

KESAN PENAMBAHAN CaCO_3 TERHADAP CIRI LICAU HABLUR ZnO

oleh

ABDUL RASHID BIN JAMALUDIN

Tesis yang diserahkan untuk
memenuhi keperluan bagi
Ijazah Sarjana Sains

Oktober 2011

Saya isyhtiharkan bahawa kandungan yang dibentangkan di dalam tesis ini adalah hasil kerja saya sendiri dan telah dijalankan di Universiti Sains Malaysia kecuali dimaklumkan sebaliknya. Tesis ini juga tidak pernah disertakan untuk ijazah yang lain sebelum ini.

Disediakan oleh:

.....
Tandatangan calon

Nama calon: ABDUL RASHID JAMALUDIN

Disaksikan oleh:

.....
Tandatangan penyelia

Nama penyelia:

.....
Tandatangan penyelia bersama

Nama penyelia bersama:

PENGHARGAAN

Segala pujian dan syukur kehadiran Ilahi kerana limpah kurniaanNya. Segala pujian buat Nabi junjungan mulia Muhammad S.A.W dan kesejahteraan kepada para sahabat dan anbiya'a.

Pertama sekali, sekalung penghargaan kepada Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral, Universiti Sains Malaysia dan juga Dekan, Prof. Ahmad Fauzi Mohd Noor kerana telah memberi peluang dan ruang kepada saya untuk menyambung pengajian ke peringkat Sarjana. Setinggi-tinggi ucapan terima kasih yang tidak terhingga dan sekalung penghargaan kepada penyelia utama, Prof. Zainal Arifin Bin Ahmad dan juga kepada penyelia bersama, Dr. Shah Rizal Bin Kasim di atas segala tunjuk ajar dan nasihat, sumbangan idea serta teguran bagi melancarkan penyelidikan yang dijalankan ini.

Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada Universiti Sains Malaysia kerana pembiayaan kewangan melalui skim pembantu siswazah dan melalui geran penyelidikan RU-FRGS serta kepada Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia yang telah menaja pembayaran yuran pengajian saya.

Ucapan terima kasih yang tidak terhingga juga ditujukan kepada pensyarah serta kakitangan pentadbiran dan teknikal iaitu En. Shahrul Ami, En. Farid, En. Rashid, En. Khari, En. Syafiq, En. Zaini, En. Syahid, En. Meor dan Pn. Fong di atas bantuan yang diberikan sepanjang penyelidikan ini dijalankan. Tidak ketinggalan juga kepada sahabat-sahabat yang menyokong saya daripada belakang selama ini

iaitu Sdr. Zahirani, Sdr. Johari, Sdr. Fariz, Sdr. Azwadi, Sdr. Firdaus dan rakan-rakan lain yang banyak membantu serta memberikan galakan dan dorongan bagi menyiapkan penyelidikan ini.

Akhir sekali, penghargaan istimewa buat insan dan keluarga tersayang ibu, Sharifah Yulan dan bapa, Jamaludin Ibrahim yang telah banyak berkorban masa, tenaga dan wang ringgit serta memberikan dorongan yang tidak berbelah bagi. Semoga Allah membalas budi dan jasa kalian semua.

Abdul Rashid Jamaludin

Oktober 2011

ISI KANDUNGAN

PENGHARGAAN	ii
ISI KANDUNGAN	iv
SENARAI JADUAL	ix
SENARAI RAJAH	x
SENARAI SIMBOL DAN SINGKATAN	xv
ABSTRAK	xvi
ABSTRACT	xvii

BAB 1: PENGENALAN

1.1 Pengenalan	1
1.2 Penyataan Masalah	3
1.3 Objektif Kajian	4
1.4 Pendekatan Kajian	5

BAB 2: SOROTAN KAJIAN

2.1 Pengenalan	7
2.2 Licau	7
2.2.1 Sifat-Sifat Licau	8
2.2.1.1 Kaca Dalam Struktur Licau	9
2.2.1.2 Struktur Kaca	10
2.2.1.3 Kategori Oksida Bagi Penghasilan Licau	11
2.2.1.3 (a) Oksida Pembentuk-Kaca	11
2.2.1.3 (b) Oksida Pengubah-Rangkaian	12
2.2.1.3 (c) Oksida Pertengahan	14

2.2.2	Pengelasan Licau	15
2.3	Licau Hablur Berasaskan ZnO	16
2.3.1	Pembakaran Licau Hablur	18
2.3.1.1	Suhu glos (T_{glos})	20
2.3.1.2	Suhu Penghabluran (T_{hablur})	20
2.3.2	Morfologi Hablur	21
2.3.3	Sifat Kimia Dan Fizikal Lakuran Licau	23
2.3.4	Proses Penghabluran	24
2.3.4.1	Bahan Penggalak Hablur	29
2.3.5	Penyelidikan Berkaitan Licau Hablur	30
2.3.6	Masalah Licau Hablur	32
2.3.6	Kaedah Penyelesaian	33

BAB 3: METODOLOGI

3.1	Pengenalan	37
3.2	Penyediaan Bahan Mentah	39
3.2.1	Porselin Sebagai Jasad Substrat dan Blok Ujian Pengaliran Licau	39
3.2.2	Bahan Mentah Licau Hablur	39
3.3	Ujian dan Pencirian Bahan Mentah	39
3.3.1	Analisis Pendarflour Sinar-X (XRF)	39
3.3.2	Ujian Kehilangan Cucuh (LOI)	40
3.3.3	Analisis Taburan Saiz Partikel	41
3.4	Penyediaan Jasad untuk Salutan Licau	41
3.4.1	Penghasilan Jasad Substrat Anum	41

3.4.2	Penghasilan Blok Ujian Pengaliran Licau	42
3.4.3	Pengeringan Dan Pembakaran	43
3.5	Ujian Terhadap Jasad Substrat	44
3.5.1	Ujian Kecut Bakar	44
3.5.2	Ujian Keliangan Ketara Dan Ketumpatan Pukal	45
3.6	Penghasilan Licau Hablur	46
3.6.1	Pengiraan Formulasi Licau Hablur	46
3.6.2	Pengiraan Kandungan Oksida	47
3.6.3	Penyediaan Slip dan Penyalutan Licau Hablur	47
3.6.4	Pengeringan dan Pembakaran Licau Hablur	48
3.6.5	Penandaan Sampel	50
3.7	Ujian Terhadap Slip Licau Hablur	50
3.7.1	Analisis Taburan Saiz Partikel Slip Licau Hablur	50
3.7.2	Ujian Kelikatan dan Tikstropi	51
3.8	Ujian Selepas Pembakaran Licau Hablur	52
3.8.1	Analisis Pembelaun Sinar-X (XRD)	52
3.8.2	Analisis Makroskopik Dan Mikroskopik	53
3.8.2.1	Kamera Digital	53
3.8.2.2	Mikroskop Optik	53
3.8.2.1	Mikroskop Elektron Imbasan Lapangan Medan (FESEM)	54
3.8.3	Analisis Spektroskopi Sinar-X Serakan Tenaga (EDX)	54
3.8.4	Ujian Pengaliran Licau Hablur	55
3.8.5	Analisis Terma	56

BAB 4: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

4.1	Pengenalan	58
4.2	Pencirian Bahan Mentah	58
4.2.1	Bahan Mentah Porselin	58
4.2.2	Frit	60
4.2.3	Silika (SiO_2)	62
4.2.4	Zink Oksida (ZnO)	64
4.2.5	Rutil (TiO_2)	65
4.2.6	Feldspar	67
4.2.7	Kalsium Karbonat (CaCO_3)	68
4.2.8	Kaolin	70
4.3	Keputusan Analisis Terhadap Jasad Substrat	71
4.3.1	Keliangan Ketara dan Ketumpatan Pukal Jasad Substrat Biskut	72
4.3.2	Pengecutan Jasad Substrat Vitrus	72
4.4	Penghasilan Licau Hablur	75
4.4.1	Kelikatan dan Tikotropi Slip Licau Hablur	78
4.5	Analisis Fasa Hablur Selepas Pembakaran	79
4.5.1	Kesan Penambahan CaCO_3 Terhadap Pembentukan Hablur	79
4.5.2	Kesan Pembakaran pada Suhu Glos (T_{glos}) Terhadap Pembentukan Hablur	81
4.5.3	Kesan Suhu Penghabluran (T_{hablur}) Terhadap Pembentukan Hablur	84
4.5.4	Kesan CaCO_3 Terhadap Morfologi Hablur	86

4.5.5	Kesan Pembakaran pada T_{glos} Terhadap Morfologi Hablur91
4.5.6	Kesan Pembakaran pada T_{hablur} Terhadap Morfologi Hablur96
4.5.7	Analisis Mikrostruktur dan Analisis Elemen99
4.5.8	Ujian Pengaliran Licau Hablur107
4.5.9	Analisis Terma Jasad Substrat dan Licau Hablur109

BAB 5: KESIMPULAN

5.1	Kesimpulan114
5.2	Cadangan115

RUJUKAN	116
----------------	-------	-----

LAMPIRAN

LAMPIRAN 1

LAMPIRAN 2

LAMPIRAN 3

LAMPIRAN 4

PENERBITAN

SENARAI JADUAL

Muka surat

Jadual 2.1	Pengelasan licau (Taylor dan Bull, 1986)	16
Jadual 3.1	Formulasi licau hablur yang digunakan	46
Jadual 3.2	Ujian pembakaran pada T_{glos} terhadap pembentukan hablur	48
Jadual 3.3	Ujian pembakaran pada T_{glos} dan T_{hablur} terhadap morfologi hablur	49
Jadual 3.4	Ujian pembakaran pada T_{hablur} terhadap pembentukan hablur	49
Jadual 3.5	Ujian pengaliran licau hablur	49
Jadual 3.6	Penandaan sampel yang digunakan	53
Jadual 4.1	Analisis XRF bagi bahan mentah porselin	59
Jadual 4.2	Analisis XRF bagi frit	61
Jadual 4.3	Analisis XRF bagi silika	63
Jadual 4.4	Analisis XRF bagi zink oksida	64
Jadual 4.5	Analisis XRF bagi rutil	66
Jadual 4.6	Analisis XRF bagi feldspar	67
Jadual 4.7	Analisis XRF bagi kalsium karbonat	69
Jadual 4.8	Analisis XRF bagi kaolin	70
Jadual 4.9	Analisis XRF bagi sampel CG0 – CG5	75
Jadual 4.10	Formula empirik bagi formulasi licau hablur CG0 – CG5	76
Jadual 4.11	Keputusan ujian kelikatan dan tiksotropi slip licau hablur CG0-CG5	78
Jadual 4.12	Perbandingan suhu T_g , T_{ds} dan nilai CTE selepas analisis terma terhadap jasad substrat dan sampel licau CG0 – CG5	111

SENARAI RAJAH

Muka surat

Rajah 2.1	Suatu lapisan licau di atas jasad seramik (Parmelee dan Harman, 1973)	8
Rajah 2.2	Keluk isipadu-suhu untuk penghabluran dan pembentukan kaca daripada cecair, T_m suhu peleburan, T_g suhu peralihan kaca (Taylor dan Bull, 1986)	10
Rajah 2.3	(a) Rantaian kekisi fasa hablur yang tersusun dan berulang-ulang dan (b) Rantaian kekisi bagi fasa kaca yang tidak tersusun (Taylor dan Bull, 1986)	11
Rajah 2.4	Struktur tetrahedral kaca dengan satu kation silikon (Si^{4+}) dikelilingi oleh empat anion oksigen (O^-) (Taylor dan Bull, 1986)	12
Rajah 2.5	Kehadiran kation (Na^+) dalam struktur kaca memutuskan ikatan tetrahedral SiO_4 yang dihubungkan oleh anion (O^-) (Taylor dan Bull, 1986)	13
Rajah 2.6	Kehadiran ion Na^+ menyebabkan struktur kaca menjadi lebih terbuka (Taylor dan Bull, 1986)	13
Rajah 2.7	Kehadiran ion Al^{3+} yang menghubungkan struktur tetrahedral SiO_4 meningkatkan kestabilan kaca (Taylor dan Bull, 1986)	14
Rajah 2.8	Dua tahap suhu pembakaran yang digunakan bagi menghasilkan licau hablur iaitu suhu glos dan suhu penghabluran (Creber, 1997)	19
Rajah 2.9	Pembentukan corak hablur yang pelbagai semasa pembakaran pada T_{hablur} berbeza (Sorrell dan Ben-Nissan, 1988)	22
Rajah 2.10	Suhu T2-T3 ialah julat suhu penghabluran bagi menghasilkan corak hablur yang pelbagai (Parmelee dan Harman, 1973)	22

Rajah 2.11	Zon kritikal (a-b) menunjukkan kawasan berlakunya penukleusan dan pertumbuhan hablur (Parmelee dan Harman, 1973)	24
Rajah 2.12	Transformasi yang bermula daripada leburan kaca, pembentukan tapak nukleus dan proses penghabluran (Doremus, 1994)	25
Rajah 2.13	Graf penukleusan dan penghabluran bagi proses sinter – penghabluran licau hablur. Zon kritikal pertumbuhan ialah pada suhu penghabluran (Doremus, 1994)	26
Rajah 2.14	Pembentukan rantaian tersusun dan berulang bagi suatu hablur kerana pembentukan ikatan dan pengumpulan rantaian-rantaian pendek akibat pemendakan pada nukleus	27
Rajah 2.15	Graf kadar penukleusan melawan suhu, penukleusan berlaku pada kelikatan yang tertentu (Parmelee dan Harman, 1973)	28
Rajah 2.16	Pembentukan nukleus dengan saiz kritikal berlaku apabila bahan yang mengagregat melebihi saiz r_c (Bourhis, 2008)	29
Rajah 3.1	Carta alir kajian kesan penambahan CaCO_3 terhadap ciri licau hablur ZnO	38
Rajah 3.2	Blok ujian pengaliran licau hablur	42
Rajah 3.3	Graf pembakaran bagi penghasilan jasad biskut (jasad substrat dan blok ujian pengaliran licau) serta bagi ujian kecut bakar jasad substrat	44
Rajah 3.4	Graf pembakaran bagi penghasilan licau hablur	50
Rajah 4.1	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel porselin	59
Rajah 4.2	Analisis XRD bagi bahan mentah porselin	60
Rajah 4.3	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel frit	61

Rajah 4.4	Analisis XRD bagi frit	62
Rajah 4.5	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel silika	63
Rajah 4.6	Analisis XRD bagi silika	63
Rajah 4.7	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel zink oksida	64
Rajah 4.8	Analisis XRD bagi zink oksida	65
Rajah 4.9	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel rutil	66
Rajah 4.10	Analisis XRD bagi rutil	66
Rajah 4.11	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel feldspar	67
Rajah 4.12	Analisis XRD bagi feldspar	68
Rajah 4.13	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel kalsium karbonat	69
Rajah 4.14	Analisis XRD bagi kalsium karbonat	69
Rajah 4.15	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel kaolin	70
Rajah 4.16	Analisis XRD bagi kaolin	70
Rajah 4.17	Analisis XRD bagi jasad substrat yang dibakar pada suhu 850°C dan 1250°C	74
Rajah 4.18	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel bagi sampel CG0	77
Rajah 4.19	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel bagi sampel CG1	77
Rajah 4.20	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel bagi sampel CG3	77
Rajah 4.21	Teknik penyerakan sinar laser bagi taburan saiz partikel bagi sampel CG5	78

Rajah 4.22	Perbandingan analisis XRD sampel (a)KP5 CG0, (b)KP5 CG1, (c)KP5 CG3 dan (d)KP5 CG5	80
Rajah 4.23	Analisis XRD bagi KP1CG3, KP2 CG3 dan KP3 CG3	82
Rajah 4.24	Imej digital sampel licau hablur selepas pembakaran, (a) KP3 CG3 dan (b) KP5 CG3	84
Rajah 4.25	Analisis XRD bagi sampel (a) KP5 CG3 (b) KP3 CG3	85
Rajah 4.26	Imej digital permukaan licau hablur (a) KP5 CG0, (b) KP5 CG1, (c) KP5 CG3 dan (d) KP5 CG5	87
Rajah 4.27	(a) Imej optik sferulit dan latar belakang licau dengan pembesaran 50X, anak panah menunjukkan arah pertumbuhan hablur dan (b) Mikrograf FESEM dengan pembesaran sehingga 500X menunjukkan cabang-cabang hablur yang terbentuk	90
Rajah 4.28	Imej optik (a) pertumbuhan hablur yang berlaku pada permukaan licau (b) Tapak penghabluran semasa pertumbuhan hablur	91
Rajah 4.29	Imej digital sampel CG0 - CG5 yang telah menjalani proses pembakaran KP1, KP2 dan KP3	92
Rajah 4.30	Imej digital sampel CG0 - CG5 yang telah menjalani proses pembakaran KP4 - KP7	94
Rajah 4.31	Imej digital sampel CG0 - CG5 yang telah menjalani proses pembakaran KP3, KP5, KP8 dan KP9	98
Rajah 4.32	Mikrograf FESEM kawasan antaramuka licau hablur dan jasad substrat, terdapat pembentukan zon antaramuka di antara jasad substrat dan lapisan licau hablur	100
Rajah 4.33	Analisis EDX elemen yang dikesan pada zon antaramuka	101
Rajah 4.34	Analisis EDX elemen yang dikesan pada lapisan jasad substrat	102

Rajah 4.35	Mikrograf FESEM (a) Pembentukan sferulit pada permukaan licau hablur, manakala pembesaran 1000X menunjukkan (b) Hablur willemit yang tersusun serta berlaku pembentukan cabang-cabang hablur	103
Rajah 4.36	Analisis EDX pada kawasan (a) Hablur willemit (b) Kawasan latar belakang licau yang tidak ditumbuhi hablur	105
Rajah 4.37	Mikrograf FESEM (a) Pembentukan lingkaran pada hujung pertumbuhan hablur willemit, (b) Tompok putih yang terhasil pada sampel KP8 CG1 selepas proses pembakaran	106
Rajah 4.38	Analisis EDX pada tompokan putih sampel Rajah 4.37(b)	106
Rajah 4.39	Keputusan ujian pengaliran licau hablur selepas proses pembakaran dengan KP10	109
Rajah 4.40	Graf perubahan panjang (ΔL) melawan suhu bagi sampel CG0 – CG5	113

SENARAI SIMBOL DAN SINGKATAN

μm	micrometer
g	gram
kg	kilogram
ml	milliliter
T_{glos}	Suhu Glos
T_{hablur}	Suhu Penghabluran
%atom	Peratus Atom
%berat	Peratus Berat
CTE	<i>Coefficient of Thermal Expansion</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i>
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>
T_{ds}	<i>Dilatometer Softening Temperature</i>
T_{g}	<i>Glass Transition Temperature</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i>

KESAN PENAMBAHAN CaCO_3 TERHADAP CIRI LICAU HABLUR ZnO

ABSTRAK

Licau hablur dapat memberikan nilai estetik kepada jasad seramik. Walau bagaimanapun, kebanyakan kajian mengenai penghasilan licau hablur menggunakan suhu yang tinggi semasa proses pembakaran. Kajian ini dijalankan bagi mengetahui kesan penambahan CaCO_3 dalam licau hablur berasaskan ZnO terhadap morfologi hablur dan suhu pembakaran yang digunakan. Empat formulasi licau hablur dengan kandungan CaCO_3 daripada 0.0, 1.0, 3.0, 5.0 %berat telah disediakan. Selepas proses pencampuran dan pengisaran basah, licau hablur disalut pada jasad substrat porselin. Pembakaran licau hablur telah dijalankan pada suhu glos 1180 - 1240°C selama 30 minit dengan rendaman pada suhu penghabluran 1060°C selama 180 minit. Analisis pembelaun sinar-X (XRD) menunjukkan sferulit yang terbentuk adalah fasa hablur willemit (Zn_2SiO_4) dan terjadi pada sampel dengan 0.0, 1.0, 3.0 %berat CaCO_3 . Bilangan sferulit semakin berkurangan dengan penambahan CaCO_3 dan terhapus pada 5.0 %berat CaCO_3 . Analisis mikroskop elektron imbasan lapangan medan (FESEM) dan sinar-X serakan tenaga (EDX) menunjukkan hablur willemit berbentuk rod-rod seperti jarum. Sampel dengan 5.0 %berat CaCO_3 menyebabkan pengaliran leburan licau hablur meningkat sehingga 100%. Selain itu, nilai suhu peralihan kaca (T_g) bagi licau hablur didapati semakin menurun apabila kandungan CaCO_3 ditingkatkan kepada 5.0 %berat dan nilai pekali pengembangan terma (CTE) meningkatkan dengan penambahan sehingga 3.0 %berat CaCO_3 .

THE EFFECTS OF CaCO_3 ADDITION ON THE PROPERTIES OF ZnO CRYSTAL GLAZE

ABSTRACT

Crystal glaze gives an esthetical value to ceramic products. However, most crystal glaze study uses high temperature for the firing process. This experiment was conducted in order to investigate the effects of CaCO_3 addition into the ZnO based crystal glaze formulation to the crystal morphology and firing temperature used. Four ZnO based crystal glaze formulations with 0.0, 1.0, 3.0, 5.0 wt% CaCO_3 addition were prepared. After the process of wet mixing and grinding, crystal glaze slurry was applied onto ceramic substrates body. Gloss temperatures of 1180 - 1240°C for 30 minutes with holding at crystallization temperature 1060°C for 180 minutes were used for the firing process. X-ray diffraction (XRD) result shows that the formations of spherulites are consist of willemite crystals (Zn_2SiO_4) and only happens for the samples with 0.0, 1.0, 3.0 wt% CaCO_3 . The amounts of spherulites were decreased with an increasing of CaCO_3 and totally vanished at 5.0 wt% CaCO_3 . The analysis of field emission scanning electron microscope (FESEM) and energy dispersive X-ray (EDX) shows that willemite crystals are in needle like rods. The samples with 5.0 wt% CaCO_3 caused the glaze fluidity increased by 100%. Besides that, the glass transition temperature (T_g) of the crystal glaze reduced when the content of CaCO_3 increased to 5.0 wt% and the coefficient of thermal expansion (CTE) increased with the addition of 3.0 wt% of CaCO_3 .

BAB 1: PENGENALAN

1.1 Pengenalan

Licau ditakrifkan sebagai suatu lapisan nipis kaca yang terbentuk di atas permukaan jasad akibat proses pembakaran dengan kehadiran wap alkali (Taylor dan Bull, 1986). Di samping itu, pelakuran campuran bahan silikat yang terdapat dalam komposisi licau akan membentuk ikatan dengan permukaan seramik melalui tindakan haba. Semasa berada pada suhu glos, tindak balas kimia yang berlaku akibat tindakan haba menyebabkan bahan-bahan mentah dalam campuran licau melakur menjadi leburan silikat lalu menghasilkan cecair lampau sejuk apabila disejukkan dengan pantas. Proses penyejukan seterusnya akan membentuk struktur kaca tegar tanpa mengalami fasa penghabluran.

Komposisi licau terdiri daripada pelbagai komponen termasuklah SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , CaO , K_2O dan Na_2O (Gresoiu *et al.*, 2007). Komponen-komponen tersebut dikelaskan kepada tiga kumpulan oksida berbeza iaitu oksida pembentuk-kaca, oksida pengubah-rangkaian dan oksida pertengahan. Bahan mentah oksida pembentuk-kaca yang biasa digunakan ialah silika (SiO_2) dan oksida boron (B_2O_3). Manakala, oksida pengubah-rangkaian terdiri daripada oksida logam alkali Li, Na, K dan oksida logam alkali bumi seperti Zn, Ca, Ma dan lain-lain. Manakala oksida pertengahan pula adalah seperti Al_2O_3 .

Permukaan jasad seramik yang disaluti oleh lapisan licau adalah licin dan berkilau. Di samping itu, oksida pewarna juga ditambah bagi tujuan menyerlahkan

lagi penampilan licau pada jasad seramik tersebut. Selain itu, licau turut mempunyai sifat optik seperti lutcahaya, lutsinar dan legap. Licau juga boleh dijadikan lapisan pelindung, penanda dan penyalut bagi produk sanitari, kulineri, jubin, alatan industri dan barangan rumah.

Terdapat pelbagai jenis licau, antaranya ialah licau mentah plumbum, licau Bristol, licau berfrit, licau porselin dan licau hablur (Norton, 1974). Walau bagaimanapun, sejak awal abad ke-19 yang lalu hingga kini licau hablur semakin mendapat tumpuan sebagai salutan pada jasad seramik kerana dapat memberikan nilai estetika kepada jasad tersebut. Oleh itu, banyak kajian yang telah dijalankan berkenaan licau tersebut (Andreouli dan Tsetsekou, 2000; Creber, 1997; Karasu *et al.*, 2001; Karasu dan Turan, 2002; Knowles dan Freeman, 2004).

Licau hablur merupakan lapisan kaca dengan suhu peleburan rendah yang terhasil pada permukaan jasad seramik lalu menghablur semasa proses pembakaran (Gresoiu *et al.*, 2007). Selepas selesai pembakaran pada suhu tertentu bagi tujuan pematangan dan peleburan bahan mentah licau, proses penyejukan yang dilakukan secara perlahan-lahan akan menghasilkan struktur kaca (amorfus), di samping turut membentuk struktur hablur pada bahagian tertentu di atas lapisan licau yang sama. Hablur yang terbentuk pada lapisan licau tersebut mempunyai pelbagai komposisi kimia, saiz dan morfologi permukaan (Gresoiu *et al.*, 2007; Karasu *et al.*, 2001; Rudkovskaya dan Mikhailenko, 2001).

Knowles dan Freeman (2004) menyatakan bahawa licau hablur telah hilang sifat vitrus (kaca) akibat tindak balas penukleusan dan tumbesaran hablur semasa

proses pembakaran dan penyejukan yang telah menyebabkan pembentukan sferulit. Sferulit tersebut adalah terdiri daripada banyak fasa hablur individu yang terkumpul bersama lalu membentuk pelbagai corak pada permukaan licau hablur di atas jasad seramik.

1.2 Penyataan Masalah

Penghasilan licau hablur berasaskan ZnO melibatkan dua tahap suhu yang berbeza iaitu tahap pematangan pada suhu glos (T_{glos}) dan juga tahap kedua iaitu suhu penghabluran (T_{hablur}). Kedua-dua suhu tersebut adalah penting bagi proses penukleusan dan pertumbuhan hablur. T_{glos} yang tinggi diperlukan supaya bahan mentah licau hablur dapat melakur sebelum proses penukleusan dan tumbesaran hablur berlaku pada T_{hablur} yang berada dalam lingkungan suhu yang tertentu.

Walau bagaimanapun, penggunaan T_{glos} dan T_{hablur} yang tinggi menyebabkan kos pembakaran meningkat. Di samping itu, T_{glos} yang tinggi memerlukan penggunaan jasad substrat daripada seramik yang turut mempunyai ketahanan pada suhu tinggi semasa pembakaran dijalankan, kesannya ialah kurangnya pilihan bahan sebagai jasad substrat. Oleh itu, licau hablur dengan T_{glos} dan T_{hablur} yang lebih rendah adalah perlu. Perolehan sifat tersebut juga bergantung kepada bahan mentah yang digunakan. Kajian oleh Karasu *et al.* (2001) menggunakan bahan terbuang daripada perlombongan feldspar sebagai fluks dalam licau hablur berasaskan ZnO telah berjaya mengurangkan T_{glos} daripada 1280°C kepada 1250°C bagi mendapatkan pertumbuhan hablur. Namun begitu, kajian lain pula tidak banyak bertumpu kepada suhu pembakaran licau hablur tetapi lebih kepada aplikasi dan

analisis licau hablur komersial (Andreouli dan Tsetsekou, 2000; Knowles dan Freeman, 2004). Selain itu, penggunaan T_{glos} yang tinggi serta tempoh rendaman yang terlalu lama sehingga mencapai 3 jam hanya meningkatkan kos pembakaran dan turut menyumbang kepada pelarutan nukleus yang akan merencatkan pertumbuhan hablur (Andreouli dan Tsetsekou, 2000).

Oleh kerana penyelidikan sebelum ini tidak memberi tumpuan kepada penggunaan suhu pembakaran yang lebih rendah, kajian ini telah dijalankan bagi melihat kesan CaCO_3 terhadap licau hablur berasaskan ZnO dengan T_{glos} dan T_{hablur} yang lebih rendah serta mempunyai tempoh rendaman yang lebih singkat ini berlaku kerana menurut Andreouli dan Tsetsekou (2000) serta Wallenberger dan Smrek (2010), oksida alkali bumi seperti CaO yang terhasil daripada penguraian CaCO_3 dapat mengubah kelakuan penghabluran licau serta merendahkan suhu pembakaran. Di samping itu, harga bahan mentah CaCO_3 yang murah berbanding ZnO akan dapat mengurangkan kos penghasilan licau hablur. Selain itu, pemilihan bahan seramik sebagai jasad untuk salutan licau hablur boleh dipelbagaikan dan tempoh rendaman bagi tindak balas peleburan licau hablur dapat dikurangkan.

1.3 Objektif Kajian

Penyelidikan yang dijalankan adalah berpandukan kepada objektif berikut:-

- i. Menghasilkan formulasi licau hablur berasaskan ZnO yang ditambah CaCO_3 .

- ii. Menentukan kesan penambahan CaCO_3 pada formulasi licau hablur ZnO terhadap pembentukan dan morfologi fasa hablur serta sifat fizikal dan terma yang terhasil.
- iii. Menentukan kesan penambahan CaCO_3 terhadap pembakaran pada suhu glos dan suhu penghabluran.

1.4 Pendekatan Kajian

Bahagian awal kajian dimulai dengan melakukan analisis pendarflour sinar-X (XRF) terhadap bahan mentah yang akan digunakan bagi mengenalpasti komponen oksida yang hadir. Selain itu, analisis taburan saiz partikel turut dilakukan terhadap bahan mentah tersebut. Seterusnya, penyediaan jasad substrat anum daripada bahan mentah porselin untuk salutan licau hablur dilakukan dengan kaedah penekanan serbuk. Manakala, blok ujian pengaliran licau pula dihasilkan daripada bahan mentah yang sama tetapi menggunakan kaedah tuangan slip. Selepas dikeringkan, jasad substrat anum dan blok ujian tersebut dibakar pada suhu biskut, 850°C . Selepas itu, ujian pengecutan jasad, ujian keliangan ketara dan ketumpatan pukal dilakukan pada jasad substrat biskut yang terhasil.

Bagi mendapatkan formulasi licau hablur yang sesuai, beberapa formulasi licau hablur telah dihasilkan dan diuji. Licau hablur yang paling optimum dari segi komposisi bahan mentah, suhu pembakaran serta pertumbuhan hablur telah dipilih bagi tujuan kajian. Formulasi licau hablur yang telah dipilih kemudiannya ditambah dengan CaCO_3 . Satu formulasi licau hablur ditanda sebagai CG0 telah disediakan tanpa penambahan CaCO_3 (0.0 wt% CaCO_3). Manakala, formulasi licau hablur yang

lain ditambah dengan bahan mentah CaCO_3 sebanyak 1.0, 3.0 dan 5.0 wt% serta ditanda sebagai CG1, CG3 dan CG5 mengikut turutan. Proses pencampuran dan pengisaran basah dilakukan bagi mendapatkan slip licau hablur. Kemudian, analisis saiz partikel dilakukan bagi menentukan taburan saiz serbuk yang terhasil.

Proses salutan licau dilakukan dengan kaedah celupan. Celupan selama 10 saat dilakukan pada sebelah permukaan jasad substrat sahaja. Jasad substrat yang telah disaluti licau kemudiannya menjalani proses pembakaran. Suhu pembakaran T_{glos} bermula daripada 1180 - 1240°C selama 30 minit manakala, T_{hablur} pula ialah 1060°C dengan tempoh rendaman 180 minit.

Seterusnya, sampel yang telah dibakar menjalani analisis pembelauan sinar-X (XRD) bagi penentuan fasa serta analisis makrostruktur menggunakan kamera digital serta mikroskop optik serta analisis mikrostruktur dengan mikroskop elektron imbasan lapangan medan (FESEM). Analisis sinar-X serakan tenaga (EDX) dilakukan bagi menyokong keputusan analisis XRD. Selain itu, ujian pengaliran licau turut dijalankan bagi melihat jarak pengaliran licau semasa pembakaran. Di samping itu, analisis terma dilakukan bagi mendapatkan sifat terma serta nilai suhu peralihan kaca (T_g) dan suhu pelembutan (T_{ds}) bagi licau hablur dan juga jasad substrat.

- Andreouli, C. & Tsetsekou, A. (2000). The development and characterization of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp.2225-2231.
- Creber, D. (1997). *Crystalline glazes*, Craftsman House.
- Gresoiu, I., Burghilea, V., Popescu, M. I., Predoana, L. & Zaharescu, M. (2007). The influence of crystalline additives on the properties of raw glazes. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 48, pp.336-339.
- Karasu, B., Caki, M. & Yeilba, Y. (2001). The effect of albite wastes on glaze properties and microstructure of soft porcelain zinc crystal glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, pp.1131-1138.
- Karasu, B. & Turan, S. (2002). Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp.1447-1455.
- Knowles, K. & Freeman, F. (2004). Microscopy and microanalysis of crystalline glazes. *Journal of microscopy*, 215, pp.257-270.
- Norton, F. H. (1974). *Elements of ceramics*, Addison-Wesley Pub. Co.
- Rudkovskaya, N. & Mikhailenko, N. Y. (2001). Decorative zinc-containing crystalline glazes for ornamental ceramics (a review). *Glass and ceramics*, 58, pp.387-390.
- Taylor, J. R. & Bull, A. C. (1986). *Ceramics glaze technology*, Published on behalf of the Institute of Ceramics by Pergamon Press.

BAB 2: SOROTAN KAJIAN

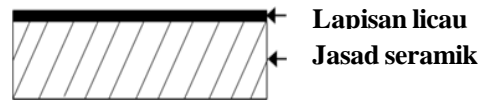
2.1 Pengenalan

Penemuan dan penghasilan licau yang boleh menghablur dipercayai berlaku pada zaman Dinasti Sung di Negara China. Walau bagaimanapun, hanya sejak awal kurun ke-19 hingga kini licau hablur, terutamanya dengan kandungan ZnO, menarik minat pengkaji dan penggemar seramik (Creber, 1997; Knowles dan Freeman, 2004). Di samping itu, perbincangan saintifik pertama mengenai penghasilan licau mikro-hablur telah dibuat oleh Ebelman pada tahun 1847 hingga 1852. Manakala, kebanyakan produk licau hablur pada masa itu dihasilkan oleh kilang yang dikendalikan kerajaan di Copenhagen dan Berlin (Creber, 1997). Kini, semakin banyak kajian dihasilkan oleh penyelidik berkenaan dengan licau hablur (Andreouli dan Tsetsekou, 2000; Karasu *et al.*, 2001; Karasu dan Turan, 2002; Knowles dan Freeman, 2004; Sorrell dan Ben-Nissan, 1988).

2.2 Licau

Licau didefinisikan sebagai suatu lapisan nipis kaca (Rajah 2.1) yang terbentuk pada permukaan jasad seramik hasil daripada proses pelakuran dengan kehadiran bahan beralkali akibat proses pembakaran (Taylor dan Bull, 1986). Lapisan tersebut dihasilkan daripada pasir silika (SiO_2) dan borat (B_2O_3) serta bahan fluks seperti oksida kalium (K_2O), natrium (Na_2O), plumbum (PbO) dan zink (ZnO) yang ditambah untuk mengurangkan takat lebur campuran tersebut tetapi tidak

menyebabkan perubahan kepada jasad seramik semasa proses pembakaran (Ricci *et al.*, 2007).



Rajah 2.1: Suatu lapisan licau di atas jasad seramik (Parmelee dan Harman, 1973)

2.2.1 Sifat-Sifat Licau

Licau mempunyai dua fungsi iaitu daripada segi teknikal dan estetika. Fungsi teknikalnya ialah untuk memberikan permukaan yang kalis air dan senang dibersihkan, manakala daripada segi estetika pula menghasilkan permukaan berkilat serta dengan pelbagai warna yang sukar diperolehi dengan kaedah lain (Schabbach *et al.*, 2011).

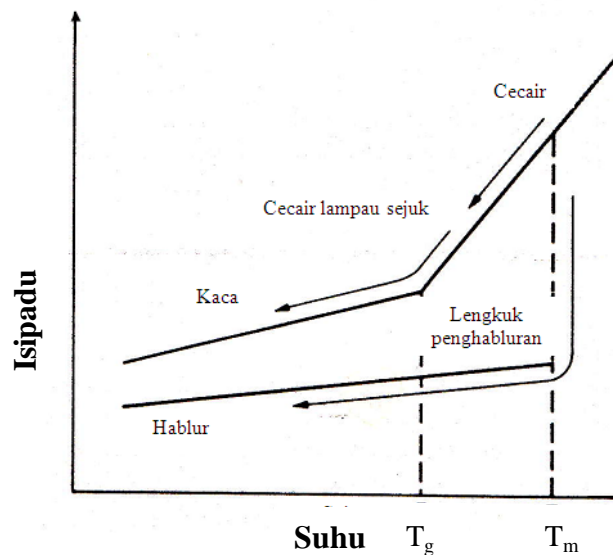
Licau merupakan bahan yang sama seperti kaca secara kimia dan fizikal kerana turut mempunyai sifat-sifat keras, rapuh, lutcahaya, berkilau, sedikit atau tidak larut kecuali dalam asid hidroflorik dan alkali kuat serta tahan serangan gas dan cecair (Parmelee dan Harman, 1973; Taylor dan Bull, 1986). Sesetengah licau diwarnakan dengan pigmen tertentu, manakala licau hablur dan amorfus dihasilkan dengan cara yang pelbagai (Ricci *et al.*, 2007). Sifat kaca yang lutcahaya, menunjukkan bahawa kehadiran sempadan hablur atau bendasing seperti dalam bahan polihablur tidak berlaku lalu menyebabkan cahaya boleh menembusi kaca tanpa terbias. Kaca juga bersifat isotropik kerana sifat fizikal dan kimianya adalah hampir sama di keseluruhan strukturnya.

2.2.1.1 Kaca Dalam Struktur Licau

Licau merupakan bahan yang sama seperti kaca. Oleh itu, struktur licau juga merupakan terdiri daripada struktur yang sama dengan kaca. Kaca ditakrifkan sebagai bahan bukan organik hasil daripada proses peleburan lalu membeku menjadi kaku dan tegar tanpa menghablur (McMillan, 1979). Apabila leburan kaca menyejuk, kelikatannya meningkat lalu menghasilkan pepejal plastik lembut dan akhir sekali bertukar kepada pepejal tegar dan rapuh semasa proses penyejukan seterusnya (Wallenberger dan Smrek, 2010). Hubungan di antara perubahan isipadu dengan suhu di dalam cecair yang menyejuk diwakili oleh graf isipadu-suhu seperti ditunjukkan dalam Rajah 2.2.

Berdasarkan kepada graf isipadu-suhu, pada suhu yang cukup tinggi bahan tersebut merupakan cecair ataupun leburan manakala, pada suhu rendah bahan tersebut membentuk pepejal. Walau bagaimanapun, di antara dua keadaan fasa tersebut, terdapat suatu kawasan peralihan yang kelikatannya bertambah semasa penurunan suhu dan fasanya sukar ditentukan sama ada cecair ataupun pepejal, tetapi dikenali sebagai cecair sejuk lampau. Cecair sejuk lampau merupakan cecair dengan kelikatan yang sangat tinggi. Pengurangan suhu yang selanjutnya menambahkan kelikatan bahan tersebut dan membentuk pepejal yang tegar dan rapuh. Bahan yang bersifat sedemikian ialah suatu bahan kaca. Pada peringkat ini, pengurangan isipadu kaca berlaku akibat amplitud getaran atom-atom yang semakin lemah menyebabkan struktur kekisi molekul menjadi lebih rapat dan padat berbanding dalam keadaan cecair dan lampau sejuk. Pertukaran daripada cecair sejuk lampau kepada struktur kaca tegar dan rapuh berlaku pada takat suhu peralihan kaca (T_g) (Kato *et al.*, 2008).

Semasa proses penyejukan, apabila kaca turun kepada suhu T_g , atom-atom dalam struktur kaca yang masih bergetar mula menjadi kaku akibat kehilangan tenaga (Fotheringham *et al.*, 2007).



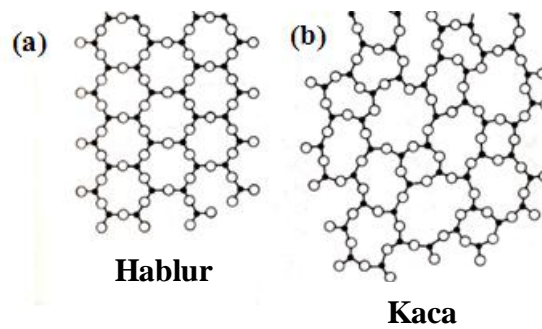
Rajah 2.2: Keluk isipadu-suhu untuk penghabluran dan pembentukan kaca daripada cecair, T_m suhu peleburan, T_g suhu peralihan kaca (Taylor dan Bull, 1986)

Walau bagaimanapun, proses sebaliknya berlaku apabila kaca dipanaskan, getaran atom berlaku apabila suhu melepasi takat T_g . Manakala, suhu peleburan (T_m) iaitu takat kaca mula menjadi pepejal plastik lembut (cecair lampau sejuk) berlaku selepas takat T_g apabila bahan kaca dipanaskan (Rasteiro *et al.*, 2007).

2.2.1.2 Struktur Kaca

Kaca mempunyai unit kekisi molekul dan atom yang sama dengan bahan hablur, tetapi berada dalam keadaan rawak dan tidak tersusun seperti dalam Rajah 2.4(b) (Fotheringham *et al.*, 2007; McMillan, 1979; Norton, 1974). Unit kekisi yang rawak dan tidak tersusun ini menyebabkan graf pembelaun sinar-X bagi kaca tidak menunjukkan tertib julat panjang. Hal ini disebabkan oleh herotan pada sudut ikatan

atom yang menyebabkan struktur kaca menjadi rawak dan tanpa kalaan (Roy, 2010). Unit kekisi ini membentuk rantaian pendek dengan hanya sedikit aturan berbanding bahan berhablur yang mempunyai banyak rantaian unit kekisi pendek dan panjang serta berada dalam keadaan tersusun seperti dalam Rajah 2.3(a).



Rajah 2.3: (a) Rantaian kekisi fasa hablur yang tersusun dan berulang-ulang dan (b) Rantaian kekisi bagi fasa kaca yang tidak tersusun (Taylor dan Bull, 1986)

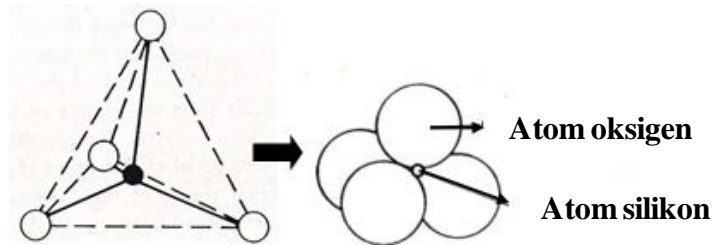
Selain itu, kelikatan suatu kaca adalah bergantung pada purata saiz rantaian yang terdapat di dalam struktur kaca tersebut (Taylor dan Bull, 1986). Pengurangan kelikatan berlaku apabila berlakunya peningkatan suhu, lalu menyebabkan pemutusan dan keruntuhan rantaian struktur kaca kepada rantaian lebih pendek dengan saiz dan kumpulan lebih kecil serta rawak. Selain itu, kelikatan tinggi suatu kaca itu dapat menghalang pembentukan hablur (Froberg *et al.*, 2007).

2.2.1.3 Kategori Oksida Bagi Penghasilan Licau

2.2.1.3 (a) Oksida Pembentuk-Kaca

Bahan oksida yang membentuk kaca selepas proses peleburan dan penyejukan dikenali sebagai oksida pembentuk-kaca ataupun oksida pembentuk-rangkaian kerana mempunyai keupayaan membentuk struktur rangkaian 3-dimensi

seperti atom silikon dan oksigen dalam Rajah 2.4 yang menghasilkan struktur tetrahedral SiO_4 . Selain itu, oksida pembentuk-kaca seperti SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 dan B_2O_3 juga boleh membentuk kaca secara sendirian (Kurkjian dan Prindle, 1998).



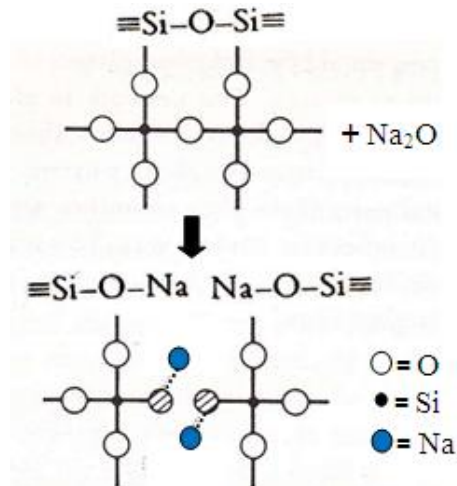
Rajah 2.4: Struktur tetrahedral kaca dengan satu kation silikon (Si^{4+}) dikelilingi oleh empat anion oksigen (O^-) (Taylor dan Bull, 1986)

2.2.1.3 (b) Oksida Pengubah-Rangkaian

Oksida pengubah-rangkaian seperti logam alkali dan oksida alkali bumi bertindak sebagai fluks yang berfungsi untuk melemahkan struktur kaca tetapi tidak berupaya membentuk kaca secara sendirian. Kehadiran oksida pengubah-rangkaian menyebabkan tindak balas kimia dan fizikal yang mengubah struktur kaca. Perubahan struktur kaca berlaku disebabkan oleh kehadiran unsur kation daripada oksida pengubah-rangkaian yang menyebabkan pertambahan bilangan anion oksigen (O^-) tidak berhubung (NBO) di dalam struktur kaca.

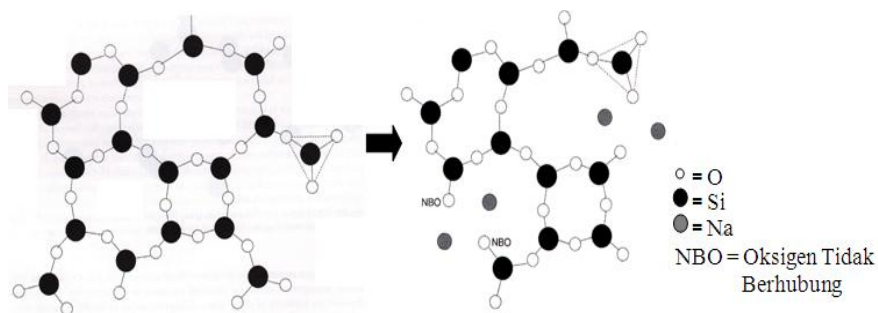
Unsur kation tersebut mengisi celahan dan kekosongan yang terdapat dalam rantaian struktur kaca menyebabkan struktur tersebut menjadi lemah. Sebagai contoh dalam Rajah 2.5, ion O^- menjadi jambatan bagi menghubungkan dua struktur tetrahedral SiO_4 , kehadiran ion Na^+ lalu membentuk ikatan dengan ion O^- yang

menghubungkan struktur tetrahedral menyebabkan struktur kaca tersebut berpecah menjadi dua rantai yang tidak terhubung.



Rajah 2.5: Kehadiran kation (Na^+) dalam struktur kaca memutuskan ikatan tetrahedral SiO_4 yang dihubungkan oleh anion (O^-) (Taylor dan Bull, 1986)

Kehadiran lebih banyak ion Na^+ untuk mengisi elektron valensi ion O^- bebas menyebabkan pemutusan lebih banyak rantai struktur tetrahedral SiO_4 dan berlaku pertambahan ruang di antara rantai tidak terhubung lalu menghasilkan struktur kaca yang lebih terbuka seperti Rajah 2.6 (Taylor dan Bull, 1986). Mengambil kira pengutuban tinggi rantai tidak terhubung, ion oksida pengubah-rangkain lain turut mengisi struktur tersebut menyebabkan berlakunya perubahan fasa (Li *et al.*, 2005).

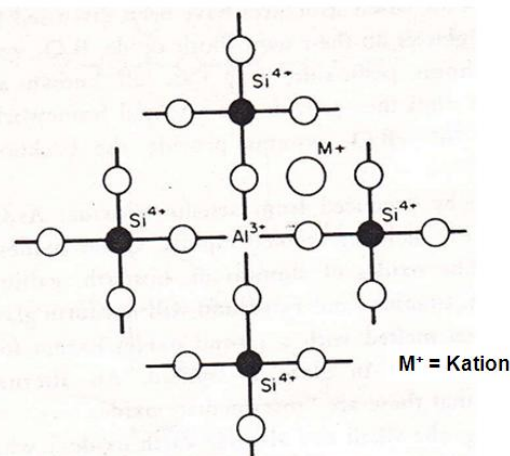


Rajah 2.6: Kehadiran ion Na^+ menyebabkan struktur kaca menjadi lebih terbuka (Taylor dan Bull, 1986)

Tindak balas yang melemahkan struktur kaca tersebut menyebabkan perubahan sifat-sifat fizikalnya seperti penurunan kelikatan serta mempengaruhi pengembangan terma kaca tersebut. Bahan-bahan oksida alkali bumi seperti MgO, BaO dan CaO adalah contoh oksida pengubah-rangkaian dengan unsur kationnya memutuskan hubungan di antara atom O dan mengisi celahan pada struktur kaca manakala, unsur anionnya membentuk rangkaian dengan oksida pembentuk-kaca.

2.2.1.3 (c) Oksida Pertengahan

Oksida pertengahan seperti aluminium oksida (Al_2O_3) menyumbang kation Al^{3+} yang masuk ke dalam struktur tetrahedral SiO_4 lalu membentuk ikatan dengan ion O^- lalu menghubungkan beberapa struktur tetrahedral berlainan seperti dalam Rajah 2.7. Lebihan cas negatif daripada empat ion O^- yang berhubung dengan ion aluminium (Al^{3+}) diisi oleh kation logam alkali bumi yang hadir pada celahan struktur tersebut bagi meneutralkan semula lebihan cas.



Rajah 2.7: Kehadiran ion Al^{3+} yang menghubungkan struktur tetrahedral SiO_4 meningkatkan kestabilan kaca (Taylor dan Bull, 1986)

Selain itu, kehadiran Al_2O_3 turut menyumbang kepada penurunan kandungan ion O^- tidak berhubung dengan meningkatkan pembentukan jambatan Al-O-Al lalu meningkatkan kestabilan kaca. Di samping itu, unsur Al_2O_3 membantu menstabilkan licau dengan membuat ikatan dengan permukaan substrat yang dihasilkan daripada tanah liat (Worrall dan Ceramics, 1982).

2.2.2 Pengelasan Licau

Penggunaan suatu licau itu bergantung kepada tujuan aplikasi licau tersebut, sama ada mempunyai keperluan yang spesifik ataupun hanya sekadar hiasan. Pengetahuan tentang kegunaan dan hasil akhir licau yang akan diperolehi adalah perlu bagi menentukan komposisi licau yang sesuai. Oleh itu, licau dikelaskan mengikut suhu pembakaran, kehadiran unsur yang spesifik, kandungan frit, substrat seramik yang digunakan dan sifat fizikal licau tersebut (Taylor dan Bull, 1986). Jadual 2.1 menunjukkan beberapa pengelasan licau.

2.3 Licau Hablur Berasaskan ZnO

Sejak bertahun dahulu, ahli seramik telah mengetahui bahawa komposisi tertentu licau boleh menghasilkan kesan hablur apabila digunakan sebagai salutan jasad seramik (Rincón *et al.*, 1998). Salah satu licau tersebut ialah licau hablur yang berasaskan zink oksida (ZnO). Licau hablur merupakan suatu licau yang dimendakkan pada permukaan jasad substrat seramik lalu separa menghablur semasa proses pembakaran dengan komposisi, saiz dan morfologi hablur yang pelbagai (Rudkovskaya dan Mikhailenko, 2001). Manakala licau hablur yang berasaskan ZnO

pula ialah licau yang mengandungi unsur ZnO sebagai fluks bagi menghasilkan hablur zink silikat (willemite, Zn_2SiO_4) daripada leburan licau semasa penyejukan. Bahan mentah yang digunakan dalam formulasi licau hablur mestilah berupaya membentuk hablur semasa proses penyejukan.

Jadual 2.1: Pengkelasan licau (Taylor dan Bull, 1986)

Pengkelasan	Penerangan
Suhu pembakaran	Merujuk kepada penggunaan suhu semasa pembakaran sama ada suhu yang rendah ataupun tinggi. Licau yang melebur dan matang pada suhu rendah (600-900°C) biasanya digunakan dalam bidang-elektro seramik. Licau majolica merujuk kepada licau dengan suhu matang yang rendah. Licau tembikar batu yang meliputi suhu 1000-1150°C dan digunakan dengan atau tanpa plumbum. Licau tembikar sanitari dan tanah liat api yang selalunya adalah jenis mentah dengan suhu 1180-1250°C. Licau porselin yang matang pada suhu 1250°C dan ke atas. Salah satu contoh licau porselin ialah licau hablur yang digunakan dalam penyelidikan ini.
Kehadiran unsur yang spesifik	Pencirian licau boleh berpandukan kepada hadir atau tidaknya unsur fluks plumbum oksida yang toksik. Komposisi praktikal licau boleh dibahagikan kepada licau tanpa plumbum atau yang mengandungi plumbum.
Kandungan frit	Pengkelasan alternatif membahagikan licau berpandu kepada cara pembentukannya. Terdapat dua jenis licau utama iaitu licau mentah dan licau berfrit. Licau mentah terdiri daripada bahan yang tidak larut dalam air manakala licau berfrit mengandungi bahan yang larut dalam air tetapi telah ditukarkan menjadi frit sebelum boleh digunakan.
Substrat seramik	Jenis barangan jasad atau substrat untuk licau yang digunakan menyumbang kepada pembakaran licau sama ada dilakukan hanya sekali ataupun dua kali. Licau yang dibakar sekali matang bersama-sama jasad substrat yang digunakan manakala licau yang dibakar dua kali memerlukan jasad yang dibakar biskut sebelum dilakukan salutan licau dan menjalani pembakaran untuk kali kedua bagi pematangan.
Sifat fizikal	Pengkelasan kepada ciri-ciri licau yang paling ketara selepas pembakaran seperti licau lutsinar, licau lutcahaya, licau legap atau licau reaktif. Warna yang berbeza juga boleh diambil kira.

Bahan ZnO bertindak sebagai fluks yang sangat berguna di dalam licau bagi pembakaran yang melebihi suhu 1050°C (Karasu dan Turan, 2002; Taylor dan Bull, 1986). Secara umumnya dalam komposisi licau biasa, kandungan ZnO di dalam formulasi licau selalunya berada dalam lingkungan 10%, tetapi apabila kandungan yang lebih tinggi hadir di dalam licau, hablur willemit yang terhasil akibat tindak balas ZnO dan SiO₂ akan tumbuh dan membesar semasa proses penyejukan (Andreouli dan Tsetsekou, 2000; Sun *et al.*, 2004).

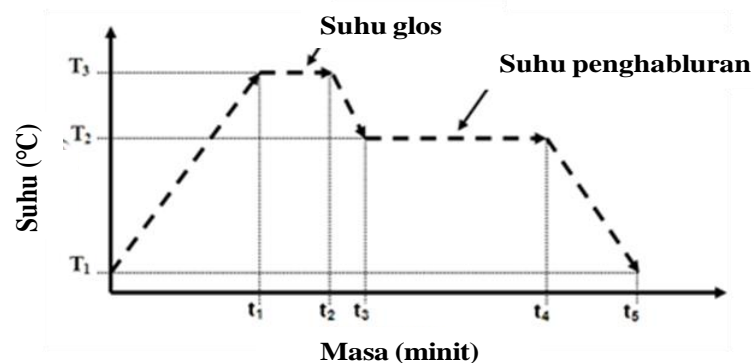
Walaupun tidak diklasifikasikan sebagai agen penghabluran, ZnO diketahui boleh meningkatkan penghabluran di dalam licau hablur dengan membentuk fasa tertentu hasil tindak balas dengan elemen yang lain seperti aluminium (Al) dan titanium (Ti) yang menghasilkan hablur gahnit (zink aluminat, ZnAl₂O₄) dan zink titanit (Zn₂TiO₄) (Karasu *et al.*, 2001; Karasu dan Turan, 2002; Knowles dan Freeman, 2004; Lee *et al.*, 2005). Fasa tersebut, seperti contoh zink titanit merupakan nukleus yang sesuai bagi pertumbuhan hablur willemit (Doremus, 1994; Gresoiu *et al.*, 2007; Karasu *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 1989; Sun *et al.*, 2004).

Selain itu, kehadiran ZnO dalam formulasi licau dapat memberikan kesan yang menyerupai oksida alkali bumi lain, tetapi kadar kelarutan ZnO semasa pembakaran adalah lebih pantas dan rendah (Tulyaganov *et al.*, 2007). Pada suhu glos (T_{glos}) suatu licau, ZnO yang hadir dalam licau tersebut melebur walaupun hadir dalam jumlah yang banyak dan semasa proses penyejukan secara perlahan, hablur yang mengandungi unsur zink (Zn) mula terbentuk. Selain itu, pemendakan oksida pewarna serta logam peralihan juga boleh berlaku pada hablur yang terbentuk lalu menghasilkan pelbagai corak hablur dengan warna tertentu (Karasu *et al.*, 2001;

Karasu dan Turan, 2002; Taylor dan Bull, 1986). Pada suhu tinggi, ZnO turut berkesan untuk menurunkan kelikatan licau, walau bagaimanapun, kandungan yang digunakan perlulah sesuai. Kajian oleh Karasu (2001) serta Karasu dan Turan (2002) yang menggunakan T_{glos} 1280°C bagi pembakaran licau hablur berasaskan ZnO telah dapat menghasilkan pembentukan hablur willemite dan gahnit.

2.3.1 Pembakaran Licau Hablur

Semasa proses pembakaran, leburan licau yang terbentuk boleh menyebabkan pelarutan permukaan jasad seramik. Hal ini menyebabkan berlakunya perpindahan unsur seperti Al_2O_3 daripada jasad seramik kepada leburan licau yang menjadikannya legap dan tidak berkilau serta meningkatkan atau merendahkan tindak balas kimia bahan fluks dalam leburan tersebut. Proses pembakaran yang bergantung kepada suhu dan masa ini memainkan peranan yang sangat penting dalam penghasilan dan proses penghabluran licau (Gresoiu *et al.*, 2007). Terdapat dua tahap pembakaran yang berbeza semasa penghasilan licau hablur iaitu pada T_{glos} dan suhu penghabluran (T_{hablur}) seperti ditunjuk dalam Rajah 2.8.



Rajah 2.8: Dua tahap suhu pembakaran yang digunakan bagi menghasilkan licau hablur iaitu suhu glos dan suhu penghabluran (Creber, 1997)

Menurut Creber (1997) terdapat beberapa langkah semasa pembakaran licau hablur, antaranya ialah proses pembakaran kepada T_{glos} boleh dilakukan sepantas yang mungkin, menyejukkan leburan licau hablur kepada T_{hablur} dengan pantas, penyejukan perlahan atau rendaman dengan tempoh masa tertentu pada T_{hablur} dan akhir sekali ialah penyejukan licau hablur kepada suhu bilik.

Kajian oleh Karasu et al. (2001) serta Karasu dan Turan (2002) bagi licau hablur berasaskan ZnO telah menggunakan T_{glos} di antara 1250-1280°C selama 3-6 jam dan T_{hablur} 1080-1180°C dengan tempoh rendaman sehingga 5 jam bagi mendapatkan pertumbuhan hablur. Selain itu, kajian oleh Sorrel dan Ben-Nisaan (1988) yang menggunakan T_{glos} di bawah 1240°C memperolehi banyak nukleus dan hablur yang bersaiz mikroskopik manakala, T_{glos} 1260°C pula menyebabkan pembentukan hanya beberapa hablur sahaja.

Proses pembakaran juga menyebabkan pembentukan suatu lingkaran cincin (*halos*) semasa kenaikan dan penurunan suhu pada T_{hablur} . Lingkaran cincin terbentuk di sekeliling sferulit dan terdiri daripada banyak hablur bersaiz lebih halus daripada hablur yang membentuk sferulit. Selain itu, pembentukan lingkaran cincin boleh dikawal, bergantung kepada kenaikan dan penurunan suhu pada T_{hablur} tersebut. Bagi menghasilkan lingkaran cincin yang berhampiran dengan pusat sferulit, kenaikan dan penurunan suhu dilakukan pada permulaan tempoh rendaman T_{hablur} manakala, sekiranya kenaikan dan penurunan suhu dilakukan pada penghujung tempoh rendaman, pembentukan lingkaran cincin terjadi di hujung sferulit tersebut.

2.3.1.1 Suhu Glos (T_{glos})

Pembakaran pada suhu glos (T_{glos}) ialah tahap pertama semasa proses penghasilan licau hablur. T_{glos} yang digunakan mestilah menukarkan bahan mentah licau hablur tersebut kepada leburan. Bagi mencapai tahap tersebut, proses pembakaran boleh dilakukan dengan pantas kerana tidak mempengaruhi licau hablur yang dihasilkan. Walau bagaimanapun, proses penyejukan dan penurunan suhu mestilah dikawal.

2.3.1.2 Suhu Penghabluran (T_{hablur})

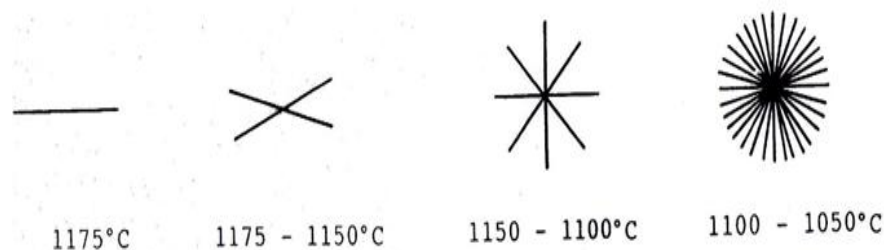
Tahap kedua ialah dengan menurunkan suhu pembakaran tersebut daripada T_{glos} kepada suhu penghabluran (T_{hablur}). T_{hablur} ialah suhu optimum di mana pertumbuhan nukleus boleh berlaku lalu membesar menjadi hablur. Menurut Sorrel dan Ben-Nissan (1998) T_{hablur} berfungsi untuk mengawal bentuk hablur di dalam licau. Di samping itu, suhu tersebut adalah lebih rendah daripada T_{glos} serta mempunyai suhu yang spesifik bagi berlakunya pertumbuhan hablur dalam julat suhu tersebut. Julat T_{hablur} bagi licau hablur selalunya dalam lingkungan 1010 - 1187°C (Creber, 1997). Manakala, Sorrel dan Ben-Nissan (1998) menyatakan julat suhu tersebut berada dalam lingkungan 1150-1175°C.

Tempoh rendaman tertentu digunakan pada T_{hablur} supaya pertumbuhan dan pembesaran hablur dapat berlaku lalu membentuk sferulit. Sekiranya tempoh rendaman yang singkat digunakan, hanya sferulit yang bersaiz kecil akan terhasil. Walau bagaimanapun, sebaliknya berlaku apabila tempoh rendaman dipanjangkan

hingga melebihi tiga jam, pembentukan sferulit yang lebih besar berlaku sehinggakan berlakunya pertembungan dan pertindihan di antara sferulit (Creber, 1997). Pertembungan dan pertindihan sferulit menyebabkan pertumbuhan hablur tersekat dan tidak dapat tumbuh lebih besar.

2.3.2 Morfologi Hablur

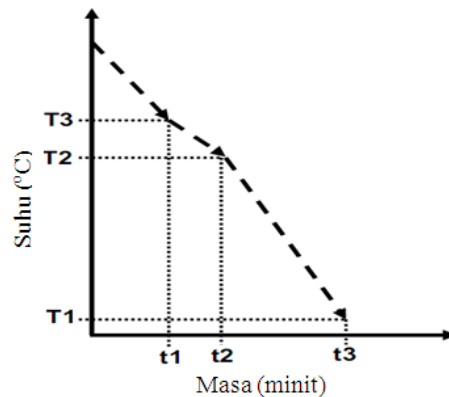
Corak hablur yang terbentuk di dalam julat T_{hablur} adalah berbeza bergantung kepada suhu yang digunakan. Rajah 2.9 menunjukkan pembentukan corak hablur yang terjadi selepas proses pembakaran dalam lingkungan julat T_{hablur} . Secara umumnya, sudah diketahui bahawa suhu penghabluran yang lebih rendah akan menghasilkan corak sferulit berbentuk sfera. Walau bagaimanapun, pada suhu yang lebih tinggi corak yang terhasil lebih kepada bentuk kepala kapak atau rod panjang (Creber, 1997; Gresoiu *et al.*, 2007; P curariu *et al.*, 2007; Sorrell dan Ben-Nissan, 1988).



Rajah 2.9: Pembentukan corak hablur yang pelbagai semasa pembakaran pada T_{hablur} berbeza (Sorrell dan Ben-Nissan, 1988)

Suhu T2 - T3 dalam Rajah 2.10 menunjukkan lingkungan julat T_{hablur} semasa proses pembakaran dijalankan. Pada T_{hablur} lebih rendah, iaitu yang menghampiri T2 sferulit yang terhasil adalah lebih berbentuk sfera. Peningkatan T_{hablur} turut merubah sferulit yang terhasil daripada sfera kepada bentuk seperti bintang dengan rod-rod

hablur yang kurang rapat dan padat. Sferulit dengan bentuk seperti kepala kapak dan rod panjang terhasil pada suhu penghabluran yang lebih tinggi iaitu pada suhu yang hampir kepada T3. Oleh itu, salah satu kaedah bagi menentukan julat suhu penghabluran yang telah dicapai adalah dengan memerhatikan corak sferulit yang terbentuk.



Rajah 2.10: Suhu T2-T3 ialah julat suhu penghabluran bagi menghasilkan corak hablur yang pelbagai (Parmelee dan Harman, 1973)

Kajian oleh Karasu dan Turan (2002) mendapati pembentukan sferulit adalah dalam bentuk rod panjang pada $T_{\text{hablur}} 1180^{\circ}\text{C}$ manakala, penyerakan sferulit yang halus berlaku pada suhu 1080°C jika diperhati pada skala mikro. Walau bagaimanapun, pemerhatian pada skala makro menunjukkan sferulit berbentuk sfera terhasil pada suhu T_{hablur} yang lebih rendah (1080°C) dan dalam bentuk kepingan pada suhu lebih tinggi (1180°C).

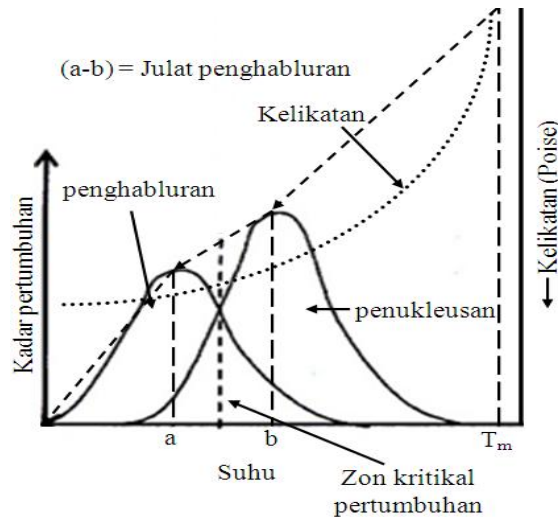
2.3.3 Sifat Kimia Dan Fizikal Lakuran Licau

Komposisi kimia dan proses pembakaran yang dilakukan memberi kesan kepada bila, bagaimana dan jenis hablur yang terhasil pada permukaan jasad seramik (Andreouli dan Tsetsekou, 2000; P curariu *et al.*, 2007). Tindak balas pelakuran

bahan fluks merendahkan suhu glos licau hablur di samping menjadi pelarut kepada bahan mentah lain yang lebih refraktori. Lakuran tersebut seterusnya akan menyejuk lalu membentuk fasa baru iaitu kaca. Manakala, pemindahan ion yang berlaku pada antaramuka jasad substrat dan leburan licau menyebabkan berlakunya serakan elemen ke seluruh permukaan licau. Walau bagaimanapun, tindak balas pemindahan ion tersebut adalah bergantung kepada kelikatan leburan licau hablur dan keterlarutan komponen licau dan jasad substrat (Li *et al.*, 2005).

Di samping itu, leburan licau ini turut menyediakan tapak untuk proses penukleusan dan penghabluran, nukleus bagi pertumbuhan hablur akan terbentuk lebih pantas di dalam suatu leburan licau hablur (Parmelee dan Harman, 1973). Memandangkan licau hablur menjadi leburan semasa mencapai T_{glos} , langkah berjaga-jaga diambil terlebih dahulu bagi memastikan leburan licau tersebut tidak tertumpah atau terkena pada tanur pembakaran.

Leburan licau akan mengalir pada permukaan jasad seramik semasa proses pembakaran dijalankan. Perbandingan jarak pengaliran licau melalui ujian pengaliran leburan licau di antara beberapa formulasi licau yang berbeza dapat menunjukkan perbezaan sifat kelikatan leburan licau tersebut semasa proses pembakaran. Jarak pengaliran yang lebih jauh menunjukkan bahawa leburan yang terhasil semasa proses pembakaran adalah kurang likat. Selain itu, kelikatan leburan licau yang terhasil mestilah sesuai agar penukleusan dapat berlaku. Rajah 2.11 menunjukkan kelikatan licau hablur yang semakin berkurangan semasa proses penyejukan. Proses penukleusan dan pertumbuhan hablur berlaku pada kelikatan leburan yang lebih rendah.



Rajah 2.11: Zon kritikal (a-b) menunjukkan kawasan berlakunya penukleusan dan pertumbuhan hablur (Parmelee dan Harman, 1973)

2.3.4 Proses Penghabluran

Kebanyakan bahan bukan organik berupaya membentuk hablur melalui proses devitrifikasi. Devitrifikasi bermaksud kehilangan fasa dan sifat kaca akibat proses penghabluran seperti yang berlaku dalam licau hablur (McMillan, 1979). Proses ini berbeza bagi komposisi bahan mentah yang berlainan serta berlaku dalam julat suhu yang tertentu, tetapi secara umumnya akan berlaku pada suhu yang memberikan nilai kelikatan kaca 10^6 poise (Norton, 1974).

Dua langkah perlu dilalui semasa proses penghabluran, iaitu bermula dengan langkah penukleusan dan langkah pertumbuhan hablur (Alizadeh dan Marghussian, 2000; McMillan, 1979; Norton, 1974). Proses penghabluran ini bermula dengan suatu tapak (nukleus) yang akan menjadi pusat pertumbuhan hablur. Pembentukan hablur berlaku apabila terjadinya pemendakan bahan-bahan hasil daripada tindak balas kimia pada tapak tersebut. Rajah 2.12 menunjukkan transformasi yang berlaku semasa proses pembentukan hablur.