available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir
وزارت علوم تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

رنگدانه‌های معدنی اینکلوژنی و نانو کپسوله هماتیت درون زمینه‌های سرامیکی

مریم حسینی زری*
استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

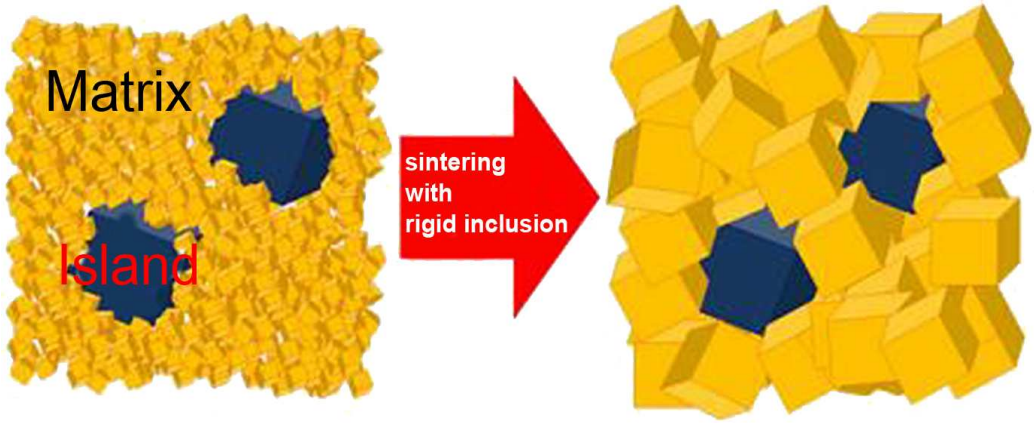
تاریخ دریافت: ۹۰/۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۲۱

چکیده

در این مقاله ابتدا رنگدانه‌های معدنی نانوکپسوله اینکلوژنی تعریف و سپس نوعی از آن به روش سل- ژل کلوییدی سنتز شده است. این رنگدانه در واقع نانو کامپوزیتی از نانوذرات هماتیت درون زمینه یا کپسولی از فازهای پایدار زیرکون- سیلیکا می‌باشد. به منظور تهیه رنگدانه اینکلوژنی می‌بایست پیش ماده مورد نظر را به روش‌های شیمی‌تر یا سرامیکی سنتز کرد و سپس آن را در دمای مناسب درون کوره محفظه‌ای و یا لوله‌ای کنترل اتمسفر با دمش گاز اکسیژن، کلسینه و زینتر کرد. لازم است برروی رنگدانه‌های به دست آمده بررسی‌هایی از جمله آزمون پراش اشعه ایکس، رنگ‌سنجی، میکروسکوپ الکترونی عبوری یا روبشی انجام داد. در مورد سیستم هماتیتی به روش شیمی‌تر از نوع سل- ژل کلوییدی نتایج بیانگر این بود که سیستم اینکلوژن به طور موفقیت آمیز ایجاد شده است. هماتیت سنتز شده کروی شکل و دارای اندازه ذراتی حدود ۱۰ نانومتر بود که پس از زینتر در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری قابل تشخیص بود.

واژه‌های کلیدی

نانوکپسوله، نانورنگدانه معدنی، اینکلوژن، هماتیت، سل- ژل، زیرکون، سیلیکا.



*Corresponding author: mhosseini@icrc.ac.ir

۲-۱- تاریخچه

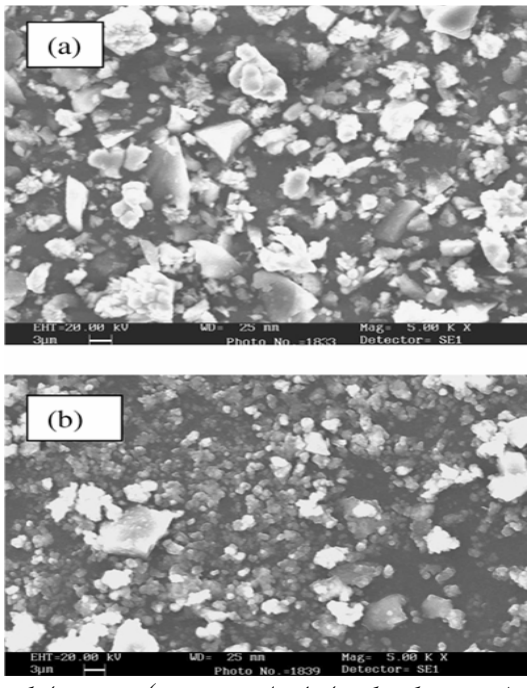
اولین گزارش در خصوص چنین رنگدانه‌هایی در سال ۱۹۷۸ در مورد رنگدانه‌های قرمز و نارنجی زیرکونی بود که در واقع ذرات ریزی از ترکیبات معدنی خانوادهٔ کادمیم سولفو سلناید ($Cd(S_xSe_{1-x})$) را درون شبکه زیرکون در برداشت. بدین صورت رنگدانه‌ای با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا قابل کاربرد در صنایع سرامیک حاصل شد [۴، ۳]. چنین رنگدانه‌ای در صنایع سرامیک به تولید صنعتی درآمد لیکن پس از مدتی تولید آن طبق استاندارد بین‌المللی اروپا ممنوع شد. البته هنوز هم به دلایل اقتصادی و نبود جانشینی مناسب در صنعت سرامیک کشورهای ایران و چین مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به این که امروزه در تحقیقات به محیط زیست و در نتیجه غیر سمی بودن محصولات صنعتی بسیار اهمیت داده می‌شود و متاسفانه رنگدانه‌های کادمیمی بسیار سمی بوده و برای محیط زیست مضر می‌باشند، در نتیجه تلاش زیادی جهت انتخاب رنگدانه دیگری برای گنجاندن در زمینه زیرکونی صورت گرفت که علاوه بر تامین رنگ قرمز، غیرسمی و حتی المقدور از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیز باشد. در این راستا، بیشترین تحقیقات به کامپوزیت‌های هماتیتی تعلق داشته است بنابراین رنگدانه هماتیت بهترین جانشین به نظر رسیده است [۷-۵]. ولی باید به این مشکل توجه داشت که زمینه زیرکون تاثیر منفی بر ته رنگ و قدرت رنگی قرمز هماتیت دارد بنابراین جانشین کردن بخشی از زیرکون توسط سیلیکا می‌تواند جالب و مقرون به صرفه باشد.

۲-۲- نوع فاز کپسول کننده

از آنجایی که سیلیکا بسیار فراوان و شناخته شده است و همچنین پایداری شیمیایی و حرارتی لازم را در دمای پخت لعاب‌های سرامیکی دارد، بنابراین در ابتدا سیلیکا به عنوان فاز زمینه در سیستم اینکلوژنی هماتیت- سیلیکا انتخاب شد و تحقیقاتی بر روی رنگدانه اینکلوژنی مزبور انجام گرفت [۸، ۲]. هر چند نتایج به دست آمده، بیانگر حصول رنگدانه‌ای نانوکامپوزیتی با پایداری مناسب جهت کاربرد در بدنه و لعاب‌هایی با دمای پخت به ترتیب ۱۲۰۰ °C - ۱۱۰۰ بود. لیکن این پایداری محدود به سیستم‌های خاصی می‌باشد و رنگدانه نسبت به برخی ترکیبات از خود حساسیت نشان داده و گاهی زمینه سیلیکایی در فاز مذاب حل می‌شود. در نتیجه رنگدانه پایداری خود را از دست داده و رنگ قرمز هماتیت از بین می‌رود. بنابراین به نظر رسید که بهتر است اصلاحاتی در این سیستم جهت هر چه پایدارتر کردن رنگدانهٔ حاصل انجام داد. زیرکون، ماده سرامیکی بسیار شناخته شده‌ای است که از قابلیت‌ها و ویژگی‌های خاصی برخوردار است و پایداری شیمیایی- حرارتی فوق‌العاده بالایی دارد. اولین فاز زمینه‌ای که جهت ساخت رنگدانه اینکلوژنی استفاده شد، زیرکون بوده است و عملکرد آن برای ایجاد پایداری از سیلیکا مناسب‌تر می‌باشد. کاملاً غیرسمی است و حتی جزئی از بیو سرامیک‌های نوع زیست خنثی به شمار می‌رود. ولی در کنار تمامی مزایای خوب، مشکلاتی نیز به همراه داردکه می‌توان به منبع تامین محدود و قیمت بالای آن اشاره کرد که باعث افزایش قیمت تمام شده رنگدانه می‌شود. علاوه براین به لحاظ ویژگی‌های ممتاز زیرکون، ترجیح داده می‌شود که در صنایع مهم‌تری مانند کاربردهای نظامی و انرژی هسته‌ای استفاده شود [۹، ۵]. با توجه به موارد مذکور، احتمالاً با جایگزینی بخشی از سیلیکا توسط زیرکون و تشخیص نسبت مناسب، بتوان به طور هماهنگ پایداری و قیمت تمام شده را با کاهش درصد زیرکون در زمینه نانوکامپوزیتی رنگدانه، بهبود داد.

۳- انواع روش‌های سنتز

جهت سنتز رنگدانه‌های اینکلوژنی یا کپسوله، روش‌های متعددی پیشنهاد شده است. از آنجایی که در این رنگدانه‌ها سنتز عامل رنگزا یعنی هسته‌زایی و رشد بلور مهمان [1] و زینترینگ یا تبلور بلور میزبان [2] باید همزمان انجام گیرد، بدیهی است که کنترل توزیع اندازه ذرات اولیه برای رسیدن به بهترین نتیجه، ضروری است و آنچه مسلم است در این راستا روش‌های شیمی‌تر نسبت به روش سنتی سرامیکی مناسب‌تر است چراکه کنترل همزمان یکنواختی [3] ریزساختار، نفوذ و رشد مرزدانه‌ها در روش سنتی سرامیکی مشکل و محدود است [۱۲-۱۰]. شکل ۱ وابستگی ریز ساختار را به روش سنتز نشان می‌دهد [۱۳]. با توجه به مطالب بیان شده، می‌توان با طراحی شیمی فرآیند (حلال، کاتالیست و غیره) به ته‌رنگ‌های [4] متنوعی از رنگدانه‌های قرمزی از این نوع، دست یافت. جهت ایجاد اینکلوژن می‌توان از روش‌های متنوعی از جمله سرامیکی، روش‌های شیمی‌تر همانند هم رسوبی، سل- ژل و میکروامولسیون، شیشه سرامیک، هیدروترمال و غیره استفاده کرد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ از ژل خام سنتز شده a) به روش سرامیک b) روش میکروامولسیون [۱۳].

[1] Guest crysta
[2] Host crystal
[3] Uniformity
[4] Color hue

مقاله

۳-۱- روش سل - ژل

در این مقاله نمونه‌ای از سنتز این رنگدانه‌ها به متداول‌ترین روش یعنی سل- ژل کلوییدی توضیح داده شده است. نوع سیستم رنگدانه اینکلوژنی نانوکامپوزیتی سیستم هماتیت- زیرکون- سیلیس می‌باشد. با توجه به نمودارهای فازی سیستم سه‌تایی اکسید آهن، سیلیکا و زیرکونیا، نسبت مولی اکسید آهن ثابت نگاه داشته شد. ترکیب رنگدانه با استفاده از روش سل- ژل کلوییدی سنتز شد و جهت بررسی اینکلوژن‌پذیری سیستم مزبور، زینتر و شناسایی شدند. مواد اولیه می‌تواند شامل اسید سیلیسیلیک، اسید کلریدریک، کلرید زیرکونیوم و سولفات آهن باشد که که فرمول رنگدانه نانو کامپوزیتی مطابق SiO_2-ZrO_2-$1.4Fe_2O_3$ به دست آید. سپس فرآیند سل- ژل انجام می‌گیرد و در نهایت ژل خاکستری رنگ حاصل شود. در فرآیند سل-ژل کلوییدی از مواد اولیه واکنش‌دهنده محلولی غلیظ آماده شد. محلول به مدت نیم ساعت در حمام آب گرم دمای ۷۰°C تحت هم‌زدن شدید قرار می‌گرفت و به کمک محلول اسید کلریدریک و عامل ژل شدن pH در مقدار ثابتی حدود ۳ تنظیم شد [۱۴]. در چنین شرایطی ژل سفید مایل به زرد ایجاد می‌شود. ژل در دمای ۱۲۰°C خشک شده و درون کوره محفظه‌ای و لوله‌ای کنترل اتمسفر با دمش گاز اکسیژن به مدت یک الی پنج ساعت در دمای مناسب حدود ۱۱۵۰°C - ۸۰۰ عملیات حرارتی شد. سپس می‌بایست برروی پودرهای به دست آمده بررسی‌های رنگ‌سنجی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی انجام شود. تعیین ترکیب و فازهای سنتز شده در حالت خام و حرارت دیده شده توسط آزمون پراش پرتو ایکس دستگاه XRD X'Pert diffractometer با پرتو CuK_α قابل انجام است. اصلی‌ترین هدف از انجام میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تشخیص ریزساختار نمونه پیش و پس از کلسیناسیون و بررسی اثر دما بر زینترینگ ذرات و در نتیجه بر پایداری حرارتی ـ شیمیایی رنگدانهٔ مزبور می‌باشد. چنین آزمون‌هایی می‌تواند ریخت شناسی بلورهای هماتیت و ارتباط بین ریزساختار و کیفیت رنگ را نشان دهد.

۳-۲- اهمیت افزودنی‌های معدنی در سنتز

مواد افرودنی معدنی یا مینرالایزرها در سنتز رنگدانه‌های اینکولوژنی یا کپسوله نقش بسزایی را ایفا می‌کنند و بسیار متنوع هستند و می‌توان به نمک‌های قلیایی و قلیایی خاکی، هالیدها، نیترات‌ها و غیره اشاره نمود. هنگام سنتز می‌توان افرودنی‌های معدنی را تکی یا به اصطلاح یگانه[1] به کاربرد یا با انتخاب و ترکیب کردن آنها به صورت دوگانه[2]، بهترین ترکیب افزودنی جهت کنترل تبلور فازی و ایجاد ته‌رنگ قوی‌تر در رنگدانه مورد نظر را یافت [۹]. افرودنی‌های معدنی از لحاظ کاربرد در سنتز رنگدانه‌های اینکولوژنی به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

الف- افرودنی‌های معدنی نوع اول که بر زینتر و تبلور فاز زمینه تاثیرمی‌گذارد.

ب- افرودنی‌های معدنی نوع دوم یا اصلاح‌کننده که دارای اثرات کنترل کننده‌ای هم بر تبلور فاز رنگزا و هم زمینه دارد. گفتنی است نحوه تاثیر هر ماده افزودنی و در نتیجه نوع آن، به روش سنتز و نوع رنگدانه وابسته است که برای تشخیص آن باید هر کدام بطور جداگانه مورد آزمایش قرار گیرد [۹]. به طور کلی افرودنی‌های معدنی از لحاظ نحوه عملکرد در سیستم به چهار گروه کلاسیک، تبلور فاز گازی، فعال‌کننده سطح و پایدار کننده اکسیداسیون احیا[3] تقسیم می‌شوند.

۳-۲-۱- کلاسیک

مواد افزودنی که با ایجاد فاز مذاب، فرآیند نفوذ یونی را تسهیل می‌بخشد مثل مولیبدات‌ها، بورات‌ها، فلوریدها، کلریدها، نیترات‌ها و غیره [۹].

۳-۲-۲- تبلور فاز گازی

در سیستم بطور همزمان بعضی ترکیبات فرار ایجاد می‌کنند مانند افزودنی فلورایدی که بنا به اظهار اپلر[4] تولید SiF_4 گازی می‌کند و این ترکیب فرار، به انتقال مکان سیلیکا کمک می‌کند [۹].

۳-۲-۳- فعال‌کننده سطح

واکنش‌های تجزیه می‌توانند نفوذهای یونی را از طریق فعال‌سازی محلی واکنش‌های سطحی، تشویق کنند. به عنوان مثال می‌توان به گازهای نیتروژن که در نتیجه تجزیه نیترات‌ها در حدود ۵۰۰°C - ۳۰۰ آزاد می‌شوند، اشاره کرد [۹].

۳-۲-۴- افزودنی‌های پایدار کننده redox

نحوه اکسیداسیون برخی ترکیبات فعال را می‌توان با اضافه کردن افزودنی معدنی مناسب کنترل یا پایدار کرد. مثل پایدار کردن Fe^{+2} توسط افزودن یدیدها، پلی کربوکسیلات‌ها، تیوسولفات‌ها، سولفات‌ها، قلع (II) و غیره [۹]. گفتنی است افزودنی‌های معدنی مصرفی کلاسیک بسیار متنوع و متداول‌تر هستند. کاربرد این نوع افزودنی‌ها بر روی ته‌رنگ رنگدانه بسیار مؤثر است. استفاده از افزودنی، با ایجاد فاز مایع، کمک می‌کند که دمای لازم برای کلسیناسیون، پایین آمده و توزیع اندازه ذرات همگن‌تر شود.

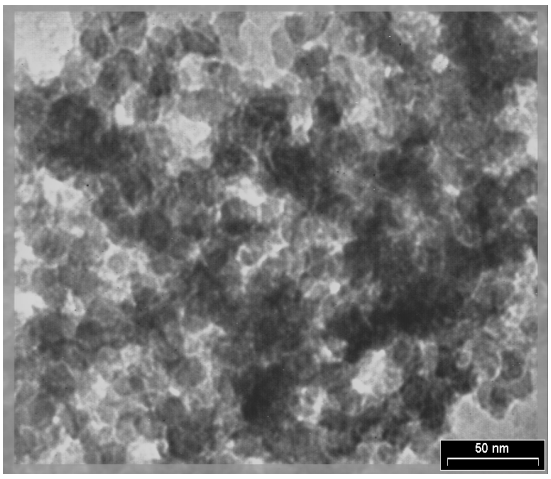
۴- بررسی‌های ریز ساختاری

بر اساس نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس ژل خشک شده، واکنش سل- ژل کلرید آهن آبدار به‌همراه بخش قابل توجهی از فاز بی‌شکل را ایجاد می‌کند. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ژل خشک شده را نشان می‌دهد که بیانگر ذراتی ریز و کروی حدود ۱۵ نانومتر است. نتایج

[1] Single
[2] Binary

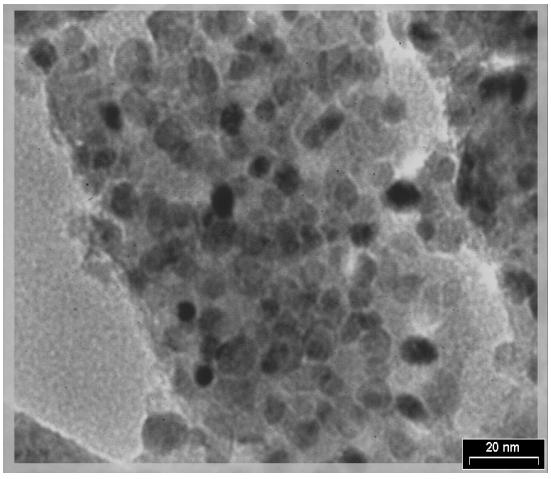
[3] Redox
[4] Eppler

آزمون EDX می‌تواند بیانگر همگنی نانوکامپوزیت نیز باشد.

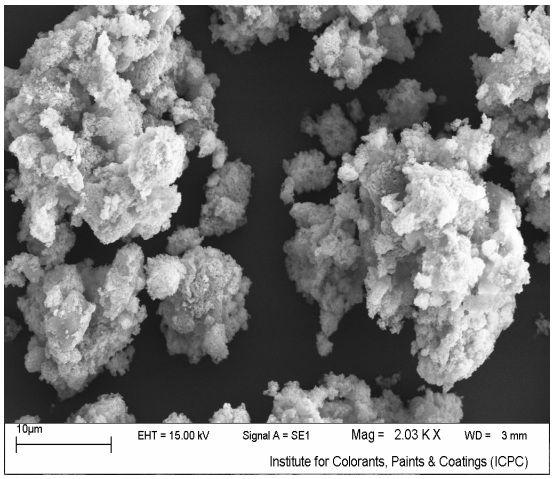


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری از ژل خشک شده [۹].

با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس، فازهای ایجاد شده پس از کلسیناسیون، هماتیت، زیرکون و کریستوبالیت می‌باشند. همانگونه که می‌دانیم کریستوبالیت فاز دما بالای سیلیکا است. در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پس از کلسیناسیون در شکل ۳ به وضوح ذرات کروی سیاه رنگی با قطری مشابه و حدود ۱۰ نانومتر مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج آزمون EDX از چنین ذراتی حضور عنصر آهن را در کنار زیرکونیوم و سیلیسیم تایید می‌کند به این مفهوم که این ذرات ریز در واقع فاز هماتیت می‌باشند که توسط کریستوبالیت و زیرکون کپسوله شده‌اند. همچنین زیرکونیا و کریستوبالیت به طور یکنواخت در زمینه شکل گرفته است. شکل ۴ نیز تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی مربوط به پودر کلسینه شده درون کوره محفظه‌ای در دمای ۸۰۰ °C را نشان می‌دهد. ریز ساختار متشکل از توده‌های بی‌شکل است که در واقع کلوخه‌هایی از ذرات ریز کروی و تجمع یافته در کنار یکدیگر می‌باشد.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری از ژل کلسینه شده.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی مربوط به پودر کلسینه شده در دمای ۸۰۰ °C با نسبت مولی ۱/۴ از هماتیت به یک مول زمینه.

۵- نتیجه‌گیری

می‌توان رنگدانه‌هایی که پایداری حرارتی ـ شیمیایی لازم را در شرایط کاربردی ندارند و از محیط اطراف تاثیرپذیر هستند را به کمک زمینه یا کپسولی از فازی پایدار، محافظت کرد. به این نوع رنگدانه‌ها که حاصل از گنجاندن رنگدانه‌های شناخته شده و ناپایدار درون زمینه‌ای از فاز پایدار شیشه‌ای یا بلورین می‌باشند، رنگدانه‌های اینکلوژنی یا کپسوله شده می‌گویند. فازهای رنگزا و زمینه سیستم اینکلوژنی هماتیت- زیرکون- کریستوبالیت را می‌توان به روش سل- ژل، محلول‌های آبی یا کلوییدی به طور هم‌زمان سنتز کرد که پس از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ °C ذرات کروی حدود ۱۰ نانومتری از هماتیت به طور درجا درون زمینه زینتر شده‌ای از زیرکونیا و کریستوبالیت متبلور می‌شود. این رنگدانه دارای فاکتور قرمزی و توزیع اندازه ذرات مناسب جهت کاربرد به عنوان رنگدانه سرامیکی جدید می‌باشد.

۶- مراجع

1. F. Bondioli, T. Manfredini, C. Siligardi, A. M. Ferrari, "New glass ceramic inclusion pigment", J. Am. Ceram. Soc., 88, 1070-1071, **2005**.
2. Hosseini Zori, M., Taheri Nassaj E, Nano Encapsulation of Hematite into Silica Matrix as a Red Inclusion Ceramic Pigment, Journal of Alloys and Compounds, 510 (1), 83-86, **2012.**
3. M. Hosseini Zori, E. Taheri, A. R. Mirhabibi, "Effective factors on synthesis of the hematite-silica red inclusion pigment", Ceram. Int., 34, 491-496, **2008**.

   مختصات رنگ درون لعابی"، ۸۷۴۴۷۹۲، پژوهشگاه علوم وفناوری رنگ، **۱۳۸۷**.
4. M. Hosseini Zori, F. Bondioli, T. Manfredini, E. Taheri-Nassaj, "Effect of synthesis parameters on a hematite silica red pigment obtained using a co-precipitation route", Dyes Pigm., 77, 53-58, **2008**.
5. M. Hosseini Zori, "Synthesis of hematite-zircon-silica nano

composite as a non toxic ceramic pigment by sol-gel method", Ceram. Trans., 210, 65-70, **2010**.

۶- مریم حسینی زری، "بررسی اثربخشی عوامل تولید بر تغییرات

7. M. Hosseini Zori, S. Abdolazizi, M. Hakami, "Stability examination of the new inclusion pigments in the ceramic glazes", 3'rd International Color and Coatings Congress, Iran, **2009.**

۸- مریم حسینی زری، "سنتز نانوکامپوزیت هماتیت_سیلیکا به عنوان رنگدانه جدید قرمز سرامیکی"، پایان‌نامه دکتری مهندسی مواد و متالورژی(سرامیک)، دانشگاه تربیت مدرس، **۱۳۸۶**.

۹- مریم حسینی زری، " سنتز نانوکامپوزیت سه تایی هماتیت- سیلیکا-زیرکون به عنوان رنگدانه جدید قرمز سرامیکی"، ۶۴۴۷۹۱، پژوهشگاه علوم وفناوری رنگ، **۱۳۸۶**.

10. F. Bondioli, T. Manfredini, "The search for new red pigments" Am. Ceram. Soc. Bull., 79. 68-70, **2000**.

۱۱- مریم، حسینی زری، "سنتز رنگدانه جدید غیرسمی و نانوکامپوزیتی هماتیت- سیلیکا- زیرکون به روش سل- ژل"، کنفرانس ملی مواد نو، **۱۳۸۷**.

12. M. Hosseini Zori, "Identification of the inclusion efficiency of the zircon-cristobalite-hematite nanocomposite pigment", 2nd International Congress on Nanoscience and Nanotechnology, **2008**.

13. A. Garcia, M.. llusar, J. Badenes, M. A. Tena, G. monro´ S, "Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and sol-gel methods", J. Sol-Gel, 27, 267-275, **2003**.

۱۴- مریم حسینی زری، "سنتز رنگدانه جدید نانوکامپوزیت سه تایی هماتیت- سیلیکا- زیرکون به روش سل- ژل"، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، ثبت اختراع شماره ۴۹۸۷۷، **۱۳۸۷**.

[i] In situe