

بررسی روش‌های تخلیص سنگ آپاتیت و استفاده از آن در ترکیب لعاب‌های سرامیکی

داود قهرمانی^۱، صاحبعلی منافی^{۲*}، ایمان فرح بخش^۳، فریبرز فروهنده^۴

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

*ali_manafi2005@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۱۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۲۰)

چکیده

در تحقیق حاضر، تخلیص سنگ آپاتیت بافق، به منظور استفاده در ترکیب لعاب سفید کاشی دیواری تک پخت، پخت سریع (کاشی مونوپروزا) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که این ماده در زیر دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی خوبی از خود نشان داده و در ترکیب آن به جز آهن، عنصر نامطلوب دیگری برای استفاده در ترکیب لعاب‌های سرامیکی وجود ندارد. علیرغم مشکل ضریب انبساط حرارتی پایین لعاب‌های سفید مونوپروزا، نتایج دیلاتومتری لعاب حاوی آپاتیت، بیانگر ضریب انبساط حرارتی بالاتری بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ضمن تأیید چسبندگی مناسب لعاب به انگوب، افزایش میزان ذرات ریز نامحلول زیرکن در فاز زمینه لعاب را نیز تأیید نمود که به همراه نتایج مطلوب طیف-سنجی، حاکی از افزایش سفیدی این لعاب بود. ضمناً با توجه به قیمت پائین این ماده، حضور آن در ترکیب لعاب قیمت تمام شده لعاب را نیز کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی:

آپاتیت- لعاب سرامیکی- سفیدی- تخلیص.

۱- مقدمه

ضمن فرآیند جایگزینی، بهره برداری از منابع داخلی نیز صورت می‌گیرد. در تحقیق حاضر جهت انجام جایگزینی اسیدبوریکن و زیرکون با ماده معدنی آپاتیت، بررسی‌هایی صورت گرفت و نتایج مطلوبی حاصل شد. آپاتیت به صورت طبیعی درصد بالایی از عنصر آهن که عمدتاً به صورت هماتیت در آن حضور دارد

مقوله استفاده از مواد جدید و جایگزینی در صنعت، در راستای دوام در بازار رقابت جهانی در جهت افزایش کمی و کیفی تولیدات و کاهش هزینه‌های تمام شده همواره موضوع به روزی است. در این زمینه اگر مواد قابل استفاده جهت جایگزینی منبع داخلی داشته باشند، اهمیت مسئله دو چندان خواهد بود، زیرا

اینکه هماتیت جز کانی‌های با تاثیر پذیری مغناطیسی کم است، روش مغناطیسی تر شدت بالا انتخاب گردید و آزمایشات این مرحله در آزمایشگاه کانه‌آرایی دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران انجام شده است. دستگاه جداکننده مغناطیسی بر روی دو شدت جریان ۳۰ و ۴۰ آمپر تنظیم گردید که به ترتیب معرف شدت‌های میدان مغناطیسی ۱۵۵۰۰ و ۱۷۰۰۰ گوس می‌باشند. در یک مرحله نیز با شدت ۱۷۰۰۰ گوس از سیلیکات سدیم به عنوان بهبود دهنده شرایط جدایش استفاده گردید. کنسانتره مورد استفاده در آزمایشات جداسازی مغناطیسی از کارخانه تولید کنسانتره معدن فسفات اسفوردی واقع در استان یزد تهیه گردید که طبق داده‌های کارخانه متوسط اندازه ذرات آن برابر ۵۴ میکرون می‌باشد. به منظور استفاده آپاتیت در لعاب از مخلوطی از مواد تخلیص شده با سه روش فوق استفاده گردید و مقدار آهن در محاسبات فرمولاسیون لعاب ۰/۵ درصد در نظر گرفته شد. بعد از آماده سازی، نمونه دیلاتومتری ماده تخلیص شده در مقایسه با ماده معدنی آپاتیت و قبل از برش نمونه‌ها جهت این تست، بعضی از خواص فیزیکی آنها نیز اندازه گیری شد. برای تهیه نمونه‌های آزمایش دیلاتومتری، ابتدا هر نمونه بصورت مجزا به همراه مقداری آب بصورت ترسب و طی مدت ۴۰ دقیقه توسط آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی با حضور گلوله‌های آلومینایی مورد سایش قرار گرفت تا مانده روی الک ۲۳۰ مش هر کدام به صفر درصد برسد، سپس دوغاب‌ها خشک گردید و بعد به همراه ۵ درصد رطوبت گرانولسازی شد و بعد از گذشت زمان ماندگاری جهت هموزن‌سازی رطوبت با فشار یکسان (۱۰۰ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع) پرس نمونه‌ها صورت گرفت و بعد از خشک شدن، پخت با سیکل ۷۸ دقیقه و ماکزیم دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد توسط کوره‌های صنعتی انجام شد.

۲- مواد و روش تحقیق

طبق فرمول‌های حاصله از محاسبات مولی لعاب‌ها (جداول ۱ و ۲)، مواد اولیه را توزین کرده در داخل آسیاب گلوله‌ای

را شامل می‌شود. با توجه به حساسیت لعاب نسبت به حضور عنصر آهن در آن (زیرا رنگ بعد از پخت لعاب را تیره می‌کند) بایستی با تکنیک مناسبی این عنصر حذف و سپس از ماده تخلیص شده استفاده گردد. آپاتیت مورد استفاده از معدن آپاتیت بافق یزد می‌باشد و در حال حاضر فقط در کودهای فسفاتی به کار می‌رود.

۱-۱- اکسید فسفر و نقش آن در لعاب

اکسید فسفر روان‌ساز شدید بوده و مقدار کم آن در لعاب گرانروی را کاهش می‌دهد. اکسید فسفر همراه اکسیدهای قلیایی و اکسید آلومینوم به راحتی تولید شیشه می‌کند. ترکیب این اکسید با اکسیدهای دیگر مانند اکسید منیزیم و اکسید بور اثر روان‌کنندگی بسیار شدیدی دارد. اکسید فسفر می‌تواند در ساختار شیشه‌جانشین کوارتز شود. این اکسید در مقابل مواد شیمیایی به جز اسید فلوریدریک بسیار ناپایدار است. در صنعت لعاب سازی فقط از فسفات کلسیم و به تازگی از فسفات بور استفاده می‌شود [۱-۳]. کانی‌های گروه فسفات را به دو گروه اصلی بنام زیر گروه آپاتیتی و زیر گروه غیر آپاتیتی تقسیم می‌کنند. کانی‌های زیر گروه آپاتیتی نیز به دو بخش آپاتیت‌های اولیه و ثانویه تقسیم شده‌اند. در سنگ‌های ماگماتیک و همچنین در فسفات‌های رسوبی عمومی‌ترین و فراوان‌ترین کانی فسفات، فلوتور آپاتیت است [۱، ۴-۶].

۱-۲- تخلیص آپاتیت

جهت تعیین میزان دقیق آهن موجود در کنسانتره، آزمایش جذب اتمی انجام گردید. بر این اساس میزان آهن موجود برابر ۳/۲۶ درصد است. این میزان آهن در فرآیند تولید لعاب مزاحم بوده و می‌بایست کاهش یابد. منشا آهن در کنسانتره را می‌توان دو منبع دانست، یکی آهنی که در طی خردایش کانی از سایش سنگ شکن‌ها و آسیاب‌ها وارد می‌شود که به صورت آهن آزاد است، دیگری آهنی که در سنگ معدن موجود است و عمدتاً به صورت هماتیت می‌باشد [۷]. با توجه به ریز بودن کنسانتره و

سطحی و سفیدی لعاب قرار گرفتند، همچنین آنها را به منظور بررسی های ریز ساختاری مقطع عرضی زده، بعد از مانت سرد، به نحو مناسبی پولیش شدند. آنالیزهای XRF تحقیق حاضر توسط دستگاه Magix Pro شرکت Philips، آنالیز XRD توسط دستگاه Xpert pro شرکت Philips و در محدوده زاویه پراش از صفر تا ۸۵ درجه، آنالیزهای حرارتی همزمان توسط دستگاه STA 409 PC Luxx شرکت آلمانی Netzsch با سرعت گرمایش ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه و تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و تحت اتمسفر معمولی، اندازه گیری ضریب انبساط حرارتی خطی نمونه ها توسط دستگاه دیلاتومتری DIL 402 C شرکت آلمانی Netzsch، آنالیز طیف سنجی توسط دستگاه Gretag Macbeth-CFX ایتالیایی موجود در کارخانه کاشی گلچین میند و بررسی های ریزساختاری نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی کمپانی فیلیپس مدل XL30 صورت پذیرفت. به منظور شناخت بهتر ماده تخلیص شده در مقایسه با ماده معدنی اولیه و یا نمونه کنسانتره مورد استفاده، یکسری آزمایش و بررسی صورت گرفت که به تشریح نتایج آنها نیز پرداخته می‌شود.

آزمایشگاهی با حضور گلوله‌های آلومینایی، به مدت ۵ دقیقه عمل مخلوط شدن را انجام داده و در بوتله‌های آلومینایی ریخته شدند و بعد از پخت در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه و نگه داری ۳۰ دقیقه در ماکزیمم دما، از داخل کوره خارج کرده و سریعاً در آب سرد تخلیه شدند و به این ترتیب فریت‌ها تهیه و سپس درون خشک‌کن خشک شدند. به هر فریت پس از توزین، ۰/۱۵ درصد تری پلی فسفات سدیم به عنوان روانساز، ۱۰ درصد کائولن زدلیتز، ۰/۰۵ درصد چسب کربوکسی متیل سلولز و نیز ۳۰ درصد آب اضافه گردید. سپس توسط آسیاب گلوله‌ای تحت سایش تر قرار گرفت (به مدت ۲۰ دقیقه) تا مانده روی الک ۳۲۵ مش به ۴-۵ درصد رسید و نیز دانسیته جهت اعمال بر روی بدنه انگوب خورده ۱/۸۰ گرم بر سانتی متر مکعب تنظیم شد. سپس توسط لعاب‌زن خطی دو محفظه‌ای، دوغاب‌های شاهد و نمونه تحت شرایط یکسان بر روی بدنه کاشی خام انگوب خورده اعمال گردید. نمونه‌ها جهت خشک شدن درون خشک‌کن قرار گرفتند و بعد از خشک شدن، توسط کوره رولری شرکت نارین میند در دمای ۱۱۲۰ درجه سانتیگراد و سیکل ۴۴ دقیقه (کوره ۱۰۲ متری شرکت T & B ایتالیا) پخت شدند. کاشی‌های پخت شده تحت بررسی های اتوکلاو، براقت

جدول (۱): فرمولاسیون‌های مولی فریت‌ها

محتوا فرمول	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
شاهد	۰/۰۰۲	۰/۱۰۱	۰/۵۰۶۶	۰/۱۲۷۵	۱/۸۳۰۵	-	۰/۲۶۲۳	۰/۱۵۱۳	۰/۱۵۰۳	۰/۱۰۷۳
سفید ۱	۰/۰۰۲	۰/۱۰۱	۰/۵۰۶۶	۰/۱۲۷۵	۱/۸۳۰۵	۰/۰۷۵۷	۰/۲۶۲۳	۰/۰۷۵۷	۰/۱۵۰۳	۰/۱۰۷۳
سفید ۲	۰/۰۰۲	۰/۱۹۲	۰/۴۱۵۹	۰/۱۲۷۵	۱/۸۳۰۵	۰/۱۵۱۳	۰/۲۶۲۳	-	۰/۱۵۰۳	۰/۱۰۷۳
سفید ۳	۰/۰۰۲	۰/۲۰۱	۰/۴۰۶۶	۰/۱۲۷۵	۱/۸۳۰۵	۰/۰۷۵۷	۰/۲۶۲۳	۰/۰۷۵۷	۰/۱۵۰۳	۰/۱۰۷۳

جدول (۲): درصد وزنی مواد اولیه فریت‌ها

ماده کد نمونه	فسفات کلسیم	اکسید روی	زیرکن ۵μm	دولومیت ستبران SD۲۱	کربنات کلسیم الیگودرز	نیترات پتاسیم	کائولن KCC خراسان	سیلیس همدان	اسید بوریک
شاهد	-	۸/۵	۱۱	۷/۵	۱۲	۷/۵	۱۶	۳۰	۷/۵
نمونه ۱	۱۱/۴۵	۸/۶۴	۱۱/۱۹	۷/۴۳	۳/۵۲	۷/۵۴	۱۶/۲۲	۳۰/۱۸	۳/۸۲
نمونه ۲	۲۲/۰۸	۸/۳۴	۱۰/۷۹	-	-	۱۴/۳۷	۱۵/۶۵	۲۸/۷۹	-
نمونه ۳	۱۰/۹۱	۸/۲۴	۱۰/۶۶	۷/۱۵	۰/۱۴	۱۵/۰۱	۱۵/۴۶	۲۸/۷۶	۳/۶۴
نمونه ۴	۱۱/۱۸	۸/۴۴	۱۰/۹۲	۷/۲۹	۱/۷۹	۱۱/۴۶	۱۵/۸۴	۲۹/۴۶	۳/۷۳

در جدول ۳ نتایج حاصل از تخلیص کنسانتره آپاتیت به روش مغناطیسی تر شدت بالا که توسط روش طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شده (از پژوهشگاه مواد و انرژی)، آورده شده است. همانطور که از نتایج مشخص است در سه حالتی که آزمایشات انجام شده است، نتایج تفاوت چندانی نداشته و در صورتی که نتایج ادامه آزمایشات با درصد آهن کمتر از ۰/۶ درصد مطلوب باشد جدایش با شدت جریان ۳۰ آمپر (شدت میدان مغناطیسی ۱۵۵۰۰ گوس) کافی است. در صورتیکه بایستی میزان آهن از

۰/۶ درصد کاهش یابد، می‌توان جدایش را در دو مرحله پی‌درپی انجام داد، مثلاً دو مرحله هر دو با شدت جریان ۳۰ آمپر، یا مرحله اول با شدت جریان ۳۰ و سپس مرحله دوم با شدت جریان ۴۰ آمپر. نتایج حاصل از آنالیز XRF از نمونه معدنی، کنسانتره و نمونه تخلیص شده نیز در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول (۳): نتایج آنالیز A.A.S نمونه‌ها بعد از تخلیص با جدایش مغناطیسی و کنسانتره آپاتیت اولیه

شرایط	کنسانتره اولیه	جدایش با ۳۰ آمپر	جدایش با ۳۰ آمپر و افزودن سیلیکات سدیم	جدایش با ۴۰ آمپر
درصد آهن	۳/۲۶	۰/۵۶	۰/۶	۰/۵۴

جدول (۴): آنالیز XRF از نمونه معدنی، کنسانتره و نمونه تخلیص شده

نام ماده / درصد محتوا	کنسانتره	ماده تخلیص شده	ماده معدنی
L.O.I	۲/۰۱	۱/۳۴	۳/۰۱
MgO	۱/۵۴	۰/۶۹	۲/۴۱
Al ₂ O ₃	۰/۶۱	۰/۲۵	۰/۸۵
SiO ₂	۳/۱۱	۲/۱۲	۷/۶۰
P ₂ O ₅	۲۸/۱۲	۲۹/۶۶	۲۳/۱۳
SO ₃	-	۰/۱۹	۰/۱۹
CaO	۴۵/۹۵	۴۷/۶۳	۳۱/۱۶
TiO ₂	-	-	۱/۰۰
Fe ₂ O ₃	۲/۴۷	۱/۰۵	۳۰/۴۳
Y ₂ O ₃	۰/۱۹	۰/۱۳	۰/۱۲

۳- نتایج و بحث

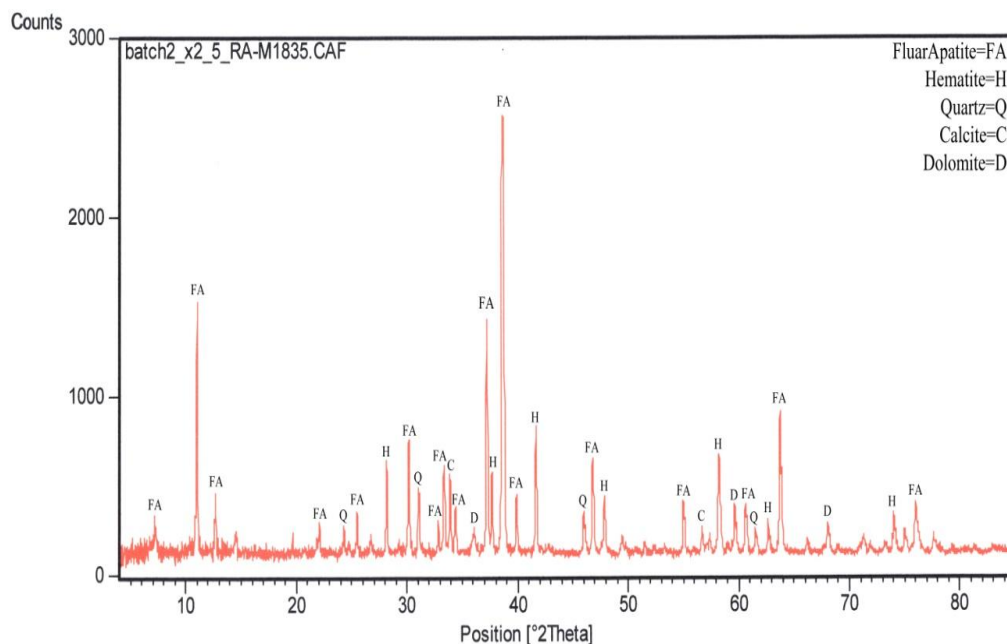
۳-۱- نتایج آنالیز XRD

نمودار مربوط به آنالیز XRD از ماده معدنی آپاتیت در شکل ۲ آورده شده است. مهمترین مینرالهای شناسایی شده در این ماده به ترتیب فراوانی، فلوروآپاتیت، کوارتز، هماتیت، کلسیت و دولومیت می‌باشند. به جز هماتیت که بر روی رنگ لعاب تاثیر منفی می‌گذارند، حضور مابقی مینرال‌ها در این ماده که در حد ناچیز نیز می‌باشند، مشکل خاصی ندارد [۲-۳].

۳-۲- آنالیز STA از نمونه تخلیص شده در مقایسه با ماده معدنی آپاتیت

از نمونه تخلیص شده و نیز ماده معدنی آپاتیت آنالیز STA به عمل آمد که نمودارهای مربوطه در شکل‌های ۳ و ۴ موجود است. محدوده گزارش پرت‌ها در نمونه خالص به ترتیب ۴۰۰

تا ۷۴۰ و ۷۴۰ تا ۱۱۷۰ و ۱۱۷۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. محدوده گزارش پرت‌ها در نمونه ناخالص به ترتیب ۴۰۰ تا ۷۷۰ و ۷۷۰ تا ۱۲۸۰ و ۱۲۸۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد که مشاهده می‌شود اتفاقات حرارتی در این نمونه دیرتر انجام شده است. در فرایند تخلیص به همراه آب اولاً با حذف آهن، درجه‌ی دیرگدازی ترکیب افزایش یافته و این در حالی است که حضور ترکیبات آهن به عنوان یک فلاکس و با تشکیل مذابهای سطحی خروج پرت را به دمای بالاتر انتقال می‌دهد و نیز با فرایند تخلیص با انحلال مقداری از کربنات‌ها از درصد پرت ماده کاسته می‌شود. پرت گزارش شده در دمای پایین می‌تواند ناشی از خروج یون‌های کربنات باشد. در دماهای بالاتر به ترتیب خروج مقدار جزئی P_2O_5 و SO_3 مزید بر علت پرت ایجاد می‌باشد [۶ و ۸-۱۷].



شکل (۲): آنالیز XRD از ماده معدنی آپاتیت

می‌باشند. علت افزایش ضریب انبساط حرارتی با توجه به آنالیز XRF، وجود کلسیم بالا است. [۲-۳] این مقدار در ماده خالص بیشتر است، پس ضریب انبساط حرارتی ماده خالص

۳-۳- نتایج آنالیز دیلاتومتری

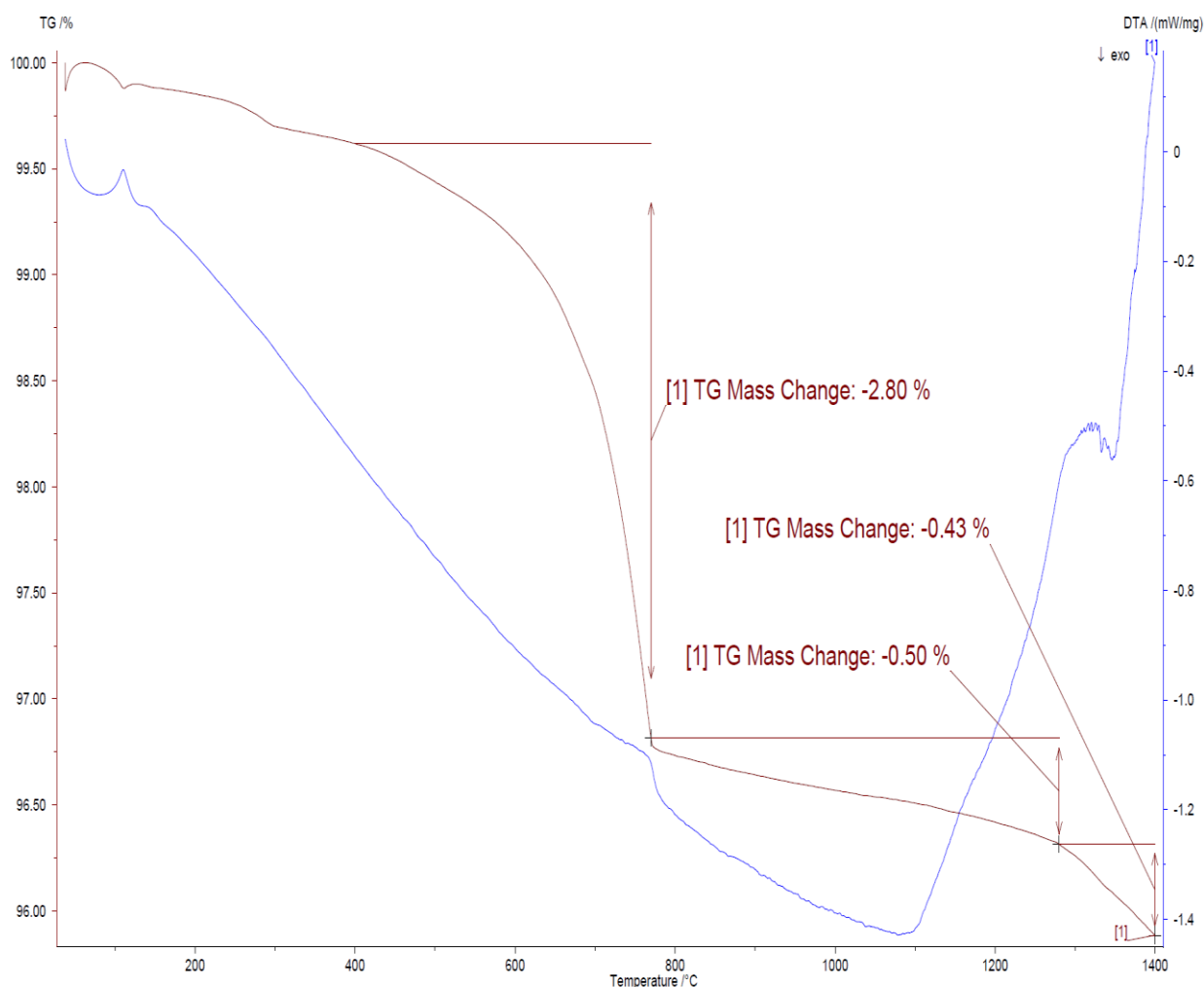
ضمن آماده‌سازی نمونه دیلاتومتری بعضی از خواص فیزیکی نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری شد که به قرار موجود در جدول ۵

کم و به اکسید پتاسیم اضافه شد و همچنین B_2O_3 را نصف و به P_2O_5 اضافه شد که این لعاب دارای سفیدی و نیز برایت بالاتری نسبت به نمونه شاهد بوده و در نتیجه نمونه ۳ به دلیل سطح مطلوب و سفیدی مناسب مورد تایید واقع شد. از دو نمونه لعاب سفید ۳ و نمونه شاهد در دستگاه اتوکلاو تحت شرایط دمایی ۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۵ اتمسفر (استاندارد ملی ایران ISIRI 9169-11) [۱۸] استفاده شد. نمونه سفید ۳ مقاوم نبوده و در سطح آن ترک مشاهده گردید که وجود فازهای هیدرولیکی با ضریب انبساط حرارتی بالا را اثبات می کند.

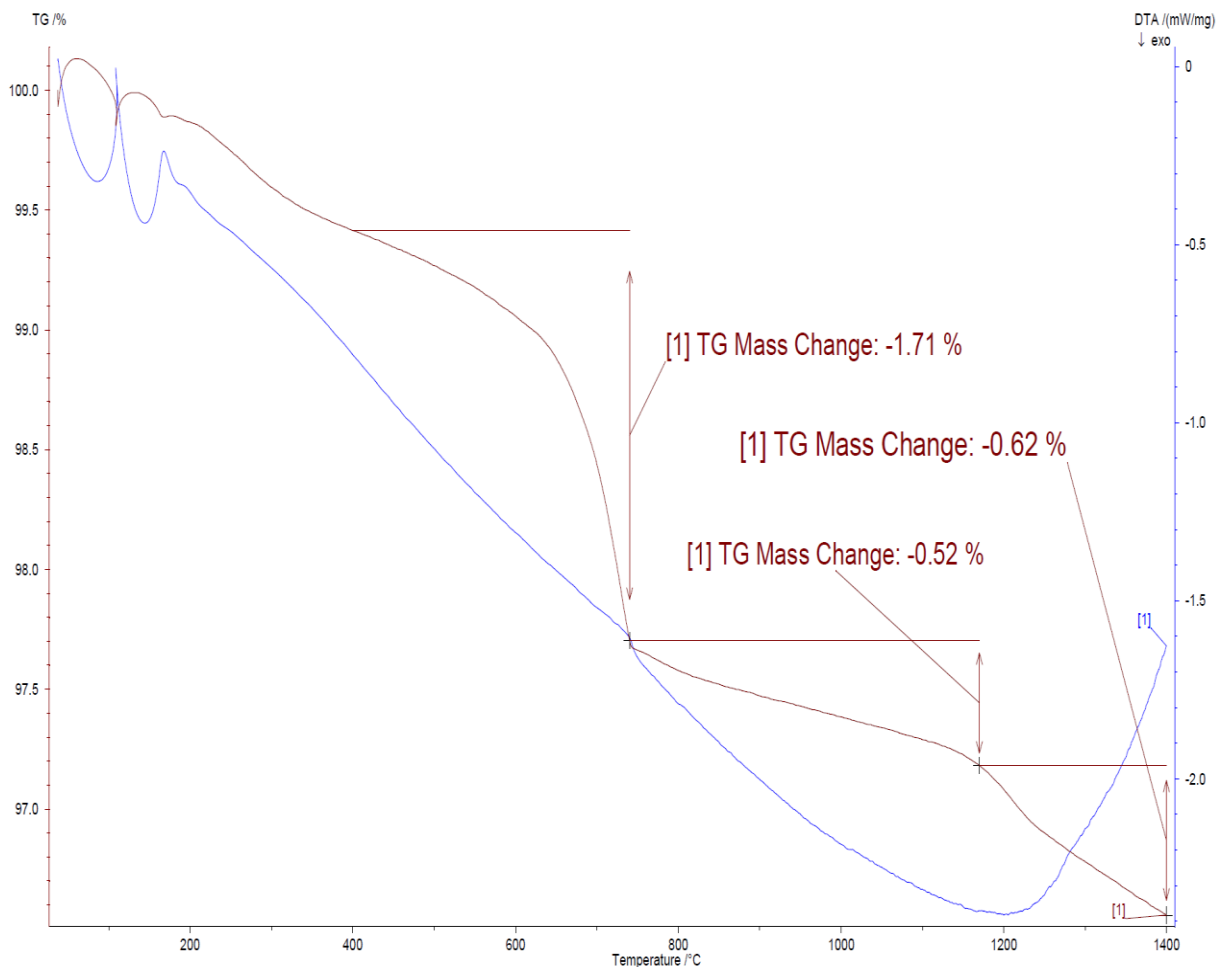
نسبت به ماده ناخالص بیشتر می باشد.

۳-۴- نتایج حاصل از استفاده آباتیت تخلیص شده در ترکیب لعاب

در طراحی لعاب سفید ۱، تعداد مول B_2O_3 لعاب سفید شاهد را نصف کرده و به P_2O_5 اضافه شد که نسبت به نمونه شاهد دارای سفیدی و برایت کم بود. در نمونه ۲ به جای B_2O_3 از P_2O_5 استفاده شده که نسبت به نمونه شاهد سطح نمونه مات و خام مانده بود که البته چنین انتظاری هم با توجه به دمای ذوب بالاتر P_2O_5 می رفت. در نمونه ۳ از اکسید کلسیم به میزان ۰/۰۱ مولی



شکل (۳): آنالیز STA از ماده معدنی آباتیت



شکل (۴): آنالیز STA از آpatite تخلیص شده

جدول (۵): ضریب انبساط حرارتی و بعضی از خواص فیزیکی نمونه‌ها.

پارامتر / نمونه	ضریب انبساط حرارتی خطی ($\times 10^{-7}$) در محدوده ۴۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد	درصد تخلخل ظاهری	درصد جذب آب	دانسیته کلی
آpatite / اولیه	۱۱۹/۲۲	۲۵/۲۰	۹/۳۰	۲/۷۰
آpatite / تخلیص شده	۱۲۳/۲۶	۳۰/۳۰	۱۴	۲/۱۶

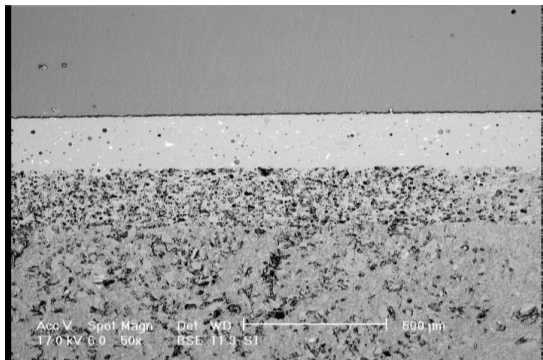
محدوده ۴۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب مقادیر $79/70 \times 10^{-7}$ و $67/73 \times 10^{-7}$ تعیین شدند. نتیجه نشان می‌دهد که افزودن آpatite به لعاب مونوپروزا بر روی ضریب انبساط حرارتی لعاب تاثیر گذاشته و باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی آن می‌شود، لازم به ذکر است که این یک تاثیر مثبت است زیرا به دلیل ماهیت فرمولی لعاب‌های مونوپروزا (حضور اکسیدهای با رفتار

ضریب انبساط حرارتی آن و البته کاهش وزن انگوب، این ترک‌ها را حذف نمود (با آزمایشی که انجام شد این اصلاحیه دیده شد).

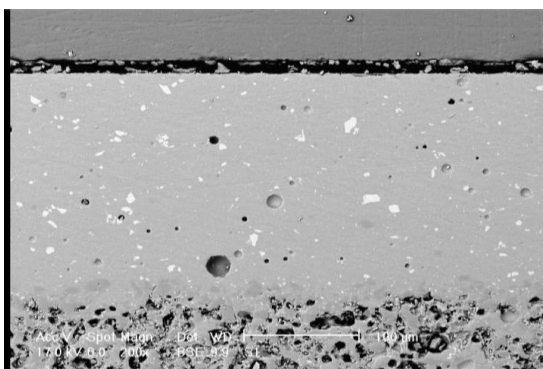
۳-۵- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضریب انبساط حرارتی لعاب‌ها

ضریب انبساط حرارتی نمونه لعاب سفید ۳ و نمونه شاهد در

موضوع دیگری که از بررسی ریزساختار قابل استخراج است، بحث توزیع مناسب فازهای سفیدکننده در زمینه لعاب های سفید است که هر چه توزیع مناسب تر و یکنواخت تر و تجمع کمتر باشد، سفیدی لعاب بیشتر است که این توزیع در شکل ۶ در مقایسه با شکل ۸ مناسب تر است، آنالیزهای کیفی نقطه ای از یکی از این نقاط سفیدرنگ که در شکل ۹ ارائه شده نیز حضور ذرات زیرکون را به اثبات می رساند. از نقطه ای در زمینه لعاب سفید ۳ و سفید شاهد نیز آنالیز کیفی نقطه ای گرفته شد که نتایج آن به ترتیب در شکل های ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۱۰ مشاهده می گردد عناصر فسفر و کلسیم مشاهده می شوند که مشخصه حضور فسفات کلسیم در این لعاب می باشند. طبق نتایج ریز ساختاری، حفرات در هر دو نمونه کم و کوچک بوده که این می تواند نشان دهنده ویسکوزیته و محدوده پخت مناسب هر دو نمونه باشد.



شکل (۵): نمایش مقاطع لعاب-انگوب-بدنه در لعاب سفید ۳ (به ترتیب از بالا به پایین با دو خط قرمز مشخص کننده مرز تقریبی بین آنها)



شکل (۶): نمایش فصل مشترک لعاب-انگوب در لعاب سفید ۳ (به ترتیب از بالا به پایین با خط قرمز مشخص کننده مرز تقریبی بین آنها)

ذوب دوگانه و ضریب انبساط حرارتی پایین مانند اکسید روی و نیز حضور شبکه‌سازهایی چون اکسیدبور و سیلیس) [۳ و ۱۹-۲۳] بحث افزودن به ضریب انبساط حرارتی این گونه لعاب‌ها با حفظ کیفیت سطحی، همواره یکی از مشکلات پیش روی صنایع مرتبط می‌باشد که با این جایگزینی نتیجه مطلوب حاصل شد.

۳-۶- نتایج حاصل از طیف سنجی از لعاب‌ها

نتایج حاصله از این آنالیز در جدول ۶ گزارش شده است. در این جدول اندیس L^* مبین سیاهی یا سفیدی، اندیس a^* مبین سبز یا قرمز و اندیس b^* مبین آبی یا زرد است و بقیه رنگها نیز در حجم بین این رنگها پوشش داده می شوند. هر چقدر اندیس L^* بزرگتر باشد، مشخص کننده شدت سفیدی بیشتر می‌باشد.

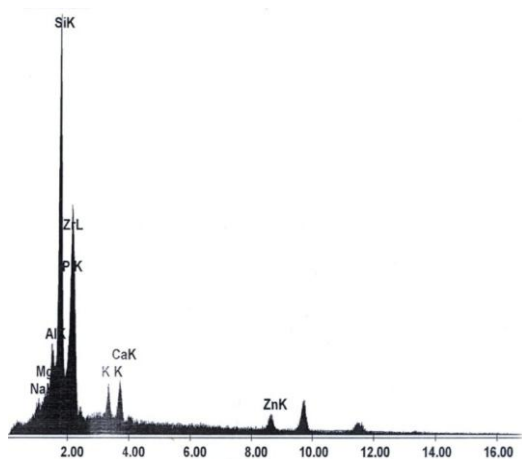
جدول (۶): نتایج حاصل از طیف سنجی لعاب‌ها

پارامتر / نمونه	L^*	a^*	b^*
سفید شاهد	۸۹/۵	۰/۷	۱/۲
سفید ۳	۹۱/۴	۰/۳	۱/۳

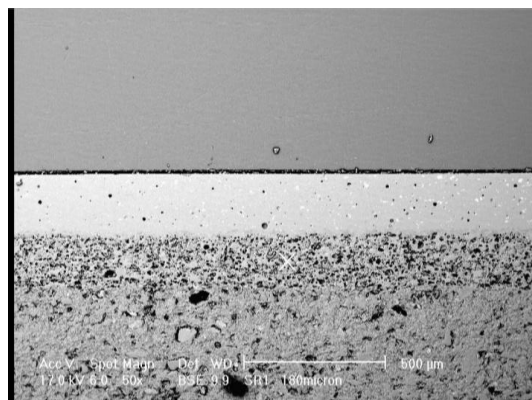
$L^* = 0 \rightarrow \text{Black}$ $L^* > 0 \rightarrow \text{White}$
 $a^* < 0 \rightarrow \text{Green}$ $a^* > 0 \rightarrow \text{Red}$
 $b^* < 0 \rightarrow \text{Blue}$ $b^* > 0 \rightarrow \text{Yellow}$

۳-۷- نتایج بررسی آنالیز ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی

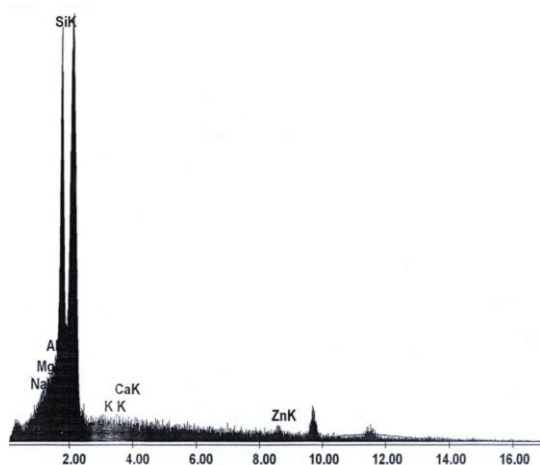
نتایج بررسی ریزساختاری مقطع عرضی نمونه بدنه مونوپروزیای انگوب دار پوشش داده شده با لعاب شاهد و نمونه بدنه مونوپروزیای انگوب دار پوشش داده شده با لعاب سفید ۳ به صورت زیر می‌باشد، همان گونه که در شکل ۵ و همچنین شکل ۷ مشاهده می‌گردد، عدم وجود ترک یا مرز مشخصی در مرزهای مشترک لعاب-انگوب-بدنه مشاهده می‌شود که چسبندگی مناسب این سه لایه به هم را می‌رساند. در شکل های ۶ و ۸ سعی شده است که مرز بین لعاب و انگوب به تصویر کشیده شود که چندان مرز مشخصی دیده نمی‌شود که این نیز چسبندگی مناسب هر دو لعاب به انگوبهايشان را می‌رساند.



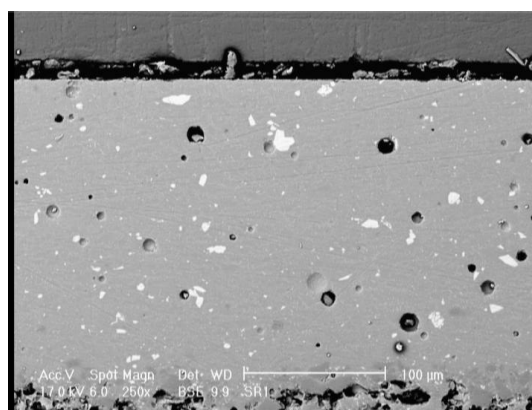
شکل (۱۰): آنالیز کیفی نقطه ای از زمینه لعاب سفید ۳



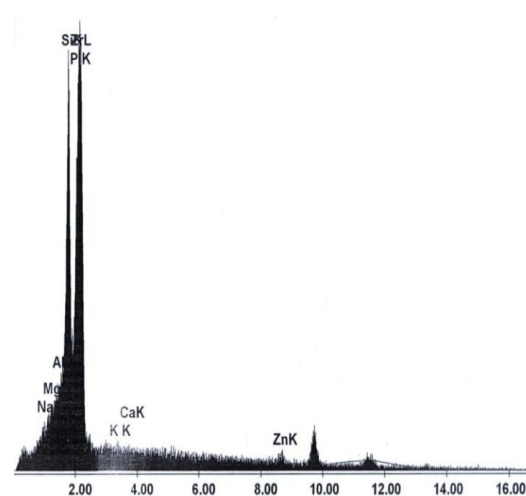
شکل (۷): نمایش مقاطع لعاب-انگوب-بدنه در لعاب سفید شاهد



شکل (۱۱): آنالیز کیفی نقطه ای از زمینه لعاب سفید شاهد.



شکل (۸): نمایش فصل مشترک لعاب-انگوب در لعاب سفید شاهد.



شکل (۹): آنالیز کیفی نقطه ای از یکی از نقاط سفید رنگ مشخص شده در

لعاب‌ها

۴- نتیجه گیری

در مجموع نتایج حاصله از تحقیق حاضر را می توان در موارد ذیل خلاصه کرد:

۱- آهن زدایی از آپاتیت در حد رسیدن به درصد محتوای آهن قابل استفاده در ترکیب لعاب های سرامیکی (حدود ۰/۵ درصد) با استفاده از روش مغناطیس تر و در شدت های میدان مغناطیسی حدود ۱۷۰۰۰ گوس نتایج مناسبی را ارائه داد.

۲- بر اساس بررسی های ابتدائی صورت گرفته بر روی آپاتیت تخلیص شده بافق (در مقایسه با ماده اولیه آن)، مشخص شد که این ماده در زیر دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی خوبی از خود نشان داده و در ترکیب آن به جز آهن، عنصر

with coupled magnesium and carbonate substitution”, J. Solid State Chem, Vol. 177, pp. 793–799, 2004.

- [4] S. Joschek, B. Nies, R. Krotz & A. Gopferich, “Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made by natural bone”, Biomaterials, Vol. 21, pp. 1645–1658, 2000.
- [5] M. Jami, “Geology, Geochemistry and Evolution of the Esfordi Phosphate - Iron Deposit, Bafq Area, Central Iran”, Ph.D Thesis The university of new South Wales, August, 2005.
- [6] M. Veiderma, K. Tonsuaadu, R. Knubovets & M. Peld, “Impact of anionic substitutions on apatite structure and properties”, Department of Chemical Engineering of Tallinn University of Technology of Estonia, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 690, pp. 2638–2643, 2005.

[۷] نشریه دانشکده فنی تهران، جلد ۳۷، شماره ۴، صفحه ۴۲۱ تا ۴۲۹، اسفند ماه ۱۳۸۲.

[۸] م. نوع پرست، م. کلاهدوزان و ر. اصغری، "بررسی کاهش آهن در سیلیس به روش اسیدشویی و مغناطیسی"، گروه مهندسی معدن دانشکده فنی دانشگاه تهران، پایان نامه کارشناسی ارشد، آذرماه ۱۳۸۱.

- [9] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, L. Vichi & M. Sandri, “Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite”, Institute of Science and Technology for Ceramics Italy, Biomaterials, Vol. 25, pp. 1763–1770, 2004.
- [10] Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant & E. Laborde, “Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Université de Limoges France”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 80, pp. 269–277, 2003.
- [11] P. Nutmana & C. R. L. Friend, “Petrography and geochemistry of apatites in banded iron formation, Akilia”, W. Greenland: Consequences for oldest life evidence.
- [12] Precambrian Research Vol. 147, pp. 100–106, 2006.
- [13] F. Yao, J. P LeGeros & R. Z. LeGeros, “Simultaneous incorporation of carbonate and fluoride in synthetic apatites: Effect on crystallographic and physico-chemical properties”, Acta Biomaterialia, Vol. 5, pp. 2169–2177, 2009.

نامطلوب دیگری برای استفاده در ترکیب لعاب های سرامیکی وجود ندارد.

۳- مقایسه صورت گرفته بین لعاب حاوی اکسید فسفر و بدون فسفر نشان از یک بهبود کلی در بعضی از پارامترهای مطلوب لعاب مانند ضریب انبساط حرارتی و سفیدی دارد.

۴- افزایش نسبی سفیدی ضمن افزایش ضریب انبساط حرارتی از پارامترهای مطرح می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ضمن تأیید چسبندگی مناسب لعاب به انگوب، افزایش میزان ذرات ریز نامحلول زیرکن در فاز زمینه لعاب را نیز تأیید می کند.

۵- اضافه نمودن فسفات کلسیم به لعاب اگرچه باعث بالا بردن دمای پخت می شود، اما با تنظیم و اصلاح فرمولاسیون ابتدائی می توان به سفیدی و براقت مناسب نیز دست یافت، ضمن اینکه با توجه به قیمت پائین این ماده، حضور این ماده در ترکیب لعاب قیمت تمام شده لعاب را نیز کاهش می دهد.

۵- تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرحی پژوهشی با کد ۵۱۷۹۴۸۸۰۸۰۶۰۰۲ است که با تصویب و حمایت مالی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد اجرا گردیده است. جا دارد تا از همکاری مجموعه پژوهشکده سرامیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد و بخش آنالیز آن تشکر و قدردانی شود.

۶- مراجع

- [1] B. B. Nissan, C. Chai & L. Evans, “Crystallographic and spectroscopic characterization and morphology of biogenic and synthetic apatites”, Encyclopedia Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part B applications, Marcel Dekker Inc, Vol. 1, pp. 192, 1995.
- [۲] م.م. عباسیان، "صنعت لعاب سازی و رنگهای آن"، انتشارات گوتنبرگ، ۴۹-۲۷، ۱۳۷۹.
- [3] W. L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, R. E. Riman, K. S. TenHuisen & V. F. Janas, “Mechanical-hydrothermal synthesis of calcium phosphate powders

- [14] J. Barbarand, A. Carter, I. Wood & T. Hurford, "Compositional and structural control of fission-track annealing in apatite", *Chemical Geology*, Vol. 198, pp. 107–137, 2003.
- [15] K. Tonsuaadu, M. Peld & V. Bender, "Thermal Analysis of Apatite Structure", *Tallinn Technical University of Estonia*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 72, pp. 363-371, 2003.
- [16] S. Raynaud, E. Champion, J. P. Lafon & D. Bernache-Assollant, "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III, Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics", *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 1081–1089, 2002.
- [17] J. P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert & A. M. Danna, "Thermal Decomposition of Carbonated Calcium Phosphate Apatite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 72, pp. 1127-1134, 2003.
- [18] V. Petkova & V. Yaneva, "Thermal investigations on phase transformations of Syrian phosphorite: Part I", *J Therm Anal Calorim*, Vol. 100, pp. 51–56, 2010.

[۱۹] "مجموعه استاندارد صنعت کاشی ایران"، ۱۳۷۶.

- [20] Y. Eftekhari, P. Alizadeh & L. Rezazadeh, "Synthesis of glass-ceramic glazes in the ZnO–Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ system", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2311–2315, 2007.
- [21] L. Froberg, T. Kronberg, L. Hupa & M. Hupa, "Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes", *Journal of the European Ceramic Society*, pp. Vol. 27, 1671–1675, 2007.

[۲۲] س. علی‌زاده، ا. منشی، ا. کرمان، "بررسی اثر استفاده مجزا و همزمان از پیوند دهنده‌های فسفاتی، سیلیکاتی و بوراتی بر خواص فیزیکی و مکانیکی دیرگدازهای یکپارچه منیزیا-کربن"، *مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، سال نهم، شماره چهار، ص ۲۲۳–۲۱۵، ۱۳۹۴.

[۲۳] ع. گلشنی، م. رضوانی، م.ص. شاکری، "بررسی شیشه سرامیک‌های شفاف Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ در حضور آلایندگی Nd₂O₃"، *مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، جلد نهم، شماره چهار، ص ۲۶–۲۱، ۱۳۹۴.