available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علوم و فناوری رنگ / ۲ (۱۳۸۷)، ۵۶ ـ ۴۹

سنتز رنگدانه قهوه‌ای بر پایه اسپینل آهن، روی و کروم

بهاره بشیرزاده[۱]، سید حمید جزایری[۲*]، محمدعلی فقیهی‌ثانی[۱،۳]، زیارتعلی نعمتی[۱،۳]
۱ـ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵
۲ـ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵
۳ـ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵
تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۱۲/۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۳/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۳/۲۸

چکیده

در این تحقیق رنگدانه قهوه‌ای بر پایه اسپینل آهن، روی و کروم ساخته شد. ابتدا نمونه مرجع خارجی از طریق مهندسی معکوس با دستگاه‌های XRF ، SEM و XRD مورد آزمایش قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، فرمولاسیون پایه تعیین گردید. سپس اثر درصد اکسید آهن و اکسید روی در فرمولاسیون رنگدانه و نیز شرایط حرارت‌دهی، بر اساس نتایج CIE-Lab، XRF، XRD، SEM و LPSA مورد بررسی قرار گرفت. بهترین رنگدانه با نسبت اکسید روی به اکسید کروم معادل ۱،۱۶ و نسبت اکسید آهن به اکسید کروم معادل ۰،۸۷ در دمای کلسیناسیون ۱۲۵۰ °C، قابل مقایسه با نمونه مرجع ساخته شد. افزودن بیش از ۳ درصد (۳ تا ۷ درصد) رنگدانه در لعاب تغییر قابل ملاحظه‌ای در رنگ ایجاد نکرد و رنگ به حالت اشباع رسید. رنگدانه ساخته شده پایداری شیمیایی و حرارتی مناسبی از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه قهوه‌ای، اسپینل، رنگدانه سرامیکی.

The Synthesis of Brown Pigment Based on Fe, Zn and Cr Spinel

B. Bashirzade, S. H. Jazayeri*, M. A. Faghihi Sani, Z. Nemati

Abstract

In this research,a brown spinel based pigment has been synthesized. At first a reference brown pigment has been analysed by XRF, XRD and SEM. Then according to these results, various formulations have been prepared and calcined at defferent conditions. The obtained pigments have been analysed by CIE-Lab, XRF, XRD, SEM and LPSA. The prepared pigments as well as the reference pigment, have been added to the glaze. Then, after glost firring, their colors have been measured in CIE-Lab system. The results showed that color quality of the optimized pigment (i.e. ZnO/Cr_2O_3=1.6, Fe_2O_3/Cr_2O_3=0.87 and Cal at 1250˚C) prepared it in this work was comparable with the reference one.The prepared pigment showed good thermal and chemical stability. J. Color Sci. Tech. 2(2008), 49-56.© Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Brown pigment, Spinel, Ceramic pigment.

***Corresponding author: Jazayeri@iust.ac.ir**

۱ـ مقدمه

رنگدانه‌های سرامیکی به منظور ایجاد رنگ در لعاب‌ها در صنعت سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. روش ایجاد رنگ در فاز شیشه‌ای این است که بلورهای غیرمحلول رنگی (رنگدانه) به خوبی در فاز شیشه‌ای پخش گردند. اکثر بلورهای مورد استفاده به عنوان رنگدانه‌های سرامیکی به صورت اکسید می‌باشند و دلیل کاربرد آنها پایداری بالای ترکیب اکسیدی در مذاب شیشه‌های سیلیکاتی است. رنگدانه‌های سرامیکی باید دارای پایداری حرارتی بالا، غیرقابل حل در لعاب و مقاوم به واکنش‌های شیمیایی با اسیدها و بازها باشند و همچنین در لعاب گاز تولید نکنند. بیشتر این رنگدانه‌ها، کریستال‌های اکسیدی مخلوط مانند سیلیکات‌ها (زیرکونیم) و اسپینل‌ها هستند. با وجود این که تعداد متعددی از سیستم‌های مختلف رنگدانه موجود است، بیشتر این رنگدانه‌ها از یک روش مشابه تهیه می‌شوند. اولین گام در تولید رنگدانه، کنترل دقیق بر روی انتخاب مواد اولیه است که اکثراً شامل اکسیدهای فلزی یا نمک‌های فلزات مورد نظر می‌باشند. این مواد باید دارای خلوص شیمیایی در مقیاس صنعتی باشند [۲].

مهمترین رنگدانه قهوه‌ای مورد استفاده در صنایع سرامیک اسپینل‌های آهن، روی و کروم هستند. این رنگدانه‌ها دارای ترکیب استوکیومتری $M^{II}M_2^{III}O_4$ می‌باشند. در این ترکیب M^{II}، کاتیون‌های دوظرفیتی Zn و Fe و M^{III} کاتیون‌های سه‌ظرفیتی Cr و Fe هستند. از آنجایی که این رنگدانه‌ها قیمت نسبتاً کمی دارند، در اکثر موارد برای ایجاد رنگ قهوه‌ای انتخاب می‌شوند [۳،۴].

در این تحقیق رنگدانه قهوه‌ای بر پایه اسپینل آهن، روی و کروم ساخته شد. ابتدا نمونه مرجع خارجی از طریق مهندسی معکوس مورد آزمایش قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، فرمولاسیون پایه تعیین گردید. سپس اثر درصد اکسید آهن و اکسید روی در فرمولاسیون رنگدانه و نیز شرایط حرارت‌دهی مورد بررسی قرار گرفت.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد شیمیایی و وسایل

اکسید کروم صنعتی با خلوص ۹۸،۳۹٪، اکسید آهن صنعتی (هماتیت) با خلوص ۹۸،۵۸٪ ، اکسید روی صنعتی با خلوص ۹۸،۱۷٪ و نمونه مرجع رنگدانه قهوه‌ای (شرکت کلروبیا) استفاده شدند.

از دستگاه‌های XRD [1] برای تعیین فازها، XRF [2] برای تعیین آنالیز شیمیایی و SEM [3] برای بررسی ریزساختار و آنالیز عنصری استفاده شد [۲،۵،۶]. همچنین برای تعیین رنگ از دستگاه رنگ‌سنجی [4] در سیستم CIE- Lab استفاده شد. برای مشخص شدن اندازه ذرات و توزیع آنها از دستگاه LPSA [5] استفاده گردید.

۲ـ۲ـ روش کار

با روش مهندسی معکوس، مشخصات نمونه مرجع (رنگدانه قهوه‌ای شرکت کلروبیا) تعیین شد.

نمونه‌های مختلفی با ترکیبات اکسیدهای آهن، روی و کروم مطابق جدول ۱ تهیه گردید. ترکیب نمونه شماره ۱ با نتایج آنالیز عنصری نمونه مرجع مطابقت دارد.

1- X-ray diffraction
2- X-ray fluorescence
3- Scanning electron microscope
4- Color Eye.XTH
5- Laser particle size analyzer

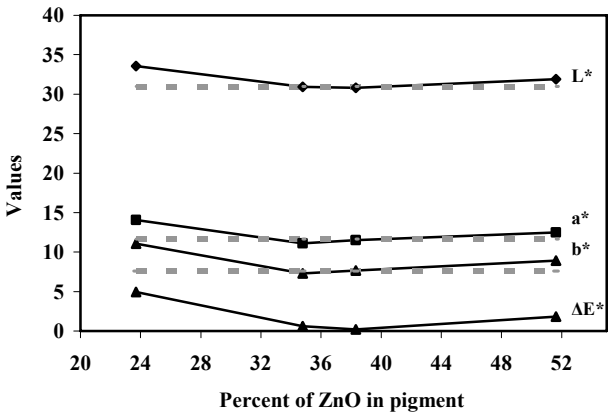
جدول۱: فرمولاسیون نمونه‌های ساخته شده.

نمونه‌ها	ZnO/Cr_2O_3 (نسبت وزنی)	Fe_2O_3/Cr_2O_3 (نسبت وزنی)	ZnO درصد وزنی	Cr_2O_3 درصد وزنی	Fe_2O_3 درصد وزنی
۱	۳	۰،۸۲	۶۲،۵	۲۰،۵	۱۷
۲	۱،۱۶	۰،۵	۴۳،۶۹	۳۷،۵۴	۱۸،۷۷
۳	۱،۱۶	۱	۳۶،۷	۳۱،۶	۳۱،۶
۴	۱،۱۶	۲	۲۷،۹۵	۲۴،۰۱	۴۸،۰۳
۵	۰،۵	۰،۸۷	۲۳،۶۹	۴۰،۷۱	۳۵،۵۸
۶	۱	۰،۸۷	۳۴،۷۹	۳۴،۷۹	۳۰،۴
۷	۲	۰،۸۷	۵۱،۶۲	۲۵،۸۱	۲۲،۵۵
۸	۱،۱۶	۰،۸۷	۳۱،۳۸	۳۲،۹۱	۲۸،۷۶

مراحل ساخت رنگدانه شامل توزین مواد اولیه، اختلاط و همگن‌سازی، حرارت‌دهی (کلسیناسیون)، آسیاب تر، شستشو و خشک کردن می‌باشد [۷]. اختلاط و همگن‌سازی به مدت ۵۰ دقیقه، به صورت خشک در جارمیل آزمایشگاهی (با گلوله‌های آلومینایی) صورت گرفت. سپس کلیه نمونه‌ها در کوره الکتریکی در ۱۲۵۰ ºC به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. محصولات به دست آمده به مدت ۴۰ دقیقه توسط جارمیل به صورت تر آسیاب گردیدند. در نهایت پس از شستشو و خشک کردن، رنگدانه‌های نهایی تهیه شدند. رنگدانه‌های ساخته شده به همراه رنگدانه مرجع به میزان ۵ درصد نسبت به لعاب شفاف (شامل ۹۳٪ فریت و ۷٪ کائولن زدلیتز)، اضافه گردید [۲،۷،۸]. ترکیب شیمیایی فریت در جدول ۲ آمده است. کاشی‌ها در کوره رولری در ۱۱۰۰ ºC طی سیکل ۴۵ دقیقه‌ای پخته شدند. برای تعیین رنگ از دستگاه رنگ‌سنجی استفاده شد. آزمایش‌های XRD با تابش اشعه Cuk با طول موج ۱،۵۴۰۵۹۸۱ انجام گرفت.

۳ـ نتایج و بحث

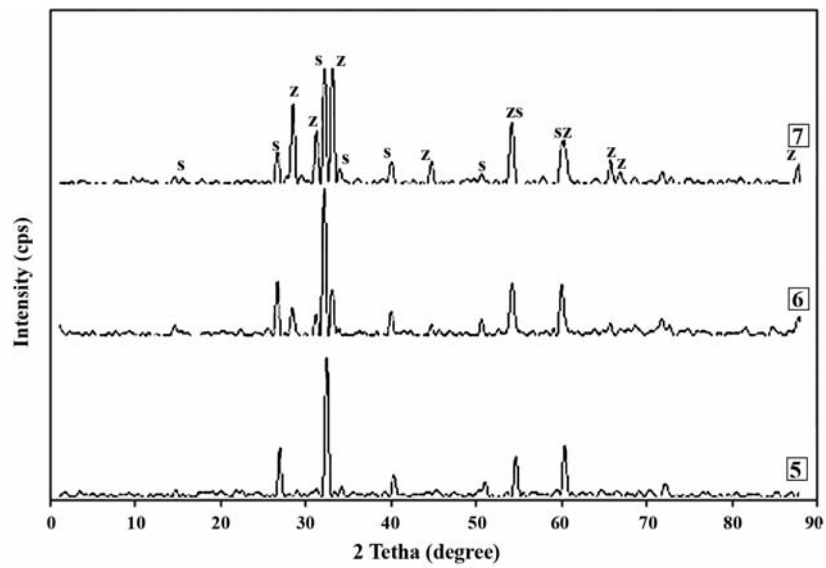
در شکل ۱ با افزایش میزان اکسید روی در فرمولاسیون رنگدانه، مقادیر a*، b*، L* و ΔE* ابتدا کاهش می‌یابند. سپس در محدوده‌ای از ۳۴ تا ۴۰٪ اکسید روی، تغییرات مقادیر a*، b* و L* ناچیز (تقریباً ثابت) و مقدار ΔE* (بر اساس مقایسه با نمونه مرجع) نیز کمتر از یک می‌باشد. در این محدوده نمونه‌ها از نظر رنگ با مرجع مطابقت دارند. با افزایش بیشتر میزان اکسید روی، تغییرات مقادیر a* وb* ناچیز است و فقط مقدار L* افزایش می‌یابد که عامل اصلی افزایش مقدار ΔE* است [۲،۳،۹]. همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که حساسیت پارامترهای a*، b* و L* در منطقه میزان زیاد اکسید روی (۴۰ تا ۶۵٪)، در مقایسه با منطقه میزان کم اکسید روی (۲۳ تا ۳۴٪)، بسیار کمتر است. طیف‌های XRD (شکل ۲)، نشان دهنده تشکیل فاز اسپینلی [$(ZnFe)(FeCr)_2O_4$] و فاز ZnO آزاد است.



شکل ۱: نمودار تأثیر درصد ZnO با نسبت ثابت Fe/Cr :0.87 آزمایش شده در لعاب (خط‌چین مربوط به مقادیر مرجع می‌باشد).

جدول ۲: فرمولاسیون فریت مصرفی.

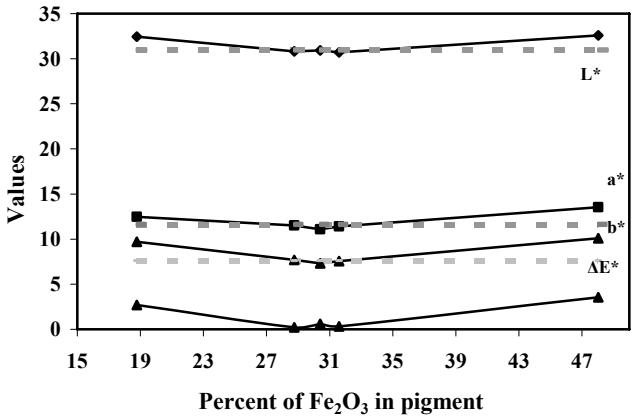
فریت	B_2O_3	ZnO	BaO	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
درصد وزنی	۲،۷	۷	۴،۵	۱	۳،۲	۰،۸۲	۱۲،۵	۰،۳	۶،۵	۶۱،۵



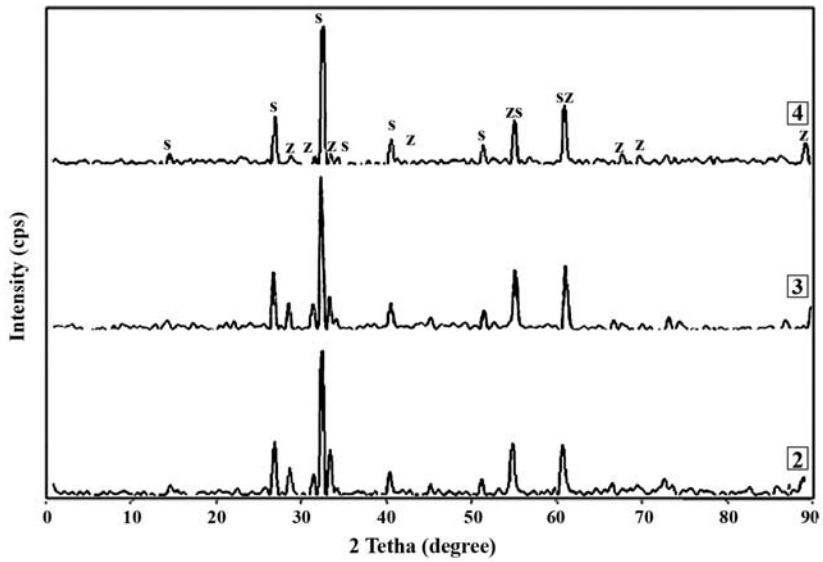
شکل ۲: نمودار طیف XRD مربوط به تأثیر درصد ZnO (Z: ZnO) و [$(ZnFe)(FeCr)_2O_4$] :S).

همچنین با افزایش درصد ZnO درترکیب اولیه، شدت پیک‌های فاز ZnO افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش درصد ZnO از طریق تشکیل فاز ZnO آزاد، تغییرات و میزان *a، *b و *L کمتر می‌شود. اما با افزایش بیش از اندازه فاز ZnO آزاد، مقدار L^* افزایش می‌یابد که البته میزان آن خیلی محسوس نیست. همان‌گونه که از نمودار شکل ۳ مشخص است، ابتدا با افزایش درصد اکسید آهن مقادیر *b، *L و ΔE^* با شیب کمی کاهش می‌یابند و تغییرات در مقدار a^* تغییرات بسیار ناچیز است. سپس در محدوده شامل میزان اکسید آهن ۲۷ تا ۳۳ ٪ مقادیر *a، *b و *L تغییرات بسیار ناچیزی دارند. در همین محدوده مقدار ΔE^* کمتر از یک است و رنگدانه‌ها با نمونه مرجع مطابقت خوبی دارد. اما با افزایش بیشتر میزان اکسید آهن (بیشتر از ۳۳٪) پارامترهای *a، *b، *L و *ΔE افزایش زیادی می‌یابند.

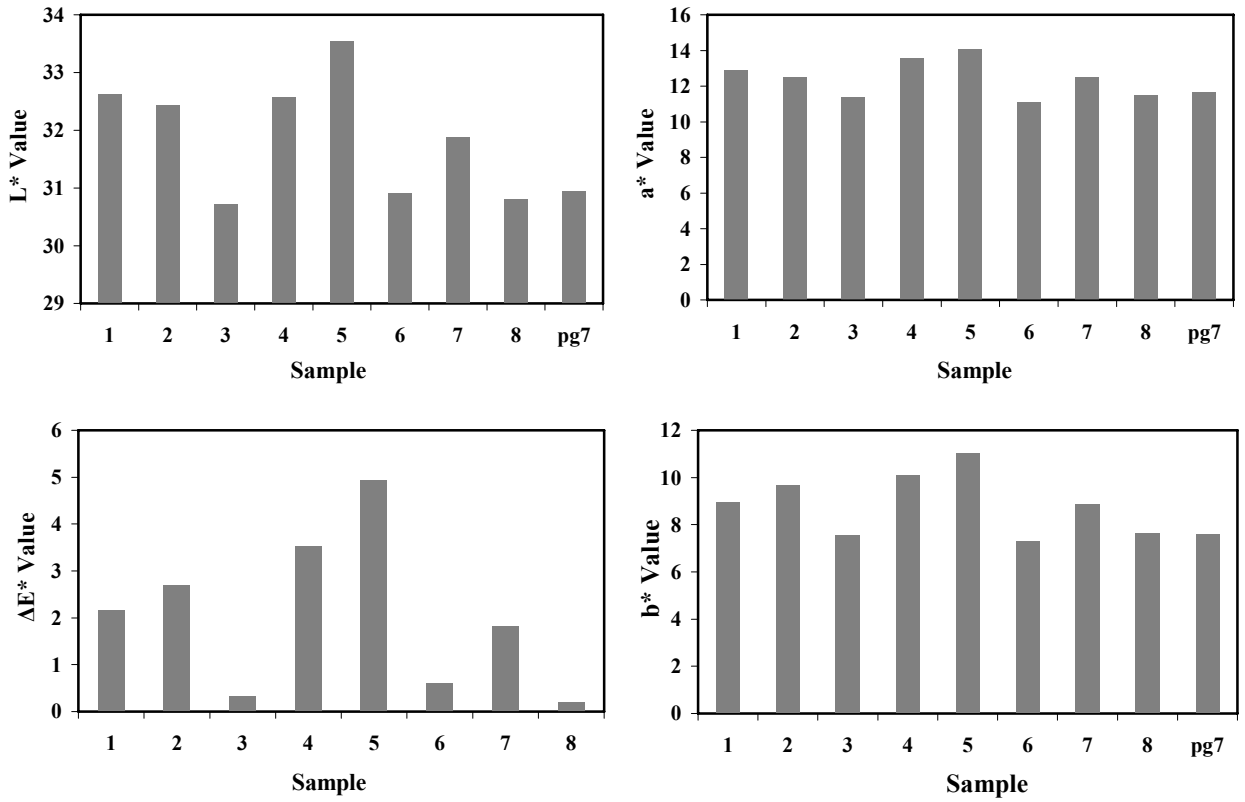
طیف‌های XRD این نمونه‌ها در شکل ۴ نیز نشان دهنده تشکیل فاز اسپینلی [$(ZnFe)(FeCr)_2O_4$] و ZnO آزاد است. با توجه به نمودار با افزایش درصد Fe_2O_3، اکسید روی بیشتری به شکل ساختار اسپینل در آمده و میزان تشکیل فاز ZnO آزاد کاهش می‌یابد. کاهش فاز ZnO آزاد، می‌تواند به دلیل کاهش درصد اکسید روی و نیز افزایش درصد Fe_2O_3، در ترکیب اولیه باشد که باعث افزایش شدید مقادیر *a، *b، *L و *ΔE شده است. مشخصات *a، *b، *L و *ΔE مربوط به تمامی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه مرجع (pg7)، در شکل ۵ ارائه شده است. نتایج موجود در شکل‌های ۵ و ۶ نشان دهنده تطابق زیاد ویژگی‌های رنگی نمونه مرجع و نمونه شماره ۸ است.



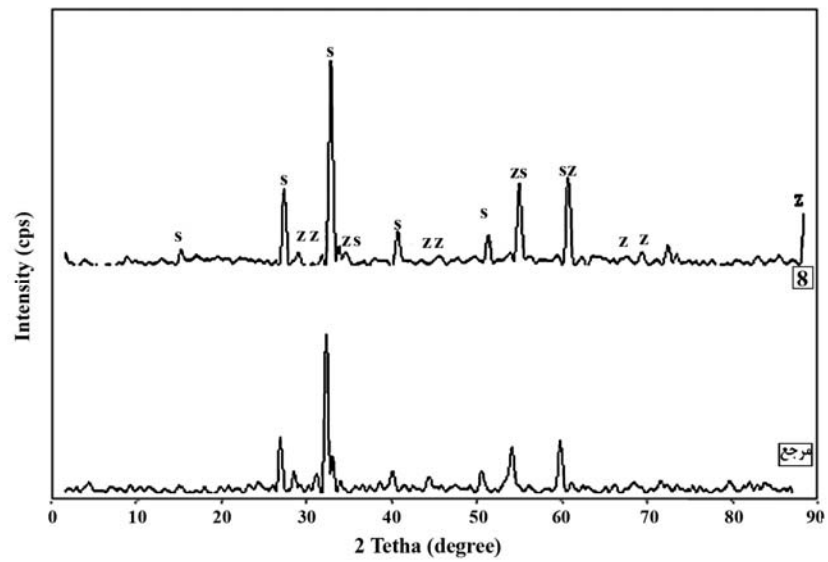
شکل ۳: نمودار تأثیر درصد Fe_2O_3 با نسبت ثابت Zn/Cr :1.16 آزمایش شده در لعاب.



شکل ۴: طیف XRD مربوط به تأثیر درصد Fe_2O_3 (Z: ZnO) و [$(ZnFe)(FeCr)_2O_4$:(S].



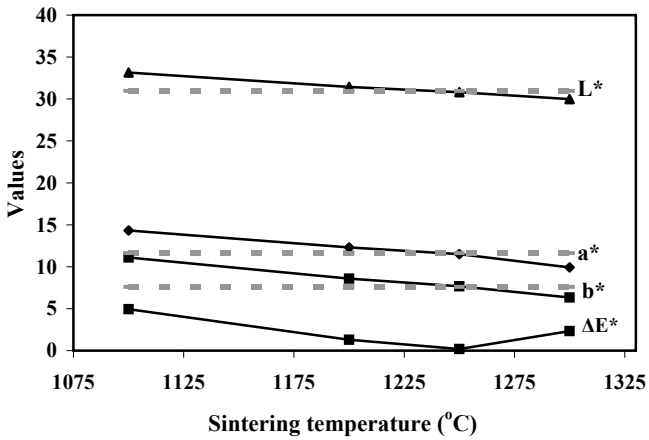
شکل ۵: نتایج CIE-lab کلیه رنگدانه‌ها در مقایسه با نمونه مرجع.



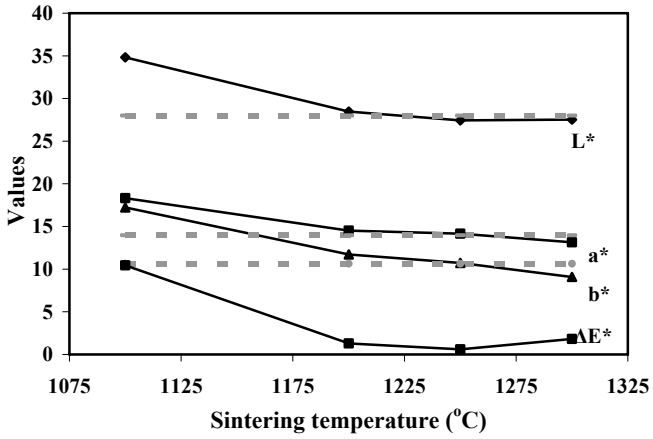
شکل ۶: نمودار XRD مربوط به مقایسه مرجع با نمونه شماره ۸ (Z: ZnO [S: $[(ZnFe)(FeCr)_2O_4]$).

با توجه به نمودار شکل ۷، مقادیر L^*، a^* و b^* با افزایش دمای کلسیناسیون کاهش می‌یابند. نمونه ساخته شده در ۱۲۵۰°C، با مرجع مطابقت خوبی نشان می‌دهد (ΔE^* نزدیک به صفر) بنابراین، ۱۲۵۰ °C دمای بهینه جهت کلسیناسیون انتخاب شد. از پودر رنگدانه‌های ساخته شده در دمای کلسیناسیون ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ °C آزمایش CIE-lab به عمل آمد. همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، با افزایش دمای کلسیناسیون مقادیر a^*، b^* و L^* کاهش می‌یابند، اما نتایج آن با نتایج آزمایش شده در لعاب هم از نظر مقدار و هم از نظر روند، کمی متفاوت است. همچنین مقادیر a*، b* و L* از ۱۲۰۰ °C به بالا تغییر زیادی نکرده‌اند، که نشان می‌دهد رنگ ظاهری نمونه‌ها از دمای کلسیناسیون ۱۲۰۰ °C به بعد (تا ۱۳۰۰ °C) به دما حساس نیست و تغییر قابل توجهی نمی‌کند و تنها نمونه کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ °C با بقیه تفاوت زیادی دارد. افزایش دما باعث افزایش ثبات شیمیایی و در نتیجه میزان حلالیت کمتر رنگدانه در لعاب و افزایش شدت رنگ می‌گردد. تصاویر SEM نمونه‌های مرجع و بهینه در شکل ۹، نشان دهنده تطابق خوب این نمونه‌ها از نظر مورفولوژی و اندازه دانه‌ها می‌باشد. شکل ۱۰ مربوط به توزیع اندازه ذرات رنگدانه مرجع در مقایسه با رنگدانه بهینه است. اندازه دانه به دست آمده از نمونه‌های مرجع و بهینه در جدول ۳ نشان داده شده است.

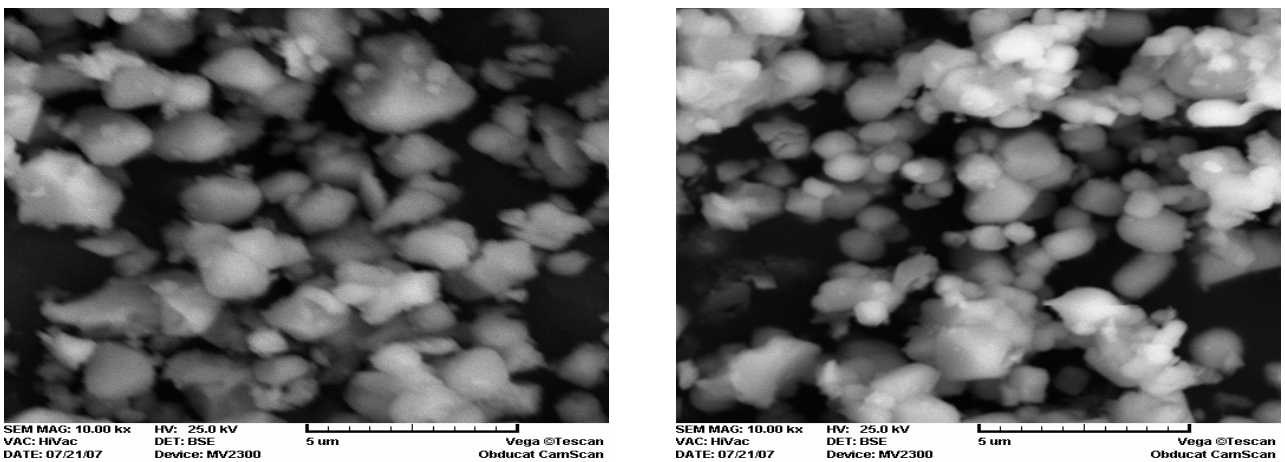
این نتایج نشان می‌دهد که ۵۰٪ از ذرات نمونه مرجع، زیر ۳,۸۲ µm و اندازه ذرات نمونه بهینه، زیر ۳,۱۸ µm است. نمونه بهینه در مجموع دارای اندازه دانه‌های کوچکتری نسبت به نمونه مرجع است، اما اختلاف زیاد نیست. با توجه به کاربرد اصلی این نوع رنگدانه در لعاب و اهمیت درصد مصرف رنگدانه از نظر حساسیت رنگ‌دهی و نیز مقرون به صرفه بودن، پیدا کردن درصد بهینه بسیار مهم است.



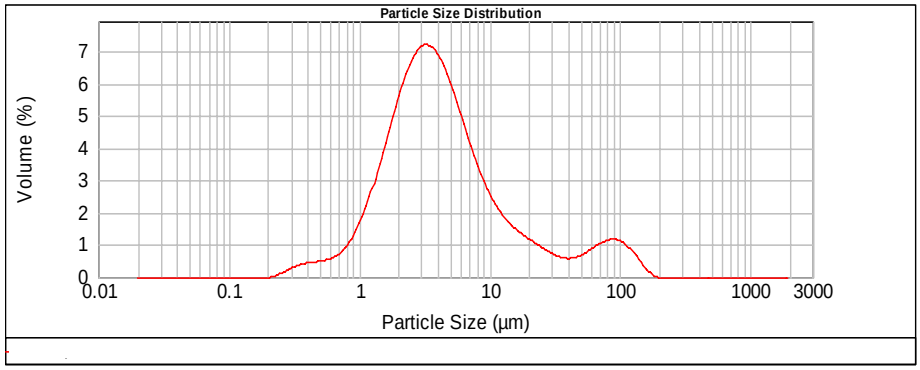
شکل ۷: نمودار نتایج CIE-lab مربوط به تأثیر دمای کلسیناسیون بر رنگدانه ۸ (آزمایش شده در لعاب).



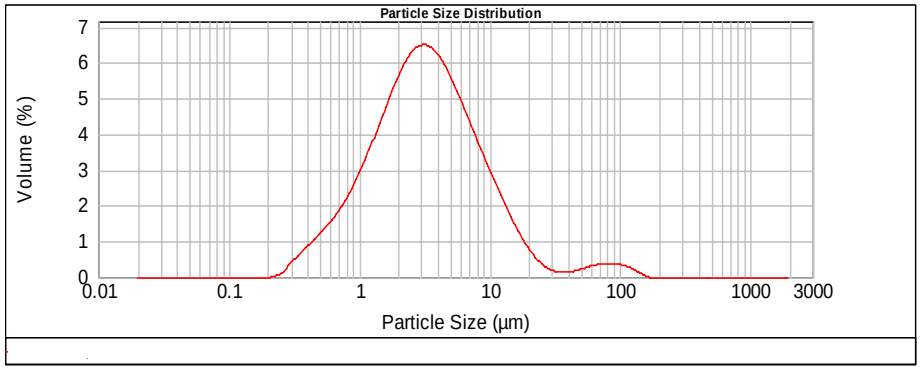
شکل ۸: نمودار نتایج CIE-lab مربوط به تأثیر دمای کلسیناسیون پودر رنگدانه‌ها (شماره ۸).



شکل ۹: تصاویر SEM نمونه مرجع در سمت چپ و رنگدانه بهینه در سمت راست.



(الف)

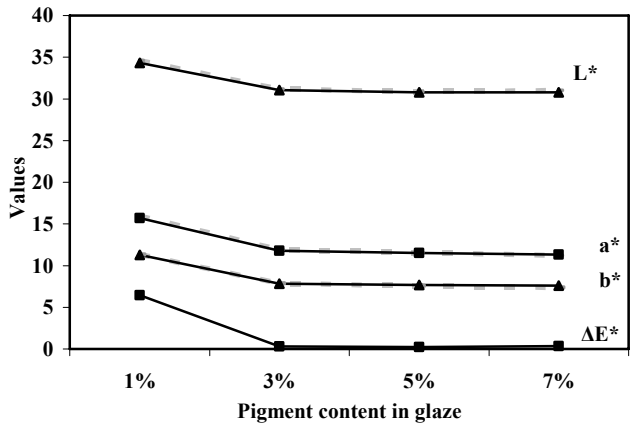


(ب)

شکل ۱۰: نمودار توزیع اندازه ذرات (الف) نمونه مرجع و (ب) نمونه رنگدانه بهینه.

جدول ۳: اندازه دانه‌های نمونه مرجع و نمونه بهینه.

اندازه دانه	نمونه مرجع	نمونه بهینه
d(۱۰)	۱,۳۴۸ µm	۰,۹۰۶ µm
d(۵۰)	۳,۸۲ µm	۳,۱۸۱ µm
d(۹۰)	۲۴,۸۳۷ µm	۱۱,۲۶۵ µm



شکل ۱۱: نمودار نتایج CIE-lab مربوط به تأثیر میزان رنگدانه در لعاب.

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که نمونه مرجع و بهینه کاملاً بر هم منطبق هستند. همچنین مقادیر ۳، ۵ و ۷٪ رنگدانه در لعاب دارای خواص رنگی یکسان و دارای ΔE^* کمتر از یک هستند، که برای مقرون به صرفه بودن نمونه ۳٪ با خواص رنگی مناسب انتخاب می‌گردد. همچنین رنگدانه ساخته شده (شماره ۸) و نمونه مرجع از شرایط مناسبی برخوردار است و علاوه بر حساسیت کم نسبت به درصد مصرف آن در لعاب، در درصدهای کم نیز پایداری مناسبی دارند در نتیجه در مقادیر بالای ۳٪ (تا ۷٪) حساسیت رنگدانه به میزان مصرف کاهش می‌یابد.

۴ـ نتیجه‌گیری

در این تحقیق رنگدانه قهوه‌ای بر پایه اسپینل آهن، روی و کروم سنتز شد. نتایج نشان دادند که در نسبت‌های اکسید آهن به اکسید کروم ۰,۸ الی ۱ و با نسبت‌های اکسید روی به اکسید کروم ۱ الی ۱,۱۶، تغییرات بسیار ناچیزی در عوامل مؤثر بر رنگ داشتند و همگی دارای ΔE^* کمتر از یک بودند. این رنگدانه‌ها نسبت به دمای کلسیناسیون حساس و با افزایش دمای کلسیناسیون رنگ آنها سیرتر و قهوه‌ای‌تر شدند. رنگدانه کلسینه شده در ۱۲۵۰°C با نمونه مرجع مطابقت داشت. نتایج XRD تفاوت محسوسی را بین نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف نشان نداد. رنگدانه فوق در مقادیر بیشتر از ۳٪ (تا ۷٪) حساسیتی از نظر مقدار رنگ ایجاد نکرد. در مقایسه نمونه مرجع با نمونه بهینه، نتایج تقریباً مشابه بود. در محدوده ۳۰ تا ۴۰٪ اکسید روی در فرمولاسیون رنگدانه، فاز آزاد ZnO به مقدار بهینه تشکیل گردید. تشکیل فاز آزاد ZnO، باعث کاهش در تغییرات پارامترهای a^*، b^* و L^* شد.

۵ـ مراجع

1. B. Gunter, Industrial inorganic pigments. 2nd edition, Wiley-VCH, (1998), 1-11, 128-130.
2. E. Ozel, S. Turan, Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2003), 2097-2104.
3. Italian Ceramic Society, Colour, Pigments and Colouring in Ceramics. SALA, Modena, (2003), Chapters 1, 2 and 5.
4. R. A. Eppler, D. R. Eppler, Glazes and glass coating. Amer Ceramic Society, (1998), Chapter 8.
5. R. A. Candeia, M. A. F. Souza, M. I. B. Bernardi, S. C. Maestrelli, I. M. G. Santos, A. G. Souza, E. Longo, Monoferrite $BaFe_2O_4$ applied as ceramic pigment. *Ceram. Int.* 33(2007), 521-525.
6. R. J. D. Tilley, Colour and optical properties of materials. John Wiley & Sons, (2000).
7. F. Singer, S. S. Singer, Industrial Ceramics. Kluwer Academic Publishers, (1963), 605-643.
8. P. P. Budnikov, The technology of ceramics and refractories. Cambridge, M.I.T. Press, (1964).
9. S. Dietrich, K. Akos, H. Jenny, Brown spinel pigments based on zinc chromite, method of their production and use. US Patent 5254162, (1993).