

## Research Paper

# Investigating the effect of CaO/MgO ratio on the structure and final properties of wall tile bodies in rapid firing using Zanjan 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: 2023/06/08

Accepted: 2023/06/12

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31925.1997](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31925.1997)

### Keywords:

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

### Abstract

**Introduction:** In this research, the simultaneous effect of CaO and MgO as the main oxides that activate the reactions during rapid firing of ceramic tiles on the path of transformations and the formation of the beneficial phase of Anorthite and the reduction of the harmful phase of Gehlenite was studied.

**Methods:** Calcium carbonate was chosen as a source of CaO oxide and talc powder as a source of MgO. After forming with a press, the mixtures were heat treated and the bodies were sintered. XRD, Dilatometry and SEM/FESEM analysis methods were used to evaluate the mechanism of product formation. The phases of the manufactured bodies were identified by X-ray diffraction test. The weight percentage of constituent phases was calculated through Maud software.

**Findings:** Investigations showed that with decreasing CaO/MgO ratio, the weight percentage of Anorthite phase increased. Similarly, with the decrease of CaO/MgO ratio, the coefficient of thermal expansion ( $7.75 \times 10^{-6}$  units per degree Celsius) was reported. Microstructural investigations showed that by fine-granulating the primary sources of calcium carbonate and talc, the harmful Gehlenite phase was removed from the final microstructure and the Anorthite phase increased (up to 10% by weight). Likewise, the crystals of Anorthite phase have grown more.

**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 Zanjan talc and Abbas Abad calcium carbonate as primary sources, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (49): 27-40.

**\*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

Over the centuries, the art of tile making, like other sciences and technologies, has gradually developed by expanding human knowledge and experience. In the last century, with the explosive advancement of technology, the production of various types of tiles with various applications and excellent quality in large volumes has become possible through extensive scientific studies and new machinery, so the production of tiles has evolved from the artistic activity into a knowledge-based industry [1-8]. With the increasing population and the emergence of the energy crisis in the last decades, using old production methods, in which tiles were fired for a long time, was no longer cost-effective. The advent of fast-firing methods reduced the long-term tile firing process to approximately 1 hour. By decreasing the sintering time, there is not enough time to complete all the physical and chemical reactions in the body, and the microstructural changes in the bodies are unbalanced [9-11]. Large amounts of raw materials may remain unreacted, and the crystalline phases formed are often semi-stable and intermediate. This issue causes undesirable physical, mechanical, and microstructural properties, such as low strength, an increase in the thermal expansion coefficient, an increase in moisture expansion, and the formation of delayed cracking in the bodies [12]. The durability of these tiles is much lower than those produced by old methods and using a long firing process. Physical and mechanical properties are dropped-off more in wall tiles than floor tiles resulting from the fast firing process [13]. In the body of floor tiles, there are fewer problems in the final properties due to the higher firing temperature and the possibility of forming a beneficial phase of Mullite [14,15].

### 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

As observed, the highest percentage of phase is related to Anorthite and quartz phases, with approximately 36% and 38%, respectively. As observed, Albite, Diopside, Gehlenite, and Wollastonite sub-phases are in the base body composition.

the thermal expansion coefficient increases by increasing temperature so that at a temperature of 400°C, the thermal expansion coefficient is approximately  $7.86 \times 10^{-6}$  (1°C).

More quartz gradually participated in the reactions than the base sample by increasing the percentage of MgO in the structure. Moreover, the amount of Anorthite in the bodies of this group, independently and in comparison to the base sample, increases gradually. In these samples, the predominant aluminosilicate is Anorthite.

### Conclusion

In the present research, several samples of common raw materials were created to produce wall tiles created by adding calcium carbonate (as the main source of CaO), in addition to different sources of MgO supply as well as the impact of the CaO/MgO ratio on the microstructure and final properties. The impact of fine-grind calcium carbonate and Talc A were also surveyed on the final microstructure. In the samples of Talc A, reduction of the CaO/MgO ratio increases the weight percentage of both Anorthite and Gehlenite and decreases the weight percentage of Diopside from CA1 to CA3. Moreover, the thermal expansion coefficient was decreased by  $0.07 \times 10^{-6}$  (1°C), while the percentage of thermal expansion was reduced by 0.20 units.

### 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 زنجان 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 همزمان  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  به عنوان اصلی‌ترین اکسیدهای فعال کننده واکنش-ها در حین پخت سریع کاشی‌های سرامیکی بر مسیر تحولات و تشکیل فاز مفید آنورتیت و کاهش فاز مخرب ژلنیت مطالعه شد.

**روش:** کربنات کلسیم به عنوان منبع تامین اکسید  $\text{CaO}$  و پودر تالک به عنوان منبع تامین کننده  $\text{MgO}$  انتخاب شدند. آمیزها پس از شکل‌دهی با پرس، عملیات حرارتی شده و بدنه‌ها زینتر شدند. برای ارزیابی سازوکار تشکیل محصول از روش‌های آنالیز  $\text{XRD}$ ،  $\text{Dilatometry}$  و  $\text{SEM/FESEM}$  استفاده گردید. فازهای بدنه‌های ساخته شده به وسیله آزمون پراش اشعه ایکس شناسایی شدند. از طریق نرم‌افزار  $\text{Maud}$  درصد وزنی فازهای تشکیل‌دهنده محاسبه شد.

**یافته‌ها:** بررسی‌ها نشان داد که با کاهش نسبت  $\text{CaO/MgO}$ ، درصد وزنی فاز آنورتیت روند افزایشی داشت. همین طور با کاهش نسبت  $\text{CaO/MgO}$  ضریب انبساط حرارتی روند کاهشی پیدا کردند. به طوری-که کمترین ضریب انبساط حرارتی ( $6 \times 10^{-6} \times 1/75$  واحد بر درجه سانتیگراد) گزارش شد. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که با ریزدانه کردن منابع اولیه کربنات کلسیم و تالک، فاز مضر ژلنیت از ریزساختار نهایی حذف و فاز آنورتیت (تا ۱۰٪ وزنی) بیشتر شد. همین طور فاز آنورتیت رشد بیشتری کرده است.

**نتیجه‌گیری:** در تحقیق حاضر، با توجه به ارتباط مستقیم خواص نهایی با مواد اولیه، ریزساختار نهایی، فازهای تشکیل شده، تحولات ریزساختاری و مسیر انجام این تحولات، بدنه‌های گوناگونی از منابع مختلف و رایج تهیه شد و هریک به طور جداگانه مورد مطالعه قرار گرفت و در آخر نسبت بهینه  $\text{CaO/MgO}$ ، با در نظر گرفتن ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ریزساختاری در بدنه‌ها مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۴/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱

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



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31925.1997](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31925.1997)

## واژه‌های کلیدی:

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

\* نویسنده مسئول: ابوالحسن نجفی

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

تلفن: ۰۹۱۲۱۰۳۲۶۳۳

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

## مقدمه

در طی قرون متمادی و با بالا رفتن دانش و تجربه بشر، هنر ساخت کاشی نیز همانند علوم و فنون دیگر، به تدریج رشد کرده است. در قرن اخیر و با پیشرفت فزاینده و انفجاری فناوری، تولید انواع کاشی‌ها، با کاربردهای گوناگون، با کیفیت عالی و در حجم انبوه به کمک مطالعات علمی گسترده و دستگاه‌های جدید میسر شده است، به طوری که تولید کاشی از قالب یک فعالیت هنری خارج و به صنعتی دانش محور تبدیل شده است [۱ و ۲]. با افزایش جمعیت و بروز بحران انرژی در دهه‌های اخیر، استفاده از روش‌های قدیمی تولید، که در آن‌ها پخت کاشی در زمان طولانی انجام می‌گرفت، دیگر مقرون به صرفه نبود. با ظهور روش‌های پخت سریع، روند پخت طولانی مدت کاشی‌ها تا حدود ۱ ساعت تقلیل پیدا کرد. با کاهش زمان زینترینگ، فرصت کافی برای تکمیل تمام واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی در داخل بدنه وجود ندارد و در اصطلاح روند تغییرات ریزساختاری در داخل بدنه‌ها به صورت غیر تعادلی دنبال می‌شود [۳ و ۴]. ممکن است مقدار زیادی از مواد اولیه به صورت واکنش نکرده باقی مانده، و فازهای بلوری تشکیل شده هم اغلب نیمه پایدار و میانی باشند. همین امر سبب می‌شود برخی خواص فیزیکی، مکانیکی و ریزساختاری نامطلوب از قبیل استحکام پایین، افزایش ضریب انبساط حرارتی، افزایش انبساط رطوبتی و تشکیل ترک‌های تاخیری در بدنه‌ها ایجاد شود [۵]. دوام و ماندگاری این کاشی‌ها بسیار پایین‌تر از کاشی‌هایی است که با روش‌های قدیمی و با استفاده از فرایند پخت طولانی تولید شده‌اند [۶]. خواص فیزیکی و مکانیکی در اثر فرایند پخت سریع در کاشی‌های دیوار نسبت به کاشی‌های کف افت بیشتری می‌کند. در بدنه کاشی‌های کف به دلیل دمای بالاتر پخت و امکان تشکیل فاز بسیار مفید مولایت، مشکلات کمتری در خواص نهایی دیده می‌شود [۷ و ۸]. مهم‌ترین شرط انطباق بین لعاب و بدنه، هم‌خوانی میزان ضریب انبساط حرارتی آنها است. در شرایط واقعی، ضریب انبساط حرارتی بدنه‌های تولید شده با خاک‌های محلی به دلیل نوع مینرال‌ها و ساختار تشکیل دهنده آنها بسیار بالاتر از لعاب‌های مصرفی بوده که این موضوع باعث بروز مشکلاتی از قبیل پوسته شدن لعاب و دشواری کنترل تاب محصولات نهایی می‌شود [۹]. لذا کاهش ضریب انبساط حرارتی بدنه‌های تولید شده و در نتیجه نزدیک شدن آن به ضریب انبساط لعاب‌ها از طریق اصلاح آمیز یکی از اهداف اصلی این مطالعه می‌باشد. 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. در بدنه‌های کاشی که دارای کائولن هستند، این ماده در اثر حرارت، آب ساختاری خود را از دست می‌دهد و تبدیل به متاکائولن می‌شود. در دماهای بالا در اثر نفوذ  $\text{CaO}$  حاصل از تجزیه کربنات کلسیم در متاکائولن، یک زنجیره واکنش به وجود می‌آید. در این زنجیره، متاکائولن به ژلینیت تبدیل شده و با گذشت زمان بیش‌تر (از پخت)، ژلینیت نیز به آنورتیت

تبدیل می‌شود [۱۱ و ۱۲]. در فرایند پخت سریع، به دلیل نبود زمان کافی در تکمیل این زنجیره، ممکن است ژلینیت به عنوان یک فاز میانی تشکیل شده و باقی بماند، که علاوه بر افزایش ضریب انبساط حرارتی بدنه، تمایل بدنه را به واکنش با رطوبت موجود در محیط زیاد می‌کند [۱۳]. این ترکیب (ترکیب ژلینیت و رطوبت) 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 ریز ساختار میکروکامپوزیتی در زمینه آلومینوسیلیکاتی به افزایش استحکام بدنه‌ها کمک می‌کند. یکی از راه‌های تشکیل فازهای بلوری مفید (همچون آنورتیت و دیوپساید) و کاهش تشکیل فازهای نامناسب (همچون ژلینیت)، کنترل مقادیر دو اکسید  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  موجود در آمیز اولیه باشد [۱۴ و ۱۵]. تاکنون تحقیقات متعددی در خصوص نقش این دو اکسید در خواص نهایی بدنه‌های کاشی، رفتار زینترینگ آن‌ها با رس‌ها و سایر اجزای بدنه، بررسی ریزساختار نهایی حاصل از برهم‌کنش آن‌ها با رس‌ها و سایر اجزای بدنه انجام شده است. تراور و همکارانش تبلور دو فاز آنورتیت و ژلینیت را از مخلوط کائولن و کلسیت مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق نشان داده شد که تشکیل آنورتیت در ریز ساختار بدنه‌ی ساخته شده، موجب بهبود خواص مکانیکی از جمله استحکام آن می‌شود. تفسیر این محققان از مکانیزم افزایش استحکام، تشکیل میکروساختار کامپوزیتی حاصل از تبلور بلورهای آنورتیت در بستر آلومینوسیلیکاتی بدنه بود [۱۷]. کلوکس و همکارانش در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی به بررسی رفتار زینترینگ کائولن (به عنوان اصلی‌ترین بخش یک بدنه سه‌تایی) با کلسیت پرداختند. در این تحقیق ۵ نمونه، از ترکیب دو ماده کائولن و کلسیت ساخته شد که در آن‌ها به ترتیب مقدار کلسیت افزایش و مقدار کائولن کاهش یافت. هدف از پژوهش آن‌ها، بررسی تاثیر کلسیت بر فرایند زینترینگ رس و تغییرات ریزساختار حاصل از افزودن مقادیر مختلف آن بر بدنه است [۱۸]. در پژوهشی که توسط کالترون و همکارانش با عنوان "واکنش فازی سیلیکات‌ها و کربنات در حین پخت سرامیک‌ها" انجام شد، توالی تشکیل برخی فازهای آلومینوسیلیکاتی در دماهای مختلف به صورت مقایسه‌ای برای خاک‌های با درصد متفاوت کربنات بررسی شد. در این تحقیق از ۲ بدنه آلومینوسیلیکاتی استفاده شده است. یکی شامل مواد اولیه دارای رس‌های ایلیتی، فیلوسیلیکات‌ها، کوارتز و فلدسپار است و دیگری که علاوه بر داشتن مواد اولیه بدنه قبلی از مواد اولیه دولومیت و کلسیت به عنوان منابع تامین کننده  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  استفاده شده است [۱۹].

با وجود پژوهش‌های مختلف در طی سال‌های گذشته در زمینه بررسی تغییرات ریزساختاری و فازی، رفتار زینترینگ اجزا یا یکدیگر، نقش‌های متفاوت اکسیدهای  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  در ریزساختار و خواص نهایی بدنه‌های کاشی و تبلور انواع فازهای بلورین؛ در تحقیقات گذشته، تمرکز چندانی بر روی مطالعه تاثیر هم‌زمان دو اکسید  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  نشده است و همین‌طور تلاشی در جهت افزایش تبلور فاز آنورتیت و دیوپساید (که هریک ویژگی مطلوب جداگانه‌ای را در بدنه ایجاد می‌کند) در کنار یکدیگر و حذف کامل فاز ژلینیت از طریق تغییر در ترکیب اولیه انجام

کلسیم، پودرتالک و روانساز سدیم‌تری‌پلی‌فسفات استخراج شده از منابع گوناگون محلی است. در جدول ۱، درصد اکسیدها در مواد خام نشان داده شده است. جدول ۲ درصد وزنی مواد اولیه در آمیز پایه (PA) را نشان می‌دهد. در ادامه با تغییر مقدار مواد اولیه و اندازه ذرات، آمیزهایی دیگری طراحی شدند که شامل کدهای CA (کربنات کلسیم و تالک)، CRA (کربنات کلسیم ریزدانه و تالک) و CAR (تالک ریزدانه و کربنات کلسیم) است. نوع و درصد وزنی مواد اولیه در کدهای طراحی شده در جدول ۲ آورده شده است. درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده نمونه-ها و نیز نسبت CaO/MgO (R) در جدول ۳ نشان داده شده است.

نشده است. در تحقیق حاضر، با توجه به ارتباط مستقیم خواص نهایی با مواد اولیه، ریزساختار نهایی، فازهای تشکیل شده، تحولات ریزساختاری و مسیر انجام این تحولات، بدنه‌های گوناگونی از منابع مختلف و رایج تهیه شود و هریک به طور جداگانه مورد مطالعه قرار گرفت و در آخر نسبت بهینه CaO/MgO، با در نظر گرفتن ویژگی-های فیزیکی، مکانیکی و ریزساختاری در بدنه‌ها مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ۲ نوع خاک رس با کدهای A و B، ۲ نوع فلدسپار با کدهای A و B، بنتونیت، کربنات

جدول ۱- درصد اکسیدها در مواد خام

ماده	محل معدن	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	بوین زهرا	۶۷/۷۸	۱۵/۳۵	۲/۷۸	۰/۹۷	۱/۴۲	۳/۹۵	۱/۶۵	۰/۲۸	۵/۸۰
رس B	زویه	۶۶/۴۸	۲۱/۲۱	۰/۱۸	۰/۷۱	۰/۰۲	۳/۸۴	۱/۹۳	۰/۲۹	۵/۳۰
بنتونیت	همدان	۵۸/۴۷	۱۰/۳۶	۱۰/۶۳	۱/۸۵	۰/۳۱	۱/۹۰	۱/۶۸	۰/۱۸	۱۴/۶۱
فلدسپار A	عباس آباد	۷۰/۳۳	۱۵/۲۷	۲/۸۸	۰/۶۳	۶/۰۱	۰/۶۷	۰/۴۳	۰/۲۵	۳/۵۰
فلدسپار B	آباد	۶۵/۶۳	۱۸/۰۶	۱/۸۲	۱/۲۰	۰/۸۰	۵/۶۳	۱/۹۰	۰/۳۰	۴/۹۰
تالک A	زنجان	۶۲/۳۴	۱۶/۳۲	۱/۰۰	۷/۶۲	۵/۹۰	۰/۴۷	۰/۸۵	۰/۲۸	۴/۶۲
تالک B	بروجرد	۳۰/۰۲	۲۲/۳۹	۰/۲۷	۲۴/۸۵	۰/۱۵	۱/۲۳	۸/۹۵	۰/۸۳	۱۰/۸۶
کربنات کلسیم	عباس آباد	۰	۰/۶۹	۵۳/۰۶	۲/۰۵	۱/۰۰	۰/۱۷	۰/۴۵	۰/۰۵	۴۲/۵۰
دولومیت	عبدل آباد	۱۱/۱۶	۲/۰۶	۲۷/۹۵	۱۷/۲۳	۱/۰۳	۰/۰۹	۰/۱۸	۰/۰۲	۳۹/۷۹

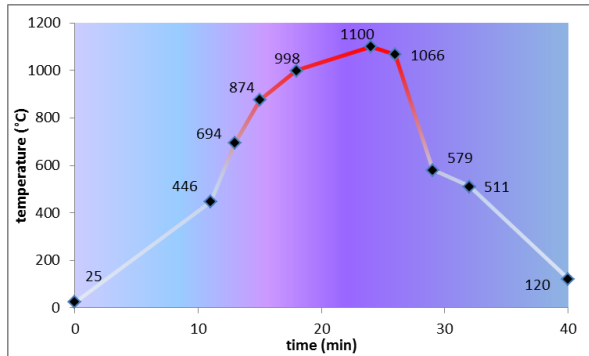
جدول ۲- درصد وزنی مواد اولیه در آمیز پایه و در مخلوط‌های طراحی شده

آمیز (درصد وزنی)	رس A	رس B	بنتونیت	فلدسپار A	فلدسپار B	کربنات کلسیم	تالک A
PA	۳۹	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۲	۷
۱	۴۰	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۲	۵
CA	۳۹	۱۲	۷	۱۲	۱۱	۱۲	۷
۳	۳۷	۱۱	۷	۱۲	۱۱	۱۲	۱۰
CRA	۳۷	۱۱	۷	۱۲	۱۱	۱۲	۱۰
CAR	۳۷	۱۱	۷	۱۲	۱۱	۱۲	۱۰

جدول ۳- درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده و نسبت CaO/MgO(R) در نمونه‌ها

آمیز (درصد وزنی)	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
PA	۵۹/۱۱	۱۴/۴	۸/۴۱	۱/۵۸	۱/۹۱	۲/۹	۱/۳۸	۰/۲۵	۱۰/۰۲	۵/۳۲
CA	۱	۵۸/۵۴	۱۴/۲۳	۸/۹۵	۱/۴۶	۱/۸۲	۲/۹۱	۱/۳۸	۰/۲۴	۶/۱۳
	۲	۵۸/۵۳	۱۴/۳۰	۸/۸۳	۱/۵۸	۱/۹۲	۲/۸۶	۱/۳۷	۰/۲۵	۵/۵۸
	۳	۵۸/۳۸	۱۴/۲۷	۸/۸۱	۱/۷۸	۲/۰۷	۲/۷۵	۱/۳۴	۰/۲۵	۴/۹۵
CRA	۵۸/۳۸	۱۴/۲۷	۸/۸۱	۱/۷۸	۲/۰۷	۲/۷۵	۱/۳۴	۰/۲۵	۱۰/۲۷	۴/۹۵
CAR	۵۸/۳۸	۱۴/۲۷	۸/۸۱	۱/۷۸	۲/۰۷	۲/۷۵	۱/۳۴	۰/۲۵	۱۰/۲۷	۴/۹۵



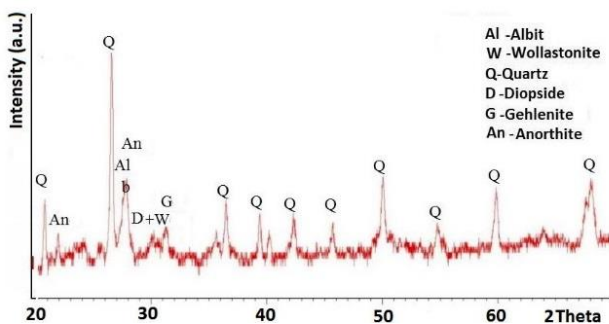


شکل ۲- نمودار پخت بدنه‌ها

برای تعیین ضریب انبساط حرارتی از دستگاه دیلاتومتری (Expertsystem - Misura 3/32 - ODLT) استفاده شد. برای تعیین و بررسی فازهای تشکیل شده در ریز ساختار کلیه نمونه‌ها، از دستگاه پراش اشعه X (Phillips, 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 Rietveld استفاده می‌کند. برای مشاهده ریز ساختار نهایی و عناصر تشکیل شده نمونه‌های پخته شده، در ابعاد  $20 \times 5 \times 5$  میلی‌متر تهیه شدند. مقطع مربعی قطعات به وسیله سمباده‌های تا شماره ۲۵۰۰ کاملاً صیقلی شدند. سپس این مقاطع در محلول ۵ درصد وزنی اسید هیدروفلوئوریک به مدت ۱۵ ثانیه اچ شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Vega II, TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Mira 3, TESCAN) استفاده شد.

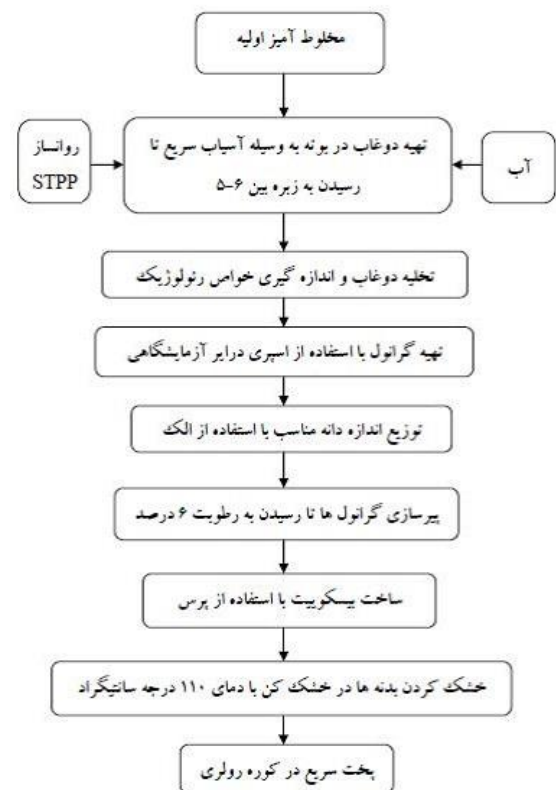
### نتایج و بحث

آنالیز پراش اشعه X نمونه پایه (PA) پس از پخت سریع در شکل ۳ و تصویر مربوط به آنالیز کمی که از طریق نرم‌افزار Maud و تکنیک Rietveld انجام شده است در شکل ۴ آورده شده است.



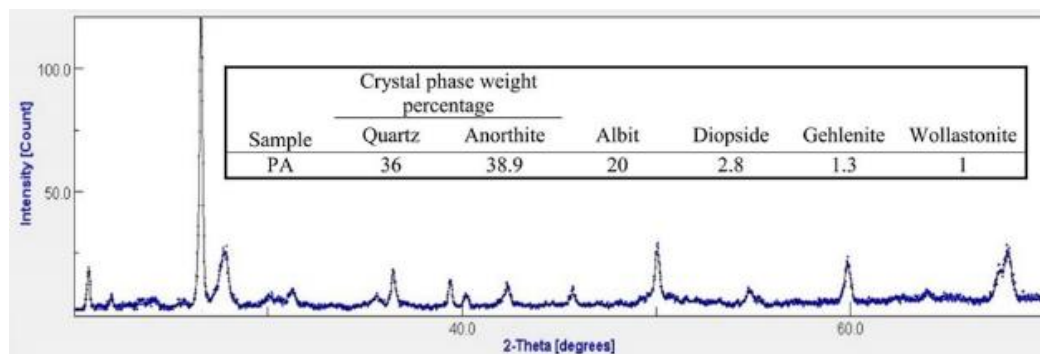
شکل ۳- آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه پایه (PA) پس از پخت سریع

شکل ۱ مراحل انجام کار را به طور شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک مراحل ساخت نمونه‌ها

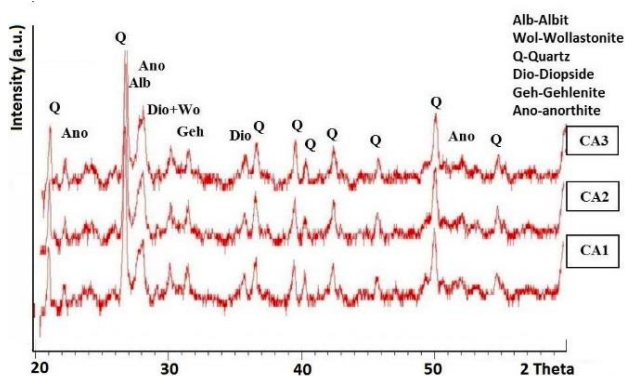
پس از طراحی، هر یک از آمیزها به همراه ۹۰ درصد وزنی آب و ۱ درصد وزنی روانساز سدیم‌تری‌پلی‌فسفات (به نسبت وزنی آمیزها)، در یک جار حاوی گلوله‌های آلومینایی با یکدیگر مخلوط شدند. جار در آسیاب سریع تا رسیدن به درصد زیره ۵-۶ (بر روی الک استاندارد مش ۲۳۰) چرخانده شد. دوغاب‌های آماده شده به وسیله یک اسپری درایر آزمایشگاهی تبدیل به گرانول شدند. در ادامه جهت ساخت نمونه‌های CRA و CAR، ابتدا تالک A و کربنات کلسیم را در جار کاملاً خشک با گلوله‌های آلومینایی به مدت ۱۲ دقیقه تحت آسیاب قرار گرفت. سپس از الک با مش ۶۰ عبور داده شد. کربنات کلسیم و تالک عبور کرده از الک که دارای اندازه دانه کوچک‌تر از ۳۰۰ میکرومتر هستند، به ترتیب برای ساخت نمونه‌های CRA و CAR استفاده شدند. گرانول هر یک از بدنه‌ها پس از پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت و رسیدن به رطوبت ثابت ۶ درصد، در دستگاه پرس آزمایشگاهی تبدیل به بدنه‌های خام با ابعاد  $(140 \times 7 \times 300 \text{ mm})$  شدند. فشار ویژه پرس در لحظه ضربه زدن بر روی ۱۵۰ بار تنظیم شد. هر یک از بدنه‌ها در خشک کن آزمایشگاهی با دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت خشک شدند. پس از خشک شدن، کلیه بدنه‌ها در داخل کوره رولری صنعتی پخت شدند. نمودار پخت بدنه‌ها در داخل کوره در شکل ۲ نشان داده شده است.



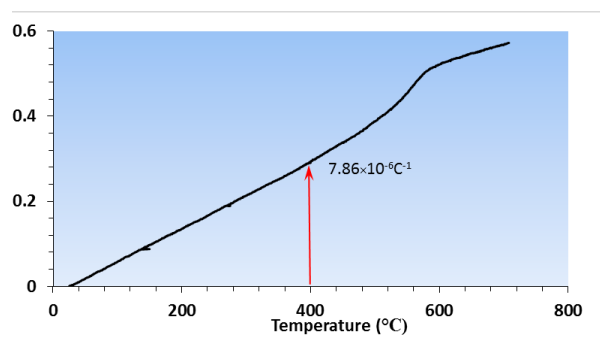
شکل ۴- تجزیه و تحلیل کمی فازهای تشکیل شده در ریزساختار نمونه PA در نرم افزار MAUD

شکل ۶ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های CA1، CA2، CA3 و شکل ۷ آنالیز کمی فازهای موجود در این نمونه‌ها پس از پخت سریع را نشان می‌دهد.

همانطور که ملاحظه می‌شود. در شکل ۵ نمودار درصد انبساط نسبت به افزایش دما، از دمای اتاق تا حدود ۷۰۰ درجه سانتیگراد برای نمونه پایه نشان داده شده است.



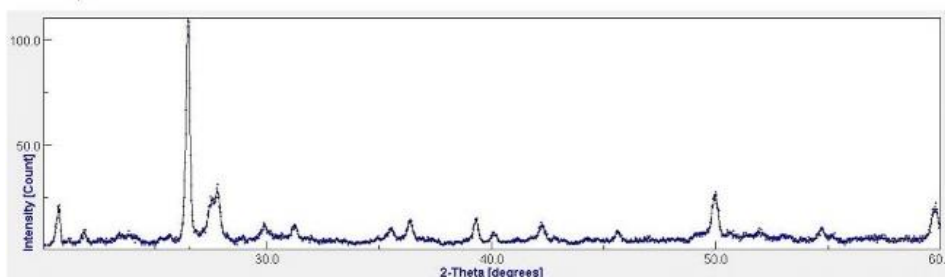
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های CA1، CA2 و CA3 پس از پخت سریع



شکل ۵- نمودار درصد انبساط نسبت به افزایش دما در نمونه پایه

همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش دما ضریب انبساط حرارتی افزایش یافته به طوری که در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد میزان ضریب انبساط حرارتی در حدود  $7.86 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$  است.

Crystal phase weight percentage						
Sample	Quartz	Anorthite	Albit	Diopside	Gehlenite	Wollastonite
CA1	31	40.2	20.7	3.6	0.2	4
CA2	30.6	44.2	20.4	3.4	0.6	0.5
CA3	26.2	46.5	21.5	2.6	1	2



شکل ۷- تجزیه و تحلیل کمی فازها در نمونه‌های CA1، CA2، CA3

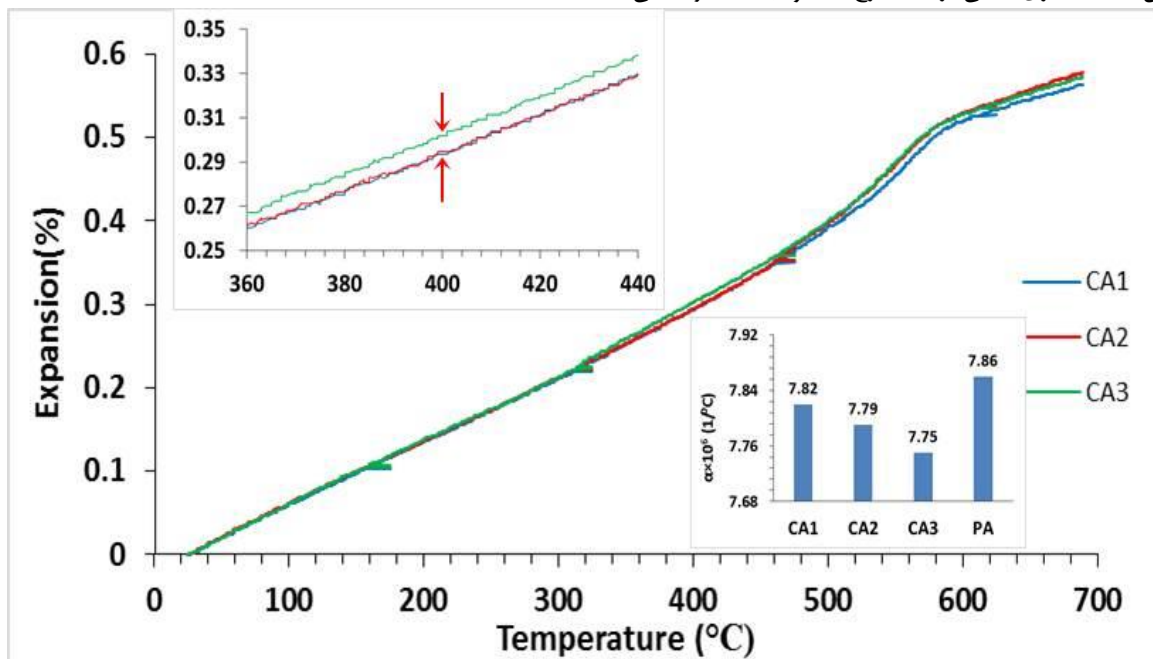


از افزایش دما است. در نتیجه نمودار درصد انبساط نسبت به دما به صورت خطی تغییر می‌کند و تغییرات درصد انبساط مربوط به استحاله-های فازی نیست. روند تغییرات ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های گروه  $CA$  در دمای  $400$  درجه سانتیگراد بر حسب مقدار  $CaO/MgO$  نشان می‌دهد که با افزایش درصد  $MgO$  و در نتیجه کاهش نسبت  $CaO/MgO$ ، ضریب انبساط حرارتی نیز روند کاهشی دارد. این موضوع نشان دهنده اهمیت نوع و مقدار فازهای بلوری تشکیل شده در ریز ساختار نهایی در اثر زینترینگ است. به نظر می‌رسد روند تغییرات ضریب انبساط حرارتی به طور غالب تحت تاثیر افزایش آنورتیت و کاهش کوارتز آزاد است. این موضوع در مقایسه بین نمونه‌های این گروه و نمونه پایه به خوبی قابل مشاهده است. نمونه پایه به دلیل داشتن مقدار بیش‌تری از فاز کوارتز آزاد و مقدار کمتری از فازهای مفید به خصوص آنورتیت دارای ضریب انبساط حرارتی بالاتری نسبت به نمونه‌های این گروه است.

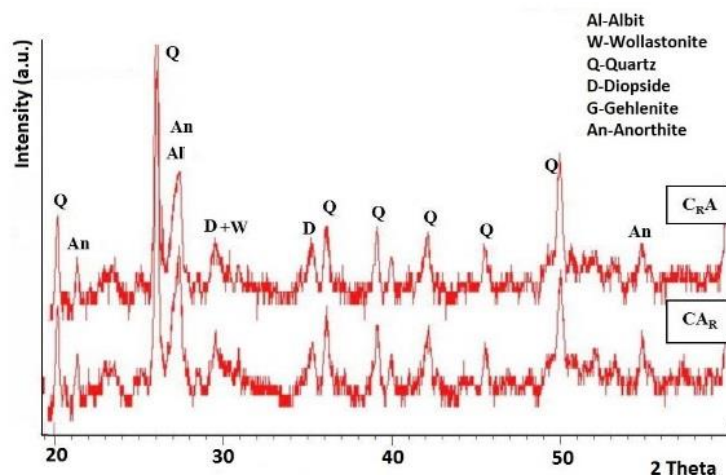
شکل ۹ الگوی پراش اشعه  $X$  نمونه‌های  $CA1$  و  $CA2$  و جدول ۴ آنالیز کمی فازهای موجود در این نمونه‌ها پس از پخت سریع را نشان می‌دهد.

همانطور که ملاحظه می‌شود در این گروه با افزایش درصد  $MgO$  موجود در ساختار، به تدریج کوارتز آزاد بیشتری نسبت به نمونه پایه، در واکنش‌ها شرکت کرده است. همچنین مقدار آنورتیت در داخل بدنه‌های این گروه چه به طور مستقل، و چه در مقایسه با نمونه پایه، به تدریج افزایش می‌یابد. در این نمونه‌ها، آلومینوسیلیکات غالب، آنورتیت است. به طور کلی با شروع تشکیل آلومینوسیلیکات‌ها در حدود  $900$  درجه سانتیگراد، افزایش بیشتر دما، روند تبدیلات را بیشتر به نفع آنورتیت متمایل می‌کند. این موضوع را محققان با توجه به انرژی آزاد گیبس مورد نیاز برای تبدیلات توجه کرده‌اند. در تبدیلات ریزساختاری بدنه‌ها، با افزایش دما تا حدود  $1100$  درجه سانتیگراد، سد انرژی تشکیل آنورتیت، با شیب تندتری نسبت به ژلنت کاهش می‌یابد. این موضوع دلیل تشکیل بیشتر آنورتیت نسبت به ژلنت است [۲۰].

شکل ۸ تغییرات انبساط حرارتی را با دما برای نمونه‌های  $CA1$ ،  $CA2$  و  $CA3$  نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود در هر ۳ نمونه با افزایش دما روند انبساط حرارتی افزایشی است به طوری که تا دمای  $400$  درجه سانتیگراد پرش و پیک خاصی در منحنی مشاهده نمی‌شود. پرش ایجاد شده در حدود دمای  $600$  درجه سانتیگراد مربوط به استحاله کوارتز آلفا به کوارتز بتا است. معمولاً ضریب انبساط حرارتی بدنه‌های کاشی در محدوده دمایی  $25$  تا  $400$  درجه سانتیگراد ملاک بررسی است. علت این امر آنست که این، بیشترین دمایی است که تا رسیدن به آن، استحاله فازی خاصی در بدنه‌ها رخ نداده و انبساط، صرفاً ناشی



شکل ۸- تغییرات در انبساط حرارتی با دما برای نمونه‌های  $CA1$ ،  $CA2$  و  $CA3$



شکل ۹- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های CRA و CAR پس از پخت سریع

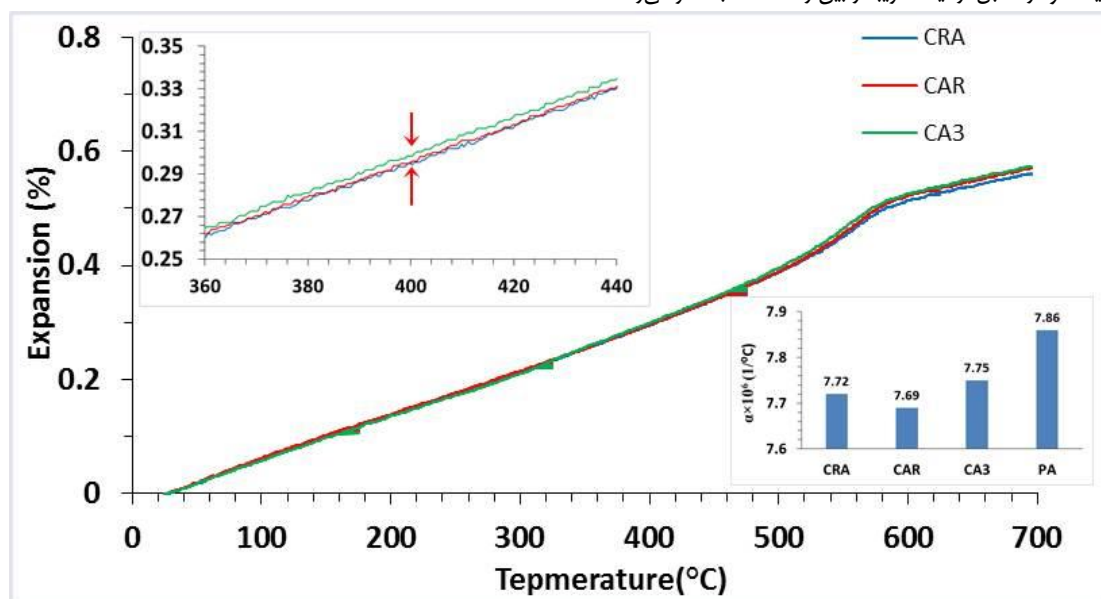
با ریزدانه شدن کربنات کلسیم، سرعت تبدیل زنجیره ژلنیت به آنورتیت بیشتر شده و علیرغم زمان کم برای تکمیل واکنش‌ها، این چرخه به خوبی کامل شده است. این موضوع همراه با کاهش درصد وزنی آلپیت نسبت به CA3 بوده که نشان از افزایش واکنش پذیری و نفوذ CaO در داخل ساختار آلومینوسیلیکات‌های بدنه در اثر ریزدانه شدن دارد. دلیل این امر را می‌توان به افزایش سطح ویژه فاز کربناتی و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری آن با آلومینو سیلیکات‌ها نسبت داد.

شکل ۱۰ تغییرات ضریب انبساط حرارتی را با دما برای نمونه‌های CRA، CAR، CA3 نشان می‌دهد.

جدول ۴- تجزیه و تحلیل کمی فازها در نمونه های CRA، CAR، CA3

نمونه	درصد وزنی فاز					
	کوارتز	آنورتیت	آلپیت	دیوپساید	ژلنیت	ولاستونیت
CRA	۲۲/۶	۵۷	۱۸/۸	۰/۲	۰	۱/۴
CAR	۲۷/۵	۵۰	۲۰	۱/۴	۰	۱/۵
CA3	۲۶/۲	۴۶/۵	۲۱/۵	۲/۶	۱	۲

در نمونه CRA با کربنات کلسیم ریزدانه، درصد وزنی آنورتیت ناگهان افزایش یافته و در مقابل، ژلنیت تقریباً از بین رفته است. به نظر می‌رسد

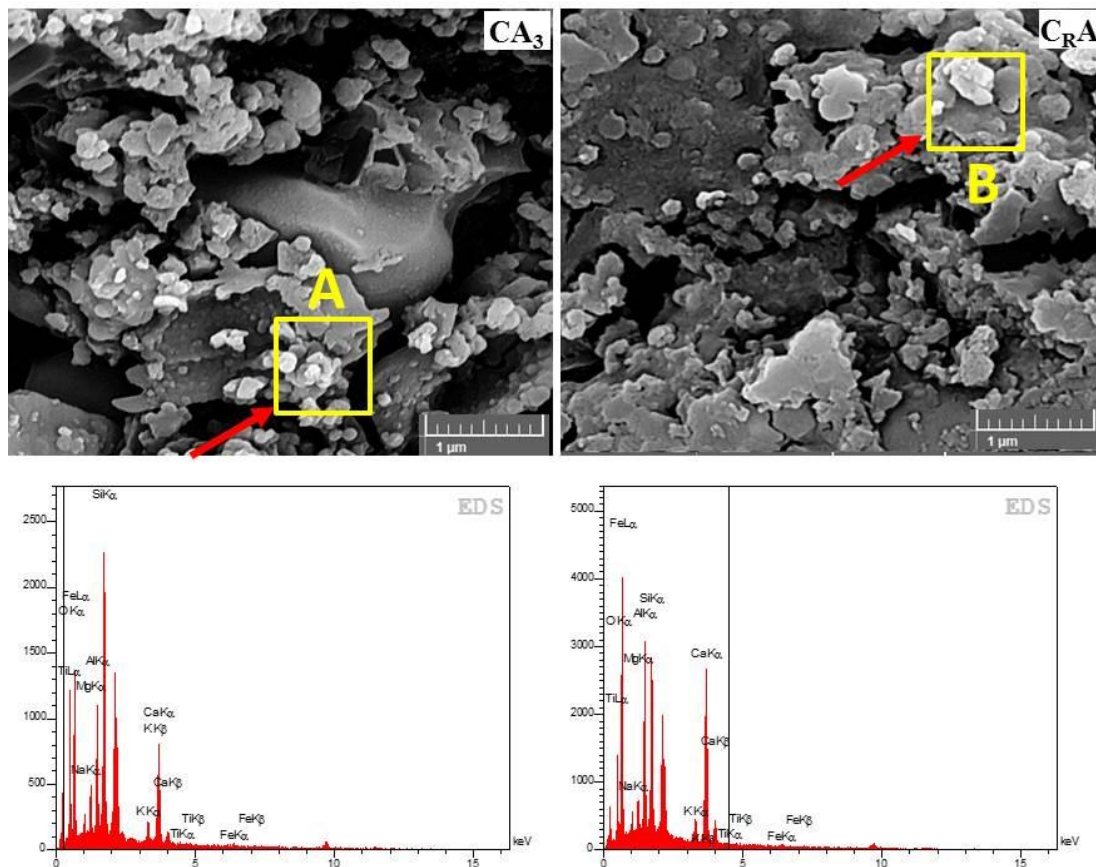


شکل ۱۰- تغییرات ضریب انبساط حرارتی با دما برای نمونه‌های CRA، CAR، CA3

FESEM به روش EDX آنالیز و بررسی شدند. همانطور که در جدول ۵ مشخص است نسبت اکسیدهای موجود در این نقاط با نسبت استوکیومتریک فاز آنورتیت تقریباً برابر است.

همانطور که ملاحظه می شود با ریزدانه کردن کربنات کلسیم و تالک و در نتیجه افزایش تبلور فازهای با ضریب انبساط حرارتی پایین مثل آنورتیت، ضریب انبساط حرارتی بدنه‌ها روند کاهشی دارد.

شکل ۱۱، تصویر FESEM/ EDX نمونه‌های CA3 و CRA را نشان می دهد. فازهای نشان داده شده با فلش بر روی تصاویر



شکل ۱۱- FESEM با آنالیز EDS نمونه های CRA و CA3

این سازوکار است [۲۰]. همچنین با توجه به نمودار مربوط به انرژی آزاد گیبس تشکیل آنورتیت و ژلنیت (شکل ۱۲)، در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد (دمای پخت نمونه‌های این تحقیق) انرژی آزاد تشکیل این فاز از طریق واکنش CaO با آلومینوسیلیکات‌ها کمتر از انرژی آزاد از طریق واکنش ایلیت با کربنات کلسیم است [۲۰]. در نتیجه به نظر می‌رسد مکانیزم تشکیل این دو فاز، از ترکیب CaO با آلومینو سیلیکات‌ها باشد که از نوع آلیت است [۲۱ و ۲۲]. فاز غالب در پودر تالک، آلیت است. میزان فازهای آنورتیت در نمونه CRA نسبت به نمونه CA3 اندکی بیشتر است که نشان‌دهنده پیشرفت رشد این فاز با ریزدانه کردن کربنات کلسیم است. نمودارهای ترمودینامیکی، صرفاً اثبات وجود این فازها در این محدوده دمایی بود و مباحث ترمودینامیکی و سینتیکی به صورت مبسوط در مقاله دیگری مطرح خواهد شد.

جدول ۵- درصد وزنی اکسیدها در نقاط مشخص شده در

شکل ۱۱

wt.%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	2.03	3.54	23.80	43.43	25.49	1.71
B	2.52	5.33	18.05	48.83	22.33	2.06

همانطور که در شکل ۱۱ و جدول ۵ ملاحظه می شود نمونه CA3 دارای مقدار زیاد فاز آنورتیت است. به نظر می رسد این موضوع به دلیل افزایش درصد وزنی MgO در این بدنه‌ها باشد و این اکسید نقش کانی سازی ۱ را برای تشکیل آنورتیت بازی کرده و به انحلال هرچه بیشتر کوارتز آزاد کمک می‌کند. درصد وزنی نسبتاً بالای فاز آنورتیت نسبت به ژلنیت به دلیل پایین تر بودن انرژی آزاد تشکیل این فاز در

<sup>1</sup>- mineralizer

منابع مختلف تامین MgO ساخته شده و تاثیر نسبت CaO/MgO بر ریزساختار و خواص نهایی این نمونه‌ها بررسی شد. همچنین تاثیر ریزدانه کردن کربنات کلسیم و تالک A نیز بر ریزساختار نهایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که عدم افزودن مواد کربناتی به آمیز اولیه، موجب باقی ماندن مقدار بسیار زیادی کوارتز به صورت آزاد و واکنش نکرده در ریز ساختار 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. در نمونه‌های حاوی تالک A، کاهش نسبت CaO/MgO موجب افزایش درصد وزنی آنورتیت و ژلنیت و کاهش درصد وزنی دیوپساید از نمونه CA1 تا CA3 می‌شود. همچنین ضریب انبساط حرارتی در این نمونه‌ها به میزان  $0.7 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$  واحد و درصد انبساط حرارتی به میزان  $0.20$  واحد کاهش یافت. ریزدانه کردن کربنات کلسیم و تالک A در نمونه CA3، تا ابعاد کوچک‌تر از  $300$  میکرومتر، موجب افزایش درصد وزنی آنورتیت، کاهش درصد وزنی دیوپساید و حذف کامل فاز ژلنیت شد. همچنین ریزدانه شدن کربنات کلسیم موجب درشت‌تر شدن فازهای آنورتیت می‌شود. ضریب انبساط حرارتی با ریزدانه کردن کربنات کلسیم و تالک A به ترتیب  $0.3 \times 10^{-6}$  و  $0.6 \times 10^{-6}$  کاهش پیدا کرد.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

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

### حامی مالی

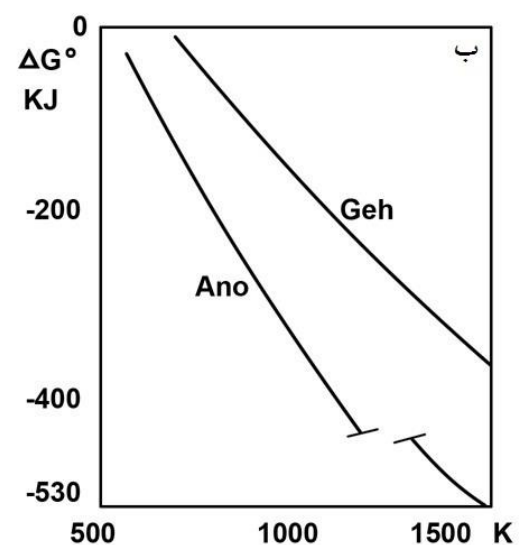
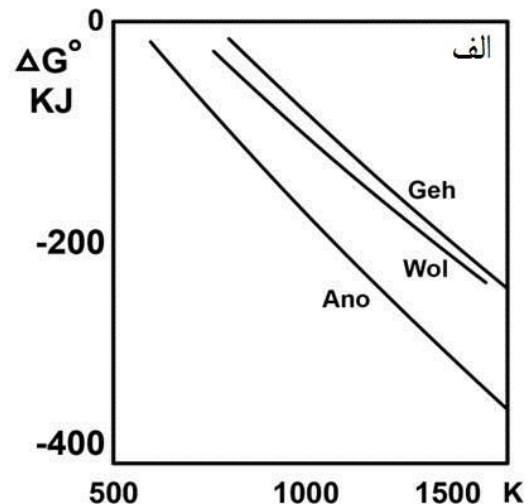
هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها: امیرحسین محمودحسینی؛  
تحلیل داده‌ها و نتایج: ابوالحسن نجفی، غلامرضا خلج؛  
نگارش اولیه: ابوالحسن نجفی، امیرحسین محمودحسینی؛  
نگارش نهایی: غلامرضا خلج.

### تعارض منافع

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



شکل ۱۲- نمودار تغییر انرژی آزاد گیبس از تشکیل فازهای آنورتیت، ژلنیت و ولستونیت (الف) از ترکیب ایلیت و کربنات، (ب) از ترکیب آلومینوسیلیکات‌ها و CaO [۲۰]

### نتیجه گیری

در این پژوهش نمونه‌های گوناگونی از مواد اولیه متداول در تولید کاشی های دیوار با افزودن کربنات کلسیم (به‌عنوان منبع اصلی CaO) و

## References

1. Biffi, G., & Giovannini, R. (2003). Book for the production of the ceramic tiles. Gruppo editoriale Faenza.
2. Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). Introduction to ceramics (Vol. 17). John Wiley & Sons.
3. Dondi, M., Raimondo, M., & Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. Applied Clay Science, 96, 91-109.
4. A. Vari, (2007), Drying And Firing Of Ceramic Tiles, S.A.L.A, Modena, Italy
5. Furlani, E., & Maschio, S. (2013). Mechanical properties and microstructure of fast fired tiles made with blends of kaolin and olivine powders. Ceramics International, 39(8), 9391-9396.
6. De Noni Jr, A., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S. (2010). Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. Materials Science and Engineering: A, 527(7-8), 1730-1735.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Das, S. K., Dana, K., Singh, N., & Sarkar, R. (2005). Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions. Applied Clay Science, 29(2), 137-143.
13. 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.
14. 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.
15. Bozadjiev, L. S., Bozadjiev, R. L., Georgiev, G. T., & Doncheva, L. S. (2006). Diopside porcelain tile. Bull. Am. Ceram. Soc, 85, 12-9101.
16. Amberg, C. R. (1944). Effect of additions of Diopside on properties of wall tile body. Journal of the American Ceramic Society, 27(11), 324-326.
17. Traore, K., Kabre, T. S., & Blanchart, P. (2003). Gehlenite and anorthite crystallisation

from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, 29(4), 377-383.

18. Kłosek-Wawrzyn, E., Małolepszy, J., & Murzyn, P. (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Procedia Engineering*, 57, 572-582.

19. 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.

20. 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.

۲۱. احمدی مقدم، هاجر، عبداللهی، مهدی. (۱۳۹۸). بررسی رفتار استحکام فشاری و مقاومت به سایش کاشی کف در دماهای تف جوشی مختلف، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۱۰(۳۷)، ۶۳-۷۴.

۲۲. قاسمی کهریزسنگی، سلمان، نعمتی، علی، شهرکی، عزیز، فاروقی، محمد. (۱۳۹۶). بهبود مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیت-دولومایتی (MgO-CaO) با استفاده از نانو ذرات اکسید زیرکونیم، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۷(۲۸)، ۱۳۵-۱۴۸.