

## Research Paper

# Investigating the effect of CaO/MgO ratio on the structure and final properties of wall tile bodies in rapid firing using the primary sources of Borujerd talc and Abbas Abad calcium carbonate as primary sources

Gholamreza Khalaj<sup>1</sup>, Abolhassan Najafi<sup>\*1</sup>, Amir Hossein Mahmoud Hosseiny<sup>2</sup>

1- Department of Materials Engineering, College of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

2- Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

Received: 2023/05/22

Revised: 2023/07/25

Accepted: 2023/08/20

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31926.1998](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31926.1998)

### Keywords:

Wall tiles, dilatometry, water absorption, thermal expansion, firing shrinkage, flexural strength

### Abstract

#### Introduction:

In this research, the effect of CaO/MgO ratio, as the main oxides that activate the reactions during wall tile firing, was studied on the path of transformations and the formation of useful phases such as Anorthite, Diopside, and Wollastonite, and the reduction of the destructive phase of Gehlenite and free quartz.

**Methods:** In the first part of the research, in order to determine the optimal amount of calcium carbonate as the main source of CaO supply, samples with 0, 6, 12 and 15% by weight were made. According to the obtained results, the sample with 12% by weight of calcium carbonate due to having less free quartz, more growth of Anorthite and less Gehlenite phase; Also, suitable water absorption of wall tiles, low coefficient of thermal expansion, lower moisture expansion percentage and suitable firing shrinkage percentage were selected as the best samples. In the second part of the research, mixtures with 12% by weight of calcium carbonate and 5%, 7% and 10% by weight of local soils supplying MgO in Iran (Borujerd talc) were made.

**Findings:** After forming with a press, the mixtures were sintered in a fully industrial process and in a rapid baking furnace. By means of X-ray diffraction test and with the help of Rietveld refinement method which was carried out in Maud software, the weight percentage of the forming phases of the final microstructure was quantitatively calculated. By increasing the weight percentage of talc and decreasing the ratio of CaO/MgO to less than 4, the weight percentage of Diopside phase increased up to 15% by weight. Decreasing the ratio of CaO/MgO to less than 3 caused the growth of Diopside phase to decrease.

**Citation:** Gholamreza Khalaj, Abolhassan Najafi, Amir Hossein Mahmoud Hosseiny. Investigating the effect of CaO/MgO ratio on the structure and final properties of wall tile bodies in rapid firing using the primary sources of Borujerd talc and Abbas Abad calcium carbonate as primary sources, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 13 (50): 1-18.

\***Corresponding author:** Abolhassan Najafi

**Address:** Department of Materials Engineering, College of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran.

**Tell:** +989121032632

**Email:** [ab\\_najafi@iust.ac.ir](mailto:ab_najafi@iust.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

The physical and mechanical properties of wall tiles decrease more than floor tiles due to the rapid baking process. In the body of the floor tiles, due to the higher firing temperature and the possibility of forming a very useful mullite phase, fewer problems are seen in the final properties. These challenges double the necessity of conducting newer scientific studies in the field of the production process of tile bodies, especially wall tiles.

The conducted studies show that by changing the raw materials, the design method, controlling the production conditions and raw materials such as the grain size and the baking cycle, the problems caused by the rapid baking process in the bodies can be corrected to a large extent.

The final properties of the body of a wall tile depend on the formation of new compounds during the curing period. CaO and MgO are two oxides that drive these reactions. These two oxides are released from the decomposition of materials such as calcium carbonate and dolomite in the body. These two highly active oxides are combined with alumina and silica resulting from the decomposition of the structure of clays and also with free silica present in the initial mixture. New compounds include gelenite, anorthite, wollastonite and diopside. The value of each of these determines the final properties of the bodies such as mechanical strength, thermal expansion coefficient and moisture expansion. In the fast cooking process, the amount of formation of these phases depends very much on the particle size of raw materials, especially the materials supplying MgO and CaO oxides. At temperatures higher than 1000 degrees Celsius, the amount of unreacted quartz and feldspars in the structure is gradually reduced and the amount of pyroxene (like diopside), plagioclase (like anorthite) and melilite (like gelenite) phases increases [2, 3].

In tile bodies that have kaolin, this material loses its structural water due to heat and turns

into metakaolin [4, 5]. At high temperatures, a reaction chain is formed due to the penetration of CaO resulting from the decomposition of calcium carbonate in metakaolin. In this chain, metakaolin is transformed into gelenite and with more time, gelenite also becomes anorthite. In the fast cooking process, due to the lack of time to complete this chain, gelatin may be formed and remain as an intermediate phase, which, in addition to increasing the thermal expansion coefficient of the body, increases the tendency of the body to react with moisture in the environment. This combination increases the volume of the tile body and eventually destroys its structure. Anorthite phase not only reduces the coefficient of thermal expansion of the body, but also helps to increase the strength of the body by forming a microcomposite microstructure in the aluminosilicate field [6].

### Materials and Methods

The raw materials used in this research included two types of clay with codes clay(A) and clay(B), two types of feldspar with codes feldspar(A) and feldspar(B), bentonite, calcium carbonate, Talc powder, and sodium tripolyphosphate deflocculant, all selected from local sources. Table 1 shows the percentage of oxides in raw materials. Table 2 illustrates the raw materials, their properties and minerals extracted from various local sources.

### Results and Discussion

In Talc B samples, increasing the weight percentage of MgO, changing its supply source, and decreasing CaO lead to a sudden increase in the formation of the Diopside phase in the final microstructure, with a reduction in the weight percentage of both quartz and Anorthite. in comparison with the base sample. Meanwhile, compared to CA group samples, although it is expected to have an increasing trend of anorthite formation by raising the Talc weight percentage, it had a lower weight percentage due to the higher growth of MgO than CaO. It appears that it was replaced to form a more Diopside phase so that the changes slightly decreased in the weight percentage of

quartz. Moreover, decreasing the CaO/MgO ratio resulted in the diffusion of calcium in the structure of Albite and its transformation into Anorthite from samples CB1 to CB2; however, the weight percentage of Gehlenite is almost constant in the three samples of the microstructure. This result was described in the experiment of X's research. The triple equilibrium diagram (Figure 11) shows how Wollastonite is created in the triple system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. It can be observed that the Wollastonite phase can be formed by the interaction of both CaO and SiO<sub>2</sub> in free quartz, which causes the weight percentage reduction of quartz and the increase of the Wollastonite phase. Figure 12 depicts the changes in thermal expansion with temperature for CB1, CB2, and CB3 samples. In this group, the thermal expansion coefficient decreases owing to the positive effect of useful crystalline phases such as Anorthite and Diopside in the body, despite the reduction in the weight percentage of raw materials via a low expansion coefficient from samples CB1 to CB3. Comparing CB2 and CB3 shows that the impact of the 3% Anorthite phase weight rise on reducing the thermal expansion coefficient is much higher than Diopside with 5% weight reduction. Compared to the base sample, CB1 and CB2 samples contain a higher thermal expansion coefficient due to having a lower amount of the Anorthite phase, and CB3 encompasses a lower thermal expansion coefficient owing to the higher weight percentage of Diopside, including an almost equal amount of the Anorthite phase.

### Conclusion

In this research, various samples of common raw materials in the production of wall tiles were made by adding calcium carbonate (as the main source of CaO) and different sources of MgO and the effect of CaO/MgO ratio, the microstructure and final properties of these samples were investigated. The results obtained are:

- Not adding carbonate materials to the initial mixture causes a large amount of quartz to remain free and unreacted in the final microstructure, the formation of new phases in

the body and the water absorption percentage of the sample not reaching the standard level.

- The optimal weight percentage for calcium carbonate according to standard tests and final microstructure was 12% by weight. At less than this value, the final properties dropped and not much microstructural changes occurred. At more than this weight percentage, the formation of gelenite destructive phase was strengthened.
- In the samples containing talc B, decreasing the ratio of CaO/MgO to less than 4 causes a sudden increase in the weight percentage of diopside (up to about 15% by weight). An excessive decrease in this ratio (less than 3) causes a decrease in the diopside phase growth.

### Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

### Funding

No funding.

### Authors' contributions

Conducting experiments: Amir Hossein Mahmoud Hosseiny;  
Methodology and data analysis: Abolhassan Najafi, Gholamreza Khalaj;  
Initial writing: Abolhassan Najafi, Amir Hossein Mahmoud Hosseiny;  
Final writing: Gholamreza Khalaj.

### Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی تاثیر نسبت $\text{CaO/MgO}$ بر ساختار و خواص نهایی بدنه‌های کاشی دیوار در پخت سریع با استفاده از منابع اولیه تالک بروجرد و کربنات کلسیم عباس آباد

غلامرضا خلیج<sup>۱</sup>، ابوالحسن نجفی<sup>۱\*</sup>، امیرحسین محمودحسینی<sup>۲</sup>  
 ۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران  
 ۲- گروه علم و مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

## چکیده

**مقدمه:** در این پژوهش تاثیر نسبت  $\text{CaO/MgO}$  به عنوان اصلی‌ترین اکسیدهای فعال کننده واکنش‌ها در حین پخت کاشی دیواری بر مسیر تحولات و تشکیل فازهای مفید مانند آنورتیت، دیوپساید و ولستونیت و کاهش فاز مخرب ژلنیت و کوارتز آزاد مطالعه شد.

**روش:** در بخش اول تحقیق، به منظور تعیین مقدار بهینه کربنات کلسیم به‌عنوان اصلی‌ترین منبع تامین  $\text{CaO}$ ، نمونه‌هایی با ۰، ۶، ۱۲ و ۱۵ درصد وزنی ساخته شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، نمونه با ۱۲ درصد وزنی کربنات کلسیم به دلایل داشتن کوارتز آزاد کمتر، رشد بیشتر آنورتیت و فاز ژلنیت کمتر؛ همچنین جذب آب مناسب کاشی دیوار، ضریب انبساط حرارتی پایین، درصد انبساط رطوبتی کمتر و درصد انقباض پخت مناسب به عنوان بهترین نمونه انتخاب شد. در بخش دوم تحقیق، آمیزه‌های با ۱۲ درصد وزنی کربنات کلسیم و درصدهای وزنی ۵، ۷ و ۱۰ درصد از خاک‌های محلی تامین‌کننده  $\text{MgO}$  در ایران (تالک بروجرد) ساخته شدند.

**یافته‌ها:** آمیزه‌ها پس از شکل دهی با پرس، در فرایندی کاملاً صنعتی و در کوره پخت سریع، زینتر شدند. به وسیله آزمون پراش اشعه ایکس و به کمک روش پالایش Rietveld که در نرم افزار Maud انجام شد، درصد وزنی فازهای تشکیل‌دهنده ریزساختار نهایی به صورت کمی محاسبه شد.

**نتیجه‌گیری:** با افزایش درصد وزنی تالک و کاهش نسبت  $\text{CaO/MgO}$  به کم‌تر از ۴، درصد وزنی فاز دیوپساید تا ۱۵ درصد وزنی افزایش یافت. کاهش نسبت  $\text{CaO/MgO}$  به کمتر از ۳، موجب کاهش رشد فاز دیوپساید شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۵/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۹

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31926.1998](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31926.1998)

## واژه‌های کلیدی:

کاشی دیوار، دیلاتومتری، جذب آب، انبساط حرارتی، انقباض پخت، استحکام خمشی.

\* نویسنده مسئول: ابوالحسن نجفی

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران.

تلفن: ۰۹۱۲۱۰۳۲۶۳۲

پست الکترونیکی: [ab\\_najafi@iust.ac.ir](mailto:ab_najafi@iust.ac.ir)

## مقدمه

تمایل بدنه را به واکنش با رطوبت موجود در محیط زیاد می‌کند. این ترکیب موجب افزایش حجم زیاد در بدنه کاشی و در نهایت تخریب ساختار آن می‌شود. فاز آنورتیت نه تنها باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی بدنه می‌شود، بلکه با تشکیل ریزساختار میکروکامپوزیتی در زمینه آلومینو سیلیکاتی به افزایش استحکام بدنه‌ها کمک می‌کند [۷و۶]. همچنین به دلیل وجود مقداری MgO در مواد اولیه تشکیل دهنده بدنه کاشی‌ها، امکان رشد فاز مفید دیگری به نام "دیوپساید"<sup>۱</sup> نیز در بدنه وجود دارد. دیوپساید یک سیلیکات کلسیم-منیزیم با ساختار میله ای شکل است که می‌تواند باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی در بدنه-ها شود. مقدار ضریب انبساط حرارتی دیوپساید نیز به گونه‌ای است که باعث ایجاد انطباق پذیری زیاد بین لعاب و بدنه می‌شود [۸و۹]. در نتیجه به نظر می‌رسد که یکی از راه‌های تشکیل فازهای بلوری مفید (همچون آنورتیت و دیوپساید) و کاهش تشکیل فازهای نامناسب (همچون ژلنیت)، کنترل مقادیر دو اکسید MgO و CaO موجود در آمیز اولیه باشد. تاکنون تحقیقات متعددی در خصوص نقش این دو اکسید در خواص نهایی بدنه‌های کاشی، رفتار تف جوشی<sup>۸</sup> آن‌ها با رس‌ها و سایر اجزای بدنه، بررسی ریزساختار نهایی حاصل از برهم‌کنش آن‌ها با رس‌ها و سایر اجزای بدنه انجام شده است که می‌توانند در انجام تحقیق حاضر راهگشا باشند [۱۰، ۱۱ و ۱۲].

بررسی تبلور دو فاز آنورتیت و ژلنیت از ترکیب دو ماده کائولن و کلسیت و تشکیل ریزساختار میکروکامپوزیتی آنورتیت در زمینه آلومینوسیلیکاتی [۱۰]، بررسی اثر منابع مختلف تامین CaO بر خواص ریزساختاری و مکانیکی بدنه کاشی‌های پرسلانی [۱۱]، بررسی رفتار تف جوشی کلسیت و کائولن و تاثیر مقدار کلسیت بر مورفولوژی فازهای آنورتیت و مولایت [۱۲]، از جمله این پژوهش‌ها هستند. گفتنی است در هیچ یک از این مطالعات، تلاشی در جهت افزایش تبلور فاز آنورتیت و دیوپساید (که هر یک ویژگی مطلوب جداگانه‌ای را در بدنه ایجاد می‌کند) در کنار یکدیگر و حذف کامل فاز ژلنیت از طریق تغییر در آمیز اولیه انجام نشده است. تاکنون مطالعات بسیار کمی در زمینه بررسی تاثیر این تحولات در خواص نهایی بدنه‌های کاشی دیوار، به خصوص ویژگی مهم ضریب انبساط حرارتی و انبساط رطوبتی صورت گرفته است [۱۳ و ۱۴ و ۱۵]. همچنین بررسی تاثیر متقابل و همزمان دو اکسید CaO و MgO در جهت رسیدن به خواص یاد شده، از جمله مواردی است که در تحقیقات گذشته چندان توجهی به آن نشده است. در این پژوهش با توجه به ارتباط

خواص فیزیکی و مکانیکی در اثر فرایند پخت سریع در کاشی-های دیوار نسبت به کاشی‌های کف افت بیشتری می‌کند. در بدنه کاشی‌های کف به دلیل دمای بالاتر پخت و امکان تشکیل فاز بسیار مفید مولایت<sup>۱</sup>، مشکلات کمتری در خواص نهایی دیده می‌شود. این چالش‌ها، لزوم انجام مطالعات علمی جدیدتر در زمینه فرایند تولید بدنه‌های کاشی، به خصوص کاشی‌های دیوار را دو چندان می‌کند. مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهند که می‌توان با تغییر در مواد اولیه، نحوه طراحی آمیز، کنترل شرایط تولید و مواد اولیه از قبیل اندازه دانه و چرخه پخت، اشکالات به وجود آمده در اثر فرایند پخت سریع در بدنه‌ها را تا حد زیادی اصلاح نمود [۱]. خواص نهایی بدنه یک کاشی دیوار بستگی به تشکیل ترکیبات جدید در طول مدت پخت دارد. محرک این واکنش‌ها، دو اکسید CaO و MgO هستند. این دو اکسید از تجزیه موادی چون کربنات کلسیم و دولومیت در بدنه آزاد می‌شوند. این دو اکسید به شدت فعال، با آلومینا و سیلیس حاصل از تجزیه ساختار رس‌ها و نیز با سیلیس آزاد موجود در آمیز اولیه ترکیب می‌شوند. ترکیبات جدید شامل ژلنیت، آنورتیت، ولاستونیت و دیوپساید هستند. مقدار هریک از این‌ها تعیین کننده خواص نهایی بدنه‌ها از قبیل استحکام مکانیکی، ضریب انبساط حرارتی و انبساط رطوبتی است. در فرایند پخت سریع، میزان تشکیل این فازها بستگی بسیار زیادی به اندازه ذرات مواد اولیه، به خصوص مواد تامین کننده اکسیدهای CaO و MgO دارد. در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، به تدریج از مقدار کوارتز و فلدسپات‌های واکنش نکرده در ساختار کاسته شده و بر مقدار فازهای پیروکسن<sup>۲</sup> (همانند دیوپساید)، پلاژیوکلاس<sup>۳</sup> (مانند آنورتیت) و ملیلیت<sup>۴</sup> (همانند ژلنیت) افزوده می‌شود [۲ و ۳].

در بدنه‌های کاشی که دارای کائولن هستند، این ماده در اثر حرارت، آب ساختاری خود را از دست می‌دهد و تبدیل به متاکائولن می‌شود [۴ و ۵]. در دماهای بالاتر اثر نفوذ CaO حاصل از تجزیه کربنات کلسیم در متاکائولن، یک زنجیره واکنش به وجود می‌آید. در این زنجیره، متاکائولن به ژلنیت<sup>۵</sup> تبدیل شده و با گذشت زمان بیش‌تر، ژلنیت نیز به آنورتیت<sup>۶</sup> تبدیل می‌شود. در فرایند پخت سریع، به دلیل نبود زمان کافی در تکمیل این زنجیره، ممکن است ژلنیت به عنوان یک فاز میانی تشکیل شده و باقی بماند، که علاوه بر افزایش ضریب انبساط حرارتی بدنه،

5- gehlenite

6- anorthite

7 -diopside

8- sintering

1-Mullite

2 - pyroxen

3 - plagioclase

4 - melilite

در جهت رفع این مشکلات و گشودن افقی پیش روی فعالان و محققان، مطلوب نظر بوده است.

### مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل انواع رس‌ها، گدازآورها، تالک‌ها و کربنات‌ها استخراج شده از منابع گوناگون محلی است. در جدول ۱ برخی مشخصات این مواد نشان داده شده است.

برای مشخص کردن ضریب انبساط حرارتی کلبه نمونه‌ها از دستگاه دیلاتومتری ( - Expertsystem - Misura 3/32 ) استفاده شد. کلبه نمونه‌ها از دمای اتاق تا حدود ۷۰۰ درجه سانتیگراد، با سرعت ۱۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه مورد گرمایش قرار گرفتند. ضریب انبساط حرارتی در محدوده ۲۵ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد گزارش شد. ضریب انبساط حرارتی مواد اولیه‌ای تالک، کربنات کلسیم به طور مستقل قابلیت اندازه‌گیری نداشتند. نوع اکسیدها و مقدار آن‌ها در مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش، از طریق دستگاه فلورسانس اشعه  $X^1$  ( Venus Philips - 100 ) تعیین شد. آنالیز اکسیدی حاصل از این آزمون برای هر یک از مواد اولیه (بر حسب درصد وزنی) در جدول ۲ نشان داده شده است.

کلبه آمیزها با الگو قرار دادن یک آمیز اولیه که در شرکت صنایع کاشی و سرامیک به صورت تجربی آزموده شده و قابلیت تولید داشت، طراحی شد. ترکیب این آمیز پایه (آمیز PA) در جدول ۳ نشان داده شده است.

مستقیم خواص نهایی با مواد اولیه، ریزساختار نهایی، فازهای تشکیل شده، تحولات ریزساختاری و مسیر انجام این تحولات، سعی شد آمیزهای گوناگونی از منابع مختلف و رایج تهیه شود و هر یک به طور جداگانه مورد مطالعه قرار بگیرند. تعیین نسبت بهینه  $CaO/MgO$ ، با توجه به منبع تامین این اکسیدها (به عنوان هدف اصلی پژوهش)، با در نظر گرفتن ویژگی‌های زیر در بدنه‌ها انجام شد:

- داشتن میزان جذب آب استاندارد بدنه کاشی دیوار

- داشتن استحکام نهایی استاندارد بدنه کاشی دیوار

- داشتن ضریب انبساط حرارتی مناسب و منطبق با انواع لعاب‌ها

- داشتن انبساط رطوبتی حداقل در بدنه کاشی دیوار

- داشتن ریزساختار حاوی بیش‌ترین درصد وزنی فازهای بلوری مفید (همانند آنورتیت و دیوپساید) و کم‌ترین درصد وزنی فازهای بلوری مضر ( همانند ژلنیت و کوارتز آزاد)

شایان ذکر است در تحقیقات پیشین، عملیات حرارتی اغلب در کوره‌های الکتریکی آزمایشگاهی انجام شده [۱۵ و ۱۴ و ۱۳] اما در این پژوهش عملیات حرارتی برای تمامی نمونه‌ها در کوره‌های رولری پخت سریع صنعتی و در شرایط کاملاً تولیدی انجام می‌شود. دلیل این اقدام آن است که همان‌طور که پیش‌تر بیان شد علت اصلی بروز خواص نامطلوب در بدنه‌های کاشی، عدم تکمیل فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در فرایند پخت سریع است. لذا در اینجا، انجام فعالیتی علمی و عملی - و نه فقط آزمایشگاهی -

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه و محل معدن

نوع ماده	محل معدن	رنگ بعد از پخت	$\alpha(400^\circ C) \times 10^{-6} (\frac{1}{\%})$	مینرال‌های تشکیل دهنده
رس A	بویین زهرا	بژ	۷/۸۵	کوارتز - مسکوویت-کلسیت - هالوزیت
رس B	زاویه	قهوه ای روشن	۷/۵۲	کوارتز - دیکیت - مسکوویت
بنتونیت	همدان	کرم روشن	۶/۸۹	کوارتز - هالوزیت - ایلیت سدیم‌دار
فلدسپار A	عباس آباد	سفید	۸/۲۱	کوارتز - آلبيت
فلدسپار B	آباده	بژ تیره	۸/۵۴	کوارتز - ارتوکلاز - میکا - آلبيت کلسیم‌دار
کربنات کلسیم	عباس آباد	سفید	-	کربنات کلسیم (خلوص ۹۳ درصد)
تالک A	زنجان	سفید	-	کوارتز - آلبيت-تالک- ایلیت - کلینو کلور
تالک B	بروجرد	نخودی	-	تالک- کلریت- ایلیت-مسکوویت

<sup>1</sup>- X-Ray fluorescence

جدول ۲- عنوان درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده مواد اولیه بر اساس آنالیز XRF

ماده	درصد وزنی اکسید								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	%LOI
رس A	۶۷/۷۸	۱۵/۳۵	۲/۷۸	۰/۹۷	۱/۴۲	۳/۹۵	۱/۶۵	۰/۲۸	۵/۸۰
رس B	۶۶/۴۸	۲۱/۲۱	۰/۱۸	۰/۷۱	۰/۰۲	۳/۸۴	۱/۹۳	۰/۲۹	۵/۳۰
بنتونیت	۵۸/۴۷	۱۰/۳۶	۱۰/۶۳	۱/۸۵	۰/۳۱	۱/۹۰	۱/۶۸	۰/۱۸	۱۴/۶۱
فلدسپار A	۷۰/۳۳	۱۵/۲۷	۲/۸۸	۰/۶۳	۶/۰۱	۰/۶۷	۰/۴۳	۰/۲۵	۳/۵۰
فلدسپار B	۶۵/۶۳	۱۸/۰۶	۱/۸۲	۱/۲۰	۰/۸۰	۵/۶۳	۱/۹۰	۰/۳۰	۴/۹۰
تالک B	۳۰/۰۲	۲۲/۳۹	۰/۲۷	۲۴/۸۵	۰/۱۵	۱/۲۳	۸/۹۵	۰/۸۳	۱۰/۸۶
کربنات کلسیم	۰	۰/۶۹	۵۳/۰۶	۲/۰۵	۱/۰۰	۰/۱۷	۰/۴۵	۰/۰۵	۴۲/۵۰

جدول ۳- درصد وزنی مواد اولیه در آمیز پایه

آمیز پایه	درصد وزنی مواد اولیه						
	رس A	رس B	بنتونیت	فلدسپار A	فلدسپار B	کربنات کلسیم	تالک A
PA	۳۹	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۱	۷

کمک گرفته شد. معیار تعیین نمونه مناسب، ریزساختار دارای فازهای بلوری با ضریب انبساط حرارتی پایین، درصد انبساط رطوبتی پایین و درصد جذب آب نزدیک به مقادیر استاندارد بود. در جدول ۴، مشخصات نمونه‌های ساخته شده از نظر نوع و درصد مواد تشکیل دهنده نشان داده شده است.

#### ساخت نمونه با منابع مختلف MgO

پس از تعیین درصد وزنی مناسب کربنات کلسیم، برای افزایش میزان MgO و نیز به دست آوردن مقادیر گوناگون از نسبت CaO/MgO، یک سری نمونه مطابق جدول ۴، با اضافه کردن منابع حاوی این اکسید ساخته شد. در دسته نمونه CB، تالک B منبع تامین MgO است. ویژگی این منبع داشتن مقدار بسیار بالایی MgO (حدود ۲۵ درصد) و مقدار بسیار کم CaO (نزدیک به صفر) است. محدوده‌های مختلف از نسبت CaO/MgO و رخدادهای ریزساختاری مختلف در حین پخت می‌شود. درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده نمونه‌ها و نیز نسبت CaO/MgO (R) در جدول ۵ نشان داده شده است.

بر این مبنا، آمیزه‌هایی دیگر از مواد اولیه موجود، با تغییر مقدار این مواد و نیز جایگزینی دیگر تامین کننده‌های اکسیدهای MgO و CaO طراحی شد. هدف از طراحی این آمیزه‌ها اصلاح ریزساختار و خواص نهایی آمیز پایه و مطالعه میزان تاثیر هر متغیر در این اصلاحات است. به طور کلی آمیزه‌های طراحی شده در این فاز را می‌توان به سه گروه کلی تقسیم کرد: NC بدون منابع کربناتی، C با منبع کربنات کلسیم و CB با کربنات کلسیم و تالک B

#### تعیین مقدار بهینه کربنات کلسیم

اگرچه در بسیاری از منابع، محدوده مناسب مقدار استفاده از کربنات کلسیم ذکر شده است، به دلیل شرایط متفاوت کاری در هر پژوهش، برای تعیین مقدار بهینه و ثابتی برای این ماده، نمونه‌های NC، C<sub>1</sub>، C<sub>2</sub> و C<sub>3</sub> که به ترتیب ۰، ۶، ۱۲ و ۱۵ درصد وزنی کربنات کلسیم دارند، ساخته شد. برای تعیین این مقدار بهینه از مطالعه پراش اشعه X و بررسی سه متغیر ضریب انبساط حرارتی، درصد انبساط رطوبتی و درصد جذب آب

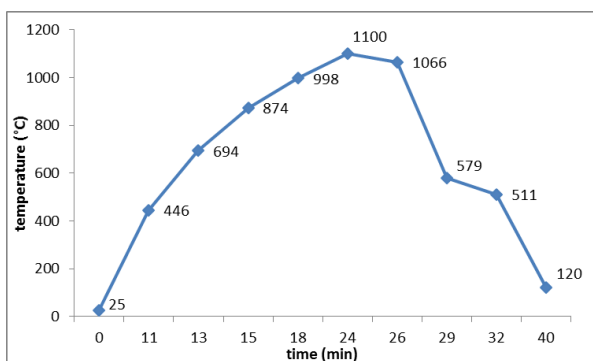
جدول ۴- درصد وزنی مواد اولیه در آمیزهای طراحی شده

آمیز	درصد وزنی مواد اولیه						
	رس A	رس B	بنتونیت	فلدسپار A	فلدسپار B	کربنات کلسیم	تالک B
NC	۴۷	۱۵	۱۰	۱۵	۱۳	-	-
C	۱	۴۵	۱۴	۹	۱۴	۱۲	۶
	۲	۴۲	۱۳	۹	۱۳	۱۱	۱۲
	۳	۴۱	۱۲	۸	۱۳	۱۱	۱۵
CB	۱	۴۰	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۲
	۲	۳۹	۱۲	۷	۱۲	۱۱	۱۲
	۳	۳۷	۱۱	۷	۱۲	۱۱	۱۲

جدول ۵- درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده و نسبت CaO/MgO در نمونه‌ها

آمیز	درصد وزنی اکسیدها										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	%LOI	R	
NC	۶۶/۷۶	۱۶/۰۷	۳/۰۷	۱	۱/۷۱	۳/۴۵	۱/۵۴	۰/۲۷	۶/۱۴	۳/۰۷	
C	۱	۶۲/۷۹	۱۵/۱۶	۶/۰۴	۱/۰۶	۱/۶۷	۳/۲۷	۱/۴۸	۰/۲۶	۸/۲۹	۵/۷
	۲	۵۸/۷۳	۱۴/۱۹	۹/۰۹	۱/۱۳	۱/۶۲	۳/۰۶	۱/۴۱	۰/۲۴	۱۰/۵۳	۸/۰۴
	۳	۵۶/۸۱	۱۳/۷۴	۱۰/۵۵	۱/۱۵	۱/۶۳	۲/۹۶	۱/۳۷	۰/۲۴	۱۱/۵۵	۹/۱۷
PA	۵۹/۱۱	۱۴/۴	۸/۴۱	۱/۵۸	۱/۹۱	۲/۹	۱/۳۸	۰/۲۵	۱۰/۰۲	۵/۳۲	
CB	۱	۵۶/۹۲	۱۴/۵۴	۸/۹۱	۲/۳۲	۱/۵۳	۲/۹۴	۱/۷۹	۰/۲۷	۱۰/۷۳	۳/۸۴
	۲	۵۶/۲۶	۱۴/۷۳	۸/۷۸	۲/۷۹	۱/۵۲	۲/۹۱	۱/۹۳	۰/۲۸	۱۰/۷۳	۳/۱۴
	۳	۵۵/۱۵	۱۴/۸۸	۸/۷۳	۳/۵۱	۱/۴۹	۲/۸۳	۲/۱۵	۰/۳۰	۱۰/۹۰	۲/۴۸

ساعت خشک شدند. پس از خشک شدن، کلیه بدنه‌ها در داخل کوره رولری صنعتی (Sacmi, RKK-2070) پخت شدند. نمودار چرخه پخت بدنه‌ها در داخل کوره در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودار دما - زمان چرخه پخت نمونه‌ها

پس از طراحی، هریک از آمیزها با نسبت‌های تعیین شده به همراه ۹۰ درصد وزنی آب و ۱ درصد وزنی روانساز سدیم تری پلی فسفات<sup>۱</sup> (STPP) با خلوص ۹۶ درصد، در یک جار حاوی گلوله‌های آلومینایی با یکدیگر مخلوط شدند. جار در آسیای سریع (Ceramic instruments, Mulini Serie S) رسیدن به درصد زبره ۵-۶ (بر روی الک استاندارد مش ۲۳۰) چرخانده شد. دوغاب‌های آماده شده به وسیله یک اسپری درایر آزمایشگاهی (Gabrielli, SD-80) تبدیل به گرانول شدند. گرانول هریک از بدنه‌ها پس از پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت و رسیدن به رطوبت ثابت ۶ درصد، در دستگاه پرس آزمایشگاهی (Gabrielli, 70T-semiaut. 200 bar) تبدیل به بدنه-های خام با ابعاد (۳۰×۷×۱۴۰ mm) شدند. فشار پرس در لحظه ضربه زدن بر روی ۱۵۰ بار تنظیم شد. هریک از بدنه‌ها در خشک‌کن آزمایشگاهی با دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱

<sup>۱</sup>- Sodium Tri Poly Phosphate



مداوم در دستگاه بن ماری و در آب جوش غوطه‌ور شدند. پس از خروج از دستگاه بن ماری، کلیه نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند و مجدداً طول آن‌ها اندازه‌گیری شدند. درصد انبساط رطوبتی نمونه‌ها مطابق رابطه (۲) محاسبه شد:

$$\text{رابطه (۲)} \quad \text{درصد انبساط رطوبتی} = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \times 100$$

که در آن  $D_2$  قطر نمونه پس از غوطه‌وری و  $D_1$  قطر نمونه پس از پخت است.

برای تعیین و بررسی فازهای تشکیل شده در ریزساختار کلیه نمونه‌ها، از دستگاه پراش اشعه X (Philips, PW 3040/60, Cu  $\alpha$ ) استفاده شد. همچنین برای تعیین مقدار کمی (درصد وزنی) هر یک از فازهای تشکیل شده در بدنه‌ها از نرم افزار Maud (Ver. 2.33, Rev. 1.5, 2010) استفاده شد. این نرم افزار برای تحلیل کمی از روش پالایش ریت ویلد<sup>۲</sup> استفاده می‌کند.

برای تعیین مقدار استحکام خمشی بدنه‌ها از دستگاه آزمون شکست سه نقطه ای (Clave - F-800N) استفاده شد. میزان مقاومت خمشی، مطابق استاندارد ISIRI 9169-4 از رابطه (۳) محاسبه شد:

$$\text{رابطه (۳)} \quad \sigma = \frac{3FL}{2Bd^2}$$

که در آن  $F$  نیروی وارد شده از طرف دستگاه (N)،  $L$  فاصله دو پایه ثابت (mm)،  $B$  عرض قطعه (mm)،  $d$  ضخامت مقطع شکست (mm) و  $\sigma$  مقاومت خمشی ( $N/mm^2$ ) نمونه است.

درصد انقباض پخت با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد:

$$\%S_f = \frac{L_d - L_f}{L_d} \times 100$$

که در آن  $L_d$  طول خشک نمونه (mm) و  $L_f$  طول بعد از پخت نمونه (mm) است.

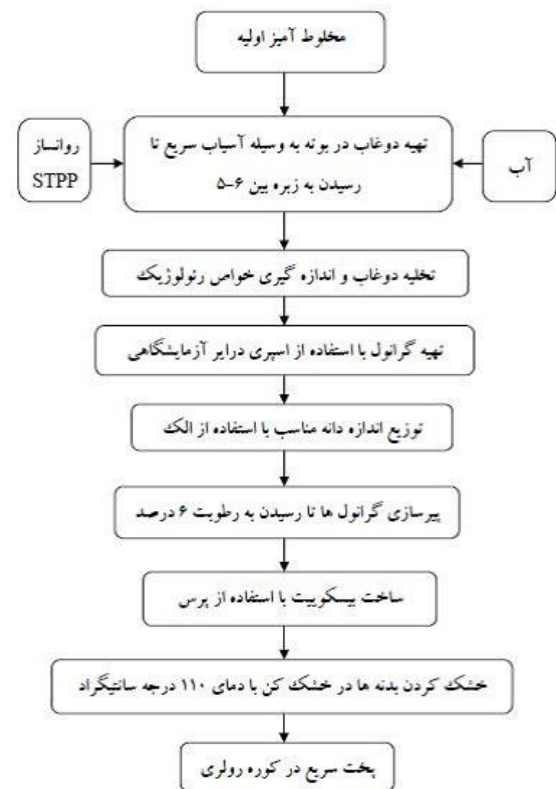
برای مشاهده ریزساختار نهایی و فازهای تشکیل شده کلیه نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (Vega II, TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۲</sup> (Mira 3, TESCAN) استفاده شد. نمونه‌های پخته شده، در

مراحل انجام شده را می‌توان به طور شماتیک در شکل ۲ مشاهده کرد.

برای تعیین درصد جذب آب، کلیه نمونه‌ها، مطابق استاندارد ISIRI 3994 پس از پخت، ابتدا وزن شدند و سپس به مدت ۲ ساعت در دستگاه بن ماری حاوی آب در حال جوش و سپس به مدت ۴ ساعت در آب با دمای محیط، غوطه‌ور شدند. آب اضافه سطوح نمونه‌ها، پس از پایان زمان غوطه‌وری خشک شده و نمونه‌ها وزن شدند. درصد جذب آب نمونه‌ها مطابق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\text{رابطه (۱)} \quad \text{درصد جذب آب} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

که در آن  $m_2$  جرم نمونه پس از خروج از آب و  $m_1$  جرم نمونه پس از پخت است.



شکل ۲- شماتیک مراحل ساخت نمونه‌ها

در انجام آزمون تعیین درصد انبساط رطوبتی مطابق استاندارد ISIRI 9169-10 عمل شد. طول کلیه نمونه‌ها بعد از پخت اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت به صورت

1-Scanning Electron microscope

2-Field Emission Scanning Electron Microscope

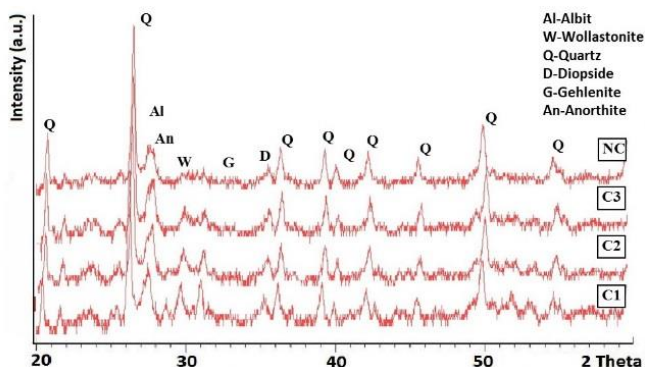
3-X-Ray diffraction

4-Rietveld Refinement

توان ساخت تخلخل‌های چندانی را نداشته و همان مقدار تخلخل نیز به دلیل نفوذ فاز مذاب تشکیل شده در حین فرایند پخت، پر شده و بدنه به طور افراطی منقبض می‌شود. کاهش درصد انقباض پخت، با افزایش درصد کربنات کلسیم در دو نمونه C1 و C2 نسبت به نمونه NC به دلیل وجود کربنات کلسیم و ایجاد تخلخل در این دو نمونه است. اما افزایش درصد انقباض پخت در نمونه C2 نسبت به C1 علی‌رغم افزایش کربنات کلسیم را می‌توان به غلبه نقش گدازآوری CaO موجود در کربنات کلسیم و تشکیل مقدار بیشتری فاز مذاب نسبت به تخلخل، در نمونه C2 نسبت داد. به نظر می‌رسد تشکیل افراطی فاز مذاب با افزایش میزان کربنات کلسیم در نمونه C3 نیز ادامه دارد، اما این بار تشکیل مقدار زیاد فاز مذاب موجب بسته شدن راه تخلخل‌ها می‌شود. در نتیجه گازهای تشکیل شده در حین فرایند پخت امکان خروج راحت از بدنه را نداشته و می‌توانند موجب باد کردن و انبساط و یا حتی ترک خوردن نمونه شوند [17]. در نتیجه روند افزایش انقباض پخت در نمونه C1 و C2 با رسیدن به نمونه C3 معکوس می‌شود.

مقدار فاز مذاب تشکیل شده در نمونه C3 را می‌توان با بررسی مقادیر درصد انبساط رطوبتی نیز ثابت کرد. فاز مذاب در بدنه پس از سرد شدن تبدیل به شیشه آمورف می‌شود. افزایش فاز شیشه در بدنه باعث بالا رفتن افزایش درصد انبساط رطوبتی آن می‌شود [18]. درصد انبساط رطوبتی در دو نمونه C1 و C2 یکسان است.

الگوی پراش اشعه X نمونه‌های NC، C1، C2 و C3 در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X نمونه NC و نمونه‌های گروه C

ابعاد ۵×۵×۲۰ میلی‌متر بریده شدند. مقطع مربعی قطعات به وسیله سمباده‌های شماره ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ کاملاً صیقلی شدند. سپس این مقاطع در محلول ۵ درصد وزنی اسید هیدروفلوئوریک به مدت ۱۵ ثانیه اچ شده و آماده قرار دادن در زیر میکروسکوپ شدند.

## نتایج و بحث

### تعیین درصد وزنی بهینه کربنات کلسیم

برای تعیین درصد وزنی بهینه برای کربنات کلسیم، نمونه‌های NC، C1، C2 و C3 به ترتیب با ۰، ۶، ۱۲ و ۱۵ درصد وزنی کربنات کلسیم ساخته شدند. نتایج آزمون‌های جذب آب، ضریب انبساط حرارتی، درصد انقباض پخت و درصد انبساط رطوبتی در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶- نتایج آزمون‌های جذب آب، ضریب انبساط حرارتی، درصد انقباض پخت و درصد انبساط رطوبتی نمونه‌های NC و گروه C

آزمون	نمونه			
	NC	C1	C2	C3
درصد جذب آب	۸/۹۰	۱۳/۵۲	۱۵/۲۶	۱۶/۷۴
$\alpha(400^\circ\text{C}) \times 10^{-6} (\frac{1}{^\circ\text{C}})$	۷/۴۸	۷/۸۵	۷/۸۰	۸/۱۲
درصد انقباض پخت	۱/۱۶	۰/۱۲	۰/۲۶	۰/۰۴
درصد انبساط رطوبتی	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۵

همانطور که از نتایج این جدول مشاهده می‌شود، نمونه NC دارای درصد جذب آب استاندارد و مناسب کاشی دیوار (از ۱۰ تا ۲۰ درصد) نیست. در این آمیز، به دلیل کمبود مواد فرار ناشی از عدم استفاده از کربنات کلسیم، در حین فرایند پخت، تخلخل به قدر کافی تشکیل نشده و در نتیجه میزان جذب آب آن پایین است. اما با افزایش تدریجی درصد وزنی کربنات کلسیم در نمونه‌های C1، C2 و C3، مواد فراری که در اثر تجزیه این ماده از خود تخلخل بر جای می‌گذارند نیز افزایش یافته و در نتیجه درصد جذب آب نیز به تدریج زیاد می‌شود [16].

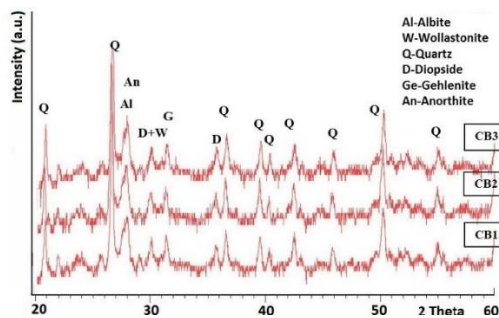
درصد انقباض پخت کاشی نیز باید در حدی باشد که در حین پخت باعث تغییر شکل<sup>۱</sup> بدنه نشود. معمولاً درصد انقباض پخت مناسب برای بدنه‌های کاشی دیوار باید کمتر از ۱ درصد باشد. نمونه NC دارای انقباض پخت نسبتاً زیادی است (۱/۱۶ درصد). دلیل این امر را می‌توان کم بودن مقدار تخلخل، ناشی از استفاده نکردن از کربنات‌ها در آمیز اولیه دانست (Das). در واقع بدنه

### 1-Deformation

ریزساختاری نمونه  $C_2$  دارای کوارتز آزاد کمتر نسبت به نمونه  $NC$ ، رشد بیشتر آنورتیت نسبت به نمونه  $C_1$  و فاز ژلنیت کمتر نسبت به نمونه  $C_3$  بود. ضریب انبساط حرارتی این نمونه نیز مقدار کمتری نسبت به نمونه‌های  $C_1$  و  $C_3$  دارد و از این لحاظ نیز دارای شرایط مناسب‌تری است. همچنین، خواص نهایی از قبیل درصد انقباض پخت، درصد جذب آب و نیز درصد انبساط رطوبتی در این نمونه، در مجموع دارای شرایط بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها بود. از همین رو در ساخت سایر نمونه‌ها نیز از ۱۲ درصد وزنی کربنات کلسیم استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده، نمونه  $C_2$  به دلایل جذب آب مناسب کاشی دیوار، ضریب انبساط حرارتی پایین، درصد انبساط رطوبتی کمتر، درصد انقباض پخت مناسب، دارای شرایط بهتری است.

### مشخصه یابی نمونه‌های حاوی منابع $MgO$

در این گروه، با افزایش درصد وزنی تالک  $B$ ، درصد  $MgO$  موجود در ساختار افزایش و در نتیجه نسبت  $CaO/MgO$  روند کاهشی دارد. مقدار نسبت  $CaO/MgO$  ( $R$ ) و درصد اکسیدهای  $CaO$  و  $MgO$  در جدول ۵ آمده است. الگوی پراش اشعه  $X$  نمونه‌های گروه  $CB$  در شکل ۴ زیر نشان داده شده است.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه  $X$  نمونه‌های گروه  $CB$

در جدول ۷ نتایج آزمون کمی به روش Rietveld که با استفاده از نرم افزار Maud انجام شده است برای نمونه‌های گروه  $CB$  نشان داده شده است.

### جدول ۷- درصد وزنی فازهای تشکیل شده در

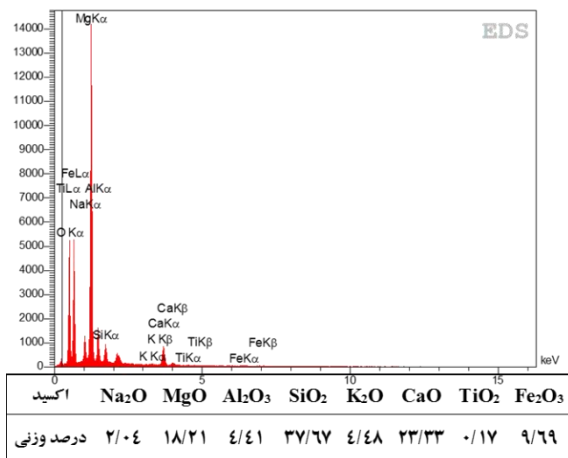
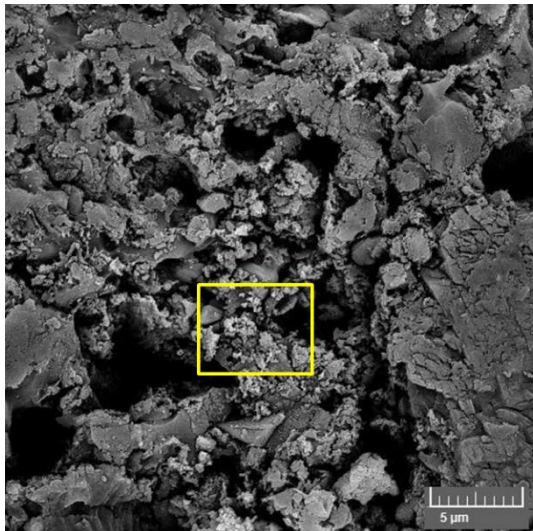
#### ریزساختار نهایی نمونه‌های گروه $CB$

نمونه	درصد وزنی فاز بلوری					
	کوارتز	آنورتیت	آلبیت	دیوپساید	ژلنیت	ولاستونیت
CB1	۳۲	۲۸/۵	۲۱/۳	۱۵	۳/۱	۰
CB2	۳۲/۵	۳۰/۸	۱۷	۱۵/۵	۳/۲	۱
CB3	۲۸/۵	۳۴/۵	۲۲	۱۰/۵	۳	۱/۵

همان‌طور که از الگوهای پراش مشخص است، پیک اصلی در همه نمونه‌ها مربوط به کوارتز است. در نمونه  $NC$  در اثر پخت، تغییرات ریزساختاری چندانی به وقوع نپیوسته است، چرا که به غیر از پیک‌های مربوط به کوارتز و آلبیت که در مواد اولیه سازنده آمیز نیز وجود داشتند، پیک مهم دیگری، ناشی از تبلور فاز بلوری جدید وجود ندارد. مشابه این تجربه در پژوهش‌های سایر محققان نیز دیده شده است [۱۸]. این موضوع به دلیل کمبود اکسیدهای  $CaO$  و  $MgO$  است که بعد از تجزیه رس‌ها و به کمک کوارتز موجود در بدنه، به وجود آوردن فازهای کریستالی جدید از جمله آلومینوسیلیکات‌های کلسیم و پیروکسن‌ها را تشویق می‌کنند [۱۵]. در نمونه  $C_1$  که دارای ۶ درصد وزنی کربنات کلسیم است، به تدریج نشانه‌هایی از تشکیل فاز ژلنیت در بدنه رویت شد. پیک اصلی مربوط به تشکیل این فاز در زاویه  $2\theta = 31/32^\circ$  واقع شده است. همچنین شدت نسبی پیک اصلی مربوط به کوارتز در زاویه  $2\theta = 26/60^\circ$  در نمونه  $C_1$  نسبت به نمونه  $NC$  کمتر است. به نظر می‌رسد که با افزایش مقدار  $CaO$ ، مقدار بیش‌تری کوارتز در واکنش تبلور فازهای جدید شرکت کرده و از مقدار کوارتز آزاد موجود در ساختار کاسته می‌شود. همچنین فاز آلبیت در زاویه  $2\theta = 27/5^\circ$  به صورت آلبیت کلسیم دار ( $Al_2(Na_{0.84}Ca_{0.16})Si_2O_8$ ) ظاهر شده است. این موضوع نشان دهنده نفوذ تدریجی کلسیم در ساختار آلبیت (به جای سدیم) و تشکیل آلومینوسیلیکات‌های کلسیم است. در پراش مربوط به نمونه  $C_2$ ، شدت نسبی پیک‌های مربوط به فاز کوارتز نسبت به نمونه  $C_1$  تغییر چندانی نکرده است. از طرفی، در مقایسه نمونه  $C_2$  و  $C_1$ ، شدت نسبی پیک مربوط به فاز ژلنیت کمی افزایش یافته است و این همراه با شروع نشانه‌هایی از تشکیل فاز آنورتیت در زاویه  $2\theta = 27/94^\circ$  است. این موضوع نشان دهنده آغاز زنجیره تبدیل ژلنیت به آنورتیت است. همچنین کلسیم بیشتری در داخل ساختار آلبیت نفوذ کرده، به طوری که استوکیومتری آلبیت ( $Al_2(Na_{0.75}Ca_{0.25})Si_2O_8$ ) بسیار به فاز آنورتیت نزدیک شده و ساختار مستعد تشکیل این فاز مفید شده است [۴]. در پراش مربوط به نمونه  $C_3$  شدت نسبی پیک‌های مربوط به کوارتز آزاد کاهش چشم‌گیری داشته است، اما به ظاهر این مقدار کوارتز صرف تشکیل مقدار نسبتاً زیادی فاز ژلنیت شده است. این در حالیست که تغییر چندانی در پیک مربوط به فاز آنورتیت مشاهده نشده و روند تبدیل ژلنیت به آنورتیت پیشرفت نداشته است. در هر چهار نمونه، به دلیل کمبود مقدار اکسید  $MgO$  فاز دیوپساید چندانی تشکیل نشده است [۱۹ و ۲۰].

با توجه به نتایج به‌دست آمده، نمونه  $C_2$  با ۱۲ درصد وزنی کربنات کلسیم به عنوان بهترین نمونه انتخاب شد. از لحاظ

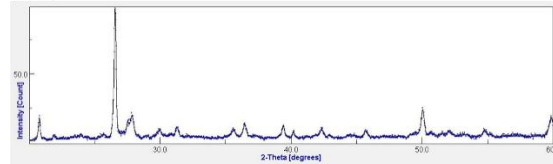
شده است، اگر شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی برای واکنش-های مرتبط فراهم باشد، فاز ولاستونیت و یا سایر فازهای مرتبط می‌توانند تشکیل شوند.



شکل ۶- تصویر FESEM از نمونه CB<sub>1</sub> به همراه آنالیز EDS ناحیه مشخص شده

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، امکان تشکیل فاز ولاستونیت از برهم کنش CaO و SiO<sub>2</sub> وجود دارد. در شکل ۸ تصویر SEM دو مقطع از نمونه CB<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. تصویر (الف) نشان دهنده یک بلور نسبتاً درشت کوارتز آزاد (مشخص شده با پیکان) است که در سایر بدنه‌ها نیز با ابعاد و شکل کم و بیش مشابه یافت می‌شود. شکل ۸ (الف)، نشان‌دهنده نحوه تشکیل بلورهای کوچک ولاستونیت بر روی یک ذره کوارتز آزاد در بدنه CB<sub>3</sub> است.

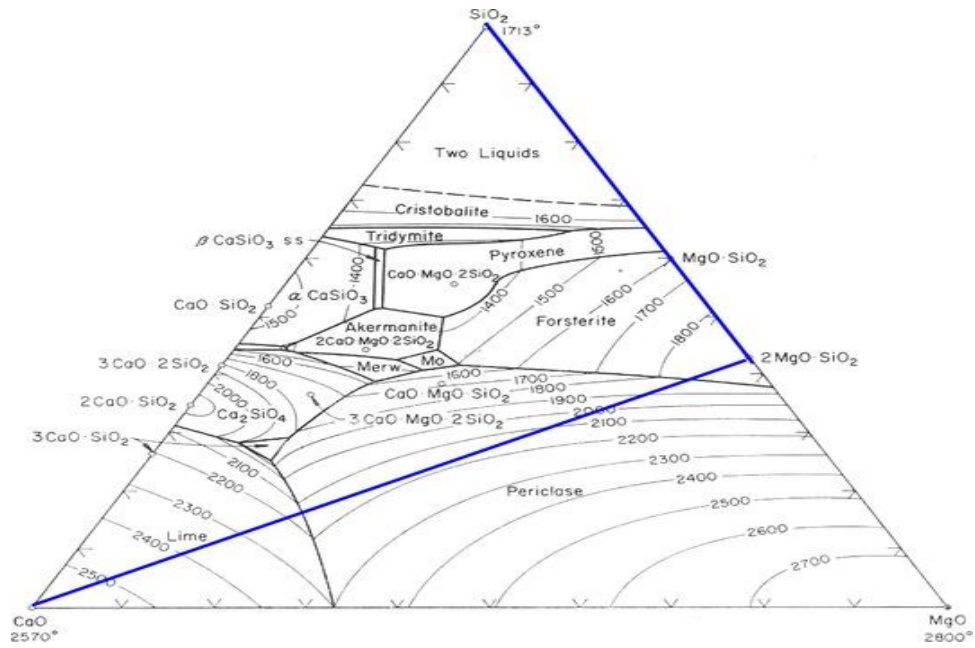
همچنین در شکل ۵ تصویر آزمون کمی پراش نمونه‌های این گروه در نرم‌افزار Maud نشان داده شده است.



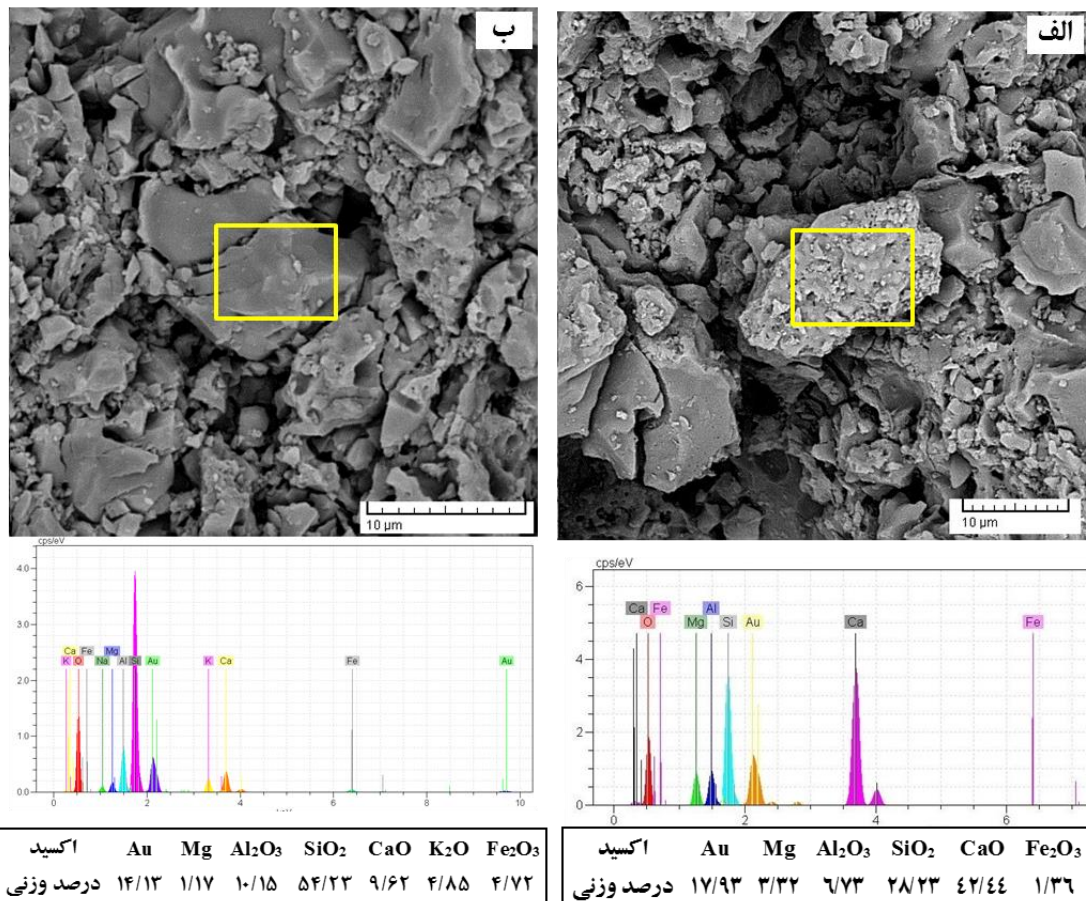
شکل ۵- تصویر آنالیز کمی نرم افزار Maud به روش Rietveld برای نمونه‌های گروه CB

در نمونه‌های حاوی تالک B، افزایش درصد وزنی MgO و کاهش CaO، منجر به افزایش فاز دیوپساید در ریزساختار نهایی شد. در مقایسه با نمونه پایه، تغییر منبع تامین کننده MgO و افزایش این اکسید، منجر به کاهش درصد وزنی کوارتز و آنورتیت شد. در تصویر FESEM شکل ۶، در نمونه CB<sub>1</sub> بلورهای بسیار ریز دیوپساید، با ساختاری تقریباً تیز و میله‌ای، رشد کرده است.

در جدول ۷، مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی تالک B، تشکیل فاز آنورتیت، روند افزایشی دارد، ولی در مجموع به دلیل افزایش نسبت MgO به CaO در مقایسه با نمونه تالک A، درصد وزنی فاز آنورتیت کاهش یافته و فاز دیوپساید افزایش یافته است. همچنین، درصد وزنی کوارتز اندکی کاهش یافته است. کاهش درصد آلبيت از نمونه CB<sub>1</sub> به CB<sub>2</sub> هم‌زمان با افزایش درصد آنورتیت نشان دهنده نفوذ کلسیم در ساختار آلبيت و تبدیل آن به آنورتیت است. درصد وزنی ژلنیت در ریزساختار در سه نمونه تقریباً ثابت است ولی درصد وزنی آنورتیت با کاهش نسبت CaO/MgO روند افزایشی دارد. همچنین روند کاهش درصد وزنی کوارتز تقریباً متناظر با افزایش فاز ولاستونیت است. به نظر می‌رسد تشکیل ولاستونیت از برهم کنش CaO با کوارتز آزاد و تشکیل آنورتیت از نفوذ CaO در ساختار آلومینوسیلیکات‌های موجود در آمیز اولیه انجام شده باشد. این نتیجه در پژوهش‌های قبلی نیز مورد اشاره قرار گرفته است [۱۳ و ۱۴]. نحوه تشکیل ولاستونیت را در سیستم سه تایی CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> در نمودار سه تایی تعادلی که در شکل ۷ آورده شده است نیز می‌توان نشان داد. هرچند برای رسیدن به تعادل حاکم در نمودارهای فازی، زمان کافی مورد نیاز است، و در فرایند پخت سریع امکان فراهم شدن این زمان وجود ندارد. در تحقیق حاضر که نمونه‌ها به صورت پخت سریع، ایجاد

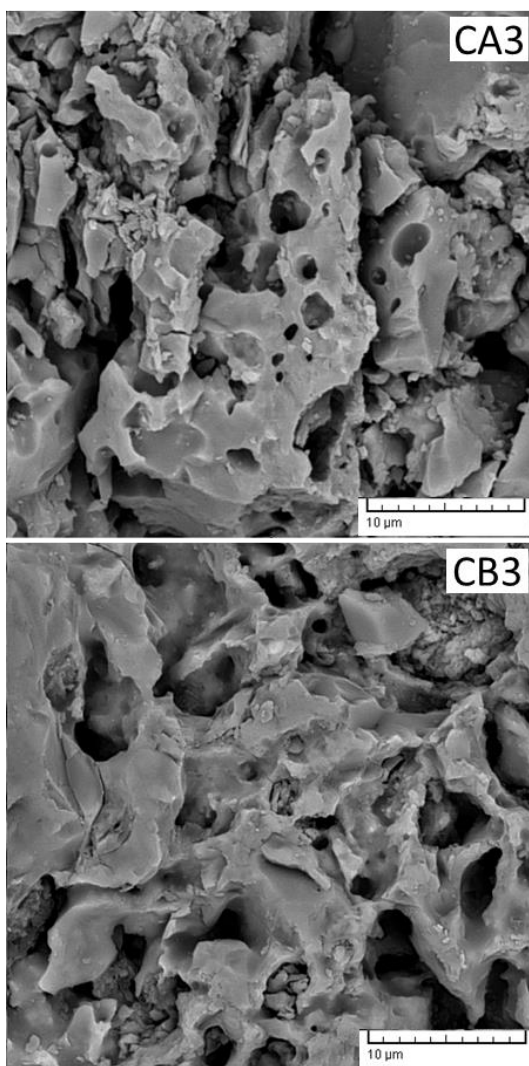


شکل ۷- نمودار تعادلی سه تایی SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO [۱۴]



شکل ۸- تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از نمونه CB<sub>3</sub>. (الف) بلور کوارتز آزاد، (ب) بلورهای ولاستونیت در حال تشکیل بر روی ذره کوارتزی

این احتمال وجود دارد که به دلیل کاهش گرانیوی<sup>۲</sup> فاز مذاب (ناشی از مقدار زیاد MgO) نفوذ یون‌های منیزیم (که تحرک<sup>۴</sup> بالایی نیز در مقایسه با یون‌های  $Al^{3+}$  و  $Si^{4+}$ ) دارند به خارج از فاز غنی از MgO و به سمت سیلیکات کلسیم تشدید شده باشد [۱۳]. افزایش تدریجی فاز آنورتیت نیز احتمالاً به دلیل نفوذ حجم بالایی از CaO به درون مذاب آلومینوسیلیکاتی است [۲۱]. همچنین احتمالاً مشابه این شرایط در مورد نفوذ یون  $Na^{+}$  در مذاب آلومینوسیلیکاتی و در نتیجه افزایش مجدد آلبیت، از نمونه CB<sub>۲</sub> به CB<sub>۳</sub> به وجود می‌آید. در پژوهش پیترز و ایبرگ که در سال ۱۹۷۸ بر روی برخی بدنه‌های رسی و کربناتی با استفاده از پراش اشعه ایکس در دما و زمان‌های مختلف زیرینگ انجام شد نمودارهای زیر رسم شد [۱۳].



شکل ۹- تصویر SEM نمونه CB<sub>۳</sub> و CA<sub>۳</sub>

همانطور که بیان شد، ولاستونیت معمولاً از واکنش بین CaO و کوارتز آزاد موجود در بدنه ایجاد می‌شود. در شکل ۸ (ب)، بلورک‌های کوچک در حال تشکیل بر روی دیواره یک ذره درشت فاز کوارتز مشاهده می‌شود، که با توجه به آنالیز اکسیدی حاصل از EDS، احتمالاً مربوط به فاز ولاستونیت است. آنالیز EDS مناطق مشخص شده نیز در زیر هر یک از تصاویر نشان داده شده است.

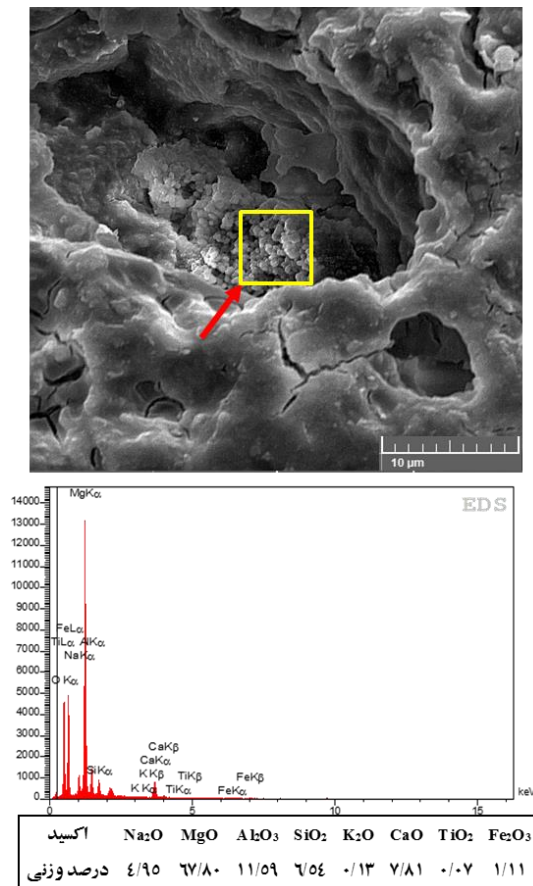
تصاویر SEM در شکل ۹، مقطعی از نمونه CB<sub>۳</sub> در مقایسه با CA<sub>۳</sub> (نمونه با ترکیب مشابه و با جایگزینی تالک A به جای تالک B) نشان می‌دهد. تصویر نشان دهنده آن است که ریزساختار نمونه CB<sub>۳</sub> دارای درصد فاز شیشه بیش‌تری نسبت به نمونه CA<sub>۳</sub> است. ساختار نمونه CB<sub>۳</sub> دارای تخلخل‌های کم‌تری نسبت به ساختار CA<sub>۳</sub> است که نشان دهنده بیش‌تر بودن فاز شیشه و نفوذ آن به داخل تخلخل‌ها و بستن حجم بالایی از آن‌ها است. ضمن اینکه تخلخل‌های موجود در ساختار CB<sub>۳</sub> دارای لبه‌های گردتری نسبت به تخلخل‌های نمونه CA<sub>۳</sub> است. همچنین کشیدگی بیش‌تر ریزساختار CB<sub>۳</sub> به دلیل تف جوشی بهتر و نفوذ بیش‌تر است.

با توجه به پیک زمینه در آزمون XRD (در شکل ۴) که با فاز شیشه متناظر است، مقدار تشکیل این فاز در نمونه‌های این گروه، از گروه CA بیشتر است. مقدار فاز شیشه در نمونه‌های CB<sub>۲</sub> و CB<sub>۳</sub> تقریباً یکسان و از نمونه CB<sub>۱</sub> بیش‌تر است. از الگوی پراش، نمونه CB<sub>۳</sub> دارای مقدار بیش‌تری فاز شیشه نسبت به نمونه CA<sub>۳</sub> است.

به نظر می‌رسد افزایش درصد وزنی MgO در داخل ساختار، با ایفای نقش گداز آوری، منجر به افزایش فاز مذاب در داخل ساختار شده است [۱۳]. مکانیزم تبدیلات فازی در این گروه به دلیل وجود فاز شیشه زیاد، احتمالاً از نوع جریان گرانیوی<sup>۱</sup> است. در اطراف فاز غنی از اکسید منیزیم، با افزایش دما به بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، جبهه‌های از فاز مذاب تشکیل می‌شود. این جبهه که همانند مرزی دور تا دور این فاز را فرا می‌گیرد، در تماس با مذابی سیلیکاتی حاصل از یوتکتیک CaO-SiO<sub>۲</sub> [۱۵] یا مذاب آلومینوسیلیکاتی حاصل از واکنش‌های ژلنیت قرار می‌گیرد [۱۳]. مرز تماس بین این دو فاز مذاب، ابتدا مسطح است، ولی با ادامه فرایند به صورت نامنظم یا انگشتی تغییر می‌کند. این مرز که تبادل یونی در آن اتفاق می‌افتد را در اصطلاح گرانیوی انگشتی<sup>۲</sup> گویند. نتیجه این فرایند تشکیل فاز مذابی غنی از MgO و حرکت آن به سمت دیگر فازهای مذاب است. در اینجا

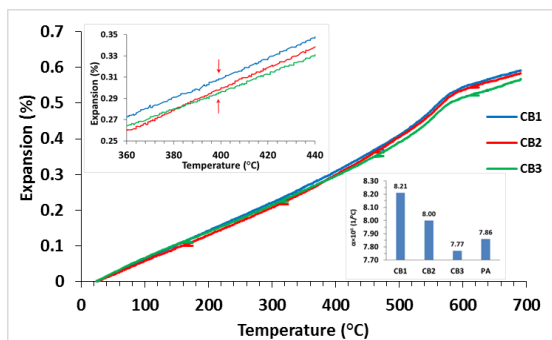
3- viscosity  
4- mobility

1- Viscose flow  
2- Viscous fingering



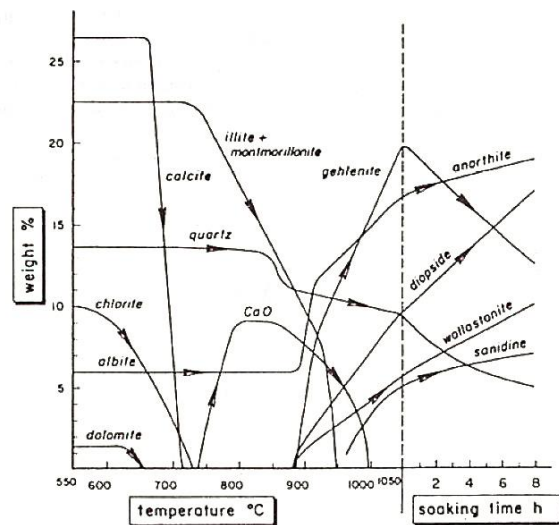
شکل ۱۱- تصویر FESEM نمونه CB<sup>۳</sup> به همراه آنالیز EDS ناحیه مشخص شده

در شکل ۱۲ نمودار درصد انبساط، نسبت به افزایش دما برای نمونه‌های گروه CB نشان داده شده است.



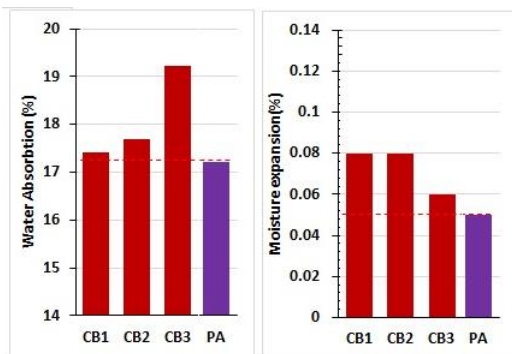
شکل ۱۲- نمودار درصد انبساط نسبت دما و ضریب انبساط حرارتی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در نمونه‌های گروه CB

در این گروه نیز علی‌رغم کاهش درصد وزنی مواد اولیه ضریب پایین از نمونه CB<sup>۱</sup> تا CB<sup>۳</sup>، ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد که به دلیل تاثیر مثبت فازهای بلوری مفیدی چون آنورتیت و دیوپساید در داخل بدنه است. به نظر می‌رسد تاثیر فاز



شکل ۱۰- نمودار تغییرات درصد وزنی فازهای مختلف نسبت به زمان قرار گرفتن در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد [۱۳]

همان‌طور که در شکل ۱۰ مشخص است، از دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به بعد فازهای آنورتیت، دیوپساید، ژلنیت و ولاستونیت روند افزایشی در بدنه دارند. افزایش ژلنیت تا قبل از رسیدن به دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد با شیب زیاد ادامه داشته و در این دما روند کاهشی دارد. با قرار گرفتن نمونه در این دما و اختصاص زمانی کافی، آنورتیت، دیوپساید و ولاستونیت همچنان به روند افزایشی خود ادامه داده و فرصت رشد دارند. اما در فرایند پخت سریع که زمان کافی برای رشد فازهای بلوری وجود ندارد، ریزساختار نهایی از قواعد مرسوم در پخت طولانی پیروی نمی‌کند [۲۲ و ۲۳]. بنابراین، این احتمال که با افزایش بیشتر MgO در نمونه CA<sup>۳</sup>، فاز مذاب غنی از این اکسید فرصت کافی برای جوانه زنی مجدد (جوانه زنی از فاز مذاب) را نداشته باشد چندان دور از ذهن نیست. به نظر می‌رسد فاز مذاب غنی از MgO با گرانبوی بسیار پایین، با نفوذ به تخلخل‌ها و نداشتن فرصت کافی برای جوانه زنی مجدد در همان نقطه باقی مانده است و MgO اضافه در تشکیل فاز دیوپساید شرکت نکرده است. در شکل ۱۱ تصویر SEM مقطعی از نمونه CB<sup>۳</sup> گرفته شده است، یک ناحیه غنی از MgO که احتمالاً به همراه فاز مذاب به داخل یک تخلخل وارد و در آنجا محبوس شده، به همراه آنالیز EDS نشان داده شده است.



شکل ۱۳- نتایج آزمون‌های استاندارد استحکام خمشی سه نقطه‌ای، انبساط حرارتی، درصد جذب آب و درصد

### انبساط رطوبتی

نمونه‌های گروه CB در مجموع عدد استحکام کمتری نسبت به سایر گروه‌ها دارند. این عدد پایین با توجه به درصد وزنی نسبتا بالای آنورتیت و دیوپساید در داخل ریزساختار چندان مناسب نیست. احتمال دارد که علت این امر، وجود برخی میکرو ترک‌های ریزساختاری در بدنه‌ها باشد. همچنین به نظر می‌رسد استحکام در نمونه‌های این گروه بیشتر تابع درصد وزنی دیوپساید بوده و روند کاهشی این مینرال در ریزساختار نهایی نمونه‌های این گروه باعث کاهش استحکام شده باشد [۲۴].

نمونه‌های گروه CB در مجموع دارای درصد انبساط رطوبتی به نسبت بالایی هستند. انبساط رطوبتی بالای این نمونه‌ها احتمالا به دلیل وجود درصد بالای فاز شیشه و فاز ژلنیت در ریزساختار است. افت درصد انبساط رطوبتی در نمونه CB۳ احتمالا به دلیل کاهش فاز ژلنیت است. همانطور که مشاهده می‌شود، کلیه نمونه‌ها دارای جذب آب استاندارد بدنه‌های کاشی دیوار (بین ۱۰ تا ۲۰ درصد) هستند. با افزایش درصد وزنی فاز شیشه در نمونه‌های گروه‌های CB و بیش‌تر بسته شدن تخلخل‌ها، درصد جذب آب در این بدنه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین درصد انبساط رطوبتی بالاتر در این نمونه‌ها نشان دهنده اینست که فاز شیشه و ژلنیت تاثیر بسیار زیادی در افزایش انبساط رطوبتی نمونه‌ها دارند. درصد جذب آب بسیار زیاد نمونه CB۳ یا می‌تواند به دلیل خطای اندازه‌گیری باشد و یا به این دلیل باشد که فاز شیشه در این نمونه تنها منجر به بسته شدن تخلخل‌های بسته شده و چندان در تخلخل‌های باز، که نقش زیادی در افزایش جذب آب دارند نفوذ نکرده است. در این تحقیق نمونه CB۳ دارای کم‌ترین ضریب انبساط حرارتی است. همچنین، این نمونه دارای کم‌ترین درصد انبساط رطوبتی در بین نمونه‌های این گروه است. اگرچه مجموع درصد وزنی فازهای مفید این نمونه اندکی از نمونه CB۲ کم‌تر است، اما با توجه به داشتن درصد وزنی کم‌تری از فاز نامطلوب ژلنیت و نیز

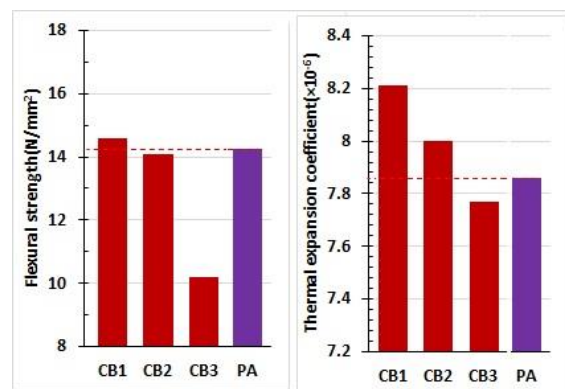
آنورتیت در کاهش ضریب انبساط حرارتی از دیوپساید بسیار بیش‌تر است. در مقایسه بین دو نمونه CB۲ و CB۳ این نکته به روشنی قابل فهم است. در نمونه CB۳، آنورتیت ۳ درصد وزنی بیش‌تر از نمونه CB۲ و دیوپساید ۵ درصد وزنی کم‌تر از CB۲ تشکیل شده است. اما در این تغییرات، تاثیر افزایش آنورتیت بر تاثیر کاهش دیوپساید غلبه کرده و ضریب انبساط حرارتی در نمونه CB۳ کاهش یافته است. در مقایسه با نمونه پایه، نمونه‌های CB۲ و CB۱ به دلیل داشتن مقدار کم‌تری از فاز آنورتیت، دارای ضریب انبساط حرارتی بیش‌تری هستند. اما نمونه CB۳ که دارای مقدار تقریبا برابری از فاز آنورتیت در مقایسه با نمونه پایه است، به دلیل درصد وزنی دیوپساید بیش‌تر، ضریب انبساط حرارتی کم‌تری دارد.

### نتایج آزمون‌های استاندارد

نتایج آزمون‌های استاندارد استحکام خمشی سه نقطه‌ای و درصد انبساط رطوبتی برای همه نمونه‌ها در جدول ۸ و شکل ۱۳ آورده شده است. شایان ذکر است با توجه به امکان بروز خطا در این آزمون، برای ایجاد دقت بیشتر، میانگین نتایج پس از سه بار آزمون گزارش شد. با توجه به نتایج آزمون مقاومت خمشی نمونه‌ها به جز CB۳، طبق استاندارد ISO10545-4، در طبقه BIII (استحکام بین ۱۲ تا ۱۵ نیوتن بر میلی‌متر مربع) قرار می‌گیرند.

جدول ۸- مقاومت خمشی نمونه‌ها

نمونه	CB۱	CB۲	CB۳	PA
مقاومت خمشی (N/mm <sup>2</sup> )	۱۴/۵۷	۱۴/۰۸	۱۰/۲۱	۱۴/۲۴
درصد انبساط رطوبتی	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۵
درصد جذب آب	۱۷/۴۱	۱۷/۶۹	۱۹/۲۱	۱۷/۲۱





- در نمونه‌های حاوی تالک B، کاهش نسبت CaO/MgO به کم‌تر از ۴، موجب افزایش ناگهانی درصد وزنی دیوپساید (تا حدود ۱۵ درصد وزنی) می‌شود. کاهش بیش از حد این نسبت (کم‌تر از ۳) موجب کاهش رشد فاز دیوپساید می‌شود.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها : امیرحسین محمودحسینی؛

تحلیل داده‌ها و نتایج: ابوالحسن نجفی، غلامرضا خلیج؛

نگارش اولیه: ابوالحسن نجفی، امیرحسین محمودحسینی؛

نگارش نهایی: غلامرضا خلیج.

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

خواص نهایی بهتر، نمونه CB<sup>۳</sup> به عنوان آمیز برگزیده این گروه انتخاب می‌شود.

### نتیجه گیری

در این پژوهش نمونه‌های گوناگونی از مواد اولیه متداول در تولید کاشی‌های دیوار با افزودن کربنات کلسیم (به عنوان منبع اصلی CaO) و منابع مختلف تامین MgO ساخته شده و تاثیر نسبت CaO/MgO بر ریزساختار و خواص نهایی این نمونه‌ها بررسی شد. نتایج به دست آمده عبارتند از:

- عدم افزودن مواد کربناتی به آمیز اولیه، موجب باقی ماندن مقدار بسیار زیادی کوارتز به صورت آزاد و واکنش نکرده در ریزساختار نهایی، عدم تشکیل فازهای جدید در بدنه و نرسیدن درصد جذب آب نمونه تا حد استاندارد می‌شود.

- درصد وزنی بهینه برای کربنات کلسیم با توجه به آزمون‌های استاندارد و ریزساختار نهایی، ۱۲ درصد وزنی بود. در کم‌تر از این مقدار خواص نهایی افت کرده و تحولات ریزساختاری چندانی رخ نداد. در بیش‌تر از این درصد وزنی، تشکیل فاز مخرب ژلنیت تقویت شد.

## References

1. Biffi, G., & Giovannini, R. (2003). Book for the production of the ceramic tiles. Gruppo editoriale Faenza.
2. Kim, J., Katsuki, H., Jongprateep, O., Boonsalee, S., & Pee, J. H. (2021). Investigation of the correlation between porcelain phase composition and bending strength using a Rietveld quantitative analysis. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 129(10), 619-624.
3. Yousaf, M., Iqbal, T., Hussain, M. A., Tabish, A. N., Haq, E. U., Siddiqi, M. H. & Mahmood, H. (2022). Microstructural and mechanical characterization of high strength porcelain insulators for power transmission and distribution applications. *Ceramics International*, 48(2), 1603-1610.
4. Traore, K., Kabre, T. S., & Blanchart, P. (2003). Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, 29(4), 377-383.

5. Traoré, K., Ouédraogo, G. V., Blanchart, P., Jernot, J. P., & Gomina, M. (2007). Influence of calcite on the microstructure and mechanical properties of pottery ceramics obtained from a kaolinite-rich clay from Burkina Faso. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 1677-1681.
6. Torres, F. J., de Sola, E. R., & Alarcón, J. (2006). Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles. *Journal of non-crystalline solids*, 352(21-22), 2159-2165.
7. Torres, F. J., & Alarcón, J. (2005). Pyroxene-based glass-ceramics as glazes for floor tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(4), 349-355.
8. Brasileiro, C. T., Conte, S., Contartesi, F., Melchades, F. G., Zanelli, C., Dondi, M., & Boschi, A. O. (2021). Effect of strong mineral fluxes on sintering of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(11), 5755-5767.

9. Dondi, M., Raimondo, M., & Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91-109.
  10. Zanelli, C., Marrocchino, E., Guarini, G., Toffano, A., Vaccaro, C., & Dondi, M. (2021). Recycling construction and demolition residues in clay bricks. *Applied Sciences*, 11(19), 8918.
  11. Kłosek-Wawrzyn, E., Małolepszy, J., & Murzyn, P. (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Procedia Engineering*, 57, 572-582
  12. Ke, S., Cheng, X., Wang, Y., Wang, Q., & Wang, H. (2013). Dolomite, Wollastonite and calcite as different CaO sources in Anorthite-based porcelain. *Ceramics International*, 39(5), 4953-4960.
  13. Peters, T. (1978). Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays., *American ceramic society bulletin*, 57.
  14. González-García, F., Romero-Acosta, V., García-Ramos, G., & González-Rodríguez, M. (1990). Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Applied Clay Science*, 5(4), 361-375.
  15. Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 621-634
  16. Dubale, M., Vasić, M. V., Goel, G., Kalamdhad, A., & Singh, L. B. (2022). Utilization of Construction and Demolition Mix Waste in the Fired Brick Production: The Impact on Mechanical Properties. *Materials*, 16(1), 262.
  17. Bozadjiev, L. S., Bozadjiev, R. L., Georgiev, G. T., & Doncheva, L. S. (2006). Diopside porcelain tile. *Bull. Am. Ceram. Soc*, 85, 12-9101.
  18. Mesbah, H., Wilson, M. A., Carter, M. A., & Shackleton, J. (2010, August). Effect of prolonged sintering time at 1200 C on the phase transformation and reactivity with moisture of fired kaolinite. In 11th International Conference on Ceramic Processing Science, ICCPS-11,(Zurich, Switzerland), The University of Manchester Library.
  19. Alonso-De la Garza, D. A., Guzmán, A. M., Gómez-Rodríguez, C., Martínez, D. I., & Elizondo, N. (2022). Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles addition on the microstructure and mechano-physical properties of ceramic tiles. *Ceramics International*.
  20. Wang, S., Li, X., Wang, C., Bai, M., Zhou, X., Zhang, X., & Wang, Y. (2022). Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(3), 1132-1140.
  21. Kronberg, T., & Hupa, L. (2020). The impact of Wollastonite and dolomite on chemical durability of matte fast-fired raw glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(8), 3327-3337.
  22. Hao, D., Akatsu, T., Kamochi, N., Inada, M., & Shiraishi, A. (2023). Near-zero sintering shrinkage in pottery with Wollastonite addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(2), 700-707.
  23. Amorós, J. L., Blasco, E., Moreno, A., & Feliu, C. (2022). Kinetics of the transformations occurring during the firing process of an industrial spray-dried porcelain stoneware body. *Ceramics International*, 48(12), 17611-17620.
۲۴. خلج، غلامرضا، نجفی، ابوالحسن، محمودحسینی، امیرحسین، (۱۴۰۱). بررسی تاثیر نسبت CaO/MgO بر ساختار و خواص نهایی بدنه‌های کاشی دیوار در پخت سریع با استفاده از منابع اولیه تالک زنجان و کربنات کلسیم عباس آباد، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۱۳(۴۹)، ۲۷-۴۰.