



## بررسی تغییر در شکل و اندازه ذرات نانورنگدانه قرمز مالاییت با ناخالصی کرم با تغییر میزان ناخالصی

رضا دهقان بنادکی<sup>۱</sup>، محسن خواجه‌امینیان<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، آزمایشگاه نانو فیزیک و مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- استادیار، آزمایشگاه نانو فیزیک و مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۹/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۷/۲۳

### چکیده

در این پژوهش رنگدانه مالاییت با ناخالصی کرم ( $CaSn_{(1-x)}Cr_xSiO_5$ ) به عنوان رنگدانه سرامیکی قرمز به روش سرامیکی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شد. چهار نمونه با نسبت‌های مولی ناخالصی کرم به میزان ۰،۰۰۵، ۰،۰۰۷۵، ۰،۰۱ و ۰،۰۲ ساخته شده و با استفاده از آسیاب سیاره‌ای درون حلال ۲- اتیل‌هگزیل‌استئارات پخش و همگن گردید. سپس به روش چاپ تخت بر روی سرامیک تحت شرایط تولید صنعتی چاپ شد. رنگدانه‌های پخش شده با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو X ( $XRD$ )، میکروسکوپ الکترونی روبشی ( $SEM$ )، طیف بازتاب نفوذی و آزمون رنگ‌سنجی ( $CIE L^*a^*b^*$ ) ارزیابی شد. مشخص شد تغییر مقدار نسبت مولی کرم از ۰،۰۰۵ تا ۰،۰۲ علاوه بر طیف رنگ، میانگین اندازه و شکل ذرات رنگدانه را نیز تغییر می‌دهد. شکل ذرات با افزایش مقدار ناخالصی به سمت میله‌ای سوق می‌یابد و اندازه میانگین قطر میله‌های شکل یافته آنها از ۵۰۰ نانومتر به ۱۵۰ نانومتر کاهش می‌یابد. سرامیک چاپ شده به روش‌های میکروسکوپ الکترونی و رنگ‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه نانو رنگدانه‌های موجود بر روی سرامیک چاپ شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. واژه‌های کلیدی: نانورنگدانه، مالاییت، ناخالصی، سرامیک، چاپ.

## Study the Effect of Chromium Doping Concentration on the Shape and Particle Size of Malayaite Red Nanopigments

R. Dehghan Banadaki, M. Khajeh Aminian\*

Nanophysics & Magnetism Lab., Department of Physics, Yazd University, P.O. Box: 89195-741

Received: 20-12-2016

Accepted: 22-05-2017

Available online: 15-10-2017

### Abstract

In this research chromium doped malayaite ( $CaSn_{(1-x)}Cr_xSiO_5$ ) was synthesized as a ceramic red pigment by ceramic method at 1250°C. Four samples of malayaite were synthesized having 0.005, 0.0075, 0.01 and 0.02 molar ratio of chromium and were dispersed in 2-ethyl hexyl stearate by a satellite milling system. The dispersed pigments were printed on the ceramic by silk screen printing method in the industrial situation. The samples were analyzed by XRD, SEM, DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) and CIE  $L^*a^*b^*$  colorimetric system. It was found that change of the amount of chromium concentration from 0.005 to 0.02 in the structure, changes not only the color of the pigment, but also the average particle size and the shape of particles. The shape of the particles changed to rod like particles and the mean diameter of rods was reduced from 500 nm to 150 nm after increasing the concentration of chromium dopant. The printed ceramic were analyzed by SEM and CIE  $L^*a^*b^*$  colorimetric system. The mean particle size of the pigments on the printed ceramic was measured less than 100nm. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 215-223©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nanopigment, Malayaite, Doping, Ceramic, Print.

## ۱- مقدمه

است که استفاده از اسید بوریک و کلرید کرم دمای تشکیل ساختار مالائیت و قرارگیری یون‌های کرم درون آن را تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد [۵]. روش رایج برای سنتز این رنگدانه، روش سرامیکی است که در آن به طور کلی در ابتدا مواد اولیه با استفاده از آسیاب ریز و همگن‌شده و تحت دما و زمان خاص درون کوره پخت می‌شود [۵].

شکل و اندازه ذرات رنگدانه در همگن‌سازی آن در حلال مناسب برای ساخت جوهرهایی با اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر و استفاده در پرینترهای جوهرافشان مؤثر است. تاکنون حلال‌های آلی گوناگونی برای ساخت جوهرهای چاپگرهای جوهر افشان مانند نفتالین‌ها، روغن‌های پارافین، گلیکول‌اترها و استرهای اسیدهای چرب استفاده شده است [۱۲، ۱۳]. اندازه نازل‌های پاشش در دستگاه‌های چاپگر جوهرافشان بین ۴۰ تا ۱۰۰ میکرومتر است و جوهر با سرعت از درون آنها عبور داده می‌شود [۱۴-۱۶]. بنابراین ذرات جامد موجود در این جوهرها هرچه کوچک‌تر باشند مناسب‌ترند. برای کاهش اندازه رنگدانه‌ها و رسیدن به نانو رنگدانه‌های مناسب روش‌های گوناگونی آزمایش شده است. یک دسته از آنها استفاده از روش‌های شیمیایی مانند: سل ژل، پلی اول، هیدروترمال و غیره است [۱۷، ۱۸] که در ابتدا رنگدانه‌هایی با اندازه ذرات نانومتری ساخته و سپس در حلال مناسب و با استفاده از آسیاب همگن کرده، جوهر مناسب را به دست می‌آورند [۱۶، ۱۹، ۲۰]. روش دیگر این است که با استفاده از آسیاب‌های انرژی بالا و پراکننده‌های مختلف اندازه ذرات رنگدانه‌های میکرونی را کاهش می‌دهند [۱۲، ۱۳] و جوهرهایی مناسب با اندازه ذرات بزرگ‌تر از روش‌های شیمیایی به دست می‌آید.

هدف از این پژوهش ساخت نانورنگدانه قرمز با استفاده از ورود ناخالصی کرم درون ساختار مالائیت با استفاده از نیترات کرم به عنوان منبع کرم و بررسی اثرات مقدار آن بر شکل و اندازه ذرات رنگدانه و مشخصه‌های رنگی آن و ساده‌سازی فرآیند همگن‌سازی با استفاده از آسیاب سیاره‌ای برای کاربرد در ساخت جوهر ویژه چاپگر جوهر افشان است. کیفیت رنگدانه از لحاظ طیف رنگی بررسی شده و اندازه ذرات و شکل آنها برای تهیه جوهر بهبود داده می‌شود.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

در این پژوهش اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) با خلوص ۹۹٪ و اکسید سیلیسیم ( $\text{SiO}_2$ ) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک و کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) و نیترات کرم آب‌پوشیده ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون تهیه شده است. اسید بوریک ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) از قطران شیمی و ۲- اتیل هگزانل از مجتمع پتروشیمی شازند تهیه و از اسید استتاریک صنعتی استفاده شده است.

تاکنون چند ترکیب سرامیکی به عنوان رنگدانه سرامیکی قرمز ساخته شده است که از میان آنها می‌توان به نانو ذرات طلا، رنگدانه‌های هماتیت، مالادیت، اکسید مس و غیره اشاره کرد [۱، ۲]. برخی از این رنگدانه‌ها سمی بوده و برخی دیگر دارای مقاومت دمایی کم و یا اینکه ساخت آنها صرفه اقتصادی ندارد. مالائیت با فرمول شیمیایی کلی  $(\text{CaSnOSiO}_4)$  یک ساختار بلوری مقاوم در دماهای بالا می‌باشد [۳، ۴] و به عنوان ساختار پایه در برخی رنگدانه‌های سرامیکی استفاده می‌شود [۵، ۶]. وارد کردن اتم عناصر گوناگون در ساختار مالائیت به عنوان ناخالصی باعث جابجایی شکاف انرژی و ایجاد ترازهای میانی شده و طیف‌های رنگی مختلفی را به وجود می‌آورد [۴، ۵]. رنگدانه قرمز  $\text{Ca}(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OSiO}_4$  در صنعت سرامیک کاربرد زیادی دارد. این رنگدانه مقاومت دمایی بالایی دارد. بنابراین برای استفاده در صنعت سرامیک به عنوان رنگدانه مناسب برای ساخت لعاب‌های رنگی و همچنین جهت استفاده در روش‌های مختلف چاپ بر روی سرامیک مناسب است. همچنین این رنگدانه با ساختار لعاب سازگار بوده و هنگام اعمال آن بر روی لعاب و سطح سرامیک دچار تغییر نمی‌شود [۷]. عامل رنگ در این رنگدانه حضور یون‌های کرم در ساختار شبکه مالائیت است که شامل یون‌های کرم (III) و کرم (IV) است. تأمین کرم مورد نیاز در ساختار، با استفاده از ترکیبات کرم مانند  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CrCl}_3$  و  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  صورت می‌گیرد [۷، ۸]. با توجه به تحقیقات انجام شده یون‌های کرم (III) و کرم (IV) برای سلامت انسان به عنوان آسیب شناخته نمی‌شوند [۹]. همچنین پژوهش‌هایی برای استفاده از مواد حاوی کرم، مانند آب‌های زباله‌ای، به عنوان منبع تأمین کرم انجام شده است [۱۰، ۱۱]. دمای سنتز مالائیت و ورود ناخالصی کرم درون آن در شرایط معمول بیش از ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است، اما استفاده از مواد گدازآور نظیر  $\text{B}_2\text{O}_3$ ،  $\text{KNO}_3$ ،  $\text{LiBO}_2$ ،  $\text{LiCO}_3$ ،  $\text{NaF}$ ،  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  دمای تشکیل شبکه بلوری مالائیت را پایین می‌آورد و باعث می‌شود کرم ساده‌تر درون ساختار جای بگیرد [۸]. به طوری که استفاده یک درصدی برخی از این مواد باعث کاهش دمای ساخت مالائیت تا ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. از دیگر راهکارهای وارد کردن کرم درون ساختار مالائیت در دمای پایین‌تر استفاده از ترکیبات یونی نظیر  $\text{CrCl}_3$ ،  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ،  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  به جای اکسید کرم است [۵، ۷]. چنانچه شکل‌گیری ساختار مالائیت و ورود ناخالصی کرم هم‌زمان انجام گیرد، یون‌های کرم در این مواد ساده‌تر از ترکیب جدا می‌شوند و به صورت یون وارد ساختار مالائیت می‌شوند. بنابراین در دمای کمتر در شبکه مالائیت جای می‌گیرند. به همین علت طیف رنگی رنگدانه‌های سنتز شده با استفاده از ترکیبات یونی مناسب‌تر از نمونه‌هایی است که با استفاده از اکسید کرم سنتز می‌شود. لی و همکارانش در پژوهش خود به طور هم‌زمان از اکسید کرم و کلرید کرم برای ساخت این رنگدانه استفاده کردند، گزارش آنها حاکی از آن

## ۲-۲- روش کار

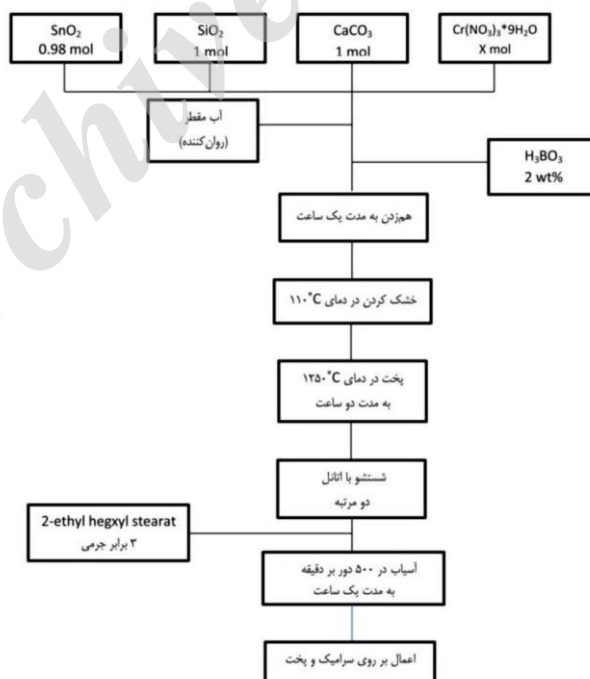
اندازه ذرات آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. رنگ نمونه‌ها نیز با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ‌سنجی با استاندارد  $CIE L^*a^*b^*$  بررسی شد.

در ادامه رنگدانه‌های ساخته شده به صورت جوهر استفاده می‌شود. برای تهیه جوهر از استر ۲- اتیل‌هگزیل‌استئارات به عنوان حلال استفاده می‌شود. استر ۲- اتیل‌هگزیل‌استئارات از اسید چرب استئاریک اسید و ۲- اتیل‌هگزانول سنتز می‌شود. پس از آن رنگدانه‌های تولید شده با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای به مدت یک ساعت در استر ۲- اتیل‌هگزیل‌استئارات با شدت ۵۰۰ دور بر دقیقه همگن شد و جوهرهای ۲۵ درصد جرمی به دست آمد. جوهرهای نهایی با استفاده از دستگاه چاپ تخت بر روی سرامیک اعمال و تحت شرایط تولید صنعتی روی خط تولید پخت شد. اندازه‌گیری اندازه ذرات رنگدانه پس از چاپ بر روی سرامیک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و رنگ‌سنجی آن تحت استاندارد  $CIE L^*a^*b^*$  انجام گرفت.

تولید رنگدانه در این پژوهش به روش سرامیکی صورت گرفت. در ابتدا مواد اولیه بر اساس جدول ۱ آماده شد. نمونه‌ها بر اساس میزان نیترات کرم مورد استفاده در ساخت آن  $M_1, M_2, M_3$  و  $M_4$  نامگذاری می‌شوند. مراحل ساخت و مشخصه‌یابی در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ها به همراه مقداری آب مقطر به‌عنوان حلال به مدت یک ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آن به مدت دو ساعت درون خشک‌کن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود. در ادامه نمونه‌های خشک‌شده درون کوره استوانه‌ای تحت شرایط محیط با آهنگ افزایش دمایی ۱۰ درجه بر دقیقه به دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید و پس از دو ساعت نگاه‌داشتن در دمای ۱۲۵۰ درجه، در دمای محیط سرد گردید. رنگدانه‌های به‌دست‌آمده دو بار با اتانل شسته شد. برای بررسی ساختار نمونه‌ها، آنها تحت آزمون پراش پرتو X قرار گرفته و شکل و

جدول ۱: مواد مصرفی جهت ساخت نمونه‌های رنگدانه.

نمونه	$M_1$ mol	$M_2$ mol	$M_3$ mol	$M_4$ mol
$SnO_2$	۰,۹۸	۰,۹۸	۰,۹۸	۰,۹۸
$SiO_2$	۱	۱	۱	۱
$CaCO_3$	۱	۱	۱	۱
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	۰,۰۰۵	۰,۰۰۷۵	۰,۰۱	۰,۰۲



شکل ۱: طرح مربوط به مراحل ساخت جوهر سرامیکی دستگاه چاپگر جوهرافشان و چاپ آن بر روی سرامیک.

## ۲-۲-۱- تجهیزات و دستگاهها

برای بررسی ساختار بلوری از دستگاه X'PertPro (40 kV, 30 mA) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) استفاده شد. بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه VEGA3 TESCAN انجام شد. طیف بازتاب نفوذی<sup>۱</sup> (DRS) و آزمون رنگ‌سنجی با دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer انجام شد.

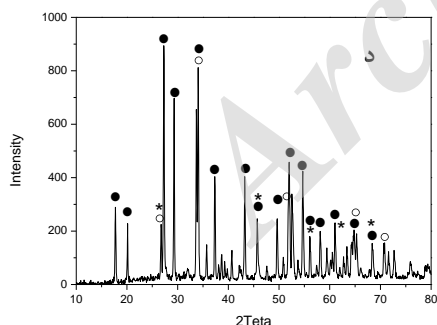
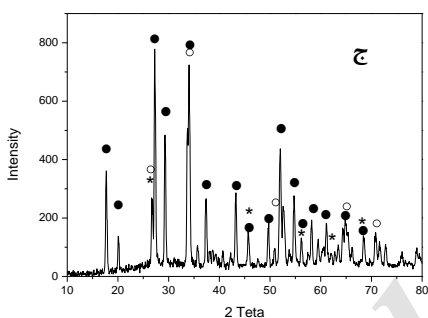
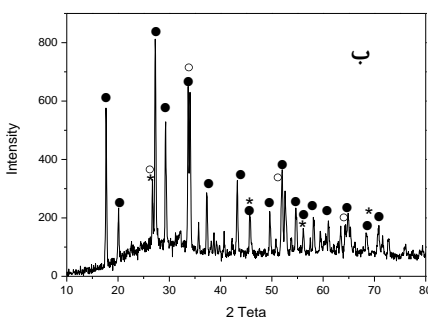
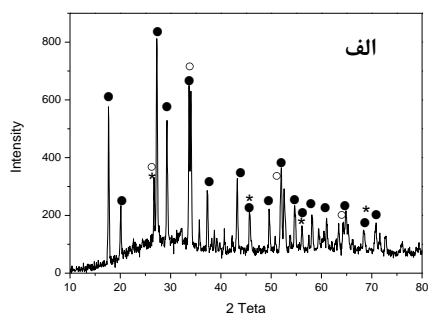
## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- ساخت و مشخصه‌یابی رنگدانه

واکنش انجام شده در فرآیند حرارت‌دهی و تشکیل ساختار مالاییت به صورت واکنش ۱ است.



طیف پراش پرتو X نمونه‌های  $M_1$ ،  $M_2$ ،  $M_3$  و  $M_4$  در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲-الف طیف نمونه  $M_1$  با ناخالصی کرم به میزان ۰،۰۰۵ مول نشان داده شده است. شکل ۲-ب، ۲-ج و ۲-د به ترتیب طیف نمونه  $M_2$ ،  $M_3$  و  $M_4$  با ناخالصی کرم به میزان ۰،۰۰۷۵ و ۰،۰۱ و ۰،۰۲ مول را نشان می‌دهد. قله‌ها نسبت به قله‌های مرجع حدود چند درجه (۰،۳-۰،۱) جابجایی دارند که با افزایش ناخالصی جابجایی‌ها افزایش می‌یابند. جابجایی قله‌ها به تغییر عامل شبکه نسبت داده می‌شود. می‌توان گفت با ورود ناخالصی در ساختار مالاییت باعث تغییر پارامتر شبکه می‌شود که تغییر عامل شبکه جابجایی قله‌ها را باعث می‌شود. جابجایی قله‌ها در شکل ۳ مشاهده می‌شود. در طیف همه نمونه‌ها چند قله کوچک مربوط به اکسید قلع وجود دارد که نشان می‌دهد بخش کمی از اکسید قلع وارد ساختار مالاییت نشده است و ساختار جداگانه‌ای تشکیل داده است. در نمونه  $M_4$  قله‌های ناخالصی اکسید قلع بیشتر از دیگر نمونه‌ها مشهود است. این پدیده می‌تواند از مقدار کرم بیشتر در این نمونه ناشی شود. چرا که کرم اغلب جایگاه‌های قلع در شبکه را اشغال کرده است و اتم‌های قلع مجبور شده‌اند، ساختاری جداگانه تشکیل دهند [۳]. در طیف XRD نمونه‌ها، قله‌های با زاویه ۲۹، ۳۴ و ۵۲ درجه، که به ترتیب به راستاهای بلوری [۰۰۲]، [۰۲۰] و [۲۴۲] مربوط هستند، نسبت به مرجع شدت بیشتری دارند. افزایش شدت برخی قله‌ها ناشی از شکل بلورکهاست و نشان می‌دهد بلورک‌ها در برخی راستاها دارای کشیدگی هستند. این تغییرات به دلیل قرار گرفتن کرم در برخی جایگاه‌های شبکه است که خود بیانگر تغییراتی در ساختار شبکه این بلور است [۳، ۲۱]. تغییرات در طیف پراش پرتو X که ناشی از ورود ناخالصی می‌باشد باعث شکاف و جابجایی برخی ترازهای انرژی شده و ناحیه بازتاب نور را به محدوده رنگ قرمز تغییر می‌دهد [۳، ۴].

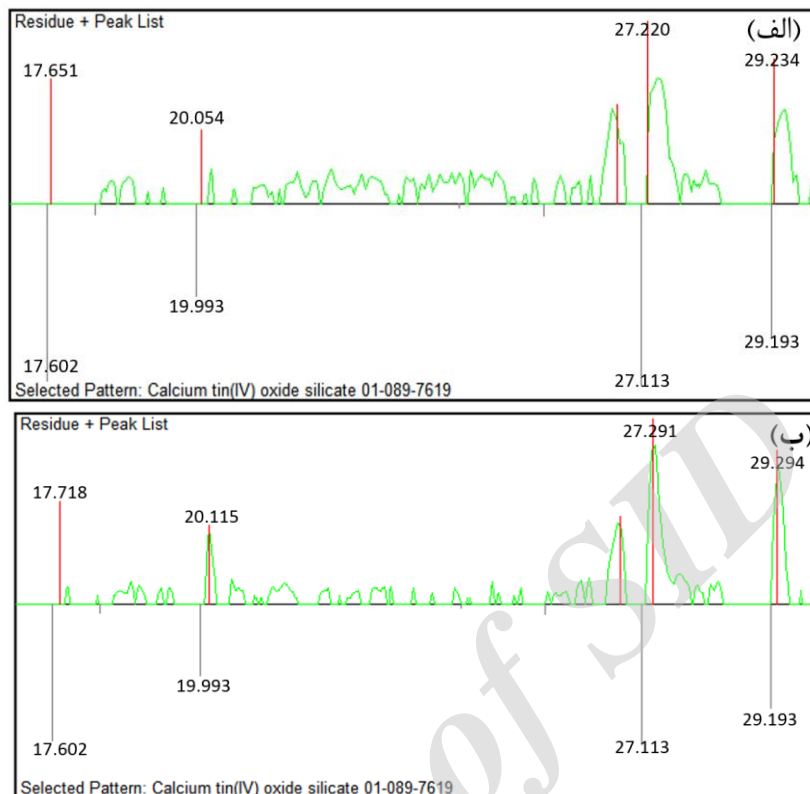


شکل ۲: طیف XRD نمونه‌های پودر رنگدانه مالاییت با ناخالصی کرم، الف)

نمونه  $M_1$ ، ب)  $M_2$ ، ج)  $M_3$  و د)  $M_4$

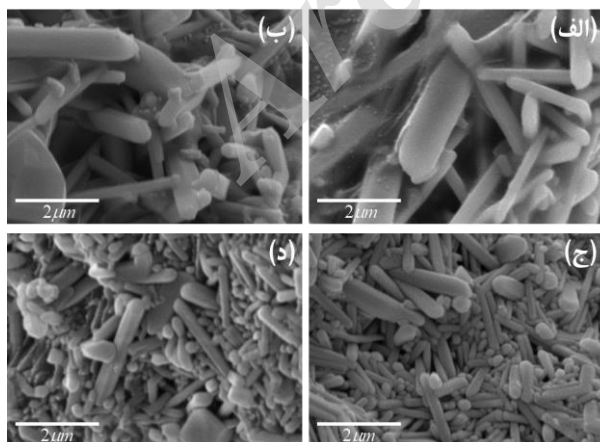
• Malayaite، ○  $\text{SnO}_2$  و \*  $\text{SiO}_2$ .

## 1- Diffuse Reflectance Spectroscopy



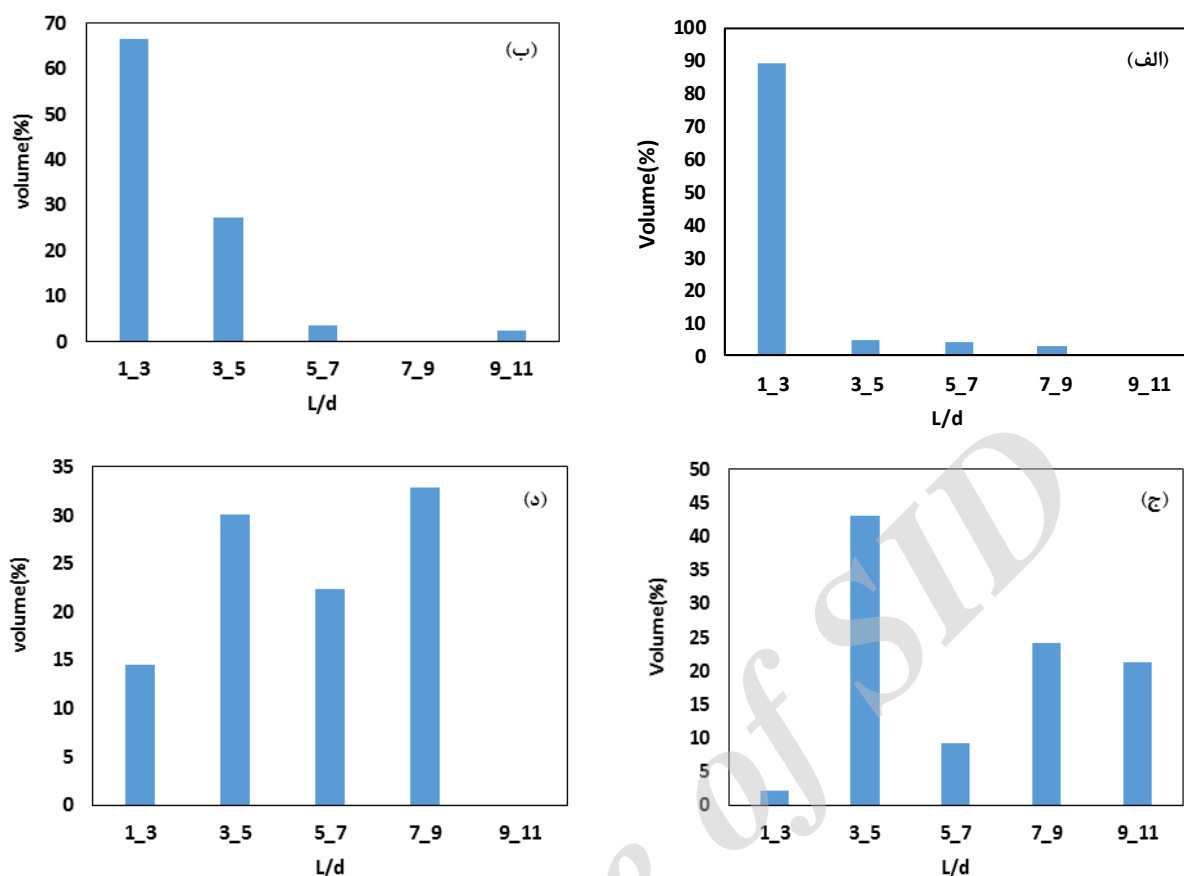
شکل ۳: تصاویر به دست آمده از آنالیزهای XRD برای مقایسه قله‌های مرجع و نمونه‌های (الف)  $M_3$  و (ب)  $M_4$ .

نمودار میانگین قطر ذرات در شکل ۶ نشان داده شده است. شکل ۶ نیز روند کاهش قطر ذرات از نمونه  $M_1$  تا  $M_3$  و عدم تغییر قطر برای  $M_3$  و  $M_4$  را تأیید می‌کند.

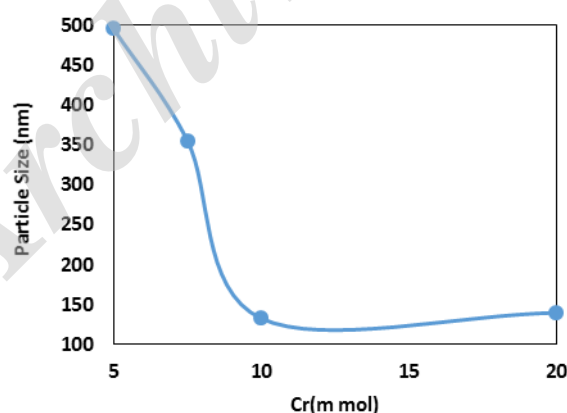


شکل ۴: تصاویر SEM نمونه‌های پودری رنگدانه‌های سنتز شده: (الف) نمونه  $M_1$ ، (ب) نمونه  $M_2$ ، (ج)  $M_3$  و (د)  $M_4$ .

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. تغییر شکل، دانه‌بندی و اندازه ذرات با تغییر مقدار کرم در این تصاویر دیده می‌شود. شکل ۴-الف تصویر نمونه  $M_1$  را نشان می‌دهد. ذرات این نمونه میله‌هایی با قطر میانگین ۴۹۶ نانومتر هستند. شکل ۴-ب، ۴-ج و ۴-د به ترتیب تصویر نمونه‌های  $M_2$ ،  $M_3$  و  $M_4$  را نشان می‌دهد که اندازه میانگین قطر آنها به ترتیب ۳۵۶، ۱۳۳ و ۱۴۰ نانومتر می‌باشد. در این تصاویر مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کرم از نمونه  $M_1$  تا نمونه  $M_3$  شکل ذرات به سمت میله‌ای سوق می‌یابد. اما برای نمونه  $M_4$ ، با افزایش کرم به میزان ۰٫۰۲ نسبت مولی، این روند تغییر چشمگیری نسبت به  $M_3$  ندارد. در شکل ۵ درصد حجمی ذرات برحسب نسبت طول به قطر آنها برای نمونه‌های مختلف رسم شده است. با تغییر مقدار کرم از نسبت مولی ۰٫۰۵ تا ۰٫۱ میانگین نسبت طول به قطر ذرات تشکیل شده افزایش یافته، بنابراین شکل ذرات رنگدانه میله‌ای‌تر شده است. اما از نمونه  $M_3$  به بعد این روند به یکنواختی می‌رسد. میانگین نسبت طول به قطر ذرات در نمونه‌ها با توجه به تصاویر شکل ۴ برای نمونه‌های  $M_1$ ،  $M_2$ ،  $M_3$  و  $M_4$  به ترتیب ۲٫۹۹، ۳٫۲۳، ۵٫۲۳ و ۴٫۴۲ می‌باشد.



شکل ۵: نمودارهای درصد حجمی نسبت‌های طول به قطر برای نمونه‌های مختلف با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی. الف) نمونه M<sub>1</sub>، ب) نمونه M<sub>2</sub>، ج) M<sub>3</sub> و د) M<sub>4</sub>.

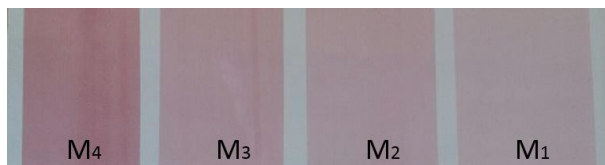


شکل ۶: میانگین قطر ذرات تشکیل‌شده در نمونه‌های رنگدانه پودری سنتز شده.

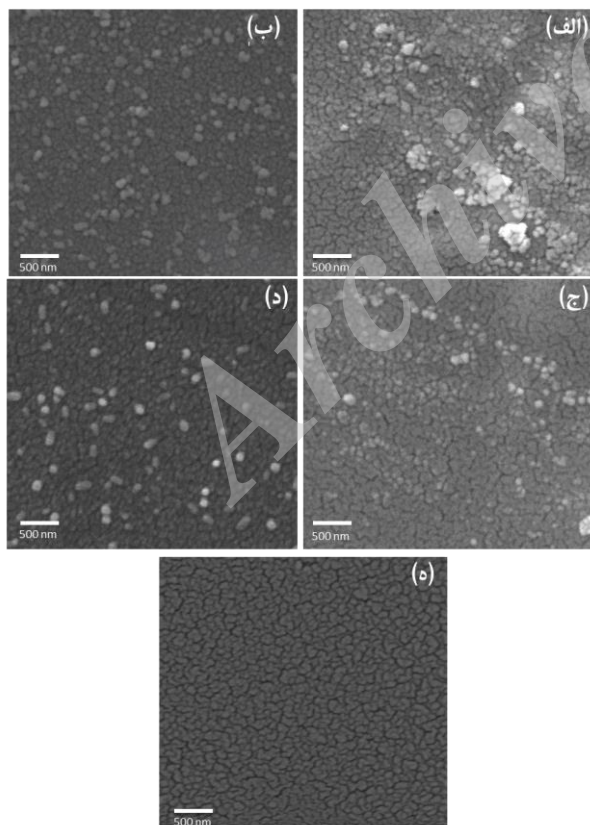
۶۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر است که رنگ قرمز را نشان می‌دهد. در شکل ۷ مشاهده می‌شود میزان بازتاب نور قرمز از سطح نمونه با افزایش میزان ناخالصی از M<sub>1</sub> تا M<sub>3</sub> روند صعودی دارد. اما میزان بازتاب در نمونه M<sub>4</sub> کاهش یافته است.

شکل ۷ طیف بازتاب نفوذی از سطح رنگدانه‌ها را نشان می‌دهد. روند کلی طیف بازتاب رنگدانه‌ها در بازه ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر مشابه است. در طیف بازتاب نمونه‌ها یک قله جذب از حدود ۴۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر وجود دارد و بیشترین بازتاب از سطح رنگدانه‌ها مربوط به بازه

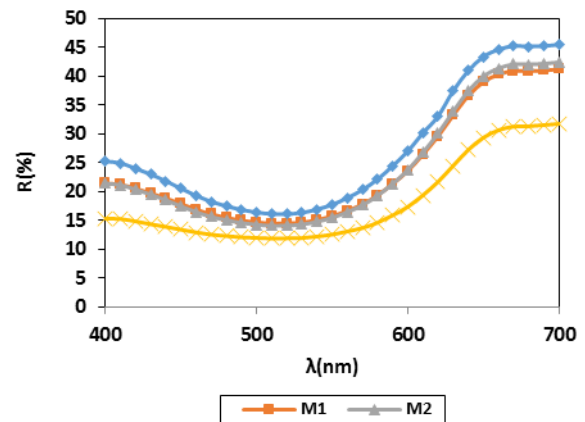
الکترونی روبشی از سطح سرامیک‌های چاپ‌شده در شکل ۸ نشان داده شده است. شکل ۹-الف، ۹-ب، ۹-ج و ۹-د به ترتیب تصویر سطح نمونه‌های رنگ شده با رنگدانه‌های  $M_1$ ،  $M_2$ ،  $M_3$ ،  $M_4$  و ۹-هـ نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود میانگین اندازه ذرات رنگدانه بعد از پخت بر روی سطح برای همه نمونه‌ها حدود ۱۰۰ نانومتر است. میانگین اندازه رنگدانه‌ها برای نمونه‌های  $M_2$ ،  $M_3$  و  $M_4$  به ترتیب ۱۱۵، ۱۲۰، ۸۵ و ۱۰۵ نانومتر است. به هم‌چسبیدگی برخی دانه‌های رنگی هم به دلیل پخت در دمای بالا است. پیش‌بینی می‌شود کاهش اندازه ذرات روی سطح سرامیک نسبت به رنگدانه‌های اولیه ساخته شده در فرآیند آسیاب‌کاری انجام شده است. در فرآیند آسیاب‌کاری به دلیل برخورد شدید ذرات رنگدانه با گلوله‌ها و با یکدیگر، این ذرات شکسته و ریزتر می‌شوند و به مقیاس نانو جوهرهای سرامیکی می‌رسند.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپی از سطح سرامیک چاپ شده بوسیله جوهرهای ساخته شده.



شکل ۹: تصاویر SEM نمونه‌های چاپ‌شده روی سطح سرامیک: (الف) نمونه  $M_1$ ، (ب) نمونه  $M_2$ ، (ج)  $M_3$ ، (د)  $M_4$  و (ه) مربوط به نمونه بدون پوشش.



شکل ۷: طیف بازتاب نفوذی مربوط به رنگدانه‌ها.

اندازه‌گیری طیف رنگی نمونه‌ها با استاندارد  $L^*a^*b^*$  CIE انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون برای رنگدانه‌های تولید شده در جدول ۲ آورده شده است. مشاهده می‌شود مشخصه  $a^*$  مثبت بوده و از نمونه  $M_1$  تا  $M_3$  افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش میزان قرمزی نمونه‌ها با افزایش مقدار ناخالصی است. اما در نمونه  $M_4$  این مقدار کاهش چشمگیری دارد. بنابراین مقدار کرم در سنتز رنگدانه‌ها روی طیف رنگی مؤثر است و نقطه بیشینه آن در نمونه  $M_3$  با مقدار ناخالصی ۰.۰۱ مول است. همچنین با محاسبه مشخصه‌های  $C^*$  و  $h$  می‌توان شدت و خلوص رنگی رنگ قرمز نمونه‌ها را مشاهده کرد. با توجه به جدول ۲ با افزایش میزان کرم درون ساختار در نمونه‌های  $M_1$  تا  $M_3$  خلوص و شدت رنگ قرمز افزایش می‌یابد، اما برای نمونه  $M_4$  این روند تغییر می‌کند و شدت رنگی آن نسبت به سه نمونه قبلی کاهش می‌یابد. این تغییر روند ناشی از افزایش مقدار کرم درون ساختار کریستالی، می‌تواند به دلیل تشکیل اکسیدهای قلع بیشتر در کنار ساختار اصلی باشد.

جدول ۲: مشخصه‌های رنگی رنگدانه‌های پودری سنتز شده.

نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$	$h$
$M_1$	۵۲.۴۸	۲۴.۱۲	۱.۱۳	۲۴.۱۵	۲.۶۹
$M_2$	۵۰	۲۴.۶۵	۱.۱۰	۲۴.۶۷	۲.۵۵
$M_3$	۴۹.۱۳	۲۶.۰۱	۱.۳۲	۲۶.۰۳	۲.۹
$M_4$	۴۴.۳۲	۱۹.۱۲	۰.۹۴	۱۹.۱۴	۲.۸۱

## ۲-۲- همگن‌سازی رنگدانه‌ها درون استر و چاپ بر روی سرامیک

جوهرهای ساخته شده با رنگدانه‌ها به روش سیلک اسکرین بر روی سرامیک چاپ و تحت شرایط تولید با دمای ۱۱۳۰ درجه در چرخه تولید به مدت ۴۲ دقیقه پخت شد. تصویر نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک در شکل ۸ مشاهده می‌شود. تصاویر میکروسکوپ

#### ۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از مواد اکسید قلع، اکسید سیلیسیم، کربنات کلسیم و نیترات کرم آب پوشیده، ساختار مالاییت با ناخالصی کرم به عنوان رنگدانه سرامیکی قرمز به روش سرامیکی ساخته شده است. طیف‌های XRD نشان می‌دهد قله‌های مالاییت کمی (۰,۳-۰,۱) جابجایی دارند که ناشی از تغییر ثابت شبکه به دلیل ورود یون‌های کرم در ساختار است. تغییر ثابت شبکه باعث جابجایی و شکافت برخی ترازهای انرژی گردیده و طیف رنگی قرمز حاصل شده است. با تغییر مقدار و روند وارد کردن کرم در ساختار تغییراتی در ساختار و خواص ذرات رنگدانه ایجاد می‌شود. با تغییر مقدار کرم وارد شده در ساختار از ۰,۰۵ تا ۰,۰۱، نسبت مولی، مشخصه رنگی  $a^*$  از ۲۴,۰۱ به ۲۶,۰۳ افزایش یافت؛ اما هنگام تغییر آن به ۰,۰۲ نسبت مولی مقدار  $a^*$  به ۱۹,۱۲ کاهش یافت. برای نمونه‌های  $M_1$  و  $M_2$  رنگدانه‌هایی در ابعاد چند میکرومتر و بی‌شکل در میان ذرات دیده می‌شود؛ اما با افزایش مقدار کرم در نمونه‌های  $M_3$  و  $M_4$  اندازه ذرات کاهش یافته و به میله‌هایی با میانگین اندازه قطر ۱۳۰ تا ۱۴۰ نانومتر تبدیل می‌شود. رنگدانه‌ها درون ۲- اتیل‌هگزیل‌استئارات با آسیاب نمودن همگن‌سازی و محلول حاصل روی سطح سرامیک چاپ می‌شود. تصاویر SEM سطح سرامیک‌های چاپ‌شده اندازه رنگدانه‌ها را حدود ۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد، که بیانگر حضور ذرات با اندازه در محدوده ۱۰۰ نانومتر در محلول همگن شده است. پارامترهای رنگی نمونه‌ها نشان داد که آسیاب باعث کاهش اندازه و تغییر شکل ذرات می‌شود.

#### تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود و مهندس عباس اسماعیلی به دلیل همکاری در بخش صنعت و آقای حجت امراللهی برای گرفتن تصاویر SEM تشکر و قدردانی می‌نماییم.

مشخصه‌های رنگی سطح سرامیک برای نمونه‌های چاپ‌شده روی سطح سرامیک در جدول ۳ نشان داده شده است. از جدول ۳ مشاهده می‌شود که مشخصه  $L^*$  برای همه نمونه‌ها نسبت به رنگدانه آن افزایش یافته است که ممکن است به دلیل وجود لایه انگوب و لعاب روی سطح باشد. مشخصه  $b^*$  برای همه نمونه‌ها مقدار کمی است و با مقدار متناظر رنگدانه‌ها پیش از چاپ تفاوت چندانی ندارد. مشخصه  $a^*$  برای نمونه‌های  $M_1$ ،  $M_2$  و  $M_3$  نسبت به رنگدانه‌های آن کاهش یافته است. در حالی که در نمونه  $M_4$  پس از چاپ مشخصه  $a^*$  افزایش یافته است. برخی پژوهش‌ها نشان داده است که کاهش اندازه ذرات در فرآیند آسیاب کاری می‌تواند باعث تغییر ساختار بلوری ذرات و کاهش مشخصه رنگی  $C^*$  (که با رابطه ۲ تعریف می‌شود) شود [۱۳]. همچنین کاهش اندازه ذرات باعث افزایش سطح مؤثر ذرات و واکنش با محیط لعاب در دمای بالا می‌شود. در جدول ۳ دیده می‌شود که خلوص رنگ قرمز برای تمامی نمونه‌ها در سرامیک چاپ شده نسبت به نمونه‌های پودری کاهش داشته اما قابل قبول می‌باشد و در محدوده زاویه قرمز می‌باشد.

جدول ۳: مشخصه‌های رنگی به‌دست‌آمده از سطح سرامیک‌های چاپ‌شده با رنگدانه‌های سنتز شده.

نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$	h
$M_1$	۸۱,۷۷	۱۰,۸۲	۲,۷۴	۱۱,۱۶	۱۴,۲۱
$M_2$	۸۰,۶۶	۱۲,۱۹	۲,۸۸	۱۲,۵۲	۱۳,۲۹
$M_3$	۷۸,۷۷	۱۵,۱۲	۲,۹۰	۱۵,۳۹	۱۰,۸۵
$M_4$	۷۳,۴۵	۲۰,۴۱	۳,۳۳	۲۰,۶۷	۹,۲۶

#### ۵- مراجع

۱. س. م. م. میرحسینی، م. ع. فقیهی ثانی، م. ریاحی، بررسی سازوکار تشکیل رنگدانه صورتی آهن - زیرکون به روش سل - ژل و بررسی اثر آهن. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۰)، ۵، ۱۸۹-۱۹۸.
۲. 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(2013), 149-156.
۳. E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Orera, F. J. La'zaro, M. Ocan, Oxidation state and localization of chromium ions in Cr- doped cassiterite and Cr-doped malayaite. *Acta Materialia.* 51 (2003) 2371-2381.
۴. A. M. Heyns and P. M. Harden, Evidence for the existence of Cr (IV) in chromium-doped malayaite  $Cr^{4+}$ :  $CaSnOSiO_4$ : a resonance Raman Study 1. *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999), 277-284.
۵. H.-S. Lee, B.-H. Lee, Synthesis of Sphene ( $CaSnSiO_5$ )-Pink Pigments with  $CrCl_3$ . *J. Korean Ceram. Soc.* 46(2009), 405-412.
۶. S. Abe, H. Yamane, H. Yoshida, Synthesis and photoluminescence of Ca-(Sn,Ti)-Si-O compounds. *Mater. Res. Bull.* 45(2010), 367-372.
۷. G. Monrós, H. Pinto, J. Badenes, M. Llusar, M. A. Tena, Chromium(IV) Stabilisation in new ceramic matrices by coprecipitation method: application as ceramic pigments. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631(2005), 2131-2135.
۸. V. Harisanov, R. S. Pavlov, I. T. Marinova, V. Kozhukharov, J. B. Carda, Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2013) 429-435.



9. A. K. Shanker, B. Venkateswarlu, Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action. *Earth Systems Environ. Sci.* 2011, 650–659.
10. E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Orera, F. J. Lázaro, M. Ocaña, Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite. *Acta Mater.* 51(2003), 2371–2381.
11. S. Borcǎnescu, I. Lazǎu, R. I. Lazǎu, C. Pǎcurariu, Studiul comportǎrii pigmentilor roz cu structurǎ de malayait în colorarea glazurilor pentru faianǎ de menaj. *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.* 43(2013), 90–95.
12. C. Zanelli, G. L. Gǔngǒr, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color. *Ceram. Int* 41(2015), 6507–6517.
13. G. L. Gǔngǒr, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, C. Zanelli, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution. *Ceram. Int.* 41(2015), 6498–6506.
14. A. Safari, M. Allahverdi, E. K. Akhavan, Solid freeform fabrication of piezoelectric sensors and actuators. *Mater. Sci.* 41(2006), 177–198.
15. P. S. R. K. Prasad, A. V. Reddy, P. K. Rajesh, P. Ponnambalam, K. Prakasan, Studies on rheology of ceramic inks and spread of ink droplets for direct ceramic ink jet printing. *J. Mater. Process. Technol.* 176(2006), 222–229.
16. M. Peymannia, A. Soleimani-gorgani, M. Ghahari, and F. Najafi, Production of a stable and homogeneous colloid dispersion of nano CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment for ceramic ink-jet ink. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34(2014), 3119–3126.
۱۷. م. موسایی، م. ع. فقیهی ثانی، س. باغشاهی، م. احسانی، ساخت رنگدانه نانوساختار آبی آلومینات کبالت به روش هیدروترمال. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱)، ۶، ۲۶۳–۲۷۰.
۱۸. حسینی زری، سنتز و بررسی تاثیر نوع زمینه سرامیکی بر رنگدانه نانوکپسوله هماتیت به روش میکرومولسیون-سل ژل. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱)، ۶، ۳۳–۲۷.
19. S. Obata, M. Kato, H. Yokoyama, Y. Iwata, M. Kikumoto, O. Sakurada, Synthesis of nano CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment for ink-jet printing to decorate porcelain. *J. Ceram. Soc. Japan.* 119(2011), 208-213.
20. M. Salavati-Niasari, M. Farhadi-Khouzani, F. Davar, Bright blue pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals prepared by modified sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52(2009), 321–327.
21. Y. Z. Halefoglu, E. Kusvuran, Preparation of ceramic pigments by sol-gel and combustion methods. *J. Ceram. Process. Res.* 11(2010), 92–95.