



## بررسی خواص فیزیکی کاشی سرامیکی با افزودن مواد دیرگداز دولومیت و منیزیت به ترکیب انگوب

الهام رزاقی<sup>۱</sup>، محسن خواجه‌امینیان<sup>۲\*</sup>، حکیمه زارع<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۳/۱

### چکیده

آزمایش جذب آب یکی از ملاک‌های ارزیابی سرامیک‌های ساختمانی است. کاشی از اجزاء لعاب، انگوب و بیسکویت تشکیل شده است. انگوب با ایجاد یک سطح صاف بر روی بدنه سرامیک سبب بهبود کیفیت سطح لعاب و زیبایی آن نیز می‌شود. جذب آب در سرامیک موجب کاهش زیبایی و جدایی لعاب از بدنه است. از عناصر اثرگذار در جذب آب کاشی سرامیکی، میزان تخلخل‌های موجود در ساختار انگوب و بدنه است. وجود حفره‌ها و کانال‌های مویرگی، امکان انتقال آب از پشت بدنه به سطح کاشی سرامیکی را باعث می‌شود. بنابراین از راه‌های مناسب برای بهبود و کنترل انتقال آب به سطح کاشی، تغییر در ترکیب انگوب است. در این تحقیق اثر افزودن مواد دیرگداز دولومیت و منیزیت به ترکیب انگوب مورد استفاده در صنعت، بر خاصیت جذب آب سرامیک مطالعه شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، انگوب و لعاب بر روی بدنه لایه‌نشانی شدند و کاشی سرامیکی به مدت ۴۲ دقیقه در کوره خط تولید با دمای  $1134^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. نمونه‌های کاشی با استفاده از طیف  $\text{XRD}$  و  $\text{SEM}$  و همچنین استحکام خمشی و انقباض و جذب آب اعتبارسنجی شدند. مولفه‌های رنگ کاشی‌های سرامیکی با استفاده از سیستم  $\text{CIE } L^*a^*b^*$  اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد بعد از افزودن دولومیت و منیزیت به ترکیب انگوب جذب آب کاهش می‌یابد. همچنین سفیدی سطح کاهش یافته و انقباض شدید به همراه افزایش استحکام خمشی برای نمونه‌ها رخ می‌دهد. تصاویر  $\text{SEM}$  نشان می‌دهد بعد از افزودن این مواد، به ترکیب انگوب، ذرات به هم چسبیده و تخلخل‌ها بسته می‌شوند. این پدیده مانع انتشار و جذب آب به لایه لعاب شده است. واژه‌های کلیدی: انگوب، دولومیت، منیزیت، جذب آب، تخلخل، مولفه‌های رنگی.

## Study the Physical Properties of Ceramic Tile by Adding Dolomite and Magnesite as Refractory Materials to Engobe Compound

E. Razzaghi, M. Khajeh Aminian\*, H. Zare

Department of Physics, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran.

Received: 17-06-2017

Accepted: 23-10-2017

Available online: 22-05-2018

### Abstract

Water absorption measurement is one of the factors for evaluation of constructional ceramics. The tile components are glaze, engobe and biscuit. The engobe makes a flat surface on ceramic which improves glaze quality and beauty. Water absorption decreases beauty of ceramic and it may separate glaze from the biscuit. The amount of porosity in the structure of the engobe and biscuit affect water absorption. Holes and capillaries increase probability of water movement from the biscuit to the ceramic tile's surface. Thus changing the engobe components is a way for controlling water movement to the surface. In recent study, the effects of addition of two kinds of refractory materials such as magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) and dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) on water absorption property of ceramic were studied. After sample preparation, engobe and glaze were coated on the biscuit and the ceramic was heated in the furnace at  $1134^{\circ}\text{C}$  for 42 minutes. Samples were evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), flexural strength, shrinkage and water absorption methods. The colorimetric measurements for ceramic tile surface were carried out using  $\text{CIE-L}^*a^*b^*$  standard. The results show that after addition of magnesite and dolomite to the engobe, water absorption decreased. Also, a high shrinkage is carried out for the samples and the flexural strength increases while the brightness ( $L^*$ ) decreases. The SEM micrographs show that after addition of these materials, the particles in the engobe layer are sintered and block the capillaries. Thus they can prevent water diffusion to the glaze surface. *J. Color Sci. Tech.* 12(2018), 13-21 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Engobe, Dolomite, Magnesite, Water absorption, Porosity, Colorimetric Parameters.

## ۱- مقدمه

در این پژوهش از مواد دیرگداز منیزیت ( $MgCO_3$ ) و دولومیت ( $CaMg(CO_3)_2$ ) به منظور کنترل جذب آب در ساختار انگوب بررسی شده است. منیزیت و دولومیت جزء دسته مواد رسی هستند [۱۲]. منیزیت و دولومیت مواد معدنی هستند که رفتار ذوب مشابه را از خود نشان می‌دهند که ناشی از ساختار بلور یکسان و ترکیب شیمیایی مشابه است [۱۳]. دولومیت از جمله سنگ‌های رسوبی است که از دو ترکیب کربنات کلسیم و کربنات منیزیم به نسبت یک به یک تشکیل شده است و همچنین ساختار بلوری کانی دولومیت تریگونال است [۱۴، ۱۵]. منیزیت یکی از منابع عمده اکسید منیزیم است. هنگامی که منیزیت در دمای بالای  $1800 - 1400^\circ C$  قرار می‌گیرد، کربنات جایگزین دی اکسید کربن می‌شوند و اکسید منیزیم تولید می‌شود. اکسید منیزیم یک ماده نسوز مهم است که می‌تواند برای تولید محصولات مقاوم در برابر آتش به طور گسترده‌ای در متالورژی، صنایع شیمیایی و سرامیک استفاده شود [۱۳].

هدف از این پژوهش آن است که با دستکاری ترکیب انگوب به میزان کم، انتقال آب از پشت بدنه به لایه‌رویی و تغییر خواص فیزیکی لعاب و لایه‌رویی و تخریب زیبایی ظاهری کاهش یابد. در حقیقت انگوب جدید با تغییر ساختار خود در مرحله پخت تخلخل‌های لایه سطحی بدنه را می‌پوشاند و یک لایه نفوذناپذیر در برابر نفوذ آب از بدنه به سمت لعاب ایجاد می‌کند. در این تحقیق، برای اولین بار اثر افزودن درصد‌های مختلف از دولومیت و منیزیت (۱، ۳ و ۶ درصد) به عنوان مواد دیرگداز به ساختار انگوب بررسی شد. میزان جذب آب، استحکام خمشی و خواص فیزیکی سطح کاشی سرامیک‌ها ارزیابی شد. نتایج حاکی از این است که این مواد اثر بالقوه‌ای بر روی جذب آب و استحکام خمشی نمونه‌ها دارند.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

مواد استفاده در این پژوهش، از مواد صنعتی کارخانه استفاده شده است. مواد به کار رفته در ساختار انگوب و لعاب شامل کائولن ( $KCC$ )، فلدسپار پتاسیک، کائولن ( $KCR$ )، فریت، بالکی ( $KOC-P$ )، سیلیس ( $SiO_2$ )، کائولن فلدسپار ( $BLC$ )، زیرکون ( $ZrSiO_4$ )، چسب ( $CMC$ )، آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و سدیم تری‌پلی‌فسفات نیز به عنوان روانساز استفاده شده است. نسبت ترکیبات نمونه‌های انگوب مورد استفاده در کاشی سرامیکی کف در جدول ۱ قابل مشاهده است. همچنین نسبت ترکیبات در ساختار انگوب و لعاب در جدول ۲ نشان داده شده است.

در سرامیک، انگوب یک لایه حد واسط بین لعاب و بیسکوئیت است که جهت چسبندگی بهتر لعاب به بدنه و حذف رنگ قهوه‌ای بدنه استفاده می‌شود. از نظر خواص نوری، مواد انگوب رنگدانه‌های سفیدی هستند که با تابش پرتو نور، بازتاب و شکست در همه مسیرها ایجاد می‌کند. این کار باعث کاهش عبور نور و حذف اثر رنگ قهوه‌ای بدنه یا بیسکوئیت شده و در ظاهر سفید دیده می‌شود [۱، ۲]. انگوب جهت بهبود پیوند لعاب به بدنه و همچنین موجب تطابق بیشتر ضریب انبساط حرارتی بدنه و لعاب می‌شود. از معیارهای مهم برای ارزیابی سرامیک‌های ساختمانی میزان جذب آب آن‌هاست. انگوب از ذرات میکرومتری تشکیل می‌شود که در هنگام پخت مقداری نرم شده و به هم می‌چسبند و میان آنها راه‌های نفوذ برای آب ایجاد می‌شود. جذب آب در سرامیک‌ها باعث انبساط ناخواسته، جدایی لایه لعاب و انگوب از بدنه سرامیک و کاهش زیبایی سطح سرامیک می‌شود [۳]. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد انگوب، بر ظاهر رنگی انگوب و لعاب کاشی تاثیرگذار است [۴-۶]. معمولاً از ترکیبات اکسیدی و سیلیکاتی برای ایجاد سفیدی استفاده می‌شود [۶-۸]. کاشی‌ها از لحاظ میزان جذب آب به چهار گروه، کاشی‌های با جذب آب  $> 3\%$ ، کاشی‌های با جذب آب بین ۳ تا ۶ درصد، کاشی‌های با جذب آب بین ۶ تا ۱۰ درصد و کاشی‌های با جذب آب بیشتر از ۱۰ درصد تقسیم می‌شوند [۹]. مقدار استاندارد برای جذب آب در کاشی‌های کف و دیوار و همچنین در کشورهای مختلف متفاوت است. برای مثال در کشورهای اروپایی، استاندارد جذب آب ( $EN99$ ) برای کاشی کف بین ۳ و ۶ درصد و برای کاشی دیوار بیشتر از ۱۰ درصد است. اما در ایران استاندارد جذب آب ( $IR 3994$ ) برای کاشی کف بین ۳ تا ۱۰ درصد و برای کاشی دیوار بیشتر از ۱۰ درصد است. به منظور استفاده از کاشی‌ها در محیط‌های مختلف به خصوص در محیط‌های مرطوب لازم است جذب آب کاهش یابد [۱۰]. تاکنون پژوهش‌های کمی به منظور بهبود جذب آب کاشی‌ها انجام شده است. یکی از روش‌های پایین آوردن جذب آب، افزایش دمای پخت کاشی است. در صنعت کاشی بیشینه دمای پخت کاشی معمولاً  $1150^\circ C$  است. اگر در صنعت حدود ۲۰۰ درجه دمای پخت بالا رود، جذب آب نزدیک به صفر می‌رسد. چون ویژگی‌های دیگر از جمله لعاب، انگوب، کوره باید تغییر کند و این عمل هزینه‌آور بوده ترجیح بر آن است که با استفاده از مواد مختلف این عمل انجام شود. روش دیگری که برای کاهش جذب آب گزارش شده است، اصلاح فرمول انگوب است. بر طبق گزارش‌ها، استفاده از مواد گدازآور [۳]، نانومواد [۱۱] و همچنین تغییر در ترکیبات انگوب [۳] می‌توان جذب آب کاشی‌ها را کاهش دهد.

جدول ۱: نمونه‌های انگوب به کار رفته در کاشی سرامیکی کف.

F	E	D	C	B	A	R	
۲۴	۲۴	۲۴	۲۴	۲۴	۲۴	۲۴	فریت
۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	کائولن (KCR)
۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	بالکلی
۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	کائولن فلدسپار
۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	۱۸	کائولن (KCC)
۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	زیرکون
۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	فلدسپار پتاسیک
۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	سیلیس
-	-	-	۶	۳	۱	-	منیزیت
۶	۳	۱	-	-	-	-	دولومیت

جدول ۲: اجزاء تشکیل دهنده انگوب و لعاب.

درصد وزنی انگوب	درصد وزنی لعاب	ترکیبات
۲۴	-	فریت
-	۸۰	فریت (TM)
۱۰	۱۵	کائولن (KCC)
۱۹	-	فلدسپار پتاسیک
۱۱	-	بالکلی (KOC-P)
۱۸	-	کائولن (KCR)
۰,۴	۰,۱۵	سدیم تری پلی فسفات (STPP)
۷	-	سیلیس (SiO <sub>۲</sub> )
۱	۲	زیرکون (ZrSiO <sub>۴</sub> )
-	۰,۱۵	چسب (CMC)
-	۳	آلومینا (Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> )

جدول ۳: اجزاء تشکیل دهنده فریت استفاده شده در کاشی سرامیکی.

درصد وزنی	ترکیب فریت
۲۸	سیلیس (SiO <sub>۲</sub> )
۲۴	پتاسیک فلدسپار
۱۶	کلسیم کربنات (CaCO <sub>۳</sub> )
۶	زیرکون (ZrSiO <sub>۴</sub> )
۹,۵	دولومیت
۴,۵	براکس
۱۰	کائولن (KCC)
۲	سدیم کربنات (Na <sub>۲</sub> CO <sub>۳</sub> )
۱	باریم کربنات (BaCO <sub>۳</sub> )

فریت استفاده شده در ساختار انگوب، نقش کمک ذوب دارد و موجب حل شدن مواد دیرگداز در زمینه شیشه‌ای می‌شوند [۹]. اجزاء تشکیل دهنده فریت در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه هدف از این پژوهش، بررسی اثر افزودن منیزیت (تهیه شده از معادن استان خراسان) و دولومیت (تهیه شده از معادن استان همدان) به ترکیب انگوب کاشی بر خواص فیزیکی کاشی است، ترکیبات شیمیایی دولومیت و منیزیت در کنار مواد استفاده شده در ساختار انگوب و لعاب، بر حسب وزن خشکشان در جدول ۴ نشان داده شده است. LOI نیز جرم کاهش یافته بر اثر حرارت است.

جدول ۴: ترکیبات شیمیایی برخی از مواد استفاده شده در ساختار انگوب و لعاب.

ترکیبات شیمیایی	منیزیت	دولومیت	کائولن (KCC)	کائولن (KCR)	پتاسیک فلدسپار	بالکلی
SiO <sub>2</sub>	۱-۱۰	-	۶۱±۱	۶۹±۱	۷۴,۹۱	۵۲,۴۴
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	۰,۸۰	۲۶±۱	۲۱±۰,۵۰	۱۴,۷۲	۲۹,۴۹
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰,۵۰	۰,۴۷	<۰,۳۰	۰,۳۵	۰,۱۳	۱,۲۳
TiO <sub>2</sub>	-	۰,۰۱	<۰,۲۰	<۰,۲۰	۰,۰۳	۱,۱۸
CaO	۱-۱۰	۳۰,۳۹	<۰,۵۰	<۰,۶۰	۰,۷۸	۱,۰۸
MgO	۷۸-۹۵	۲۱,۶۲	<۰,۱۵	<۰,۲۰	۰,۰۹	۰,۲۴
Na <sub>2</sub> O	-	۰,۶۳	<۰,۲۰	<۰,۳۰	۳,۶۴	-
K <sub>2</sub> O	-	۰,۲۵	۳±۰,۵۰	۳±۰,۵۰	۵,۱۷	۰,۷۷
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	<۰,۰۱	۰,۲۸
LOI	۴۸-۵۲	۴۵,۴۷	۶±۱	۵±۰,۵۰	۰,۳۰	۱۲,۵۷
MnO	-	-	-	-	۰,۰۱	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	۰,۳۴	۰,۲۰

### ۲-۳-۲- مشخصه یابی نمونه‌ها

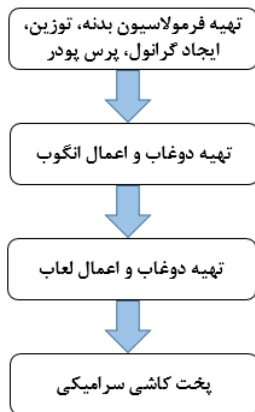
از نمونه‌های ساخته شده، آنالیزهای مختلف به منظور بررسی خواص فیزیکی و ساختاری گرفته شد. مولفه‌های رنگی با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج Konica Minolta اندازه‌گیری شد و میزان بازتاب نوری و خواص فیزیکی سطح بررسی شد. از نمونه‌ها تصاویر SEM

### ۲-۲- روش کار

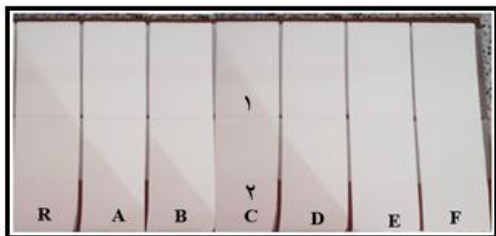
نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق، براساس روش ساخت نمونه‌های کاشی در کارخانه صنعتی کاشی انجام گرفت. ساختار شامل بیسکوییت، انگوب و لعاب است که مراحل ساخت آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

برای ساخت نمونه‌ها، ابتدا مواد لازم برای ساخت انگوب و لعاب در جدول ۱، به میزان ۱۰۰ درصد وزنی برای نمونه مرجع و سپس ۱، ۳ و ۶ گرم منیزیت و دولومیت به نمونه مرجع افزوده شد. سپس این ترکیب‌ها، همراه با ۴۰ میلی لیتر آب در آسیاب گلوله‌ای به مدت ۲۵ دقیقه قرار داده شدند تا مواد به طور همگن با هم ترکیب شوند. سپس ماده حاصل (دوغاب) از صافی دارای حفره‌های با قطر ۰,۱۷۷ میلی متر عبور داده شدند. گرانروی و چگالی تمامی نمونه‌های انگوب جهت لایه‌نشانی اندازه‌گیری و نسبت به نمونه‌های مرجع مقایسه برای یکسان نگه داشتن ویسکوزیته و چگالی نمونه‌ها مقدار کمی آب به برخی نمونه‌ها افزوده شد.

انگوب‌های ساخته شده به روش اسلش لایه‌نشانی شدند. برای این منظور، دوغاب انگوب با استفاده از قالب مستطیل شکل به صورت دستی و با سرعت ثابت بر روی بیسکوییت (بدنه) لایه‌نشانی شد. بعد از گذشت ۵ دقیقه، لعاب نیز به صورت مشابه بر روی انگوب‌ها لایه‌نشانی شد. قطر تقریبی انگوب‌ها و لعاب ۱ میلی متر است. بعد از خشک شدن نمونه‌ها در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه، کاشی‌های حاصل به روش تک پخت و با استفاده از کوره صنعتی به طول حدود ۱۰۰ متر با دمای ۱۱۲۸ °C در مدت زمان ۴۵ دقیقه پخت شدند. تصویری از نمونه‌های ساخته شده در شکل ۲ نشان داده می‌شود.



شکل ۱: طرح واره‌ای از مراحل ساخت کاشی سرامیکی در صنعت کاشی.



شکل ۲: تصویری از نمونه‌های لعاب و انگوب بر روی سرامیک (۱) و انگوب بر روی سرامیک (۲).

در روابط ۱ و ۲،  $W_3$  وزن قرص بعد از خارج شدن از کوره و  $W_2$  وزن قرص قبل از کوره است.  $L_2$  قطر قرص بعد از خشک شدن (قبل از قرارگیری در کوره) و  $L_1$  قطر قرص بعد از پخت در کوره است. همچنین جرم کاهش یافته قرص‌ها در مرحله پخت از رابطه  $(W_3 - W_2)$  استفاده شد. استحکام خمشی قرص‌ها با استفاده از دستگاه Ceramic instrument مدل MOR/3.E، اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

میزان انقباض نمونه‌ها و جرم کاهش یافته بر اثر حرارت اندازه‌گیری شد و در جدول ۵ نشان داده شده است. با افزودن دولومیت و منیزیت به نمونه مرجع، انقباض آنها افزایش یافته است. همچنین جرم نمونه‌ها نیز با افزودن منیزیت و دولومیت کاهش یافته است. از طرفی، میزان افزایش انقباض و جرم کاهش یافته در نمونه‌هایی که منیزیت افزوده شده است بیشتر است. بیشترین میزان انقباض و جرم کاهش یافته مربوط به نمونه‌ای است که ۶ درصد منیزیت به نمونه مرجع اضافه شده است (نمونه C). این نشان می‌دهد که افزودن دولومیت و منیزیت به نمونه مرجع باعث شده که در مرحله پخت ذرات بیشتر در هم ادغام شوند و انقباض کاشی‌ها و جرم کاهش یافته افزایش یابد.

جدول ۶ نتایج حاصل از جذب آب نمونه‌های انگوب به شکل قرص را نشان می‌دهد. افزودن منیزیت و دولومیت به نمونه مرجع، کاهش جذب آب را به همراه دارد. افزودن منیزیت در انگوب کاشی، جذب آب پایین‌تری را نسبت به افزودن دولومیت موجب شده است. به طوری که با افزودن ۶ درصد منیزیت، جذب آب از ۶,۰۱ به ۰,۲۷ ولی با افزودن ۶ درصد دولومیت جذب آب به ۴,۸۳ رسیده است. بیشترین کاهش جذب آب مربوط به نمونه C است. افزودن مواد دیرگداز دولومیت و منیزیت، احتمال مسدود شدن کانال‌های مویرگی و تخلخل‌ها در ساختار انگوب وجود دارد که کاهش جذب آب را به همراه دارد. نتایج حاصل، داده‌های انقباض نمونه‌ها را تایید می‌کند.

برای بررسی ریزساختارها با استفاده از دستگاه با مدل VEGA3 TESCAN تهیه شد. همچنین پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها، از دستگاه X'PertPro با تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) انجام شد. جهت بررسی زمان نفوذ آب در ساختار کاشی، آزمایش عبور از جوهر متیلن آبی بر روی نمونه‌های کاشی انجام شد. ابتدا جوهر متیلن آبی ۳ درصد وزنی تهیه شد و بر روی بدنه آجری رنگ کاشی ریخته شد. زمان عبور جوهر بر حسب دقیقه اندازه‌گیری و با نمونه مرجع مقایسه شد. همچنین به منظور بررسی میزان جذب آب و استحکام خمشی انگوب به صورت کمی، قرص‌هایی از ترکیبات انگوب ساخته شدند. برای این منظور دوغاب حاصل از مواد انگوب در دمای  $175^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار گرفته تا خشک شوند. نمونه به شکل پودر در آورده و با افزودن ۶٪ وزنی آب به آنها، از توری با حفره‌های به قطر ۱mm عبور داده شدند. سپس با استفاده از دستگاه پرس فشاری، با اعمال فشار ۱۵۰bar قرص‌های دایره‌ای شکل با ضخامت ۹۰mm و پهنای ۷mm ساخته شدند. قرص‌ها در خشک‌کن در دمای  $178^\circ\text{C}$  به مدت ۴۰ دقیقه قرار داده شد تا خشک شوند. برای پخت نمونه‌ها، قرص‌ها در کوره با دمای  $1128^\circ\text{C}$  به مدت ۴۵ دقیقه حرارت‌دهی شدند. برای اندازه‌گیری درصد جذب آب انگوب، قرص‌های ساخته شده بلافاصله بعد از خارج شدن از کوره، توزین شدند (وزن قرص خشک  $(W_d)$ ) و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار گرفتند و وزن قرص مرطوب ( $W_h$ ) اندازه‌گیری شد. میزان جذب آب و درصد انقباض نمونه‌ها به ترتیب از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شد [۱۶].

$$\text{آب جذب درصد} = \frac{W_h - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{انقباض درصد} = \frac{L_2 - L_3}{L_2} \times 100 \quad (2)$$

جدول ۵: انقباض و جرم کاهش یافته نمونه‌های انگوب.

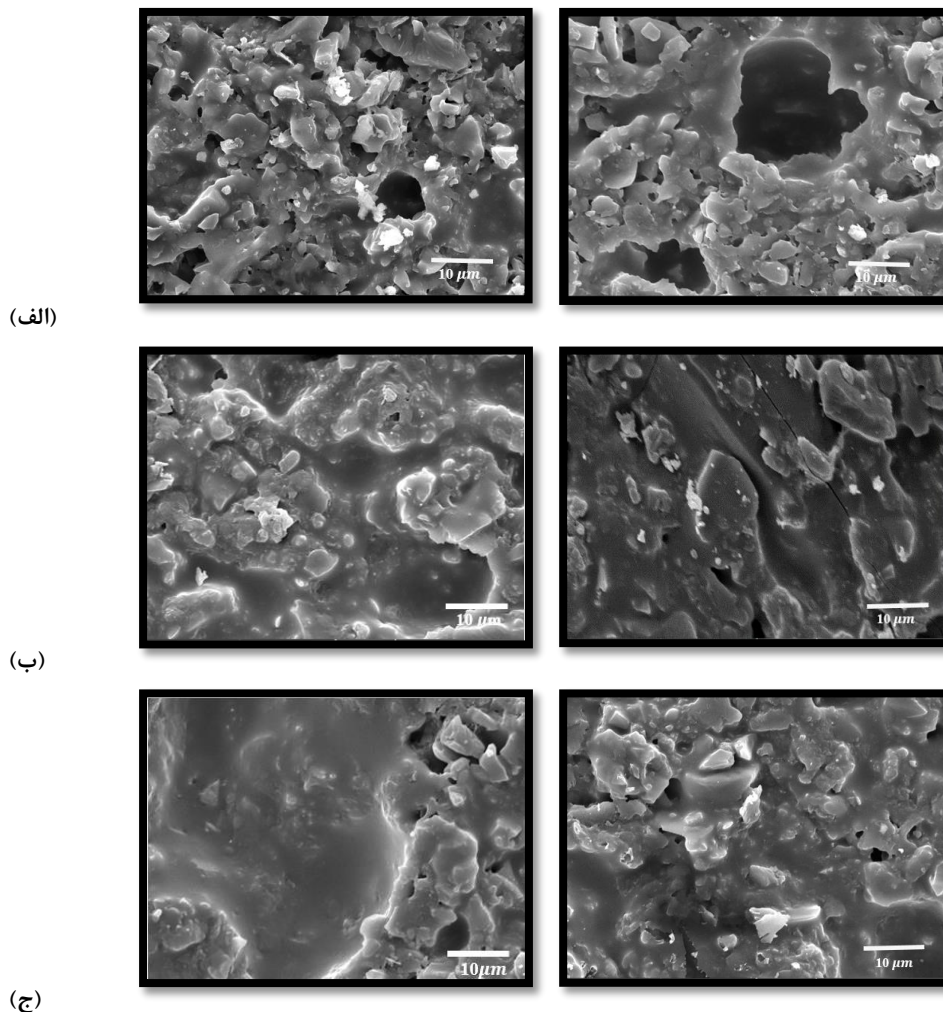
نام نمونه	LOI	Shrinkage	$L_3$ (mm)	$W_3$ (g)	$L_2$ (mm)	$W_2$ (g)	$L_1$ (mm)	$W_1$ (g)
R	۲,۶۰	۳,۴۶	۸۷,۶۰	۸۸,۸۰	۹۰,۷۴	۹۱,۴۰	۹۰,۶۸	۹۲,۷۵
A	۳,۸۸	۳,۶۳	۸۷,۴۸	۷۴,۸۶	۹۰,۷۸	۷۸,۷۴	۹۰,۷۶	۸۱,۵۰
B	۴,۶۰	۵,۱۷	۸۶,۱۲	۸۵,۹۰	۹۰,۸۲	۹۰,۵۰	۹۰,۷۸	۹۴,۷۰
C	۵,۶۰	۶,۱۴	۸۵,۲۰	۸۴,۲۰	۹۰,۷۸	۸۹,۸۰	۹۰,۷۴	۹۴,۰۰
D	۳,۰۹	۳,۴۸	۸۷,۶۸	۸۰,۰۱	۹۰,۸۴	۸۸,۱۰	۹۰,۶۶	۹۲,۵۰
E	۳,۵۰	۳,۷۹	۸۷,۲۸	۸۴,۷۰	۹۰,۷۲	۸۸,۲۰	۹۰,۷۰	۹۳,۱۰
F	۳,۹۰	۳,۸۷	۸۷,۲۴	۸۲,۵۰	۹۰,۷۶	۸۶,۴۰	۹۰,۶۴	۹۰,۷۰

مینیزیت و دولومیت، انگوب دارای تخلخل‌های زیادی است (شکل ۳ الف: نمونه مرجع). بعد از افزودن این مواد، سطوح انگوب در هم فرو رفته و باعث کاهش تخلخل‌های نمونه شده است. به طور کلی می‌توان گفت با افزودن مینیزیت و دولومیت ذرات سینتر شده‌اند و کانال‌های مویرگی مسدود شده است.

برای مطالعه ریز ساختار سطح انگوب نمونه‌های کاشی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در دو نقطه مختلف از سطح انگوب برای نمونه‌های R (مرجع) (شکل ۳ الف)، C (شکل ۳ ب) و F (شکل ۳ ج) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد قبل از افزودن

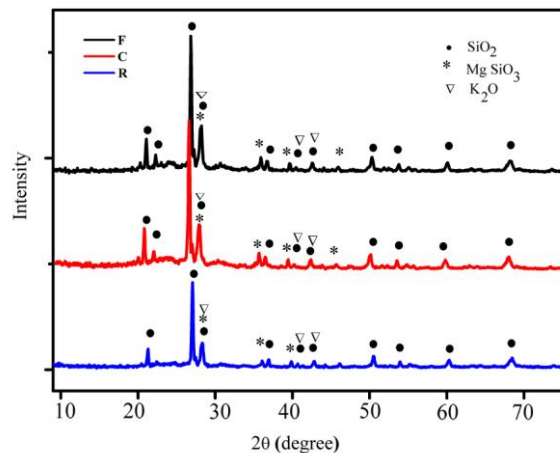
جدول ۶: جذب آب نمونه‌های انگوب.

نام نمونه	$W_a$	$W_h$	درصد جذب آب
R	۸۸,۸۰	۹۴,۲۲	۶,۱۰
A	۷۴,۸۶	۷۸,۷۲	۵,۱۶
B	۸۵,۹۰	۸۷,۲۶	۱,۵۸
C	۸۴,۲۰	۸۴,۴۳	۰,۲۷
D	۸۵,۰۱	۹۰,۱۸	۶,۰۸
E	۸۴,۷۰	۸۹,۳۵	۵,۴۹
F	۸۲,۵۰	۸۶,۴۹	۴,۸۳



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح انگوب نمونه‌های الف) مرجع R، ب) C و ج) F.

برابر و ۱,۴۲ برابر شده است. این پدیده نشان می‌دهد افزودن این مواد باعث کاهش تخلخل‌ها در ساختار انگوب شده و ساختار نهایی یکدست‌تر و یکنواخت‌تر شده است. افزایش استحکام قرص‌های انگوب بر روی استحکام کاشی نیز تاثیر مثبت دارد و می‌تواند استحکام کاشی را نیز افزایش دهد. با توجه به کاهش تخلخل‌های انگوب فرضیه قطعی این است که در اثر افزودن منیزیت و دولومیت به انگوب استحکام خمشی کاشی کاهش نمی‌یابد.



شکل ۴: طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های F و C و R.

جدول ۷: آزمایش عبور جوهر از نمونه‌های انگوب.

نام نمونه	مدت زمان مشاهده جوهر (دقیقه)
R	۳۴
A	۲۷
B	۴۲
C	۴۵
D	۳۵
E	۳۹
F	۴۰

جدول ۸: استحکام خمشی نمونه‌های انگوب.

نام نمونه	نیروی شکست (N)	استحکام خمشی (N/cm <sup>2</sup> )
R	۶۵۸	۲۴,۳
A	۷۵۹	۲۷,۹
B	۸۸۴	۳۱,۶
C	۹۷۷	۳۵,۹
D	۷۰۳	۲۷,۴
E	۷۶۷	۲۸,۰
F	۹۴۷	۳۴,۶

در شکل ۴ نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس نمونه مرجع R و C و F نشان داده شده است. در نمونه مرجع، قله‌های مربوط به ترکیبات SiO<sub>2</sub> با شماره کارت ۰۴۵۷-۸۵، K<sub>2</sub>O با شماره کارت ۰۴۹۳-۲۳ و MgSiO<sub>3</sub> با شماره کارت ۲۰۱۷-۷۴ ظاهر شده است. طیف پراش نشان می‌دهد قله‌های نمونه R، C و F تقریباً با هم تطابق دارند. یک توجیه برای مشابه بودن طیف پراش سه نمونه این است که از آنجا که درصد افزودن مواد منیزیت و دولومیت به ترکیب انگوب کمتر از ۶ درصد است، نمی‌توان انتظار داشت ساختار بلوری جدیدی از ترکیب در طیف پراش مشاهده شود. برای این پدیده توجیه دیگری نیز می‌توان داشت و این است که از تطابق قله‌های طیف پراش پرتو ایکس سه نمونه می‌توان نتیجه گرفت منیزیت و دولومیت موجود در نمونه C و F بر اثر حرارت بالا اکسید شده و به اکسید اجزاء سازنده آن تبدیل شده‌اند. در این صورت طیف پراش قله‌های نمونه R، C و F با هم تطابق خواهد داشت. بنابراین کاهش تخلخل‌های ذرات را می‌توان به ایجاد بلورهای جدید از ساختار قبلی نسبت داد. هدف آن است که با دستکاری ترکیب انگوب، انتقال آب از پشت بدنه به لایه رویی و تغییر خواص فیزیکی لعاب کاهش یابد. به همین دلیل آزمایش عبور جوهر متیلن آبی از پشت بدنه به سطح لعاب نمونه‌های کاشی انجام می‌شود. نتایج حاصل از آزمایش عبور جوهر متیلن بلو بر روی لعاب نمونه‌های کاشی در جدول ۷ نشان داده شده است. در این جهت برای بررسی جذب آب بر روی سطح کاشی، جوهر متیلن بلو ۳ درصد وزنی بر روی سطح بیسکوییت ریخته می‌شود و مدت زمان عبور جوهر و یا مشاهده جوهر بر روی سطح لعاب اندازه‌گیری می‌شود. انتظار می‌رود، نمونه‌ای که دارای جذب آب پایین‌تری است، زمان بیشتری طول بکشد تا متیلن بلو بر روی لعاب مشاهده شود. در نمونه مرجع که بیشترین جذب آب را داشته است (جدول ۶) دارای کمترین زمان عبور جوهر (۳۴ دقیقه) است. با افزودن دولومیت و منیزیت، مدت زمان عبور جوهر افزایش می‌یابد. این نتیجه حاکی از این است که افزودن منیزیت و دولومیت، باعث کاهش کانال‌ها و راه‌های نفوذی در ساختار انگوب می‌شود و بنابراین زمان بیشتری طول می‌کشد تا جوهر به سطح لعاب برسد. این مدت زمان جوهر با افزودن مقادیر دولومیت و منیزیت، افزایش یافته است و مقدار آن افزایش زمان عبور جوهر در نمونه‌هایی که منیزیت به نمونه مرجع اضافه شده است بیشتر از نمونه دیگر است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام خمشی نمونه قرص‌های انگوب در جدول ۸ نشان داده شده است. همانگونه که از جدول استنباط می‌شود با افزودن منیزیت و دولومیت به نمونه مرجع، استحکام خمشی نمونه به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. به طوری که میزان استحکام خمشی نمونه قرص‌های انگوب با افزودن ۶ درصد منیزیت و دولومیت به نمونه مرجع، به ترتیب ۱,۴۷

در صنعت کاشی، افزایش بیشتر مقادیر دولومیت و منیزیت جایز نیست.

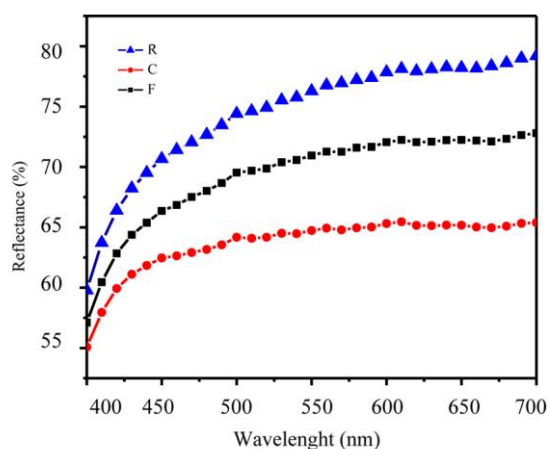
شکل ۵ طیف بازتاب نوری بر حسب طول موج در نمونه R، C و F را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها یک روند مشابه با فامی نزدیک به سفید برای کلیه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۵ سطح زیر نمودار F و C به ترتیب کمتر از نمودار R است که نشان می‌دهد با افزودن دولومیت و منیزیت، روشنایی کاهش می‌یابد. میزان کاهش سفیدی در نمونه‌هایی که منیزیت افزوده شده است بیشتر است، که با نتایج رنگ‌سنجی نیز مطابقت دارد.

آزمایش مقاومت به سایش نمونه‌ها برای کلاس سایش ۲ (سایش سطح با چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه) انجام شد و در جدول ۱۰ نشان داده شده است. مقاومت به سایش همه نمونه‌ها مورد قبول بوده است.

در جدول ۹ مختصات رنگی نمونه‌های انگوب و لعاب را نشان می‌دهد. همچنین مشخصه‌های  $C^*$  و  $h$  نیز برای همه نمونه‌ها محاسبه شده و در دو ستون جدول ۹ نشان داده می‌شود. مشاهده می‌شود با افزودن دولومیت و منیزیت در ترکیب‌های انگوب، روشنایی همه نمونه‌ها اندکی کاهش یافته است. این روند کاهشی در نمونه‌های منیزیت نسبت به نمونه‌های دولومیت بیشتر است. با افزودن میزان بیشتری از دولومیت و منیزیت همانطور که از جدول ۹ قابل مشاهده است سفیدی انگوب و لعاب کم شده است و افزودن بیشتر از ۶ گرم از این مواد در صنعت کاشی قابل قبول نمی‌باشد. بنابراین اگر چه افزودن بیشتر دولومیت و منیزیت، احتمال افزایش جذب آب و استحکام خمشی را به دنبال داشته باشد ولی روشنایی کاشی کاهش خواهد یافت. از آنجایی که روشنایی کاشی یکی از معیارهای مهم در صنعت کاشی سرامیک است بنابراین به منظور کاربرد نمونه‌های حاصل

جدول ۹: نتایج رنگ‌سنجی نمونه‌های انگوب و لعاب.

نمونه	انگوب					لعاب				
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h
R	۶۲٫۸	-۲٫۱	۱۲٫۴	۱۲٫۵۷۶	-۸۰٫۳۸۸	۶۶٫۲	-۴٫۲	۱۲٫۳	۱۲٫۹۹۷	-۷۱٫۱۴۷
A	۶۱٫۸	-۲٫۱	۱۲٫۵	۱۲٫۶۷۵	-۸۰٫۴۶۳	۶۶٫۰	-۴٫۲	۱۲٫۵	۱۳٫۱۸۷	-۷۱٫۴۲۸
B	۶۰٫۲	-۲٫۲	۱۲٫۱	۱۲٫۲۹۸	-۸۰٫۲۳۳	۶۴٫۳	-۴٫۲	۱۱٫۷	۱۲٫۴۳۱	-۷۰٫۲۵۳
C	۵۷٫۹	-۲٫۳	۱۱٫۹	۱۲٫۱۲۰	-۷۹٫۰۶۱	۶۲٫۲	-۴٫۲	۱۰٫۶	۱۱٫۴۰۲	-۶۸٫۳۸۵
D	۶۲٫۲	-۲٫۰	۱۲٫۵	۱۲٫۶۵۹	-۹۰٫۹۱۰	۶۶٫۱	-۴٫۲	۱۲٫۴	۱۳٫۰۹۲	-۷۱٫۲۸۸
E	۶۲٫۰	-۲٫۲	۱۲٫۴	۱۲٫۵۹۳	-۷۹٫۹۳۹	۶۵٫۷	-۴٫۳	۱۲٫۳	۱۳٫۰۳۰	-۷۰٫۷۳۱
F	۶۱٫۴	-۲٫۶	۱۱٫۹	۱۲٫۱۸۰	-۷۷٫۶۷۵	۶۴٫۲	-۴٫۳	۱۱٫۳	۱۲٫۰۹۰	-۶۹٫۱۶۷



شکل ۵: طیف بازتاب نمونه‌های R، C و F بر حسب طول موج.



عبوری از سطح انگوب هر دو نمونه نشان می‌دهد نمونه نسبت به نمونه مرجع دارای تخلخل کمتر هستند بنابراین امکان انتقال آب به سطح نمونه از طریق راه‌های مویرگی کاهش یافته است و ساختار نمونه با افزودن دولومیت و منیزیت یکنواخت‌تر شده است که خود دلیلی بر افزایش میزان استحکام خمشی نمونه‌هاست. آزمون عبور جوهر نمونه‌ها بر روی انگوب کاشی سرامیکی نشان می‌دهد با افزودن منیزیت و دولومیت به نمونه مرجع، به طور قابل ملاحظه‌ای تخلخل‌ها کاهش یافته و مویرگ‌هایی که در ساختار باعث انتقال آب به سطح نمونه می‌شود بسته شده‌اند. در حقیقت انگوب جدید با تغییر ساختار خود در مرحله پخت تخلخل‌های لایه سطحی بدنه را می‌پوشاند و یک لایه نفوذ ناپذیر در برابر نفوذ آب از بدنه به سمت لعاب ایجاد می‌کند. کاهش تخلخل‌ها به افزایش غلظت ترکیب  $MgSiO_3$  مربوط است. افزایش بیشتر مقدار دولومیت و منیزیت (بیش از ۶ درصد) اگر چه باعث بهبود جذب آب و استحکام خمشی نمونه‌ها می‌شود اما روشنایی نمونه‌ها کاهش می‌یابد که در صنعت مورد قبول نیست.

#### تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود ایران برای همکاری و تامین امکانات و تجهیزات صنعتی مورد نیاز تشکر و قدردانی می‌شود.

جدول ۱۰: مقاومت سایشی نمونه‌ها.

نام نمونه	کلاس سایش ۲
R	مورد قبول
A	مورد قبول
B	مورد قبول
C	مورد قبول
D	مورد قبول
E	مورد قبول
F	مورد قبول

#### ۴- نتیجه گیری

هدف از این پژوهش آن است که با دستکاری ترکیب انگوب به میزان کم، انتقال آب از پشت بدنه به لایه رویی و تغییر خواص فیزیکی لعاب و لایه رویی و تخریب زیبایی ظاهری کاهش یابد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد، افزودن دولومیت و منیزیت به ترکیب انگوب باعث افزایش استحکام خمشی، زمان عبور جوهر، درصد انقباض و کاهش جذب آب نمونه‌ها شده است. به طوری که جذب آب نمونه‌ها با افزودن ۶ درصد منیزیت و دولومیت به ترتیب ۹۵ درصد و ۲۱ درصد کاهش داشته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی

#### ۵- مراجع

1. Y. H. Cuff, Ceramic Technology for potters and sculptors. 1<sup>st</sup> ed, Pennsylvania University Press, 1995.
2. C. A. Harper, Handbook of ceramic, glasses and diamonds. 1<sup>st</sup> ed, New York: McGraw Hill, 2001
3. D. H. Marcelo Dal Bo, A. M. Bernardin Federal, Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. *J. Clean. Prod.* 69 (2014), 243-249.
4. L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, M. C. Fredel, Colour in ceramic glazes: analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer. *J. Eur. Ceram.Soc.* 28(2008), 1777-1781.
5. م. صفی، ن. خلیلی، ا. م. اعرابی، اثر پشت‌پوش‌کننده‌های مختلف بر پارامترهای رنگی و براقیت کاشی‌های لعاب‌دار. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۰)، ۵، ۲۶۱-۲۵۳.
6. ف. کرم پورراد، م. خواجه امینیان، م. حکیمی، بررسی اثر جایگزینی سیلیکات زیرکونیم با سیلیکات آلومینیم و اکسیدهای کلسیم، منیزیم و آلومینیم در لعاب‌های سرامیکی بر خواص نوری سطح سرامیک. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۳)، ۸، ۱۸۶-۱۷۹.
7. ن. کیومرثی پور، ر. شجاع رضوی، ک. قانی، ارزیابی تأثیر نسبت رنگدانه به رزین بر خواص نوری- حرارتی و عمومی پوشش‌های کنترل گرمایی سفید سیلیکاتی به کار رفته در ماهواره. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۲)، ۷، ۱۲۱-۱۱۳.
8. ن. کیومرثی پور، ر. شجاع رضوی، ک. قانی، ارزیابی خواص نوری رنگ‌های کنترل گرمایی سفید سیلیکاتی به کار رفته در ماهواره با استفاده از روش تاگوچی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۱)، ۶، ۲۰۷-۱۹۷.
9. ب. میرهادی، ثنوری و فناوری سرامیک‌های ساختمانی، شهاب ثاقب، ۲۱، ۱۳۸۶.
10. ا. عمرانی صباغی، علم و هنر تولید کاشی و لعاب سرامیک، شهاب ثاقب، ۹-۱۲، ۱۳۶۵.
11. L. Chen, D. F. Lin, Applications of sewage sludge ash and nano-SiO<sub>2</sub> to manufacture tile as construction material. *Constr. Build.Mater.* 23 (2009) 3312-3320
12. W. Ryan, Properties of Ceramic raw materials. 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier Ltd, 1978 .
13. G. Chen, D. Tao effect of solution chemistry on floatability of magnesite and dolomite. *Int. J. Miner. Process* 74 (2004), 343-357.
14. س. گرجستانی، "صنعت سرامیک". تهران: گوتنبرگ، ۱۳۷۰.
15. ح. پایدار، "مواد اولیه مصرفی در صنایع سرامیک". نشر گل، ۱۳۸۴.
16. N. Chandra, N. Agnihotri, S. Bhasin, A. F. Khan, Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles. *J. Europ. Ceramic Soc.* 25 (2005), 81-88.