



بررسی تاثیر کانی‌ساز NaF بر ویژگی‌های رنگدانه هماتیت-زیرکن در روش سل-ژل

حسین حیدری^۱، رحیم نقی زاده^{۲*}، مریم حسینی زری^۳، سجاد سبزکاری^۴

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵

۳- استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- کارشناس سرامیک، واحد تحقیق و توسعه، شرکت ایفا سرام، اردکان، یزد، ایران، صندوق پستی: ۱۹۷۷۸۱۸۵۱۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۳/۲۰

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش سل-ژل و مواد اولیه الکوکسیدی و نمک نیترات آهن رنگدانه اینکلوژنی هماتیت-زیرکن سنتز شده و در ادامه جهت کاهش دمای کلسینه‌کردن و بررسی تاثیر کانی‌ساز بر ویژگی‌های آن، اثر کانی‌ساز NaF بر کیفیت رنگدانه مورد بررسی قرار گرفت. کانی‌ساز به مقدار ۰.۲ مول در مرحله تهیه سل افزوده شد. پودر حاصله از روش سل-ژل در حضور کانی‌ساز و بدون کانی‌ساز در دماهای مختلف از ۶۵۰ تا ۱۴۰۰ °C کلسینه گردیدند. ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و رنگی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آزمون‌های FTIR، XRD، SEM، STA و CIELab مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل بیانگر این است که افزودن کانی‌ساز باعث کاهش دمای بلوری شدن فازهای اولیه و در نتیجه دمای کلسینه‌کردن نهایی می‌گردد اما کانی‌ساز با سازوکار درشت کردن ذرات هماتیت تأثیر منفی بر روی کیفیت رنگدانه می‌گذارد.

واژه‌های کلیدی: کانی‌ساز، سل-ژل، رنگدانه، هماتیت-زیرکن.

Investigation of NaF Mineralizer Effect on Properties of Hematite-Zircon Pigment in Sol-Gel

H. Heydari¹, R. Naghizadeh^{*1}, M. Hosseini Zori², S. Sabzkari³

¹ Department of Metallurgy and Material Engineering, Iran University of Science and Technology, P.O. Box: 16765-163, Tehran, Iran.

² Department of Inorganic Pigments and glazes, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

³ Research and Development unit, IFA Ceram Company.

Received: 28-04-2015

Accepted: 17-10-2015

Available online: 09-06-2016

Abstract

In the present work, in order to decrease the calcination temperature and appraisal of mineralizer effect on final color properties of Hematite-Zircon pigment, the effect of NaF on pigment properties investigated. Mineralizer with 0.2 mole content added to pigment in solution preparation stage. The products of the sol-gel reaction with and without mineralizer were calcinated in different temperature from 650 to 1200°C. The structural, morphological and color characteristics of samples were determined by XRD, SEM, FTIR, STA and CIELab spectroscopy investigations. The results indicate that decrease of heat-treatment temperature with NaF mineralizer addition, despite the fact that addition of mineralizer do not have appropriate effect on color properties of pigment. The mineralizer with increasing the particle size of hematite have a negative effect on the pigment properties. *J. Color Sci. Tech.* 10(2016), 23-30©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Mineralizer, Sol-Gel, Pigment, Hematite-Zircon.

ذوب شده که موجب افزایش سرعت نفوذ شده و بنابراین سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. نوع دیگر کانی‌سازها می‌توانند با تاثیر بر اندازه ذرات رنگدانه باعث تغییر رفتار رنگدانه شوند. ثابت شده که درصد نور بازتابش یافته از ذرات رنگی با کاهش اندازه ذره آن‌ها افزایش می‌یابد. دسته سوم کانی‌سازهایی هستند که برخی یون‌های موجود در آن‌ها می‌توانند جایگزین یون عامل رنگی در رنگدانه شده و با تغییر شدت میدان بلوری موجب بهبود رنگدانه حاصل از نظر خواص رنگی گردند. کانی‌سازها در سنتز رنگدانه‌های زیرکونی اینکلوژنی بر زینتر و بلوری شدن فاز زمینه تأثیر گذاشته و یا دارای اثر کنترل‌کننده بر تبلور فاز ماده رنگزا می‌باشند [۱۸-۱۵].

ژائو و همکارانش [۱۹] با استفاده از روش سل-ژل و اضافه کردن کانی‌سازهای LiF ، LiCl ، MgF_2 در حین تهیه سل رنگدانه هماتیت-زیرکن را سنتز کردند. این گروه بر اساس نتایج اعلام کردند که کانی‌سازهای لیتیومی تأثیر کمی بر روی تشکیل زیرکن داشته ولی MgF_2 باعث تشویق آن می‌شود. دلیل این رفتار را تفاوت انحلال پذیری نمک‌ها در آب عنوان کرده‌اند. البته این با یافته‌های شویاما [۲۰] که ترکیبات لیتیومی را به عنوان بهترین کاندید برای کانی‌سازی زیرکن با روش سل-ژل اعلام کرده بود در تناقض است. حسینی زری و همکارانش این رنگدانه را با مواد اولیه متفاوت و جایگزینی مقداری از فاز زیرکن با فازهای دیگر مانند آلومینا و سیلیس بررسی کرده‌اند [۲۱]. گارسپا و همکارانش [۲۲] رنگدانه صورتی زیرکونی را با روش سل-ژل الکوکسیدی و کانی‌سازهای NaF و NaF-2NaCl سنتز کرده و بعد از کلسینه شدن در دمای 1000°C به این نتیجه رسیدند که افزودن NaF نقش بهتری نسبت به NaF.2NaCl در کپسوله کردن هماتیت دارد.

گرچه تحقیقات زیادی بر روی این رنگدانه انجام گرفته اما تاثیر دمایی کانی‌سازها در تشکیل این رنگدانه به طور دقیق مورد بررسی قرار نگرفته است. همچنین با وجود سازوکارهای ممکن گفته شده به نظر می‌رسد که تأثیر کانی‌ساز در هر روش نه تنها به مواد اولیه بلکه به خود فرآیند نیز وابسته می‌باشد. بنابراین در این تحقیق اثر کانی‌ساز فلورید سدیم بر سازوکار تشکیل و ویژگی‌های رنگدانه هماتیت-زیرکن در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور در ابتدا با استفاده از روش سل-ژل دو مرحله‌ای رنگدانه سنتز شده و در ادامه با افزودن کانی‌ساز خواص ساختاری و مشخصه‌های رنگی رنگدانه اندازه‌گیری و بررسی گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پیش ماده‌های تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) با فرمول شیمیایی $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ مرکب با خلوص ۹۹٪ و نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

۱- مقدمه

رنگدانه‌های زیرکونی یکی از مهم‌ترین رنگدانه‌های صنعتی می‌باشند که نه تنها دارای خواص مناسب ساختاری و شیمیایی بوده بلکه قادر به تولید توانالیه‌های متنوع و جالبی نیز می‌باشند. رنگدانه‌های زیرکونی را از منظر ساختاری، بلورنگاری و نحوه مشارکت یون‌ها در ساختار زیرکن می‌توانیم به دو دسته اصلی تقسیم کنیم [۵-۱].

۱. رنگدانه‌های جانیشینی^۱: در این دسته از رنگدانه‌های زیرکونی، یون‌های رنگزا، با وارد شدن در ساختار زیرکن و قرار گرفتن به جای یون‌های اصلی ساختاری یعنی به صورت جانیشینی به جای یون‌های Zr^{4+} یا Si^{4+} باعث تولید رنگ می‌شوند و یا اینکه به صورت بین نشین بسته به شعاع یون و عوامل دیگر در مکان‌های شش‌وجهی و یا چهاروجهی وارد می‌شوند. رنگدانه‌های آبی وانادیم زیرکن و زرد پرازادیمیم زیرکن در این دسته قرار می‌گیرند [۶-۹].

۲. رنگدانه‌های محافظت‌شده یا اینکلوژنی^۲: در این دسته از رنگدانه‌های زیرکونی، ترکیبات مواد رنگزا مانند اکسید آهن (Fe_2O_3) یا سولفوسلنایدکادمیم ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$)، به صورت ذرات مجزا توسط فاز زیرکن احاطه و محافظت می‌شوند تا رنگدانه‌های اینکلوژنی پایداری حاصل شود. در دهه‌های اخیر توجه بیشتری بر روی رنگدانه‌های زیرکونی اینکلوژنی که تولید رنگ‌های پایدار در دماهای بالا می‌کند صورت گرفته است. برای ایجاد رنگ صورتی با رنگدانه‌های اینکلوژنی زیرکونی، رنگدانه هماتیت-زیرکن در مقایسه با رنگدانه‌های سولفید کادمیم به خاطر عدم سمیت از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشد [۱۰-۱۳].

افزودنی‌های بسیاری که اغلب شامل هالیدهای قلیایی یا قلیایی خاکی هستند در فرآیند تولید رنگدانه‌های زیرکونی استفاده می‌شوند که هدف از کاربرد آن‌ها کاهش دمای پخت و یا کاهش زمان پخت رنگدانه می‌باشد [۱۴-۱۶]. در روش سرامیکی معمولاً کانی‌سازها در مرحله اولیه با مواد اولیه مخلوط شده و بعد از یکنواخت شدن کلسینه می‌شوند ولی در روشی مانند سل-ژل می‌توان هم در مراحل اولیه تهیه سل کانی‌ساز را به محلول افزود که در این صورت یکنواختی توزیع آن در مرحله تبدیل سل به ژل حاصل می‌شود و یا بعد از تهیه ژل و خشک کردن آن، کانی‌ساز را با پودر ژل به دست آمده مخلوط و همگن کرده و سپس مورد کلسینه کردن قرارداد [۱۷ و ۴].

در مورد رنگدانه صورتی زیرکونی تحقیقات کاملی جهت بررسی اثر کانی‌سازها صورت نگرفته است. در سنتز رنگدانه‌های زیرکونی کانی‌سازها بسیار متنوع بوده که با سازوکارهای مختلفی ایفای نقش می‌کنند. برخی از کانی‌سازها در دمای پایین‌تر از تشکیل رنگدانه

1 - Doped or Lattice Pigments

2 - Inclusion or Encapsulated Pigments

حرارتی هم‌زمان مدل ۱۶۴۰ ساخت شرکت Netzch استفاده شد. آزمون‌ها با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در محیط هوا انجام شد. جهت بررسی شکل و اندازه ذرات و نیز تغییرات ترکیب شیمیایی در رنگدانه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی تی‌سکن^۱ مدل VEGA/XMU استفاده شد. همچنین این میکروسکوپ مجهز به شناساگر EDS^۲ بود که جهت تعیین کیفی آنالیز عناصر از آن استفاده گردید.

جهت تهیه طیف‌های XRD از دستگاه پراش‌سنج مدل PW1800 ساخت شرکت فیلیپس دارای پرتو Cu-K α با طول موج ۰,۱۵۴۰۶ نانومتر و با گام‌های ۰,۰۴ درجه استفاده شد. طیف FT-IR نمونه‌ها در محدوده ۴۰۰۰ تا ۴۵۰ بر سانتی‌متر (۲,۵ تا ۲۵ میکرومتر) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج شرکت Perkin-Elmer مدل Spectrum One تهیه شده است.

تمام آزمون‌های رنگ‌سنجی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج انعکاسی مدل Ihara-spcam انجام گرفت. خروجی این دستگاه منحنی شدت نور منعکس شده از نمونه در اثر تابش نور استاندارد D65 بر حسب طول موج از ۴۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر و همچنین مشخصه‌های L* (روشنایی)، a* (قرمزی - سبزی) و b* (زردی - آبی) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

نتایج STA از پودر ژل آماده‌شده نمونه حاوی کانی‌ساز (GNNaF) به همراه منحنی‌های نمونه بدون کانی‌ساز (GN) در شکل ۱ نشان داده شده است. در منحنی کاهش وزن (TG) مربوط به نمونه GN با افزایش دما تا ۴۰۰ °C کاهش وزن حدود ۳۰ درصد با شیب زیاد رخ می‌دهد که ناشی از خروج آب و مواد آلی سطحی بوده و یک پیک گرماگیر پهن در بازه ۲۸۵ تا ۴۰۰ °C متناسب با کاهش وزن وجود دارد. در منحنی افتراق حرارتی این نمونه در نزدیکی دمای ۸۰۰ °C پیک گرمازا ناشی از تبلور فاز زیرکونیا دیده می‌شود که با نتایج XRD در این دما هم‌خوانی دارد. در مقایسه منحنی‌های مربوط به نمونه بدون کانی‌ساز با نمونه حاوی کانی‌ساز مشاهده می‌شود که پیک مربوط به دماهای حدود ۸۰۰ °C در نمونه GN به دمای نزدیک ۶۰۰ °C کاهش پیدا کرده است. در منحنی TG متناسب با این پیک، کاهش وزن تقریباً ۲۵ درصد رخ داده و بعد از آن تغییر محسوسی تا دمای ۱۲۰۰ °C در منحنی‌های حرارتی دیده نمی‌شود.

مرک با خلوص ۹۸٪ و همچنین ایزو پروپوکسید زیرکونیم (ZIP) فرمول $Zr(OC_3H_7)_4$ از شرکت آلدیج با خلوص ۷۰٪ در محلول بدون هیچ‌گونه فرآوری جهت تهیه سل مورد استفاده قرار گرفتند. فلورید سدیم، اتانل و اسید کلریدریک هر سه از شرکت مرک به ترتیب به عنوان کانی‌ساز، عامل آبکافت و کاتالیزور در سنتز رنگدانه بکار برده شد.

۲-۲- روش کار

جهت تهیه سل ابتدا ۲۰ درصد مولی از نمک نیترات آهن در ۱,۴ مول آب مقطر در دمای ۶۰ °C هم زده شده و آماده گردید. پس از آن ۰,۲ مول از TEOS را به محلول فوق اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. در مرحله بعد اتانل به عنوان ماده کمپلکس‌ساز و اسید کلریدریک به عنوان کاتالیزور به محلول فوق اضافه شده و محلول مجدداً تحت هم‌زدن قرار گرفت. این مرحله به عنوان زمان آبکافت اول نام‌گذاری شد که در آن پیش آبکافت TEOS رخ می‌دهد.

بعد از آبکافت مرحله اول، عامل آلکوکسیدی زیرکونیم یعنی (ZIP) به مقدار ۰,۲ مول اضافه گردید. بلافاصله بعد از این مرحله ۲۶ میلی‌لیتر آب به سوسپانسیون اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ °C هم‌زده شد. در نهایت سوسپانسیون تا دمای اتاق سرد شد تا با خروج حلال اضافی مرحله ژل شدن اتفاق بیفتد. خشک‌کردن نهایی از طریق قراردادن در خشک‌کن با دمای ۷۰ °C انجام گردید. ژل نهایی پس از خشک‌شدن با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای به مدت ۱۵ دقیقه آسیاب و جهت تکلیس آماده شد.

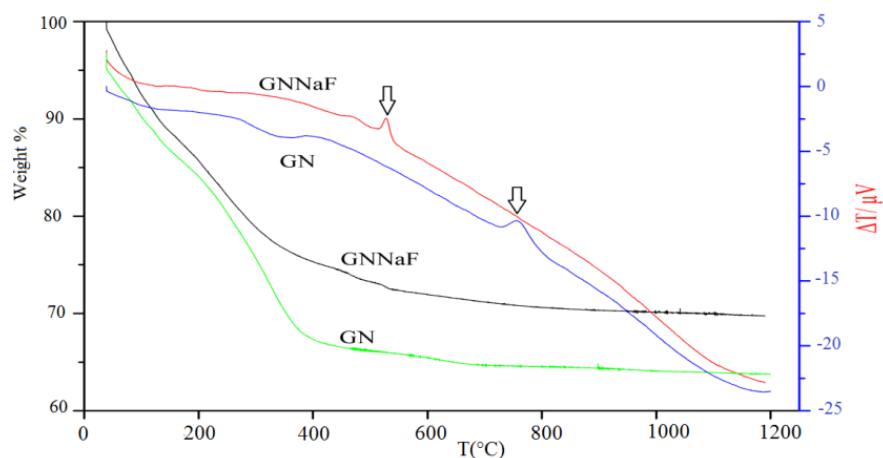
در نمونه‌های دارای کانی‌ساز، در مرحله تهیه سل کانی‌ساز NaF به میزان ۰,۲ مولی (۴ درصد وزنی) در مرحله نهایی تهیه سل و بعد از افزودن پروپوکسید زیرکونیم به محلول اضافه شد. سل حاوی فلوراید سدیم مشابه با نمونه‌های قبلی آماده سازی شده و در دماهای مختلف کلسینه شد. نمونه‌های بدون کانی‌ساز و تهیه شده با استفاده از نمک نیترات آهن با کد GN و نمونه حاوی کانی‌ساز NaF با کد GNNaF نام‌گذاری گردید.

شایان ذکر است افزودن کانی‌ساز بعد از سنتز و در مرحله کلسینه کردن نیز انجام گرفت که با مشکلاتی مانند عدم اختلاط مناسب با رنگدانه و ایجاد جدایش در مرحله کلسینه کردن همراه بود که از پرداختن به آن خودداری می‌شود. میزان مناسب کانی‌ساز NaF بر اساس نتایج ارائه شده توسط مراجع [۱۶، ۲۲، ۲۳] ۴ تا ۶ درصد وزنی است که در این تحقیق ۴ و ۶ درصد وزنی اضافه شده و بعد از پخت در ۱۰۰۰ °C مشخص گردید که چهار درصد وزنی نتیجه بهتری داشته و به همین خاطر در اینجا نتایج حاصل از افزودن ۴٪ وزنی کانی‌ساز NaF در دماهای مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.

برای بررسی رفتار حرارتی پودرهای تولید شده از دستگاه آنالیز

1 - VEGA/TESCAN

2 - Energy Dispersive Spectroscopy

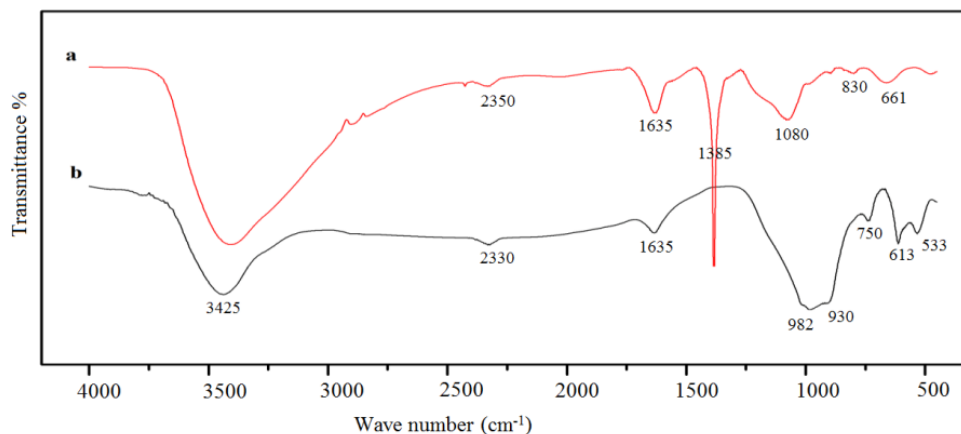


شکل ۱: آنالیز حرارتی هم‌زمان از نمونه‌های GN و GNNaF (نمونه GN با کانی‌ساز NaF).

منحنی (b) مشاهده می‌شود که با کلسینه کردن نمونه، پیک تیز مربوط به یون نیترات و گروه‌های آلی از بین رفته است. پیک مربوط به فاز زیرکن در 930 cm^{-1} که در نمونه‌های بدون کانی‌ساز مشاهده شده بود در اینجا نیز وجود دارد با این تفاوت که در اینجا به دلیل وجود یک پیک دیگر در 980 cm^{-1} پهن شده است. شویوما [۲۰] پیک‌های موجود در محدوده ۱۰۰۰ تا 1100 cm^{-1} را به پیوند Si-O-Si در شیشه‌های سیلیکاتی نسبت داده و پیک‌های موجود در حوالی 1075 cm^{-1} مربوط به ترکیبات دی سیلیکاتی و در محدوده ۹۵۰ تا 1000 cm^{-1} مربوط به ترکیبات متاسیلیکاتی است. در حقیقت اینجا ترکیبات سیلیسیمی به فرم SiO_3^{2-} ظاهر می‌شوند. انتقال پیک 1080 cm^{-1} در نمونه ژل به حدود 950 cm^{-1} در دماهای بالاتر نشان می‌دهد که تحولاتی در نوع پیوند سیلیسیم اکسیژن رخ داده است. جهت مطالعه فازهای بعد از کلسینه کردن نمونه بدون کانی‌ساز در محدوده دمایی $650\text{ }^\circ\text{C}$ تا $1200\text{ }^\circ\text{C}$ پراش پرتو ایکس از آن تهیه شد.

با توجه به این که دمای ذوب NaF در حدود $990\text{ }^\circ\text{C}$ می‌باشد می‌توان گفت که در حین تهیه سل، این ماده با ترکیبات دیگر برهم‌کنش داشته و به بلوری شدن بهتر فاز تتراگونال در دماهای پایین کمک می‌کند که بر اساس نتیجه XRD درصد این فاز در مقایسه با نمونه بدون کانی‌ساز افزایش یافته است. در دماهای بالا اختلاف چندانی بین فازهای تشکیل شده در نمونه بدون کانی‌ساز و حاوی کانی‌ساز دیده نمی‌شود. در واقع NaF در اینجا به عنوان یک کانی‌ساز دما پایین عمل کرده و به همین خاطر تأثیری بر روی تشکیل فاز زیرکن ندارد.

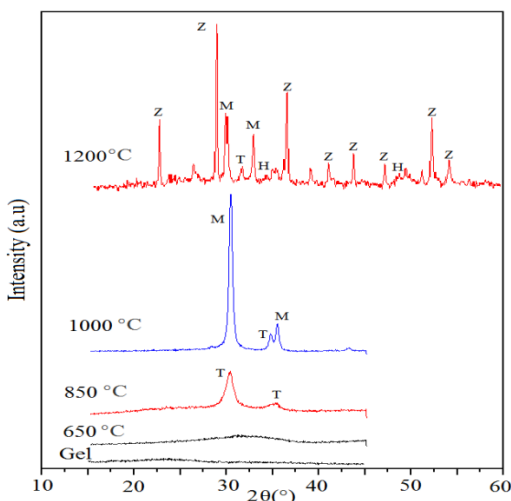
در شکل ۲ طیف FT-IR نمونه GNNaF در حالت ژل و کلسینه شده نشان داده شده است. در طیف مربوط به ژل (شکل ۲، منحنی (a)) پیک‌هایی در اعداد موجی 1385 ، 1080 ، 1030 ، 830 و 661 cm^{-1} دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به گروه عاملی NO_3^- ، ارتعاشات کششی پیوند Si-O-Si و پیوندهای Si-O و Zr-O مرتبط می‌باشد [۲۴-۲۶]. با توجه به طیف FTIR نمونه GNNaF کلسینه شده (شکل ۲،



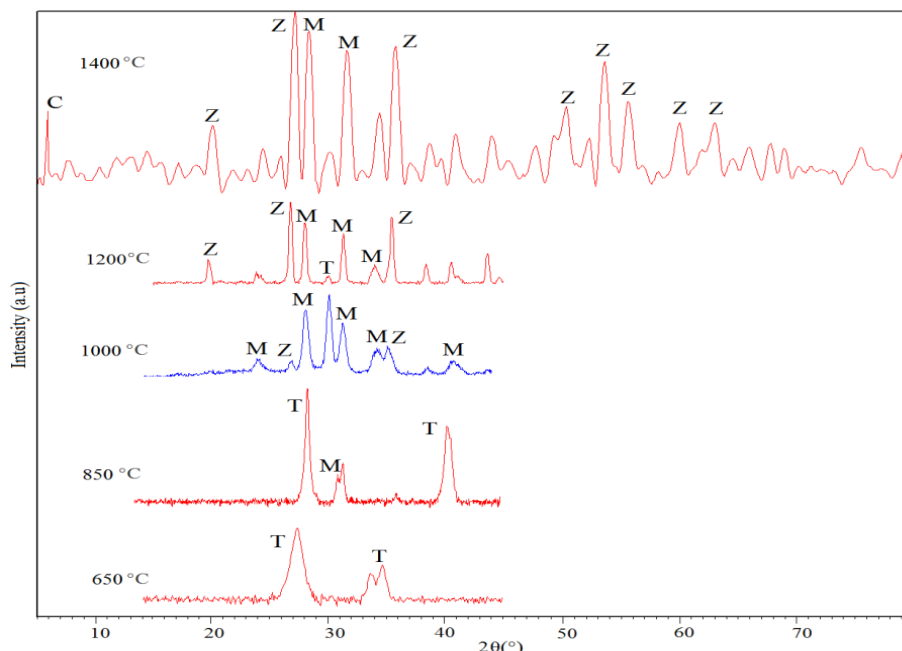
شکل ۲: طیف FTIR از نمونه GNNaF (a) در حالت ژل و (b) کلسینه شده در $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

نشان می‌دهد. مراحل تشکیل فازهای بلوری مشابه با نمونه‌های بدون کانی‌ساز می‌باشد با این تفاوت که مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال تشکیل شده در دمای 650°C بیشتر از نمونه‌های بدون کانی‌ساز در این دما بوده و می‌توان گفت که با توجه به وجود پیک گرم‌زا 600°C در منحنی حرارتی این نمونه، بلوری شدن اولیه فاز زیرکونیای تتراگونال در دماهای پایین‌تر آغاز می‌شود. با وجود اینکه مقادیر فازهای بلوری شده در دماهای 650°C و 850°C به دلیل حضور کانی‌ساز افزایش یافته ولی در دماهای بالاتر وجود کانی‌ساز تأثیر چندانی در تشکیل فازها ندارد. در دماهای 1000°C و 1200°C درصد تشکیل فاز زیرکن افزایش چندانی نیافته است.

شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه GN در حالت ژل اولیه و کلسینه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود در حالت ژل فاز بلوری وجود نداشته و کاملاً بی‌شکل می‌باشد. با افزایش دما تا 650°C فاز بلوری نشده و در دمای 850°C فاز زیرکونیای تتراگونال (ICSD: ۰۸۵۳۲۲) بلوری شده است. با افزایش بیشتر دما تا 1000°C فاز تتراگونال به مونوکلینیک (ICSD: ۰۶۲۹۹۳) تبدیل و در ادامه با رسیدن دما تا 1200°C فاز زیرکن (ICSD: ۰۷۱۹۴۵) تشکیل شده و فاز غالب می‌باشد که البته در کنار آن پلی مورف‌های زیرکونیای نیز دیده می‌شود. شکل ۴ نتایج XRD را برای نمونه GNNaF در دماهای مختلف



شکل ۳: نتایج XRD نمونه GN در حالت پودر ژل و کلسینه شده در دماهای مختلف (Z: زیرکن؛ T: زیرکونیای تتراگونال؛ M: زیرکونیای مونوکلینیک؛ H: هماتیت).



شکل ۴: نتایج XRD برای نمونه GNNaF در دماهای مختلف (Z: زیرکن؛ T: زیرکونیای تتراگونال؛ M: زیرکونیای مونوکلینیک؛ C: سیلیس بلوری).

در نمونه‌ها قابل مشاهده بود.

برای تعیین سازوکار عدم حصول رنگ صورتی در حضور کانی‌ساز NaF می‌توان دو حالت متصور شد. حالت اول اینکه در حین کلسینه کردن آهن به صورت ترکیب FeF_3 در آمده و از سیستم خارج شود. حالت دوم اینکه آهن به ترکیبی غیر از هماتیت تبدیل شود. جهت بررسی این فرضیه‌ها و توزیع عناصر موجود، از پودر کلسینه شده نقشه نقطه‌ای عنصرهای سیلیسیم، زیرکونیم، سدیم و آهن با استفاده از EDX تهیه شد. نقشه نقطه‌ای عناصر در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به شکل دیده می‌شود که عنصر آهن در ترکیب وجود داشته و از ترکیب خارج نشده و همچنین یون سدیم و آهن نیز به صورت نسبتاً خوبی در نمونه توزیع شده است.

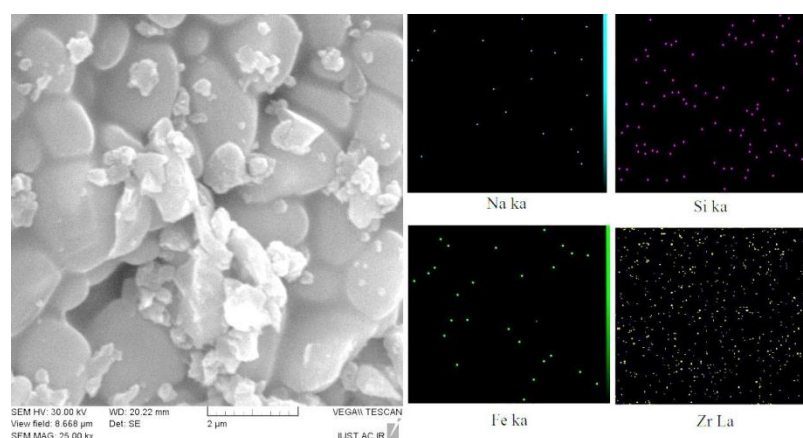
با توجه به اینکه در طیف FTIR نمونه کلسینه‌شده در دمای $1200^{\circ}C$ (شکل ۲) پیک مربوط به SiO_3^{2-} وجود داشت می‌توان گفت که مقداری از سیلیس بی‌شکل در حین کلسینه کردن به ترکیباتی مانند Na_2SiO_3 و $FeSiO_3$ تبدیل شده و با افزایش بیشتر دما تا $1400^{\circ}C$ این ترکیبات تجزیه و به اکسید سدیم و سیلیس بلوری تبدیل می‌شود.

در واقع می‌توان گفت کانی‌ساز فلورید سدیم در اینجا به عنوان یک کانی‌ساز دما پایین عمل کرده و دمای بلوری شدن اولیه را کاهش داده و تأثیر چندانی در تشدید تشکیل فاز زیرکن در دماهای بالاتر ندارد که منحنی‌های حرارتی نیز این مطلب را تأیید می‌کند. نکته قابل تأمل دیگر این است که با افزایش دما تا $1400^{\circ}C$ بر خلاف انتظار تشکیل فاز زیرکن تکمیل نشده و همچنان فازهای زیرکونیا دیده می‌شود. در نمونه بدون کانی‌ساز در دمای $1400^{\circ}C$ فاز زیرکن به طور کامل تشکیل شده و فازهای زیرکونیا به صورت جزئی حضور داشتند.

جدول ۱ مشخصه‌های رنگی حاصل از آزمون رنگ‌سنجی CIELab برای نمونه‌های GN و GNNaF را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای $1200^{\circ}C$ و $1000^{\circ}C$ کلسینه و سپس به مقدار ۱۰ درصد وزنی به لعاب افزوده شده و بر روی کاشی اعمال شده‌اند. با مقایسه مشخصه‌های رنگی می‌توان دریافت که کانی‌ساز NaF وقتی در مرحله تهیه سل افزوده می‌شود تأثیر منفی بر روی آن دارد. گارسیا [۲۲] در تحقیق خود با پیش ماده گلوگنات آهن این مورد را مشاهده کرده بود. افزودن NaF باعث می‌شود رنگ حاصل به سمت شیدهای زرد گرایش پیدا کند که این موضوع به صورت چشمی نیز

جدول ۱: مقادیر رنگی برای نمونه‌های GN و GNNaF.

مقادیر رنگی					دمای کلسیناسیون ($^{\circ}C$)	نمونه
L*	a*	b*	c*	h*		
۷۹,۰۶	۱۲,۶۲	۱۱,۲۹	۱۶,۹۴	۴۱,۸۱	۱۲۰۰	GN
۸۴,۰۱	۵,۰۷	۴,۱۸	۶,۵۷	۳۹,۵۳	۱۰۰۰	GNNaF



شکل ۵: نقشه نقطه‌ای عناصر موجود در پودر GNNaF.

۴- نتیجه‌گیری

رنگدانه اینکلوژنی هماتیت-زیرکن با استفاده از روش سل-ژل و ماده اولیه الکوکسیدی و نمک نیترات آهن با موفقیت سنتز گردید. اثر کانی‌ساز فلورید سدیم با افزودن آن در مرحله تهیه سل و مقایسه آن با نمونه بدون کانی‌ساز بررسی گردید. با افزودن کانی‌ساز NaF در مقایسه با حالت بدون کانی‌ساز، دمای تبلور اولین فاز بلوری شونده یعنی زیرکونیا تتراگونال از ۸۵۰ به ۶۵۰ °C کاهش پیدا می‌کند. با این وجود، در حضور کانی‌ساز مقادیر رنگی نهایی کاهش یافته و رنگ قرمز کم رنگ‌تری را خواهیم داشت. همچنین این کانی‌ساز باعث تشکیل ترکیبات میانی مانند FeSiO_3 و نیز رشد بیشتر ذرات هماتیت شده که در نتیجه میزان کپسوله‌شدن هماتیت درون فاز زیرکن کاهش یافته و ویژگی‌های نهایی رنگدانه افت پیدا می‌کند.

تقدیر و تشکر

از شرکت ایفا سرام به خاطر ارج نهادن به تحقیق و توسعه در زمینه رنگدانه‌های سرامیکی و حمایت از این پروژه تشکر و قدردانی می‌گردد.

در تهیه زیرکن با روش سل-ژل و کانی‌سازهای لیتیومی تشکیل ترکیبات Li_4SiO_4 قبلاً گزارش شده است [۲۰]. این محقق بیان کرده بود که در دماهای پایین ترکیب Li_4SiO_4 تشکیل شده و با افزایش دما و تشکیل زیرکن این ترکیب از بین رفته و لیتیم جایگزین Zr^{+4} در ساختار زیرکن می‌شود. با توجه به نتایج می‌توان گفت که این سازوکار در اینجا نیز می‌تواند صادق باشد که در ابتدا ترکیبات Na_2SiO_3 و FeSiO_3 تشکیل شده و با افزایش بیشتر دما این ترکیبات ناپایدار شده و تجزیه می‌شوند. بعد از تجزیه احتمال دارد یون سدیم وارد ساختار زیرکن شود. قبلاً در تهیه رنگدانه زرد پرازدیمیومی ثابت شده که یون سدیم وارد ساختار زیرکن شده و رنگ نهایی حاصله را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۵].

از آنجا که میزان آهن آزاد شده در اسید خیلی بیشتر بوده و ترکیب FeSiO_3 حلالیت بالایی در اسید دارد، پس می‌تواند تاییدی بر تشکیل ترکیبات میانی آهن‌دار در نمونه‌های حاوی کانی‌ساز باشد. در نتایج XRD فازهای میانی ذکر شده دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد دیده‌نشدن آن به دلیل تشکیل چند فاز میانی به طور هم‌زمان باشد و در واقع چون مقدار هر کدام از این فازها در نمونه‌ها جزئی بوده، در نتایج XRD دیده نمی‌شود.

۵- مراجع

- P. Zanini, Pigments and coloring in ceramics. SALA, Modena. 2004, 32-45.
- R. A. Eppler, D. R. Eppler, Glazes and glass coatings. *Amer. Ceram. Soc. Ohio*. 2000, 144-158.
- W. Kingery, Introduction to ceramics. Wiley. Int. Sci. New York. 1976, 538-560.
- G. Buxbaum, Industrial inorganic pigments. Wiley, VCH, New York. 1998, 84-113.
- H. Smith, High performance pigment. Wiley, VCH, Weinheim. 2002, 5-38.
- J. Kar, R. Stevens, C. R. Bowen, Processing and characterization of Pr-zircon pigment powder. *Ap. Ceram.* 104(2005), 233-238.
- J. A. Badenes, J. Vicent, B. Lliusar, M. Tena, M. A. Monaros, The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment. *J. Mater. Sci.* 3(2002), 1413-1420.
- J. Alarcon, Crystallization behavior and microstructural development in ZrSiO₄ and V-ZrSiO₄ solid solutions from colloidal gels. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20(2000), 1749-1758.
- F. J. Torres, M. A. Tenab, J. Alarcon, Rietveld refinement study of vanadium distribution V⁺⁴-ZrSiO₄ solid solutions obtained from gels. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(2002), 1991-994.
- J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L. E. Smart, Iron-doped zircon: the mechanism of formation. *J. Mater. Sci.* 34(1999), 3631-3638.
- M. Cannio, F. Bondioli, Mechanical activation of raw materials in the synthesis of Fe₂O₃-ZrSiO₄ inclusion pigment. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32(2012), 643-647.
- L. Lavilla, R. Lopez, Study of the mechanism of formation of zircon-cadmium sulphoselenide pigment. *J. Br. Ceram. Soc.* 80(1981), 105-108.
- G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcon, Synthesis and characterization of iron-doped ZrSiO₄ solid solutions from gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 94(2011), 4247-4255.
- B. Eftekhariyekta, N. Rahimi, Synthesis of a zircon-cadmium sulfoselenide pigment by a sol-gel technique. *J. Ceram. Soc. Jap.* 115(2007), 757-780.
- G. Del. Nero, G. Cappelletti, S. Arrizzzone, P. Fermo, S. Gilardoni, Yellow Pr-zircon pigments: The role of praseodymium and of the mineralizer. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24(2004), 3603-3611.
- G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, Different kinds of solid solutions in the V₂O₅-ZrSiO₄-NaF system by sol-gel processes and their characterization. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2(1993), 77-86.
- H. Cui, W. Ren, A new chemical strategy: Mineralizer-free synthesis of iron zircon ultrafine particles by an epoxide assisted sol-gel route. *J. Non. Cry. Sol.* 354(2008), 5432-5434.
- I. V. Pishch, Effect of mineralizers on the physicochemical properties of pigments. *Glass. Ceram.* 44(1987), 174-176.
- F. Zhao, W. Li, H. Luo, Sol-gel modified method for obtention of gray and pink ceramic pigments in zircon matrix. *J. Sol-Gel. Sci. Techno.* 49(2)2009, 247-252.
- M. Shoyama, N. Matsumoto, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, Sol-gel synthesis of zircon-effect of addition of lithium ions. *J. Mat. Sci.* 33(1998), 4821-4828.
- M. Hosseini-Zori, Substitution of a fraction of zircon by cristobalite in nano hematite encapsulated pigment and examination of glaze application, *J. Adv. Ceram.* 2(2)2013, 149-156.
- A. Garcia, M. Llusar, J. Badenes, A. Tena, G. Monros,

- Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and sol-gel methods. *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* 27(2003), 267-275.
23. G. Monros, J. Carda, A. Tena, P. Escribano, M. S. Alarcón, Different kinds of solid solutions in the V_2O_5 -ZrSiO₄-NaF system by sol-gel processes and their characterization. *J. Eur. Ceram. Soc.* 11(1993), 77-86.
24. K. Pyon, R. Lee, Effect of iron content and annealing temperature on the color characteristics of Fe-ZrSiO₄ coral pink pigments synthesized by sol-gel method. *J. Ceram. Soc. Jap.* 117(2009), 258-263.
25. P. Tartaj, Iron zircon pigments prepared by pyrolysis of aerosols. *J. Sol. St. Chem.* 128(1997), 102-108.
26. G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcon, Microstructure of Fe-ZrSiO₄ solid solutions prepared from gels. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32(2012), 227-234.