

تأثیر خاکستر استخوان گاو بر خواص فیزیکی و نوری بدنه چینی استخوانی

علی آراسته نوده

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه مهندسی شیمی، قوچان، ایران

پیام نگار: aliarastehnodeh@yahoo.com

چکیده

استفاده از خاکستر استخوان بعنوان منبعی غنی از کلسیم فسفات در بدنه چینی مظروف، خصوصیات نهایی بدنه چینی مظروف را تغییر می‌دهد و باعث افزایش سفیدی، شفافیت و استحکام مکانیکی آن می‌شود. در کنار خواص یاد شده، این ماده به علت وجود کلسیم کربنات در آن به عنوان فلاکس قوی، محدوده پخت را باریک‌تر و مشکلات پخت را بیشتر می‌کند و قیمت تمام شده محصولات را نیز به علت هزینه بالای تهیه خاکستر استخوان، افزایش می‌دهد. به همین دلایل، بسیاری از تولیدکنندگان مشتاقند بدانند در صورت کاهش مقدار خاکستر استخوان، چه میزان از خصوصیات مورد انتظار از دست خواهند رفت. هدف از این مقاله، بررسی تاثیر تغییر مقدار خاکستر استخوان در بدنه چینی استخوانی در دمای ثابت روی خواص نهایی بدنه چینی استخوانی است. به این منظور، ترکیبات متفاوتی از بدنه با مقادیر ۲۶، ۳۱، ۳۶، ۴۱ و ۴۶ درصد تهیه و خواص فیزیکی و نوری آن اندازه‌گیری شد. تغییرات ساختاری آن به کمک روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی بررسی شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان خاکستر استخوان بلورهای تری کلسیم فسفات و آنورتیت در بدنه افزایش یافته و از شدت قله‌های کوارتز کاسته می‌شود. نیز، مشاهده شد که بدنه‌های چینی استخوانی با مقدار بیشتری خاکستر استخوان و مقدار کمتری کوارتز و فلدسپار ساختار متراکم‌تر و انقباض پخت، استحکام پخت و ضریب انبساط گرمایی بالاتری دارند و اندیس سفیدی (L^*) آنها افزایش و اندیس رنگ (a و b) در آنها به سمت صفر میل می‌کند.

کلیدواژه‌ها: چینی استخوانی، خاکستر استخوان، چینی مظروف، ترکیب فازها

۱- مقدمه

استفاده از خاکستر استخوان در بدنه چینی مظروف، نخستین بار در حدود سال ۱۸۰۰ میلادی به دست جوزف اسپاد انجام شد. به دلیل حضور کلسیم فسفات در این ماده، بین خصوصیات نهایی این بدنه با سایر بدنه‌های چینی مظروف تفاوت‌های محسوسی ایجاد شد، بطوریکه سختی، سفیدی، شفافیت و استحکام مکانیکی این بدنه بهبود یافت و اولین چینی استخوانی شکل گرفت [۱].

چینی استخوانی نوعی پرسلان نرم^۱ با ترکیبی از خاکستر استخوان^۲، مواد فلدسپاتی و کائولن است [۲]. این توضیح براساس تعریف ASTM، چینی استخوانی پرسلان نرم با شفافیت بالا استوار است که دست کم ۲۵٪ خاکستر استخوان در بدنه آن استفاده شده و پس از پخت جذب آبی آن کمتر از ۲٪ است [۳]. فرمول اولیه این بدنه شامل ۵۰٪ خاکستر استخوان، ۲۵٪ خاک رس، ۲۵ درصد سنگ کورنیش بعنوان گدازآور است که البته این فرمول پایه است و امروزه

1. Soft past any Various Ceramics Containing Frit and Refine Clay
2. Bone Ash

۲- آزمایشها

۱-۲ مواد و روشها

در این تحقیق، نمونه‌ای از بدنه چینی استخوانی صنعتی با ۴۶٪ خاکستر استخوان، ۲۹٪ رس، ۱۵٪ پتاسیم فلدسپار و ۱۰٪ سیلیس، به عنوان مبنای کار گرفته شده است. رس‌ها با توجه به خواص مورد انتظار (سفیدی - پلاستیسیته و استحکام) با استفاده از سه کائولن سوپر زنوز، کائولن استاندارد پرسلان و کائولن آلمان و نیز بالکلی پرافلو^۱ با مشخصات شرح داده شده در جدول (۱) با درصدهای نشان داده شده در جدول (۲)، با یکدیگر مخلوط شده و قسمت رسی را تشکیل می‌دهند. گداز آورها و شبکه سازها شامل سیلیس و فلدسپار اشاره شده در جدول (۱) با نسبت ۱ به ۲/۵ بایکدیگر مخلوط و به دلیل جلوگیری از تراسب در آسیاب ۸ درصد به مجموع آنها کائولن آلمان اضافه شد. بنابراین، درصد تشکیل‌دهنده در جدول (۲) درج شده که به دلیل نیاز به آسیاب به آن قسمت آسیاب گفته می‌شود. خاکستر استخوان نیز با مشخصات ارائه شده در جدول (۱) به صورت خالص و فراوری شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیب رس، ترکیب آسیاب و خاکستر استخوان مطابق جدول (۳) در فرمول‌های مختلف با هم ترکیب می‌شوند. به طوری که ترکیب رس ثابت بوده و ترکیب آسیاب توسط خاکستر استخوان جایگزین می‌شود.

در هر آزمایش ۲۵۰ gr از مواد خام بر اساس جدول (۳) با ۱۲۵۰ ml آب در یک جارمیل ۵ لیتری به مدت ۳۹۰ دقیقه آسیاب شده تا به دانه بندی ۵۸٪ زیر ۱۵ میکرون رسید. دوغاب حاصل به داخل تانک ذخیره منتقل شده و از یک الک ۱۴۰ مش و آهنربای دائمی عبور داده شد. چگالی در حدود $1/8 \text{ gr/cm}^3$ و ویسکوزیته در مقدار ۱۸۰ درجه با ویسکومتر ترشن^۳ تنظیم شد. دوغاب تا ۲۰ درصد بر روی لوحهای گچی آگیری شده و سپس توسط اکسترودر آزمایشی نچ^۴ مدل D-95100 به صورت میله‌های با سطح مقطع $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ و طول ۱۰ cm تبدیل شد و در خشک کن با دمای $100 \pm 5^\circ \text{C}$ خشک شد. تعدادی از میله‌های خشک شده برای اندازه گیری استحکام خام و پخت (توسط دستگاه استحکام سنج سه تکیه گاهی نچ^۵ و تعدادی نیز برای اندازه گیری انقباض پخت

در تولیدکننده‌های گوناگون فرق می‌کند. بسته به توزیع دانه بندی و ترکیب نهایی بدنه آماده شده، دمای پخت بدنه بین 1220°C تا 1250°C متغیر است. خاکستر استخوانی که در چینی استخوانی به کار می‌رود، از استخوان احشامی بدست می‌آید که آهن کمتری دارند. این استخوان‌ها پس از ژلاتین گیری خرد می‌شود و در دمای 1200°C کلسینه می‌شوند و سپس برای رسیدن به ابعاد نرم تر آسیاب می‌شود و به آن کائولن اضافه می‌کنند تا حالت خمیری خام لازم برای شکل گیری بدنه را ایجاد کند، و سپس برای کاهش نقطه ذوب با فلدسپار ترکیب می‌شود. ترکیب نهایی، پس از شکل دهی تا 1250°C پخته و سپس آن را لعاب می‌زنند و تا 1140°C مجدداً پخته می‌شود.

یکی از فاحشترین مشکلات در تولید چینی استخوانی، محدوده باریک دمای پخت آن است. اگر دما کمی بیشتر از دمای مورد نیاز بالاتر رود، حباب تشکیل می‌شود که به بدنه ساختار اسفنجی می‌دهد؛ مشکل دیگر تولید کننده‌ها، گرایش به تغییر رنگ بدنه است که معمولاً بر اساس نوع و مقدار خاکستر استخوان و تغییر دمای پخت پیش می‌آید [۴]. عمده این مشکلات به ساختار نهایی و بلوری این بدنه باز می‌گردد. پیر^۱ (۱۹۴۸) با استفاده از XRD و DTA به این نتیجه رسید که فازهای نهایی پخت چینی استخوانی شامل تری کلسیم فسفات، آنورتیت و کوارتزند که به صورت حل نشده در مذاب باقی مانده است [۵] و تغییر ترکیب و مقدار خاکستر استخوان میزان این فازها را در مقایسه با فاز شیشه تغییر می‌دهد.

از آنجا که خاکستر استخوان حدود ۱۰٪ هزینه‌های تولید را شامل می‌شود [۶]، بسیاری از تولیدکنندگان مشتاقند بدانند در صورت کاهش مقدار خاکستر استخوان چه مقدار از خصوصیات ویژه چینی استخوانی را از دست خواهند داد. گروتین [۷] تلاش کرد مقدار خاکستر استخوان را در بدنه کاهش دهد، اما نتوانست از آثار نامطلوب آن بر رنگ جلوگیری کند. جکسون [۸] در یک بدنه خاکستر استخوان را با مقدار مساوی سنگ کورنیش و خاک چینی جایگزین کرد و تأثیر آن را روی نقطه ذوب بررسی کرد. هدف از این مقاله، بررسی تاثیر تغییر مقدار خاکستر استخوان در بدنه چینی استخوانی در دمای ثابت بر خواص نهایی بدنه چینی استخوانی است.

2. Puraflo
3. Torsion Viscometer, Anderen Ltd, UK
4. Netzsch,
5. Netzsch, Bending Strength Tester 401

1. Pierre

ماندگاری در ۱۲۵۰ °C پخته شد. از آنجا که فرایند پخت بدنه بستگی زیادی به محل قرارگیری نمونه در کوره دارد [۹] تمام نمونه‌ها در وسط کوره بارگیری شد.

استفاده شد و مابقی پودر و توسط پرس هیدرولیک به قرص‌هایی با قطر ۵cm و ارتفاع ۵mm تبدیل شد. کلیه نمونه‌ها در کوره صنعتی مکعبی شکل با ابعاد ۲m×۲m×۲m با منحنی تعریف شده (شکل (۱)) با استفاده از سوخت گازی در طی ۱۱ ساعت با ۲ ساعت

جدول ۱. آنالیز شیمیایی کائولن و بالکلی مصرفی

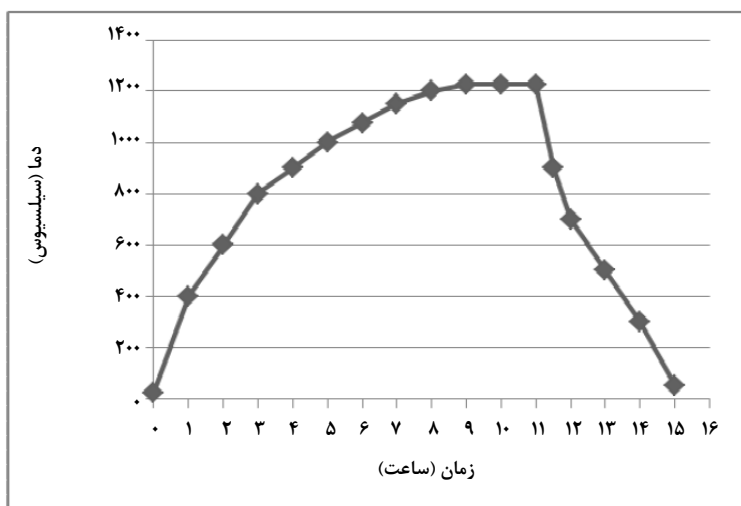
کائولن سوپر	کائولن آلمان	کائولن استاندارد پرسلان	بالکلی پرافلو	سیلیس	فلدسپارتاسیک	خاکستر استخوان	سازنده
خاک چینی	آکو	امریس	سیبلکو	ملایر	سیبلکو	گلوبال	کشور
ایران	آلمان	فرانسه	انگلیس	ایران	انگلیس	انگلیس	کشور
۶۲	۵۲	۴۶/۳۷	۴۷/۳	۹۹/۵	۶۵/۲	۱/۱۸	SiO ₂
۲۵/۷	۳۴	۳۷	۳۱/۹	۰/۲	۱۸/۷	۰/۰۴	Al ₂ O ₃
۱/۰۲	۰/۱۸	۰/۲۹	۰/۲	-	-	۴۱/۰۷	CaO
۰/۶۸	۰/۲۴	۲/۲۲	۲/۰	-	۰/۲۷	۵۲/۹۵	K ₂ O
۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۲	-	۱۲/۲	۰/۰۵	Na ₂ O
۰/۳	۰/۲۳	۰/۳۸	۰/۳	-	۲/۶۸	۰/۷۳	MgO
۰/۵	۰/۱۸	۰/۷۶	۱/۲	۰/۲	-	۱/۱۸	Fe ₂ O ₃
			۰/۹	-	-	۰/۰۴	TiO ₂
۹/۲	۱۳/۱۶	۱۲/۴	۱۵/۹	۰/۱	۰/۳۱	۰/۰۱	Loss@1100C

جدول ۲. درصد مواد تشکیل دهنده قسمت مکمل خاکستراستخوان

نام ماده	قسمت آسیاب (%)	قسمت رسی (%)
کائولن سوپر	۰	۴۴/۸۳
کائولن استاندارد پرسلان	۸	۲۴/۱۴
کائولن آلمان	۰	۲۴/۱۴
بالکلی پرافلو	۰	۶/۹
فلدسپارتاسیک	۶۵/۷	۰
سیلیس	۲۶/۳	۰

جدول ۳. ترکیب بدنه‌های آزمایشی

شماره فرمول	مخلوط رس	قسمت آسیب	خاکستر استخوان
۱	۲۹	۲۵	۴۶
۲	۲۹	۳۰	۴۱
۳	۲۹	۳۵	۳۶
۴	۲۹	۴۰	۳۱
۵	۲۹	۴۵	۲۶



شکل ۱. منحنی پخت نمونه‌ها در کوره

(XRD) استفاده شد. الگوهای پراش بر روی پراش‌شسنج یونیسانتیس (XMD-400) با قدرت تفکیک $30 \text{ kV} \times 20 \text{ mA}$ ثبت شد. پرتو تک رنگ $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 0.154060 \text{ nm}$ به کار گرفته شده است. محدوده تابش بین ۱۰ تا ۹۰ با دقت ۱ درجه انتخاب شده است.

۲-۲-۲ بررسی به کمک میکروسکوپ الکترونی

برای شناسایی ساختار نمونه‌ها و شناسایی میزان فاز مذاب و اندازه بلورها از میکروسکوپ الکترونی نوع کمبریج^۲ استفاده شد. قبل از بررسی نمونه‌ها بر روی آنها با استفاده از اسپاتیر پوشش طلا انجام شده است.

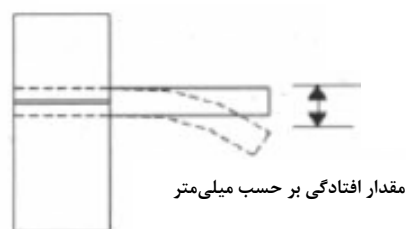
۳- بحث و جمع‌بندی

۳-۱ آنالیز شیمیایی

شکل (۳) تغییرات ترکیب شیمیایی بدنه‌ها را در طی جایگزینی مخلوط آسیاب با خاکستر استخوان نشان می‌دهد. کاملاً معلوم است که در طی این جایگزینی مقدار کلسیم اکسید و فسفر افزایش و مقدار سیلیسیم، پتاسیم و آلومینیم اکسید کاهش می‌یابد. فسفر اکسید (P_2O_5) مانند سیلیسیم اکسید (SiO_2) یک شیشه ساز بوده که در چینی‌های زجاجی یک ماده اصلی محسوب می‌شوند. افزایش این اکسیدها در بدنه دمای ذوب را افزایش می‌دهد و ضریب

میله‌های تحت پخت برای اندازه‌گیری استحکام پخت، انقباض پخت و ضریب انبساط گرمایی به کار رفت. ویسکوزیته مذاب با اندازه‌گیری مقدار خمیدگی میله‌ها در کوره وقتی یک سر آنها آزاد باشد، محاسبه شد (شکل (۲)) از سوی دیگر، قرص‌های پخت شده برای اندازه‌گیری جذب آب، دانسیته بالک (چگالی سنج استاریوس^۱ LA230S)، سفیدی، به کار گرفته شدند.

طول میله: ۱۰۰ میلی‌متر ضخامت: ۱۰ میلی‌متر



شکل ۲. اندازه‌گیری ویسکوزیته مذاب

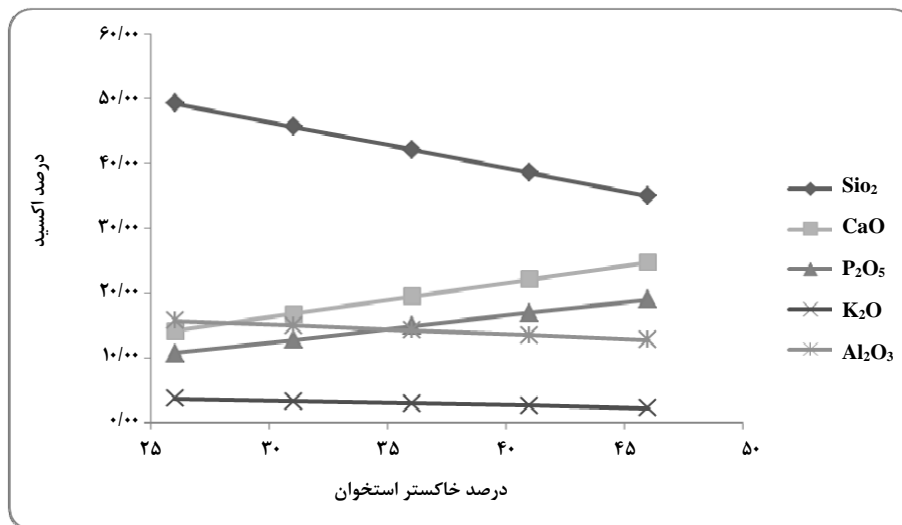
۲-۲-۲ روشهای آزمایشگاهی

۲-۲-۱ پراش پرتو ایکس (XRD)

برای تعیین فازهای بلوری موجود در بدنه، از پراش پرتو ایکس

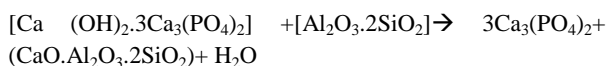
2. Cambridge S360 Analytical Scanning Electron Microscope

1. Sartorius



شکل ۳. روند تغییر اکسیدها در فرمولها (%)

تری کلسیم فسفات ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) در حدود 1000°C می‌انجامد و سپس آنورتیت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) از مانده اضافی اکسید کلسیم تولید می‌شود (رابطه (۱)) [۵].



همچنان که دما بالا می‌رود، آنورتیت (A) در فاز مذاب حل می‌شود و از بین می‌رود اما تری کلسیم فسفات تا 1370°C باقی می‌ماند [۵]. مقایسه الگوهای پراش پرتو X نشان می‌دهد که با کاهش خاکستر استخوان در ۵ بدنه شدت قله‌های تری کلسیم فسفات و آنورتیت کاهش می‌یابد و قله‌های مربوط به کوارتز افزایش می‌یابد. از آنجا که Al^{3+} و Si^{4+} و Ca^{2+} در یک شبکه بلوری قرار می‌گیرند، تشکیل آنورتیت خیلی محتمل است که در طول موج‌های ۳۶، ۳۲، ۲۸، ۲۲، ۱۷، ۱۴، ۱۱ و ۴۰ نیز مشاهده می‌شود.

بنابر آنچه در بالا گفته شد، با کاهش خاکستر استخوان در بدنه چینی، شدت قله‌های تری کلسیم فسفات به ترتیب از بدنه ۵ تا بدنه ۱ کاهش می‌یابد. از آنجا که خاکستر استخوان دارای فسفات کلسیم است، انتظار می‌رود که بدنه‌هایی با مقدار بیشتر خاکستر استخوان قله‌های کلسیم فسفات قوی‌تری داشته باشند.

با محاسبه میانگین ابعاد بلورها به کمک معادله شیرر

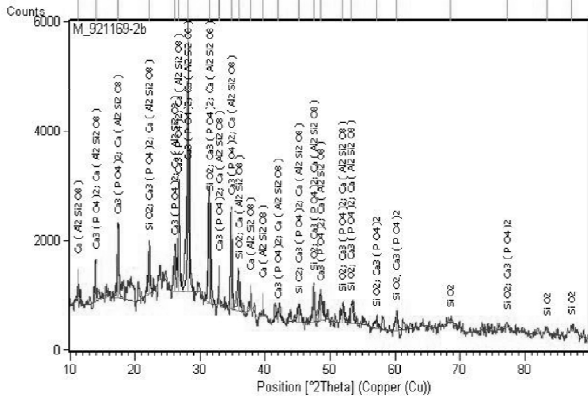
$$D = \frac{R \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2)$$

انبساط و روانی مذاب را کاهش می‌دهند. پتاسیم اکسید یک گداز آور و اصلاح‌کننده شبکه است و نقطه ذوب و ضریب انبساط گرمایی و ویسکوزیته مذاب را کاهش می‌دهد. کلسیم اکسید به آسانی با سایر اجزا واکنش می‌دهد و یک گداز آور قوی است. وجود این اکسید باعث ذوب سریع و نیز کاهش سریع ویسکوزیته مذاب می‌شود. افزایش کلسیم اکسید ضریب انبساط را نیز کاهش و تمایل به تبلور را افزایش می‌دهد. بنابراین، با کاهش پتاسیم اکسید بر اثر کاهش درصد ترکیب آسیاب و متعاقب آن افزایش خاکستر استخوان و کلسیم اکسید نمی‌توان انتظار قابل پیش‌بینی در خصوص تغییرات نقطه ذوب و ضریب انبساط و ویسکوزیته مذاب داشت. آلومینیم اکسید (Al_2O_3) دیگر سازنده اصلی بدنه سرامیکی است که تمایل به تبلور را کاهش و دمای ذوب و ویسکوزیته مذاب را افزایش می‌دهد [۱۰].

۳-۲ بررسی تصاویر پراش پرتو X

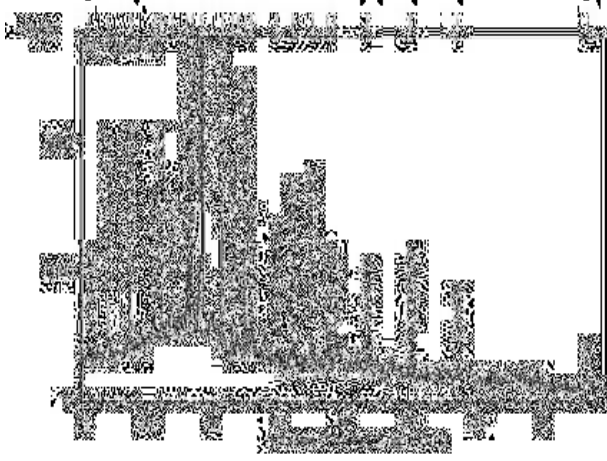
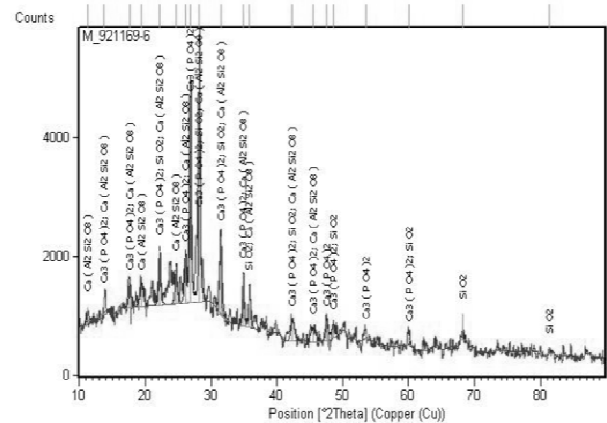
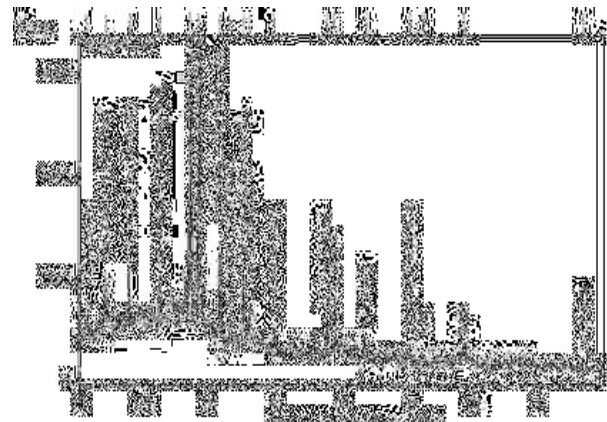
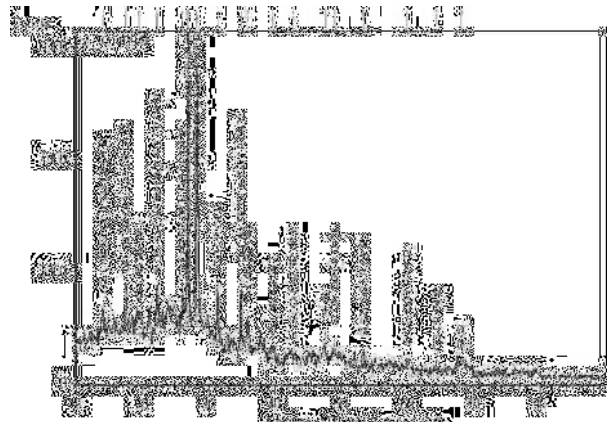
تصاویر پراش پرتو X بدنه‌های پخت شده را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. کاملاً مشهود است که تنها فازهای بلورین مشاهده شده در تمام بدنه‌ها تری کلسیم فسفات (TCP) و آنورتیت با مقدار کمی کوارتز است. بدلیل شباهت ساختار بلوری آنورتیت و تری کلسیم فسفات، قله‌های آنها اغلب همپوشانی دارد.

در طی فرایند پخت، واکنش بین خاکستر استخوان و رس به تولید



شکل ۴. پراش پرتو X بدنه با خاکستر استخوان متفاوت

که در آن D ابعاد ذره، R ثابت شیرر، λ از طول موج پرتو ایکس $(\lambda = 0.154 \text{ nm})$ ، نصف عرض پیکها (رادبان) می‌باشد. این مقدار برای بدنه ۱۳ nm با بالاترین مقدار خاکستر و ۱۱ nm برای بدنه ۵ با حداقل مقدار خاکستر استخوان، به دست می‌آید. بنابراین، با افزایش مقدار خاکستر استخوان ابعاد بلور افزایش می‌یابد که این مقدار در محدوده خاکستر استخوان مصرف شده ۱۵٪ است. نکته دیگر این است که افزایش مقدار خاکستر استخوان باعث افزایش میزان بلور در بدنه می‌شود. اغلب بلورهای مشاهده شده تری کلسیم فسفات و آنورتیت‌اند که با کاهش مقدار خاکستر استخوان مقدار آنها کم می‌شود. افزایش میزان بلور باعث افزایش استحکام پخت می‌شود [۱۱]. با کاهش مقدار خاکستر استخوان قله‌های کوارتز (SiO_2) در $2\theta = 68^\circ$ شدیدتر می‌شود. به عبارت دیگر در بدنه‌ای که بیشترین مقدار خاکستر استخوان را دارد هیچ پیک کوارتزی در $2\theta = 87^\circ$ مشاهده نمی‌شود، در حالی که با کاهش خاکستر استخوان در بدنه‌های دیگر این پیک مشاهده می‌شود. این شواهد نشان می‌دهند که با جایگزینی خاکستر استخوان از طریق مخلوط آسیاب، مقداری از سیلیسیم اکسید (SiO_2) نمی‌تواند در فاز مذاب حل شود و بلور کوارتز در بدنه نهایی باقی می‌ماند که به کاهش فاز شیشه و متعاقب آن کاهش شفافیت می‌انجامد. این نتایج، به کمک عکس‌های میکروسکوپ الکترونی نیز اثبات می‌شوند (شکل ۵)). وجود این فاز کوارتز به دلیل استحاله فازی این ماده در 573°C فرایند خنک کردن را دشوار می‌کند، به طوری که می‌تواند به شکست قطعه و یا ایجاد ترکهای ریز در اطراف بلور منجر شود که مقاومت بدنه را کاهش خواهد داد.



بلورهای آنورتیت و تری کلسیم فسفات افزایش می‌یابند. وجود این بلورها در فاز گسترده واریخت باعث افزایش استحکام می‌شوند.

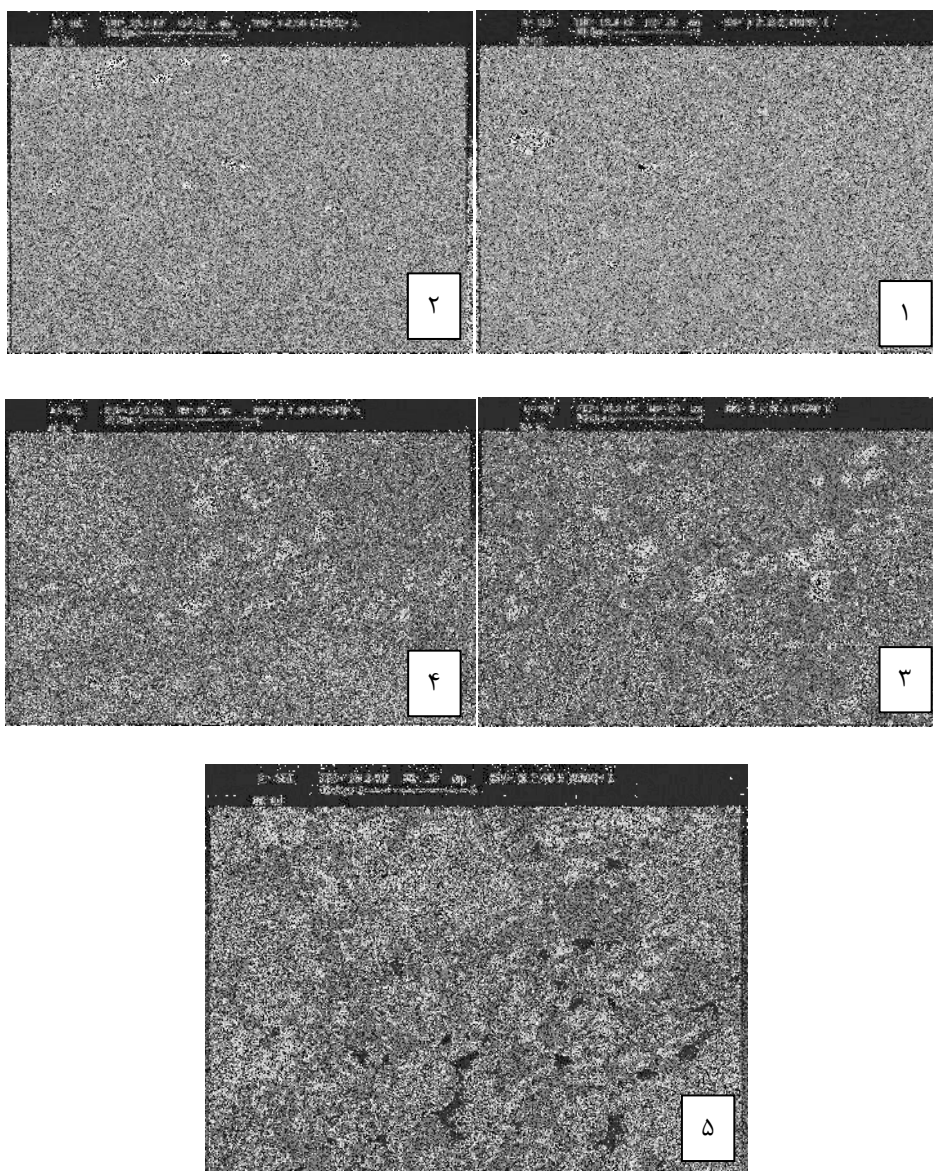
۳-۴ خواص فیزیکی

در شکل (۶) تغییرات انقباض را بر اساس میزان خاکستر استخوان مشاهده می‌کنیم. همچنانکه خاکستر استخوان از ۲۶ به ۴۶ درصد افزایش می‌یابد، مقدار انقباض از $0.2 \pm 0.08/9$ تا $0.2 \pm 0.11/7$ تغییر می‌کند و بیشترین تغییر بین ۲۶ تا ۳۱ درصد اتفاق می‌افتد.

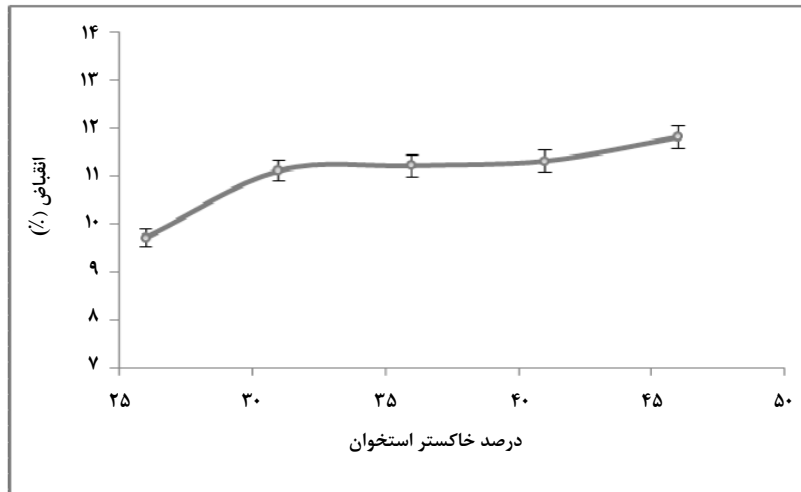
۳-۳ بررسی به کمک میکروسکوپ الکترونی (SEM)

در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی بدنه‌های پخت شده را مشاهده می‌کنید. مقایسه این دو شکل پی می‌بریم که افزایش مقدر خاکستر استخوان از ۲۶٪ به ۴۶٪ تعداد و ابعاد فاز بلوری را افزایش می‌دهد.

آنالیزهای نقطه‌ای نشان می‌دهند که بلورهای سفید رنگ کوارتز و بلورهای خاکستری بلورهای حاوی کلسیم تری کلسیم فسفات و بلورهای کمی روشن تر آنورتیت هستند. یعنی، با افزایش میزان خاکستر استخوان، میزان فاز شیشه و بلورهای کوارتز کمتر و



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی الکترونی بدنه با خاکستر استخوان متفاوت (۱-۴۶٪، ۲-۴۱٪، ۳-۳۶٪، ۴-۳۱٪، ۵-۲۶٪)

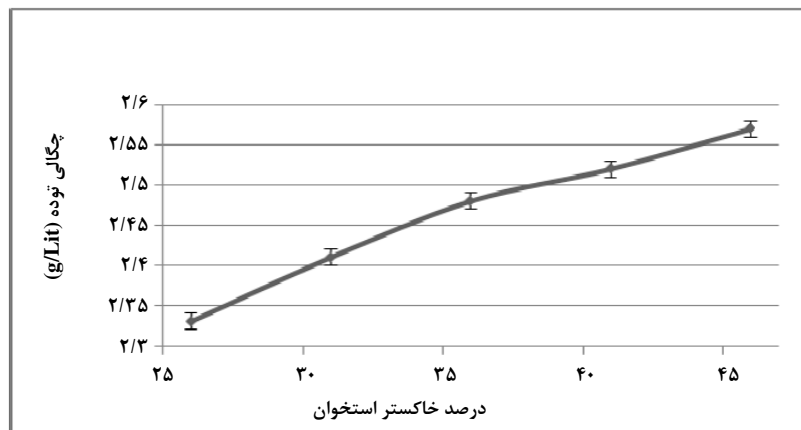


شکل ۶. تغییرات انقباض کل (%) بر اثر افزایش خاکستر استخوان

تمامی بدنه‌های پخت شده دلالت بر این دارد که همه بدنه‌های گدازآور کافی برای زینتر شدن کامل را دارند و افزایش چگالی به معنای متراکم شدن بیشتر بدنه و تغییرات چگالی بلور نسبت به فاز شیشه گسترده است.

جذب آب بدنه‌های مختلف در دمای پخت اشاره شده همگی کمتر از ۲/۰٪ به دست آمد. این موضوع نشان‌دهنده این است که بدنه‌ها در ۱۲۵۰°C همگی ذوب شده‌اند و تخلل‌ها کاملاً بسته شده‌اند. تخلل‌های بسته گرچه می‌توانند چگالی توده را تغییر دهند، ولی نمی‌توانند جذب آب را تغییر دهند.

در شکل (۷) تغییرات چگالی توده را برحسب تغییر خاکستر استخوان مشاهده می‌کنید. همچنانکه خاکستر استخوان افزایش می‌یابد، چگالی توده نیز به همراه انقباض افزایش می‌یابد. مقدار چگالی توده به عوامل زیادی چون مقدار کربن در خاکستر استخوان و دما بستگی دارد. همچنان که قبلاً گفته شد، وقتی دما از دمای پخت بیشتر شود، حباب در بدنه تولید می‌شود و بدنه شکل اسفنجی به خود می‌گیرد و چگالی توده کاهش می‌یابد. بهترین دمای پخت زمانی است که چگالی توده به بالاترین مقدار خود برسد یعنی زمانی که زینترینگ کامل صورت بگیرد و حبابی هم تولید نشده باشد. بنابراین، رفتار چگالی توده در دمای ثابت و صفر بودن جذب آب

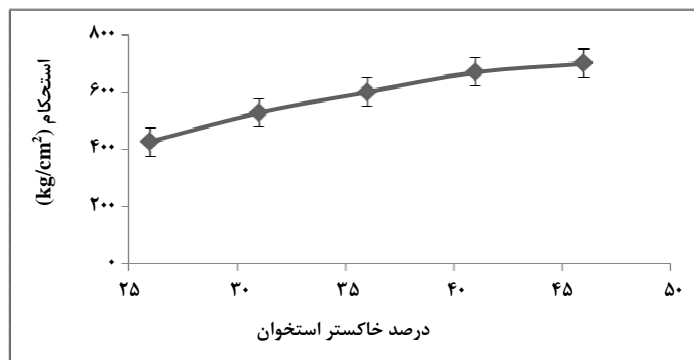


شکل ۷. چگالی توده چینی پخته شده در ۱۲۵۰°C

این مسئله از طریق نتایج پراش پرتو X اثبات شد. در حالی که وجود کلسیم اکسید به عنوان یک گدازآور قوی در بدنه‌های غنی تر از خاکستر استخوان این انتظار را بوجود می‌آورد که نسبت به سایر بدنه‌ها بیشتر خم شود، اما نتایج به دست آمده کاملاً مخالف آن است. توضیح این تضاد از این قرار است که تا ۲۵٪ تری کلسیم فسفات به صورت فلاکس عمل می‌کند، اما افزایش بیشتر آن باعث می‌شود مانند نسوز عمل کند. نقطه دقیقی که این اتفاق می‌افتد بستگی به نقطه تقاطع خط C_3P با خط یوتکتیک مولایت - سیلیس دارد. بنابراین، افزایش مقدار کمی تری کلسیم فسفات باعث افزایش نسوزندگی در بدنه می‌شود [۵]. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که در بدنه‌هایی که شامل مقادیر بالایی خاکستر استخوان هستند، تری کلسیم فسفات از مرز ۲۵ درصد تجاوز کرده و شبیه نسوز عمل می‌کند که به افزایش نقطه ذوب و تغییر شکل کمتر می‌انجامد از طرفی، وجود بلورهای بیشتر در مذاب مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل نسبت به بدنه‌هایی که کاملاً از فاز شیشه تشکیل شده‌اند، ایجاد می‌کند.

در شکل (۸) تغییرات استحکام پخت را بر اساس مقدار خاکستر استخوان مشاهده می‌کنید. به راحتی مشاهده می‌شود که بدنه با ۴۶٪ خاکستر استخوان به نسبت بدنه ای با ۲۶٪ خاکستر، استحکام استخوان ۶۶٪ افزایش می‌یابد. این نتیجه نیز قبلاً توسط جوزف اسپاد به دست آید او به این نتیجه رسید که با افزایش خاکستر استخوان مقدار استحکام بیسکوئیت افزایش می‌یابد.

در شکل (۹) میزان تغییر شکل میله‌های اندازه گیری ویسکوزیته مذاب را مشاهده می‌کنید. هرچه میزان خاکستر استخوان کم شده، میزان از شکل افتادن افزایش یافته است. و این می‌تواند ناشی از وجود بیش از حد فاز مذاب باشد. آزمایش‌های محققین قبلی [۱۲] نشان می‌دهد که وقتی ترکیب خام چینی استخوانی حرارت می‌بیند ابتدا یک مایع سیلیس ویسکوز در اثر وجود فازهای قلیایی تشکیل می‌شود. مولایت و سیلیس تشکیل دهنده این فاز ویسکوزند. اگر انحلال به طور کامل انجام شود، در تمام ترکیب‌ها ۶۰٪ از این فاز مایع سیلیس خواهد بود و در هنگام سرد شدن می‌تواند به بلور تبدیل شود. تنها فازهای باقی مانده در هنگام حرارت دادن و نیز سرد کردن آنورتیت، تری کلسیم فسفات و سیلیس خواهد بود که



شکل ۸. تغییرات استحکام در دمای ۱۲۵۰ °C بر اثر تغییر خاکستر استخوان (kg/cm²)



شکل ۹. نتیجه حاصل از آزمون خمیدگی (از چپ به راست درصد خاکستر استخوان کاهش می‌یابد)

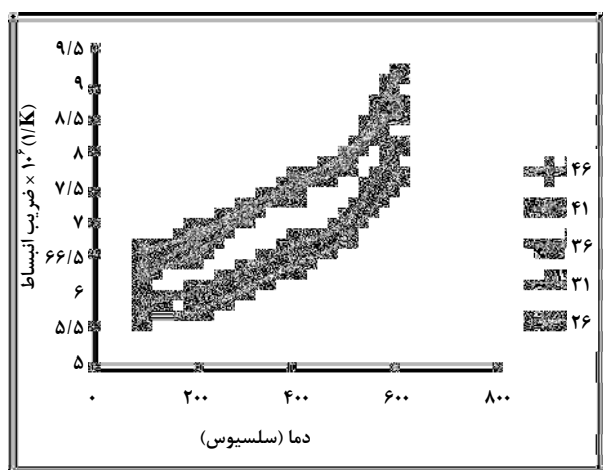
۵-۳ آزمون رنگ

در این مطالعه، رنگ به کمک دستگاه طیف‌سنج^۱ اندازه می‌گیرند. رابطه حاکم بر رنگ‌شناسی دستگاه، رابطه کلاب^۲ است که در آن خصوصیات شناسایی رنگ با سه پارامتر a^* ، L^* و b^* نمایش داده می‌شود. این سیستم یکی از سیستم‌های رنگ سنجی است که با استاندارد CIE تعریف شده است. در این استاندارد، L^* مشخصه شدت روشنایی^۳ (که به اصطلاح کاربردی سفیدی می‌گویند)، a^* گرایش به رنگ قرمز، و $-a^*$ گرایش به رنگ سبز را بیان می‌کند. b^* شاخص نمایانگر گرایش به سمت رنگ زرد و $-b^*$ گرایش به سمت آبی را نشان می‌دهد [۱۳]. حد بالای درجه‌بندی عدد ۲ است.

جدول (۴) شدت روشنایی بدنه‌ها را به صورت شاخص L^* نشان می‌دهد. بر اساس این جدول، کاهش خاکستر استخوان باعث کاهش این شاخص شده است. این کاهش در درصدهای ۳۶، ۴۱، ۴۶ و ۴۶ به آرامی صورت می‌گیرد، اما در بدنه با ۲۶٪ خاکستر استخوان شدت زیادی دارد. یعنی، کاهش خاکستر استخوان تا مرز ۳۱٪ چندان این شاخص را تغییر نمی‌دهد، اما کاهش بیشتر درصد خاکستر استخوان تاثیر ویرانگری بر روشنایی بدنه دارد. همچنین، مشاهده می‌شود که بدنه‌هایی با فسفات بیشتر تمایلات رنگی کمتری دارند، زیرا فسفات اثر سفیدکننده^۴ در فاز شیشه دارد [۱۴]. یعنی این که، در بدنه‌های چینی استخوانی افزایش خاکستر استخوان باعث می‌شود رنگ آبی از بین برود و بدنه به سمت سفید تمایل پیدا کند. علاوه بر این، کاهش خاکستر استخوان منجر به تمایل رنگ به سبزی و زردی شده است.

۶-۳ ضریب انبساط گرمایی

شکل (۱۰) تغییرات ضریب انبساط گرمایی را در دماهای مختلف مشاهده می‌کنید. مشاهده می‌شود که با کاهش میزان خاکستر استخوان، ضریب انبساط گرمایی کاهش می‌یابد. در مطالعات قبلی ضریب انبساط گرمایی آنورتیت از 20°C تا 500°C حدود $10^{-6} \times 4/3^\circ\text{C}^{-1}$ گزارش شده است [۱۵]. این عدد برای فاز شیشه موجود در بدنه حدود $10^{-6} \times 4/5^\circ\text{C}^{-1}$ و برای تری کلسیم فسفات حدود $10^{-6} \times 12^\circ\text{C}^{-1}$ گزارش شده است [۱۶] از آنجا که با کاهش میزان خاکستر استخوان مقدار تری کلسیم فسفات، با ضریب انبساط گرمایی بالاتر، کاهش می‌یابد، بنابراین، انتظار می‌رود که ضریب انبساط گرمایی بدنه کاهش یابد که می‌تواند به پایداری بیشتری در اثر تغییر دما انجامد. در نتیجه، کاهش میزان خاکستر استخوان در اینجا یک نکته مثبت به‌شمار می‌آید اما در تضاد با سایر مشخصه‌ها، چون رنگ، استحکام، است.



شکل ۱۰. تغییرات ضریب انبساطی بدنه‌ها در دماهای مختلف

۴- نتیجه‌گیری

الگوهای پراش پرتو X نشان داد که قله‌های آنورتیت و تری کلسیم فسفات به عنوان فازهای اصلی بدنه چینی استخوانی با افزایش خاکستر استخوان تقویت می‌شوند. و در نمونه‌هایی با خاکستر استخوان بیشتر در $2\theta = 68^\circ$ قله‌های SiO_2 تضعیف می‌شود، به طوری که برای بدنه‌هایی با بیشترین مقدار خاکستر استخوان هیچ قله کوتازی در $2\theta = 87^\circ$ مشاهده نمی‌شود. کاهش خاکستر استخوان به معنی افزایش مقدار سیلیس، باعث ایجاد بدنه‌ای با

جدول ۴. نتایج حاصل از رنگ سنجی

نمونه	٪۲۶	٪۳۱	٪۳۶	٪۴۱	٪۴۶
*L	۸۹/۷۳	۹۵/۳۰	۹۵/۵۹	۹۶/۰۱	۹۶/۴۴
*a	-۰/۸۹	-۰/۷۴	-۰/۷۷	-۰/۷۶	-۰/۶۴
*b	۲/۲۵	۲/۱۵	۱/۷۲	۱/۶	۱/۵

1. COLOREYE XTH, Gretagmacbeth Co
2. CLAB
3. Illumination
4. Bleaching

- [6] Forrester, A. J., "Impact of raw-material changes on bone china manufacture", *Br. Ceram. Trans. J.* 85 (6) 180-183. (1986).
- [7] Gratton, D., "Replacing bone ash in China," *J. Can. Ceram. Q.*, 65 (4) 242-242 (1996).
- [8] Jackson, D., Holdcroft, A. D., "Fluxing effect of bone in English china," *ibid.*, 4 (1) 6-23 (1905).
- [9] Iqbal, Y., Messer P. F., Lee W. E., "Microstructural evolution in bone china," *Brit. Ceram. Trans.*, 99 (5) 193-199, (2000).
- [10] Faenza, D., in "Ceramic technology sanitary ware", *Litografica Fenza S.*, 36-38, (2000)
- [11] Thompson, R., "Production of bone china," U.S. Patent 4219360, (1980)
- [12] Taylor, D., "A study of some of the changes in bone china and whiteware during firing." *Trans J Br Ceram Soc*, 78, 43-74, (1979)
- [13] Capoglu, A., "Elimination of discolouration in reformulated bone china bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (1) 3157-3164 (2005).
- [14] Norbert, J. K., Woldemar, A. W., "Phosphat in Ceramic ware", *Journal of American ceramic society*, 24(8) 245-247, (1941)
- [15] Ryu B., Yasui, I., "Sintering and crystallization behavior of a glass powder and block with a composition of anorthite and the microstructure dependence of its thermal expansion," *J. Mater. Sci.*, 29 (1) 3323-3328 (1994).
- [16] Oldfield, L. F., "Absolute and relative linear thermal expansion coefficients of vitreous silica and platinum," *Glass technol.*, 5 (1) 41-50 (1964).

بلورهای کوارتز حل نشده در زمینه ای از فاز شیشه‌ای بدنه می‌شود. با تغییر خاکستر استخوان در محدوده تعریف شده، جذب آب در مقدار صفر ثابت می‌ماند، در حالی که میزان چگالی توده بر اثر افزایش خاکستر استخوان با کاهش تخلل‌های بسته افزایش می‌یابد و این خطر تغییر شکل را کاهش و استحکام مکانیکی را افزایش می‌دهد. افزایش خاکستر استخوان بدلیل افزایش بلورهای تری کلسیم فسفات با ضریب انبساط گرمایی بالا منجر به افزایش ضریب انبساط می‌انجامد که قابلیت تحمل شوک‌های گرمایی را کاهش می‌دهد.

مراجع

- [1] Kara, A., Stevens, R., "Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases". *J Eur Ceram Soc*, 22(5), 731-736 (2002).
- [2] Rado, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, second edition, Pergamon Press, Oxford, (1988).
- [3] Dinsdale, A., "Pottery Science Materials", *Process & Products*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1986).
- [4] Stookey, D., Corning, N. Y., "Bone china and method of making it," U.S. Patent 3241935, (1966).
- [5] Pierre, P. D., "Constitution of bone china: I. High temperature phase equilibrium studies in the system tricalcium phosphate-anorthitesilica". *J Am Ceram Soc*, 37(6), 243-258.(1954).