



## بررسی امکان رسیدن به طیف‌های رنگی مختلف با ترکیب رنگدانه‌های نانو و میکرونی

### در سیستم CMYK

فرشته مقیمی‌نژاد<sup>۱</sup>، سعید باغشاهی<sup>۲\*</sup>، عبدالرضا ایرج منصوری<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵/۴۹۳۳

۲- دانشیار، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی<sup>(ع)</sup>، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۳۴۱۴۹-۱۶۸۱۸

گروه پژوهشی مواد نو، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، کرمان، ایران، صندوق پستی: ۷۶۳۱۵-۱۱۷

۳- مربی، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، کرمان، ایران، صندوق پستی: ۷۶۳۱۵-۱۱۷

تاریخ دریافت: ۸۹/۹/۷ تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

### چکیده

در تحقیق حاضر نانو رنگدانه‌های سرامیکی  $CoAl_2O_4$  (فیروزه‌ای)،  $Au$  (سرخابی)،  $(Ti, Cr, Sb)_2O_3$  (زرد) و  $CoFe_2O_4$  (سیاه) که برای تزئین کاشی‌های سرامیکی توسط جت پرینتر استفاده می‌شوند، توسط نرم‌افزار Colours با یکدیگر ترکیب شدند. هدف از این امر بررسی امکان رسیدن به طیف‌های رنگی مختلف توسط چهار رنگ سیستم CMYK بود. برای مقایسه رنگدانه‌های نظیر میکرونی  $CoAl_2O_4$ ،  $CoFe_2O_4$  و  $(Ti, Cr, Sb)_2O_3$ ،  $Cd(S, Se):ZrSiO_4$  نیز مورد آزمایش قرار گرفتند. ترکیب رنگدانه‌های سرخابی نانو و میکرو کاملاً با یکدیگر متفاوت بودند. رنگدانه میکرونی قرمز مورد استفاده از نوع سولفید کادمیم بود، در حالی که رنگدانه نانوئی قرمز از نوع طلا بود. مشاهده شد که با استفاده از رنگدانه‌های نانوئی مورد استفاده طیف‌های رنگی در ربع چهارم سیستم CIELAB در مجاورت  $a^+$  میسر بود. همچنین رسیدن به رنگ‌های دارای سایه طوسی، قهوه‌ای و بژ با چهار رنگدانه نانو و میکرونی موجود به راحتی امکان پذیر شد، اما رسیدن به رنگ‌های نارنجی و زرد با رنگدانه‌های نانو و میکرونی موجود مشکل بود.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه‌های سرامیکی، نانو رنگدانه‌ها، ترکیب، سیستم CMYK.

## Investigating the Possibility of Obtaining Various Color Spectra by Combination of Nano and Micro Pigments in CMYK System

F. Moghimi Nejad<sup>1</sup>, S. Baghshahi<sup>2\*</sup>, A. I. Mansouri<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Materials, Science and Researches Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14155/4933, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Materials, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, P.O. Box: 34149-16818, Qazvin, Iran

Department of Materials, International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences, P.O. Box: 76315-117, Kerman, Iran

<sup>3</sup> International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences, P.O. Box 76315-117, Kerman, Iran

Received: 23-11-2010

Accepted: 11-06-2011

Available online: 10-03-2012

### Abstract

In this research ceramic nano pigments including  $CoAl_2O_4$  (cyan),  $Au$  (magenta),  $(Ti, Cr, Sb)_2O_3$  (yellow) and  $CoFe_2O_4$  (black) which were applied by ink-jet printers for decoration of ceramic tiles, were combined by the Colors software. The target was to examine the possibility of obtaining different colors spectra using CMYK system. For comparison, equivalent micro pigments namely  $CoAl_2O_4$ ,  $Cd(S, Se):ZrSiO_4$ ,  $(Ti, Cr, Sb)_2O_3$  and  $CoFe_2O_4$  were also examined. The compositions of the magenta micro and nano pigments used in this research were totally different. The red micro pigment was a cadmium sulfide pigment, while the nano one was mainly constituted of gold nano particles. It was observed that using the present nano pigments, it was possible to cover the fourth quarter close to  $a^+$  in CIELAB system. It also was revealed that reaching the colors of gray, brown and beige shades was possible by both nano and micro sets of pigments, while making orange and yellow colors was difficult. *J. Color Sci. Tech.* 5(2012), 303-314 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Ceramic-pigment, Nano-pigment, Combination, CMYK system.

## ۱- مقدمه

سخت شدن عمل اختلاط می‌شود. محدودیت دیگر استفاده از نانورنگدانه‌ها در دماهای بالاتر، ناشی از رشد دانه یا حلالیت آن‌ها در فازهای شیشه‌ای است [۱۲،۱۳].

هدف از این تحقیق، اختلاط نانو رنگدانه‌های فیروزه‌ای  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ، سرخابی  $\text{Au}$ ، زرد  $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$  و سیاه  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ، با استفاده از سیستم CMYK برای رسیدن به طیف‌های رنگی مختلف است. با توجه به اینکه در صنعت کاشی عمده رنگ‌های مورد استفاده از خانواده طوسی، قهوه‌ای، بژ، نارنجی و زرد هستند، در این تحقیق ترکیب رنگدانه‌ها جهت رسیدن به این رنگ‌ها صورت می‌گیرد و یک مرجع استاندارد از رنگ‌های ترکیبی پرمصرف بر اساس سیستم CIELAB تهیه و جایگاه این ترکیب‌ها در فضا رنگ CIELAB مشخص شود [۱۴،۱۵].

## ۲- روش تجربی

## ۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: چهار نوع رنگدانه نانو و میکرونی، پودر چاپ و روغن چاپ با نام تجاری HYDROCER1239/D (جدول ۱). تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ آورده شده است.

اخیرا نانو رنگدانه‌های سرامیکی در محدوده وسیعی از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از این کاربردها استفاده در پوشش‌های اتومبیل و وسایل آرایشی است [۱،۲]. برای مثال نانورنگدانه‌هایی با پایه میکا (اندازه دانه ۲۰ nm) در وسایل آرایشی و پوشش‌های اتومبیل و پلاستیک‌ها استفاده می‌شود [۳،۴].

در کاربردهای آرایشی و در کرم‌های ضد آفتاب از  $\text{ZnO}$  و  $\text{TiO}_2$  برای جلوگیری از آسیب به پوست توسط نور خورشید استفاده می‌شود [۵،۶]. پودرهای نانویی جدید، یک طیف محافظتی وسیع در برابر پرتو UV ایجاد می‌کنند [۷،۸]. کاربرد دیگر نانو رنگدانه‌های سرامیکی، تزئین کاشی‌های سرامیکی توسط چاپگرهای جت با استفاده از سیستم CMYK (فیروزه‌ای، سرخابی، زرد و سیاه) است. اخیرا نانو رنگدانه‌های سرامیکی برای تزئین توسط چاپگرهای جت بر روی کاشی با استفاده از رنگ‌های سیستم CMYK گسترش یافته‌اند، زیرا رنگدانه‌های میکرونی مشکلاتی مانند مسدود شدن نازل را ایجاد می‌کنند. این مشکلات را می‌توان با استفاده از مرکب‌های نانویی سرامیکی رفع کرد [۹،۱۰]. استفاده از نانوذرات می‌تواند عملکرد رنگدانه‌ها را بهبود ببخشد [۱۱]. بزرگ‌ترین مشکل در استفاده از نانورنگدانه‌ها این است که سطح ویژه بالاتر این پودرها باعث انباشته شدن شدید آن‌ها و

جدول ۱: مشخصات رنگدانه‌های نانویی و میکرونی.

اندازه دانه (nm)	شرکت سازنده	خلوص (%)	نسخه رنگی	نوع رنگدانه
رنگدانه‌های نانو				
۵۰-۶۰	Alfa ایتالیا	٪۹۸،۵	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	Cyan
۴۰-۱۰۰	Nano amor آمریکا	٪۹۹،۵	Au	Magenta
۷۰-۱۰۰	Alfa ایتالیا	٪۹۹،۵	$(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$	Yellow
۵۰-۹۰	Nano Amor آمریکا	٪۹۹،۹۹	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Black
رنگدانه‌های میکرو				
۱۰۰۰-۱۵۰۰	Reibold and Strick آلمان	٪۹۹،۵	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	Cyan
۵۰۰۰-۲۰۰۰	Reibold and Strick آلمان	٪۹۹،۹۹	$\text{Cd(S,Se):ZrSiO}_4$	Magenta
۵۰۰۰-۳۰۰۰	گوهر فام ایران	٪۹۰،۵	$(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$	Yellow
۵۰۰۰-۳۰۰۰	Reibold and Strick آلمان	٪۹۹،۹۹	$(\text{Co,Fe})(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{O}_4$	Black

جدول ۲: مشخصات دستگاه‌ها.

نام دستگاه	مشخصات
اسپکتروفتومتری	Konica-minolta CM2500D
نرم‌افزار Colors	CSA
XRD	BRUKER-D8 Advance

خمیرهای حاصل توسط شابلون نیمه‌اتوماتیک با مش ۹۰ بر روی سطح کاشی با لعاب ترانس چاپ زده شد و در کوره رولری صنعتی پخت سریع حرارت داده شد. جهت بررسی وضعیت نانو بودن و پایداری حرارتی پس از ساخت رنگ و یا پس از عملیات حرارتی، ۸۰٪ پودر چاپ و ۲۰٪ رنگدانه با روغن توسط هم‌زن به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط و در کوره رولری صنعتی پخت سریع به مدت ۴۸ دقیقه در دمای ۱۰۸۰ سانتی‌گراد پخته شد. نمونه‌های حاصل آسیاب شد و از پودر تهیه شده قبل و بعد از پخت الگوی پرش پرتو ایکس گرفته شد و اندازه بلورک‌ها قبل و بعد از حرارت توسط رابطه شرر محاسبه شد.

جدول ۴: مشخصه‌های رنگی نانو و میکرو رنگدانه سرخابی با نسبت‌های مختلف پس از عملیات حرارتی.

		L*	a*	b*
نسبت ۵٪	نانو رنگدانه	۷۴,۶۳	۴,۵۹۲	-۱,۱۳۳
	میکرو رنگدانه	۸۶,۸۵	۱۶,۱۴۸	۴,۶۱۶
نسبت ۱۰٪	نانو رنگدانه	۶۶,۱۶	۷,۰۸۴	-۱,۵۰۸
	میکرو رنگدانه	۸۵,۳۰	۲۰,۴۱۰	۵,۷۲۹
نسبت ۱۵٪	نانو رنگدانه	۶۲	۱۱,۲۹	-۱,۵۶۰
	میکرو رنگدانه	۸۱,۴۵	۲۱,۴۱۸	۸,۰۰۸
نسبت ۲۰٪	نانو رنگدانه	۵۹,۹۶	۱۵,۶۰	۱,۵۴
	میکرو رنگدانه	۷۸,۳۷	۲۲,۱	۹,۹۱۸

جدول ۵: مشخصه‌های رنگی نانو و میکرو رنگدانه زرد با نسبت‌های مختلف پس از عملیات حرارتی.

		L*	a*	b*
نسبت ۵٪	میکرو رنگدانه	۸۸,۸۹۹	۰,۷۲۲	۶,۰۳۲
	نانو رنگدانه	۸۶,۸۶۱	-۰,۵۰۴	۷,۰۹۴
نسبت ۱۰٪	میکرو رنگدانه	۸۶,۸۵	۱,۸۱۴	۱۱,۷۷۶
	نانو رنگدانه	۸۵,۱۷	۱,۶۲۳	۲۲,۵۸۴
نسبت ۱۵٪	میکرو رنگدانه	۸۴,۱۷	۳,۴۵	۱۶,۷۱۷
	نانو رنگدانه	۸۳,۵۵	۲,۳۵۸	۲۶,۶۰۴
نسبت ۲۰٪	میکرو رنگدانه	۷۹,۳۶	۱۷,۵۴	۲۴,۴۷
	نانو رنگدانه	۶۹,۳۴	۶,۱۰۸	۴۶,۳۹۳

جدول ۶: مشخصه‌های رنگی نانو و میکرو رنگدانه سیاه با نسبت‌های مختلف پس از عملیات حرارتی.

		L*	a*	b*
نسبت ۵٪	نانو رنگدانه	۶۴,۴۶۹	۳,۱۴۲	۴,۴۹۱
	میکرو رنگدانه	۸۳,۵۴۵	-۰,۰۷۵	۲,۸۰۶
نسبت ۱۰٪	نانو رنگدانه	۵۱,۴۸۳	۲,۹۷۷	۲,۹۲۴
	میکرو رنگدانه	۸۲,۴۴۳	۰,۰۲۱	۲,۷۰۴
نسبت ۱۵٪	نانو رنگدانه	۴۰,۵۴۸	۲,۱۰۲	۱,۴۳
	میکرو رنگدانه	۷۵,۳۸۷	۰,۲۰۸	۲,۲۲۳
نسبت ۲۰٪	نانو رنگدانه	۳۴,۳۳۹	۱,۲۲۹	۰,۶۹
	میکرو رنگدانه	۴۶,۴۶۸	۰,۴۷۷	۰,۴۷۷

برای ترکیب رنگ‌ها از نرم افزار Colors استفاده شد. ابتدا توسط نرم‌افزار برای هر رنگدانه نانو و میکرونی یک فایل رنگی درست شد. در واقع این فایل رنگی شناسنامه رنگ است و به نرم‌افزار این قابلیت را می‌دهد که کلیه نسخه رنگی‌های ترکیبی به وسیله این رنگدانه‌ها را ایجاد کند. نرم‌افزار به وسیله سفید زیرکونیا کالیبره و سپس اطلاعات اولیه شامل نام نمونه و استاندارد وارد سیستم شد. از اسپکتروفوتومتر پرتابل Konica-Minolta مدل CM2500D برای اندازه‌گیری طیف انعکاسی نمونه‌ها استفاده شد. اندازه‌گیری در محدوده طول موجی ۷۰۰-۴۰۰ nm و با فواصل ۱۰ nm با سه بار تکرار برای هر نمونه انجام شد. دستگاه مقادیر CIEL\*a\*b\* را تحت منبع نوری D65 و مشاهده‌کننده استاندارد ۲° درجه محاسبه و در اختیار قرار می‌داد. برای شبیه‌سازی، نرم‌افزار Colors پس از دریافت اطلاعات نمونه مرجع به داده‌های موجود در بانک اطلاعاتی مراجعه می‌کند. این داده‌ها شامل مشخصات رنگ‌های موجود در فایل رنگی (فیروزه‌ای، سرخابی، زرد و سیاه) مشخصات پودر چاپ و لعاب (زمینه) است. مرحله بعد بر اساس محاسبات ریاضی بر روی مقادیر L\*,a\*,b\* و ترکیب رنگ‌های موجود در فایل رنگی و لعاب (زمینه) L\*,a\*,b\* نمونه مرجع را از ترکیب رنگ‌های موجود در فایل رنگی و پودر چاپ و زمینه (لعاب) شبیه‌سازی و نسخه‌های رنگی مختلف را پیشنهاد می‌کند. نسخه‌های رنگی پیشنهادی با رنگدانه‌های نانو و نیز رنگدانه‌های میکرونی تهیه و در کنار نمونه مرجع قرار داده شد و تنظیمات نهایی با تغییرات جزئی در نسخه رنگی پیشنهادی ایجاد شد. نسخه رنگی پیشنهادی تهیه و در شرایط مشابه نمونه مرجع پخته شد.

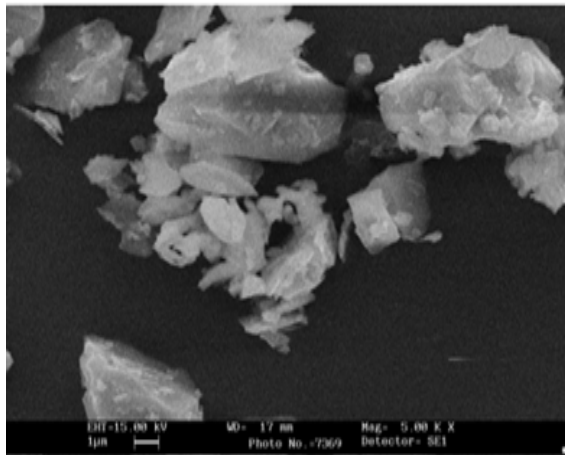
## ۲-۲- روش کار

۳۰ گرم از رنگدانه‌های فیروزه‌ای، سرخابی، زرد و سیاه و پودر چاپ به‌وسیله ۴۵ گرم روغن با نام تجاری HYDROCER1239/D برای ۱۰ دقیقه در ظرف‌های مجزا به‌وسیله فست‌میل مخلوط شدند و سپس پودر چاپ و رنگدانه‌های مخلوط شده با روغن با نسبت‌هایی مطابق جدول ۳ با یکدیگر مخلوط و با هم‌زن معمولی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شدند.

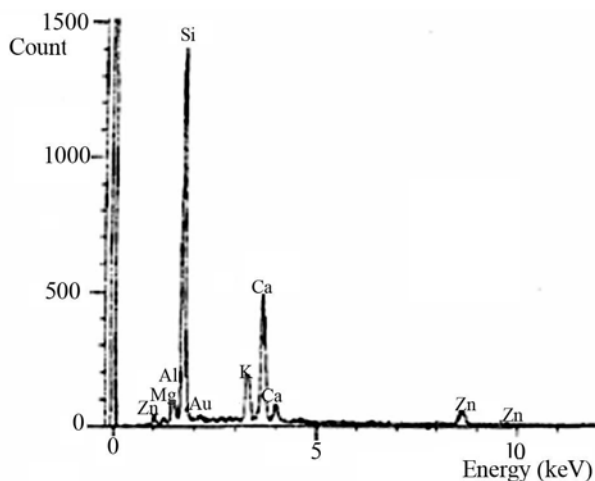
جدول ۳: نسبت رنگدانه و پودر چاپ استفاده شده برای رنگدانه‌های فیروزه‌ای، سرخابی، زرد و سیاه.

درصد پودر چاپ + روغن	درصد رنگدانه + روغن
۹۵	۵
۹۰	۱۰
۸۵	۱۵
۸۰	۲۰

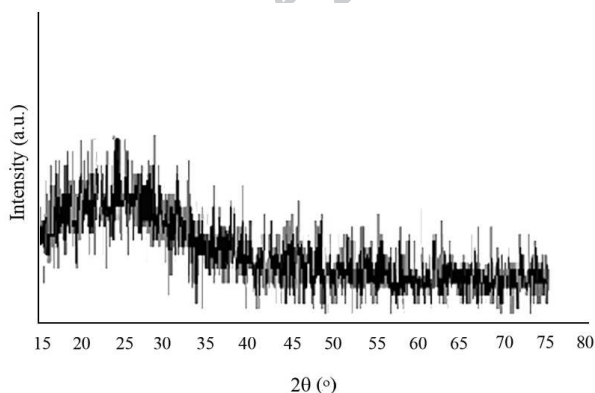
میکرونی و نانو قبل و بعد از حرارت دادن در دمای  $1080^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است فازها قبل و بعد از حرارت یکسان هستند که نشان‌دهنده پایداری این رنگدانه‌ها تا این دماست.



شکل ۱: تصویر SEM پودر چاپ.



شکل ۲: نمودار آنالیز عنصری پودر چاپ توسط EDX.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس پودر چاپ.

جدول ۷: مشخصه‌های رنگی نانو و میکرو رنگدانه فیروزه‌ای با نسبت‌های مختلف پس از عملیات حرارتی.

		L*	a*	b*
نسبت ۵٪	نانو رنگدانه	۸۲,۹۰۸	-۰,۳۹۵	-۴,۳۶۲
	میکرو رنگدانه	۷۸,۷۴۳	۰,۲۵	-۸,۶۲۲
نسبت ۱۰٪	نانو رنگدانه	۷۷,۴۰۴	۰,۰۷۴	-۱۰,۰۴۷
	میکرو رنگدانه	۷۱,۱۷۳	۱,۰۲۲	-۱۴,۱۱۲
نسبت ۱۵٪	نانو رنگدانه	۶۹,۰۱۶	۰,۱۲۲	-۱۶,۹۱۶
	میکرو رنگدانه	۶۷,۷۲۷	۱,۴۲۳	-۱۶,۳۸
نسبت ۲۰٪	نانو رنگدانه	۶۰,۱۸۴	۰,۶۰۱	-۲۳,۰۴۲
	میکرو رنگدانه	۵۴,۷۷۸	۲,۹۸۳	-۲۴,۳۹

تصویر SEM پودر چاپ در شکل ۱ نشان داده شده است. آنالیز عنصری پودر چاپ در شکل ۲ نشان داده شده است الگوی پراش پرتو ایکس پودر چاپ در شکل ۳ نشان داده شده است.

تصویر SEM پودر چاپ نشان می‌دهد که ذرات بی‌شکل هستند و اندازه ذرات پودر تقریباً ۱ میکرون است. آنالیز عنصری پودر چاپ نشان می‌دهد که ساختار آن کاملاً بی‌شکل است، بنابراین با توجه به موارد بالا پودر چاپ استفاده شده شیشه‌ای سیلیکاتی است.

در این پژوهش پانزده رنگ که در صنعت کاشی استفاده گسترده‌ای دارند به‌عنوان نمونه مرجع انتخاب شدند. نرم‌افزار مشخصات  $L^*, a^*, b^*$  نمونه مرجع و نسخه‌های رنگی پیشنهادی از ترکیب خطی رنگ‌های موجود در فایل رنگی و پودر چاپ و لعاب را شبیه‌سازی و ارائه کرد. نسخه رنگی پیشنهادی هم با رنگدانه‌های نانو و هم با رنگدانه‌های میکرونی تهیه و در شرایط مشابه نمونه مرجع پخته شد و مشخصات رنگی آنها توسط دستگاه بررسی شد. نسخه رنگی که همان  $L^*, a^*, b^*$  نمونه مرجع یا نزدیک به آن را نشان می‌دهد به‌عنوان نسخه رنگی اصلی مشخص شد. بنابراین زمانی که نمونه کاشی با رنگ مورد نظر توسط مشتری ارسال می‌شود، کارخانه مشخصات CIELAB را مشخص و با رجوع به جدول، فرمول مورد نظر جهت رسیدن به این رنگ مشخص می‌شود و دیگر نیازی به سعی و خطا جهت رسیدن به رنگ مورد نظر نیست. مشخصات نمونه‌های مرجع در جدول ۸ آورده شده است.

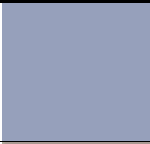




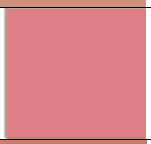
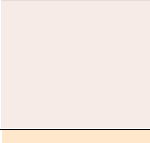

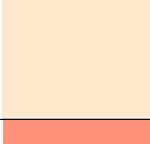

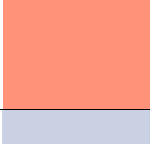
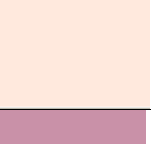

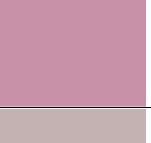

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی پایداری حرارتی رنگدانه‌ها

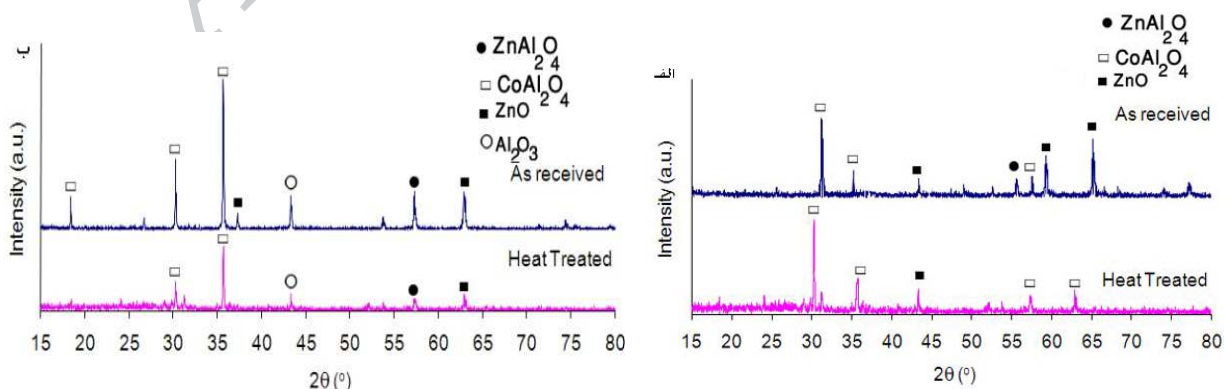
##### ۳-۱-۱- رنگدانه فیروزه‌ای

شکل ۴ (الف) و (ب) الگوی پراش پرتو ایکس رنگدانه فیروزه‌ای

جدول ۸: رنگ‌های مرجع انتخاب شده بر اساس استفاده در صنعت.\*

رنگ‌های مرجع	مشخصات CIELAB	کد	رنگ‌های مرجع	مشخصات CIELAB	کد
	L*=۶۰,۳۱۴ a*=-۱۴,۳۵۹ b*=-۲۴,۰۲۱	۷۸۸		L*=۵۹,۷۳۷ a*=۱۹,۰۵۹ b*=۲۵,۷۲۷	۳۴
	L*=۵۶,۹۶۸ a*=۳,۵۸۲ b*=۶,۸۵۶	۸۲۶		L*=۴۸,۶۲۱ a*=۱۴,۵۵۶ b*=۱۹,۷۴۰	۴۱
	L*=۸۳,۳۲۲ a*=-۰,۸۳۷ b*=۵۷,۸۱۰	۳۳۰		L*=۵۸,۲۱۹ a*=۳۳,۹۵۸ b*=۱۷,۶۵۲	۳۹
	L*=۸۸,۰۸۳ a*=۲,۱۹۹ b*=۴,۳۴۵	۸۷۳		L*=۵۳,۹۹۹ a*=۲۵,۱۲۳ b*=۲۷,۸۲۴	۳۸
	L*=۸۷,۲۴۶ a*=۲,۹۶۹ b*=۱۹,۴۷۳	۳۳۱		L*=۸۶,۸۴۷ a*=۱,۵۱۶ b*=۲۰,۰۹۶	۱۵۲
	L*=۶۸,۳۱۳ a*=۳۷,۴۴ b*=۳۹,۲۷۴	۷۰۹		L*=۸۸,۳۸۰ a*=۵,۱۸۶ b*=۱۰,۰۶۳	۷۷۱
	L*=۷۷,۴۰۴ a*=-۰,۰۷۴ b*=-۱۰,۰۴۷	۷۰۸		L*=۵۹,۹۶۷ a*=۲۲,۱۱۲ b*=-۱,۵۴۹	۷۰۷
				L*=۶۷,۳۱۱ a*=۵,۲۸۲ b*=۳,۴۱۹	۷۲۱

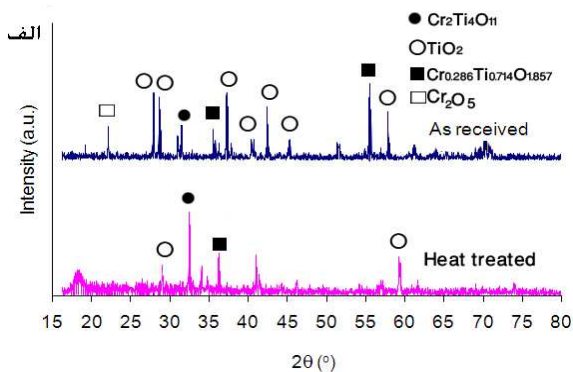
\* جدول رنگی در نشانی [www.jcst.icrc.ac.ir](http://www.jcst.icrc.ac.ir) قابل دسترس است.



شکل ۴: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (الف) مخلوط میکرو رنگدانه فیروزه‌ای و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت در دمای ۱۰۸۰ °C و (ب) مخلوط نانو رنگدانه فیروزه‌ای و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت در دمای ۱۰۸۰ °C.

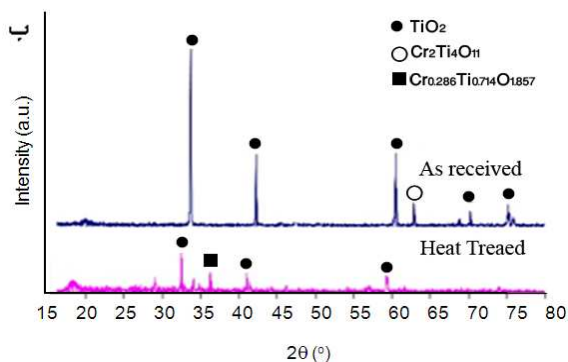
۳-۱-۲- رنگدانه سرخابی

شکل ۵ (الف) و (ب) الگوی پراش پرتو ایکس رنگدانه سرخابی میکرونی و نانو قبل و بعد از حرارت در دمای ۱۰۸۰ °C را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌ها مشخص شده است، فازها قبل و بعد از حرارت تقریباً یکسان هستند که نشان‌دهنده پایداری رنگدانه‌ها تا ۱۰۸۰ °C است.



۳-۱-۳- رنگدانه زرد

مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس قبل و بعد از حرارت نشان می‌دهد که نانو و میکرو رنگدانه زرد پایداری حرارتی ندارند و در دمای بالا تجزیه می‌شوند. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که پیک‌های کوچک TiO<sub>2</sub> کاملاً حذف شده‌اند. از مقایسه فاز تیتان قبل و بعد از حرارت در رنگدانه‌های میکرونی و نانو می‌توان نتیجه گرفت که شدت فاز تیتان بعد از حرارت در نانو رنگدانه زرد بیش از میکرو رنگدانه زرد کاهش یافته است که این نشان‌دهنده مقاومت حرارتی کمتر نانو رنگدانه زرد نسبت به رنگدانه میکرونی زرد است. همچنین پیک‌های ضعیف شامل Cr بعد از حرارت از بین رفته‌اند که احتمالاً به دلیل انحلال Cr در فاز شیشه‌ای است. تخریب رنگ در دمای ۱۰۸۰ °C نتیجه تجزیه فازهای تیتان است.



شکل ۶: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (الف) مخلوط میکرو رنگدانه زرد و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت دادن در دمای ۱۰۸۰ °C و (ب) مخلوط نانو رنگدانه زرد و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت دادن در دمای ۱۰۸۰ °C.

۳-۱-۴- رنگدانه سیاه

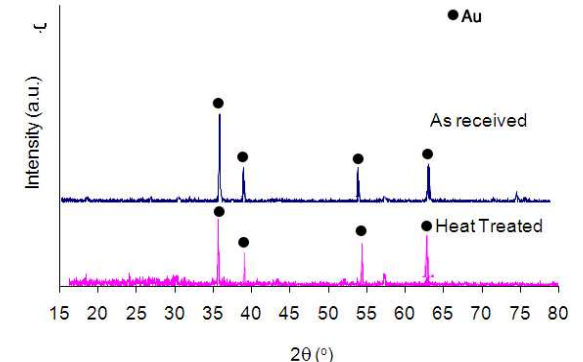
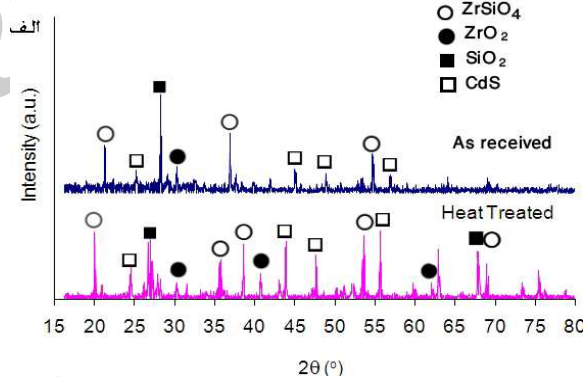
تصویر الگوی پراش پرتو ایکس رنگدانه‌های نانو و میکرونی (شکل ۷) نشان می‌دهد که رنگدانه مشکی یک فریت کبالت با ساختار اسپینل است و در دمای بالا پایدار است.

اندازه بلورک‌های محاسبه شده توسط رابطه شرر از آزمون پراش پرتو ایکس در جدول ۹ آورده شده است.

جدول ۹ نشان می‌دهد که محدوده اندازه بلورک‌های نانو ذرات طلای محاسبه شده توسط رابطه شرر ۶۴ nm است که بعد از حرارت دادن تا دمای ۱۰۸۰ °C در پودر چاپ شیشه‌ای به ۲۴۰ nm می‌رسد. همچنین اندازه بلورک‌های محاسبه شده توسط رابطه شرر در رنگدانه سیاه ۵۱ nm است، که بعد از حرارت دادن تا دمای ۱۰۸۰ °C در پودر چاپ شیشه‌ای به ۲۵۰ nm می‌رسد که نشان‌دهنده رشد سریع نانو ذرات رنگدانه سیاه و سرخابی در پوشش‌های شیشه‌ای است.

مشخصات رنگ‌های ترکیبی ساخته شده با رنگدانه‌های نانو و میکرونی در جدول ۱۳ آورده شده است.

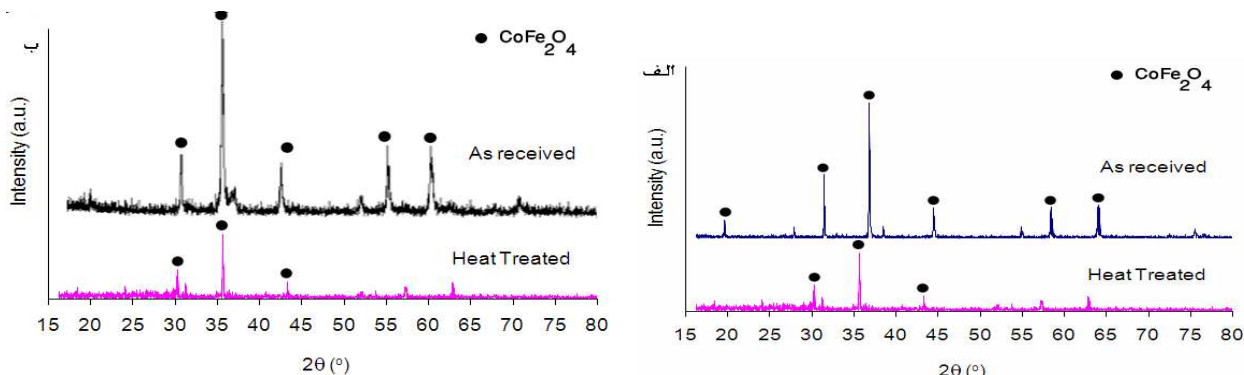
جدول ۱۰ نشان می‌دهد که بیش‌ترین ΔE در میکرو و نانو رنگدانه‌ها مربوط به خانواده رنگ‌های زرد و نارنجی است. بنابراین با محدود کردن رنگدانه‌ها به چهار رنگدانه رسیدن به رنگ‌های فوق



شکل ۵: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (الف) مخلوط میکرو رنگدانه سرخابی و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت دادن در دمای ۱۰۸۰ °C و (ب) مخلوط نانو رنگدانه سرخابی و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت دادن در دمای ۱۰۸۰ °C.

است که این به دلیل پایداری حرارتی کم‌تر نانو رنگدانه زرد نسبت به رنگدانه میکرونی زرد است [۸]. شکل ۸ (الف تا د) طیف‌های انعکاسی ترکیب رنگدانه‌ها را نشان می‌دهد.

سخت شده است. این به دلیل عدم پایداری حرارتی رنگدانه زرد است. کد ۳۳۰ دارای بیش‌ترین  $\Delta E$  درمیان رنگدانه‌های میکرونی و نانو است. همچنین  $\Delta E$  این نمونه‌ها در رنگدانه‌های نانو بیش‌تر از میکرونی



شکل ۷: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (الف) مخلوط میکرو رنگدانه سیاه و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت دادن در دمای  $1080^\circ\text{C}$  و (ب) مخلوط نانو رنگدانه سیاه و پودر چاپ قبل و بعد از حرارت دادن در دمای  $1080^\circ\text{C}$ .

جدول ۹: اندازه بلورک‌های محاسبه شده در رنگدانه‌های سرخابی، سیاه، فیروزه‌ای و زرد.









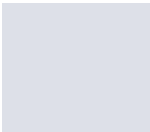
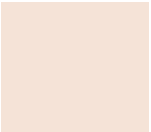
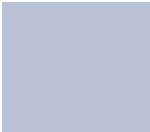
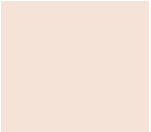
اندازه بلورک (nm)	B (degree)	2θ (degree)	نمونه
۶۴,۷۵	۰,۰۲۱۳۸	۳۸,۵	رنگدانه نانو
۲۴۰	۰,۰۰۵۷۰۶	۳۸	رنگدانه نانو بعد از حرارت
۵۱,۲	۰,۱۵۷	۳۶	رنگدانه نانو
۲۵۰	۰,۰۲۴	۳۶	رنگدانه نانو بعد از حرارت
۳۶,۰۶	۰,۲۲۰۶۶	۳۷	رنگدانه نانو
۹۵,۵۵	۰,۲۰۶۱۵۴	۳۷	رنگدانه نانو بعد از حرارت
۷۰,۳	۰,۲۱۰۶۶	۲۷,۵	رنگدانه نانو
۱۰۰	۰,۲۰۶۱۵۴	۲۷,۵	رنگدانه نانو بعد از حرارت

جدول ۱۰: رنگ‌های ترکیبی ساخته شده با نانو و میکرو رنگدانه‌ها.







رنگ	مشخصات CIE-LAB L* a* b* ΔE	درصد فیروزه‌ای		رنگ	مشخصات CIE-LAB L* a* b* ΔE	درصد فیروزه‌ای		نوع رنگدانه
		سرخابی	کد			سرخابی	کد	
	۸۳,۰۲۹ ۳,۹۴ ۱۸,۱۲۶ ۴,۴۱۹	۰ ۰ ٪۱۶,۸۱ ۰	۱۵۲		۴۸,۶۲۱ ۱۴,۵۵۶ ۱۹,۷۴۰ ۰	٪۵۹,۶۸ ٪۵,۵ ٪۱۴,۵۸ ۰	۴۱	نانو
	۸۶,۱۱۴ ۱,۰۹۵ ۲۰,۰۲۳ ۰,۷۲۶	۰ ٪۰,۱۷ ٪۸,۹۶ ۰		۰ ٪۸۳,۱۹ ٪۹۰,۸۷		۴۸,۶۲۱ ۱۴,۵۵۶ ۱۹,۷۴۰ ۰,۰۰۱		
	۵۳,۹۵۹ ۲۱,۷۰۴ ۳۳,۵۰۷ ۱۲,۷۲۸	۰ ٪۲۴,۴۸ ٪۵۲,۰۸ ۰	۳۹		۸۸,۰۸۳ ۲,۱۹۹ ۴,۳۴۵ ۰	٪۶,۸ ٪۳,۲۱ ٪۱۸,۳۱ ۰	۸۷۳	نانو
	۵۸,۲۶ ۳۳,۰۴۲ ۱۷,۳۳۷ ۱,۹۱۹	۰ ٪۷۹,۲۳ ۰ ٪۰,۷۷ ٪۲۰		۰ ٪۲۳,۴۴		۸۸,۱۲ ۲,۲۵ ۴,۱۸۳ ۰,۱۷۳		
	۵۹,۵۳۴ ۲,۵۲۲ -۱۸,۶۱ ۱۷,۷۳۸	٪۲۱,۸ ۰ ٪۷,۶۸ ۰	۷۸۸		۵۶,۹۶ ۳,۵۸ ۶,۸۵۶ ۰,۰۰۱	۰ ٪۲,۹۴ ٪۲۲,۱۸ ٪۱۸,۲۳ ٪۵۶,۶۵	۸۲۶	نانو
	۵۷,۷۹۸ -۱,۳۳۵ -۱۸,۹۸۹ ۱۴,۱۰۷	٪۲۸,۵۸ ۰ ٪۶,۸۹ ۰ ٪۶۴,۵۳		۰ ٪۷۰,۵۲		۵۶,۹۴۱ ۳,۳۹۳ ۶,۷۷۶ ۱,۱۹۲		



جدول ۱۰: ادامه.

رنگ	مشخصات CIE-LAB L* a* b* ΔE	درصد فیروزه‌ای		رنگ	مشخصات CIE-LAB L* a* b* ΔE	درصد سرخابی		نوع رنگدانه
		سرخابی	زرد سیاه پودر چاپ			سرخابی	زرد سیاه پودر چاپ	
	۷۲,۹۰۲ ۱۶,۷۷۱ -۱,۴۸۱ ۲۷,۵۹	۰ ۰ ٪۷۰,۱ ۰	۰ ٪۲۹,۹		۶۷,۳۱ ۵,۲۸۰۹ ۳,۴۱۹ ۰,۰۰۱	٪۷,۲۲ ٪۲,۷۸ ٪۱۰,۱۳ ۰	٪۷۹,۸۷	نانو
			۳۳۰				۷۲۱	
	۷۸,۶۲۲ ۱۶,۶۶۱ ۳,۴۵ ۲۲,۱۷۳	۰ ۰ ٪۲۰,۰۶ ۰	۰ ٪۷۹,۹۴		۶۷,۱۸۴ ۴,۹۱۲ ۳,۶۵۸ ۰,۴۵۲	٪۱۰,۶۱ ٪۱,۸۳ ۰ ۰	٪۸۷,۵۶	میکرو
	۶۲ ۲۱,۴۱۸ -۱,۵۶۰ ۲,۱۴۸	۰ ٪۱۵ ۰ ۰	٪۸۵		۵۹,۶۵۱ ۱۹,۹۲۱ ۲۵,۷۱۹ ۰,۱۵۵	۰ ٪۸,۲۷ ٪۶۹,۵۵ ۰	٪۲۲,۱۸	نانو
			۷۰۷				۳۴	
	۷۸,۳۷۰ ۱۵,۶۰۶ ۹,۹۱۸ ۲۰,۶۸۴	۰ ٪۲۵ ۰ ۰	٪۷۵		۵۹,۷۳۸ ۱۹,۰۵۹ ۲۵,۷۲۷ ۰,۰۰۱	۰ ٪۴۴,۱۲ ٪۱۸,۶۶ ٪۱,۹۲ ٪۳۵,۳		میکرو
	۸۲,۹۰۸ -۰,۳۹۵ -۴,۳۶۲ ۷,۹۰۶	٪۵,۶۹ ۰ ۰ ۰	٪۹۴,۳۱		۸۵,۴۹۶ ۳,۳۳۹ ۹,۷۴۳ ۲,۹۱	۰ ٪۰,۳۱ ٪۹,۰۵ ۰	٪۹۰,۶۴	نانو
			۷۰۸				۷۷۱	
	۷۱,۱۷۳ ۱,۰۲۲ -۱۴,۱۱۲ ۷,۵۰۴	٪۱۰ ۰ ۰ ۰	٪۹۰		۸۵,۴۴۸ ۳,۵۶۴ ۹,۶۱۸ ۲,۸۸۶	۰ ٪۴,۳۳ ٪۵,۵۸ ۰	٪۹۰,۰۹	میکرو

جدول ۱۰: ادامه.

رنگ	مشخصات CIE-LAB L* a* b* ΔE	درصد فیروزه‌های سرخابی		رنگ	مشخصات CIE-LAB L* a* b* ΔE	درصد فیروزه‌های سرخابی		نوع رنگدانه
		زرد	سیاه پودر چاپ			زرد	سیاه پودر چاپ	
	۶۰,۶۲۲	۰	۰		۵۳,۰۵۶	۰	۰	نانو
	۲۴,۰۶۵	۰	۰		۲۲,۰۴۱	٪۱۲,۲۴	۰	
	۵۲,۲۵۴	٪۴۶,۷۸	۰		۲۷,۸۳۴	٪۶۷,۷۶	۰	
	۲۰,۱۶	۰	۰		۳,۱۷۱	۰	۰	
			٪۵۳,۲۲	۷۰۹			٪۲۰	۳۸
	۵۹,۲۸۳	۰	۰		۵۳,۹۹۹	۰	۰	میکرو
	۲۴,۰۶۵	۰	۰		۲۵,۱۲۳	٪۶۲,۴۶	۰	
	۵۱,۲۵۴	٪۴۲,۶۷	۰		۲۷,۸۳۴	٪۱۵,۳۴	۰	
	۱۹,۳۵۵	۰	۰		۰	٪۲,۲۹	۰	
			٪۵۷,۳۳				٪۲۰,۰۱	
					۷۸,۷۶۹	۰	۰	نانو
					۳,۴۴۴	۰	۰	
					۱۷,۷۶	٪۱۷,۹۶	۰	
					۴,۱۰۱	۰	۰	
							٪۸۲,۰۴	۳۳۱
					۸۲,۳۳۷	۰	۰	میکرو
					۰,۶۲۲	۰	۰	
					۱۹,۶۸۹	٪۸,۵۷	۰	
					۲,۲۲۹	۰	۰	
							٪۹۱,۲۵	

مرجع با رنگ ایجاد شده از ترکیب رنگدانه‌های میکرونی و نانو اختلاف زیادی دارد که این اختلاف به‌هیچ‌عنوان قابل برطرف کردن نیست. دلیل این اختلاف عدم پایداری حرارتی رنگدانه زرد است. اما این اختلاف در رنگدانه‌های نانو بیش‌تر از رنگدانه‌های میکرونی است و این به‌دلیل پایداری حرارتی کمتر رنگدانه نانو نسبت به رنگدانه‌های میکرونی است [۸]. بنابراین رسیدن به رنگ نارنجی مرجع امکان‌پذیر نیست.

شکل ج: این شکل‌ها مربوط به کد ۳۴ با نسخه رنگی (۶۹,۵) زرد و ۸,۲۷٪ سرخابی) برای رنگدانه‌های نانو و نسخه رنگی (۱۸,۶۶) زرد، ۴۴,۱۲٪ سرخابی و ۱,۱۹۲٪ سیاه) برای رنگدانه‌های میکرونی است. نمودار انعکاس برحسب طول موج نشان می‌دهد که نمودار رنگ مرجع

شکل الف: این شکل‌ها مربوط به کد ۷۸۸ با نسخه رنگی (۷,۶۸) زرد و ۲۱,۸۳٪ فیروزه‌ای) برای نانو رنگدانه‌ها و نسخه رنگی (۶,۸۹) زرد و ۲۸,۵۸٪ فیروزه‌ای) برای رنگدانه‌های میکرونی است. نمودار انعکاس برحسب طول موج نشان می‌دهد که نمودار رنگ مرجع با رنگ ایجاد شده از ترکیب رنگدانه‌های میکرونی و نانو اختلاف زیادی دارد که این اختلاف به‌هیچ‌عنوان قابل برطرف کردن نیست. همچنین این اختلاف در رنگدانه‌های میکرونی کم‌تر از رنگدانه‌های نانو است و این به دلیل خاص‌تر بودن رنگ آبی میکرونی نسبت به نانو است [۸].

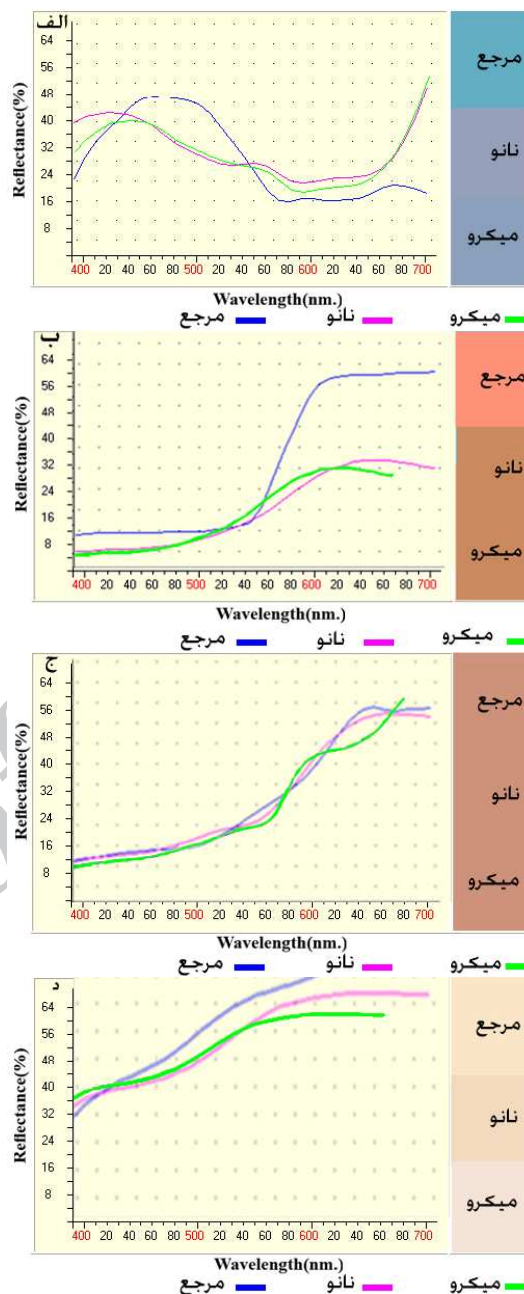
شکل ب: این شکل‌ها مربوط به کد ۷۰۹ با نسخه رنگی (۴۶,۷۸) زرد) برای رنگدانه‌های نانو و (۴۲,۶۷) زرد) برای رنگدانه‌های میکرونی است. نمودار انعکاس برحسب طول موج نشان می‌دهد که نمودار رنگ

با رنگ ایجاد شده از ترکیب رنگدانه‌های میکرونی و نانو اختلاف چندانی ندارد. بنابراین رنگ زرد بر روی رنگ‌های بژ و قهوه‌ای که به زرد با خلوص بالا نیاز ندارند و در ربع اول قرار دارند تاثیر کمی گذاشته و رسیدن به این رنگ‌ها بدون هیچ مشکلی امکان‌پذیر کرده است. همچنین در کد ۳۴،  $\Delta E$  در نانو رنگدانه‌ها بیش‌تر از رنگدانه‌های میکرونی است که این به دلیل پایداری حرارتی کم‌تر نانو رنگدانه زرد نسبت به رنگدانه میکرونی زرد است [۸].

شکل ۵: این شکل‌ها مربوط به کد ۱۵۲ با نسخه رنگی (۸,۹۶٪ زرد و ۰,۱۷٪ سرخابی) برای رنگدانه‌های میکرونی و نسخه رنگی (۱۶,۸۱٪ زرد) برای نانو رنگدانه‌ها است. نمودار انعکاس بر حسب طول موج نشان می‌دهد که یک شیفت جزئی بین نمودار رنگ مرجع و رنگ ایجاد شده از ترکیب رنگدانه‌های نانو و میکرونی وجود دارد که منجر به ایجاد اختلاف بین دو نمودار شده است، اما این اختلاف برای رنگدانه‌های نانو بیش از رنگدانه‌های میکرونی است که این به دلیل پایداری حرارتی کم‌تر نانو رنگدانه زرد نسبت به رنگدانه میکرونی زرد است [۸]، اما نمودارها کاملاً شبیه هم هستند. این بدین مفهوم است که با اضافه و کم کردن یک رنگ و تکرار آزمایش این مشکل قابل حل است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق مشخص شد که با ترکیب رنگدانه‌ها در سیستم CMYK، رسیدن به رنگ‌های خانواده طوسی، قهوه‌ای و بژ با چهار نانو و میکرو رنگدانه موجود به راحتی امکان‌پذیر است و رسیدن به رنگ‌های نارنجی و زرد با رنگدانه‌های موجود مشکل است و این اشکال به دلیل ناخالص بودن زرد و عدم پایداری آن در دمای بالا است. لذا احتمال می‌رود با استفاده از زردی که خلوص آن بالاتر است مثل زرد پرازئودیمیم ( $\text{PrZrO}_4$ ) رسیدن به رنگ‌های نارنجی و زرد به راحتی امکان‌پذیر شود.



شکل ۸: مقایسه رنگ مرجع با رنگ ساخته شده توسط نانو و میکرو رنگدانه‌ها (الف) کد ۰,۷۸۸، (ب) کد ۷۰۹، (ج) کد ۳۴، (د) کد ۱۵۲. \* نمودار رنگی در نشانی [www.jcst.icrc.ac.ir](http://www.jcst.icrc.ac.ir) قابل دسترس است.

#### ۵- مراجع

1. F. J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders, Effect pigments: Past, present, and future. *Prog. Org. Coat.* 4(2005), 150-63.
2. M. Cain, R. Morrell, Nanostructured ceramics: A review of their potential. *Appl. Organomet. Chem.* 15(2001), 321-330.
3. Z. Hu, M. Xue, Q. Zhang, Q. Sheng, Y. Liu, Nanocolorants: A novel class of colorants, the preparation and performance characterization. *Dyes Pigm.* 76(2008), 173-178.
4. J. H. Lim, H. K. Choi, J. S. Kwon, K. H. Lee, S. W. Kim, M. S. Kim, Development of high-contrast CRT based on nano pigment screen technique. *Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, 36(2005), 1532-1535.
5. N. Sermone, D. Dondi, A. Albini, Inorganic and organic

- UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 794-802.
6. N. Gimat, Nano engineered materials. [www.ngimat.com/nanotech/cosmetics.html](http://www.ngimat.com/nanotech/cosmetics.html), 2008.
  7. D. Y. Perera, Effect of pigmentation on organic coating characteristic. *Prog. Org. Coat.* 50(2004), 247-262.
  8. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, Color performance of ceramic nano-pigments. *Dyes Pigm.* 80(2009), 226-232.
  9. D. Gardini, M. Dondi, A. L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi, C. Galassi, Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8(2008), 1987-1988.
  10. A. Roda, M. Guardigli, C. Russo, P. Pasini, M. Baraldini, Protein microdeposition using a conventional ink-jet printer. *Biotech.* 28(2000), 492-496.
  11. M. Mott, J. R. G. Evans, Zirconia/alumina functionally graded material made by ink jet printing. *Mater. Sci. Eng.* A271(1999), 344-352.
  12. M. Mott, J. H. Song, J. R. G. Evans, Microengineering of ceramics by direct ink jet printing. *J. Am. Ceram. Soc.* 82(1999), 1653-1658.
  13. H. M. Smith, High performance pigments. Weinheim Wiley-VCH, Verlag, 2002.
  14. X. Zhao, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, J. H. Song, Ink-jet printing of ceramic pillar arrays. *J. Mater. Sci.* 37(2002), 1987-1992.
  15. X. Zhao, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, J. H. Song, Ceramic free forming using an advanced multi-nozzle ink-jet printer. *J. Mater. Synth. Proc.* 9(2001), 319-327.

Archive of SID