

مروری بر روش‌های سنتز رنگدانه‌های بر پایه زیرکن

حسین حیدری^{۱*}، مریم حسینی زری^۲، رحیم نقی زاده^۳، حمید رضا صمیم^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد- سرامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

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

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

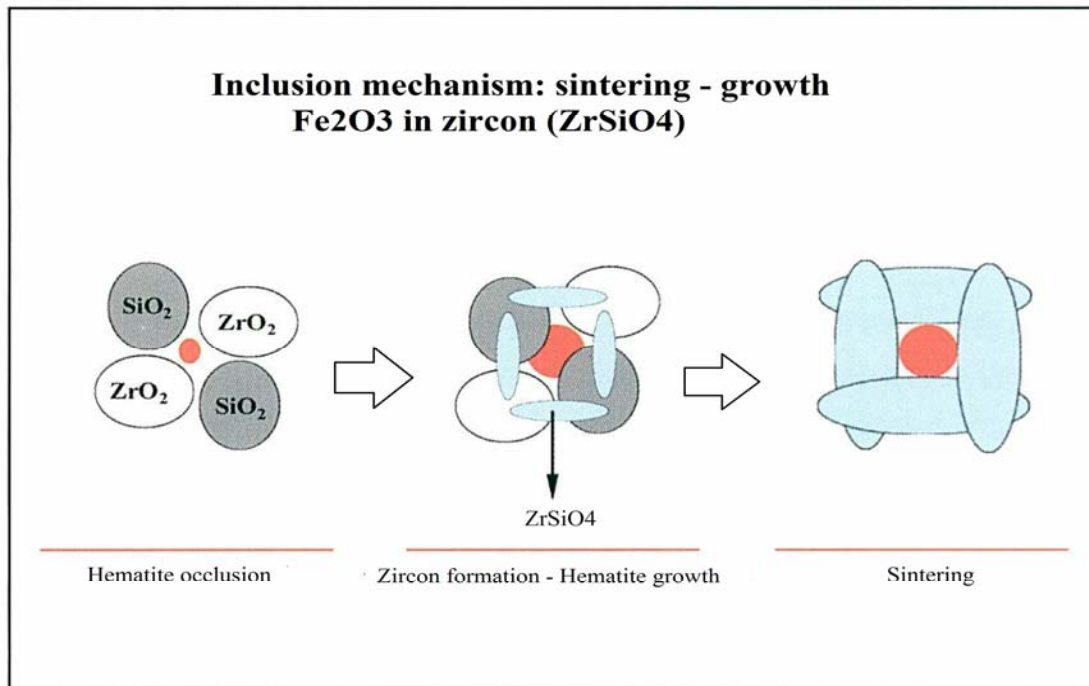
تاریخ دریافت: ۹۱/۱۱/۱۲ تاریخ بازبینی: ۹۲/۲/۴ تاریخ بازبینی: ۹۲/۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۸

چکیده

رنگدانه‌های زیرکونی در صنعت سرامیک دارای قدمت زیادی نبوده ولی به خاطر مزیت‌هایی که دارند استفاده از آن‌ها روند رو به رشدی را طی کرده است. این رنگدانه‌ها برای رنگی کردن سطوح سرامیکی مانند کاشی و بدنه‌های بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای سنتز رنگدانه‌های زیرکونی، از روش‌های مختلفی استفاده شده که در حالت کلی می‌توان این روش‌ها را به روش‌های مرسوم و غیر مرسوم تقسیم‌بندی نمود. تولید صنعتی آن‌ها به روش مرسوم بوده ولی به دلیل واکنش‌پذیری پایین و هزینه تولید بالا، تمایل برای صنعتی کردن روش‌های دیگر مانند روش استفاده از محصول میانی و روش‌های شیمی تر افزایش یافته است. در روش محصول میانی از ماسه زیرکونی ارزان قیمت به جای زیرکونیا استفاده می‌شود و با استفاده از روش‌های شیمی تر امکان سنتز، در دماهای پایین‌تر به دلیل همگن بودن مواد اولیه و کنترل ویژگی‌های نهایی رنگدانه امکان‌پذیر می‌باشد. در این مقاله به بررسی چگونگی سنتز رنگدانه‌های زیرکونی با روش‌های مرسوم، استفاده از محصول میانی و سل-ژل پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی

رنگدانه‌های زیرکونی، سنتز رنگدانه‌ها، روش محصول میانی، روش سل-ژل.



*Corresponding author: h_heidary@metaleng.iust.ac.ir

۱- مقدمه

پایین بوده و اغلب در سنتز این رنگدانه‌ها از چند درصد وزنی هالیدهای قلیایی برای کاهش دما و زمان کلسیناسیون استفاده می‌شود. ترکیبات کلریدی و فلوریدی لیتیم و سدیم به دلیل دارا بودن الکترونگاتیویته بالا بر نیروهای دافعه دو جانبه بین یون‌های سیلیسیم و زیرکونیم اثر گذاشته و تقارب دو جانبه و واکنش بین آن‌ها را تسهیل می‌بخشند. در واقع تشکیل فاز مذاب و الکترونگاتیویته بالای هالوژن‌ها مزایای اصلی استفاده از آن‌ها به عنوان کانی‌ساز می‌باشد [۸-۶].

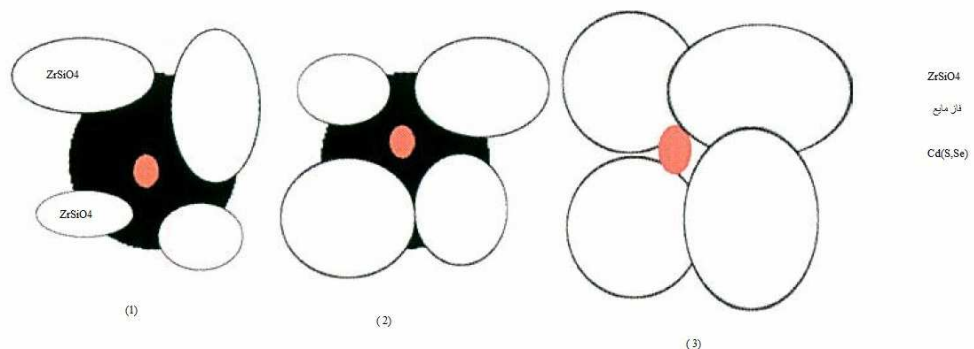
۲- تاریخچه

رنگدانه‌های زیرکنی توسط سیبرایت^۱ برای اولین بار گزارش شده‌اند. در سال ۱۹۴۸ میلادی رنگدانه وانادیم-زیرک را برای اولین بار به نام خود ثبت کرد [۹] و سپس در سال ۱۹۶۰ رنگدانه‌های پرازدیمیم^۲-زیرک و هماتیت-زیرک را گزارش کرد [۱۰]. در واقع رنگدانه‌های زیرکنی را بر اساس سازوکار تشکیل می‌توان به دو دسته تقسیم‌بندی کرد دسته اول رنگدانه‌هایی هستند که با وارد شدن یون فلزی رنگ‌زا در هنگام تشکیل زیرکن به جای یکی از یون‌های سیلیسیم یا زیرکونیم در ساختار زیرکن تولید می‌شوند که به آن‌ها رنگدانه‌های جانشینی گفته می‌شود. رنگدانه آبی وانادیم-زیرک و زرد پرازدیمیم-زیرک از این دسته می‌باشند که بیشترین مصرف را دارند.

اما دسته دیگری از رنگدانه‌های زیرکنی وجود دارند که در آن‌ها عامل رنگی، فاز مجزایی است که توسط زیرکن محافظت می‌شود و با عنوان رنگدانه‌های اینکلوژنی^۳ شناخته می‌شوند اولین گزارش در خصوص چنین رنگدانه‌هایی در سال ۱۹۷۸ ارائه شد که در آن ذرات سولفوسلناید کادمیم توسط فاز زیرکن کپسوله‌شده بود [۵، ۱۱] مراحل تشکیل این رنگدانه در شکل یک نشان داده شده است که سازوکار آن بلوری شدن و زینترینگ هم‌زمان است [۱۲]. در این دسته فازهای رنگی ناپایدار از لحاظ شیمیایی در دماهای بالا مثل هماتیت و سولفوسلناید کادمیم در داخل فاز پایدار زیرکن کپسوله‌شده و به این ترتیب می‌توانند رنگ‌های مطلوب را در دماهای بالا ایجاد کنند [۱۳].

رنگدانه‌های سرامیکی باید ویژگی‌های خاصی را جهت کاربرد داشته باشند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی بالا و درجه سمیت پایین، اشاره کرد. فقط تعداد کمی از ساختارها می‌توانند این شرایط را بر آورده کنند زیرکن یکی از مهم‌ترین آنها می‌باشد که دارای فرمول عمومی $ZrSiO_4$ بوده و از $۶۷/۲۲\%$ وزنی زیرکنا و $۳۲/۷۸\%$ سیلیس تشکیل شده است. کانی زیرکن در صنعت و تجارت به دلیل محدود بودن معادن آن در دنیا و نیز کاربردهای گسترده آن به دلیل خواص منحصر به فرد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین ترکیبات زیرکونیم فقط به صورت کانی‌های زیرکن و بادلیت از طبیعت استخراج می‌شود. مهم‌ترین و بیشترین ذخایر زیرکن در استرالیا، آفریقا جنوبی، برزیل، چین، هند و آمریکا یافت می‌شود. تولید جهانی زیرکن در سال ۲۰۱۰ میلادی $۱/۳۳$ میلیون تن بوده که ۴۰% آن در استرالیا و ۳۰% آن در آفریقای جنوبی تولید شده است. بیشترین مقدار زیرکن یعنی ۵۴% کل تولید جهانی آن در صنعت سرامیک به عنوان دیرگداز، اپک‌کننده، رنگدانه‌ها و تولید اکسید زیرکونیم مصرف می‌شود. ۴۶% آن نیز در زمینه‌های دیگر مانند ریخته‌گری، صنایع شیمیایی، نظامی و دفع زباله‌های هسته‌ای کاربرد دارد [۴-۱].

اساس ساختار واحد شبکه زیرکن زنجیره‌هایی از چهار وجهی‌های SiO_4 با گوشه‌های یک در میان مشترک با دوازده وجهی‌های ZrO_8 تشکیل شده که دارای جاهای خالی هشت وجهی می‌باشد. از نظر شبکه‌های کریستالوگرافی دارای شبکه راست وجهی بوده و تا دمای $۱۶۷۸\text{ }^\circ\text{C}$ پایدار می‌باشد [۲-۱]. زیرکن در حالت عادی دارای رنگ سفید بوده و با ساختار راست وجهی اشاره شده، میزبان مناسبی جهت ورود فلزات انتقالی و خاک‌های نادر به داخل ساختار می‌باشد. در هنگام رنگی کردن این ساختار فلز اضافه‌شده می‌تواند در موقعیت‌های بین نشین شبکه زیرکن قرار گرفته، و یا جایگزین Zr^{+4} یا Si^{+4} در شبکه شود و یا می‌تواند به صورت فاز مجزا و محافظت‌شده توسط فاز زیرکن باشد. بسته به نوع این فلزات، طیف‌های نسبتاً گسترده‌ای از رنگدانه‌های بر پایه زیرکن تهیه می‌گردد [۵-۳]. زیرکن از واکنش سیلیس و زیرکنا در دماهای بالای $۱۴۰۰\text{ }^\circ\text{C}$ تشکیل می‌شود حضور عوامل رنگ‌زا باعث کاهش این دما می‌شود ولی بدون افزودن کانی‌ساز، میزان تشکیل زیرکن



شکل ۱- مراحل تشکیل رنگدانه اینکلوژنی سولفوسلناید کادمیم در زمینه زیرکنی.

¹ Seabright

² Praseodymium

³ Inclusion pigment

۳- روش‌های سنتز رنگدانه‌های زیرکنی

انتخاب فرآیند تولید رنگدانه تاثیر به سزایی بر کیفیت رنگدانه حاصل خواهد داشت و همه ویژگی‌های آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. رنگدانه‌های زیرکنی را به روش‌های مختلفی می‌توان سنتز کرد که می‌توان در حالت کلی این روش‌ها را به دو دسته روش‌های مرسوم^۱ و غیر مرسوم^۲ تقسیم بندی نمود این تقسیم‌بندی در شکل ۲ نشان داده شده است.

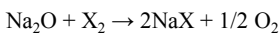
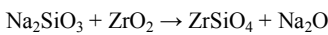
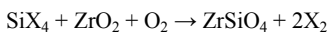
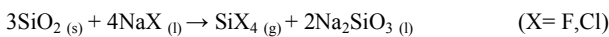
دسته اول که اولین روش سنتز رنگدانه‌ها به صورت علمی می‌باشد با عناوین دیگری مانند روش سرامیکی، روش واکنش حالت جامد و روش متداول نیز شناخته می‌شود که در حال حاضر رنگدانه‌های زیرکنی در مقیاس صنعتی مانند دیگر رنگدانه‌های سرامیکی با این روش تولید می‌گردند.

دسته دوم روش‌های غیر مرسوم است که در واقع هر روش تولید به غیر از روش مرسوم در این گروه قرار گرفته و از میان آن‌ها می‌توان به روش‌های شیمی تر و روش استفاده از ترکیبات میانی اشاره کرد. انواع روش‌های شیمی تر که انتقال از یک فاز مایع به جامد در آن‌ها نهفته است مانند سل - ژل [۲۰-۱۴]، هم رسوبی و میکروامولسیون [۲۲-۲۱، ۱۴] برای سنتز رنگدانه‌های زیرکنی به‌کار گرفته شده است که پر کاربردترین آن‌ها سل - ژل و هم رسوبی می‌باشد. استفاده از این روش‌ها یکنواختی بالاتر، کاهش دمای سنتز و تولید رنگدانه‌های با خواص کنترل شده را در پی دارد. روش ترکیبات میانی در واقع استفاده مستقیم از زیرکن به جای زیرکینیا در سنتز رنگدانه‌های زیرکنی بوده و از نظر اقتصادی دارای اهمیت است. به جز روش‌های گفته شده روش‌های نوین دیگری برای سنتز این رنگدانه‌ها به‌کار گرفته شده است. استفاده از ترکیبات شیشه‌ساز برای اولین بار توسط باندیولی [۲۳] در سنتز رنگدانه اینکلوژنی هماتیت - زیرکن به‌کار گرفته شد. در این روش ابتدا سیستم سه جزئی $SiO_2 - ZrO_2 - LiO_2$ در $1400^\circ C$ ذوب و در آب ریخته می‌شود تا در اثر سرعت بالای سرد شدن به فریت تبدیل شود.

سپس به صورت پودر درآمده و پس از مخلوط‌شدن با مقدار مناسب هماتیت در دماهای مختلف حرارت داده می‌شود تا رنگدانه حاصل شود.

۳-۱- روش مرسوم

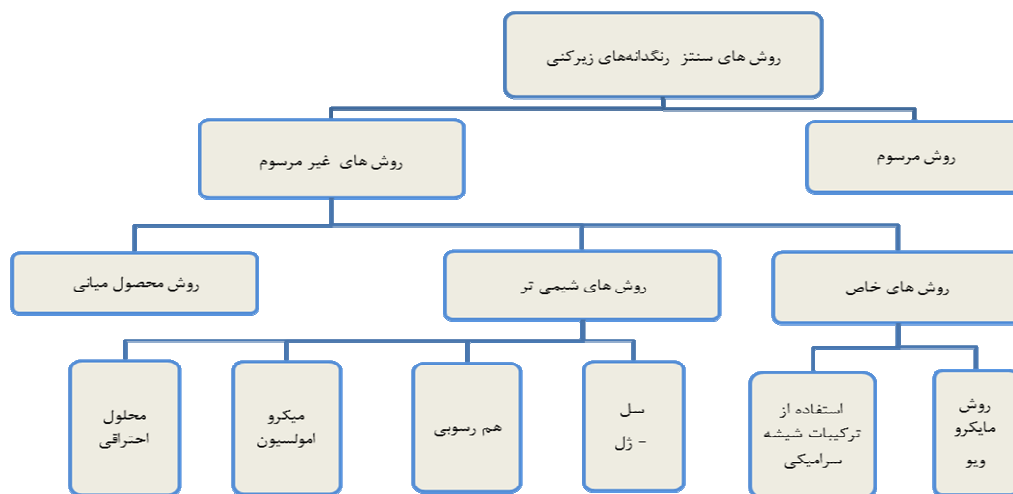
در این روش زیرکینیا و سیلیس با خلوص بالا و اندازه ذره در حد میکرون را با یون رنگزای مورد نظر به‌طور کامل مخلوط و یکنواخت می‌کنند سپس آنرا در حضور کانی‌سازهای $NaCl$ و NaF حرارت می‌دهند تا رنگدانه تشکیل شود و سپس آنرا آسیا و شستشو می‌کنند [۱۷]. در اثر حرارت‌دادن ابتدا فاز مذاب به واسطه ترکیبات قلیایی در دمای $690^\circ C$ (یوتکتیک $NaCl, NaF$) تشکیل شده و در ادامه حرارت‌دهی در اثر واکنش فاز مذاب با سیلیس، ترکیبات تتراهالید سیلیکون گازی و سیلیکات سدیم مذاب تشکیل شده و در اثر واکنش با زیرکینیا زیرکن تشکیل می‌شود. در دماهای بین $850^\circ C$ تا $900^\circ C$ واکنش در حالت مذاب و در دماهای بالاتر واکنش در حالت گازی غالب است. واکنش‌های صورت گرفته را می‌توان به صورت روابط زیر بیان کرد [۲۴، ۲۵]:



پودر حاصل از این روش به دلیل دمای بالای کلسیناسیون به صورت کلوخه‌های سختی بوده و نیاز به چندین ساعت آسیاکردن جهت رسیدن به اندازه دانه مناسب را دارد و میزان کپسوله‌شدن رنگدانه‌های اینکلوژنی پایین می‌باشد.

¹ Conventional

² Nonconventional



شکل ۲- انواع روش‌های سنتز رنگدانه‌های بر پایه زیرکن.

۳-۲- روش محصول میانی

با توجه به اینکه تولید زیرکونیا از ماسه زیرکونی، فرآیندی گران و طولانی است، بدیهی است هر گونه تلاش در جهت استفاده مستقیم از ماسه زیرکون، به جای زیرکونیا، برای تهیه رنگدانه‌های پایه زیرکونی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود. برای این منظور، ابتدا زیرکون در حضور ترکیبات قلیایی حرارت داده می‌شود تا فاز سیلیکوزیرکونات قلیایی تشکیل گردد در مرحله بعد، که به روش‌های مختلفی انجام می‌شود کانی‌ساز و عامل رنگزا را به محصول مرحله اول اضافه نموده و با کلسیناسیون به رنگدانه مورد نظر تبدیل می‌کنند [۲۶]. تجزیه ماسه زیرکون در دماهای خیلی بالا رخ داده و در ضمن در هیچ اسید معدنی حل نمی‌شود ولی با افزودن موادی مانند NaOH ، KOH ، Na_2CO_3 یا CaCO_3 و نمک‌های فلوریدی و یا مخلوط هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم می‌توان در دماهای پایین‌تری (750°C تا 900°C) زیرکون را تجزیه کرد. محصول میانی که بدست می‌آید فاز سیلیکو زیرکونات قلیایی به فرمول M_nZrSiO_5 است که در اینجا M فلز قلیایی (Na, K) و n نسبت مولی زیرکون به هیدروکسید قلیایی است [۲۷].

اوزل و همکاران [۲۷] جهت تجزیه، ماسه زیرکون با اندازه ذرات ۴-۱ میکرون و خلوص صنعتی را با هیدروکسید سدیم با خلوص بالا را به نسبت مولی یک به چهار مخلوط و به مدت ۵ ساعت تحت دماهای مختلف 950°C - 600°C قرار داده‌اند. بر اساس نتایج آنالیز فازی صورت گرفته، تجزیه زیرکون تا 800°C کامل نمی‌شود و در دماهای نزدیک به 950°C دوباره فاز زیرکون شروع به تشکیل شدن می‌کند. بنابراین یک دمای بهینه برای تجزیه زیرکون وجود دارد. این گروه دمای 850°C به عنوان دمای بهینه انتخاب کردند که بیشترین میزان تجزیه زیرکون در این دما صورت گرفته بود. تروجان با استفاده از دو درصد وزنی

NaOH و سه درصد وزنی KOH این کار را انجام داده و شرایط بهینه برای به‌دست آوردن محصولات میانی را کلسیناسیون در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت اعلام کرد [۲۸-۲۹].

پس از به دست آوردن ترکیب مناسب سیلیکو زیرکونات قلیایی، در مرحله دوم رنگدانه بر پایه زیرکون ساخته می‌شود. به این صورت که مخلوطی از محصول مرحله اول (سیلیکوزیرکونات قلیایی)، آب، کانی‌ساز و مقداری سیلیس اضافی و عامل رنگزا که برای رنگدانه آبی وانادات آمونیوم (NH_4VO_3)، برای کرال ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و اکسید پرازدیمیم (Pr_6O_{11}) برای رنگدانه زرد، با یکدیگر مخلوط می‌شوند (۳ ساعت آسیاب تر) تا یکنواختی مطلوبی حاصل گردد. سپس اسید سولفوریک به مخلوط حاصله اضافه می‌شود که اسید سولفوریک به کار رفته باید حداقل به میزان ۰/۵ مول به ازای هر مول فلز قلیایی باشد. با افزودن اسید به تدریج از روانی و سیالیت آن کاهش یافته و بعد از خشک شدن، در دمای 1100°C - 900°C کلسینه شده و در نهایت با آسیاکردن و شستشو رنگدانه مورد نظر حاصل می‌شود. افراد زیادی با این روش رنگدانه‌های زیرکونی را به‌دست آورده‌اند که در مقایسه با رنگدانه‌های تجاری و رنگدانه‌های حاصل از زیرکونیا خواص قابل قبولی را ارائه کرده‌اند [۳۰-۳۶]. یک مورد از این نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

در جدول ۱ رنگدانه‌های آبی، زرد و قرمز به‌دست آمده با این روش که به ترتیب با V1، P1 و F1 نشان داده شده است با رنگدانه‌های به‌دست آمده از روش مرسوم (VO, FO, PO) و رنگدانه‌های تجاری (VT, FT, PT) از نظر پارامترهای رنگی، بعد از اعمال در لعاب باهم مقایسه شده است که بیانگر ایجاد رنگ‌های مناسب بعد از کاربرد در لعاب می‌باشد.

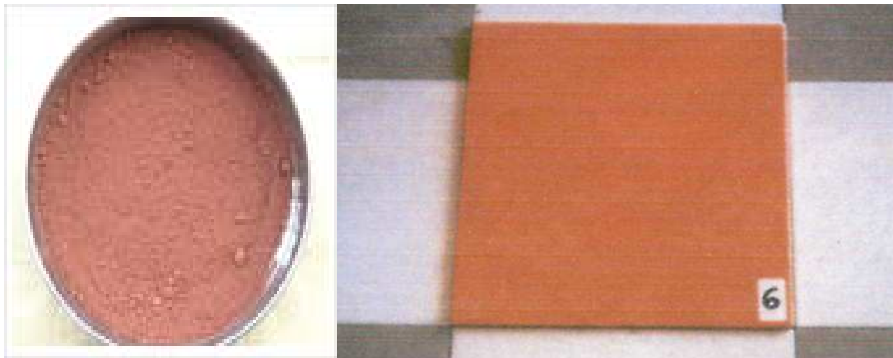
جدول ۱- مقایسه رنگدانه‌های بدست آمده در دماهای مختلف از روش ماسه زیرکونی با رنگدانه‌های تجاری (VT, FT, PT) و رنگدانه‌های تهیه شده از زیرکونیا (VO, FO, PO) [۱۴].

پارامترهای رنگی در لعاب ترانس			کد رنگدانه
L*	a*	b*	
۷۰/۱	-۱۶/۷	-۱۹/۶	VT
۷۴/۵	-۱۷/۴	-۱۳/۷	VO
۷۹/۹	-۱۳/۱	-۱۱/۶	V1
۶۰/۵	۲۶/۱	۲۴/۲	FT
۶۱/۱	۲۰/۹	۲۳/۵	FO
۷۶/۸	۱۵/۱	۲۶/۲	F1
۸۴/۵	-۱۰/۲	۴۱/۹	PT
۸۷/۳	-۸/۹	۳۹/۲	PO
۸۸/۱	-۷/۳	۵۱/۲	P1

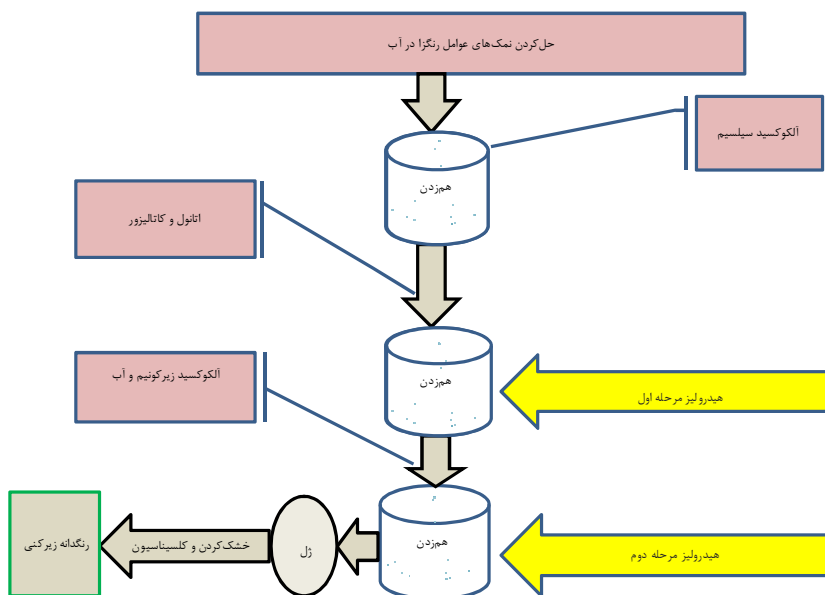
۳-۳- روش سل-ژل

روش سل - ژل شامل تبدیل یک سل به ژل می‌باشد نقطه تبدیل سل به ژل با افزایش شدید گرانیوی سل مشخص می‌شود. فرآیند سل - ژل می‌تواند چهار مرحله اصلی داشته باشد. این مراحل شامل تهیه سل یا هیدرولیز، تولید ژل و پیرسازی، خارج کردن حلال یا خشک کردن و عملیات حرارتی یا چگالش می‌باشند. روش سل - ژل به دو دسته فرآیند در مسیر کلوتیدی و فرآیند در مسیر آلوکسیدی تقسیم می‌شود که رنگدانه‌های پایه زیرکنی با خلوص و شیدهای متفاوت را با استفاده از هر دو فرآیند به دست آورده‌اند [۱۶-۱۴]. تصاویری از رنگدانه هماتیت- زیرکن بعد از سنتز و کلسیناسیون به روش سل-ژل و بعد از اعمال بر روی کاشی در شکل ۳ آورده شده است. جهت سنتز رنگدانه‌های زیرکنی به روش سل - ژل باید سل حاوی پیش ماده‌های سیلیسیم و زیرکونیوم و عوامل رنگزا را تهیه کنیم که بیشتر از مواد اولیه آلوکسیدی جهت

تامین سیلیس و زیرکنیا و از نمک‌ها و اکسیدهای عوامل رنگزا جهت تامین یون‌های رنگزا استفاده می‌کنند. بعد سل را تبدیل به ژل کرده که با خشک کردن آن زئروزل حاصل می‌شود و در نهایت با کلسیناسیون در دماهای نسبتاً پایین رنگدانه مورد نظر را سنتز می‌کنند. مراحل انجام روش سل - ژل برای سنتز رنگدانه‌های زیرکنی بر اساس مواد اولیه آلوکسیدی در حلال آبی در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۵, ۱۸]. در این روش سازوکار ایجاد رنگ مورد بررسی قرار گرفته و دریافته‌اند که کاتیون‌های فلزی با شبکه زیرکن تشکیل محلول جامد داده و مکان‌های سیلیسیم در چهار وجهی‌ها یا موقعیت‌های زیرکونیوم در دوازده وجهی را با توجه به شعاع اتمی می‌توانند اشغال کنند. اندازه چهار وجهی‌های Zr^{4+} تا 0.184 تا 0.98 و Si^{4+} تا 0.54 آنگستروم، و جاهای دوازده وجهی Zr^{4+} تا 0.98 آنگستروم گزارش شده است و شعاع وانادیم با عدد همسایگی شش نیز 0.59 آنگستروم می‌باشد.



شکل ۳- تصویر رنگدانه هماتیت - زیرکن به حالت پودر (سمت چپ) و بعد از اعمال بر روی برکاشی (سمت راست).

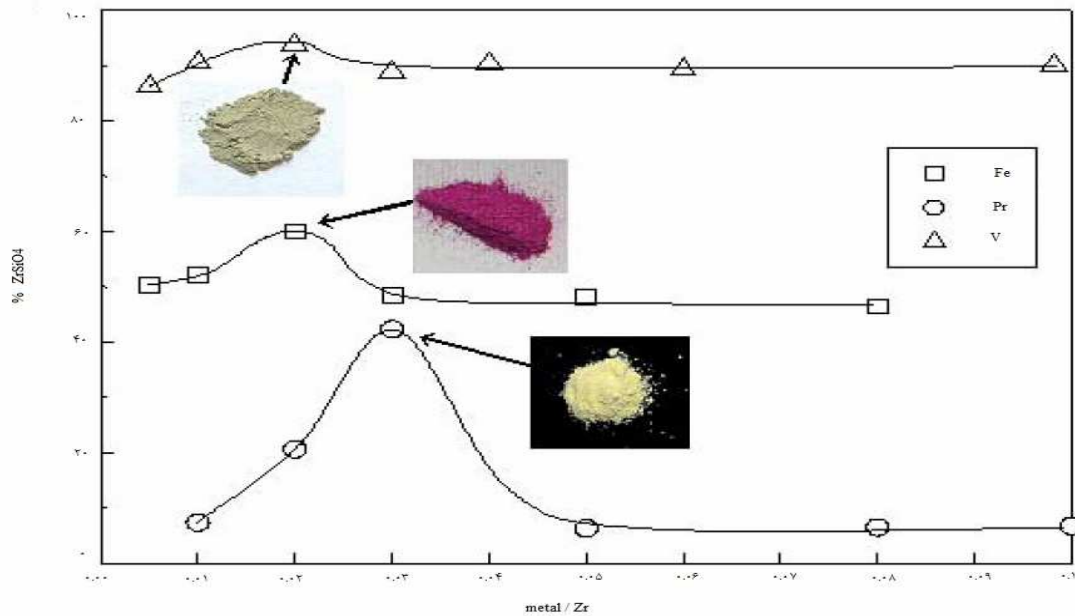


شکل ۴- مراحل سنتز رنگدانه زیرکنی به روش سل - ژل آلوکسیدی در حلال آبی.

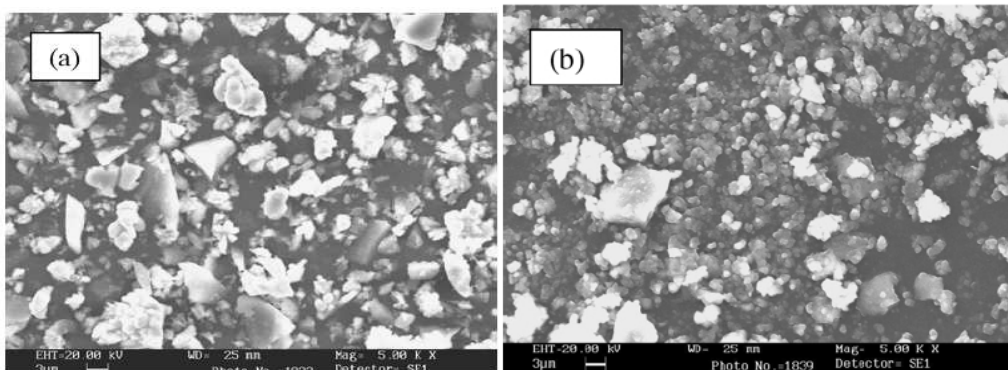
در حضور آهن فاز زیرکن تقریباً ۵۰٪ تشکیل شده و وابستگی به مقدار آهن داشته و بیشینه فاز زیرکن در نسبت مولی ۰/۰۲ آهن می‌باشد. برای پرازدیمیم وابستگی فاز زیرکن به درصد آن شدید بوده و بیشترین مقدار زیرکن در ۰/۰۳ مولی پرازدیمیم بدست آمده است [۱۵]. در روش سل - ژل به دلیل حل شدن مواد در فاز مایع، یکنواختی در حد اتمی و مولکولی امکان پذیر می‌باشد و ژل حاصل، بی‌شکل و دارای اندازه ذرات چند میکرون بوده و در نتیجه واکنش پذیری بالایی داشته که نیاز به آسیاکردن قبل از مرحله کلسیناسیون ندارد و همچنین دما و زمان کلسیناسیون کاهش خواهد یافت و از طرفی پودر حاصل از کلسیناسیون دارای آگلومرای زیادی نبوده و زمان آسیاکردن نهایی کاهش خواهد یافت که در شکل ۶ این تفاوت نشان داده شده است [۱۴].

یافته‌ها نشان می‌دهد که با آلیبدن^۱ وانادیم در ساختار زیرکن حجم سلول واحد افزایش پیدا می‌کند پس می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های وانادیم در شبکه زیرکن جایگزین یون‌های سیلسیم در تتراهدرا می‌شوند. اندازه یون‌های آهن و پرازدیمیم به ترتیب ۰/۶۴۵ و ۱/۰۱۳ آنگستروم می‌باشد. پس اندازه یون‌های وانادیم، آهن و پرازدیمیم به ترتیب افزایش می‌یابد و با افزایش اندازه اتمی جانشینی شبکه‌ای سخت‌تر شده و در دماهای بالاتر جانشینی صورت می‌گیرد [۱۵، ۳۱]. یون‌های رنگ‌زا جدا از ایفای نقش رنگ‌زایی در هنگام سنتز باعث افزایش تشکیل زیرکن نیز می‌شوند که آن را مورد بررسی قرار داده‌اند و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است که حاکی از بیشترین مقدار تشکیل فاز زیرکن (حدود ۹۰٪) در حضور وانادیم بوده و وابستگی خیلی کم به مقدار وانادیم دارد و

1 Doping



شکل ۵- درصد زیرکن تشکیل شده بر حسب مقدار یون‌های رنگ‌زا در رنگدانه زیرکنی آبی، زرد و صورتی (کلسینه شده در ۱۲۰۰ °C).



شکل ۶- تصاویر SEM از نمونه‌های اولیه برای تهیه رنگدانه کربال زیرکنی به روش (a) سرامیکی (b) روش سل - ژل

مصرف انرژی جهت تولید بالا بوده و رنگدانه‌های تولید شده دارای یکنواختی مناسبی نیستند. استفاده از روش محصول میانی که قابلیت صنعتی شدن بالایی دارد می‌تواند به کاهش قیمت تمام شده رنگدانه‌های تولیدی منجر شده و می‌توان رنگدانه‌هایی با خواص رنگی قابل قبول را تولید کرد.

همچنین در روش سرامیکی هسته‌زایی و رشد مشکل بوده و در نتیجه واکنش‌پذیری سیستم پایین است و نیز عوامل بازدارنده نفوذ، کنترل ریز ساختار و یکنواختی را مشکل می‌سازد برای برطرف کردن این مشکلات می‌توان با استفاده از روش‌های شیمی تر مخصوصاً روش سل - ژل ویژگی‌های ریز ساختاری را کنترل و رنگدانه‌های با واکنش‌پذیری بالا و در دماهای پایین تر سنتز کرد.

همچنین در این روش با استفاده از عوامل موثر بر واکنش مانند زمان‌های هیدرولیز و نسبت حلال به مواد اولیه ویژگی‌های نهایی رنگدانه را کنترل کرد [۱۷] و نیز بدون استفاده از کانی‌ساز این رنگدانه‌ها را سنتز کرد [۳۲] ولی این روش دارای مواد اولیه گران قیمت بوده و برای تولید در مقیاس صنعتی با فناوری روز سازگاری ندارد البته طرح‌هایی جهت استفاده مستقیم از روش سل - ژل برای رنگ آمیزی محصولات سرامیکی به صورت صنعتی ارائه شده است [۳۳].

۴- نتیجه‌گیری

در حال حاضر مهم‌ترین روشی که جهت سنتز رنگدانه‌های زیرکنی استفاده می‌شود روش سنتز سرامیکی می‌باشد ولی در این روش هزینه تمام شده و

۵- مراجع

- J. M. Hanchar, Paul W. O. Hoskin, "Zircon Mineralogy and Geochemistry", Mineral. Soc. Am., **2004**.
- A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle, "Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)", J. Eur. Ceram. Soc., 28, 2199-2211, **2008**.
- م. ریاحی، م. ع. فقیهی ثانی، "تهیه رنگدانه سرامیکی پایه زیرکنی آبی وانادیم با استفاده از ماسه زیرکنی"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، **۱۳۸۶**.
- M. J. Akhtar, S. Waseem, "Atomistic simulation studies of zircon", Chemical phys, vol. 274, 109-120. **2001**.
- م. حسینی زری، "رنگدانه‌های معدنی اینکلوژنی و نانو کپسوله هماتیت درون زمینه‌های سرامیکی"، نشریه علمی - ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره اول، جلد اول، تابستان **۱۳۹۰**.
- M. Shoyama, "Sol-gel synthesis of zircon-effect of addition of lithium ions", J. Material. Sci., 33, 4821 - 4828, **1998**.
- M. Llusar, J. Calbo, J. A. Badenes, "Environmental and color optimization of mineralizer addition in synthesis of ironzircon ceramic pigment", J. Br. Ceram. Trans, 99, No 1, **2000**.
- K. Trappen, R. Eppler, "Reaction of zirconia with silica at the stoichiometry of zircon", J. Am. Cer. Soc, 72, 882- 885, **1989**.
- C. A. Seabright, "Ceramic pigments". U. S. Patent No.2, 441, 407, **1948**.
- C. A. Seabright, Harshaw Chemical Co, "Ceramic pigment", Brit. Patent No. 986, 751, **1961**.
- F. Bondioli, T. Manfredini, C. Siligardi, A. M. Ferrari, "New glass ceramic inclusion pigment", J. Am. Ceram. Soc, 88, 1070-1071. **2005**.
- P. zannini, "Colour, Pigments and Colouring in Ceramics", Modena Italia, **2004**.
- O. S. Grum-Grzhimailo, M. S. Bibilashvili, N. S. Belostotskaya, "Nature of the color in iron-zircon pigment", Glass and Ceramics, 39, 606-608, **1982**.
- A. Garcia, "Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and sol-gel methods", J. sol-gel sci. Tech., 27, 267-275, **2003**.
- D. rosslere, "Developments in Ceramic Materials Research", Nova Science Publishers, Inc. New York, **2007**.
- م. میرحسینی، م. ع. فقیهی ثانی، م. ریاحی، "بررسی سازوگار تشکیل رنگدانه صورتی آهن- زیرکون به روش سل- ژل و بررسی اثر آهن"، نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، **۱۳۹۰**.
- م. میرحسینی، م. ع. فقیهی ثانی، "بررسی پارامترهای موثر بر ویژگی‌های رنگی وساختاری رنگدانه صورتی آهن- زیرکن سنتز شده به روش سل - ژل کلوییدی در حلال آبی"، هفتمین کنگره سرامیک ایران، **۱۳۸۸**.
- C. Valentin, "Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrSiO₄ solid solutions from gels", J. Sol-Gel. Sci. Tech, 15, 221-230. **1999**.
- G. Monras, et al, "Different kinds of solid solutions in the V₂O₅-ZrSiO₄-NaF system by Sol-gel processes and their characterization", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 11, 77- 86, **1993**.
- J. K. Kar, R. Stevens and C. R. Bowen, "Processing and characterisation of Pr-zircon pigment powder", Advances in Applied Ceramics, 104, 233-238, **2005**.
- M. Llusar, et al, "Synthesis of iron zircon coral by coprecipitation routes", J. material. science., 36, 153- 163. **2001**.
- A. Moosavi, A. Aghaei, "Comparison of solution combustion and co-precipitation methods in synthesis of iron zircon coral pigment", Pigm. Resin Technol., 39, 203-207, **2010**.
- F. Bondioli, "New glass-ceramic inclusion pigment", J. Am. Ceram. Soc., 88, 1070-71. **2005**.
- Trojan, "Synthesis of a blue zircon pigment", Dyes Pigm., 9, 221-232, **1988**.
- R. A. Eppler, "Mechanism of formation of zircon stains", J. Am. Cer. Soc., 82, 457-462, **1970**.
- م. ریاحی، فقیهی ثانی، "تهیه رنگدانه سرامیکی پایه زیرکونی آبی وانادیم با استفاده از ماسه زیرکونی"، ششمین کنگره سرامیک ایران، اردیبهشت **۱۳۸۶**.
- E. Ozel, S. Turan, "Production of coloured zircon pigments from zircon", J. Euro. Ceram. Soc, 27, 1751-1757, **2007**.
- M. Trojan, "Synthesis of yellow pigments from zircon mineral", Dyes Pigm., vol. 13, 281- 287, **1990**.
- M. Trojan, "Synthesis of a pink-violet zirconium silicate pigment from zircon mineral", Dyes Pigm., 13, 177-186, **1990**.

30. M. Trojan, "Synthesis of blue-violet and Brown-green zirconium silicate pigments from zircon mineral", *Dyes Pigm.*, 13, 31 1-323, **1990**.
31. S. Ardizzone, "The influence of iron content on the promotion of the zircon structure and the optical properties of pink coral pigments", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 25, 25911-917, **2005**.
32. C. Hongtao, "A new chemical strategy: Mineralizer-free synthesis of iron zircon ultrafine particles by an epoxide assisted sol-gel route", *J. non crystalline solids.*, 354, 5432-5434, **2008**.
33. A. Atkinson, "Continuous ink-jet printing using sol-gel "Ceramic" inks", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 1093-1097, **1997**.