



## اثر میزان اکسید پرازدیمیم و جایگزینی سیلیس با خاکستر سبوس برنج ایرانی بر رنگدانه $(Pr,Zr)SiO_4$

فاطمه السادات تلایتری<sup>۱</sup>، سعید باغشاهی<sup>۲\*</sup>، مسعود رجبی<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناس سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی<sup>(۶)</sup>، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹  
 ۲- دانشیار، گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی<sup>(۶)</sup>، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹  
 ۳- استادیار، گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی<sup>(۶)</sup>، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹  
 تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۴ تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۲۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۱۲/۲۰

### چکیده

در این تحقیق ترکیبات متفاوتی از رنگدانه  $(Pr,Zr)SiO_4$  ساخته شد و تأثیر میزان اکسید پرازدیمیم و جایگزینی سبوس برنج کلسینه شده ایرانی به جای سیلیس معدنی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در دمای  $1050^\circ C$  کلسینه شدند و سپس عملیات شستشو و آسیاب انجام شد. از نتایج جالب این تحقیق این است که تغییر درصد اکسید پرازدیمیم تغییر چندانی در مختصات  $L^*a^*b^*$  نمونه‌ها ایجاد نکرد که در نتیجه آن می‌توان رنگدانه‌هایی اقتصادی با درصد کم‌تر این اکسید هزینه‌بر ساخت. در ضمن با جایگزین کردن سیلیس با خاکستر سبوس برنج در ترکیبات از زردی رنگدانه‌ها کاسته شد که احتمالاً این امر ناشی از ناخالصی‌های موجود در خاکستر حاصل از سبوس است که در این صورت می‌توان آنها را با اسیدشویی حذف کرد. نتایج XRD نشان دهنده تشکیل فازهای  $ZrO_2$  و  $ZrSiO_4$  است که با توجه به رنگ زرد حاصل می‌توان نتیجه گرفت که پرازدیمیم به صورت محلول جامد وارد ساختارهای فوق شده است.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه، زردی، پرازدیمیم، سبوس برنج.

## The Effect of Praseodymium Oxide Content and Substituting Iranian Rice Husk with Silica on $(Pr,Zr)SiO_4$ Pigment

F. Talatori, S. Baghshahi\*, M. Rajabi

Department of Materials, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, P.O.Box: 34149-16818, Qazvin, Iran.

### Abstract

In this research various compositions of  $(Pr,Zr)SiO_4$  were synthesized and the effect of praseodymium content and replacing Iranian rice husk with silica was investigated. The samples were calcined at  $1050^\circ C$  and then washed and milled. One of the interesting results of the research is that the variation in praseodymium oxide content, did not considerably alter the  $L^*a^*b^*$  coordinates. As a result, it is possible to produce more economical pigments using less amount of this oxide. Furthermore, by substituting rice husk ash with silica the yellow component of the pigments decreased, which is probably owing to the impurities of the rice husk ash, which in this case may be removed by washing with acid. The XRD results showed the formation of  $ZrO_2$  and  $ZrSiO_4$  which regarding the yellowish color of the pigments, it may be concluded that praseodymium has entered the structure as solid solution. J. Color Sci. Tech. 4(2011), 245-252 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Pigment, Yellowish, Praseodymium, Rice husk.

## ۱- مقدمه

معمولاً رنگ را به عنوان آنچه با چشم می بینیم می شناسیم، و از این رو اولین جنبه زیبایی ظاهری برای ما با رنگ دریافت می شود. به همین دلیل مواد رنگزا تنوع و کاربرد زیادی دارند و علاوه بر جنبه زیبایی، کاربردهایی نظیر پوشش های حفاظتی نیز دارند. یک دسته از این مواد رنگزا، رنگدانه های سرامیکی هستند. اغلب رنگدانه های سرامیکی به صورت اکسیدی (معمولاً مخلوطی از اکسیدهای فلزی مختلف) هستند و در بیش تر آنها عامل مولد رنگ، یک یون از عناصر واسطه انتقالی و یا در محدوده کم تر از عناصر خاکی کمیاب (لانتانیدها و اکتانیدها) است که به واسطه پر نشدن تراز ۳d و ۴f در این یون ها، با قرار گرفتن آن ها در ساختار بلور میزبان، رنگ ایجاد می شود [۱-۶].

شاید مرسوم ترین روش برای تولید رنگدانه ها روش واکنش پودرها در حالت جامد باشد. این روش شامل انتخاب مواد اولیه و فرمولاسیون آن، مخلوط کردن، کلسینه کردن جهت تولید بلور رنگدانه که بر طبق مواد اولیه به کار رفته در دماهای مختلفی صورت می گیرد و در نهایت آسیاب و در صورت لزوم شستشو برای رسیدن به ذراتی با اندازه بهینه و بدون مواد محلول در آب است. اندازه ذرات باید در حدی باشد که بازتابش و درخشندگی مناسبی به دست آید، از این رو اندازه ذراتی حدود ۱-۷ μm مناسب ترین اندازه است [۲-۵].

رنگدانه ها به دلیل نوع کاربردشان باید خصوصیات خاصی داشته باشند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا برای استفاده در دماهای بالا
۲. نامحلول بودن در محیط مورد استفاده که می تواند بدنه، لعاب و یا شیشه مذاب باشد
۳. پخش مناسب در محیط مورد استفاده
۴. عدم واکنش پذیری با اجزای دیگر [۱-۶، ۸].

این خصوصیات تنها در تعداد معدودی از ساختارها ایجاد می شود. یکی از ساختارهایی که برای بلور میزبان قابل استفاده است، ساختار اسپینل است. این ساختار مقاومت حرارتی و شیمیایی مناسبی را به وجود می آورد. ساختار دیگر ساختار زیرکون است. این ساختار امکان استفاده از عناصر خاکی کمیاب را به عنوان عوامل مولد رنگ ایجاد می کند. درصد کمی از این نوع عناصر در ساختار زیرکون استفاده می شود که معمولاً با ظرفیت ۴+ جایگزین زیرکونیوم در ساختار تتراگونال زیرکون می شود. این نوع رنگدانه ها نسبت به رنگدانه هایی با ساختار اسپینل مقاومت حرارتی و شیمیایی بهتری دارند و در دماهای بالا کاربردشان بیش تر است و اصولاً به صورت واکنش حالت جامد ساخته می شوند. از وانادیوم، پرازدیمیم و آهن برای ایجاد رنگ در ساختار زیرکون استفاده می شود [۱-۳، ۵-۸].

یون پرازدیمیم در ساختار زیرکون معمولاً سبب ایجاد یک رنگ زرد پررنگ و درخشان می شود. برای ساخت این رنگدانه، زیرکونیوم،

سیلیس، اکسید پرازدیمیم و یک یا چند معدنی کننده<sup>۱</sup> مانند NaF و NaCl باید حضور داشته باشند. دمای تکلیس باید بالای ۱۰۰۰ °C باشد. حضور یون پرازدیمیم در حین تشکیل زیرکون از زیرکونیا و سیلیس، ضروری است و نمی توان مستقیماً از زیرکون استفاده نمود. البته هنوز ظرفیت یون پرازدیمیم در این ساختار به طور قطعی مشخص نشده ولی ممکن است ۳+ و یا ۴+ باشد [۱-۳، ۵-۸].

معدنی کننده سبب تسریع در واکنش SiO<sub>2</sub> و ZrO<sub>2</sub> و تشکیل ZrSiO<sub>4</sub> می شود و یون رنگ دهنده درون شبکه زیرکون به دام می افتد. مقدار و نوع معدنی کننده بسیار مهم است. همین طور مقدار سیلیس و زیرکونیا باید در حالت استوکیومتری برای تشکیل زیرکون باشد [۱-۳، ۵-۷].

معمولاً حدود ۳-۸ درصد وزنی اکسید پرازدیمیم در ترکیب استفاده می شود، که در کم تر از این مقدار، یک حالت زرد کمرنگ و ضعیف ایجاد می شود و در مقادیر بیش تر از این نیز یک حالت سبز بوجود می آید که ناشی از قرار نگرفتن کامل یون رنگ دهنده درون شبکه است [۲، ۶]. این رنگدانه پایداری حرارتی بالایی دارد و در هر نوع لعاب و محیطی قابل استفاده است، همین طور این رنگدانه از نظر زیست محیطی بی ضرر است [۱-۳، ۸].

جنبه اقتصادی رنگدانه اهمیت به خصوصی دارد و در نتیجه تلاش های زیادی در جهت کاهش قیمت ها صورت گرفته است که از آن جمله می توان به بررسی استفاده از زیرکون به صورت مستقیم به جای زیرکونیا و سیلیس و همین طور استفاده از خاکستر سبوس برنج به جای سیلیس معدنی اشاره کرد [۱، ۷].

سبوس یک منبع غنی از سیلیس است و از آنجا که یک ماده زائد دور ریختنی است و سالانه نیز به مقدار زیادی تولید می شود، بررسی آن برای جایگزینی به جای سیلیس در این رنگدانه قابل تأمل است. البته از خاکستر سبوس برنج بدلیل داشتن هدایت حرارتی کم، نقطه ذوب بالا، چگالی کم و تخلخل زیاد در صنایعی نظیر فولادسازی به عنوان عایق و در صنایع سیمان و ساختمان جهت تولید سیمان هایی با کیفیت بالا و بلوک های ساختمانی استفاده شده است که سبب کاهش قیمت محصول نهایی می شود [۱].

خاکستر سبوس برنج بنا به شرایط احتراق نظیر زمان و دمای احتراق، یکسری تغییرات ساختاری را متحمل می شود که می توان گفت در دماهایی حدود ۸۰۰-۵۵۰ °C خاکستر بی شکل به دست می آید و در بالاتر از این دما، خاکستر شکل بلوری به خود می گیرد که هر کدام از انواع سیلیس های به دست آمده خصوصیات متفاوتی دارند [۱].

در این تحقیق سعی شده تا مطالعاتی بر روی میزان استفاده از Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> در تولید رنگدانه (Pr,Zr)SiO<sub>4</sub> صورت بگیرد و همین طور امکان جایگزینی خاکستر سبوس برنج ایرانی به جای سیلیس معدنی در این رنگدانه بررسی شود.

1- Mineralizer

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

تمام مواد مورد استفاده در این پژوهش، (سیلیس همدان، اکسید پرازدیمیم شرکت رنگینه‌های معدنی و زیرکونیای مرک)، به استثناء سبوس برنج، دارای خلوص بیش از ۹۹٪ بودند.

## ۲-۲- روش کار

در این پژوهش ۶ سری نمونه ساخته شد که ترکیب آنها در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است این نمونه‌ها بر اساس دو ترکیب اولیه (نمونه شماره H-۳-۱ و H-۱-۲) که در مراجع ۱ و ۳ معرفی شده‌اند ساخته شدند. در سه ترکیب دیگر یعنی H-۱-۱، H-۲-۱ و H-۴-۱ تأثیر درصد پرازدیمیم مورد بررسی قرار گرفت. در تمام این ترکیب‌ها از سیلیس همدان به عنوان ماده تأمین کننده سیلیس استفاده شد. در ترکیب S-۳-۱ تأثیر استفاده از سبوس برنج به جای سیلیس همدان مورد بررسی قرار گرفت. خاکستر سبوس با حرارت دادن سبوس تا دمای  $750^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت و سپس در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت، تهیه شد.

برای تهیه رنگدانه‌ها، مواد اولیه با یکدیگر کاملاً مخلوط و درون یک بوته چینی در بسته در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت کلسینه شدند. در حین آزمایشات این نتیجه به دست آمد که کلسیناسیون باید در بوته سرپوشیده انجام شود، زیرا باز بودن در بوته در حین

کلسیناسیون، سبب پدیدگی رنگ رنگدانه در سطح در تماس با اتمسفر کوره خواهد شد (این پدیده احتمالاً به علت تبخیر یون پرازدیمیم در تماس با اتمسفر کوره است). در اثر عملیات کلسیناسیون، واکنش مواد سبب تشکیل بلور رنگدانه به صورت یک توده نسبتاً سخت شد. بنابراین عملیات خردایش و آسیاب به صورت تر با آب داغ، به منظور رسیدن به اندازه ذرات مناسب و همچنین خروج مواد محلول در آب مانند نمک‌ها صورت گرفت، به طوری که تمامی ذرات از الک ۳۲۰ عبور کردند (اندازه ذرات کم‌تر از  $7\mu\text{m}$ ).

نمونه‌ها جهت انجام آزمایش رنگ‌سنجی و تعیین پارامترهای  $L^*a^*b^*$  توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر بازتابشی (CE-700A) با منبع نور D65 و A در محدوده مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. بر روی نمونه‌های ساخته شده بر طبق فرمول ۱ که با خاکستر سبوس و با سیلیس همدان ساخته شدند، جهت تعیین فازهای به وجود آمده و مقایسه این دو با هم آزمایش XRD ( $\text{CuK}\alpha$ ) انجام شد. جهت بررسی ریخت‌شناسی خاکستر سبوس برنج و نمونه‌های رنگدانه از میکروسکوپ نوری استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- طیف بازتابشی نمونه‌ها

طیف بازتابش نمونه‌ها در محدوده طول موج نور مرئی در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: درصد وزنی رنگدانه‌های ساخته شده.

شماره نمونه	کد نمونه*	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	NaF	NaCl
۱	H-۱-۱	۳۰٫۸۴	۶۳٫۲۲	۲٫۵۶	۳٫۲۸	-
۲	H-۲-۱	۳۰٫۵۳	۶۲٫۶۸	۳٫۵۵	۳٫۲۴	-
۳	H-۳-۱	۳۰٫۱	۶۱٫۸	۴٫۹	۳٫۲	-
۴	H-۴-۱	۲۹٫۹۲	۶۱٫۴۳	۵٫۴۷	۳٫۱۸	-
۵	S-۳-۱	۳۰٫۱	۶۱٫۸	۴٫۹	۳٫۲	-
۶	H-۱-۲	۲۷٫۵۴	۵۶٫۴۶	۳٫۵	۴٫۵	۸

\*نمونه H-۱-۲ و H-۳-۱ دقیقاً بر طبق فرمول‌های ارائه شده در مراجع طراحی شده‌اند. H نشان دهنده استفاده از سیلیس همدان و S نشان دهنده استفاده از خاکستر سبوس برنج به عنوان منبع تأمین کننده سیلیس است.

خود رسیده و تا ۷۵۰ nm کمی کاهش می‌یابد (محدوده رنگ قرمز). این نتایج که برای اولین بار به دست آمده است نشان می‌دهد که برای رسیدن به اشباع رنگ بالا نیازی به استفاده از مقادیر زیاد پرازدیمیم نیست و در نتیجه می‌توان رنگدانه‌های اقتصادی‌تر تولید کرد.

تنها در نمونه تولیدی با خاکستر سبوس (نمونه ۵) انحراف زیادی در رنگ مشاهده می‌شود. این نمونه بازتابش نسبتاً بالایی نسبت به سایر نمونه‌ها در طول موج‌های آبی دارد و در محدوده نور زرد نیز بازتابش آن کم‌تر از سایر نمونه‌هاست.

در نتیجه به نظر می‌رسد که سبوس برنج به دلایل ناخالصی‌هایی که ممکن است در ترکیب آن وجود داشته باشد، باعث کاهش خلوص رنگ رنگدانه‌ها شده است و در نتیجه استفاده از آن در این رنگدانه‌ها توصیه نمی‌شود، مگر عملیات خالص‌سازی با اسیدها بر روی آن انجام شود.

### ۳-۲ نتایج رنگ‌سنجی و مختصات $L^*a^*b^*$ نمونه‌ها در

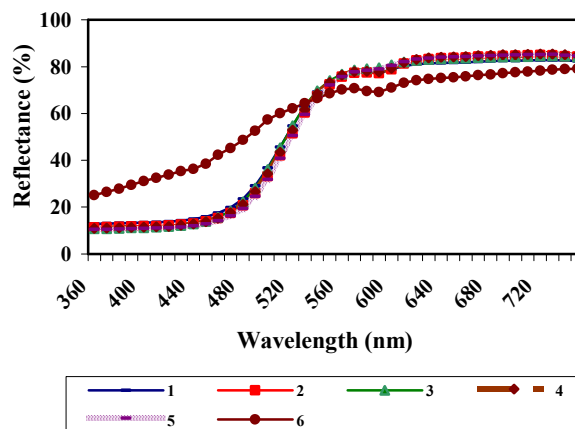
#### سیستم CIE

در سیستم CIELAB دو منبع نوری استاندارد برای انجام آزمون معرفی شده است: A و D65، که A یک منبع نوری واقعی و D65 یک تقریب مناسب برای توزیع شدت میانگین نور طبیعی روز است. در این آزمون بر اساس هر دو منبع این سه مشخصه اندازه‌گیری شدند. به‌علاوه، بر اساس استاندارد ASTM E313-73 (D1925) نیز شاخص میزان زردی تعیین گردید. در سیستم CIE،  $L^*$  بیانگر میزان روشنایی،  $a^*$  نشان دهنده میزان قرمزی یا سبزی (مثبت قرمز و منفی سبز) و  $b^*$  بیانگر میزان زردی و آبی بودن (مثبت زرد و منفی آبی) نمونه است [۱۲]. نتایج در جدول‌های ۲ و ۳ ذکر شده است.

در نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ که همه با استفاده از فرمول ۳ (جدول ۱) و با درصد‌های متفاوت از اکسید پرازدیمیم تولید شده‌اند، روند خاصی را نمی‌توان مشاهده کرد.  $L^*$  از نمونه ۱ با ۲،۵٪ اکسید پرازدیمیم تا نمونه ۲ با ۳،۵٪ اکسید پرازدیمیم کاهش داشته

جدول ۲: مشخصات رنگی نمونه‌ها به همراه شاخص زردی تحت منبع نوری D65.

نمونه	کد نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$	ASTM E313-73 (D1925)
۱	H-۱-۱	۸۴،۵۴۹	۳،۰۷۱	۶۳،۹۲۹	۹۵،۳۵
۲	H-۲-۱	۸۳،۵۵۴	۵،۷۷۲	۶۵،۵۹۹	۹۹،۵۰
۳	H-۳-۱	۸۴،۲۰۹	۲،۷۶۵	۵۹،۵۶	۹۱،۷۰
۴	H-۴-۱	۸۳،۹۹۴	۴،۱۵۹	۶۳،۸۷۳	۹۶،۵۳
۵	S-۳-۱	۸۴،۷۳۸	-۱،۲۵۷	۲۵،۴۳۹	۴۹،۵۸
۶	H-۱-۲	۸۳،۶۱	۴،۸۶۳	۶۳،۰۹۵	۹۶،۷۳



شکل ۱: نمودار قابلیت بازتابش نمونه‌ها در طول موج‌های مختلف نور مرئی.

همان طور که در این نمودار قابل مشاهده است تمام نمونه‌های ساخته شده با سیلیس معدنی، علی‌رغم این که میزان اکسید پرازدیمیم متفاوتی داشتند، طیف بازتابش بسیار مشابهی را نشان می‌دهند. از نمودار مشخص است که در تمامی نمونه‌های تولیدی با سیلیس معدنی، در طول موج‌های رنگ بنفش تا آبی (۴۸۰ nm - ۳۹۰) بازتابش کم است، بنابراین، جذب در این طول موج‌ها بالاست. با ورود به طول موج نور سبز (۴۹۰-۵۳۰ nm) بازتابش شروع به افزایش نموده و این روند تا محدوده نور زرد (۵۵۰-۵۸۰ nm) ادامه دارد و از شکل ۱ مشخص است که در محدوده نور زرد بازتابش بالایی داریم. در ادامه در محدوده نور نارنجی (۵۹۰-۶۴۰ nm) شاهد یک افت و سپس افزایش بازتابش هستیم. در انتها در محدوده نور قرمز (۶۵۰-۸۰۰ nm) درصد بازتابش با شیب ملایمی افزایش داشته و از ۷۳۰-۷۵۰ nm کمی کاهش نشان می‌دهد.

روند صعودی درصد بازتابش در نمونه‌های حاوی سیلیس معدنی، از طول موج حدود ۴۸۰ nm (انتهای نور آبی) شروع شده و تا حدود ۶۰۰ nm (محدوده رنگ زرد و اوایل نارنجی) ادامه دارد و از آن به بعد روند شیب افزایش، کند بوده و در حدود ۷۳۰ nm به بیش‌ترین مقدار

که نمونه ۲ با ۳،۵۵٪ اکسید پرازدیمیم با داشتن کمی روشنایی کم تر،  $a^*$  و  $b^*$  و شاخص زردی بیش تری نسبت به سایر نمونه ها دارد. نتایج رنگ سنجی با استفاده از منبع نوری A نیز در جدول ۳ نشان داده شده است. در این جا نیز نمونه ۲ هم از لحاظ روشنایی و هم از لحاظ  $a^*$  و  $b^*$  بهتر از دیگر نمونه ها می باشد. در مقایسه با کاری که بوندیولی<sup>۱</sup> و همکاران [۱] انجام دادند، نمونه ای مشابه نمونه ۶ مورد مقایسه قرار گرفت. که در این حالت نمونه های تولیدی این تحقیق  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  بیش تری نسبت به نمونه های آنها داشتند و روشنایی تمام نمونه های ساخته شده بیش از نمونه های بوندیولی بود. ولی در مورد استفاده از خاکستر سبوس برنج، آن ها نتیجه قابل قبول تری را در مقایسه با نمونه های سیلیسی گرفتند، که این تفاوت می تواند به مختلف بودن مواد مورد استفاده و شرایط به کار رفته در حین تولید و ساخت نمونه ها باز گردد.

جدول ۳: مشخصات رنگی نمونه ها با استفاده از منبع نوری A.

نمونه	کد نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$
۱	H-۱-۱	۸۷،۸۹۶	۹،۸۸۲	۶۵،۸۴
۲	H-۲-۱	۸۷،۲۳	۱۱،۹۸۴	۶۸،۳۷۲
۳	H-۳-۱	۸۷،۳۹۹	۹،۲۸۹	۶۱،۶۵۱
۴	H-۴-۱	۸۷،۴۵۶	۱۰،۷۶۴	۶۶،۱۹۲
۵	S-۳-۱	۸۶،۱۴۷	۴،۰۲۲	۲۵،۸۸۴
۶	H-۱-۲	۸۷،۱۲۴	۱۱،۲۰۱	۶۵،۷۰۳

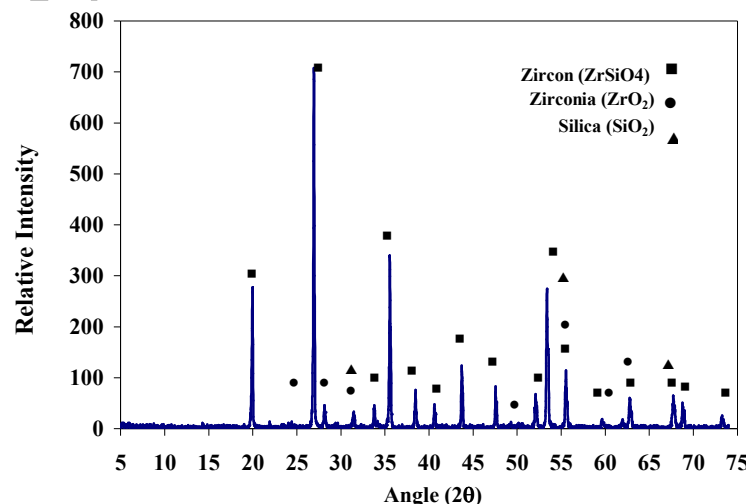
ولی مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  افزایش داشته اند. اما در نمونه ۳ با ۴،۹٪ اکسید پرازدیمیم روشنایی نسبت به نمونه ۲ افزایش و  $a^*$  و  $b^*$  نسبت به هر دو نمونه کاهش را نشان می دهند. از طرف دیگر در نمونه ۴ با ۵،۵٪ اکسید پرازدیمیم، کاهش روشنایی را نسبت به نمونه ۱ و ۳، افزایش  $a^*$  را نسبت به نمونه ۱ و ۳ و افزایش  $b^*$  را نسبت به نمونه ۳ شاهد هستیم. پس با توجه به جدول ۱، می توان ادعا کرد که نمونه شماره ۲، مشخصات مناسبی را به عنوان رنگدانه زرد دارا است.

همچنین با مقایسه نمونه ۶ که با ۳،۵٪ اکسید پرازدیمیم و بر مبنای فرمول ۲ ساخته شده است با نمونه ۲ با همین میزان اکسید پرازدیمیم، مشخص می شود که نمونه ۶،  $L^*$  بیش تر اما  $a^*$  و  $b^*$  کم تری را نشان می دهد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که با کاهش مقدار  $SiO_2$  مصرفی و همچنین  $ZrO_2$  مصرفی، که به مقدار کم تر زیرکون در فرآیند تولید منتهی می شود، با وجود افزایش جزئی  $L^*$ ، عوامل  $a^*$  و  $b^*$  کاهش قابل توجهی می یابند، و کاهش زیرکون، درصد رنگدانه حاصل را کاهش می دهد.

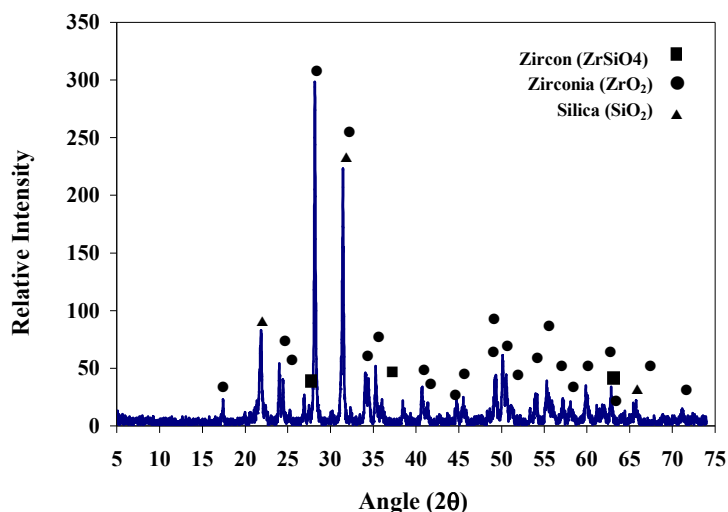
نمونه ۳،  $L^*$  بیش تر ولی  $a^*$  و  $b^*$  کم تری از نمونه ۶ دارد. نمونه ۵ نیز که با خاکستر سبوس برنج تولید شده بالاترین روشنایی را دارد، ولی  $a^*$  آن منفی و  $b^*$  آن نسبت به سایر نمونه ها بسیار پایین است، که همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، احتمالاً این پدیده به علت ناخالصی های موجود در سبوس و یا مقدار انواع  $SiO_2$  (بی شکل یا بلورین) ایجاد شده در فرآیند کلسیناسیون سبوس است و بر مقدار زیرکون تولیدی اثر خواهد گذاشت. نتایج حاصل از XRD نمونه ۵ دلالت بر مقدار کم زیرکون تولیدی دارد (شکل ۳).

از مقایسه شاخص های زردی ASTM نیز نتیجه مشابهی به دست می آید (جدول ۲). در بین تمامی نمونه ها، نمونه ۲ بیش ترین شاخص، و نمونه ۵ کم ترین شاخص را دارد. با مقایسه این نتایج می توان گفت

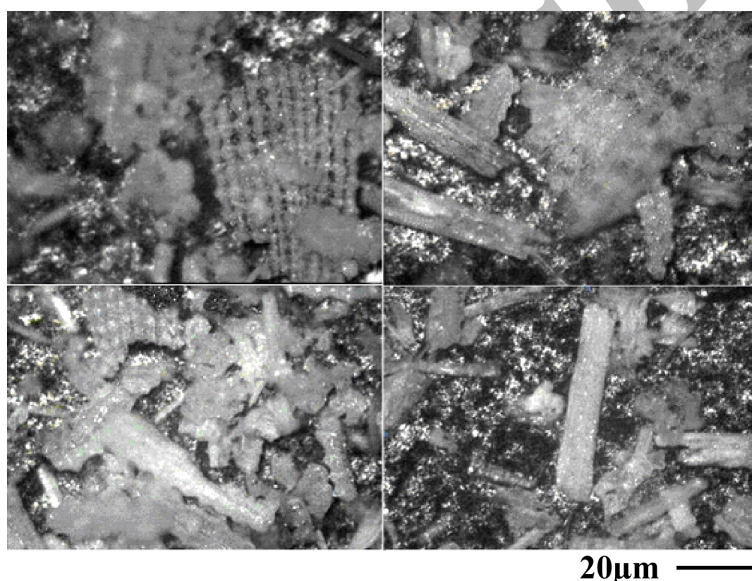
1- Bondioli



شکل ۲: نمودار نتایج حاصل از آزمایش XRD نمونه ۳.



شکل ۳: نمودار نتایج حاصل از آزمایش XRD نمونه ۵.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ نوری خاکستر سبوس برنج با بزرگنمایی ۵۰ برابر.

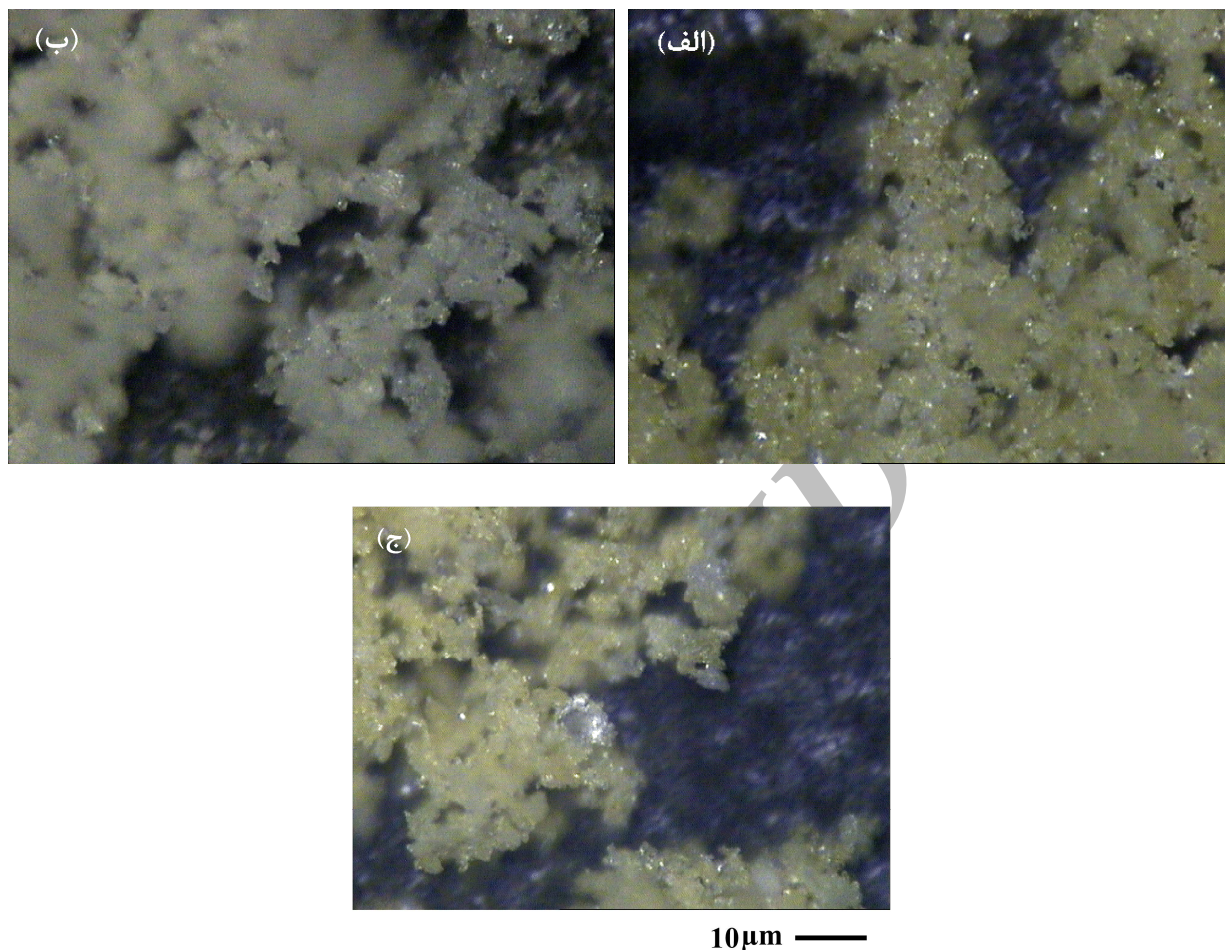
زیرا بیشترین پیکها با بیشترین شدت‌ها مربوط به این فاز می‌شود و فازهای دیگر با تعداد پیک و شدت کمتری حضور دارند. ولی از شکل ۳ این گونه به نظر می‌رسد که بیشترین پیکها با بیشترین شدت‌ها به فاز زیرکونیا و در درجه دوم به سیلیس و در نهایت کمی زیرکون تعلق دارد.

تصاویر میکروسکوپی نوری از خاکستر سبوس برنج و رنگدانه‌های حاصل از فرمول‌های مختلف در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود. همانطور که شکل ۴ نشان می‌دهد، خاکستر سبوس بیش‌تر به صورت حالت الیافی و یا زنجیری به هم پیوسته شکل گرفته‌اند و وجود فضای خالی در خاکستر سبوس مشخص است.

### ۳-۳ نتایج حاصل از مطالعات XRD

نتایج آزمون فازی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. در نمونه ۳، فاز اصلی، زیرکون و فاز فرعی زیرکونیا و کریستوبالیت است، در صورتی که در نمونه ۵، فاز اصلی زیرکونیا و فاز فرعی کریستوبالیت و زیرکون است. بنابراین دلیل اصلی مناسب نبودن مشخصات رنگی نمونه ساخته شده با خاکستر سبوس را می‌توان به تشکیل کم فاز زیرکون نسبت داد. پس می‌توان گفت که در نمونه ۵ به قدر کافی زیرکون تشکیل نشده تا یون‌های پرازدیمیم بتوانند درون شبکه آن قرار گرفته و نقش عامل مولد رنگ را بازی کنند. از شکل ۲ مشخص است که در نمونه ۳ فاز اصلی زیرکون است،





شکل ۵: تصویر میکروسکوپ نوری رنگدانه‌ها با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر: (الف) نمونه ۳، (ب) نمونه ۵، (ج) نمونه ۶.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار کرد که ترکیب ۲ با ۳،۵۵٪ اکسید پرازدیمیم بهترین مشخصات رنگی را از خود نشان داد زیرا بیشترین مقدار زیرکون در آن تشکیل شد. در ضمن افزایش درصد پرازدیمیم از حدی، تاثیر زیادی در خواص نخواهد داشت. بنابراین جالبترین نتیجه این تحقیق این است که با استفاده از مقادیر کم‌تر اکسید پرازدیمیم، ضمن رسیدن به خلوص رنگ مناسب می‌توان رنگدانه‌های حاصل را اقتصادی کرد. رنگدانه‌های به دست آمده در این تحقیق از رنگدانه‌های مشابه دیگر رنگ بهتری از خود نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد که جایگزینی سیلیس معدنی با خاکستر

سبوس برنج نیازمند بررسی و تحقیق بیشتر برای نیل به نتایج مطلوب است. حضور ناخالصی‌ها باعث کاهش کیفیت رنگ شد که احتمالاً با شستشو با اسید می‌توان این مشکل را برطرف کرد.

#### تشکر و قدردانی

از شرکت رنگینه‌های معدنی ایران و به‌ویژه جناب آقای مهندس ایوار که بخشی از مواد اولیه را در اختیار ما قرار دادند، تشکر و قدردانی می‌شود. در ضمن از مسئولین آزمایشگاه پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ و پژوهشگاه مواد و انرژی برای انجام آنالیزهای اسپکتروفوتومتری و اشعه ایکس قدردانی می‌شود.

## ۵- مراجع

1. F. Bondioli, F. Andreola, L. Barbieri, T. Manfredini, A. M. Ferrari, Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr,Zr)SiO<sub>4</sub> ceramic pigments. *J. Euro. Ceram. Soc.* 27 (2007), 3483-3488.
2. S. Baghshahi, A. Mirhabibi, M. Ghahhari, R. Aghababazadeh, Glazes and glass coatings, Tarbiat Modarres, Tehran, 2004, 131-181(In Persian).
3. A. Rahimi, M. Matin, Technology of fine ceramics, Enteshar Ltd., Tehran, 2004, 512-528(In Persian).
4. S. Baghshahi, A. Mirhabibi, Industrial inorganic pigments, Mahtab, Tehran, 2004, 1-48 (In Persian).
5. S. Baghshahi, S. Najmabadi, Introduction to ceramics, Zabane Emrooz, Tehran, 2008, 202-209(In Persian).
6. G. Del Nero, G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, Yellow Pr-zircon pigments: The role of praseodymium and of the mineralizer. *J. Europ. Ceram. Soc.* 24(2004), 3603-3611.
7. E. Ozel, S. Turan, Production of coloured zircon pigments from zircon. *J. Euro. Ceram. Soc.* 27(2007), 1751-1757.
8. S. Furukawa, T. Masui, N. Imanaka, Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. *J. Alloys Compounds.* 418(2006), 255-58.

Archive of SID