

## سنتر احتراقی رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکرون بر پایه کرومیت کبالت حاوی منگنز

وحیده معراجی فر<sup>۱</sup>، مهدی قهاری<sup>۲\*</sup>، رحیم نقی‌زاده<sup>۱</sup>، حمیدرضا رضایی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت

<sup>۲</sup> گروه نانو فناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

\* maghahari@icrc.ac.ir

### چکیده:

استفاده از رنگدانه مشکی (با اندازه ذرات میکرونی) از دیرباز در صنعت سرامیک مرسوم بوده است. اخیراً با توسعه صنعت تهیه‌ی جوهرهای سرامیکی به منظور چاپ دیجیتال بر روی کاشی، رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکرون مطرح شده است. با تغییر اندازه ذرات، شید رنگی آنها نیز تغییر خواهد کرد. در این پژوهش سنتر رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکرون بر پایه کرومیت کبالت با افزودن منگنز در درصدهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. از روش احتراقی برای سنتز این رنگدانه استفاده شده است. از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی فازها، برای تعیین شکل و اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (EM) و برای بررسی ویژگی‌های رنگی نمونه‌ها از آزمون رنگ سنجی (CIELAB) استفاده شد. نتایج بیانگر این بود که مقدار بهینه‌ی درصد منگنز برای رسیدن به رنگ مشکی مطلوب، حدود ۰/۹ درصد مولی ساختار میزبان ( $Mn_{0.9}CoCr_{1.1}O_4$ ) بود. حضور منگنز سبب تغییر رنگ از محدوده‌ی سبز به مشکی شد. همچنین پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار اسپینلی است. مورفولوژی ذرات به دست آمده نشان می‌دهد که ذرات در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر با استفاده از روش سنتر احتراقی تشکیل شده‌اند.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۱۶ آبان ۱۳۹۶

### کلید واژه:

رنگدانه مشکی، سنتر احتراقی، کرومیت کبالت، اسپینل، جوهر سرامیکی

### ۱- مقدمه

این تفاوت که در این روش یک جوهر سرامیکی بر روی سطح کاشی پاشش می‌شود. حین پخت کاشی در کوره، مواد آلی از جوهر خارج می‌شوند و رنگ بر روی سطح کاشی تثبیت می‌شود. از مزایای این نوع چاپ می‌توان به امکان استفاده از چندین نازل، قابلیت اعمال طرح با کیفیت ۱۲۰۰ dpi و کنترل آسان پارامترهای چاپ اشاره کرد [۱-۳].

فناوری چاپ بر روی کاشی با جوهرهای سرامیکی در دهه‌های اخیر مورد توجه کارخانجات کاشی و سرامیک زیادی قرار گرفته است. اصول اولیه چاپ در این روش همانند چاپ بر روی کاغذ با استفاده از چاپگرهای جوهر افشان است، با



منگنز و درصد بالای کبالت استفاده می‌شود. همچنین برای رنگ مشکی با ته‌رنگ قرمز که سیستم عاری از کبالت است، اسپینل مس، کروم به کار می‌رود [۵-۷].

متداول‌ترین سیستم رنگ، سیستم استاندارد شناخته شده CMYK است. این سیستم مخفف رنگ‌های سیان (Cyan)، مجنتا (Magenta)، زرد (Yellow) و مشکی (Black) است. البته در مورد مشکی به جای واژه‌ی B از K استفاده شده است تا با آبی (Blue) اشتباه گرفته نشود. برخی از رنگ‌های تجاری شامل  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  برای سیان، Au برای مجنتا،  $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$  برای زرد و اسپینل‌های حاوی Cu-Cr-Fe-Mn برای رنگ مشکی می‌باشد [۳ و ۸]. سیان، مجنتا و زرد با درصد‌های مختلف بر روی هم نشانده می‌شوند تا بدین‌وسیله رنگ‌های مختلف پدید آید، هنگامی که این رنگ‌ها به طور ۱۰۰ درصد هم‌پوشانی کنند، رنگ قهوه‌ای تیره پدید می‌آید به همین دلیل جوهر مشکی به‌صورت جداگانه مورد نیاز می‌باشد.

در رنگدانه‌های سرامیکی زیر میکرونی با کاهش اندازه ذرات دو پدیده‌ی کلی رخ می‌دهد که یکی مربوط به تغییر خواص نوری و دیگری مربوط به رفتار پخت آن می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، جذب و پخش نور تا حدی افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند یا کاهش می‌پذیرد. از طرف دیگر با کاهش اندازه ذرات احتمال انحلال و یا واکنش رنگدانه‌ها با لعاب یا بدنه به شدت افزایش می‌یابد که می‌تواند موجب تغییر شیمیایی یا مینرالی رنگدانه گردد.

از مهم‌ترین رنگدانه‌های اسپینلی می‌توان به اکسید مس دوپ شده با منگنز و رنگدانه کرومیت کبالت اشاره نمود.

رنگدانه‌های سرامیکی ترکیباتی از جنس اکسیدها، سولفیدها، کرومات‌ها، مولبیدات‌ها، سیلیکات‌ها و آلومینوسیلیکات‌ها هستند که دارای رنگ‌های متنوعی بوده و به عنوان مواد ایجاد کننده رنگ در صنایع سرامیک، پلاستیک، سفال، رنگ‌های صنعتی، جوهر، کاغذ و غیره استفاده می‌شود. این رنگدانه‌ها معمولاً دارای حالیت اندکی در آب بوده و از پایداری شیمیایی خوبی برخوردارند [۴]. رنگدانه‌های مشکی یکی از پر کاربردترین رنگدانه‌ها در صنعت هستند. بخش مهمی از نیاز به این رنگدانه از ترکیباتی مانند دوده و کربن سیاه تامین می‌گردد که معمولاً از این مواد در چاپ‌های دما پایین استفاده می‌شود. این رنگدانه‌ها به مرور زمان خواص نوری خود را از دست می‌دهند و پایداری دمایی کمی دارند، به همین منظور لزوم سنتز رنگدانه‌های مشکی بر پایه سرامیکی ضروری می‌باشد. فرمول کلی اسپینل‌ها را به صورت  $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$  می‌نویسند که پراکنش نشانگر کاتیون‌های موجود در چهاروجهی‌ها و گروه‌های نمایشگر کاتیون‌های موجود در هشت‌وجهی‌ها می‌باشند.  $i$  درجه‌ی معکوس‌پذیری می‌باشد که در اسپینل نرمال برابر صفر و در اسپینل کاملاً معکوس برابر یک می‌باشد. یون‌های  $(\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{Cr}^{3+})$ ،  $(\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{2+})$  و  $(\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{2+})$  به ترتیب تمایل به حضور در مواضع هشت‌وجهی، مواضع چهاروجهی و در هر دو موضع را دارند. رنگدانه مشکی اسپینل آهن، کبالت و کروم یکی از رنگدانه‌های پر کاربرد در صنعت سرامیک است. در برخی سیستم‌ها این رنگدانه به سبب وجود کروم ته‌رنگ سبز پیدا می‌کند. برای یک رنگدانه مشکی با ته‌رنگ بسیار کم آبی، از سیستم اسپینل بر پایه آهن، کبالت، کروم و مقداری



آن می‌توان به اندازه ذرات زیر میکرونی، رنگ مناسب و پایداری حرارتی اشاره کرد. در این پژوهش رنگدانه مشکی کرومیت کبالت به روش احتراقی سنتز شد تا اندازه ذرات نسبت به روش حالت جامد کاهش قابل توجهی داشته باشند. همچنین خواص رنگی رنگدانه با افزودن منگنز مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

سنتز رنگدانه‌های مشکی کرومیت کبالت حاوی یون‌های منگنز از حساسیت بالایی برخوردار است به همین منظور در کلیه آزمایش‌ها از مواد با خلوص بالا و ساخت شرکت‌های معتبر استفاده شد. همچنین برای ساخت محلول‌ها از آب دی‌یونیزه با  $\text{pH} = 7/6$  استفاده گردید. مواد اولیه‌ی استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مواد اولیه مورد مصرف

نام ماده	نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
نیترات کروم	Chromium nitrate	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck
نیترات کبالت	Cobalt(II) nitrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
نیترات منگنز	Magnesium nitrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
اوره	Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Merck

سوخت اوره در  $100\text{ cc}$  آب دیونیزه حل شد. سپس محلول به دست آمده بر روی هیتر در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار داده شد. با شروع تبخیر آب غلظت محلول بالا رفته و ژلی تیره رنگ

روش‌های سنتز این رنگدانه‌ها جهت مصارف تجاری عموماً بر اساس روش‌های تر میباشد. برای سنتز رنگدانه کرومیت کبالت از روش‌های متداول مانند هم‌رسوبی، هیدروترمال و سل ژل استفاده می‌شود. در این بین سنتز احتراقی محلول یکی از روش‌های کارآمد برای سنتز این رنگدانه‌ها به‌شمار می‌رود [۹]. سنتز احتراقی شامل یک واکنش گرمازا بین اکسید کننده‌هایی مانند نیترات‌های فلزی و سوخت‌های آلی نظیر: اوره ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ )، گلایسین ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ )، گلوکوز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )، اگزالیلیک‌دی‌هیدرازید ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ )، کربوهیدرازید ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ )، اسید سیتریک ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) و اتیلن گلیکول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) است. از مزایای این روش می‌توان به سنتز ذرات در اندازه نانو و زیرمیکرونی با خلوص بالا با قابلیت تولید انبوه اشاره کرد [۱۰-۱۲].

جوهرهای سرامیکی مورد استفاده در صنعت سرامیک از دو بخش اصلی تشکیل شده‌اند: رنگدانه و محمل آلی. در این بین رنگدانه نقش اصلی را دارد و از مهمترین ویژگی‌های

### ۲-۲- روش سنتز رنگدانه‌ها

برای سنتز ۱ گرم از رنگدانه با پایه کرومیت کبالت، ابتدا ۱ گرم نیترات کبالت و ۳ گرم نیترات کروم به همراه ۱/۵ گرم



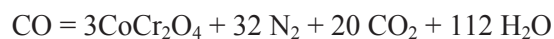
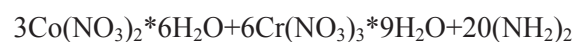
بررسی‌های ریزساختاری در این پژوهش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت LEO مدل Uk 1445VP صورت گرفت. برای بررسی فازی از دستگاه پراش اشعه X (XRD) مدل Siemens D500 استفاده گردید. خواص رنگ سنجی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ساخت شرکت Perkin-Elmer بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ترمودینامیک واکنش

برای محاسبه دمای احتراق واکنش در شرایط آدیباتیک و استوکیومتری می‌توان از رابطه (۱) استفاده نمود. بنابراین دمای آدیباتیک واکنش توسط رابطه (۱) قابل محاسبه است.

$$\Delta H_{T_0}^r = \int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta C_p dT \quad (1)$$



$$C_p(\text{CoCr}_2\text{O}_4) = 167.7 + 0.0177T - 1.40 \cdot 10^6 T^{-2}$$

که در این رابطه  $\Delta H_{T_0}^r$  آنتالپی واکنش سوختن در  $T_{ad}$  است که با استفاده از قانون هس حساب می‌شود، و  $C_p$  تغییر ظرفیت حرارتی محصولات واکنش می‌باشد. ابتدا آنتالپی محصولات توسط اطلاعات موجود در مراجع بدست آمد که در آن ضریب مواد گازی صفر در نظر گرفته شد. در مرحله بعد آنتالپی مواد واکنشگر مورد محاسبه قرار گرفت و با توجه به رابطه زیر از تفریق آنتالپی محصولات و واکنشگرها، آنتالپی واکنش سوختن بدست می‌آید که به دلیل گرمازا بودن واکنش آنتالپی واکنش منفی می‌باشد [۱۳].

ایجاد گردید. با افزایش دما تا  $300^\circ\text{C}$  ژل حاصل به صورت همگن و یکنواخت محترق گردید. محصول واکنش، فوم متخلخل سبز رنگ بود. در ادامه برای تغییر رنگ سبز به مشکی درصدهای مختلف از نیترات منگنز به مواد اولیه طبق جدول ۲ اضافه شد.

جدول ۲- فرمول استوکیومتری نمونه‌ها

مقادیر x	مقدار مول	فرمول رنگدانه
X = 0	Mn = 0 Cr = 0.0749	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
X = 0.3	Mn = 0.0112 Cr = 0.0637	Mn <sub>0.3</sub> CoCr <sub>1.7</sub> O <sub>4</sub>
X = 0.5	Mn = 0.0187 Cr = 0.0562	Mn <sub>0.5</sub> CoCr <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>
X = 0.7	Mn = 0.0262 Cr = 0.0487	Mn <sub>0.7</sub> CoCr <sub>1.3</sub> O <sub>4</sub>
X = 0.9	Mn = 0.0337 Cr = 0.0412	Mn <sub>0.9</sub> CoCr <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>
X = 1	Mn = 0.0376 Cr = 0.0375	MnCoCrO <sub>4</sub>
X = 1.5	Mn = 0.0623 Cr = 0.0125	Mn <sub>1.5</sub> CoCr <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>

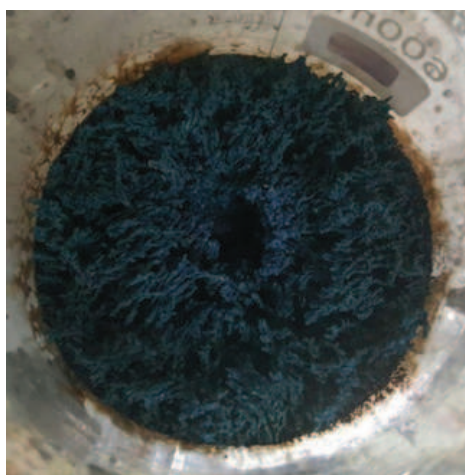
برای تشکیل بهتر فاز اسپینل و قرارگیری یون‌های منگنز در شبکه‌ی میزبان و خروج کربن بجای مانده از سنتز احتراقی، همه نمونه‌ها در دمای  $1000^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت با نرخ  $10^\circ\text{C}$  بر دقیقه حرارت داده شدند. در این مرحله همه نمونه‌ها پس از یک آسیاب نرم از مش ۳۲۵ عبور داده شدند تا رنگدانه‌های با اندازه یکسان و عاری از ذرات درشت بدست آید.



$$\Delta H = H - \text{محصولات H} - \text{واکنشگرها H} \rightarrow \Delta H = -144318.7 - (-14477.6) = (-4877.6) = -139441.1 \text{ KJ/mol}$$

کننده در این نمونه‌ها در حدود ۲/۱۲ می‌باشد که این امر نشان دهنده بازده بالای فرایند احتراق و دمای شعله بالا است. شکل ۱ (الف) نمایی از روند احتراق و شعله آن را نشان می‌دهد. روند گرم شدن در این نمونه ابتدا از بیرون ظرف به داخل می‌باشد و پس از تامین انرژی اکتیواسیون و ایجاد احتراق، روند انتقال گرما از داخل به سمت بیرون تغییر می‌کند. این روند باعث رشد جهت دار ذرات در بستر احتراق می‌گردد. شکل ۱ (ب) نمایی از رشد شاخه‌ای ذرات را در بستر احتراق انجام شده را نشان می‌دهد.

در این حالت دمای شعله احتراق حاصل از سوخت یک مول اوره طبق موازنه استوکیومتری در حدود  $1088^{\circ}\text{C}$  است. این دمای احتراق مربوط به احتراق خشک و به نسبت استوکیومتری است. اما با توجه به وجود مقداری آب در ژل درحال احتراق و حضور نمک‌های نیترات کبالت و نیترات کروم، قسمتی از گرمای حاصل از احتراق صرف تبخیر آب می‌شود. از طرفی گازهای زیادی حین واکنش تولید میشوند، لذا دمای احتراق پس از گذشت مدت زمان کوتاهی افت می‌کند. این دما انرژی لازم جهت تشکیل فوم کرومیت کبالت را به راحتی دارا می‌باشد. نسبت سوخت به اکسید



ب



الف

شکل ۱- (الف) نمایی از شعله‌ی احتراق، (ب) نمایی از رشد شاخه‌ای ذرات

شد. برای جایگزین کردن منگنز در سیستم اسپینلی درصد مولی کبالت در همه نمونه‌ها ثابت نگه داشته شد و با کاهش میزان کروم درصد منگنز افزایش پیدا کرد. بر این اساس در نمونه پایه پیک‌های شاخص کرومیت کبالت با شماره کارت (01-087-0711) به وضوح دیده می‌شوند.

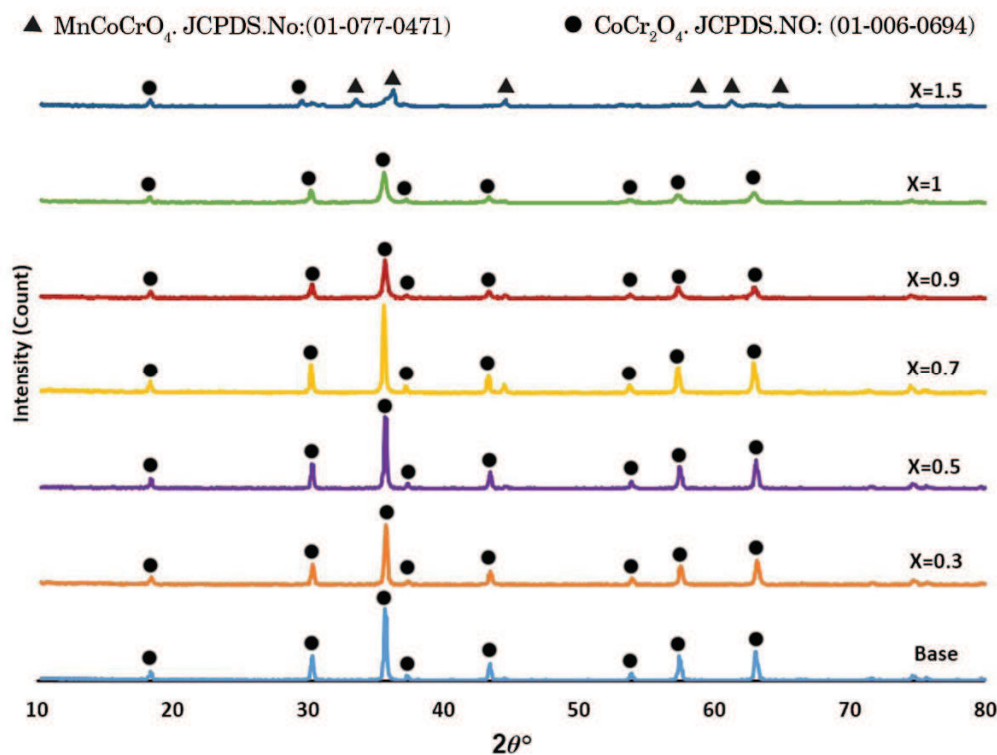
### ۳-۲- شناسایی ساختار

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده را با درصدهای مختلف منگنز نشان می‌دهد. رنگدانه  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  به رنگ سبز است که با جایگزینی منگنز با کروم رنگدانه سنتز شده به رنگ مشکی تبدیل خواهد



نشان می‌دهند. با توجه به شرایط پیک‌ها و حضور منگنز می‌توان نتیجه گرفت که میزان منگنز در محدوده حساسیت دستگاه پراش اشعه ایکس (بالاتر از ۵ درصد وزنی) بوده است. با افزایش مول منگنز تا  $X=1$  شاهد کاهش شدت پیک‌های ساختار کرومیت کبالت با منگنز هستیم. در این نمونه میزان کروم زیر ۵ درصد وزنی بوده و در محدوده حساسیت دستگاه پراش اشعه ایکس نمی‌باشد. اندازه شبکه کریستالی در این دسته از نمونه‌ها ابتدا کاهش و سپس افزایش داشت که این امر به تغییر فاز نسبت داده می‌شود. این اندازه در کمترین میزان خود در حدود  $28/3$  نانومتر و در بیشینه خود در محدوده  $34$  نانومتر بود.

پیک شاخص در محدوده  $35/43$  درجه با ورود دوپنت منگنز به ساختار به سمت درجه‌های بالاتر جابجا شده است و به  $36/06$  درجه رسیده است. فرمول اسپینل مورد نظر به صورت  $Mn_xCoCr_{(2-x)}O_4$  در نظر گرفته شد که  $X$  درصد مولی منگنز است. با افزایش یون‌های منگنز از  $X=0/3$  تا  $X=1$  اندازه شبکه کریستالی از  $33/9$  نانومتر به  $43/3$  نانومتر افزایش یافته است. این افزایش را می‌توان به تنش داخلی و در نتیجه کرنش شبکه کریستالی پایه در اثر ورود یون منگنز در فضاهای خالی شبکه میزبان نسبت داد. پیک‌های بدست آمده در این نمونه‌ها بدون داشتن ناخالصی‌های اکسیدی حضور منگنز در ساختار اسپینلی را



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده کرومیت کبالت حاوی منگنز کلسینه شده در  $1000^{\circ}C$

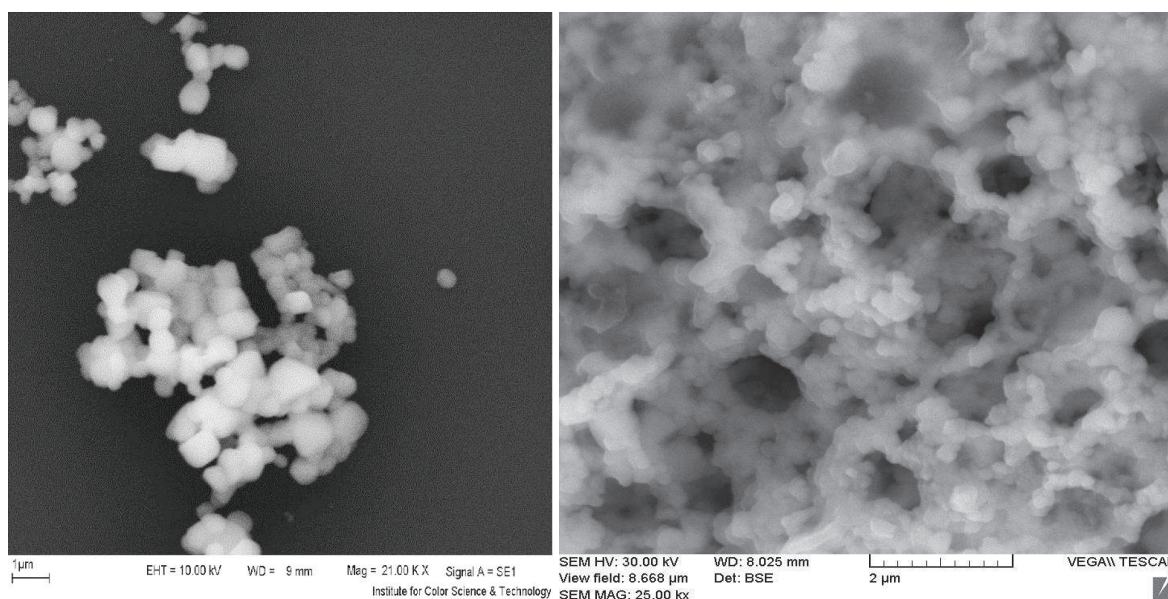




### ۳-۳- شناسایی مورفولوژی ذرات کرومیت کبالت

می‌دهند. این تخلخل‌ها را می‌توان به ماهیت سنتز احتراقی و خروج گازهای ناشی از احتراق نظیر  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NO}_x$  نسبت داد [۱۴]. میانگین اندازه ذرات در این نمونه در حدود ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. در شکل ۳-ب نیز مشاهده میشود با انجام عملیات حرارتی، رشد ذرات صورت گرفته است. اندازه ذرات بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر تخمین زده می‌شود.

شکل (۳-الف) مورفولوژی نمونه کرومیت کبالت سنتز شده به وسیله سنتز احتراقی را قبل از انجام عملیات حرارتی نشان می‌دهد. این شکل بیانگر تجمع ذرات زیر میکرون است که به یکدیگر متصل هستند و ساختاری متخلخل را تشکیل



ب

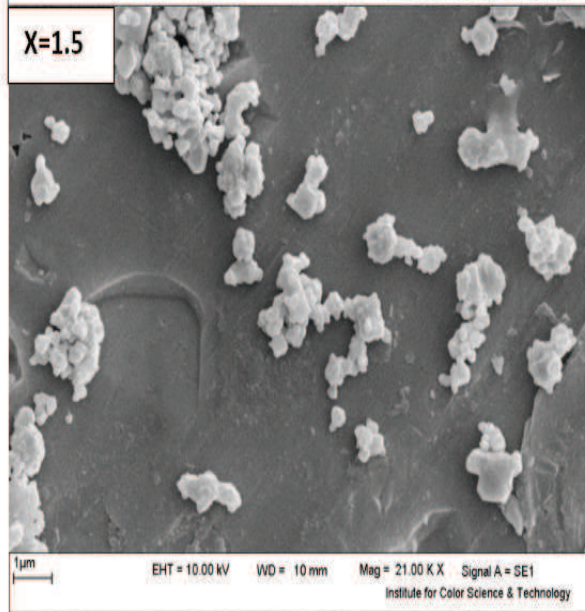
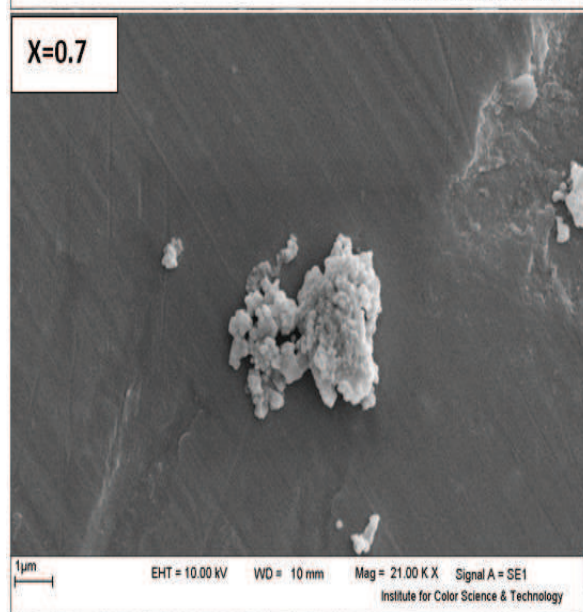
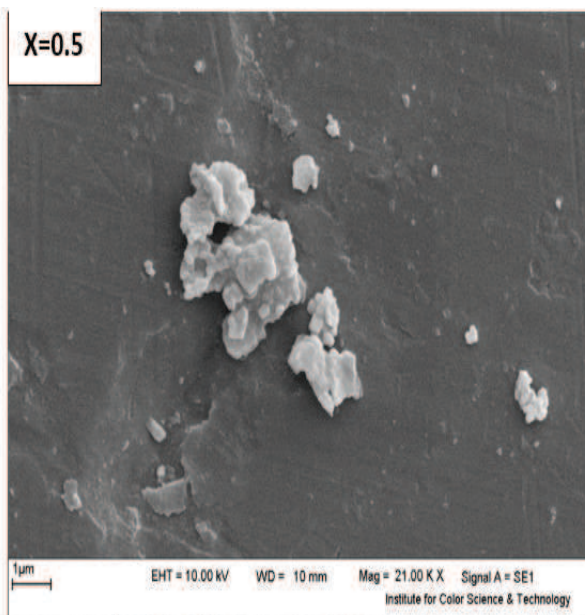
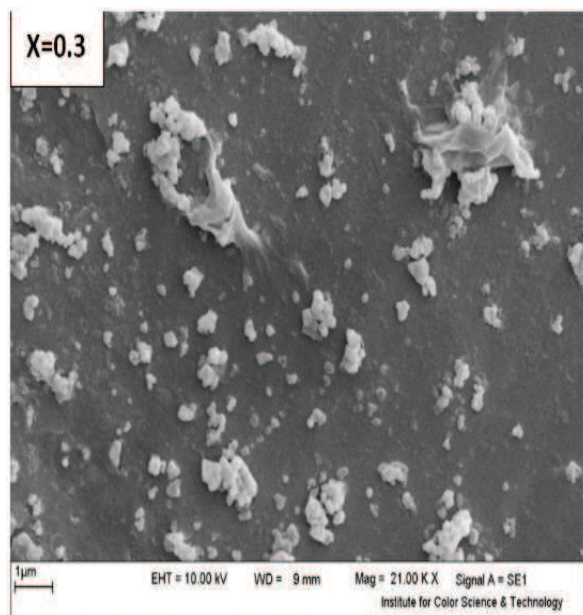
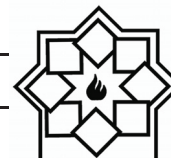
الف

شکل ۳-الف) مورفولوژی نمونه کرومیت کبالت سنتز شده بدون منگنز بعد از احتراق،

ب) مورفولوژی نمونه کرومیت کبالت سنتز شده بدون منگنز بعد از کلسیناسیون در دمای  $1000^\circ\text{C}$

بخشی از پیش ماده نیترات کروم و افزایش نیترات منگنز باشد. با توجه به تفاوت در مقدار گرمایی که این دو پیش ماده ایجاد می‌کنند، تغییرات جزئی در اندازه ذرات دور از انتظار نخواهد بود [۱۵]. اندازه ذرات رنگدانه حاوی منگنز حدود ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر تخمین زده می‌شود.

شکل (۴) مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده با افزودن منگنز را نشان می‌دهد. تفاوت چندانی از نظر شکل ذرات بین نمونه‌های با و بدون منگنز دیده نمی‌شود. در نمونه‌های دارای منگنز به نظر می‌رسد اندازه ذرات کمتر از نمونه‌های بدون منگنز می‌باشد. این موضوع می‌تواند ناشی از کاهش



شکل ۴- ب مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده با دوپنت منگنز پس از کلسیناسیون در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر معمولی

مقدار منفی رنگ آبی را نشان می‌دهد. پارامتر  $L^*$  روشنایی رنگ را بیان میکند که بین عدد  $100-0$  تغییر می‌کند. عدد صفر تاریکی محض و عدد صد روشنایی مطلق را نشان می‌دهد. نتیجه آزمون رنگ سنجی نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. نقطه سفید در

### ۳-۴- رنگ سنجی نمونه‌های مشکی کرومیت کبالت

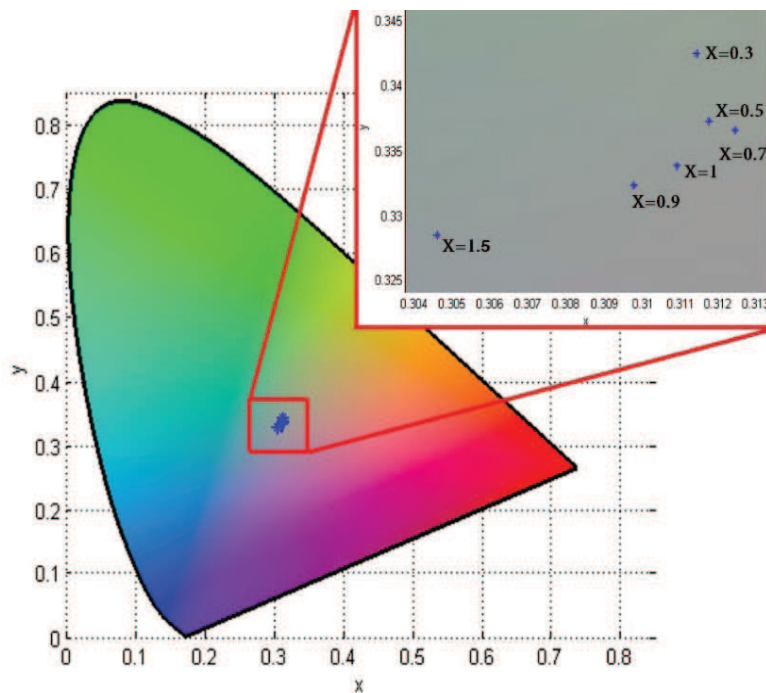
در آزمون CILAB سه پارامتر وجود دارد. پارامتر  $a^*$  با مقدار مثبت، رنگ قرمز و با مقدار منفی رنگ سبز را نشان می‌دهد. پارامتر  $b^*$  با مقدار مثبت رنگ زرد و با





مگنز را نشان می‌دهد. بر این اساس با توجه به خروج از منطقه مرکزی به رنگ‌های مشکی با خلوص و فام بیشتر می‌رسیم. با نگاهی دقیق‌تر به ترتیب بیشترین شدت و خلوص رنگ مشکی متعلق به نمونه  $X=0.9$  درصد مولی از مگنز ( $Mn_{0.9}CoCr_{(1.1)}O_4$ ) می‌باشد.

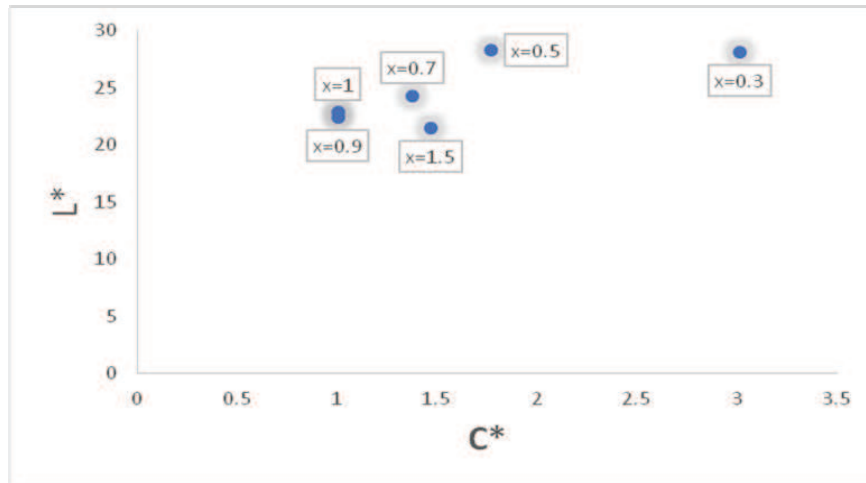
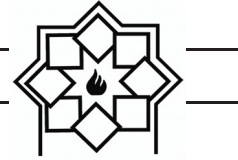
مرکز نمودار، با مقادیر  $x=0.33$  و  $y=0.33$  قرار دارد. هر رنگی را می‌توان توسط مقادیر  $x$  و  $y$  و با طول موج حاکم و خلوص آن در منحنی رسم نمود. در این منحنی خروج از مرکز به منزله ورود به محدوده مشکی است. شکل (۵) نمودار CIE نمونه‌های کرومیت کبالت دوپ شده با



شکل ۵- نمودار CIE نمونه‌های کرومیت کبالت دوپ شده با مگنز

نمونه کمتر باشد به مشکی ایده‌آل نزدیک‌تر است. نمونه‌ی مشکی ایده‌آل  $C^*$  و  $L^*$  صفر دارند. نمونه‌هایی که دارای  $C^*$  و  $L^*$  کمتری هستند در اولویت انتخاب قرار می‌گیرند و به عنوان مشکی ترجیح داده می‌باشند. با توجه به نتایج مندرج در شکل ۶، در اینجا هم نمونه  $Mn_{0.9}CoCr_{(1.1)}O_4$  مناسب‌تر از نمونه‌های دیگر است.

اما بهترین روش برای درک بهتر تغییرات بین نمونه‌های سنتز شده استفاده از مفهوم خلوص یا اشباع رنگ ( $C^*$ ) و محدوده رنگی ( $h$ ) است. نکته قابل توجه در این نمونه‌ها تغییر کم محدوده رنگی است. در فضا رنگ  $L^*C^*h$  مختصات رنگی نمونه‌ها زیر منبع نوری D65 و مشاهده کننده  $15^\circ C$  انجام می‌گیرد. طبق مبانی تئوری هر چقدر اندازه  $C^*$  و  $L^*$  یک



شکل ۶- نمودار  $L^*$  بر حسب  $C^*$  برای نمونه‌های سنتز شده

جدول ۳- اطلاعات بدست آمده از نمونه‌های سنتز شده به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$	$h$
$X=0.3$	28.0913	-2.615	1.4931	3.0112	150.2744
$X=0.5$	28.3031	-1.5975	0.7658	1.7716	154.3892
$X=0.7$	24.3252	-1.2116	0.6495	1.3747	151.8052
$X=0.9$	22.4041	-0.9992	-0.0919	1.0034	185.2555
$X=1$	22.8834	-0.988	0.1783	1.0039	169.7722
$X=1.5$	21.4683	-1.1808	-0.8737	1.4689	216.5001

مشکی مربوط به نمونه‌ی  $Mn_{0.9}CoCr_{(1.1)}O_4$  بود. رنگدانه سنتز شده مناسب برای جوهرهای سرامیکی است.

## مراجع

- [1] Ceramic Pigments for Digital Decoration Inks: an Overview. Process Engineering. cfi/Ber. DKG, Vol. 89, pp. 8-9, 2012
- [2] M. Mott a, J. R. G. Evans. Zirconia: alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. Materials Science and Engineering A271, pp. 344-352, 1999.
- [3] Alexander M. The Xaar guide to single pass printing, Technical White

## ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش رنگدانه‌های مشکی کرومیت کبالت دوطبقه با منگنز به وسیله سنتز احتراقی سنتز شدند. نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشه ایکس نمونه‌های سنتز شده نشان دهنده تشکیل ساختار اسپینل است. با افزایش مقدار منگنز رنگ پودر بدست آمده مشکی با خلوص رنگ مناسب بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه نشان می‌دهد که اندازه ذرات بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر هستند. بر اساس اطلاعات بدست از رنگ سنجی، بهترین نمونه



- [15] M Ghahari, AR Naeimi, Electrophoretic Deposition and an Investigation of Co-Dopants Effect on Luminescence Property of  $Mg_2SiO_4: Eu^{3+}$  Phosphors, Journal of Rare Earths, 2017, article in press.
- [4] Burzacchini B. and Zannini P, Digital ceramic decoration: development of non-impact inkjet decoration systems, in Digital decoration of ceramic tiles, ACIMAC, Italia, pp. 6-12, 2009.
- [5] Taylor, J. R., Bull, A. C., "Ceramic Glaze Technology", Pergamon Press, pp. 39-47 & 138, 1986.
- [6] Sh. Salem, S. H. Jazayeri, F. Bondioli, Effect of pH on Characteristics of  $CoAl_2O_4$  Nano Pigment Obtained by Combustion Synthesis. Journal of color Science and Technology. Vol 5, pp. 345-352, 2012.
- [7] S. Ahmadi, A. Aghae, B. Eftekhari Yekta, Synthesis of Red Pigment by Solution Combustion Method. Journal of color Science and Technology, Vol. 2, pp. 77-85, 2008.
- [8] Baker R. and Chrusciel E. Single-pass digital production printing and deposition, SGIA Journal 1st quarter 2008, pp. 31-34, 2008.
- [9] Newyork, F. A., Kenneth Shaw, "Ceramic Colours and Pottery Decoration", Newyork, F. A., Praeger, p. 155, 1968.
- [10] Werner F. Votava, Gray and Black Stains in Whiteware Glazes, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 40, No. 1, p. 17, 1961.
- [11] Kingery, W., "Introduction to Ceramics", 2nd Edition, John Wiley & Sons, pp. 64 & 991, 1976.
- [12] Richard A. Eppler, Cobalt-Free Black Pigment, Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 60, No. 5, p. 562, 1981.
- [13] K C Patil. M S Hegde. CHEMISTRY OF NANOCRYSTALLINE OXIDE MATERIALS Combustion Synthesis, Properties and Applications. 2008 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [14] K Mostafavi, M Ghahari, S Baghshahi, AM Arabi, Synthesis of  $Mg_2SiO_4: Eu^{3+}$  by combustion method and investigating its luminescence properties, Journal of Alloys and Compounds 555, pp 62-67.