Al-Academy Journal
Special Issue
TheTwentieth Scientific Conference in College of Fine Arts/University of Baghadad
Journal homepage: https://jcofarts.uobaghdad.edu.iq
ISSN(Online) 2523-2029/ ISSN(Print) 1819-5229
DOI: https://doi.org/10.35560/jcofarts1393

The possibility of modifying the mechanism of Seger's theory to calculate ceramic glaze

Ahmed Hashim Al-Hindawi [a1]

[a] *College of Fine Arts/University of Baghdad*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 February 2024
Received in revised form 24 February 2024
Accepted 13 April 2024
Published 15 May 2024

Keywords:
Seger theory
Formula unit
Glaze calculation
Glaze opacification
Alkaline earth.

ABSTRACT

The study aims to make modifications to a theory for calculating glaze components, which was developed by the German chemist H. Seger (1839-1893 AD) 130 years ago which was named after him. It is still effective even with the current scientific and technological development and the emergence of electronic programs for glaze calculations that relied on the basics of this theory. This theory has been subjected to a number of modifications, and there are still shortcomings in some of its applications. In this research, two "modifications" were made in the first one, the glaze) Formula unit) was liberated from the constants of molar equivalent values and to facilitate the addition of components of any value while in the second modification, a mechanism was developed to calculate opacity with earthen alkaline (RO) and acidic oxides (RO2), the theory in showing opacification was limited to amphoteric substances (R2O3), and in application, the modifications showed their effectiveness.

[1]*Corresponding author.*
E-mail address: dr.ahmed.al-hindawi@cofarts.uobaghdad.edu.iq
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

DOI: https://doi.org/10.35560/jcofarts1393
Ahmed Hashim Al-Hindawi : The possibility of modifying the mechanism of Seger's theory to calculate ceramic glaze.
Al-Academy Journal - Special Issue -ISSN(Online) 2523-2029 /ISSN(Print) 1819-5229

أمكانية تعديل آلية عمل نظرية سيكر (Seger) لحساب زجاج الخزف

أ.د. احمد هاشم الهنداوي[1]

الملخص:

هدفت الدراسة الى محاولة لأجراء تعديلات على نظرية لحساب مكونات الزجاج والتي وضعت من قبل الكيميائي الألماني (H. Seger) (1839-1893م) منذ (130) عام وسميت باسمه وما زالت فاعلة بعد التطور العلمي والتكنلوجي وظهور البرامج الالكترونية لحسابات الزجاج والتي اعتمدت على اساسيات هذه النظرية، تعرضت هذه النظرية لعدد من التعديلات ولا زال هناك قصور في بعض تطبيقاتها. في هذا البحث تم اجراء "تعديلين" في الأول تم تحرير صيغة الزجاج (Formula unit) من ثوابت قيم المكافئات المولية وتسهيل إضافة المكونات بأي قيمة، وفي التعديل الثاني وضعت آلية لحساب العتمة بالقواعد الترابية (RO) والمواد الحامضية (RO_2) وقد اقتصرت هذه النظرية على المواد المتعادلة (R_2O_3) في اظهار العتمة، وبالتطبيق أظهرت هذه التعديلات فعاليتها.

الكلمات المفتاحية: نظرية سيكر، وحدة الصيغة، حسابات الزجاج، تعتيم الزجاج، القلويات الترابية.

1- المقدمة:

الزجاج تركيب كيميائي معقد ومن الصعوبة وضع صيغة موحدة له لذا من الطبيعي ان يُعبَر عن تركيب كل خلطة بما تحويه من مكونات ويكون لها صيغة جزيئية لوحداتها الأساسية وهي الاكاسيد التي تنظم بصيغة موحدة (Formula units) وذلك حسب نوعها وخواصها في تكوين معين وعلاقة هذا التكوين بتحديد درجة حرارة نضج الزجاج وطبيعته الفيزيائية الشفافية والعتمة ، البريق والانطفاء وغيرها، يتكون زجاج الخزف بشكل عام من ثلاث مجاميع اوكسيدية هي (1) المواد الحامضية، المكون الرئيسي لشبك الزجاج (Glass network former) ،(2) المواد القاعدية معدلات الشبك-الصاهرة (Network modifiers) و(3) المواد المتعادلة المثبتة (Stabilizer) ، وكل مجموعة تحتوي على عدد من الاكاسيد التي مصادرها عدد كبير من المركبات وهذه يجب وضعها في نظام لتمثيل خلطة الزجاج وتحويلها الى كميات نسبية للمحتوى الاوكسيدي ، في صناعة الزجاج (Glass) تستخدم النسب المئوية لتحديد المكونات كوسيلة للمقارنة بينها ،ولكن في زجاج الخزف (Glaze) تستخدم النسب الجزيئية (Molecular ratio) ، اما الصيغة الجزيئية (Molecular Formula) يمكن تنظيمها بعدة طرق وضعها عدد من العلماء منهم ؛ زاخاریاسن (Zachariasen) (Zachairasen, 1932, pp. 199,201,203)الذي اقترح صيغة ($A_m B_n O$) اذ ان؛ A المعدِلات وB مكونات الشبك و(m,n) يحسبان لـ (O) كوحدة وهناك آخرون جعلوا (SiO_2) وحدة وتحسب قيمة A وB بالنسبة لها، وهنا صعوبة في جعل الصيغة (M.F.U.) المحتوية على معدلات الشبك ذات مكافئات مختلفة ان تُقارن مع (Si^{+4}) او (B^{+3}) فضلا عن ذلك من الصعوبة تحديد موقع العناصر الوسطية (Intermediate) المختلفة الخصائص تحت A او B .

[1] جامعة بغداد، كلية الفنون الجميلة، قسم الفنون التشكيلية

اقترح ميلر (Mellor) طريقة لحساب النسب المئوية للجزيئات ولكنها لم تدخل حيز التطبيق (Mellor, 1937, p. 52) ، اما سيكر (Hermann seger 1839-1893) فقد وضع نظرية اعتمدت على اساسيات اقتراح ميلر هي التي دخلت مجال التطبيق وبشكل واسع ، اذ وضعت هذه النظرية طريقة لتنظيم الصيغة الجزيئية لزجاج الخزف (Ceramic glaze) وفيها أدرج سيكر الاكاسيد المكونة للزجاج في ثلاث حقول او اكثر على شكل مجاميع اوكسيدية ؛ احتوى الحقل الأول على مجموعة الاكاسيد الأحادية والثنائية التكافؤ (Monovalent and Divalent) يرمز لها (R_2O,RO) اما الثاني احتوى على الثلاثية التكافؤ (Trivalent) ويرمز لها (R_2O_3) والثالث ضم الرباعية التكافؤ (Tetravalent) ويرمز لها (RO_2) (Singer & Singer, 1963, p. 527)

Mono and divalent		Trivalent	Tetravalent	Pentavalent	Other anions
Al-Li_2O	IIA- BeO	III- B_2O_3	VI- SiO_2	V- P_2O_3	F_2
K_2O	MgO	Al_2O_3	GeO_2	VA- V_2O_5	
Na_2O	CaO	VIA-Cr_2O_3	IIIA- CeO_2	VB- AS_2O_5	
Rb_2O	SrO	VIII- Fe_2O_3	IVA- TiO_2	Sb_2O_5	
Cs_2O	BaO	VB- $As2O_3$	ZrO_2		
	VIII- FeO	Sb_2O_3	IVB- SnO_2		
	CoO	Bi_2O_3			
	NiO				
	IIB- ZnO				
	CdO				
	IIIB- PbO				

جدول (1-1) طريقة سيكر المعدلة لتوزيع الاكاسيد بحسب الاعداد تأكسدية وموقعها في الجدول الدوري.

عدلت نظرية سيكرعدة مرات والتعديلات مستمرة في المراكز البحثية والجامعات وذلك لقصورها كونها تتمتع بقيود دقيقة جدا في بعض مفاصلها اذ ان هذا النظام لا يعطي تفسيرا مناسبا للعلاقات بين المركبات الكيميائية ونسبها الصحيحة للوصول للنتائج المطلوبة ، ومع التطور العلمي والتكنلوجي والبرمجي والانترنيت أصبح من اليسير الحصول على المعلومات الخاصة بالزجاج بوساطة برامج محوسبة متخصصة والتي تعتمد على نظام سيكر (Seger system) وهذه البرامج تُغذى بشكل دائم بمعلومات عن المركبات والخامات الطبيعية والصناعية، وان هذه البرامج قادرة على تحديد مواصفات وخصائص الزجاج المطلوب من حيث درجة الحرارة والمواصفات الفيزيائية والميكانيكية (Hamer & Hamer,2015,p.77) (Romanosog, et al.,2010,p.p.45-48).

الهدف من هذه الورقة البحثية أفكار مقترحة "كتعديلات" وإمكانية تطبيقها لنظرية قديمة لازالت فعالة، وذلك من خلال جهد لأكثر من (30) عام في القراءة والبحث والاطلاع على مخزون المواقع الالكترونية ودراسة نظريات حسابات الزجاج و اجراء سلاسل عديدة من التجارب، فضلا عن انه تحدى لنظرية خدمت الخزاف والكيميائي والدارسين لحوالي (130) سنة.

2- الإجراءات:

2-1- نظرية سيكر (Seger Theory):

اولا- تعتمد الية اشتغال نظرية سيكر (التجريبية) على توحيد طرف وتقارن به الأطراف الأخرى، فالقواعد ($RO-R_2O$) دائما يكون مجموعها (واحد) والأطراف الأخرى متغيرة وذلك لتحديد خصائص الزجاج (Green, 1975, pp. 50-59)وكما يأتي:

1- تحديد درجة حرارة النضج تكون من خلال العلاقة بين (القاعدة – الحامض) فكلما ارتفعت قيمة المكافئ المولي للحامض ارتفعت درجة الحرارة وبالعكس.

RO,RO_2	RO_2	T°
1	2	-Low
1	3	-Medium
1	4	-High

جدول (2-1) علاقة القاعدة بالحامض لتحديد درجة الحرارة.

2- تحديد طبيعة الزجاج (الشفافية والعتمة) تكون من خلال العلاقة بين (المتعادل – الحامض) فكلما ارتفعت قيمة المكافئ المولي للحامض يصبح الزجاج اكثر شفافية وبالعكس.

R_2O_3	RO_2	Transparency
1	10	-Transparent
1	7.5	-Semi
1	5	-Opaque

جدول (2-2) علاقة المتعادل بالحامض لتحديد درجة الطبيعة الفيزيائية.

ثانيا- الخطوات اللاحقة نأتي عليها من خلال نموذج لصيغة زجاج (واطئ الحرارة – شفاف).

a- واطئ الحرارة (Low) : 2-1

b- شفاف (Transparent) : 1-10

هنا يجب توضيح العلاقات بين العناصر الرئيسة التي تكون الزجاج (المجاميع الاوكسيدية) كما في الجدول(2-3) ادناه .

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
1	-	2
-	1	10

جدول(2-3) المكافئات المولية للمجاميع الاوكسيدية الثلاث لتحديد درجة الحرارة والشفافية.

نلاحظ ان مكافئات القواعد (1) والحامض (2) اما مكافئات المادة المتعادلة يستخرج من تقسيم عدد المكافئات المولية لـ (RO_2) التي تحدد درجة الحرارة على التي تحدد طبيعة الزجاج وكما في العلاقة الاتية:

R_2O_3: 0.2=10/2 وبهذا تكون الصيغة المولية:

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
1	0.2	2

جدول (2-4) وحدات المكافئات المولية للصيغة (بحسب قاعدة سيكر).

بعد ذلك يتم تحديد الاكاسيد التي تحقق الزجاج المطلوب اعتمادا على مواصفاتها الكيميائية والحرارية :

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
PbO 0.6 Na_2O 0.25 CaO 0.15	Al_2O_3 0.2	SiO_2 1.5 B_2O_3 0.5

جدول (2-5) وحدة الصيغة الجزيئية للزجاج (.M.F.U).

في الجدول(2-6) مثال لصيغة زجاج ذات قيم صغيرة وتصبح اصغر عند اضافة اكاسيد أخرى الى المجاميع الاوكسيدية. وهذا يعني صعوبة التعامل حسابيا مع النتائج التي تكون بمرتبتين وثلاث واربع واكثر بعد الفارزة وهذا يؤدي أحيانا الى اهمال بعض الأرقام وهذا يعني خلل في النتائج (Al-Hindawi, 1997, p. 257).

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
CaO 0.005834 MgO 0.005259 Na_2O 0.002724 K_2O 0.002592 PbO 0.983589	Al_2O_3 0.527751 Fe_2O_3 0.003375	SiO_2 2.144796 P_2O_5 0.000596 TiO_2 0.025040
1.000	0.531	2.170

جدول (2-6) نموذج لصيغة زجاج ذات مكافئات صغيرة جدا.

2-2مقترح التعديل الأول:

تم اجراء التعديل على الصيغة السابقة في جدول (2-4) بجعل مجموع القواعد (R_2O,RO) رقم اكبر من(1) كأن يكون (13) وتعديل قيمة (RO_2 وR_2O_3) بنفس النسبة (العلاقة الرياضية ادناه) وذلك لتكون أرقام مكونات الصيغة بقيمة اكبر والإجراءات الحسابية ابسط فضلا عن إمكانية إضافة مواد حسب الحاجة كالملونات (F_2O_3,CuO) الى القواعد ، والمعتمات (SnO_2,TiO_2) الى المواد المتعادلة و(B_2O_3,P_2O_5) الى المواد الحامضية وغيرها.

[the value according to Seger x 13] /1

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
13	2.6	26

جدول (2-7) وحدات المكافئات المولية للصيغة (بحسب التعديل).

بعد ذلك يتم تحديد الاكاسيد التي تحقق مواصفات الزجاج المطلوب اعتمادا على مواصفاتها الكيميائية بما يحقق زجاج ذو حرارة واطئة -شفاف.

RO, R_2O	R_2O_3	RO_2
PbO 7.82	Al_2O_3 2.6	SiO_2 19.5
Na_2O 3.25		B_2O_3 6.5
CaO 1.95		

جدول (2-8) وحدة الصيغة الجزيئية للزجاج (.M.F.U) المعدلة.

مع ملاحظة امكانية إعادة الصيغة الى الشكل التقليدي لنظرية سيكر بتقسيم محتوى المجاميع الاوكسيدية على المجموع القاعدي لتصبح كما في وحدة الصيغة ادناه جدول (2-5).

وبعد تحديد المركبات التي تضم اكاسيد صيغ المكافئات المولية بحسب اوزانها الجزيئية (Molecular weight) و استخراج النسب المئوية لهذه المركبات نلاحظ ان النتائج لا تختلف عما قبل التعديل وبعده ، الجدول(2-9).

Materials	Mol. Equiv.		%
	Before	After	
Lead monosilicate	0.60	7.8	52.44
Borax	0.25	3.25	28.78
Whiting	0.15	1.95	4.63
Kaolin	0.20	2.6	4.85
Flint	0.50	14.3	9.30

جدول (2-9) المكافئات المولية لمكونات خلطة الزجاج المقترحة قبل التعديل كما في (جدول2-5) وبعد للتعديل (جدول2-8) والنسب المئوية لهذه المكونات.

3-2 مقترح التعديل الثاني :

استند التعديل الثاني الى ان قاعدة سيكر حددت العتمة من خلال المادة المتعادلة فقط جدول (1-1) ، وهنا تظهر مشكلة ،كون العتمة يمكن ان تحدث بسبب القواعد وخاصة (الترابية الترابية) وهي من (الاكاسيد الصاهرة الضعيفة) ،(Al-Hindawi,1997,p.227) و بسبب المادة الحامضية (السليكا). وذلك عندما تكون نسبها اعلى من نسب التوازن لخليط الزجاج السائل وعدم قدرته على استيعابها او هضمها وتحويلها الى سائل (Peptizetion) في درجة حرارة ثابتة قبل الوصول لدرجة الانصهار الكامل للخليط ، كون السائل الزجاجي محلول الايوتكتيكي (Eutectic) تنصهر فيه المكونات التي في حالة توازن كيميائي و عند ارتفاع درجة الحرارة ينصهر الباقي (Allam,1964,p.p.53-54)، وبهذا يتكون الزجاج من السائل الايوتكتيكي و المواد

غير المنصهرة اي طورين :السائل الزجاجي (Continuous phase) والجزيئات الصلبة غير المنصهرة (Discontinuous phase)،(Hindawi,2023,p.671) (Taylor & Bull, 1986, p. 112) أي ان المادة المحدَدة للتفاعل هي المادة التي تُستهلك كليا في التفاعل وتحدد الكمية الناتجة وتبقى كميات من المواد غير المتفاعلة بعد انتهاء التفاعل دون استهلاك وتسمى (المتبقية او الفائضة) أي مواد عالقة في السائل الزجاجي (Suspension particles) وهذه بدورها تعمل على إعاقة الضوء واحداث العتمة (Taylor & Bull,1986,p.111) ، ولتوضيح آلية تطبيق هذا التعديل تم اعتماد (التعديل الأول) وهو تحرير الصيغة من محددات المكافئات وكما يأتي:

- نموذج زجاج (1):

زجاج واطئ الحرارة (950 مْ) - معتم وسبب العتمة السليكا (SiO_2) ولتحقيق التعتيم تم ما يأتي:

1- نفترض الزجاج شفاف :-

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
1	0.2	2

جدول (2-10) المكافئات الجزيئية للزجاج الشفاف المفترض.

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
Na_2O 0.5 K_2O 0.3 PbO 0.2	Al_2O_3 0.2	SiO_2 2.0
		SiO_2 4.0 (added)
1.0	0.2	= 6.0

جدول (2-11)صيغة الزجاج المعتم بعد إضافة (SiO_2).

2- تم إضافة (4 وحدات SiO_2) لتكون نسبة المكافئات القاعدة - الحامض (1-6)، بهذا يكون (2.0) مكافئ SiO_2 ضمن السائل الأيوتكتيكي و(4.0) مكافئ (SiO_2) المضافة هي جزء من الفائض والمتبقي من المادة الصلبة التي تساهم في تعتيم الزجاج نتيجة وصول السائل الزجاجي الى نقطة التشبع (Al-Hindawi,1997, p.204) ، وهذه الاضافة لا تعني رفع درجة الحرارة لان رفع الحرارة يؤدي الى انصهار الفائض أي درجة الحرارة تبقى ثابتة (950مْ).

Materials	M.F.	Mol. Equiv.	%
Sodium silicate	$Na_2O.SiO_2$	0.5	12.01
Potassium carbonete	K_2CO_3	0.3	8.20
Lead monosilicate	$PbO.SiO_2$	0.2	11.12
Kaolin	$Al_2O_3.2SiO_2.H_2O$	0.2	10.23
Flint	SiO_2	0.9	10.70
Quartz	SiO_2	4.0	47.56

جدول (2-12) النسب المئوية للمواد المكونة لصيغة الزجاج المعتّمة بـ (SiO_2).

- نموذج زجاج (2):

زجاج متوسط الحرارة (1080مْ) – معتم وسبب العتمة (CaO,MgO) .

1- نفترض الزجاج شفاف.

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
1	0.2	3

جدول (2-13) المكافئات الجزيئية للزجاج الشفاف المفترض.

RO,R_2O	R_2O_3	RO_2
Na_2O 0.5 K_2O 0.2 PbO 3.0	Al_2O_3 0.3	SiO_2 4.2
MgO 0.2 (added) CaO 0.2 (added)		
= 1.4	0.42	4.2

جدول (2-14) النسب المئوية للمواد المكونة لصيغة الزجاج المعتّمة بـ (CaO,MgO).

2- تم إضـــافة (MgO, CaO) بمقدار (0.2) مكافئ لكل منهما بهذا أصـــبح مجموع القواعد (1.4) وتم تعديل مكافئات الصـيغة المتعادلة والحامضـية بالنسـبة للقواعد، وسـبب حدوث العتمة ان المواد المضـافة ذات مقـاومـة للحرارة ودرجـات حرارة دخولهـا التفـاعـل عـاليـة (Hamer&Hamer,2015,p.p.47-48,223-224) (Green, 1975, p. 89) ولهذا تكون المادتين هما الفائض الصـلب في السـائل الايوتكتيكي مع الاخذ بالاعتبار بقاء درجة الحرارة ثابتة (1080مْ).

Materials	M.F.	Mol. Equiv.	%
Sodium car.	Na_2CO_3	0.50	10.710
Potassium car.	K_2CO_3	0.20	5.585
Lead bisilicate	$PbO._2SiO_2$	0.30	20.818
China clay	$Al_2O_3.2SiO_2.H_2O$	0.42	21.913
Flint	SiO_2	2.76	33.519
Dolomite	$CaCO_3.MgCO_3$	0.2	7.452

جدول (2-15) النسب المئوية للمواد المكونة لصيغة الزجاج المعتّمة بـ (MgO,CaO).

3- الاستنتاجات:

1- مَنحت التعديلات نظرية سيكر مرونة تسهل عمليات التطبيق.

2- اضافت التعديلات مسارات جديدة للنظرية.

References:

1. Al-Hindawi, A. H. (1997). *The Possibility of Using Local Raw Materials to Produce Opaque Ceramic Glass, Ph.D. Thesis.* Baghdad, Iraq: University of Baghdad.
2. Al-Hindawi, A. H. (2023). Effect of partial substitution of alkaline oxides with lithium oxide (Li2O) on low-temperature ceramic glaze. *19th Scientific Conference (Aesthetics of Arts.. and Communication)* (p. 10). Baghdad: Al-Academy Gournal,Collge of Fine arts, university of Baghdad. doi:DOI: 10.35560/jcofarts1254
3. Allam, A. M. (1964). *The Science of Ceramics: Glazing and Decoration, Part 2.* Cairo, Egypt: Anglo-Egyptian Library.
4. Green, D. (1975). *Understanding pottry glaze.* London, Great Britain: Faber and Faber limited.
5. Hamer, F. (1975). *The Potter's Dictionary of Materials and Techniques.* New York, USA.
6. Hamer, F., & Hamer, J. (2015). *The Potter's Dictionary of Materials and Techniques.* London: An imprint of Bloomsbury Publishing PIc.
7. Mellor, J. (1937). ,Anote on the molcular of clays and glazes. *Trans. cer. soc.,36,8*.
8. Romanosoglou, C., Alexandridis, T., Tsapoga, M., Papaioannoy, E., & Karadimas, N. (2010). Glaze calculation software based on the seger method with recipe mixing utilities, formulas and toxicity measurements. *Conference: Proceedings of the 9th WSEAS international conference on Software engineering, parallel and distributed systems*, (p. 5). doi:DOI: 10.13140/2.1.1409.8249
9. Singer, F., & Singer, S. (1963). *Industrial Ceramic.* New York, USA: Chemical Publishing Co.
10. Taylor, J., & Bull, A. (1986). *Ceramic Glaze Technology.* London, England: The Institute of Ceramic, Pergamon Press.
11. Zachairasen, W. H. (1932, October). THe atomic arrangment in glass. *J. Am. chem. Soc.,54,10*.