

Research Paper

Investigating the effect of different sources of magnesium oxide on the structure and final properties of wall tile bodies containing CaO using rapid firing method

Gholamreza Khalaj¹, Abolhassan Najafi^{*1}, Amir Hossein Mahmoud Hosseiny²

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: 2023/08/17

Accepted: 2023/08/28

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31927.1999](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31927.1999)

Keywords:

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

Abstract

Introduction: In this research, the effect of different sources of magnesium oxide and the effect of CaO/MgO ratio, as the main oxides that activate the reactions during wall tile firing, 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 was studied.

Methods: Three groups with 12% wt. of calcium carbonate - as the main source of CaO supply - and different weight percentages (5, 7 and 10%) from local soils supplying MgO in Iran (Zanjan talc, Boroujard talc and Abdol-Abad dolomite) were built. After forming with a press, the mixtures were sintered in a fully industrial process and in a fast firing 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.

Findings: In the samples containing talc, with the increase of the weight percentage of talc and the decrease of CaO/MgO ratio, the weight percentage of Anorthite and Gehlenite phase increased and the Diopside phase decreased. Also, the coefficient of thermal expansion and moisture expansion test decreased by decreasing the ratio of CaO/MgO. In samples containing dolomite, increasing the weight percentage of CaO oxide, despite the acceptable weight percentage of MgO oxide, led the tendency of the structure towards the formation of more calcium aluminosilicates such as Anorthite and Gehlenite. The extreme increase of Gehlenite phase (6% wt.) caused a large increase in thermal expansion coefficient (8.35×10^{-6} units/degree Celsius) and moisture expansion percentage (0.12%) in the sample with 10% wt. dolomite.

Citation: Gholamreza Khalaj, Abolhassan Najafi, Amir Hossein Mahmoud Hosseiny, Investigating the effect of different sources of magnesium oxide on the structure and final properties of wall tile bodies containing CaO using rapid firing method, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (51): 1-16.

***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

Extended Abstract

Introduction

During the past years, many researches have been carried out in the field of microstructural and phase changes, sintering behavior of components with each other, different roles of CaO and MgO oxides in the microstructure and final properties of tile bodies and crystallization of various crystalline phases[1-5].

It has been done by various researchers

In the previous articles, some basic and general concepts in the tile and ceramic industry, raw materials used in all types of bodies and the role of each of these materials in the structure and final properties of tiles and the microstructural changes of bodies in During the baking process, it has been briefly examined[6-10].

In the past researches, there has not been much focus on studying the simultaneous effect of CaO and MgO oxides. According to the research, the presence of MgO oxide in the initial mixture causes the formation of a large amount of glass phase inside the body[11-15]. The formation of a large glass phase can change the mechanism of microstructural changes in general. It is possible that with the presence of abundant glass phase, the formation of crystalline phases does not follow linearly and directly the increase or decrease of various oxides inside the body. For example, it is possible that CaO oxide in direct contact with clay or aluminosilicates present in the structure has a different behavior from its behavior in the presence of MgO oxide and glass phase[16-20]. On the other hand, besides the fact that MgO oxide can directly participate in the formation of crystalline phases, it can also play a mineralizing role in the crystallization of other phases such as Anorthite. This means that the increase of MgO in the initial addition does not necessarily lead to the development of crystalline phases containing this oxide (for example, Diopside). Therefore, here, there is a context to study the mutual and simultaneous effect of these two oxides through their weight percentage ratio in the initial mixture. Also, a detailed and quantitative study has not been

done on the weight percentage of the phases formed in the final microstructure of various mixtures. A detailed quantitative study makes it possible to carefully examine the effect of the formed phases on the final properties, and especially the important feature of the thermal expansion coefficient - which has not received much attention from researchers - and the importance of each in improving or The quality of the bodies is well received[21-25].

In this research, the simultaneous effect of CaO and MgO oxides on the final microstructure was investigated through their weight percentage ratio. The weight percentage of the final crystalline phases was accurately calculated and a logical connection was made between these values with the final properties, especially the characteristics of the coefficient of thermal expansion and the percentage of moisture expansion. In this way, considering these properties, the optimal CaO/MgO ratio was determined in each of the mixed groups. During this study, the mechanism of transformations and the formation path of the final crystalline phases were also explained as much as possible using various identification tools such as X-ray diffraction and electron microscope.

Materials and Methods

To determine the water absorption percentage from the ISIRI 3994 standard, the moisture expansion percentage from the ISIRI 9169-10 standard, the bending strength value from the ISIRI 9169-4 standard, and the thermal expansion coefficient from the dilatometric device (Expertsystem - Misura 3/32 - ODLT) was used. X-ray diffractometer (Phillips, PW 3040/60, Cu $k\alpha$) was used to determine and examine the phases formed in the microstructure of all samples. Maude software (Ver. 2.33, Rev. 1.5, 2010) was also used to determine the quantity (weight percentage) of each of the phases formed in the bodies. This software uses Rietveld refinement method for quantitative analysis. A scanning electron microscope (Vega II, TESCAN) and a field emission scanning electron microscope (Mira

3, TESCAN) were used to observe the final microstructure and elements of the samples. Baked samples were prepared in dimensions of 5x5x20 mm.

Results and Discussion

In the CD group, according to the results, although sample 3CD has the highest total weight percentage of useful phases of Anorthite, Diopside and Wollastonite, but due to reasons such as the formation of a large amount of glass phase and the extreme formation of Gehlenite phase (more than any other sample in this According to the results, it has the highest coefficient of thermal expansion and percentage of moisture expansion among all the research samples. Therefore, it is not a good example. In the comparison between 1CD and 2CD samples, 1CD sample had more suitable conditions due to its lower thermal expansion coefficient and higher total weight percentage of useful phases and was chosen as the selected sample.

In samples containing dolomite, the presence of a large amount of CaO oxide (about 11% wt. and more than other groups) despite the presence of an acceptable weight percentage of MgO oxide (more than 2% by weight), leads the microstructure to extreme formation. led to Gehlenite phase (up to 6% by weight). This increase of Gehlenite phase, despite the presence of a large amount of Anorthite phase, causes a strong increase in moisture expansion and thermal expansion coefficient (more than all other groups).

Conclusion

In this article, 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 supply, and the effect of CaO/MgO ratio on the microstructure and final properties of these samples, checked out.

In samples containing dolomite, the presence of a large amount of CaO oxide (about 11% by weight and more than other groups) despite the presence of an acceptable weight percentage of

MgO oxide (more than 2% by weight), leads the microstructure to extreme formation of the Gehlenite phase (up to 6% by weight).

This increase of Gehlenite phase, despite the presence of a large amount of Anorthite phase, causes a strong increase in moisture expansion and thermal expansion coefficient (more than all other groups).

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:

Methodology and data analysis:

Initial writing:

Final writing:

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی اثر منابع مختلف اکسید منیزیم بر ساختار و خواص نهایی بدنه‌های کاشی دیوار حاوی CaO با استفاده از روش پخت سریع

غلامرضا خلج^۱، ابوالحسن نجفی^{۱*}، امیرحسین محمودحسینی^۲

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 اثر منابع مختلف اکسید منیزیم و تاثیر نسبت 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 ولاستونیت و کاهش فاز مخرب ژلنیت و کوارتز آزاد مطالعه شد.

روش: سه گروه آمیز با ۱۲ درصد وزنی کربنات کلسیم - به‌عنوان اصلی‌ترین منبع تامین CaO- و درصدهای وزنی گوناگون (۵، ۷ و ۱۰ درصد) از خاک‌های محلی تامین‌کننده MgO در ایران (تالک زنجان، تالک بروجرد و دولومیت عبدالآباد) ساخته شدند. آمیزها 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 ریز ساختار نهایی به صورت کمی محاسبه شد.

یافته‌ها: در نمونه‌های حاوی تالک، با افزایش درصد وزنی تالک و کاهش نسبت CaO/MgO، درصد وزنی فاز آنورتیت و ژلنیت افزایش و فاز دیوپساید کاهش یافت. همچنین ضریب انبساط حرارتی و آزمون انبساط رطوبتی با کاهش نسبت CaO/MgO؛ کاهش یافت. در نمونه‌های حاوی دولومیت افزایش درصد وزنی اکسید CaO علی‌رغم درصد وزنی قابل قبول اکسید MgO، تمایل ساختار را به سمت تشکیل بیش‌تر آلومینوسیلیکات‌های کلسیم مثل آنورتیت و ژلنیت سوق داد.

نتیجه‌گیری: افزایش افراطی فاز ژلنیت (۶٪ وزنی)، موجب افزایش زیاد ضریب انبساط حرارتی ($8/35 \times 10^{-6}$) واحد بر درجه سانتیگراد) و درصد انبساط رطوبتی (۱۲٪) در نمونه با ۱۰٪ وزنی دولومیت شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۵/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۰۶

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



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31927.1999](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31927.1999)

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: ۰۹۱۲۱۰۳۲۶۳۳

پست الکترونیکی: ab_najafi@iust.ac.ir

مقدمه

در طی سال‌های گذشته پژوهش‌های زیادی در زمینه بررسی تغییرات ریز ساختاری و فازی، رفتار زینترینگ اجزا با یکدیگر، نقش‌های متفاوت اکسیدهای CaO و MgO در ریز ساختار و خواص نهایی بدنه‌های کاشی و تبلور انواع فازهای بلورین توسط محققان گوناگون انجام شده است [۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۵]. در مقاله‌های قبلی، برخی مفاهیم پایه‌ای و کلی در صنعت کاشی و سرامیک، مواد اولیه مورد استفاده در انواع بدنه‌ها و نقش هریک از این مواد در ساختار و خواص نهایی کاشی‌ها و تغییرات ریز ساختاری بدنه‌ها در حین فرایند پخت، به طور اجمالی مورد بررسی قرار گرفته است [۶ و ۷ و ۸ و ۹ و ۱۰].

تراوره^۱ و همکاران تبلور دو فاز آنورتیت و ژلنیت 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 میکرو ساختار کامپوزیتی حاصل از تبلور بلورهای آنورتیت در بستر آلومینوسیلیکاتی بدنه بود. همچنین چرخه تبدیلات فازی پیشنهاد شده از جانب این محققان به صورت متاکائولن-ژلنیت-آنورتیت است. یکی از نکات مهم که در خلال این پژوهش به آن اشاره شده، این است که متاکائولن در صورت حضور مواد کربناتی، بیش‌تر تمایل به ترکیب شدن با آن‌ها را دارد و کمتر به مولایت تبدیل می‌شود. دلیل این امر آن است که متاکائولن تشابهات ساختاری بیشتری با آلومینوسیلیکات‌های کلسیم دارد. ساختار متاکائولن همانند ژلنیت به صورت لایه‌ای است. این در شرایطی است که ساختار مولایت به صورت سه بعدی است. لذا انرژی اکتیواسیون تبدیل متاکائولن به ژلنیت کمتر از تبدیل آن به مولایت است. البته با افزایش دما (تا حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) بر این مقدار انرژی اکتیواسیون غلبه شده و فاز غالب، مولایت خواهد بود [۱۱ و ۱۲].

کلوسک^۲ و همکاران در پژوهشی به بررسی رفتار زینترینگ کائولن (به عنوان اصلی ترین 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 ریز ساختار حاصل از افزودن مقادیر مختلف آن بر بدنه است. روند پخت بدنه‌ها توسط یک میکروسکوپ گرمایی که توانایی ثبت تغییرات ابعادی نمونه‌ها را در حین پخت دارد، بررسی شد [۱۳]. در اولین گام بعد از پخت نمونه‌ها، نمودار درصد تغییرات ابعادی آن‌ها در دماهای مختلف رسم شد. با تغییر مقدار کلسیت تغییر چندانی در حجم نمونه‌ها اتفاق نمی‌افتد. کاهش جزئی حجم در دماهای بین ۹۰۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به دلیل تجزیه کربنات کلسیم و تشکیل فاز اسپینل Si-Al است. رفتار متفاوت نمونه با ۱۵ درصد کلسیت در بالای دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل وجود مقدار بالای کربنات کلسیم

است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، CaO موجود در کلسیت به عنوان گدازآور عمل کرده و موجب تشکیل فاز مذاب می‌شود. مقدار زیاد گدازآور موجب تشکیل افراطی فاز مذاب شده، که این مقدار فراوان مذاب، باعث بسته شدن مقدار زیادی از تخلخل‌ها می‌شود. بسته شدن تخلخل‌ها نیز به نوبه خود موجب جلوگیری از خارج شدن گازهای تشکیل شده و در نتیجه باد کردن و انبساط بدنه می‌شود. این مسئله اثبات می‌کند که افزودن کلسیت، بسته به نوع بدنه، دارای محدوده خاصی است که افزودن مقادیر بیشتر از آن موجب تخریب ساختار و خواص بدنه می‌شود. نکته دیگری که از این پژوهش حاصل می‌شود آن است که با افزایش مقدار کلسیت، اختلاف دمای شروع و پایان زینترینگ کاهش یافته و در نتیجه زینترینگ بهتری حاصل شده است. همچنین بررسی‌های ریز ساختاری بر روی نمونه‌های مختلف که بوسیله پراش اشعه X و SEM انجام شد، حاکی از آن است که با افزایش مقدار کلسیت در بدنه، فاز آنورتیت بیش‌تری تشکیل شد. بررسی استحکام نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش کلسیت تا ۱۰ درصد، علی‌رغم افزایش در میزان تخلخل، استحکام نمونه‌ها بیش‌تر شده است. دلیل این امر را می‌توان با استفاده از مشاهداتی که از روی نتایج SEM به دست آمده است بیان کرد. با توجه به بررسی‌ها و نتیجه‌گیری کلوسک، با افزایش در صد کلسیت در داخل بدنه، آلومینوسیلیکات‌ها به میزان بیش‌تری در بدنه حل می‌شوند. این امر منجر به تشکیل فازهای کریستالی جدید در داخل بدنه می‌شود. از طرف دیگر اگرچه میزان تخلخل موجود در داخل بدنه با افزایش میزان کلسیت بیش‌تر می‌شود، اما مذاب شیشه‌ای که اطراف تخلخل‌ها را کاملا فرا گرفته است، با بلورهای آنورتیت و مولایت تقویت شده و از رشد ترک در حین اعمال تنش جلوگیری می‌کند [۱۳].

در پژوهشی که توسط کالترن^۳ و همکاران با عنوان "واکنش فازی سیلیکات‌ها و کربنات در حین پخت سرامیک‌ها" انجام شد، توالی تشکیل برخی فازهای آلومینو-سیلیکاتی در دماهای مختلف به صورت مقایسه‌ای برای خاک‌های با درصد متفاوت کربنات بررسی شده است. در بررسی روند تشکیل و حذف مینرال‌های گوناگون با افزایش دما از ۲۵ تا ۱۱۰۰ مشخص شد که بدنه کاشی شامل مواد اولیه ای از قبیل رس‌های ایلیتی، فیلسیلیکات‌ها، کوارتز و فلدسپار است. در بدنه دیگر علاوه بر داشتن مواد اولیه مذکور دارای دولومیت و کلسیت به عنوان منابع تامین کننده CaO و MgO است [۱۴]. کوارتز (همانند سایر بدنه‌های مربوط به سرامیک‌های ظریف) به عنوان اصلی‌ترین فاز درون ساختار از دمای محیط تا دمای پخت مطرح است. قطعاً با افزایش دما، کوارتز موجود در بدنه تحت تبدیلات مورفولوژی قرار می‌گیرد. در نمونه‌ای که فاقد مواد کربناتی است، ایلیت و فیلسیلیکات‌ها در دماهای بالا به تدریج حذف می‌شوند و در نهایت با توجه به دمای نه چندان بالا، اثر بسیار ناچیزی از تشکیل فاز مولایت در بدنه مشاهده می‌شود. در نمونه‌ای که حاوی مواد کربناتی نظیر کلسیت و دولومیت است، مقدار

دارد اکسید CaO در تقابل مستقیم با رس و یا آلومینوسیلیکات‌های موجود در ساختار، رفتاری متفاوت از رفتارشان در حضور اکسید MgO و نیز فاز شیشه داشته باشد. از سوی دیگر اکسید MgO علاوه بر آن که می‌تواند در تشکیل فازهای بلوری شرکت مستقیم داشته باشد، در تبلور فازهای دیگری از جمله آنورتیت نیز می‌تواند نقش مینرالایزری بازی کند. این بدان معناست که افزایش MgO در آمیز اولیه، لزوماً موجب پیشرفت تشکیل فازهای بلوری حاوی این اکسید (برای مثال دیوپساید) نمی‌شود. لذا در اینجا، این زمینه وجود دارد که تاثیر متقابل و هم‌زمان این دو اکسید را از طریق نسبت درصد وزنی آن‌ها در آمیز اولیه مطالعه کرد. همچنین مطالعه دقیق و چندانی به صورت کمی، بر روی درصد وزنی فازهای تشکیل شده در ریز ساختار نهایی آمیزهای گوناگون نشده است. مطالعه دقیق کمی، این امکان را می‌دهد که بتوان تاثیر فازهای تشکیل شده بر خواص نهایی و به خصوص ویژگی مهم ضریب انبساط حرارتی - که خود چندان مورد توجه کار محققان نگرفته است - را به دقت بررسی نمود و اهمیت هریک را در بهبود و یا افت کیفیت بدنه‌ها به خوبی دریافت.

در این پژوهش، اثر منابع مختلف اکسید منیزیم و تاثیر هم‌زمان دو اکسید CaO و MgO از طریق نسبت درصد وزنی آن دو، بر ریز ساختار نهایی بررسی شد. درصد وزنی فازهای بلوری نهایی به صورت دقیق محاسبه و سعی شد ارتباطی منطقی بین این مقادیر با خواص نهایی به خصوص ویژگی ضریب انبساط حرارتی و درصد انبساط رطوبتی برقرار شود. به این ترتیب با در نظر گرفتن این خواص، نسبت CaO/MgO بهینه در هریک از گروه‌های آمیزی تعیین شد. در خلال این بررسی، ساز و کار تحولات و مسیر تشکیل فازهای بلوری نهایی نیز تا حد امکان با استفاده از ابزار شناسایی گوناگون از قبیل پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی تبیین شد.

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 مشخصات دولومیت نشان داده شده است. آزمون فلورسانس اشعه ایکس (XRF) با دستگاه Venus 100 - Philips انجام شد. آنالیز اکسیدی حاصل از آزمون XRF برای دولومیت (بر حسب درصد وزنی) در جدول ۲ نشان داده شده است.

تبلور بیشتر و کوارتز آزاد موجود در بدنه کمتر از نمونه غیر کربناتی بود. تجزیه کلسیت و دولومیت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد آغاز می‌شود. در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد اولین فازهای آلومینوسیلیکات کلسیم و سلیکات کلسیمی یعنی ژلنیت و ولاستونیت در داخل بدنه متبلور می‌شوند. واضح است که تشکیل این فازها با حل شدن و از بین رفتن کلسیت و دولومیت در این دما همراه است. با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد تنها شدت پیک های ژلنیت و ولاستونیت بیشتر می‌شود که نشان‌دهنده رشد بیشتر آن‌ها با افزایش دما است. در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد اولین نشانه‌های تشکیل فاز آنورتیت در بدنه دیده می‌شود. تشکیل آنورتیت با ضعیف شدن پیک ژلنیت همراه بوده که تایید کننده زنجیره تبدیل ژلنیت-آنورتیت است. با افزایش دما تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد پیک اصلی آنورتیت (حدود ۲۸ درجه) شدت بیشتری پیدا می‌کند که نشان‌دهنده رشد بیشتر آن با افزایش دما است. نکته قابل توجه در اینجا تشکیل فاز دیوپساید در دمای مذکور است. تشکیل فاز دیوپساید ($MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$) با نفوذ MgO حاصل از تجزیه دولومیت به داخل ساختار ولاستونیت ($CaO \cdot SiO_2$) حاصل شده است [۱۴].

نوع منبع تامین کننده اکسیدها می‌تواند در خواص نهایی بدنه‌های کاشی تاثیرگذار باشد. در پژوهشی که توسط شانجون که^۱ و همکاران انجام شد تاثیر منابع مختلف CaO از جمله کلسیت، ولاستونیت و دولومیت در خواص نهایی و ریز ساختار بدنه یک نوع کاشی پسرلانی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که آنورتیت اصلی‌ترین فاز کریستالی تشکیل شده بعد از کوارتز است که در نمونه‌های حاوی کلسیت بیش از سایر نمونه‌ها متبلور می‌شود. نمونه های حاوی کلسیت دارای بیشترین نسبت فاز بلوری به فاز شیشه‌ای هستند. همچنین نمونه‌های حاوی دولومیت به دلیل داشتن مقادیر زیادی یون منیزیم، فاز شیشه‌ای فراوانی را تشکیل می‌دهند [۱۵].

در تحقیقات گذشته، تمرکز چندانی بر روی مطالعه تاثیر هم‌زمان دو اکسید CaO و MgO نشده است [۱۶ و ۱۷ و ۱۸ و ۱۹ و ۲۰]. با توجه به پژوهش صورت گرفته توسط شانجون که، وجود اکسید MgO زیاد در آمیز اولیه موجب تشکیل مقدار زیادی فاز شیشه در داخل بدنه می‌شود. تشکیل فاز شیشه زیاد، می‌تواند ساز و کار تحولات ریزساختاری را به صورت کلی تغییر دهد. این امکان وجود دارد که با حضور فاز شیشه فراوان، تشکیل فازهای بلوری، به صورت خطی و مستقیم از افزایش یا کاهش اکسیدهای گوناگون داخل بدنه پیروی نکند. به طور مثال امکان

جدول ۱- مشخصات دولومیت و محل معدن

نوع ماده	محل معدن	رنگ بعد از پخت	مینرال‌های تشکیل دهنده
دولومیت	عبدل آباد	سفید	دولومیت - کلسیت - کوارتز - آلپیت

1-Shanjun Ke

جدول ۲- اکسیدهای تشکیل دهنده دولومیت

ماده	درصد وزنی اکسید								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	%LOI
دولومیت	۱۱/۱۶	۲/۰۶	۲۷/۹۵	۱۷/۲۳	۱/۰۳	۰/۰۹	۰/۱۸	۰/۰۲	۳۹/۷۹

{CA}. با کربنات کلسیم و تالک A: CRA. با کربنات کلسیم ریز دانه و تالک A: CAR. با تالک A ریز دانه و کربنات کلسیم { که در مقاله دیگری مورد بررسی قرار گرفتند [۲۱].

{NC}. بدون منابع کربناتی، C. با منبع کربنات کلسیم، CB. با کربنات کلسیم و تالک B { که در مقاله دیگری بررسی شدند [۲۲].

{CD}. با کربنات کلسیم و دولومیت { که در این تحقیق بررسی و با گروه های قبلی مقایسه می شود.

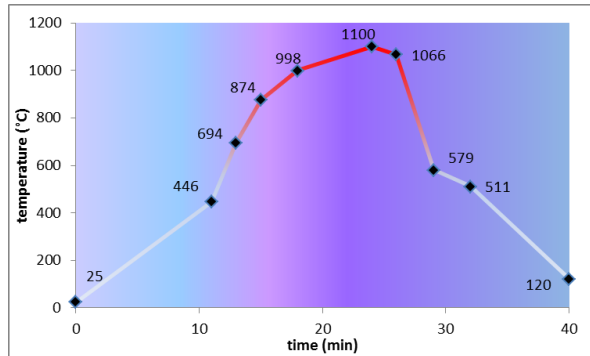
در جدول ۳، مشخصات نمونه‌های ساخته شده از نظر نوع و درصد مواد تشکیل دهنده نشان داده شده است.

روش ساخت نمونه ها مشابه دو مقاله قبلی است [۲۱] و [۲۲] با این تفاوت که در دسته نمونه CD حاوی دولومیت به عنوان منبع تامین MgO است. شکل ۱ مراحل انجام کار را به طور شماتیک نشان می‌دهد.

کلید 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. بر این مبنای آمیزهایی دیگر از مواد اولیه موجود، با تغییر مقدار این مواد و نیز جایگزینی دیگر تامین کننده‌های اکسیدهای CaO و MgO (تالک و دولومیت) طراحی شد. هدف از طراحی این آمیزها اصلاح ریزساختار و خواص نهایی آمیز پایه و مطالعه میزان تاثیر هر متغیر در این اصلاحات است. به طور کلی آمیزهای طراحی شده در این فاز را می توان به سه گروه کلی تقسیم کرد:

جدول ۳- درصد وزنی مواد اولیه در آمیزهای طراحی شده

بخش	آمیز	درصد وزنی مواد اولیه									
		رس A	رس B	بنتونیت	فلدسپار A	فلدسپار B	کربنات کلسیم	تالک A	تالک B	دولومیت	
بخش اول	PA	۳۹	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۱	۷	-	-	
	CA	۱	۴۰	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۲	۵	-	
		۲	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	-	-		
بخش دوم	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	-	۵	
۲	۳۹	۱۲	۷	۱۲	۱۱	۱۲	-	۷	-		
۳	۳۷	۱۱	۷	۱۲	۱۱	۱۲	-	۱۰	-		
بخش سوم	CD	۱	۴۰	۱۲	۸	۱۲	۱۱	۱۲	-	-	۵
		۲	۳۹	۱۲	۷	۱۲	۱۱	۱۲	-	-	۷
		۳	۳۷	۱۱	۷	۱۲	۱۱	۱۲	-	-	۱۰



شکل ۲- نمودار پخت بدنه‌ها

ویژگی دولومیت این است که در کنار داشتن مقدار نسبتا بالایی MgO (حدود ۱۷ درصد)، دارای مقدار بسیار زیادی CaO (حدود ۲۷ درصد) نیز هست. این ویژگی‌های متفاوت در مواد اولیه موجب ایجاد شرایط گوناگون آزمون، محدوده‌های مختلف از نسبت CaO/MgO و رخدادهای ریزساختاری مختلف در حین پخت می‌شود. درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده نمونه‌های CD و نیز نسبت CaO/MgO (R) در جدول ۴ نشان داده شده است.

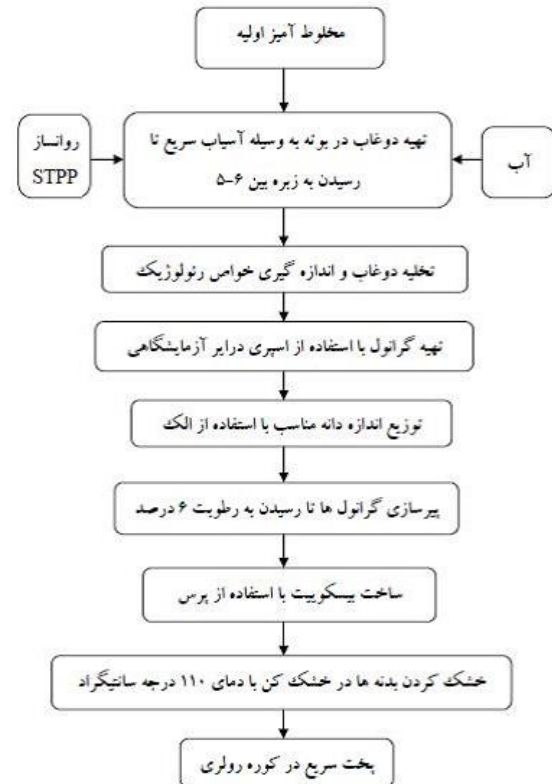
برای تعیین درصد جذب آب، کلیه نمونه‌ها، مطابق استاندارد ISIRI 3994 پس از پخت، ابتدا وزن شدند و سپس به مدت ۲ ساعت در دستگاه بن ماری حاوی آب در حال جوش و سپس به مدت ۴ ساعت در آب با دمای محیط، غوطه ور شدند. آب اضافه سطوح نمونه‌ها، پس از پایان زمان غوطه‌وری خشک شده و نمونه‌ها وزن شدند. درصد جذب آب نمونه‌ها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

جدول ۴- درصد وزنی اکسیدهای تشکیل دهنده و نسبت CaO/MgO در نمونه‌های CD پیش از پخت

آمییز	درصد وزنی اکسیدها										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	%LOI	R	
CD	۱	۵۵/۹۸	۱۴/۴۴	۱۰/۲۹	۱/۹۳	۲/۰۳	۲/۸۸	۱/۳۴	۰/۲۳	۱۱/۰۵	۵/۳۳
	۲	۵۴/۹۰	۱۴/۶۰	۱۰/۷۱	۲/۲۵	۲/۲۲	۲/۸۳	۱/۳۱	۰/۲۲	۱۱/۲۶	۴/۷۶
	۳	۵۳/۲۵	۱۴/۶۹	۱۱/۵۰	۲/۷۴	۲/۵۰	۲/۷۱	۱/۲۷	۰/۲۱	۱۲/۰۸	۴/۲۰



شکل ۱- شماتیک مراحل ساخت نمونه‌ها

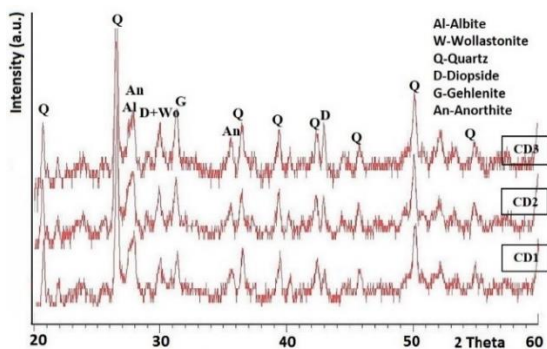
پس از طراحی، هریک از آمیزها به همراه ۹۰ درصد وزنی آب و ۱ درصد وزنی روانساز سدیم‌تری‌پلی فسفات (به نسبت وزنی آمیزها)، در یک جار حاوی گلوله های آلومینایی با یکدیگر مخلوط شدند. جار در آسیاب سریع تا رسیدن به درصد زبره ۵-۶ (بر روی الک استاندارد مش ۲۳۰) چرخانده شد. دوغاب های آماده شده به وسیله یک اسپری درایر آزمایشگاهی 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 تبدیل به بدنه‌های خام با ابعاد (۱۴۰×۷×۳۰۰mm) شدند. فشار ویژه پرس در لحظه ضربه زدن بر روی ۱۵۰ بار تنظیم شد. هریک 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.

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

بررسی نمونه های حاوی دولومیت

در این گروه، با افزایش درصد وزنی دولومیت، درصد وزنی MgO موجود در ساختار زیاد و در نتیجه نسبت CaO/MgO روند کاهشی دارد. مقدار نسبت CaO/MgO (که در جدول ۴ با R نشان داده می‌شود) و درصد اکسیدهای CaO و MgO در جدول ۴ نشان داده شده است. در شکل ۳ الگوی پراش اشعه X نمونه های گروه CD پس از پخت سریع نشان داده شده است.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های گروه CD پس از پخت سریع

شکل ۴ نتایج آزمون کمی اشعه X به وسیله روش Rietveld و با نرم افزار Maud برای نمونه‌های گروه CD نشان داده شده است.

همچنین نتایج مقدار آنالیزهای کمی مرتبط به فازها با نرم افزار Maud در شکل ۴ نشان داده شده است. از لحاظ آنالیز اکسیدی، این گروه تنها گروهی است که در آن با افزایش منبع تامین MgO، درصد وزنی اکسید CaO نیز روندی افزایشی دارد. با بررسی پیک زمینه ایجاد شده در آزمون XRD، میزان فاز شیشه ایجاد شده در نمونه‌های این گروه نیز از گروه CA بیشتر است. علت این امر را می‌توان به وجود درصد بالای اکسیدهای MgO و CaO در آمیز اولیه این گروه و نقش گذارآوری آن‌ها نسبت داد.

در شکل ۵ و ۶، تصویر SEM تصویرمقطع و نقشه توزیع عناصر (MAP) به ترتیب برای نمونه CD^۳ و CD^۱ نشان داده شده است.

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 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 D₂ قطر نمونه پس از غوطه‌وری و D₁ قطر نمونه پس از پخت است.

برای مشخص کردن ضریب انبساط حرارتی کلیه نمونه‌ها از دستگاه دیلاتومتری (Expertsystem - Misura 3/32 - ODLT) استفاده شد. کلیه 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.

نوع اکسیدها و مقدار آن‌ها در مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش، از طریق دستگاه فلورسانس اشعه X (Venus 100 - Philips) تعیین شد. برای تعیین و بررسی فازهای تشکیل شده در ریز ساختار کلیه نمونه‌ها، از دستگاه پراش اشعه X (Philips, PW 3040/60, Cu α) استفاده شد. همچنین برای تعیین مقدار کمی (درصد وزنی) هریک 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^۴ 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

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

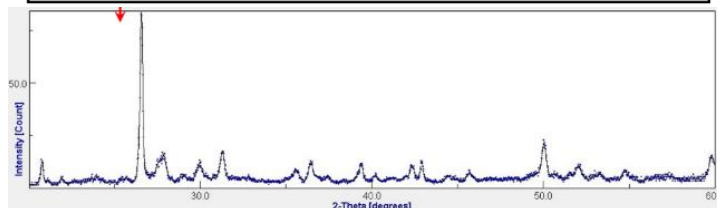
که در آن F نیروی وارد شده از طرف دستگاه (N)، L فاصله دو پایه ثابت (mm)، B عرض قطعه (mm)، d ضخامت مقطع شکست (mm) و σ مقاومت خمشی (N/mm²) نمونه است.

برای مشاهده ریز ساختار نهایی و فازهای تشکیل شده کلیه نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (Vega II, TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۵ (Mira 3, TESCAN) استفاده شد. نمونه‌های پخته شده، در ابعاد ۲۰×۵×۵

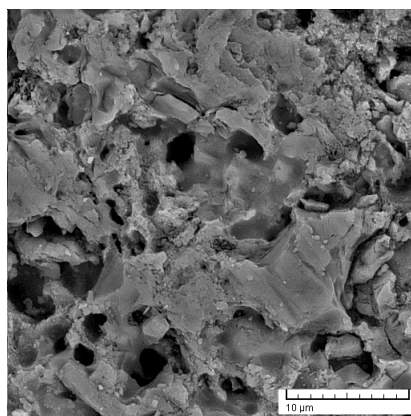
4-Scanning Electron microscope
5-Field Emission Scanning Electron Microscope

1- X-Ray fluorescence
2-X-Ray diffraction
3-Rietveld Refinement

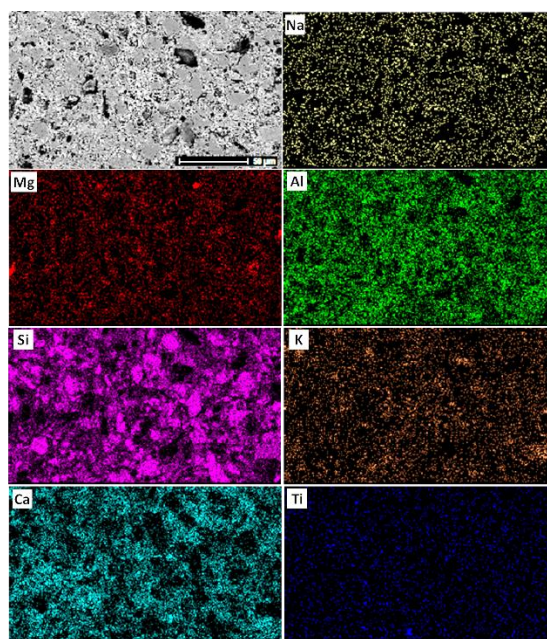
نمونه‌ها	درصد وزنی فاز					
	کوارتز	آنورتیت	آلیت	دیوپساید	زلنیت	ولاستونیت
CD ₁	۲۷	۴۷	۲۱	۲/۸	۱	۱
CD ₂	۲۷/۵	۴۳/۵	۲۱/۵	۲/۵	۲	۲/۸
CD ₃	۲۵	۵۵	۶/۳	۴	۶/۵	۲/۸



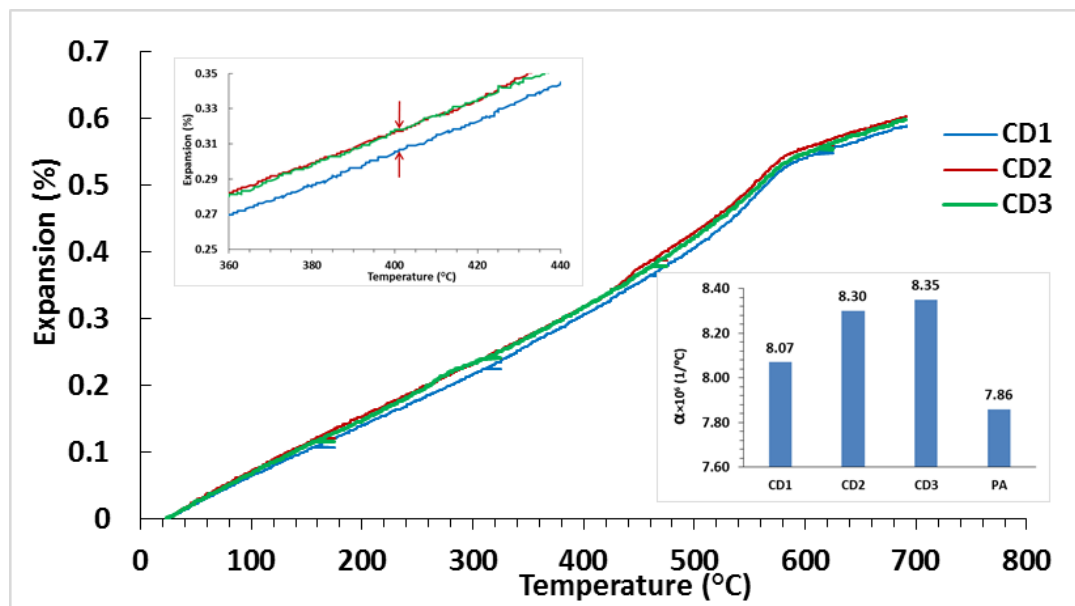
شکل ۴- درصد وزنی فازهای تشکیل شده در ریزساختار نهایی نمونه‌های گروه CD



شکل ۵- تصویر SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر از نمونه CD₃

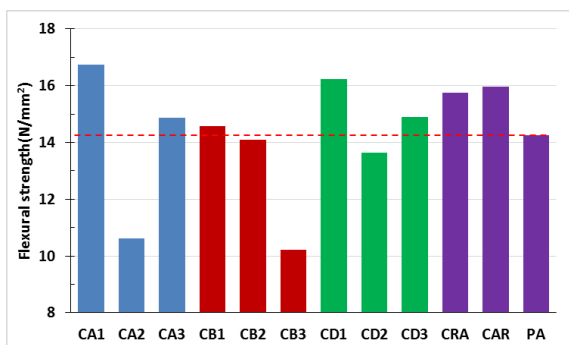


شکل ۶- نقشه توزیع عناصر (MAP) نمونه CD₁



شکل ۹- نمودار درصد انبساط نسبت به دما در نمونه‌های گروه CD

گزارش شد. همچنین نمودار مقایسه‌ای مقاومت خمشی سایر نمونه‌ها به تفکیک گروه در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج آزمون مقاومت خمشی اکثر نمونه‌ها (به جز CA۲ و CB۳)، طبق استاندارد ISO10545-4، در طبقه BIII (استحکام بین ۱۲ تا ۱۵ نیوتن بر میلی‌متر مربع) قرار می‌گیرند.



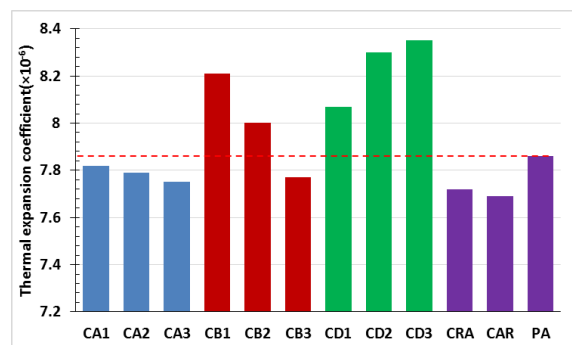
شکل ۱۱- نمودار تغییرات مقاومت خمشی نمونه‌ها به تفکیک گروه‌ها

نمونه‌های گروه CA (به جز CA۲) در مجموع مقاومت بالایی را از خود نشان می‌دهند. از لحاظ ریزساختاری، به نظر می‌رسد که افزایش استحکام در این نمونه‌ها بیش‌تر تابع درصد وزنی ولاستونیت و سپس آنورتیت است. نمونه CA۱ که دارای بالاترین درصد وزنی ولاستونیت نسبت به تمام نمونه‌های این پژوهش است، دارای بالاترین استحکام در میان همه نمونه نیز هست.

نمونه‌های گروه CB در مجموع عدد استحکام کم‌تری نسبت به سایر گروه‌ها دارند. این عدد پایین با توجه به درصد وزنی نسبتاً بالای آنورتیت و دیوپساید در داخل ریز ساختار چندان مناسب نیست. همچنین به نظر می‌رسد استحکام در نمونه‌های این گروه بیشتر تابع درصد وزنی

نتایج آزمون‌های استاندارد

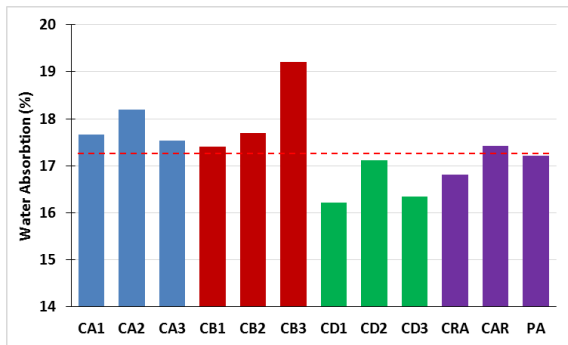
در این بخش نتایج آزمون‌های استاندارد ضریب انبساط حرارتی، استحکام خمشی سه نقطه‌ای، درصد انبساط رطوبتی و آزمون جذب آب برای همه نمونه‌ها آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های گروه CD با کاهش نسبت CaO/MgO ، افزایش می‌یابد. علیرغم حجم زیاد فازهای بلوری با ضریب انبساط حرارتی پایین مثل آنورتیت و دیوپساید، ضریب انبساط حرارتی این نمونه‌ها روند افزایشی دارد. به نظر می‌رسد در این گروه روند تغییرات ضریب انبساط حرارتی، بیش‌تر تحت تاثیر افزایش درصد وزنی ژلنیت (به عنوان فاز کریستالی با ضریب انبساط حرارتی بالا) قرار گرفته است. ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های گروه CD در مقایسه با سایر نمونه‌ها به تفکیک گروه در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰- ضریب انبساط حرارتی نمونه‌ها به تفکیک گروه‌ها

نتایج آزمون مقاومت خمشی نمونه‌های گروه CD در شکل ۱۱ نشان داده 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

بیشتر بسته شدن تخلخل‌ها، درصد جذب آب در این بدنه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین درصد انبساط رطوبتی بالاتر در این نمونه‌ها نشان دهنده این است که فاز شیشه و ژل‌تیت تاثیر بسیار زیادی در افزایش انبساط رطوبتی نمونه‌ها دارند. درصد جذب آب با ریز دانه کردن کربنات کلسیم و تالک A اندکی کاهش داشته که احتمالا نشان دهنده تشکیل فاز مذاب بیشتر و کاهش تخلخل‌ها است. در شکل ۱۳ نمودار میله‌ای درصد جذب آب نمونه‌های مختلف به تفکیک گروه نشان داده شده است.



شکل ۱۳- نمودار درصد جذب آب کلیه نمونه‌ها

تحلیل نتایج در نمونه‌ها

در این بخش، بهترین آمیز هر گروه با در نظر گرفتن برآیند خواص و فازهای تشکیل شده در ریزساختار تعیین شد. سپس نمونه‌های برگزیده برای تعیین بهترین نمونه در مجموع پژوهش مقایسه شدند.

در گروه CA، نمونه CA^۳ دارای کمترین ضریب انبساط حرارتی است. همچنین این نمونه دارای درصد انبساط رطوبتی برابر با نمونه CA^۲ و کم‌تر نسبت به دیگر نمونه این گروه یعنی CA^۱ است. نمونه CA^۳ دارای بیشترین مجموع درصد وزنی فازهای مفید آنورتیت، دیوپساید و ولاستونیت است. بنابراین می‌توان گفت این نمونه دارای بهترین نتایج در بین سایر نمونه‌های این گروه بوده و به عنوان آمیز برگزیده انتخاب می‌شود. با افزایش درصد وزنی تالک A از ۷ درصد در نمونه CA^۲ (آمیز نزدیک به آمیز پایه) به ۱۰ درصد در نمونه CA^۳ خواص نهایی و ریزساختار پیشرفت مناسبی داشته‌اند.

در گروه CB، نمونه CB^۳ دارای کمترین ضریب انبساط حرارتی و کمترین درصد انبساط رطوبتی در بین نمونه‌های این گروه است. اگرچه مجموع درصد وزنی فازهای مفید این نمونه اندکی از نمونه CB^۲ کم‌تر است، اما با توجه به داشتن درصد وزنی کم‌تری از فاز نامطلوب ژل‌تیت و نیز خواص نهایی بهتر، نمونه CB^۳ به عنوان آمیز برگزیده این گروه انتخاب شد.

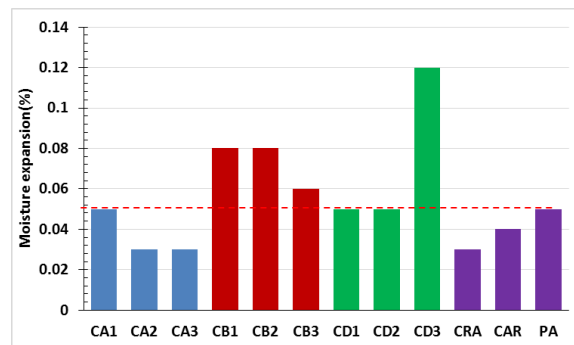
در گروه CD با توجه به نتایج، نمونه CD^۳ اگرچه دارای بیشترین مجموع درصد وزنی فازهای مفید آنورتیت، دیوپساید و ولاستونیت است اما به دلایلی از قبیل تشکیل مقدار زیادی فاز شیشه و نیز تشکیل

دیوپساید بوده و روند کاهشی این مینرال در ریزساختار نهایی نمونه‌های این گروه باعث کاهش استحکام شده باشد.

نمونه‌های گروه CD نیز در مجموع دارای بیشترین عدد استحکام در بین گروه‌ها هستند. دلیل این امر را می‌توان به درصد وزنی بسیار زیاد آنورتیت و ولاستونیت در ریزساختار نمونه‌های این گروه نسبت داد.

مقاومت خمشی با ریزدانه کردن کربنات کلسیم و تالک A بیش‌تر شده است. این افزایش استحکام در نمونه CRA (با کربنات کلسیم ریزدانه) بیشتر است. به نظر می‌رسد که رشد بیش‌تر فازهای آنورتیت، دیوپساید و ولاستونیت در این نمونه‌ها نسبت به نمونه CA^۳ باعث افزایش استحکام خمشی شده است.

در شکل ۱۲، نمودار مقایسه‌ای درصد انبساط رطوبتی همه نمونه‌ها، به تفکیک گروه نشان داده شده است. کم‌ترین درصد انبساط رطوبتی در گروه‌ها، در مجموع مربوط به گروه CA است. این این موضوع می‌تواند به دلیل درصد کم فاز شیشه و فاز ژل‌تیت در این نمونه‌ها باشد [۲۴]. نمونه‌های گروه CB در مجموع دارای بیش‌ترین درصد انبساط رطوبتی هستند. انبساط رطوبتی بالای این نمونه‌ها احتمالاً به دلیل وجود درصد بالای فاز شیشه و فاز ژل‌تیت در ریز ساختار است [۲۳]. افت درصد انبساط رطوبتی در نمونه CB^۳ احتمالاً به دلیل کاهش فاز ژل‌تیت است. همچنین نمونه CD^۳ دارای بیش‌ترین درصد انبساط رطوبتی در میان تمام نمونه‌ها است. درصد بالای انبساط رطوبتی این نمونه را اولاً می‌توان به درصد بالای فاز شیشه موجود در ریزساختار و ثانیاً به درصد بالای فاز ژل‌تیت در این نمونه نسبت داد [۲۵].



شکل ۱۲- نمودار تغییرات درصد انبساط رطوبتی نمونه‌ها

در شکل ۱۳ درصد جذب آب نمونه‌های گوناگون ساخته شده در این پژوهش نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کلیه نمونه‌ها دارای جذب آب استاندارد بدنه‌های کاشی دیوار (بین ۱۰ تا ۲۰ درصد) هستند. در مجموع نمونه‌های گروه CA به دلیل آن که مقدار فاز شیشه کم‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند، دارای جذب آب بیش‌تری هستند. این نمونه‌ها اگرچه جذب آب بالایی دارند، ولی درصد انبساط رطوبتی آن‌ها چندان بالا نیست. این موضوع به دلیل درصد نه چندان بالای فاز شیشه و فاز ژل‌تیت در داخل این بدنه‌ها است که علی‌رغم جذب آب زیاد، انبساط رطوبتی زیادی در بدنه ایجاد نمی‌کند. با افزایش درصد وزنی فاز شیشه در نمونه‌های گروه‌های CB و CD و

۱. 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.

۲. درصد وزنی بهینه برای کربنات کلسیم با توجه به آزمون‌های استاندارد و ریز ساختار 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.

۳. در نمونه‌های حاوی تالک A، کاهش نسبت CaO/MgO موجب افزایش درصد وزنی آنورتیت و ژلنیت و کاهش درصد وزنی دیوپساید از نمونه CA_1 تا CA_3 می‌شود. همچنین ضریب انبساط حرارتی در این نمونه‌ها به میزان $\frac{1}{100} \times 10^{-6} \times 0.7$ واحد و درصد انبساط حرارتی به میزان 0.20 واحد کاهش یافت.

۴. در نمونه‌های حاوی تالک B، کاهش نسبت CaO/MgO به کم‌تر از 0.4 ، موجب افزایش ناگهانی درصد وزنی دیوپساید (تا حدود 15 درصد وزنی) می‌شود. کاهش بیش از حد این نسبت (کم‌تر از 0.3) موجب کاهش رشد فاز دیوپساید می‌شود.

۵. در نمونه‌های حاوی دولومیت، وجود مقدار زیاد اکسید CaO (حدود 11 درصد وزنی و بیش از گروه‌های دیگر) علی‌رغم وجود درصد وزنی قابل قبول از اکسید MgO (بیش از 2 درصد وزنی)، ریزساختار را به سمت تشکیل افراطی فاز ژلنیت (تا 6 درصد وزنی) سوق داد. این افزایش فاز ژلنیت علی‌رغم وجود مقدار بسیار زیاد فاز آنورتیت، موجب افزایش شدید انبساط رطوبتی و ضریب انبساط حرارتی (بیش از تمام گروه‌های دیگر) می‌شود.

۶. با در نظر گرفتن سه معیار ضریب انبساط حرارتی (7.75×10^{-6} واحد بر درجه سانتیگراد)، درصد انبساط رطوبتی (0.3%) و مجموع درصد وزنی فازهای مفید (حدود 50% وزنی)، نمونه CA_3 با 11 درصد وزنی تالک A، در مجموع دارای بهترین نتایج بود.

۷. ریز دانه کردن کربنات کلسیم و تالک A در نمونه CA_3 ، تا ابعاد کوچک‌تر از 300 میکرومتر، موجب افزایش درصد وزنی آنورتیت (تا 10% وزنی)، کاهش درصد وزنی دیوپساید و حذف کامل فاز ژلنیت شد. همچنین ریز دانه شدن کربنات کلسیم موجب درشت‌تر شدن بلورهای آنورتیت می‌شود. ضریب انبساط حرارتی با ریز دانه کردن کربنات کلسیم و تالک A به ترتیب 0.3×10^{-6} و 0.6×10^{-6} واحد بر درجه سانتیگراد کاهش پیدا کرد. درصد انبساط رطوبتی با ریزدانه کردن کربنات کلسیم تغییری نکرد و با ریز دانه کردن تالک A به میزان ناچیز (0.1 درصد) افزایش یافت.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

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

افراطی فاز ژلنیت (بیش از هر نمونه دیگری در این پژوهش) با توجه به نتایج به ترتیب دارای بیش‌ترین ضریب انبساط حرارتی و درصد انبساط رطوبتی در بین تمام نمونه‌های پژوهش است. از این رو نمونه مناسبی نیست. در مقایسه بین نمونه‌های CD_1 و CD_2 نیز، نمونه CD_1 به دلیل داشتن ضریب انبساط حرارتی پایین‌تر و مجموع درصد وزنی فازهای مفید بیش‌تر، شرایط مناسب‌تری داشت و به عنوان نمونه برگزیده انتخاب شد.

برای انتخاب بهترین نمونه، نمونه‌های برگزیده هر گروه یعنی CA_3 ، CB_3 و CD_1 با یکدیگر مقایسه شدند. با توجه به نتایج بیان شده در قسمت‌های قبل، نمونه CA_3 به دلیل داشتن بیش‌ترین مجموع درصد وزنی فازهای مفید، کم‌ترین درصد انبساط رطوبتی و نیز کم‌ترین ضریب انبساط حرارتی در بین این سه نمونه، به عنوان بهترین نمونه و آمیز انتخاب شد. همچنین با بررسی تاثیر ریز دانه شدن کربنات کلسیم و تالک A به ترتیب در نمونه CA_3 و CA_1 نسبت به نمونه CA_3 مشاهده شد که مجموع درصد وزنی فازهای مفید در هر دو نمونه نسبت به نمونه CA_3 بیش‌تر شده و فاز ژلنیت به کلی از بین رفته است [۲۱]. این تاثیرات در کل موجب کاهش ضریب انبساط حرارتی در هر دو نمونه نسبت به نمونه CA_3 شده است. ریز دانه کردن کربنات کلسیم تاثیری در درصد انبساط رطوبتی نمونه CA_3 نداشت اما ریز دانه کردن تالک A اندکی (0.1 درصد) انبساط رطوبتی را افزایش داد. در مجموع می‌توان بیان کرد، بهترین نتایج مربوط به نمونه حاوی 10 درصد وزنی تالک A با کربنات کلسیم ریز دانه (CA_3) شده بود [۲۱].

در پژوهش‌های محققان دیگر [۱۱-۲۰]، تاکنون امکان حذف کامل فاز مخرب ژلنیت و به طور کلی مینرال‌های خانواده ملیلیت که نقش مخرب در خواص نهایی و دوام و ماندگاری بدنه‌های کاشی دارند، بررسی نشده بود، اما در این پژوهش راهکاری در جهت حذف کامل این فاز ارائه شد. همچنین اگرچه در منابع گوناگون به نقش ریزساختار نهایی در بهبود خاصیت مهم ضریب انبساط حرارتی اشاره شده است، اما تلاش چندانی در جهت ارتباط درصد وزنی فازهای تشکیل شده در ریز ساختار نهایی با این ویژگی نشده بود. ضمن آنکه بررسی کمی درصد وزنی فازهای تشکیل شده در ریز ساختار نهایی، در پژوهش‌های پیشین صورت نگرفته است.

نتیجه گیری

در این مقاله نمونه‌های گوناگونی از مواد اولیه متداول در تولید کاشی-های دیوار با افزودن کربنات کلسیم (به عنوان منبع اصلی CaO) ساخته شد و تاثیر نسبت CaO/MgO بر ریز ساختار و خواص نهایی این نمونه‌ها بررسی شد. همچنین نتایج تحقیق با مقاله های قبلی نویسندگان در زمینه تاثیر منابع مختلف تامین MgO و ریزدانه کردن کربنات کلسیم، تالک B و تالک A مقایسه شد.

نتایج به دست آمده عبارتند از:

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

تعارض منافع

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

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. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Dondi, M., Raimondo, M., & Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91-109.
8. 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.
9. Peters, T. (1978). Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays, *American ceramic society bulletin*, 57.
10. 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.
11. Traore, K., Kabre, T. S., & Blanchart, P. (2003). Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, 29(4), 377-383.
12. 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.
13. Kłosek-Wawrzyn, E., Małolepszy, J., & Murzyn, P. (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Procedia Engineering*, 57, 572-582.
14. 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.
15. 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.

16. 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.
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 Al₂O₃ and SiO₂ 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. خلج، غلامرضا، نجفی، ابوالحسن، محمودحسینی، امیرحسین. (۱۴۰۱) بررسی تاثیر نسبت **CaO/MgO** بر ساختار و خواص نهایی بدنه های کاشی دیوار در پخت سریع با استفاده از منابع اولیه تالک زنجان و کربنات کلسیم عباس آباد، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین.
22. خلج، غلامرضا، نجفی، ابوالحسن، محمودحسینی، امیرحسین. (۱۴۰۱) بررسی تاثیر نسبت **CaO/MgO** بر ساختار و خواص نهایی بدنه های کاشی دیوار در پخت سریع با استفاده از منابع اولیه تالک پروچرد و و کربنات کلسیم عباس آباد، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین.
23. 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.
24. 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.
25. 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.