیکا که براساس واحد ساختمانی $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ بنا نهاده شده و لایه‌ی گیپسیت که واحد ساختمانی آن $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ می‌باشد، گروهی از مواد وجود می‌آید که آلومینوسیلیکات نامیده می‌شوند. تمامی آنچه که تحت عنوان مواد رسی می‌شناسیم همگی موادّ آلومینوسیلیکاتی هستند. فرمول شیمیایی کائولینیت که به صورت $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ است، به خوبی اساس ساختاری این دسته از مواد را نشان می‌دهد.

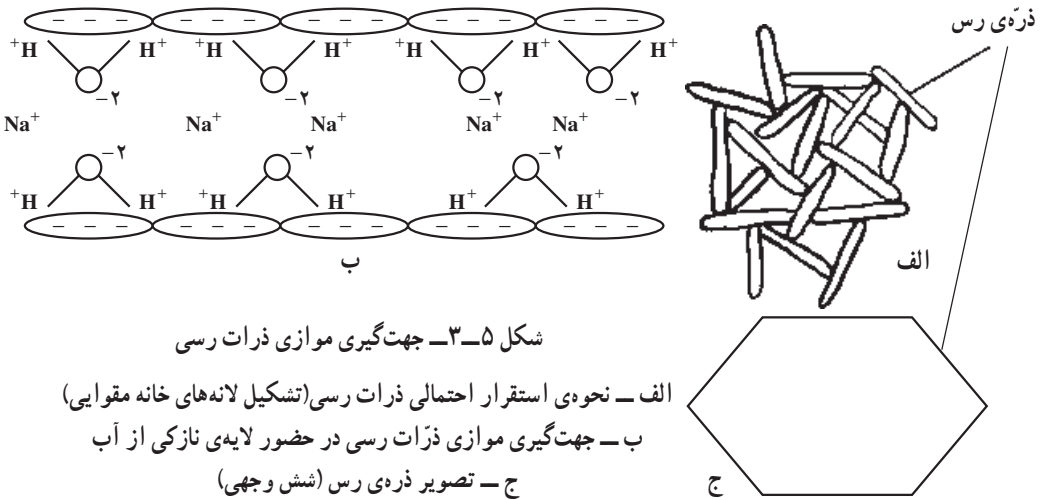
صفحه‌ای بودن دولایه سیلیکا و گیپسیت و پیوند این دو لایه به یکدیگر، در نهایت پدیدآورنده ساختاری صفحه‌ای شکل می‌شود که از مشخصات بارز کانی‌های رسی است (شکل ۴-۳).



شکل ۴-۳- کائولینیت

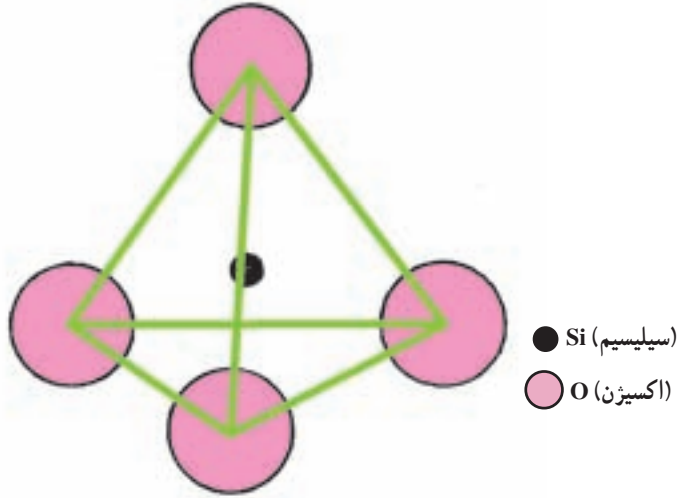
حالت بولکی شکل و صفحه‌ای ذرات این مواد و به تعبیری دو بُعدی بودن ذرات آن‌ها، (ناچیز بودن ضخامت در مقایسه با طول و عرض) سرچشمه‌ی بسیاری از خواصّ رُس‌ها از جمله خاصیت شکل‌پذیری آن‌هاست. (مانند ورقه‌های کتاب)

توانایی و امکان نفوذ آب بین ورقه‌های موادّ رسی در برخی از این دسته مواد کم و در برخی دیگر زیاد است که منشأ بسیاری از خواصّ موادّ رسی، مثل شکل‌پذیری بالا و افزایش حجم را سبب می‌شود (شکل ۳-۵).

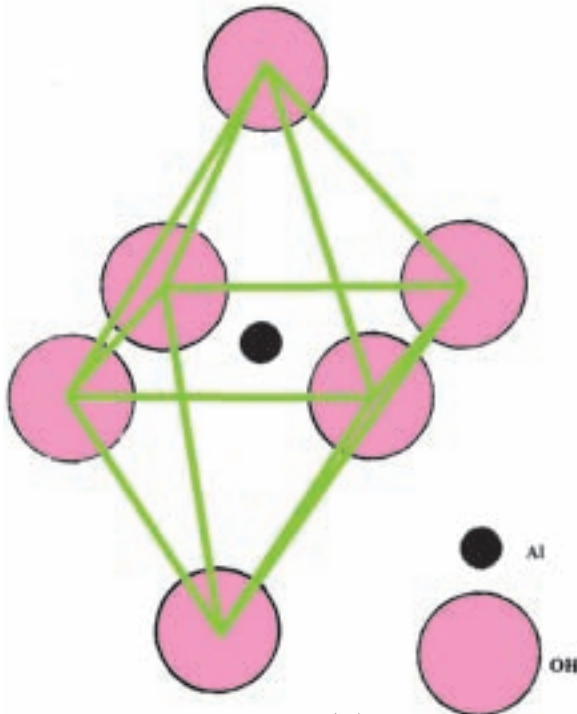


همان‌گونه که چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ، در سیلیکا به اشتراک گذاشتن اکسیژن‌های خود، به یکدیگر متصل شده‌اند. هشت‌وجهی‌های $[\text{Al}_6(\text{OH})_6]^{3-}$ (شکل ۳-۶) نیز با به اشتراک گذاشتن گروه‌های (OH) خود، لایه‌ی گیسیت را پدید آورده‌اند (شکل ۳-۷). با جانشینی دو اکسیژن خنثی نشده از دو چهاروجهی لایه‌ی سیلیکا به جای دو گروه هیدروکسیل^۱ از دو هشت‌وجهی لایه‌ی گیسیت، فرمول شیمیایی ماده‌ای ورقه‌ای شکل به دست می‌آید که همان ساختار کائولین است (شکل ۳-۸).

۱- هیدروکسیل عامل OH است.

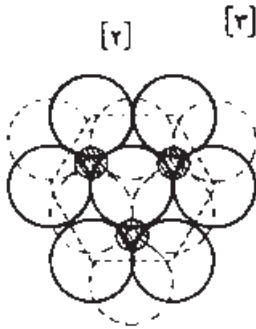


(الف)

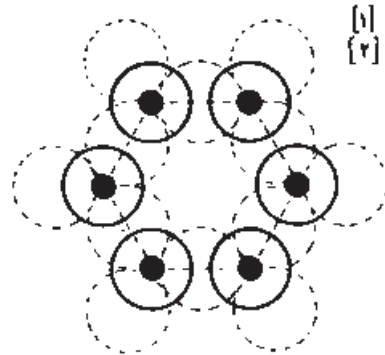


(ب)

شکل ۳-۶ الف - چهار وجهی $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ب - هشت وجهی $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

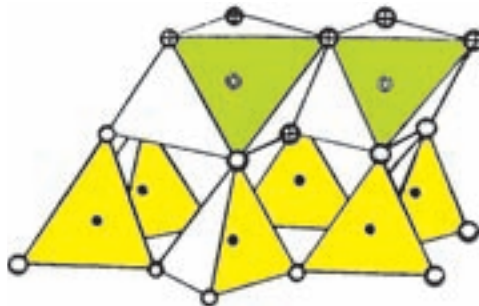


ب - قسمتی از لایه‌ی گیسیت^۱

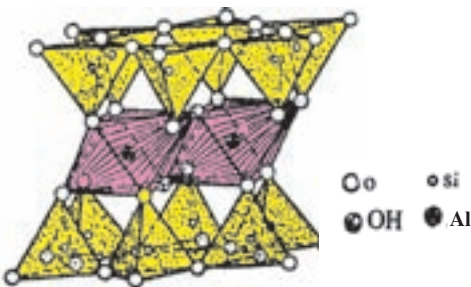


الف - قسمتی از لایه‌ی سیلیکا

شکل ۳-۷



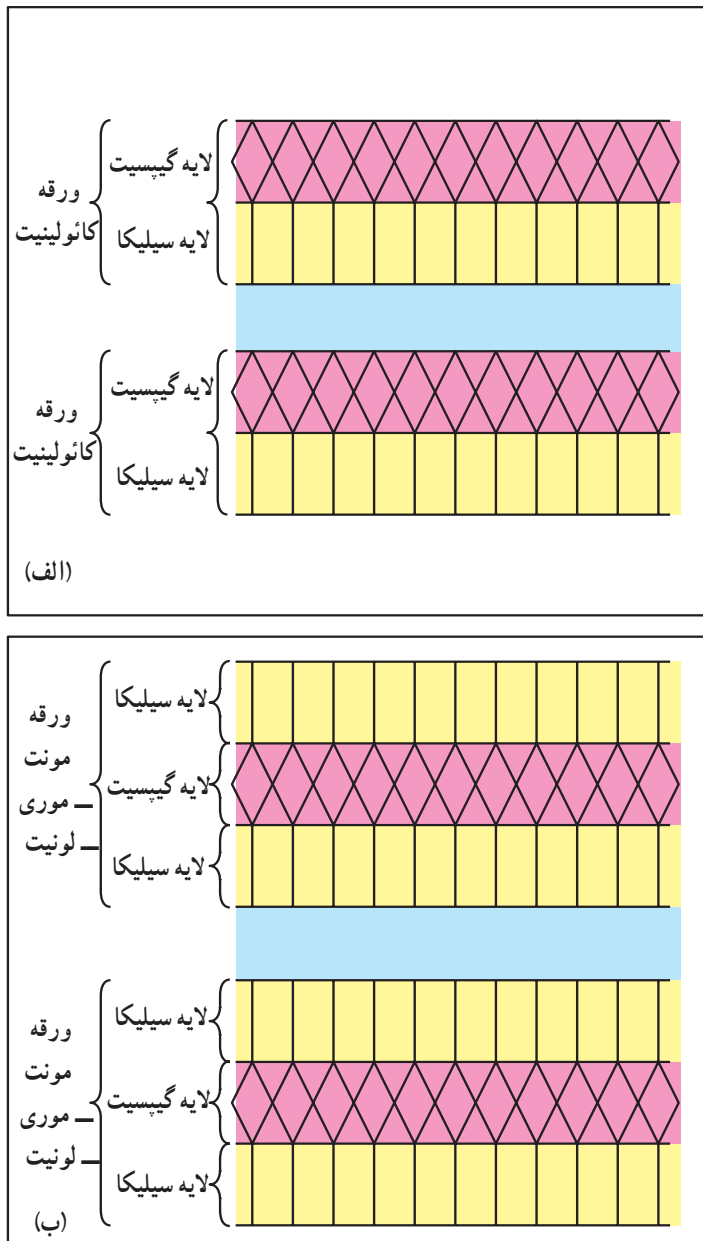
شکل ۳-۸ - نحوه‌ی اتصال لایه‌های سیلیکا و گیسیت در ساختار کائولینیت



شکل ۳-۹ - نحوه‌ی اتصال لایه‌های سیلیکا - گیسیت - سیلیکا در پیروفیلیت

در صورتی که فرآیند ساختار لایه‌ای را در رس‌ها تعمیم دهیم گروه دیگری از مواد تحت عنوان مونت‌موری لونیت‌ها وجود می‌آید که به صورت سه لایه‌ای می‌باشند. در این دسته از مواد، دو لایه‌ی سیلیکا در دو طرف لایه‌ای از گیسیت قرار گرفته‌اند. شکل ۳-۹، نشان‌دهنده‌ی نحوه‌ی اتصال لایه‌های سیلیکا - گیسیت - سیلیکا، در یکی از معروفترین رس‌های سه‌لایه‌ای، تحت عنوان پیروفیلیت است.

با توجه به آنچه که در ساختار کائولینیت ها و مونت موری لونیت ها توضیح داده شد، به دسته‌ی اول رس‌های دو لایه‌ای و به دسته‌ی دوم رس‌های سه لایه‌ای می‌گویند (شکل ۱۰-۳).



شکل ۱۰-۳- الف - رس‌های دو لایه‌ای (کائولینیت) ب - رس‌های سه لایه‌ای (پروفیلیت)

نیروی واندر والس موجود بین ورقه‌های رس‌های سه لایه‌ای که بین لایه‌های همسان ایجاد می‌شود از نیروی واندر والس موجود بین ورقه‌های رس‌های سه لایه‌ای که بین لایه‌های ناهمسان ایجاد می‌شود ضعیف‌تر است در نتیجه جذب آب در رس‌های سه لایه‌ای بیش‌تر از رس‌های دولایه‌ای است. باید توجه داشت که یک کریستال از کانی کائولینیت و یا سایر کانی‌های رسی، تنها از یک ورقه‌ی دولایه‌ای و یا سه لایه‌ای تشکیل نشده است بلکه تعداد زیادی از چنین ورقه‌هایی به مانند صفحات یک کتاب در کنار هم قرار گرفته‌اند که بین آن‌ها پیوندهای نسبتاً ضعیفی برقرار است.

۲-۲-۳- گروه کائولین: اصلی‌ترین گروه کانی‌های رسی، گروه کائولینی است که شامل چهار کانی اصلی کائولینیت $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ، دیکیت، ناکریت و هالوئیزیت می‌باشد. معمولاً مواد اولیه گروه کائولین در صورتی که دارای فقط کانی کائولینیت باشد. (۱۰۰٪) دارای اکسیدهای زیر می‌باشد.

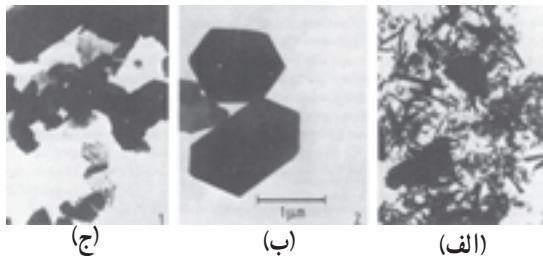
جدول ۲-۳- آنالیز شیمیایی کائولینیت خالص

| Al_2O_3 | SiO_2 | H_2O |
|-----------|---------|--------|
| ۳۹/۵ | ۴۶/۶ | ۱۳/۹ |

ولی کائولین‌های موجود در معادن دارای ناخالصی می‌باشند که میزان اکسیدها متغیر خواهد شد.

جدول ۳-۳- مقایسه‌ی آنالیز شیمیایی دو نوع کائولین

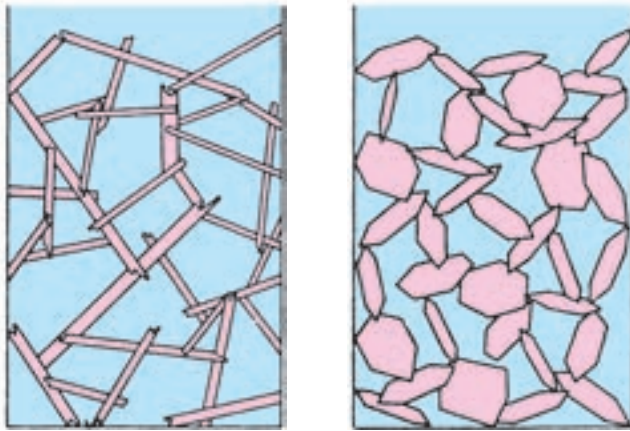
| L.O.I ^۱ | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | TiO_2 | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | جمع | % رطوبت بر مبنای خشک | مواد اولیه |
|--------------------|---------|-----------|-----------|---------|------|------|--------|---------|-------|----------------------|--------------------|
| ۱۲/۴۸ | ۵۳/۰۷ | ۳۱/۷۲ | ۰/۷۷ | ۰/۶۴ | ۰/۱۷ | ۰/۳۷ | ۰/۷۳ | ۰ | ۹۹/۹۵ | ۲ | کائولین Hlubany |
| ۹/۰۲ | ۷۰/۹۰ | ۱۷/۳۴ | ۰/۴۵ | ۰/۰۴ | ۱/۳۲ | ۰/۲۱ | ۰/۲۸ | ۰/۴۴ | ۱۰۰ | ۳ | کائولین زنونزشتسته |



شکل ۱۱-۳- مقایسه‌ی کانی‌های الف - هالوئیزیت، ب - دیکیت، ج - کائولینیت

۱- افت حرارتی L.O.I= Loss On Ignition، منظور درصد مواد فراری هستند که در دمای $1050^\circ C$ از ماده خارج می‌شوند. این مواد علاوه بر آب، می‌توانند گازهای مختلف مثل CO_2 و ... باشند.

کائولینیت می‌تواند آب خود را در 6°C از دست بدهد و ساختاری شبیه کائولینیت پیدا کند. تفاوت عمده‌ی دیگر این ماده با سه ماده‌ی پیش (دیکیت، ناکریت و هالووزیت)، شکل ذرات است که در مورد هالووزیت ذرات به صورت لوله‌ای شکل هستند. ولی در مورد کائولینیت، دیکیت و ناکریت، ذرات به صورت مسطح و صفحه‌ای شکل می‌باشد (شکل ۱۲-۳).



الف - ذرات صفحه‌ای شکل کائولینیت ب - ذرات لوله‌ای شکل هالووزیت

شکل ۱۲-۳

همان‌گونه که در قسمت هوازگی فصل اول بیان شد، کائولینیت از تخریب و هوازگی کانی‌های فلدسپاتدار تشکیل می‌گردد. به رس‌هایی مانند کائولینیت که در اکثر موارد پس از تشکیل، در جای خود باقی می‌مانند و یا به عبارتی می‌توان آن‌ها را در همان محل تشکیل استخراج نمود، رس‌های اولیه و یا برجای مانده می‌گویند.

مرغوبیت یک رگه از کانی کائولینیت را می‌توان به طور ظاهری از روی رنگ آن مشاهده کرد. به عبارتی هرچه قدر یک سنگ حاوی کانی کائولینیت نرمتر و در عین حال سفیدتر باشد، نشانه‌ی آن است که فرآیند هوازگی به طور کاملتر انجام شده و مقادیر بیشتری از فلدسپات موجود در سنگ به کائولینیت تبدیل گشته است. علاوه بر آن سفیدی سنگ نشان‌دهنده عدم وجود ناخالصی‌های ناخواسته در ماده است. این ناخالصی‌ها، صرف‌نظر از تأثیرات منفی رنگی و نامرغوب ساختن خاک، آثار نامطلوب بسیاری در عین پخت بدنه‌های سرامیکی برجای می‌گذارند.

در برخی کشورهای دنیا مانند انگلستان، تکامل فرآیند هوازگی و خلوص سنگ حاوی کانی کائولینیت بقدری بالاست که استخراج آن از معادن تنها توسط فشار آب انجام می‌شود و به ابزار

سنگین مکانیکی برای این کار نیازی نیست (شکل ۱۳-۳).



شکل ۱۳-۳- معدن کائولینیت

هوازدگی سنگ‌های حاوی فلدسپات (مانند گرانیت)، یک فرآیند پیچیده‌ی مکانیکی و شیمیایی است و نمی‌توان تأثیر آب را بر روی سنگ، تنها مسبب این فرآیند دانست که علاوه بر سیلیس آزاد فلدسپات نیز باقی می‌ماند.

لازم به ذکر است که ذرات کائولینیت با وجود کوچکی اندازه نسبت به سایر مواد (رس‌های ثانویه)، در بین کانی‌های رُسی از درشت‌دانه‌ترین موادِ اولیّه به حساب می‌آیند. عوامل فرسایش کم و عدم نقل و انتقال طبیعی سبب شده تا نه تنها این مواد (رس‌های اولیه) نسبت به سایر رس‌ها دارای اندازه‌ی ذرات درشت‌تری باشند بلکه در مقایسه با بقیّه‌ی رس‌ها، از خلوص بالایی هم برخوردار باشند. سهولت شکل‌پذیری و رنگ سفید، پس از پخت این دسته از مواد علاوه بر دیرگدازی بالا، عمده‌ترین دلیل استفاده از آن‌ها در صنایع سرامیک است.

۳-۲-۳- بالکلی‌ها (Ballclays): به غیر از کانی‌های گروه کائولین که پس از تشکیل در جای خود باقی می‌مانند، سایر کانی‌های رُسی، در اثر عوامل فرسایش (آب، باد، ...)، نقل مکان کرده در مکانی دور از محل تشکیل خود، رسوب می‌کنند. به همین دلیل آن‌ها را رس‌های ثانویه و یا رسوبی نامیده‌اند.

بالکلی‌ها (شکل ۱۴-۳) یکی از معروفترین رس‌های ثانویه به حساب می‌آیند. این دسته از رس‌ها توسط عوامل فرسایشی مانند باد و باران شستشو جابجا شده، ریزدانه‌تر از مواد رُسی اولیّه می‌باشند. به همین دلیل جابجایی و رسوب و جدا شدن ذرات درشت فلدسپات و کوارتز در آن‌ها بیشتر است. علاوه بر ریزی دانه و درصد بالای مواد رُسی، وجود مقادیری مواد آلی ناشی از بقایای گیاهان و جانوران همراه با بالکلی‌ها باعث می‌شود تا این دسته از مواد رُسی دارای پلاستیسیته‌ی بیشتری

نسبت به رُس‌های اولیّه (کائولین) باشند. وجود مواد آلی موجب تیرگی رنگ بالکلی‌ها قبل از پخت بوده و تیرگی رنگ بعد از پخت ناشی از وجود ناخالصی اکسید آهن می‌باشد. بالکلی‌ها به دلیل پلاستیسیته‌ی بالا عموماً در ترکیب‌های سرامیکی استفاده می‌شوند.



شکل ۱۴-۳- بالکلی

آنچه که مسلم است مجموعه‌ی این عوامل سبب آن می‌شود که بالکلی‌ها در مقام مقایسه با کائولین ریزدانه‌تر، دارای رنگ تیره، با دیرگدازی^۱ کم‌تر و انقباض بیشتر (پس از خشک شدن و پختن) و از همه مهم‌تر پلاستیسیته بالاتری داشته باشند.

۴-۲-۳- رُس‌های پخت قرمز: در صورتی که عمل فرسایش و خردایش طبیعی کانی‌های رسی باز هم ادامه یابد به موادّی دانه ریزتر از بالکلی‌ها می‌رسیم که به خانواده‌ی رُس‌های سرخ یا رس‌های پخت قرمز یا سفالگری معروفند. پس از ادامه‌ی فرآیند طبیعی نقل و انتقال مواد، علاوه بر آن که سبب خردتر شدن دانه‌های رُس می‌شوند، ورود ناخالصی‌ها (اکسیدهای آهن، تیتانیم و کلسیم) به داخل ساختار شبکه‌ای رُسی موجب از هم پاشیدگی آن‌ها می‌شود. به همین علت رُس‌های قرمز نسبت به تمامی رُس‌های دیگر دانه‌ریزتر، رنگ‌تر و در عین حال پلاستیسیته بیشتری هستند.

عمده‌ترین ناخالصی که سبب ایجاد رنگ قرمز آجری، زرد، قهوه‌ای و ... پس از پخت در خاک‌های این گروه می‌شود ترکیبات آهن است که هم در ساختار ماده داخل شده و هم ممکن است

۱- مواد دیر گداز موادی هستند که دارای تحمل حرارتی بالایی هستند.

به صورت ناخالصی، اکسید آهن همراه با آن باشد.

درصد بالای مواد رُسی به علاوه‌ی ریزدانه بودن، سبب آن شده تا رُس‌های قرمز به عنوان پلاستیک‌ترین شناخته شده باشند. سهولت شکل پذیری و در عین حال چسبندگی آوردن انسان‌های نخستین به آن بوده است.

۱- رس‌های ارتن ور (Erthenware): رس‌های ارتن ور یکی از رس‌های سفید پخت می‌باشند که ناخالصی کمتر، ترکیبات آهن و آهک دارد به همین دلیل پس از پخت دارای رنگ روشن‌تری دارند که در ساخت قطعات سرامیکی مانند چینی بهداشتی و کاشی و... استفاده می‌شود.

۲- مارن‌ها (Marls): گروه دیگر رس‌ها مارن‌ها هستند که مقدار نسبتاً زیادی ناخالصی آهک به همراه خود دارند. از آن جایی که آهک در اثر حرارت دادن تجزیه می‌شود و گاز CO_2 آزاد می‌کند، بدنه‌ی پخته شده‌ای که مقادیری آهک در آمیز اولیه خود داشته است، متخلخل خواهد بود. لذا کاربرد عمده‌ی مارن‌های سفید پخت در ساخت ظروف سرامیکی و از مارن‌های قرمز پخت در تهیه‌ی سیمان استفاده می‌شود.

۳- رس‌های استون ور (Stoneware): جزو مرغوبترین رُس‌های این دسته می‌باشند که ناخالصی آهن در آن‌ها نسبت به بقیه کمتر است و لذا از دیرگدازی بالاتری برخوردارند. رنگ تیره پس از پخت در اثر ناخالصی‌ها و متراکم بودن بدنه‌های پخته شده (به دلیل وجود مقادیر زیاد فاز شیشه)، از بارزترین نشانه‌های به کار بردن این ماده، در محصولات سرامیکی است. مقدار زیادی از این رس در بدنه‌های سفال‌های بام و لوله‌های فاضلاب به کار می‌رود.

۵-۲-۳- رُس‌های نسوز یا فایر کلی (Fireclays): اصطلاح رُس‌های نسوز می‌تواند شامل خانواده وسیعی از رُس‌ها شود. به طور کلی این نام به دسته‌ای از خاک‌های رُسی اطلاق می‌شود که دیرگداز هستند و در حالت عادی دارای پلاستیسیته پایینی می‌باشند در اثر خردایش و ریز کردن ذرات توسط ماشین آلات سنگ شکن باعث بهبود خاصیت پلاستیسیته در آن‌ها می‌شود. شرایط به وجود آمدن این دسته از خاک‌ها در طبیعت به گونه‌ای بوده است که میزان اکسید آلومینیم در آن‌ها نسبتاً زیاد است معمولاً (حدود 40% تا 50%) و در عین حال مواد قلیایی و اکسید آهن که در دیگر رس‌ها نقش گداز آور (کاهش دهنده‌ی دیرگدازی) را به عهده دارند، در این دسته از مواد کم می‌باشند. (معمولاً کمتر از 1%) دیرگدازی رُس‌های نسوز بسته به درصد مواد تشکیل دهنده‌ی آن‌ها بسیار متفاوت است ولی به طور کلی حداکثر تا دمای $1450^\circ C$ می‌باشد.

از رُس‌های نسوز در ساخت پاره‌ای از آجرهای دیرگداز، برخی چینی‌های بهداشتی و دسته‌ای

از کاشی‌های خاص استفاده می‌شود.

۲-۳- بنتونیت‌ها (Bentonites): بنتونیت‌ها رس‌هایی هستند که معمولاً از تجزیه‌ی

خاکستر آتشفشان‌ها حاصل می‌شوند. کانی اصلی این مواد، مونت‌موری لونیت است که دلیل تمایل جذب آب زیاد، موجب افزایش حجم آن می‌شود.

دیرگدازی کم نسبت به سایر رس‌ها و رنگ پس از پخت نامناسب، به علاوه تمایل زیاد به جذب آب در حالت خام و تغییر حجم، ناشی از آن سبب شده تا استفاده از این ماده در آمیزه‌های سرامیکی بسیار محدود باشد. اما به دلیل افزایش استحکام خام در بدنه و تعلیق دوغاب‌های لعاب کاربرد دارد. در انتهای این بخش ذکر این نکته ضروری است که از آن جایی که بالکلی‌ها، رُس‌های نسوز، بنتونیت‌ها ممکن است همگی در یک خاک با مقدارهای مختلف وجود داشته باشد، نام‌گذاری آن خاک بستگی به رسی دارد که با بیشترین میزان در آن خاک موجود است. در واقع در یک خاک تنها یک نوع رس وجود ندارد، بلکه خانواده‌ای از مواد با خواص کم و بیش مشابه وجود دارند. اسامی خاک‌ها در اکثر موارد، به صورت جمع بیان می‌شوند.

مهمترین خاصیت در مواد اولیه پلاستیک خاصیت پلاستیسیته است که در اینجا با آن آشنا

می‌شویم.

۳-۳- پلاستیسیته

شاید یکی از بارزترین خواص رُس‌ها که انسان را به سوی خود جلب نمود پلاستیک بودن آن‌ها باشد. در واقع همین توانایی و قابلیت شکل‌پذیری راحت مواد رسی که ناشی از خاصیت پلاستیسیته در آن‌ها می‌باشد، ما را قادر می‌سازد تا آمیزه‌های حاوی این مواد را به راحتی شکل دهیم. تمامی روش‌های شکل‌دادن معمول سرامیکی اعم از ریخته‌گری، دوغابی، پرس و بخصوص روش‌های گوناگون شکل‌دادن پلاستیک همگی کم و بیش نیازمند درصدی پلاستیسیته در آمیز هستند. موردی که باید به آن توجه داشت آن است که خاصیت پلاستیسیته مواد رسی در حضور آب و در حالت خام، خود را نمایان می‌سازد. به عبارت دیگر مواد اولیه سرامیک به صورت خشک و یا محصولات پخته شده سرامیک، تقریباً هیچ پلاستیسیته‌ای را از خود نشان نمی‌دهند. و شاید در کنار تمامی نقاط قوت محصولات سرامیکی، این مورد یکی از نقاط ضعف بارز آن‌ها باشد. کمبود یا نبود خاصیت پلاستیسیته در محصولات پخته شده سرامیکی، تندی و در نهایت شکست قطعه در اثر ضربه و تنش را سبب می‌شود.

موادّ سرامیکی پلاستیک (دارای خاصیت پلاستیسیته)، خصوصاً موادّ رسی، علاوه بر آن که در مجاورت آب به راحتی و بدون گسیختگی شکل می‌پذیرند، پس از انجام مرحله‌ی فرم‌دهی، شکل خود را همچنان حفظ می‌کنند و به همان حالت، خشک می‌شوند.

ریز بودن اندازه‌ی ذرات موادّ رسی و شکل خاص آن‌ها که به صورت صفحه‌ای است، دو دلیل عمده‌ی وجود خاصیت پلاستیسیته در این دسته از مواد است.

باید توجه داشت که اگر چه آب به طور سنتی و متداول به عنوان بهترین ماده برای به وجود آوردن خاصیت پلاستیسیته در رس‌ها شناخته شده، اما در بسیاری از موارد، بخصوص در موادّ اولیه که دارای خاصیت پلاستیسیته کم می‌باشند، جهت بهبود پلاستیسیته، از پلاستیک‌سازیرها استفاده می‌کنند. پلی‌ونیل‌الکل - گلیسرول و اتیلن‌گلیکول، از جمله‌ی این موادّند.

باردار بودن سطح ذرات رُس که سبب جذب مقادیری آب در بین ورقه‌های آن می‌شود که هر چقدر این مواد، دانه ریزتر و باشند، میزان آب جذب شده بین ورقه‌ها بیشتر خواهد بود.

همین حضور آب در بین ورقه‌های موادّ رسی اجازه حرکت آسان را در اثر اعمال نیرو به آن‌ها می‌دهد.

ریزی ذرات موادّ رسی، سبب جذب آب بیشتر و افزایش خاصیت پلاستیسیته می‌شود. یکی از دلایل عمده زیادی نسبی پلاستیسیته در موادّ رسی ثانویه، مثل بال‌کلی‌ها که نسبت به موادّ رسی اولیه دانه ریزتر هستند نیز همین امر می‌باشد. تأکید این نکته، لازم و ضروری است که تنها ریز بودن اندازه‌ی ذرات، سبب به وجود آمدن خاصیت پلاستیسیته در آن‌ها نمی‌شود، چه بسا موادّی مانند کوارتز را هرچقدر هم که دانه ریز نماییم، پلاستیسیته قابل توجهی در آن مشاهده نکنیم. ساختار صفحه‌ای شکل ذرات رس و تمایل به جذب آب، علاوه بر ریزی دانه‌ها، سبب ایجاد پلاستیسیته در موادّ رسی می‌شود. ساختار ورقه‌ای، ریزی دانه و حضور مواد آلی و ... عوامل مهم تعیین پلاستیسیته در مواد اولیه‌ی سرامیکی است.

خاصیت پلاستیسیته را اگر چه می‌توان به خوبی با لمس انگشتان احساس نمود اما تقریباً هیچ‌گونه آزمایشی که به طور دقیق، میزان پلاستیسیته را نشان دهد، وجود ندارد. لذا در این گونه موارد، جهت مقایسه نسبی میزان پلاستیسیته خاک‌های گوناگون، خواصی را که رابطه نزدیک با پلاستیسیته دارند مورد بررسی قرار می‌دهند. میزان استحکام قطعه‌ی خشک شده، میزان انقباض آن از حالت تر به حالت خشک، روانی و چگونگی حرکت توده گل از جمله این خواص هستند.

جدول ۴-۳۔ آنالیز شیمیایی چند نوع کائولن و بال کی

| مواد اولیہ | SiO _۲ | % رطوبت بر بر مبنای خشک | جمع | L.O.I | Na _۲ O | K _۲ O | MgO | CaO | TiO _۲ | Fe _۲ O _۳ | Al _۲ O _۳ | SiO _۲ |
|------------------|------------------|----------------------------|-------|-------|-------------------|------------------|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| کائولن ۳۱-CC | - | ۳ | ۹۹/۹۴ | ۱۱/۵۱ | ۰ | ۰/۸۷ | ۰/۴۸ | ۰/۲ | ۰/۵۹ | ۰/۹۱ | ۳۱/۰۳ | - |
| کائولن ۳۱-SL-KAD | - | ۲ | ۹۹/۹۷ | ۱۱/۴۱ | ۰/۱ | ۲/۸۸ | ۸/۳۶ | ۰/۰۶ | ۰/۰۶ | ۰/۸ | ۳۳/۸۴ | - |
| کائولن ۲۱-SL-TWW | - | ۲ | ۹۹/۹۰ | ۱۱/۶۵ | ۰/۱۲ | ۲/۸۱ | ۰/۳۷ | ۰/۰۷ | ۰/۰۶ | ۰/۷۶ | ۳۳/۷۳ | - |
| بالکلی ۲۱-SB | - | ۱/۰۰۲۳ | ۹۹/۹۹ | ۱۲/۳۵ | ۰/۰۴ | ۱/۰۱ | ۰/۲۶ | ۰/۰۸ | ۰/۴ | ۱/۰۳ | ۳۰/۹۵ | - |
| بالکلی ۲-NT | - | ۱/۰۰۱۶ | ۹۹/۹۷ | ۱۰/۱۳ | ۰/۰۱ | ۱/۰۰ | ۰/۲۲ | ۰/۱۱ | ۰/۷۲ | ۱/۴۳ | ۲۵/۹۶ | - |
| بالکلی ۱۱-NH-M | - | ۱/۰۰۳۱ | ۱۰۰ | ۱۰/۸۵ | ۰/۱۶ | ۱/۶۵ | ۰/۴۳ | ۰/۲۹ | ۱/۶۳ | ۲/۸۳ | ۲۶/۴۴ | - |

- ۱- چند نمونه کانی رسی را نام ببرید.
- ۲- لایه‌های تشکیل دهنده، مواد رسی را نام ببرید. لایه‌های تشکیل دهنده‌ی این مواد به چه ترتیب قرار گرفته‌اند؟
- ۳- نحوه‌ی تشکیل ساختار کاتولین از لایه‌ی سیلیکا و لایه‌ی گیبست را توضیح دهید.
- ۴- لایه‌های تشکیل دهنده‌ی رس‌های دولایه‌ای و رس‌های سه‌لایه‌ای کدام لایه‌ها هستند و به چه ترتیب قرار گرفته‌اند؟
- ۵- علت جذب آب بیش‌تر بین رس‌های سه‌لایه‌ای در مقایسه با رس‌های دولایه‌ای را توضیح دهید.
- ۶- نام دیگر رس‌های ثانویه چیست و چرا آن‌ها را به این نام می‌خوانند؟
- ۷- چه عواملی منجر به ریزدانه‌تر و رنگین‌تر شدن رس‌های قرمز نسبت به رس‌های دیگر شده‌اند؟
- ۸- در خصوص مارن‌ها توضیح داده و کاربرد آن‌ها را بنویسید.
- ۹- منشأ پیدایش بنتونیت‌ها چیست؟ کانی اصلی این مواد را نام ببرید.
- ۱۰- چه عواملی باعث ایجاد خاصیت پلاستیسیته در مواد اولیه پلاستیک است؟