



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران. ۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷



## ساخت رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه سیلیکات زیرکونیوم

فریبا حاجی علیزاده<sup>۱</sup>، محسن خواجه امینیان<sup>\*۱</sup>، فاطمه شهسواری<sup>۱</sup>، سید یوسف واصل نیا<sup>۱</sup>، حمیدمطهری<sup>۱</sup>  
<sup>۱</sup> آزمایشگاه نانو رنگدانه ها و پوشش های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد  
**\* Email: Kh.aminian@Yazd.ac.ir**

### چکیده

در این مقاله رنگدانه های سرامیکی زرد بر پایه ورود ناخالصی انتیموان و کروم درون ساختار سیلیکات زیرکونیوم با روش حالت جامد با شیوه ترکیب مختلف سنتز شده اند. با توجه به آنالیز XRD مشخص شده است که هر دو ساختار سنتز شده سه فازی می باشند. بررسی تصاویر SEM نشان می دهد نمونه سنتز شده روش اول دارای میانگین اندازه ذرات ۱۵۴ نانومتر و نمونه دوم دارای میانگین اندازه ذرات ۹۰۲ نانومتر می باشد. آزمون رنگ سنجی رنگ زرد نمونه ها را تایید می نماید. پارامتر  $b^*$  مثبت که بیانگر رنگ زرد است برای نمونه اول ۵۰ و برای نمونه دوم ۳۶/۱۴ می باشد.

کلید واژه- رنگدانه ، سیلیکات زیرکونیوم ، رنگ سنجی ، زرد

## Fabrication of a yellow ceramic pigment based on zirconium Silicate

Hajializadeh Fariba, \* Khajeh aminian Mohsen, Shahsavari Fatemeh, Vasselnia yoosef, Motahari Hamid

### Abstract:

In this paper, yellow ceramic pigments were synthesized based on doping of antimony and chromium into the structure of zirconium silicate using a solid state method with a combination of different methods. According to the XRD analysis both samples own three different compounds. SEM images show that the synthesized sample of the first method has an average particle size of 154 nano mater, and the second sample has an average particle size of 902 nano mater. The colorimetric analysis indicates that samples are yellow. The  $b^*$  parameter for the samples is 50 and 36/14 respectively, which indicates they are yellow.

Keywords: Pigment, zirconium silicate, Colorimetric, yellow

معدنی تولید کرد. زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) از طریق فرایند تصفیه پیچیده ای به دست می آید. [۱].

پرکاربردترین روش های سنتز رنگدانه های سرامیکی عبارتند از: حالت جامد، سل ژل، ترسیب شیمیایی و... که روش حالت جامد به دلیل کم هزینه بودن، پرکاربردترین

### مقدمه

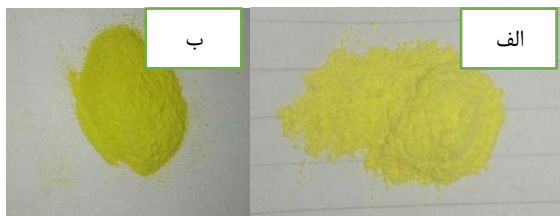
رنگدانه های بر پایه زیرکون ( $ZrSiO_4$ ) به علت پایداری شیمیایی بالا و مقاومت در برابر انحلال هنگام قرار گرفتن روی سطح کاشی، معمولا در سرامیک استفاده می شود. رنگدانه های دارای ترکیب زیرکون را نمی توان از زیرکونیوم

در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد درون کوره قرار گرفته است.

نمونه ب:

در نمونه ب بر خلاف نمونه الف،  $\text{NaOH}$  و  $\text{ZrSiO}_4$  مانند بقیه مواد بدون پخت و مستقیم وارد محلول می شوند. وزن مواد با نمونه الف یکی است. روش انجام آزمایش مانند نمونه قبلی است. بعد از خشک شدن، پودر حاصل درون کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته است.

هر کدام از این نمونه‌ها با استفاده از مشخصه یابی‌های SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی)، KYKY مدل EM3200، XRD (دستگاه X'Pert (40KV,30mA) و تابش  $(\text{CuK}\alpha (\lambda=1.54\text{\AA}))$  و آزمون رنگ سنجی CIE L\*a\*b\* (دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer) مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند.



شکل ۱ رنگدانه های سنتز شده به روش الف و ب

### بحث و نتیجه گیری :

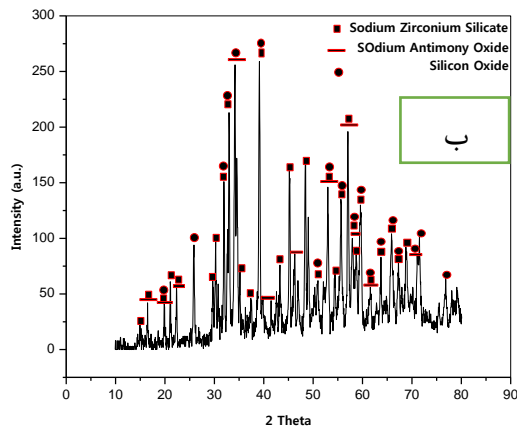
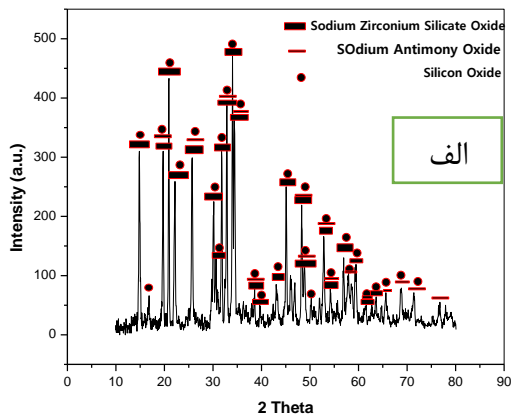
به کمک تصویر SEM میتوان شکل، اندازه، نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم و خصوصیات سطح نمونه را بررسی کرد. شکل ۲ تصویر SEM هر دو نمونه مورد آزمایش را نشان می دهد. تصویر SEM نمونه الف نشان می دهد اندازه ذرات نسبت به نمونه ب کوچکتر است. میانگین اندازه ذرات در نمونه الف ۱۵۴ نانومتر و نمونه ب ۹۰۲ نانومتر است. نمونه الف نسبت به ب ساختار یکنواخت تری دارد و ناخالصی نفوذ بهتری در ساختار

روش است [۲]. علاوه بر روش ساخت رنگدانه و اندازه ذرات آن، نوع چاپ آن روی سطح نیز مهم است. در چاپ دیجیتال بررسی خواص ژئولوژیکی جوهر، کشش سطحی پتانسیل زتا ذرات جوهر، ته نشینی، اندازه و شکل قطره، انرژی جنبشی نفوذ، اندازه ذرات، کنترل خواص الکتریکی و مغناطیسی، ثبات در محیط های آلی و بهبود استحکام رنگ مورد نیاز است [۳ و ۴]. تولید رنگدانه با روش ترسیب شیمیایی و حالت جامد برای انواع چاپ مناسب می باشد. در این تحقیق رنگدانه زرد با استفاده از روش حالت جامد و مواد با سمیت کم تر و سازگاری بهتر با سطح کاشی نسبت به سایر روش ها ساخته می شود. این روش از نظر اقتصادی و زیست محیطی (استفاده از حلال های غیرسمی) بسیار مناسب است.

### روش تجربی :

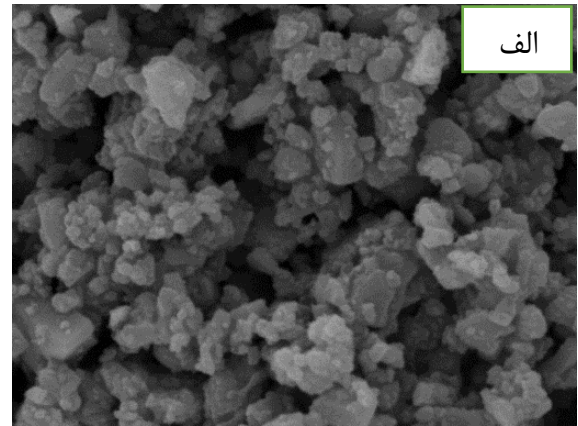
نمونه الف

ابتدا مقدار ۰/۶۳ گرم سیلیکات زیرکونیوم  $\text{ZrSiO}_4$  و ۰/۵۵ گرم  $\text{NaOH}$  رو به نسبت مولی یک به چهار با هم مخلوط و به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار داده می شود. این کار صرفا به این دلیل می باشد که سیلیکات زیرکونیوم دمای واکنش بالایی دارد و  $\text{NaOH}$  به عنوان گداز آور برای پایین آوردن دمای واکنش و شکستن ساختار سیلیکات زیرکونیوم به آن اضافه می شود. سپس ۰/۰۶۳ گرم  $\text{SbCl}_3$  را با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط کرده و به مدت ۲۰ دقیقه روی استیرر قرار داده می شود. بعد از آن ۰/۱۱۲ گرم  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  به آن افزوده شد. زمانی که محلول همگن شد مخلوط  $\text{NaOH}$  و  $\text{ZrSiO}_4$  که از قبل در کوره پخت شده به آن اضافه می شود. به مدت ۳۰ دقیقه روی استیرر هم زده می شود تا محلول یکدست شود. بعد از آن محلول در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شود تا خشک شود. پودر به دست آمده به مدت ۲ ساعت



شکل ۳ طیف XRD پودر رنگدانه زرد تولید شده به روش الف و ب

داشته و ساختار بهتر شکل گرفته است و انتظار می رود بازتاب بهتری روی سطح سرامیک داشته باشد.



شکل ۲ تصویر SEM از پودر زرد تولید شده به روش الف و ب

برای تشخیص رنگ رنگدانه، از آزمون رنگ سنجی CIE  $L^*a^*b^*$  استفاده شده است. در این آزمون  $L^*$  بین ۰ تا ۱۰۰ می باشد و میزان روشنایی را نشان می دهد. هر چه  $L^*$  به ۱۰۰ نزدیکتر باشد نمونه روشن تر و هر چه به صفر نزدیکتر باشد نمونه تیره تر است. همچنین  $b^*$  مثبت نشان دهنده رنگ زرد و منفی آن آبی را نشان می دهد.  $a^*$  مثبت نشان دهنده رنگ قرمز و منفی آن رنگ سبز را نشان می دهد. با توجه به نتایج آزمون رنگ سنجی که در جدول ۱ آمده است، مشاهده شد که نمونه الف نسبت به ب زردی بیشتری دارد. میزان سبزی رنگدانه ب

شکل ۳ طیف اشعه ایکس XRD نمونه های سنتز شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد نمونه الف از سه فاز  $(SiO_2$  و  $NaSbO_3$  و  $Na_2ZrSiO_5$ ) و نمونه ب از سه فاز  $(SiO_2$  و  $NaSbO_3$  و  $Na_2ZrSi_2O_7$ ) تشکیل شده اند. دو فاز  $SiO_2$  و  $NaSbO_3$  در هر دو ساختار یکسان می باشد. وجود و یا تغییر ارتفاع بعضی از قله ها می تواند ناشی از ورود ناخالصی به ساختار باشد.

توجه به آنالیز SEM مشخص می‌شود که نمونه الف دارای ذرات ریزتری نسبت به نمونه ب است. آزمون رنگ سنجی نیز نشان داد که نمونه الف به دلیل داشتن مقدار  $b^*$  بیشتر زردی بیشتری را داراست. با بررسی آزمون رنگ سنجی و مقایسه آن با نمونه‌های مشابه در مراجع مشخص شد روشنایی و بازتاب و زردی نمونه تولید شده با این روش بیشتر است [۵۶].

#### منابع

[1] C. Piconi , G. Maccauro “Zirconia as a ceramic biomaterial”, *Biomaterials.*, vol 20 ,pp1-25,1999.

[2]C. Suryanarayana “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, vol.46 , pp.1-184,2001.

[3] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, "Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview", *Ceramic Forum International*, vol.89,pp.59,2012 .

[4]منتظریان مازیار، "جوهرهای چاپ دیجیتال"، سمینار رفع مشکلات فنی تولید و عیوب محصولات کاشی و سرامیک (یزد)، ۱۳۹۲.

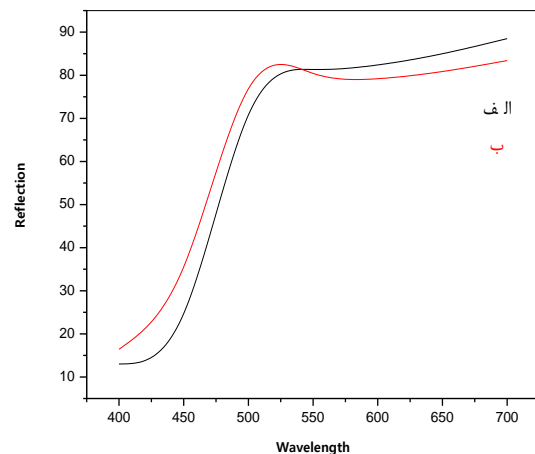
[5] E. Ozel و S. Turan " Production of coloured zircon pigments from zircon " , *European Ceramic Society*, vol.27 , pp.1751-1757, 2007.

[6] Z. Mesikova, p.sulcova, M.Trojan, “yellow pigments based on  $Fe_2TiO_5$  and  $TiO_2$ ”, *Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.83 ,pp.561-563 ,2006.

نسبت به الف بیشتر است. هر دو نمونه از روشنایی بالایی برخوردار می‌باشند. تغییر رنگ در نمونه‌ها ناشی از ورود ناخالصی انتیموان و کروم درون ساختار سیلیکات زیرکونیوم می‌باشد که باعث تغییر در ترازها و گاف‌های انرژی شده و طول موج جذبی آن را تغییر می‌دهد.

جدول ۱ پودر زرد تولید شده به روش الف وب			
نمونه	$b^*$	$a^*$	$L^*$
الف	۵۰	-۱۰/۴۹	۹۰
ب	۳۶/۱۴	-۱۱/۵۸	۹۰/۴۱

با توجه به طیف بازتاب پودرها در شکل ۴ مشاهده می‌شود که شیب نمودار الف از طول موج ۵۶۰ و ب از ۵۳۰ شروع به کاهش می‌کند، این کاهش شیب نشان دهنده این است که اثراتی از رنگ سبز در نمونه وجود دارد.



شکل ۴ طیف بازتاب پودر تولید شده به روش الف وب

#### نتیجه گیری:

در این مقاله رنگدانه‌های سرامیکی زرد با دو روش الف و ب تهیه شده‌اند. با توجه به طیف XRD مشاهده می‌شود که هر دو نمونه الف و ب ترکیب سه جزئی هستند. با