

ساخت رنگدانه‌های کامپوزیتی کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم

دی اکسید به روش سرامیکی و بررسی خواص فیزیکی و نوری آن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهدی رفیعی^۱، محسن خواجه امینیان^{۱*}، حکیمه زارع^۲، رضا دهقان بنادکی^۱

^۱ آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

^۲ گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

* kh.aminian@yazd.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش رنگدانه‌های سبز کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید به ترتیب با مخلوط کردن پودر مواد کروم اکسید و سیلیکا و نیز کروم اکسید و تیتانیوم دی اکسید به روش سرامیکی ساخته شده‌اند. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آسیاب سیاره‌ای درون حلال با نسبت جرمی ۱ به ۴ به مدت ۵ ساعت پخش و همگن گردیده سپس به روش چاپ تخت بر روی سرامیک چاپ و در شرایط صنعتی کارخانه پخت گردید. ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتوی X، شکل و اندازه ذرات ساخته شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و خواص نوری آنها با آزمون‌های رنگ‌سنجی و طیف بازتاب ارزیابی شدند. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوی X نشان می‌دهد در هر دو نمونه ساختار دو فازی به صورت مجزا ایجاد شده است. متوسط اندازه بلورک‌های نمونه‌های کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید به ترتیب ۴۰ و ۳۴ نانومتر اندازه‌گیری شده است. تصاویر SEM نشان می‌دهد میانگین اندازه رنگدانه‌های سبز کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید به ترتیب ۲۹۰ و ۱۴۳ نانومتر است. خواص فیزیکی سرامیک‌های چاپ شده بوسیله SEM و آزمون رنگ‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه رنگدانه‌های سبز کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید بر روی سرامیک چاپ شده به ترتیب ۱۳۱ و ۱۰۶ نانومتر است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ بهمن ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۰ تیر ۱۳۹۹

کلید واژه:

رنگدانه؛ کروم اکسید؛ سیلیکا؛ تیتانیوم دی اکسید؛ سرامیک؛ چاپ

۱- مقدمه

استفاده می‌شوند [۵-۱]. برای این منظور، رنگدانه‌های

معدنی سبز متنوعی توسعه یافته‌اند. رنگدانه‌های سرامیکی

سبز برپایه اکسید کروم به دلیل خواص مقاومت دمایی بالا،

در سرامیک، پوشش و در دستگاه چاپ بیشتر جایگاه ویژه‌ای

رنگدانه‌های سبز معدنی در صنعت سرامیک، پلاستیک،

رنگ، مواد ساختمانی و پوشش‌های شیشه به طور وسیعی



دارند [۱، ۲، ۶]. اغلب رنگدانه‌های سبز شامل ترکیبات کروم در حال استفاده شامل کروم اکسید (Cr_2O_3)، کرومات کبالت (CoCr_2O_4) و آلومینیوم اکسید-کروم اکسید ($\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) و پیروفسفات $\text{BaCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ هستند [۱، ۲]. اغلب این رنگ‌ها شامل عنصر فلز کروم هستند که اثرات مخربی برای محیط زیست به همراه دارند [۷]. بنابراین مصرف کروم بایستی برای رنگدانه‌های سبز کاهش یابد. یکی از راه‌ها، جایگزین یون کروم با عناصر ارزان‌تر و غیر سمی است که روشی موثری برای کاهش استفاده از کروم برای رنگدانه‌های پایه کروم اکسید است [۸، ۹]. از آنجا که افزودن یون دیگر در ساختار رنگدانه می‌تواند باعث تضعیف شدت رنگ رنگدانه شود. بنابراین انتخاب ماده افزودنی بسیار اهمیت دارد. از جمله موادی که می‌تواند به عنوان افزودنی به رنگ کروم اکسید اضافه شود سیلیکا و تیتانیوم است. زیرا علاوه بر ارزان بودن و غیر سمی بودن، برهمکنش خوبی با لعاب سرامیک دارند. به عبارت دیگر، این نوع رنگدانه، دارای دمای گداز کمتری نسبت به کروم اکسید خالص است و حتی در دماهای کمتر از 1200°C نیز برهمکنش مناسبی با لعاب و سطح سرامیک دارد. بنابراین هنگام استفاده از رنگدانه حاوی سیلیکا برهمکنش رنگدانه و لعاب بصورت قابل ملاحظه‌ای تغییر کرده و به هنگام اعمال بر روی سرامیک، سطح آن دارای کلاس سایشی مناسب می‌باشد. در ضمن، سیلیکا فراوان‌ترین ترکیب اکسیدی موجود در پوسته‌ی زمین است که این ماده‌ی شیمیایی در طبیعت به صورت آزاد یا به صورت ترکیب با سایر اکسیدها وجود دارد. خاک رس، آلهالی فلدسپات و سیلیس، مهم‌ترین مواد اولیه‌ی بدنه سرامیک‌ها

هستند [۱۰، ۱۱]. تیتانیوم دی اکسید، ماده‌ی پلیمورف است که دارای ساختارهای بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت است. فاز آناتاز معمولا در دماهای پایین به دست می‌آید. این فاز از نظر ترمودینامیکی شبه پایدار است و اگر در دماهای $500-600^\circ\text{C}$ حرارت داده شود به راحتی به فاز روتایل پایدار تبدیل می‌شود. این انتقال فاز معمولا با رشد بلور همراه است. در عوض فاز روتایل از لحاظ ترمو دینامیکی پایدار است در حالی که دو فاز دیگر شبه پایدارند. فاز روتایل خاصیت آبدوستی نیز دارد و همچنین به دلیل دارا بودن خواص رنگدانه‌ای خوب، می‌توان از آن به عنوان رنگدانه مناسب زیست محیطی نام برد [۱۲، ۱۳].

روش‌های متعددی برای ساخت رنگدانه‌ها مانند روش حالت جامد (سرامیکی)، روش هم رسوبی، سل-ژل، تجزیه حرارتی، هیدروترمال و پلی‌اول وجود دارد [۱، ۲، ۱۴-۱۶]. در میان این روش‌ها، روش حالت جامد روشی ساده برای وارد کردن ناخالصی به داخل ساختار رنگدانه است. این روش از لحاظ عملیاتی راحت است و ناخالصی به ساختار وارد نمی‌شود. از طرفی دمای ساخت رنگدانه در این روش بالاست. بعد از فرایند ساخت به روش حالت جامد، برای تولید جوهر با کیفیت مناسب از رنگدانه‌های حاصل، می‌توان با استفاده از آسیاب گلوله‌ای در حضور حلال آلی اندازه را کاهش داد [۱۷، ۱۸]. روش آسیاب مکانیکی، روشی ساده، ارزان برای تولید نانو ساختارهاست. در کل مهم است که بتوان رنگدانه و جوهری تولید کرد تا بتوان در چاپ دیجیتال استفاده نمود. اگر اندازه ذرات در رنگدانه و جوهر از مرتبه ۱۰۰ نانومتر باشد آنگاه از آنها در چاپ دیجیتال روی سرامیک می‌توان استفاده نمود [۱۷، ۱۸].



کروم اکسید- تیتانیوم دی اکسید مشابه روش بالا و با درصد مولی برابر تهیه شد و نمونه T نام گذاری شد. برای ساخت جوهرها، رنگدانه ها و حلال آلی RMS 102 با نسبت جرمی ۱ به ۴ به مدت ۵ ساعت آسیاب شدند و جوهرها به روش چاپ تخت بر روی سرامیک چاپ شدند. سپس نمونه های چاپ شده در شرایط کارخانه با دوره دمایی ۴۵ دقیقه در داخل کوره با دمای بیشینه 1130°C پخت شدند.

از آزمون پراش پرتو X (X'PertPro (40 kV, 30 mA) با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) برای بررسی ساختار رنگدانه ها استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) VEGA3 TESCAN شکل و اندازه ذرات مشاهده شد. بررسی کمی رنگ رنگدانه ها و جوهرهای چاپ شده بر روی سرامیک نیز با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ سنجی با استاندارد (CIE $L^*a^*b^*$) با دستگاه طیف سنج نوری Xrite sp-64 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع اندازه پودر سیلیکا و تیتانیوم دی اکسید و رنگدانه های کروم اکسید- سیلیکا و کروم اکسید- تیتانیوم دی اکسید را نشان می دهد. با توجه به شکل ۱ (الف) پودر سیلیکا، از ذرات بزرگ میکرومتری تشکیل شده که شکل خاصی ندارند. بر روی این ذرات، ذرات نانومتری قرار دارند که اندازه آنها بین ۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر است. توزیع اندازه این ذرات در شکل ۱ (ب) نشان داده می شود. شکل ۱ (ج) تصویر پودر رنگدانه کروم اکسید- سیلیکا (نمونه S) را نشان می دهد. ذرات شکل گرفته به صورت مجزا هستند و میزان کلوخه

در این پژوهش ترکیب جدید از رنگدانه های سبز بر پایه کروم اکسید با افزودن پیش ماده سیلیکا و تیتانیوم دی اکسید به روش ساده سرامیکی ساخته شدند. سپس با حلال با روش آسیابکاری، جوهر مناسب از دو نمونه رنگدانه ی سبز تهیه و بر روی کاشی به روش چاپ تخت، چاپ شده است. سپس خواص فیزیکی و نوری رنگدانه ها قبل و بعد از چاپ مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از مواد شیمیایی شامل سیلیکا (SiO_2)، تیتانیوم دی اکسید- فاز آاناتاز (TiO_2)، با خلوص ۹۸٪ از شرکت کیمیکس و کروم نیترات آب پوشیده ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون استفاده شده است. برای حلال از ترکیبی با نام تجاری RMS 102 ساخت شرکت اینکو استفاده شده است.

۲-۲- روش کار

رنگدانه های کروم اکسید- سیلیکا و کروم اکسید- تیتانیوم دی اکسید به روش سرامیکی حالت جامد ساخته شدند. برای ساخت رنگدانه کروم اکسید- سیلیکا، کروم نیترات و سیلیکا با درصد مولی برابر به همراه مقداری آب مقطر و به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی تحت همزدن قرار گرفت. محلول حاصل در دمای 110°C قرار داده شد تا خشک شود. سپس پودر خشک شده پخت داده شد. برای این منظور، ابتدا دما از دمای محیط با آهنگ افزایش دمایی ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای 900°C افزایش یافته و به مدت دو ساعت در دمای 900°C تحت اتمسفر محیط باقی ماند (نمونه S). رنگدانه

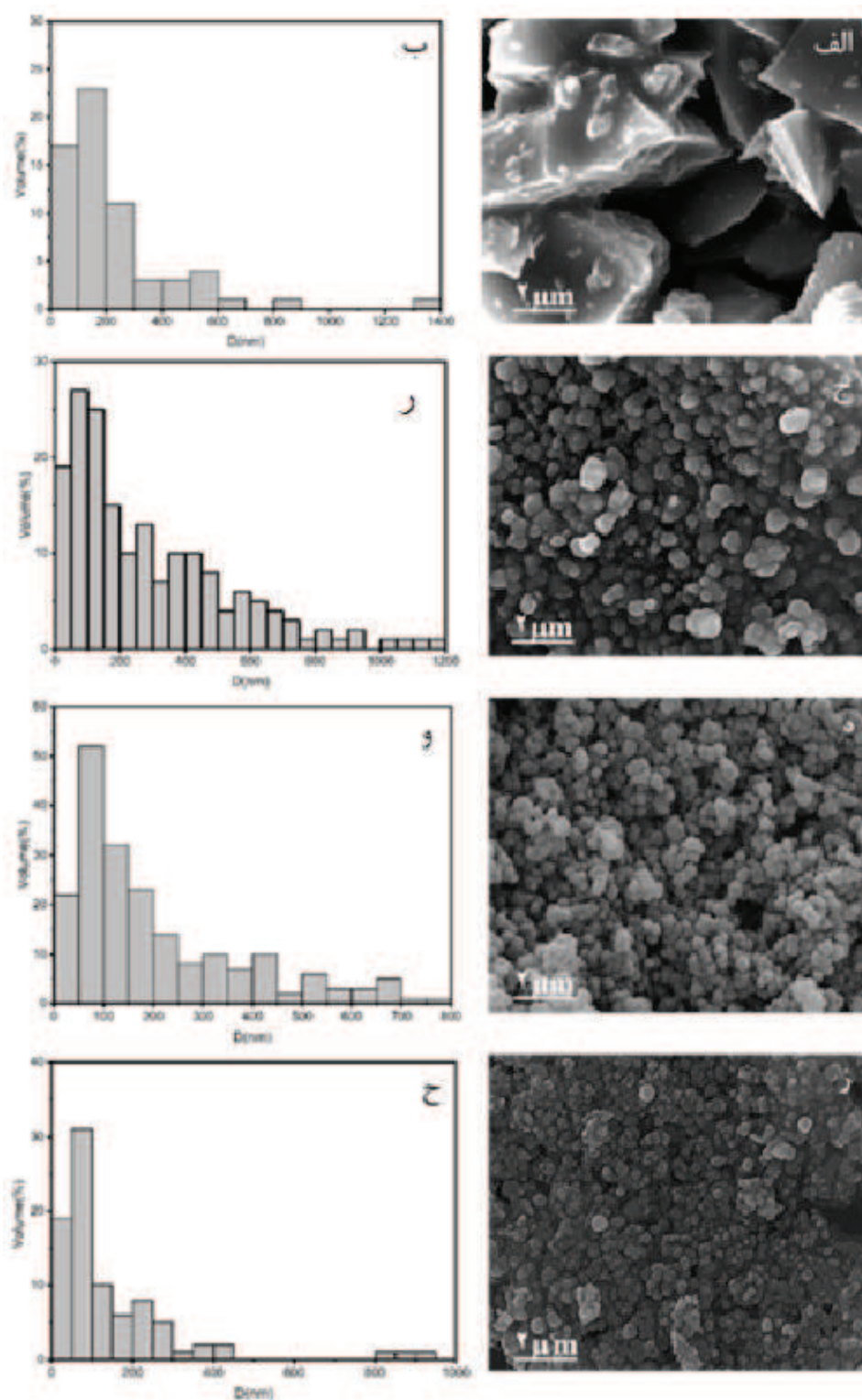


شدن نیز کم است. بر اساس نمودار توزیع اندازه ذرات رنگدانه S در شکل ۱ (ر)، توزیع اندازه ذرات نسبتاً پهن است و بیشتر ذرات اندازه‌ای کمتر از ۳۰۰ نانومتر دارند. رنگدانه‌ها دارای شکل نسبتاً کروی با اندازه متوسط ۲۹۰ نانومتر هستند. فرایند ساخت، باعث شده رنگدانه‌های ساخته شده نسبت به ذرات سیلیکا، کوچکتر شده و شکل منظم و کروی داشته باشند. شکل ۱ (د) تصویر پودر تیتانیوم دی اکسید را نشان می‌دهد. ذرات پودر تیتانیوم دی اکسید نسبتاً کروی شکل با اندازه متوسط ۲۰۳ نانومتر هستند ذرات نیز تا حدودی کلوخه شده‌اند. طبق نتایج حاصل از نمودار توزیع اندازه ذرات در شکل ۱ (و)، اغلب ذرات، اندازه‌ای کمتر از ۲۰۰ نانومتر را دارند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از رنگدانه کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید (نمونه T) در شکل ۱ (ز) نشان داده شده است. رنگدانه‌های ساخته شده کروی شکل هستند و ذرات کلوخه شده‌اند. اندازه متوسط ذرات ۱۴۳ نانومتر است. توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک است و اندازه ذرات در محدوده ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۱ ح). رنگدانه T، نسبت به ذرات تیتانیوم دی اکسید، اندازه‌شان کمتر و توزیع اندازه‌شان باریک‌تر شده است ولی میزان کلوخه شدن ذرات بیشتر شده است. فرایند ساخت و پخت رنگدانه‌ها در دمای ۹۰۰ °C باعث شده اندازه هر دو رنگدانه S و T، نسبت به نمونه اولیه‌شان کاهش یافته و توزیع اندازه باریک‌تری داشته باشند.

شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس رنگدانه‌های S و T بعد از پخت در دمای ۹۰۰ °C را نشان می‌دهد. براساس نتیجه الگوی پراش اشعه ایکس رنگدانه S، قله‌های مربوط به هر دو ترکیب کروم اکسید (Cr_2O_3) و سیلیکا (SiO_2) وجود دارد.

بنابراین هر دوفاز در ساختار وجود دارد. سیلیکا در ساختار بلوری هگزاگونال با گروه فضایی P3221 متبلور شده است. ساختار بلوری کروم اکسید رومبوهدرال و گروه فضایی R-3C است. قله‌های کرم اکسید نسبت به قله مرجع کمی جابه‌جا شده‌اند. علت این جابه‌جایی، ممکن است به دلیل ورود یون-های سیلیکا به ساختار کروم اکسید باشد. شکل ۲ (ب) الگوی پراش اشعه ایکس رنگدانه T را نشان می‌دهد. الگوی پراش، شامل قله‌های ترکیب تیتانیوم دی اکسید فاز (روتایل) و کروم اکسید است. تیتانیوم دی اکسید دارای فاز بلوری روتایل با ساختار تراگونال با گروه فضایی P42/mnm است. در صورتی که فاز بلوری ماده اولیه ذرات تیتانیوم دی اکسید آاناتاز بوده است. در حالت کلی حرارت دهی ذرات تیتانیوم دی اکسید در دمای بالای ۷۰۰ °C فاز آاناتاز به طور یکنواخت و با سرعت به فاز روتایل انتقال فاز می‌دهد [۱۵، ۱۶]. دمای که فاز آاناتاز به روتایل تبدیل می‌شود به ناخالصی‌ها، اندازه و مورفولوژی پودر و پارامترهای دیگر در طول سنتز همچون pH و نوع یون‌هایی، که به تیتانیوم دی اکسید وارد می‌شوند، بستگی دارد [۱۶]. از آنجا که در فرایند ساخت رنگدانه، پخت در دمای ۹۰۰ °C انجام شده است، انتقال فاز از آاناتاز به روتایل مورد انتظار بوده است. کروم اکسید در رنگدانه T مانند نمونه S در ساختار بلوری رومبوهدرال متبلور شده است. جابجایی کمی نیز در قله‌های کروم اکسید مشاهده می‌شود این جابه‌جایی مربوط به ورود یون‌های تیتانیوم دی اکسید به درون ساختار کروم اکسید است. اندازه بلورک‌ها را می‌توان با استفاده از رابطه دبای-شرر (رابطه ۱) محاسبه کرد.

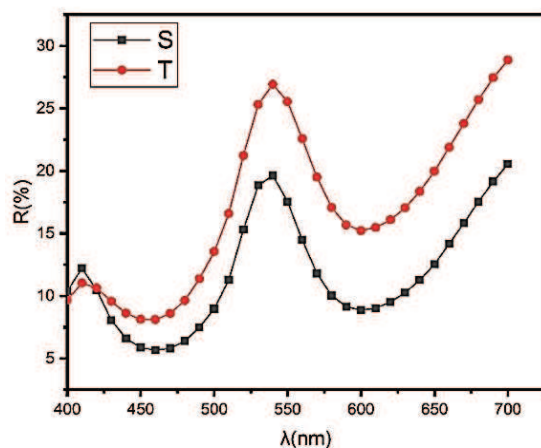
$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$



شکل ۱- تصاویر SEM: (الف) پودر سیلیکا، (ج) رنگدانه S، (د) پودر تیتانیوم دی اکسید، (ز) رنگدانه T و نمودارهای توزیع اندازه ذرات: (ب) پودر سیلیکا، (ر) رنگدانه S، (و) پودر تیتانیوم دی اکسید، (ح) رنگدانه T



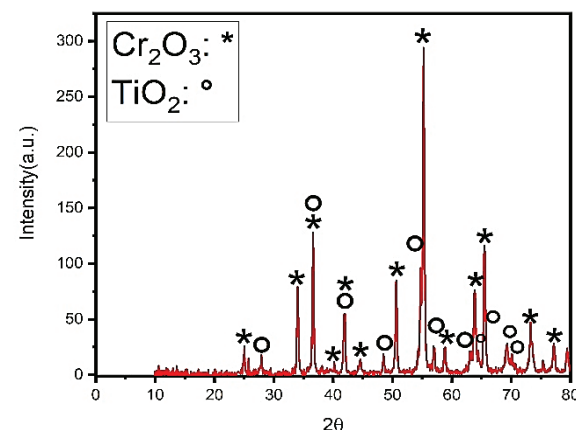
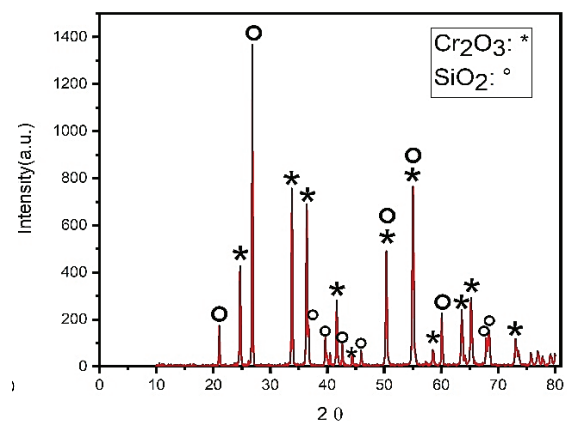
از رنگدانه‌های ساخته شده نمونه S و T در محدوده طول موج مرئی طیف بازتاب نوری گرفته شد. شکل ۳ طیف بازتاب نوری مربوط به دو نانو رنگدانه ساخته شده است. این طیف‌ها در محدوده ۴۵۰-۵۵۰ نانومتر ماکزیمم شدت بازتاب را دارند که نشان‌دهنده رنگ سبز در این محدوده طیف طول موج است. طیف بازتاب نمونه T، کمی به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است که این نشان می‌دهد طیف رنگی دو نمونه کمی با هم متفاوت است.



شکل ۳- طیف‌های بازتاب مربوط به رنگدانه T, S.

جدول ۱ پارامترهای مربوط به رنگ‌سنجی رنگدانه‌های ساخته شده می‌باشد. L^* نشان‌دهنده ی روشنایی رنگ و b^* نشان دهنده ی زردی رنگ و a^* نشان دهنده ی رنگ سبز که هرچه منفی‌تر باشد سبزی رنگ بیشتر است پارامترهای رنگی نمونه‌ها بیانگر سبز بودن که به ترتیب به میزان $a^* = -14/36$ برای نمونه S و $a^* = -10/26$ برای نمونه T می‌باشد که سبزی نمونه S نسبت به نمونه T بیشتر است. از طرفی مقدار b^* و L^* در نمونه T بیشتر از نمونه ی S است همانطور که در طیف بازتاب هم پیش‌بینی شده بود میزان رنگ زردی نمونه T و

در رابطه بالا λ طوج پرتو X تابیده شده از دستگاه پراش اشعه ایکس، K ضریب شکست بلور که برای ذرات کروی این مقدار تقریباً ۰/۹۴ است، θ زاویه پراش، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، و t اندازه بلورک می‌باشد. متوسط اندازه بلورک‌های رنگدانه‌های S و T به ترتیب ۴۰ و ۳۴ نانومتر به دست آمد. اندازه‌ی اندازه بلورک محاسبه شده بر اساس رابطه دبای شرر با اندازه‌ی ذرات در تصاویر SEM، متفاوت است این نشان می‌دهد ذرات، چندبلوری و نانوساختار هستند.

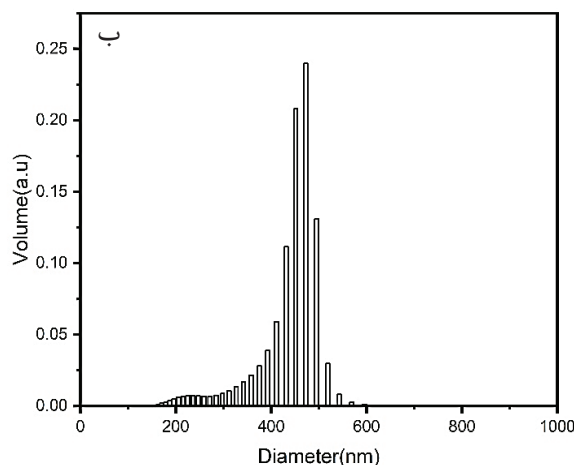
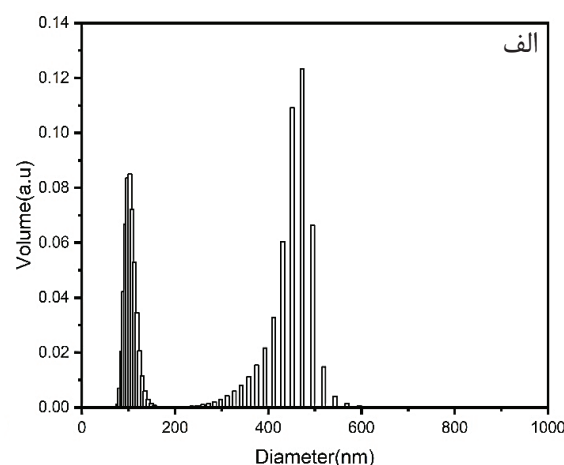


شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس از پودرهای (الف) رنگدانه S، (ب) رنگدانه T



کوچک هستند و انرژی سطحی بالایی دارند و ذرات در همان مرحله پودر به صورت کلوخه بودند. بنابراین فرایند جوهر سازی و آسیاب کردن، نتوانسته بر جاذبه بین ذرات غلبه کند و در آزمون DLS، ذرات بزرگتر دیده می‌شوند.

جوهرهای ساخته شده به روش چاپ تخت و تحت شرایط تولید کارخانه با دمای بیشینه 1130°C با دوره دمایی به مدت ۴۵ دقیقه بر روی سرامیک پخت شدند. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سرامیک بدون رنگ، (ب) سطح سرامیک چاپ شده با استفاده از جوهر S و



شکل ۴- نمودار توزیع اندازه ذرات جوهر:

(الف) نمونه S، (ب) نمونه T

روشنایی آن بیشتر است. علت مشاهده‌ی طیف رنگی سبز- زرد در رنگدانه کروم اکسید- تیتانیوم دی‌اکسید، به دلیل ورود اندکی از یون‌های کروم به درون ساختار تیتانیوم دی‌اکسید در فرایند پخت است. با ورود اتم‌های ناخالصی در ساختار بلوری این مواد ترازهای انرژی جدیدی در نوار انرژی این مواد ایجاد می‌شود. در دمای بالا با تغییر فاز آناز تیتانیوم دی‌اکسید به فاز روتایل و با ورود کاتیون‌های کروم سه ظرفیتی به درون ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، به علت یکسان نبودن شعاع کاتیون‌های کروم و تیتانیوم دی‌اکسید در برخی جهات ساختار کشیدگی یا فشردگی داشته باشد، این تغییرات باعث تغییر رنگ می‌شود [۹].

جدول ۱- پارمترهای رنگ‌سنجی مربوط به رنگدانه‌ها

T و S

نمونه	L*	a*	b*
S	۴۲/۳۱	-۱۴/۳۶	۱۷/۹۴
T	۵۸/۳۴	-۱۰/۲۸	۲۶/۱۹

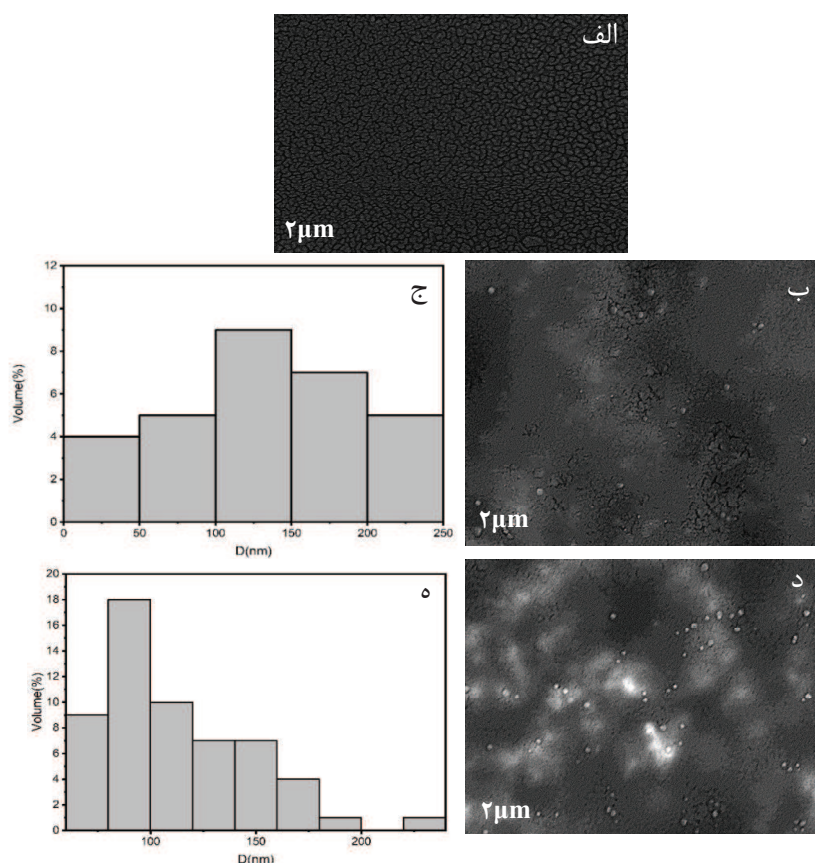
۳-۱- جوهر و چاپ بر روی سرامیک

نمودار توزیع ذرات از جوهر (سوسپانسیون) نمونه‌های T, S که توسط روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) اندازه‌گیری شده در شکل ۴ نشان داده شده است. جوهر S، به دلیل داشتن دو قله از اندازه ذرات، پلی دیسپرس است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه S ۲۷۱ نانومتر است. در فرایند ساخت جوهر، رنگدانه‌ها آسیاب شده اند. به همین دلیل اندازه ذرات در جوهر نسبت به پودر رنگدانه S کاهش یافته است. نمودار توزیع اندازه ذرات جوهر رنگدانه T مونو دیسپرس بودن را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات برای نمونه T، ۴۷۲ نانومتر است. افزایش اندازه ذرات جوهر به این دلیل است که ذرات رنگدانه قبل از فرایند ساخت جوهر



اندازه نانو جوهرهای S و T چاپ شده بر روی سطح سرامیک بعد از فرایند پخت را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات نمونه S و T به ترتیب ۱۳۱ و ۱۰۶ نانومتر است. به دلیل انتخاب مناسب ماده‌های افزودنی سیلیکا و تیتانیوم دی اکسید، ذرات رنگدانه جوهر به هنگام پخت در دمای بالا، با لعاب سرامیک برهمکنش مناسبی داشته باعث شده ذرات ریزتر و همگن‌تر شوند. بنابراین سطح نسبتاً یکنواختی را ایجاد کرده است که در نمونه S یکنواختی بیشتر است. بنابراین کاهش اندازه متوسط ذرات جوهر چاپ شده بر روی سطح سرامیک نسبت به اندازه ذرات در جوهر قبل از چاپ را باعث شده است.

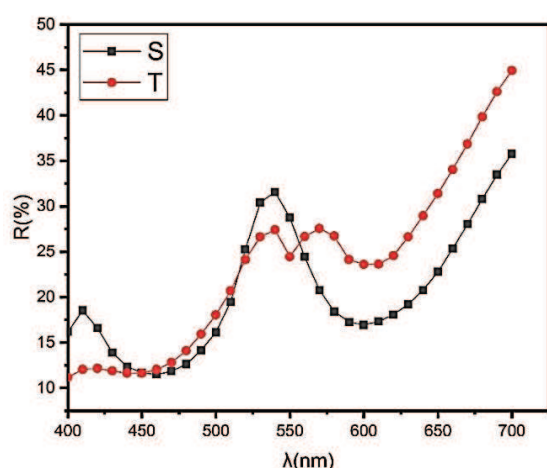
(د) سطح سرامیک چاپ شده با استفاده از جوهر T را نشان می‌دهد. به طور کلی سطح سرامیک خام، دارای شیارها و حفرات نانومتری است (شکل ۵ الف)). همانطور که در شکل ۵ (ب) و (د) قابل مشاهده است جوهر در داخل سطح سرامیک نفوذ کرده و سطح را کاملاً پوشش داده است. از طرفی به دلیل کوچکتر بودن اندازه ذرات جوهرها نسبت به شیارها و حفرات روی سطح سرامیک، باعث نفوذ جوهر در سطح لعاب سرامیک می‌شود. همچنین کلوخگی ناچیز ذرات بر روی سطح سرامیک و بهم‌چسبیدگی برخی دانه‌های رنگی برای هر دو نمونه S و T به دلیل پخت در دمای بالا است. شکل ۵ (ج، ی) نمودار توزیع



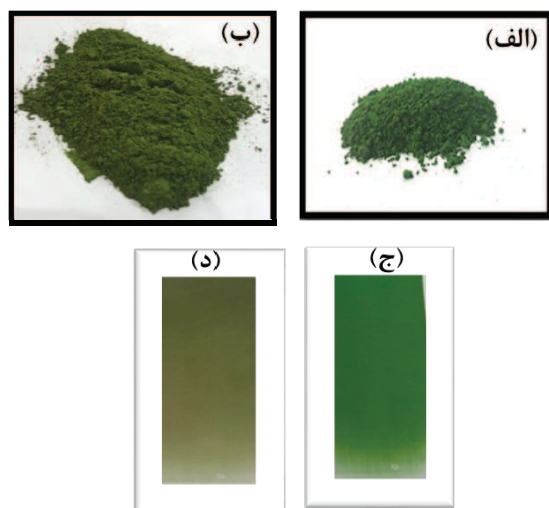
شکل ۵- تصاویر SEM سطح سرامیک (الف) بدون رنگ، (ب) چاپ شده با نمونه جوهر S بعد از پخت و (د) چاپ شده نمونه جوهر T بعد از پخت و نمودارهای توزیع اندازه ذرات نمونه‌های (ج) جوهر S، (ه) جوهر T چاپ شده بر روی سطح سرامیک بعد از فرایند پخت.



سرامیک نسبت به نمونه T بیشتر است. اما میزان زردی نمونه T بیشتر است. با مقایسه جدول ۱ و ۲ نتیجه می‌شود پس از چاپ جوهر بر روی سرامیک‌ها و پخت آنها، روشنایی سرامیک‌های چاپ شده نسبت به نمونه‌های رنگدانه‌ها بیشتر شده است.



شکل ۶- طیف‌های بازتاب مربوط به سرامیک‌های چاپ شده نمونه S, T.



شکل ۷- تصاویر پودر (الف) رنگدانه S، (ب) رنگدانه T و نمونه‌های سرامیک‌های چاپ شده، (ج) نمونه S، (د) نمونه T.

شکل ۶ طیف بازتاب سرامیک‌های چاپ شده بعد از پخت از دو نمونه جوهر را نشان می‌دهد. قله‌ی طیف بازتاب نمونه S، در ناحیه ۴۵۰-۵۵۰ نانومتر قرار دارد که مربوط به رنگ سبز است. قله طیف بازتاب نمونه S بلندتر از نمونه T است که نشان‌دهنده روشن تر بودن رنگ نمونه S نسبت به نمونه T است. طیف بازتاب جوهر T چاپ شده بر روی سطح سرامیک بعد از پخت در محدوده ۵۰۰-۶۵۰ نانومتر شامل دو قله بازتاب است. یکی از قله‌ها در ناحیه‌ی طول موج‌های مرئی ۵۰۰-۵۵۰ نانومتر مربوط به رنگ سبز و قله دیگر در ناحیه‌ی طول موج‌های مرئی ۶۰۰-۵۵۰ نانومتر است که مربوط به رنگ زرد می‌باشد. بنابراین طیف رنگی سبز- زرد از سطح نمونه مشاهده می‌شود. ممکن است علت تغییر طیف رنگ از رنگ سبز به سبز- زرد در نمونه سرامیک چاپ شده به دلیل وجود نقص و تغییر ساختاری تیتانیوم دی‌اکسید در دماهای بالا باشد [۱۹].

در شکل ۷ تصاویر رنگدانه‌های (الف) نمونه S و (ب) نمونه T و در زیر هر شکل تصویر مربوطه از نمونه‌ها که بر روی سطح سرامیک‌ها چاپ و پخت شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه S رنگ سبز را نشان می‌دهد که بعد از چاپ بر روی سرامیک نیز کیفیت خود را حفظ کرده است. اما نمونه T، قبل از چاپ رنگ سبز تیره‌ای دارد و بعد از چاپ نیز رنگ سبز- زرد تیره‌ای بدست آمده است.

جدول ۲ پارامترهای رنگ‌سنجی سرامیک‌های چاپ شده با جوهرهای S و T بعد از فرایند پخت است. پارامتر رنگ سبز به ترتیب برای نمونه S $a^* = -12/64$ و برای نمونه T $a^* = -6/72$ است که سبزی نمونه S چاپ شده بر روی



سیاسگزاری

از شرکت کاشی مسعود و مهندس عباس اسماعیلی به دلیل همکاری در بخش صنعت تشکر و قدردانی می‌نماییم. همچنین از بسیج علمی، پژوهشی و فناوری استان یزد برای همکاری در این زمینه سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- [1] Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, H. Zare, "Synthesis and characterization of two green nanopigments based on chromium oxide", Prog. Color Colorants Coat, Vol. 10, pp.141-148, 2017.
- [2] ع. بابایی دارانی، م. خواجه امینیان، س. اردشیری، ج. زارع، "ساخت و بررسی مشخصات ساختاری نانورنگدانه‌های سرامیکی Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 و $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۲ (۱۳۹۷)، ۲۸۱-۲۷۰.
- [3] S. T. Liang, H. L. Zhang, M. T. Luo, K. J. Luo, P. Li, H. B. Xu, Y. Zhang, "Colour performance investigation of a Cr_2O_3 green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH ", Ceram. Int, Vol. 40, pp.4367-4373, 2014.
- [4] H. L. Zhang, S. T. Liang, M. T. Luo, M. G. Ma, P. P. Fan, H. B. Xu, P. Li, Y. Zhang, "Preparation and color

جدول ۲- پارمترهای رنگ‌سنجی مربوط به سرامیک‌های چاپ شده T,S.

نمونه	L*	a*	b*
S	۵۴/۱۲	-۱۲/۶۴	۱۸/۵۹
T	۶۲/۱۳	-۶/۷۲	۲۵/۱۶

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو رنگدانه کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی‌اکسید به روش سرامیکی حالت جامد ساخته شد. سپس با حلال با روش آسیابکاری، جوهر مناسب از دو نمونه رنگدانه‌ی سبز تهیه و بر روی کاشی چاپ شد. باتوجه به آنالیز XRD از پودر رنگدانه، در هر دو نمونه فازهای بلوری به صورت مجزا تشکیل شده است. جابجایی کمی در الگوی پراش اشعه ایکس در ساختار کروم اکسید مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی ورود یون برای هر دو نمونه دارای ساختار دو فازی می‌باشند. میانگین اندازه ذرات برای ذرات کروم اکسید-سیلیکا ۲۹۰ نانومتر و در نمونه کروم اکسید-تیتانیوم دی‌اکسید ۱۴۳ نانومتر است. متوسط اندازه بلورک‌های S و T به ترتیب ۴۰ و ۳۴ نانومتر است. پارمترهای آزمون رنگ‌سنجی و طیف بازتاب نشان می‌دهد که رنگدانه‌ای که از ترکیب کروم نیترات به عنوان ماده اصلی و پیش‌ماده سیلیکا برای ساخت استفاده شده به رنگ سبزمایل دارد درحالی که رنگدانه‌ای که از ترکیب کروم نیترات به عنوان ماده اصلی و پیش‌ماده تیتانیوم دی‌اکسید برای ساخت استفاده شده تمایل بیشتری به رنگ سبزمایل به زرد (زیتونی) دارد. همچنین مشاهده می‌شود که حضور ذرات تیتانیوم دی‌اکسید باعث کاهش اندازه ذرات شده است و طیف رنگ نیز تغییراتی داشته است. از این دو پیش‌ماده می‌توان برای طیف‌های رنگی سبز استفاده کرد.



- خاکی بر عملکرد آنها، مطالعات در دنیای رنگ (۱۳۹۱)، ۲، ۹-۲۱.
- [10] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184, 2011.
- [۱۱] در تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، رحیمی افسون، متین مهران، ۱۳۶۸، شرکت صنایع خاک چینی ایران.
- [12] F. T. G. Vieira, et al, "The influence of temperature on the color of TiO_2 : Cr pigments", Materials Research Bulletin, Vol. 44, 5, pp. 1086-1092, 2009.
- [۱۳] پ. اسداله پور یزدی، ه. کارگر، س. قنبر نژاد، "سنتر و شناسایی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (فاز آناتاز) به روش سل / ژل"، کنفرانس ملی نانو ساختارها در علوم و مهندسی نانو، بهمن ماه ۱۳۹۵.
- [۱۴] نانورنگدانه‌ها، م. صلواتی نیاسری، اسبحانی، ۱۳۸۸، انتشارات علم و دانش.
- [15] D. Jasaitis, A. Beganskienė, J. Senvaitienė, A. Kareiva, R. Ramanauskas, R. Juškėnas, A. Selskis, "Sol-gel synthesis and characterization of cobalt chromium spinel $CoCr_2O_4$ ", Chemija, Vol. 22, pp. 125-130, 2011.
- [16] H.-S. Lee, B.-H. Lee, "Synthesis of Sphene ($CaSnSiO_5$)-Pink Pigments with $CrCl_3$ ", J. Korean Ceram, Vol. 46, pp. 405-412, 2011.
- performance control of Cr_2O_3 green pigment through thermal decomposition of chromium hydroxide precursor", Mater. Lett., Vol. 117, pp. 244-247, 2014.
- [5] S. Sangeetha, R. Basha, K. J. Sreeram, S. N. Sangilimuthu, B. U. Nair, "Functional pigments from chromium (III) oxide nanoparticles", Dyes Pigm., Vol. 94, pp. 548-552, 2012.
- [۶] ع. بابایی دارانی، م. خواجه امینیان، ر. دهقان بنادکی، "ساخت و بررسی خواص نوری نانورنگدانه‌های سرامیکی سبز برپایه کروم اکسید به روش هیدروترمال"، بیست و دومین کنفرانس ایتیک و فوتونیک ایران.
- [7] A. K. Shanker, B. Venkateswarlu, "Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action. Earth Systems Environ", Sci, pp. 650-659, 2011.
- [8] S. Ishida, et al, "Spectroscopic study of the chemical state and coloration of chromium in rutile", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, 11, pp. 3351-3355, 1990.
- [۹] ا. درمیانی، غ.ر. راشد، د. زارعی، ا. دانایی، پوشش‌های ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومیت و اثر نمک‌های عناصر کمیاب



- [17] C. Zanelli, G. L. Güngör, A. Kara, M. Bloisi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, "Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color", *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp.6507–6517, 2015.
- [18] G. L. Güngör, et al, "Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution", *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp.6498–6506, 2015.
- [19] Q. Wu, F. Huang, M. Zhao, J. Xu, J. Zhou, Y. Wang, "Ultra-small yellow defective TiO_2 nanoparticles for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production", *Nano Energy*, Vol. 24, pp. 63-71, 2016