

سنتز و بررسی تاثیر نوع زمینه سرامیکی بر رنگدانه نانوکپسوله هماتیت به روش میکرومولسیون - سل ژل

مریم حسینی زری

استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۳/۲۰

چکیده

هماتیت از دیرباز به عنوان رنگدانه قرمز طبیعی و غیر سمی شناخته شده است لیکن رنگ قرمز هماتیت در دماهای بالا از پایداری لازم برخوردار نیست و نیاز به محافظت درون زمینه کامپوزیتی مناسب دارد. در این تحقیق پایداری هماتیت، از طریق گنجاندن نانو ذرات آن درون کپسولی از فازهای سرامیکی شناخته شده با پایداری حرارتی-شیمیایی بالا، افزایش داده شده است. سنتز دو فاز کامپوزیتی در این نوع رنگدانه می‌بایست به روش‌های شیمی تر هم‌زمان انجام پذیرد. در ابتدا نانو ذرات هماتیت با نسبت مولی یکسان درون زمینه‌هایی از زیرکون، آلومینا و سیلیکا سنتز شدند و سپس ژل‌های سنتز شده پس از خشک شدن در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره، حرارت داده شدند. جهت مقایسه کیفیت و پایداری محصول، بر روی رنگدانه‌های نانوکپسوله بررسی‌های لازم از جمله آزمون‌های پراش پرتو ایکس، رنگ‌سنجی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری انجام شد. نتایج بیانگر این بود که هماتیت کروی شکل می‌باشد و دارای اندازه ذراتی حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر است. مناسب‌ترین سیستم نانوکپسوله، در زمینه زیرکونی حاصل می‌شود ولی بهترین ته‌رنگ، در سیستم آلومینایی حاصل شد. واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، رنگدانه نانوکپسوله، هماتیت، زیرکون، سیلیکا، آلومینا.

Synthesis and Study on Effect of Ceramic Matrix on Nanocomposite Hematite Pigment by Wet Chemical Methode

M. Hosseini Zori

Department of Inorganic Pigments and glazes, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran
Received: 03-03-2011 Accepted: 14-08-2011 Available online: 09-06-2012

Abstract

The hematite as a natural and non toxic red pigment has been known since prehistoric times but colour shade of hematite becomes unstable with high temperature and needs to be protected with a suitable composite matrix. In this research stability of hematite has been increased by encapsulation of its nano particles in well known ceramic matrix with high thermal-chemical stability. Synthesis of this kind of pigment regard to importance of in situ formation of two phases of composite must be wet chemical routes. At first nano hematite particles were synthesized with same mole ratio into silica, alumina and zircon matrix separately and binary. Then synthesized gels were calcinated and sintered in the furnace at 1250°C. In order to comparison of stability and quality of product, some studies on the nanocapsule pigments have been done such as X-ray diffraction, colorimeter, scanning and transmission electron microscopy. The synthesized hematites have spherical morphology and particle size about 10-20 nanometer. The best inclusion system was prepared in zircon casings but The best red shade was obtained in alumina system. J. Color Sci. Tech. 6(2012),27-33© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nano composite, Inclusion pigment, Hematite, Zircon, Silica, Alumina.

۱- مقدمه

رنگ قرمز، غیرسمی و حتی المقدور از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیز باشد [۶-۱]. در این راستا، بیشترین تحقیقات به رنگدانه کامپوزیتی هماتیت- زیرکون تعلق داشته است البته زمینه زیرکون بر تهرنگ و قدرت رنگی قرمز هماتیت تأثیر می‌گذارد تا جایی که دیگر به رنگدانه‌های هماتیت- زیرکونی، رنگدانه قرمز اطلاق نمی‌شود. اغلب در مقالات علمی تحقیقی الفاظی مثل رنگ خرمایی مایل به قرمز^۸ یا ارغوانی^۹ به کار می‌رود. به عنوان مثال گارسیا^{۱۰} و همکارانش حتی در عنوان مقاله خود از لفظ رنگدانه ارغوانی به جای هماتیت- زیرکون استفاده کرده است زیرا به این نام معروف شده است. این رنگدانه‌ها زیست‌سازگار بوده و از پایداری شیمیایی- حرارتی خوبی در صنعت سرامیک برخوردارند [۱۲-۷]. علاوه بر این زیرکون ماده‌ای ارزشمند و نسبتاً گران‌قیمت است که در صنایع مهم‌تری همانند انرژی هسته‌ای کاربرد دارد بنابراین سعی در کاهش میزان مصرف آن می‌تواند در کشور ایران مورد توجه قرار گیرد. بنابراین تحقیقات زیادی در راستای اصلاحاتی در این سیستم با جانشین کردن بخشی از زیرکون و یا تعویض زمینه توسط سیلیس و آلومینا انجام شده است [۱۷-۱۲]. هدف از چنین تحقیقاتی بالا بردن قدرت و تنوع رنگی قرمز در رنگدانه نانو کپسوله و در عین حال حفظ پایداری شیمیایی- حرارتی درون لعاب‌های سرامیکی می‌باشد. تحقیق حاضر جهت مقایسه کیفیت فاز کپسول‌کننده بر اساس اندازه ذره ثابت فاز رنگزای هماتیت در حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر با ساختار کروی ذرات انجام شده است. زیرا می‌دانیم مشخصات فاز هماتیت نیز بر کیفیت رنگدانه و در نتیجه مقایسه موثر خواهد بود [۱۸].

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

مواد اولیه با خلوص بالا و از شرکت‌های مرک و آلدریچ تهیه شدند که شامل نمک یا الکترول‌های محلول در آب حاوی یون زیرکونیم، سیلیسیم، آلومینیم و آهن بودند.

۱-۲- روش کار

روش سنتز

سنتز رنگدانه نانو کپسوله به لحاظ اهمیت درجا شکل‌گرفتن دو فاز کامپوزیتی، می‌بایست به روش‌های شیمی تر انجام پذیرد. رنگدانه‌های مورد نظر به روش‌های مختلفی سنتز شدند که تمامی بر پایه واکنش‌های شیمی تر می‌باشند. به عنوان مثال روش سل-ژل در محمل میکروامولسیون بر اساس تهیه محلولی حاوی یون‌های مورد

محدودیت در انتخاب رنگدانه‌های قرمزی که دارای پایداری حرارتی- شیمیایی بالا بوده و قابل کاربرد درون لعاب باشند، به ویژه سمی بودن آن‌ها، تحقیق برای یافتن رنگدانه‌ای جدید را الزامی می‌کند [۱].

رنگدانه‌های کپسوله^۱ نسل جدیدی از رنگدانه‌های نانو کامپوزیتی هستند که در تحقیقات بین‌المللی به آنها رنگدانه‌های ناهم‌شکل^۲، کپسوله^۳ و یا گنجانده شده^۴ گفته می‌شود، این رنگدانه‌ها حاصل از گنجاندن رنگدانه‌های شناخته شده و ناپایدار درون زمینه‌ای از فاز شیشه‌ای یا بلورین و پایدار می‌باشند. رنگدانه گنجانده شده درون زمینه فازی مستقل محسوب می‌شود و به دلیل نداشتن پایداری حرارتی- شیمیایی و تأثیرپذیری از محیط اطراف، می‌بایست توسط زمینه پایدار، کاملاً پوشانده شده و محفوظ بماند. با توجه به این راه حل سیستم کامپوزیتی جدید با ریزساختاری کنترل شده، رنگ مناسب خود را تحت تأثیر زمینه لعاب و شرایط بیرونی از دست نمی‌دهد. در این رنگدانه‌ها به منظور بالا بردن هر چه بیشتر فعالیت سیستم باید سنتز فاز رنگزا و سینترینگ یا تبلور زمینه هم‌زمان یا اصطلاحاً برجاً صورت گیرد [۳-۲].

در سال ۱۹۷۹ پس از به اجرا آمدن این ایده بر اساس پیشنهاد محققینی به نام‌های لویلا^۵ و رینکون^۶ گروه جدیدی از رنگدانه تعریف و طبقه‌بندی شد که حداقل دارای دو ویژگی زیر باشند [۴]:
الف- از دو یا چند ساختار بلوری غیر قابل حل درهم تشکیل شده باشند.

ب- از نظر رنگ‌شناسی، مشابه یک واحد رنگی عمل کند بدین مفهوم که رنگ در اثر بلورهای رنگی ریزی است که در اثر فرآیند تفجوشی در میان زمینه‌ای محصور شده‌اند.

اولین رنگدانه سرامیکی کپسوله شده در سال ۱۹۷۸ مربوط به رنگدانه‌های قرمز و نارنجی زیرکونی بود. این رنگدانه‌ها در واقع حاوی ذرات ریزی از ترکیبات معدنی و محلول جامد خانواده کادمیم سولفوسلناید $Cd(S_xSe_{1-x})$ درون شبکه زیرکون بودند و به دلایل زیادی از جمله مقرون به صرفه بودن اقتصادی، تنوع رنگ‌های قرمز نارنجی و پایداری مناسب درون لعاب به سرعت وارد صنعت شدند [۵]. متأسفانه رنگدانه‌های کادمیمی بسیار سمی بوده و برای محیط زیست مضر می‌باشند و در حال حاضر طبق قوانین بین‌الملل تولید این رنگدانه به دلیل ایجاد بخارات سمی و بسیار خطرناک کادمیمی ممنوع است [۴]. در نتیجه تحقیقات زیادی جهت انتخاب رنگدانه دیگری برای گنجاندن در زمینه زیرکونی صورت گرفت که علاوه بر تامین

- 1- Inclusion Pigment
- 2- Heteromorphic Pigment
- 3- Encapsulated
- 4- Occluded
- 5- Insitue
- 6- Lavilla
- 7- Rincon

8- Maroon
9- Coral
10- Garcí'a

اسید جوشانده شد. این کار با رقیق کردن اسید کلریدریک غلیظ (۴۵٪ وزنی) انجام پذیرفت. سپس از محلول اسیدی آنالیز شیمیایی به روش جفت شده القایی ICP برای تعیین میزان آهن وارد شده از رنگدانه نانوکپسوله انجام گرفت.

۵ درصد وزنی از پودر رنگدانه‌های مختلف نیز در یک نوع لعاب کاشی منوپروزا با ترکیب ارائه شده در جدول ۱ اعمال شد و پس از ذوب لعاب در دمای معمول صنعت کاشی، برای مقایسه کیفیت تهرنگ و پایداری محصول بر اساس زمینه کامپوزیتی، بررسی‌های لازم به وسیله دستگاه رنگ‌سنجی با منبع نوری D65 صورت گرفت. در مورد انواع دیگر لعاب‌ها در مراجع به طور کامل بحث شده است [۲۱-۱۹].

جدول ۱: آنالیز شیمیایی لعاب کاشی.

K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
۱,۱۶	۵,۴۷	۰,۲۸	۷,۵۳	۵۷,۳۶
Zn	Pb	B ₂ O ₃	MgO	CaO
۸,۵۱	۱,۷۳	۶,۳۴	۰,۲۲	۱۱,۵

۲- نتایج و بحث

جهت اختصار برای اشاره به هر رنگدانه یک کد انتخاب گردید و در جدول ۲ همراه با مشخصات اندازه‌گیری شده رنگدانه‌ها بیان شده است. جدول ۲ میزان آهن رها شده از هر رنگدانه را در اسید کلریدریک به ppm، به عنوان تابعی از نوع زمینه نانوکپسوله و فازهای رنگدانه بر اساس پراش پرتو ایکس به طور خلاصه مقایسه کرده است. نمونه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به همراه آنالیز عنصری EDX نیز از یک نوع رنگدانه نانوکپسوله با زمینه زیرکون - سیلیکایی قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: میزان آهن رها شده به ppm، به عنوان تابعی از نوع زمینه نانوکپسوله و فازهای رنگدانه.

کد نمونه	ترکیب زمینه	فازهای رنگدانه (XRD)	آهن (ppm)
Z	ZrSiO ₄	هماتیت-زیرکون	۹,۷۹
S	SiO ₂	هماتیت- کریستوبالیت	۳۴,۲۹
A	Al ₂ O ₃	هماتیت- کوراندوم	۲۵,۵۱
ZS	SiO ₂ -ZrSiO ₄	هماتیت-زیرکون-کریستوبالیت	۵,۱۷
AS	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	هماتیت- کوراندوم- کریستوبالیت	۱۱,۳۴

نظر و سپس رسوب‌دهی یا ایجاد ژلی یکنواخت درون فاز آلی انجام می‌گیرد. در روش میکرومولسیون از ماده‌ای آلی به عنوان تعلیق‌کننده و فعال‌کننده سطح استفاده می‌شود. دستگاه فراصوت نیز جهت تحریک برخورد میکرو ذرات محلول غیر آلی و در نتیجه انجام واکنش در سطح مشترکی وسیع به کار می‌رود.

در مورد رنگدانه نانوکامپوزیتی دوتایی^۱ هماتیت-آلومینا-سیلیکا که از این پس آن را براساس ترکیب زمینه کپسول‌کننده کد AS می‌نامیم، از روش سل-ژل در محمل میکرو امولسیون برای سنتز استفاده شد. مواد اولیه شامل ایزواکتان، اسید سیلیسیک، اسید کلریدریک، کلرید آلومینیم و سولفات آهن بود. ابتدا مواد اولیه را با توجه به حجم ظرف مورد نظر به نحوی توزین می‌کنیم که ترکیب رنگدانه نانو کامپوزیتی مطابق SiO₂-Al₂O₃-1.5Fe₂O₃ به دست آید. سپس محلول غلیظی حاوی اسید سیلیسیک و کلرید زیرکونیوم درون ایزواکتان تهیه کرده و محلول به مدت نیم ساعت درون حمام آب گرم دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات هم‌زدن درون دستگاه فراصوت قرار می‌گیرد. پس از ایجاد امولسیون پایدار محلول سولفات آهن قطره قطره افزوده می‌گردد.

به کمک محلول ۳ نرمال اسید کلریدریک pH در مقدار ثابتی حدود ۴ تنظیم شد. در چنین شرایطی ژل سفید مایل به خاکستری به دست می‌آید [۱۷-۱۴].

پس از انجام واکنش تمامی ژل یا رسوب‌ها در شرایطی یکسان در دمای ۱۲۰ °C خشک و درون کوره لوله‌ای کنترل اتمسفر با دمش گاز اکسیژن به مدت یک ساعت در دمای مناسب ۱۲۵۰ °C عملیات حرارتی شدند.

شناسایی

نانو ذرات هماتیت با نسبت مولی یکسان درون زمینه‌هایی از زیرکون، آلومینا و سیلیکا به طور جداگانه سنتز شدند. تمامی نمونه‌ها به‌گونه‌ای انتخاب شدند که مشخصات ذره رنگزای هماتیتی پس از فرآیند تهیه رنگدانه یکسان ملاحظه شود. این بررسی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری در حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر و با ساختار کروی تشخیص داده شد.

تعیین ترکیب و فازهای سنتز شده پس از حرارت دادن، توسط آزمون پراش پرتو ایکس دستگاه X'Pert diffractometer XRD با پرتو CuK_α انجام پذیرفت.

جهت مقایسه میزان هماتیتی که موفقیت‌آمیز درون زمینه، گنجانده شده است. یا به عبارتی دیگر درون کپسول‌های تف‌جوش شده محبوس مانده است، ۰,۲ گرم از هر پودر با ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰,۳ مولار در دمای ۹۰ °C به مدت ۵ دقیقه درون محلول

1- Binary

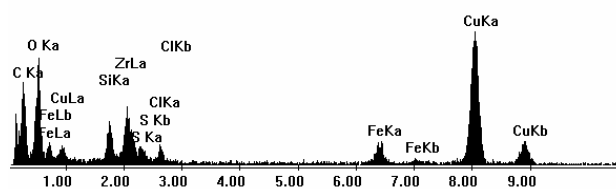
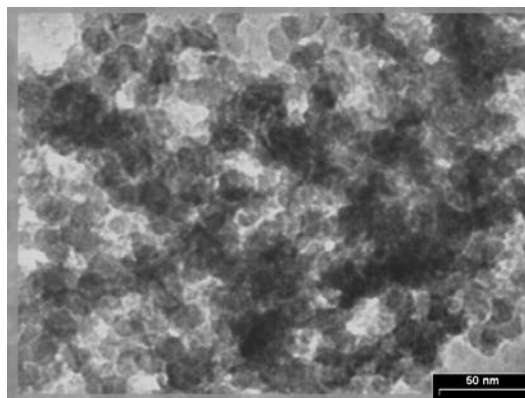
شکل ۱ بیانگر ذراتی کروی حدود ۱۵ نانومتر است که آنالیز EDX از چندین منطقه این شکل مشابه بود. این تشابه بیانگر همگنی پودر نانوکامپوزیتی است و تمامی عناصر موجود در ژل را نشان می‌دهد. پراش پرتو ایکس از تمامی ژل‌های خشک حضور فازی بی‌شکل را نشان می‌دهد که پس از حرارت درون کوره متبلور می‌شوند. ویسنت^۱ و همکارانش در تحقیق خود اظهار داشته‌اند که حضور فاز کریستوبالیت نسبت به فازهای دیگر بر میزان تیرگی رنگدانه تأثیرگذار است [۱۳]. بنابراین احتمالاً تغییرات L* در جدول ۳ مربوط به تغییر فازهای زمینه در انواع رنگدانه‌ها می‌باشد. این مسأله احتمالاً باعث تیرگی در مورد زمینه‌های حاوی زیرکون می‌شود. شکل ۲ و ۳ به ترتیب ریز ساختار رنگدانه کپسوله با زمینه زیرکون-سیلیکایی و AS با زمینه آلومینا-سیلیکایی را نشان می‌دهند. در این تصاویر نانو ذرات هماتیت با ساختار کروی (سیاه رنگ) درون بستری از فاز کپسول‌کننده به وضوح دیده می‌شوند. همانگونه که از پیش بیان شد رنگدانه‌هایی انتخاب شد که دارای نانو ذرات هماتیته در حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر باشند.

هر چند به طور کلی روش‌های سنتز شیمی تر که در این تحقیق انجام پذیرفت، جهت گنجاندن هماتیت درون زمینه‌های تکی و دوتایی زیرکون، سیلیکا و آلومینا مناسب به نظر می‌رسد، لیکن مؤثر بودن هر یک از زمینه‌ها با دیگری از نظر کپسوله‌کردن و عدم رهائش آهن درون محلول اسیدی کمی متفاوت است. در تحلیل این امر موارد زیادی می‌توانند دخیل باشند که دلیل اصلی این تحقیق بوده و به علت پیچیدگی عوامل مؤثر قابل محاسبه نبوده و فقط با بررسی تجربی امکان پذیر است. در اینجا به دو مورد از آن اشاره می‌شود. این مسأله می‌تواند ناشی از وزن ملکولی متفاوت آلومینا، سیلیکا، زیرکون و سیستم دوتایی آن‌ها باشد.

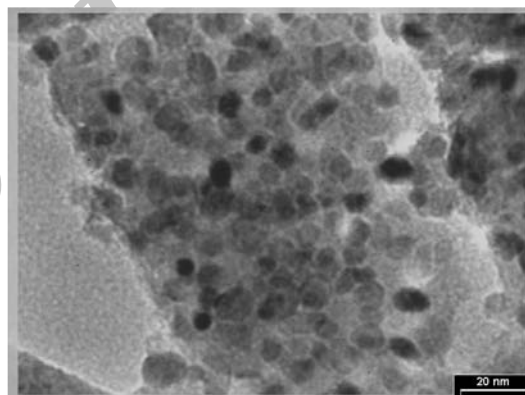
جدول ۳: مقایسه مؤلفه‌های رنگ‌سنجی لعاب حاوی رنگدانه‌های نانوکپسوله با زمینه‌های مختلف.

کد نمونه	روشنی L*	شاخص قرمزی a*	شاخص زردی b*	خلوص رنگ C*	ته رنگ h°
Z	۶۴٫۷	۲۴٫۴	۳۳٫۴	۳۵٫۱	۶۱٫۸
S	۴۱٫۵	۱۹٫۱	۱۷٫۸	۲۶٫۴	۴۵٫۰
A	۵۰٫۳	۲۲٫۸	۲۰٫۷	۴۱٫۳	۵۱٫۹
ZS	۶۲٫۹	۲۳٫۴	۳۲٫۲	۳۷٫۱	۴۲٫۹
AS	۵۳٫۲	۲۱٫۱	۲۲٫۲	۳۹٫۸	۵۳٫۸

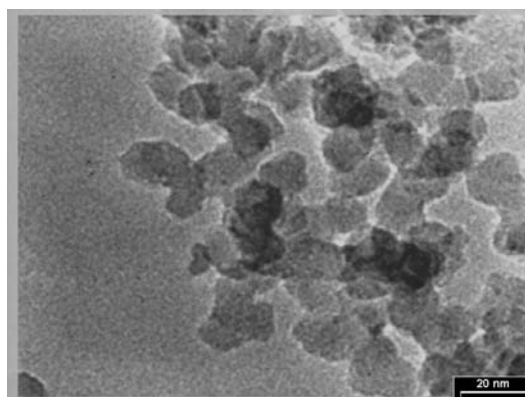
1- Vicent



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری و آنالیز پرتو ایکس EDX از ژل خشک شده کد ZS با زمینه زیرکون-سیلیکایی.

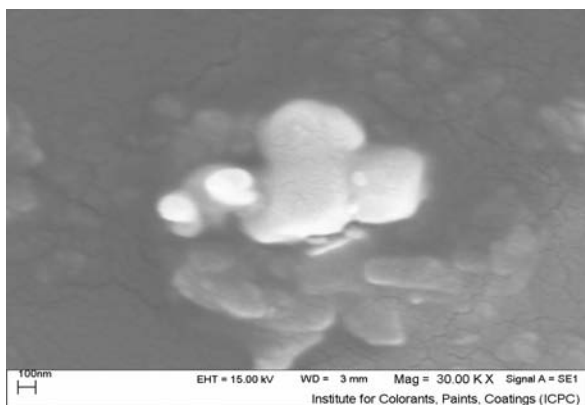


شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری از رنگدانه کد ZS با زمینه زیرکون-سیلیکایی.

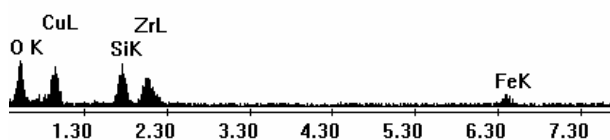


شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری از رنگدانه کد AS با زمینه آلومینا-سیلیکایی.

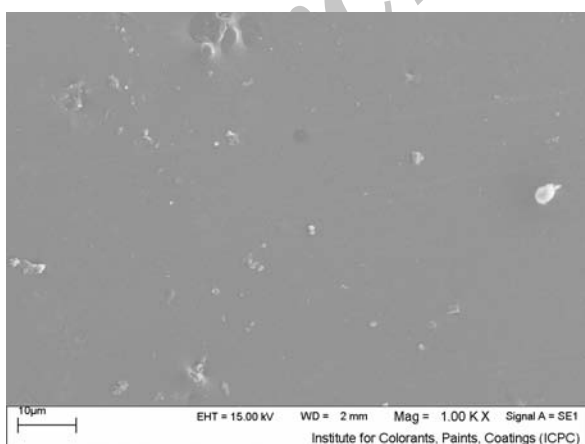
میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه لعاب حاوی ۵٪ وزنی رنگدانه با کد ZS و شکل ۵ EDX نقطه‌ای از ذره سفید رنگ می‌باشد که با توجه به نتیجه آنالیز EDX، حضور عنصر آهن را در کنار زیرکونیوم و سیلیسیم تایید می‌کند به این مفهوم که این ذرات ریز که به طور واضحی درون لعاب ذوب شده پایدار مانده‌اند در واقع همان رنگدانه اعمالی یا به عبارتی فاز هماتیت می‌باشند که توسط زیرکون کپسوله شده‌اند.



شکل ۴: میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه لعاب حاوی ۵٪ وزنی رنگدانه ZS



شکل ۵: آنالیز پرتو ایکس EDX نقطه‌ای از ذره سفید رنگ.



شکل ۶: میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه لعابی حاوی ۵٪ وزنی رنگدانه سیلیکایی.

از آنجایی که نسبت مولی زمینه‌ها یکسان در نظر گرفته شده بنابراین بدیهی است درصد وزنی زمینه نسبت به فاز رنگزا که هماتیت می‌باشد، تغییر می‌کند و در مورد زمینه‌ای با وزن مولکولی سنگین‌تر احتمال کپسوله کردن بیشتر هماتیت باعث کمتر شدن میزان آهن رها شده از آن شود. علاوه بر این تفجوش‌پذیری زمینه‌های مختلف در دمای ثابت کوره نیز متفاوت است. چنانچه تفجوشی در این دما کامل انجام نشود، ممکن است درون رنگدانه تعدادی کپسول‌های باز موجود باشد که منجر به حل شدن هماتیت در محلول اسیدی گردد. در این راستا باندیولی^۱ و همکارانش نشان دادند که حتی در یک نوع زمینه ثابت، سطح ویژه ماده زمینه و در نتیجه تفجوش‌پذیری آن پس از حرارت در دمایی ثابت، بر روی میزان آهن رها شده تأثیر می‌گذارد [۱۳]. میزان هماتیت گنجانده شده به عنوان شاخصی جهت مقایسه تأثیرگذاری هر زمینه در توانایی کپسوله کردن هماتیت در نظر گرفته شد.

با توجه به جدول ۲ میزان آهن رها شده در حضور فاز زیرکون کمتر می‌باشد و می‌توان گفت که سیستم نانوکپسوله هماتیت در مورد زمینه زیرکونی و زیرکون-سیلیکایی حدود ۹۹٫۹۹٪ قابلیت کپسوله شدن را دارد. نحوه محاسبه به طور دستی و بر اساس وزن یک مول نانوکامپوزیت و در صد آهن موجود در ۰٫۲ گرم از پودر نانوکامپوزیت قابل محاسبه است. مثلاً در مورد رنگدانه کد ZS می‌توان رابطه ۱ را ارائه داد [۲۲]:

$$H = 28.595 F \times 10^{-6} \quad (1)$$

که در این رابطه F میزان آهن مشخص شده از آزمون ICP بر حسب ppm و H وزن هماتیت حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر محلول اسید می‌باشد.

از آنجایی که مطابق ترکیب نانوکامپوزیت رنگدانه ZS در ۰٫۲ گرم از پودر آن، برابر ۰٫۰۹۹ گرم هماتیت موجود است، بنابراین درصد هماتیت کپسوله شده به دست می‌آید که به عنوان درصد کپسوله‌پذیری معرفی می‌شود.

توزیع اندازه ذرات از رنگدانه‌های سنتز شده نشان دهنده ذراتی هماهنگ با قطری حدود ۴۰۰ نانومتر است که برای کاربرد درون لعابی مناسب به نظر می‌رسد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه لعاب‌های ذوب شده در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده است. این تصاویر با توجه به جدول ۳ انتخاب شدند و مربوط به بالاترین و پایین‌ترین فاکتور قرمزی a* می‌باشند. شکل ۴

1- Bondioli

دارای تهرنگ ۶۱,۸ می‌باشد لیکن به علت کمتر بودن خلوص رنگی معادل ۳۵,۱ متفاوت به نظر می‌رسد. از لحاظ تهرنگ لعاب بعد از سیستم‌های آلومینایی می‌توان به سیلیکایی اشاره کرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پایداری شیمیایی هماتیت، از طریق گنجاندن نانو ذرات آن با ساختار کروی و اندازه ذرات ثابت در حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر درون کپسولی از فازهای سرامیکی شناخته شده با پایداری حرارتی - شیمیایی بالا، مانند بلورهای زیرکون، سیلیکا و آلومینا افزایش داده شد. میزان نانو هماتیت گنجانده شده درون زمینه‌های مختلف بر اساس یک و نیم مول به یک مول زمینه ثابت در نظر گرفته شد. سنتز این نوع رنگدانه به لحاظ اهمیت برجا شکل گرفتن دو فاز کامپوزیتی می‌بایست به روش‌های شیمی تر انجام پذیرد. ابتدا نانو ذرات هماتیت با نسبت مولی یکسان درون زمینه‌هایی از زیرکون، آلومینا و سیلیکا به طور جداگانه سنتز شد و سپس کیفیت و پایداری رنگدانه به دست آمده بر اساس زمینه کامپوزیتی، مقایسه صورت گرفت.

نتایج بیانگر این بود که هماتیت سنتز شده کروی شکل و دارای اندازه ذراتی حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر می‌باشد و مناسب‌ترین سیستم کپسوله در زمینه زیرکونی حاصل می‌شود لیکن بهترین فام یا تهرنگ بر اساس رنگ‌سنجی لعاب‌ها در سیستم آلومینایی حاصل می‌شود. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر این بود که رنگدانه زیرکونی بالاترین پایداری را درون لعاب ذوب شده کاشی دارد و پس از آن به ترتیب آلومینا و سیلیکا از پایداری نسبی خوبی برخوردارند. هماتیت کپسوله شده درون زمینه‌های سرامیکی زیرکون سیلیکا و آلومینا فام‌های متنوع قرمزی را ایجاد می‌شود که دارای پایداری حرارتی- شیمیایی و توزیع اندازه ذرات مناسب جهت کاربرد به عنوان رنگدانه سرامیکی می‌باشد.

1- Gualtieri

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه لعاب حاوی ۵٪ وزنی رنگدانه S را نشان می‌دهد. همانگونه که مشهود است ذرات رنگدانه (سفید رنگ) درون زمینه لعاب پس از فرآیند ذوب تا حدودی حل شده‌اند و از پراکندگی کمتری نسبت به نمونه‌های حاوی زیرکون برخوردارند. پایین تر بودن فاکتور قرمزی را نیز می‌توان منتج از این پدیده دانست زیرا در اثر انحلال زمینه سیلیکایی رنگدانه، بخشی از هماتیت در معرض لعاب مذاب قرار می‌گیرد و در اثر حرارت و محیط قلیایی احتمالاً بخشی از آن تغییر ظرفیت می‌دهد. می‌دانیم آهن دو بار مثبت رنگ سبز آبی روشن دارد علاوه بر این آهن سه بار مثبت به رنگ قهوه‌ای می‌گراید در نتیجه فاکتور قرمزی کاهش می‌یابد [۲۳، ۲۴].

گواتیری^۱ و همکارانش تأثیر عناصر را در ترکیب لعاب، بر روی رنگدانه قرمز هماتیت- سیلیس بررسی کرده‌اند و اظهار داشته‌اند که ترکیبات قلیایی سدیم و لیتیم باعث ایجاد تیرگی و رنگ قهوه‌ای در لعاب می‌گردد در حالی که آلومینا تا ۱۵ درصد وزنی و اکسید روی تا ۱۰ درصد وزنی درون لعاب به عنوان شبکه‌ساز عمل می‌کند و تأثیری بر واکنش رنگدانه و در نتیجه تغییر رنگ قرمز هماتیت-سیلیس ندارد [۲۴].

تفاوت نتایج رنگ‌سنجی در نمونه‌های لعاب داده شده در جدول ۳ ارائه شده است و با چشم غیر مسلح نیز قابل تشخیص است. هر چند لعاب حاوی نمونه رنگدانه‌های زیرکون از فاکتور قرمزی بالاتری برخوردارند اما به علت داشتن تیرگی و عدم خلوص رنگی کمی به رنگ قهوه‌ای تمایل دارند. جهت مقایسه بهترین فام یا تهرنگ می‌بایست تمامی فاکتورهای رنگی را مقایسه کرد مثلاً بالا بودن فاکتور قرمزی فقط می‌تواند نماینده حضور بیشتر عامل قرمزی که همان یون آهن سه بار مثبت در سیستم است، باشد و اگر علاوه بر آن b^* نیز که فاکتور زردی است بالا باشد، رنگ حاصل متمایل به قهوه‌ای خواهد بود. بنابراین در مقام مقایسه سیستم‌های آلومینایی رنگ قرمزی با تهرنگ قوی‌تری معادل ۵۱,۹ و خلوص رنگی مناسب ۴۱,۳ ارایه می‌دهد که از انواع دیگر بالاتر می‌باشد. هر چند سیستم‌های زیرکونی

۵- مراجع

1. F. Bondioli, T. Manfredini, The search for new red pigments. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79(2000), 68-70.
2. F. Bondioli, T. Manfredini, C. Siligardi, A. M. Ferrari, New glass ceramic inclusion pigment. *J. Am. Ceram. Soc.* 88(2005), 1070-1071.
3. M. Hosseini Zori, E. Taheri, A. R. Mirhabibi, Effective factors on synthesis of the hematite-silica red inclusion pigment. *Ceram Int.* 34(2008), 491-496.
4. F. Bondioli, A. M. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, Synthesis of Fe₂O₃/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic application. *Mater Res Bull.* 33(1998), 723-729.
5. M. Hosseini Zori, F. Bondioli, T. Manfredini, E. Taheri Nassaj, Effect of synthesis parameters on a hematite silica red pigment obtained using a coprecipitation route. *Dyes Pigm.* 77(2008), 53-58.
6. M. Hosseini Zori, Synthesis of Hematite-Silica Nano Composite as a New Red Ceramic Pigment, Ph.D. thesis, Department of Material and Metallurgy Engineering, Tarbiat Modares University, 1386 (in Persian).
7. M. Hosseini Zori, Synthesis of Hematite-Silica-Zircon third nano composite as a new red ceramic pigment, Internal Project, Department of Inorganic Pigment and Glazes, Institute for Color Science and Technology, 1386 (in Persian).

8. A. García, M. Llusar, S. Sorli, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monro's, Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method. *J. Europ. Ceram. Soc.* 23(2003), 1829–1838.
9. A. Garcia, M. Lular, J. Badenes, M. A. Tena, G. Monros, Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and sol-gel methods. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27(2003), 67–275.
10. E. Ozel, S. Turan, Production of coloured zircon pigments from zircon. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2006, 1–7.
11. M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monros, Environmental and colour optimisation of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment. *Br. Ceram. Trans.* 99(2000), 14–22.
12. M. Hosseini Zori, Synthesis of Inclusion Nano Composite as a Non toxic Red Ceramic Pigment by Sol-Gel Method. *Ceram. Trans.* 210(2010), 60-65.
13. J. B. Vicent, D. Swiler, Occlusion of chromophore oxides by sol-gel methods: Application to the synthesis of hematite-silica red pigments. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* 39(2000), 83-93.
14. M. Hosseini Zori, Institute for Color Science and Technology, Synthesis of hematite-silica-zircon new nano composite pigment by sol-gel method, IR Patent, 49877, 1387 (in Persian).
15. M. Hosseini Zori, Synthesis of nano composite and nontoxic pigment of hematite-silica-zircon new by sol-gel methode, Proceeding of National New materials Conference, 1387 (in Persian).
16. M. Hosseini Zori, Encapsulation of nano hematite into system of alumina-silica composite as a non toxic red pigment, Proceeding of 3rd Conference on Nanostructures (NS2010), March 10-12, 2010, Iran.
17. M. Hosseini Zori, Institute for Color Science and Technology, Synthesis of hematite-alumina nano composite inclusion pigment by co precipitation method, IR Patent, 63572, 1388 (in Persian).
18. H. Katsuki, S. Komarneni, Role of α -Fe₂O₃ Morphology on the color of Red Pigment for porcelain. *J. Am Ceram. Soc.* 86(2003), 183, 3p.
19. M. Hosseini Zori, Investigation effective factors of producing color in ceramic glaze on its changes of color, Internal Project, Department of Inorganic Pigment and Glazes, Institute for Color Science and Technology, 1386 (in Persian).
20. M. Hosseini Zori, Investigation of glaze formulation effects on the stability of the nanocomposite inclusion pigments, 2nd International Congress on Nanoscience and Nanotechnology, 2008.
21. M. Hosseini Zori, S. Abdolazizi, M. Hakami, Stability Examination of the new inclusion pigments in the ceramic glazes, 3rd International Color and Coatings Congress, 2009.
22. M. Hosseini Zori, Identification of the inclusion efficiency of the zircon-cristobalite-hematite nanocomposite pigment, 2nd International Congress on nanoscience and Nanotechnology, 2008.
23. B. Bashirzade, S. H. Jazayeri, M. A. Faghihi Sani, Z. Nemati, the synthesis of brown pigment based on fe, zn and cr spinel. *J. Color Sci. Tech.* 2(1387), 49-56 (in Persian).
24. A. F. Gualtieri, Natural red pigment for single-fired ceramic glaze. *Ceram. Bull.* 2000, 48–52.

Archive 03