صناعتا الـــزجاج والسيراميـات

يصنع الزجاج من خامات ثلاثة هي حجر الكلس والرمل ورماد الصودا . وتتفاعل كاربونات الصوديوم في الرماد وكاربونات الكلسيوم في الحجر والسيليكا في الرمل في درجات حرارة عالية ، وتنصهر المادة وتتحول الى زجاج وتبرد فترتفع لزوجتها وتتصلب ، فالزجاج سائل متصلب غير متبلور .

تصنع السيراميات من الصلصال والفلدسبار والرمل . وانها سيليكات على درجات متفاوتة من التزجج بالحرارة .

تصنع المنتجات الزجاجية والسيرامية في البلاد في مشروع للزجاج والسيراميات في مدينة الرمادي . وان الخامات الرئيسة في الصناعتين تستخرج من مصادر لها في جهات المنطقة .

الزجـاج

صنع الزجاج في البلاد منذ اقدم الازمنة ، فقد اكتشفت كمية من الخرز الزجاجي في مدينة اور يرجع تأريخها الى الفين واربعمائة وخمسين (٢٤٥٠) سنة قبل الميلاد . ووجدت قطعة من زجاج في تل اسمر على بعد بضعة اميال شمال شرق بغداد يرجع تأريخها الى الفين وتسعمائة (٢٩٠٠) سنة قبل الميلاد . وفي لوح من حكم الملك الاشوري آشوربانيبال يرجع تأريخه الى ستمائة (٦٠٠) سنة قبل الميلاد وصف مواد يصنع منها الزجاج وافران يصنع فيها .

تركيب مادة الزجاج وخواصها

ان الزجاج الاكثر انتاجا في الصناعة هو زجاج الصودا والكلس والسليكا . فانواع زجاج النوافذ والصفائح والالواح وزجاج القناني والحاويات والاقداح وزجاج المصابيح الكهربائية هي من هذا النوع . ويصنع هذا الزجاج بتسخين رماد الصودا وحجر الكلس وقليل من كبريتات الصوديوم وكذلك الرمل وكسار الزجاج ، ويسخن المزيج في فرن فينصهر وتتم تفاعلات بين مكوناته . وتشكل المنتجات الزجاجية من السائل اللزج الناتج عن التسخين والتفاعلات ، وتبرد في ظروف محددة وتراض في افران روض فيزول عن صفائحها الشد الناشيء عن التبريد .

ان تركيب هذا النوع من الزجاج يقع بصورة عامة وعلى مختلف منتجاته في حدود النسب المدرجة في الجدول رقم (١) ادناه :

الجـــــدول ــ ١ ـ

تركيــب زجــاج الصــودا الكلــس السيليــكا

		النسبة المئوية
السيليكا	SiO_2	٧٠ - ٧٤
اوكسيد الكلسيوم	CaO	١٠ - ١٣
اوكسيد الصوديوم	Na_2O	١٣ - ١٦

خامات الصودا الكلس السيليكا

تتحول كاربونات الكلسيوم في حجر الكلس الى اوكسيد الكلسيوم في المراحل الاولى من الصهر ، وفي مراحل تالية تتفاعل مع السيليكا . ويحتوي حجر الكلس على نسب صغيرة من اوكسيد المغنيسيوم توجد على شكل كاربونات في الغالب . وقد تضاف كاربونات المغنيسيوم الى مزيج الصهر بنسب معينة على شكل دولومايت (Dolomite) وهو كاربونات كلسيوم ومغنيسيوم بنسبة واحد الى واحد في الجزيء ($CaCO_3 .MgCO_3$) . ان نسبا من كاربونات المغنيسيوم في المزيج تؤدي الى عدم فقدان التزجج في المادة الزجاجية المنتجة .

يدخل رماد الصودا في تفاعلات تكوين المادة الزجاجية كاوكسيد الصوديوم ، وهو الاوكسيد الذي يتحول اليه الرماد في الصهر . وكان مصدر اوكسيد الصوديوم في السابق الكبريتات اذ كانت اوفر واقل كلفة ، اما الان فان الرماد هو المصدر الاساس . ثم وجد ان نسبة صغيرة من الكبريتات في المزيج لها اثر جيد ، وان نسبا كهذه تضاف الان اعتياديا الى المزيج ، وهي تساعد على زوال الزبد في فرن الصهر .

مصدر السيليكا هو الرمل . والسيليكا هي العامل الحامضي في المزيج ، وتنشأ عنهـا السيليكات في تركيب الزجاج . وقد يحتوي الرمل على نسب صغيرة من اكاسيد الالومنيوم والحديد وشيء من كبريتات الكلسيوم على شكل جبس . ويفضل الرمل الاكثر نقاء في تركيب المزيج ، على ان للالومينا في الرمل وبعض النسب الصغيرة الاخرى علاقة ببعض خواص انواع من الزجاج مما سترد الاشارة اليه . ان اكاسيد الحديد في الرمل تعطي الزجاج لونا لذلك تكون نسبتها في الرمل المستخدم في الصناعة في حدود دنيا ، فهي في الزجاج البصري مثلا اقل من واحد من مائة (٠,١) بالمائة كاوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) وفي زجاج المائدة اقل من خمسة وثلاثين من الالف (٠,٠٣٥) بالمائة ، وقد يصار الى اضافة شيء من نيترات الصوديوم الى المزيج لغرض اكسدة الحديد . وللنيترات اثر في سرعة الانصهار كذلك . على ان نسبة اكاسيد الحديد في بعض انواع القناني قد تبلغ الواحد بالمائة

حيث لا تحدد شدة اللون .

وكسار الزجاج من خامات الصناعة . ويضاف الى مزيج الخامات بنسب معينة . والكسار مسحوق زجاج من المنتجات التالفة او غيرها من مادة الزجاج وان وجوده في الخام يسهل الانصهار . وتكون نسبة الكسار منخفضة وفي حدود العشرة (١٠) بالمائة اعتياديا . على انها قد تبلغ الثمانين (٨٠) بالمائة من المزيج في بعض الحالات .

ويضاف الكاربون اذا ما استخدمت كبريتات في المزيج وذلك لاختزالها الى الكبريتيت ، ويعطي الكبريتيت ثاني اوكسيد الكبريت في تفاعلات الانصهار .

خامات اخرى

ومن الخامات التي تستخدم في انتاج انواع معينة من الزجاج معدن الفلدسبار (Feldspar) وقد اتسع استخدامه في السنين الاخيرة في انتاج الانواع الاعتيادية من الزجاج ، ومنها زجاج القناني والحاويات بصورة عامة . والفلدسبار مصدر اوكسيد الالومنيوم (AL_2O_3) اي الالومينا في تركيب مادة الزجاج وان من المعتاد ان تحتوي المادة على اثنين الى ثلاثة (٢ ـ ٣) بالمائة من الالومينا وتزيد الالومينا في الزجاج من مقاومته للعوامل الكيميائية وتقلل من فقدان التزجج ، على انها تزيد كذلك من لزوجة المنصهر فتسبب ارتفاع درجة حرارة الانصهار . والفلدسبار المستخدم في الزجاج على انواع منها الصوديومي ورمزه ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) والبوتاسي ورمزه ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) ومنها مزيج من الاثنين . وتدخل مكونات الفلدسبار كلها في تركيب مادة الزجاج كما يتبين من رمزه الكيميائي . وهو معدن قلما تخالط تركيبه مواد غريبة ، كما انه سهل الانصهار .

ومن الخامات كذلك البوراكس (Borax) وهو مصدر اوكسيد البوريك في مادة الزجاج . انه يساعد على الانصهار ويخفض معامل التمدد ويزيد من مقاومة المؤثرات الكيميائية ويقلل من فقدان التزجج . وهو يستخدم في انتاج زجاج الحاويات ، على ان استخدامه الخاص هو في انتاج الزجاج البصري .

خامات الصناعة في البلاد

يستخدم في صناعة الزجاج في البلاد رمل تتراوح نسبة اوكسيد الحديديك فيه بين اثنين من مائة وواحد من عشرة (٠,٠٢ - ٠,١) بالمائة . وتوجد ترسباته في موقع الارضمة في منطقة الرطبة وفي الجدول (٢) تركيبه الكيميائي .

الجـــــدول - ٢ -

تركيـــب رمـــل الأرضمـــة

النسبة المئوية

الفقد بالحرق		٠,١ - ٠,٢
السيليكا	SiO_2	٩٨,٥ - ٩٩,٥
الالومينا	Al_2O_3	٠,٠٣ - ٠,٢٤
اوكسيد الحديديك	Fe_2O_3	٠,٠٢ - ٠,١
اوكسيد الكلسيوم	CaO	٠,٠٢ - ٠,١٥
اوكسيد المغنيسيوم	MgO	٠,٠١ - ٠,٠٢

وفيه نسب صغيرة من مركبات الصوديوم والبوتاسيوم لا تتعدى سبعة من مائة (٠,٠٧) بالمائة كاكاسيدهما . اما حجر الكلس المستخدم في الصناعة فان نسبة اوكسيد الكلسيوم فيه تتراوح بين واحد وخمسين واربعة وخمسين (٥١ - ٥٤) بالمائة . وتوجد ترسباته في موقع ابو صفية وفي الجدول رقم (٣) ادناه النسب غير الكلسية فيه :

حجـــر الكلـــس

		النسبة المئوية
اوكسيد المغنيسيوم	MgO	١,٢ - ٤,٠
الالومينا	Al_2O_3	٠,١٠ - ٠,٣٥
اوكسيد الحديديك	Fe_2O_3	٠,١٥
المواد غير الذائبة		١,٢ - ٣,٠

ويحتوي الدولومايت المستخدم في الصناعة على النسب المدرجة في الجدول رقم (٤) ادناه وان ترسباته توجد في محافظة الانبار .

الجـــدول - ٤

الـــدولومـــايـــت

		النسبة المئوية
اوكسيد المغنيسيوم	MgO	١٩,٣ حد ادنى
اوكسيد الكلسيوم	CaO	٢٩,٠ حد ادنى
الالومينا	Al_2O_3	٠,٥ حد اعلى
اوكسيد الحديديك	Fe_2O_3	٠,١٥ حد اعلى
المواد غير الذائبة		١,٤ - ٤,٠

العمليات الصنعية

تمزج الخامات بدقات معينة . وتصهر في حوض في فرن صهر تسخن فيه بغازات احتراق وبحرارة مسترجعة ، ويصفى المنصهر وتشكل منه المنتجات الزجاجية ، وتخفض حرارتها حتى حدود التجمد . وترسل المشكلات الى فرن روض فتراض بتسخين وتبريد ويزال الشد الناشيء فيها عن تمدد او تقلص او مؤثرات اخرى مما يتركه التشكيل والتبريد والانجماد فيها .

التفاعلات الكيميائية

تتفاعل مكونات مزيج الخامات فتتحول الى السيليكات . وان نسب تلك المكونات ليست محددة جزيئيا في السيليكات الناتجة . واذا اخذنا زجاج النافذة مثلا فأننا نجد ان النسب الجزيئية في تركيبه تكون بصورة تقريبية خمسة (٥) ثاني اوكسيد السيليكون الى واحد (١) اوكسيد الكلسيوم الى اثنين (٢) اوكسيد الصوديوم .

ان من اول التفاعلات الكيميائية تكون سيليكات الكلسيوم كما في المعادلتين التاليتين :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{٩٠٠ درجة مئوية}} CaO + CO_2$$

$$CaO + SiO_2 \xrightarrow{\text{١٠١٠ درجة مئوية}} CaSiO_3$$

ولما كانت النسب الجزيئية للسيليكات الناتجة عن التفاعلات غير محددة فان بالامكان التعبير عن تفاعلات رماد الصودا وحجر الكلس مع السيليكا على الصور التالية :

$$Na_2CO_3 + a\ SiO_2 \longrightarrow Na_2O.\ a\ SiO_2 + CO_2$$
$$CaCO_3 + b\ SiO_2 \longrightarrow CaO.\ b\ SiO_2 + CO_2$$

واذا استخدمت الكبريتات مصدرا لاوكسيد الصوديوم كما سبق بيانه فاضيف الكاربون كان التفاعل على الصورة التالية :

$$2Na_2SO_4 + C \longrightarrow 2Na_2SO_3 + CO_2$$
$$Na_2SO_3 + x\ SiO_2 \longrightarrow Na_2O.\ x\ SiO_2 + SO_2$$

زجاج الصودا الكلس السيليكا

وهو الزجاج الاكثر صنعا واستعمالا كما بينا ومنه يشكل زجاج النوافذ والصفائح والقناني والحاويات بصورة عامة وغيرها .

في الشكل رقم (١) التالي صورة مبسطة لمديات السيليكية وانواع السيليكات التي تنشأ عن المكونات الثلاث اوكسيد الكلسيوم واوكسيد الصوديوم والسيليكا ، في ظروف تفاعل متباينة :

ويتبين من الشكل حدود تركيب زجاجي النوافذ والقناني من بين تركيبات زجاجية مختلفة ومتعددة مما يتكون بالتبريد السريع للمادة المنصهرة . على ان التبريد البطيء قد يؤدي كذلك الى تبلور بعض المركبات السيليكية فيقضي على الحالة الزجاجية .

ان الزجاج في خارج حدود تركيب زجاجي النوافذ والقناني كما في الشكل اذا احتوى على نسبة اعلى من اوكسيد الصوديوم فازدادت بذلك قلويته فانه يذوب مع الزمن ذوبانا بطيئا . واذا احتوى على نسبة اعلى من اوكسيد الكلسيوم فانه يكون عرضة لانخفاض زجاجيته او زوالها بالاستعمال . واذا احتوى على نسبة اعلى من

السيليكا فان منصهره يكون شديد اللزوجة لذلك يصعب صهره ثم تحويله بعد ذلك الى مختلف المنتجات .

ويقع في الزاوية السفلى من الشكل ١ ـ اعلاه تركيب الزجاج الثنائي المتكون من اوكسيد الصوديوم والسيليكا وهو يعرف بالزجاج المائي او سيليكات الصوديوم . ويتراوح تركيبه بين احادي السيليكا $Na_2O.SiO_2$ ورباعي السيليكا $Na_2O.4SiO_2$ وهو يذوب في الماء ، ويستخدم في المنظفات والمواد البانية في الصابون وكمادة لاصقة في صناعة الورق . ويستخدم كذلك في حفظ البيض .

الانجماد واللزوجة ونسب التركيب

ان لمادة الزجاج المنصهرة درجة حرارة انجماد كالمواد الاخرى ، وهي كذلك درجة حرارة الانصهار . على ان الزجاج يختلف عن تلك المواد في انه يمر في درجة حرارة انجماد من غير ان ينجمد .

ان الزجاج بمختلف تركيباته يصهر في درجات حرارة اعلى من درجة انصهاره ، الا انه يحول الى منتجاته في درجة حرارة اقل من درجة انجماده ، لذلك وجب ان يكون ذا لزوجة تمكن من تحويله من غير ان تتبلور مادته . ان الخاصة المميزة لمادة الزجاج هي ان منصهرها لا يتبلور بالتبريد بعد التشكيل او يفقد تزججه .

ان الصفات التي تناولنا في الصهر والتشكيل وان خصائص الزجاج المطلوبة في الانواع المصنوعة من ثلاثي اوكسيد الصوديوم واوكسيد الكلسيوم والسيليكا في الدرجة الاولى ، ومنها خصيصتا الانصهار بدرجة حرارة معتدلة اولا ، ولزوجة تحول دون فقدان التزجج فتمكن من تشكيل المنتجات في درجات حرارة معتدلة ثانيا ـ هذا الصفات استوفيت بتركيب من سبعين الى اربعة وسبعين (٧٠ ـ ٧٤) بالمائة سيليكا ومن عشرة الى ثلاثة عشر (١٠ ـ ١٣) بالمائة اوكسيد الكلسيوم ومن ثلاثة عشر الى ستة عشر (١٣ ـ ١٦) بالمائة من اوكسيد الصوديوم كما سبق ان اوضحنا في فقرة سابقة .

تحضير الخام الزجاجي

ترسل الخامات الى فرن الصهر على شكل مسحوق ، وهي تسحق الى دقات معينة تساعد على الاصطهار . وتتفاوت الدقات الى حد ما باختلاف المادة . فالرمل مثلا في بعض الانتاج يسحق الى خصاصية عشرين الى مائة (٢٠ ـ ١٠٠) او بالمايكرون الى دقة ثلثمائة (٣٠٠) مايكرون بنسبة ثمانية وثلاثين ونصف (٣٨,٥ بالمائة ، ودقة مائتين واثني عشر (٢١٢) مايكرون بنسبة خمسة وعشرين وستة اعشار (٢٥,٦) بالمائة ودقة مائة وخمسين (١٥٠) مايكرون بنسبة سبعة عشر ونصف (١٧,٥) بالمائة . ثم يغسل الرمل لازالة المواد العضوية والصلصال وفصل الدقائق الاقل خصاصية ثم يجفف .

ويسحق حجر الكلس الى دقة ثلاثة وستين (٦٣) مايكرون او اقل بنسبة اربعة وخمسين (٥٣) بالمائة ، والى دقة ثلثمائة الى مائة وخمسين (٣٠٠ ـ ١٥٠) مايكرون بنسبة ثمانية وعشرين وتسعة اعشار (٢٨,٩) بالمائة . وتطحن حجارة الكلس والدولومايت في مشروع زجاج الرمادي في مطحنة كرات وتنخل الى الدقات المطلوبة . وفي مزيج خام الزجاج البصري يستخدم الكلس المرسب لنعومته .

ويرد رمادا الصودا على شكل مسحوق ولا تزيد نسبة كلوريدا الصوديوم فيه على النصف بالمائة . اما كبريتات الصوديوم فانها تسحق الى دقة ثلاثة وستين مايكرون او اقل بنسبة خمسة وخمسين (٥٥) بالمائة ، والى دقة مائة وخمسين الى مائة مايكرون وستة مايكرونات (١٥٠ ـ ١٠٦) بنسبة اثنين واربعين (٤٢) بالمائة . ذلك انها تتحول الى الكبريتيت بوجود الكاربون فتعطي غاز ثاني اوكسيد الكبريت وتساعد على نزع الفقاعات من المنصهر وعلى زوال الزبد .

الصهـــر

توزن المواد التي يتكون منها مزيج الصهر وتوضع في حوض الصهر . وهي تنصهر

بالتدريج وتتصاعد الغازات الناتجة عن التفاعلات ومنها ثاني أوكسيد الكاربون وثاني أوكسيد الكبريت . ويبدو سطح الكتلة بلون أبيض . ويتكون الزجاج في نهاية الثلث الأول من الحوض ويزول اللون الأبيض . وفي حوالي منتصف الحوض تكون درجة الحرارة قد بلغت أقصاها أي في حدود ألفين وسبعمائة (٢٧٠٠) فهرنهايت .

ان حرارة الزجاج المنصهر تؤدي الى تآكل الطابوق الذي يبني به الفرن . والطابوق المستخدم في بناء الفرن على أنواع ، فمنه ما كان طابوقا سيليكيا ويبنى به عادة سقف الفرن . ومنه ما كان طابوقا ناريا تقام به جدران الحوض فوق مستوى الزجاج المنصهر . ومنه طابوق من صلصال ناري يقاوم التآكل يبنى به الحوض الى مستوى الزجاج المنصهر ، ذلك أنه في تماس دائم بالزجاج المنصهر . وتبرد جدران الحوض بالماء للتقليل من التآكل .

ان من أفران الصهر ما كان الصهر فيها مستمرا ومنها ما كان الصهر بالوجبة .

مسترجعا الحرارة

ان حرارة غازات الاحتراق في فرن الزجاج تسترجع بعد مرور الغازات في الحوض . والمسترجع غرفة تمتص فيها الحرارة من الغازات الخارجة من الحوض . وتصل درجة حرارة الغازات الواردة الى المسترجع من الحوض ألفين وثمانمائة (٢٨٠٠) فهرنهايت ، وتكون في موضع خروجها من المسترجع ألف ومائتان (١٢٠٠) فهرنهايت .

ويدخل هواء الاحراق الى موضع الصهر عن طريق مسترجع أول ترتفع فيه درجة حرارة الهواء قبل احتراق الوقود فوق المنصهر وتصل الدرجة الى حوالي ألفين ومائتين (٢٢٠٠) فهرنهايت . وبعد دقائق ، واذ تهبط درجة حرارة المسترجع ، ينعكس اتجاه الهواء الى مسترجع ثان ، وتدخل المسترجع الأول غازات الاحتراق من حوض الصهر فيكتسب الحرارة مرة ثانية .

ويمكن هذا الاسترجاع من رفع درجات حرارة الغازات الناتجة عن الاحتراق في في حوض الصهر .

التصفيـــة

يتجه المنصهر ببطء الى نهاية الحوض حيث تتم تصفيته ويتجانس وتزول الفقاعات . ويبدو آخر الفقاعات على شكل خط منها في موضع عبور الزجاج الى أجهزة السحب والتشكيل . وتكون درجة حرارة المنصهر حوالي ألف وثمانمائة وستين (١٨٦٠) فهرانهايت في موضع أجهزة السحب والتشكيل .

ان الفقاعات في مراحل الصهر الأولى تكون كبيرة الحجم ثم تصبح مع استمرار الصهر صغيرة الحجم وأكثر عددا . وتعيق اللزوجة وصول الفقاعات الى سطح المنصهر . ولا يعتبر الصهر كاملا الا بعد زوال الفقاعات .

التشكيـــل Forming

في تشكيل زجاج النافذة مثلا بطريقة فوركولت (Fourcault) تسحب الصفيحة بأداة مصنوعة من الصلصال تنزل في الزجاج المنصهر ببطء الى عمق معين ، وفي الأداة فتحة طولية ترتفع حافتها الى سنتيمتر واحد أو سنتيمترين ، وينفذ فيها المنصهر بفعل ارتفاع مستواه عن الفتحة ، فيصعد على شكل صفيحة وتنخفض حرارته ويقرب من التجمد . ان طول الفتحة أربعة الى ستة أقدام وهي من صلصال ناري ذي درجة انصهار عالية تقرب من ثلاثة آلاف وخمسمائة (٣٥٠٠) فهرانهايت .

تسحب الصفيحة ببكرات طولها كطول الفتحة وبسرعة مساوية تماما لسرعة نفوذ المنصهر في الفتحة ، فيحال بذلك دون انخفاض عرض الصفيحة المسحوبة بفعل

الشد السطحي . أما سمك الصفيحة فيتناسب مع سرعة السحب ، وهي للصفيحة الرقيقة التي عرضها ثمانون (٨٠) انجا مثلا ثمانية وأربعون (٤٨) انجا في الدقيقة .

تسحب الصفيحة بصورة عمودية وترسل الى فرن الروض . ويتناسب السمك مع حرارة التشكيل وسرعة السحب فكلما كانت الحرارة أعلى كانت الصفيحة أرق . كذلك يتناسب السمك مع عمق أداة السحب ، فالسحب من العمق يعطي صفيحة أكثر سمكا ، كما يتناسب مع سرعة التبريد ، ويزداد السمك مع السرعة .

وتشكيل القنينة عبارة عن صب الزجاج المنصهر في قوالب . وهناك أنواع من الأجهزة يجري فيها تشكيل القناني بالصب ، منها جهاز التشكيل بالامتصاص ، وفيه يمتص المنصهر بقالب امتصاص من حوض دوار ، وتنثني الماصة عن الحوض وينفصل قالب الامتصاص وتبقى كتلة المنصهر عالقة . ثم يضمها قالب تشكيل ويدفع المنصهر هواء مضغوط الى جدران القالب ، وتبقى القنينة فيه حتى ترد كتلة تالية . ويجري ذلك بطريقة ذاتية ، وقد يبلغ انتاج القالب الواحد الستين (٦٠) قنينة في الدقيقة .

ويجري تحسن باستمرار في وسائل التشكيل تؤدي الى زيادة استواء الصفائح والحاويات وخلوها من التموجات .

الـــروض Annealing

يزال الشد والجهد والتوتر في الزجاج مما قد ينتج عن التبريد السريع أو عن التشكيل أو عن تمدد أو تقلص في عمليات أخرى . وازالة ذلك تعرف بالروض . والزجاج يكون عرضة للتكسر بأقل صدمة اذا بقيت في تشكيله نقاط من ذلك الشد والتوتر .

يجري الروض في نفق يدفع فيه الزجاج بعد التشكيل ويسخن بالتدرج حتى