



سنتز رنگدانه قرمز به روش خوداحتراقی محلول

سارا احمدی^{۱*}، علیرضا آقایی^۲، بیژن افتخاری یکتا^۲

۱- کارشناس ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۶-۳۱۷۸۷

۲- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۶-۳۱۷۸۷

۳- دانشیار، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۵/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۶/۲۸

چکیده

در این تحقیق، رنگدانه قرمز با پایداری دمایی و شیمیایی مناسب برای صنایع پرسلان و تک پخت به روش خود احتراقی محلول سنتز شد. با جانشینی یون‌های کروم که به عنوان عامل رنگ کننده افزوده می‌شود، در ساختار پروسکایت $YAlO_3$ و تشکیل محلول جامد $YAl_{1-y}Cr_yO_3$ ($y=0.01-0.1$) رنگدانه قرمزی با پایداری دمایی بالا ساخته شد. ابتدا، تأثیر کانی‌سازهای مختلف بر تشکیل فاز $YAlO_3$ مورد بررسی قرار گرفت و با انتخاب سیستم مناسب کانی‌ساز دمای سنتز تا $1400^\circ C$ کاهش یافت. سپس اثر میزان کروم نفوذ کرده (y) در ساختار پروسکایت $YAl_{1-y}Cr_yO_3$ تعیین شد. بیشترین قرمزی (a^*) در $y=0.03$ دیده شد. در نهایت به منظور بررسی پایداری رنگدانه در لعاب‌های دما بالا و دما پایین، لعاب‌های رنگی حاوی ۵ درصد وزنی رنگدانه، تهیه و بر روی بدنه‌های مناسب اعمال گردید. نتایج رنگ‌سنجی بر روی لعاب‌های پخته شده، حاکی از تشکیل رنگ مناسب، حتی در دماهای بالا می‌باشد. در لعاب کاشی دیوار با دمای پخت $1050^\circ C$ ، مقدار a^* در بدنه تهیه شده، ۳۴،۵۴۹ و در لعاب دما بالا، ۲۳،۰۲۷ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه قرمز، پروسکایت، آلومینات ایتیریم، خود احتراقی محلول.

Synthesis of Red Pigment by Solution Combustion Method

S. Ahmadi^{1*}, A. Aghaei¹, B. Eftekhari Yekta²

¹ Ceramic Division, Material and Energy Research Center, P.O.Box: 31787-316, Tehran, Iran

² Ceramic Division, Department of Materials, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846/13114, Tehran, Iran

Abstract

In this study, a new red pigment with good thermal and chemical resistance has been synthesized by solution combustion method. By substituting chromium ions in aluminium ion sites in $YAlO_3$ perovskite structure and synthesis the $YAl_{1-y}Cr_yO_3$ ($y=0.01-0.1$) solid solution, can provide red color. In the first step, effect of various mineralizers on $YAlO_3$ formation has been investigated. Then effect of the doped chromium amount on the pigment color was studied. Latter, thermal stability and chemical resistance of synthesized pigment were investigated. Results showed that the most appropriate mineralizer system for the formation of $YAlO_3$ perovskite was $NaF:MgF_2:Li_2CO_3$ (3:2:1 by weight). Calcination at $1400^\circ C$ for 4 hr is the best condition for preparation of pigments with suitable color. The highest redness (a^*) has been obtained when y was 0.03 ($YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$). Application of the prepared red pigment in low and high temperature glazes, demonstrated high chemical and thermal stability. J. Color Sci. Tech. 2(2008),77-85. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Red pigment, Perovskite, Yttrium alluminate, Solution combustion.

۱- مقدمه

امروزه استفاده از مواد سرامیکی جدید در ساخت رنگدانه‌هایی با دمای کاربرد بالاتر از 1200°C و مقاومت شیمیایی مناسب گسترش زیادی یافته است. رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت YAIO_3 که به وسیله مقدار کمی Cr^{+3} به عنوان عامل رنگ کننده دوپ شده است علاوه بر داشتن پایداری دمایی و شیمیایی مناسب، برخلاف رنگدانه‌های قرمزی که مصرف می‌شود (سولفوسلنید کادمیم حفاظت شده توسط زیرکون) مسأله آلودگی محیط زیست را نیز ندارد. با توجه به وجود کوئوردیناسیون هشت‌وجهی در ساختار پروسکایت آلومینات ایتیریم در اثر حضور یون‌های Cr^{+3} در فضاهای هشت‌وجهی اکسیژن و انتقالات الکترونی بین الکترون‌های اوربیتال d در کروم که انرژی نسبتاً بالایی دارند، فام قرمز ایجاد می‌شود. در ضمن دمای بالای سنتز (1400°C) از حضور Cr^{+5} سمی جلوگیری می‌کند [۴-۱].

ساختار پروسکایت بدون حضور کانی‌ساز در دماهای بالاتر از 1600°C با زمان‌های گرمایش طولانی تشکیل می‌شود. ولی با استفاده از یک کانی‌ساز که در تسریع سنتز بسیار مؤثر است، می‌توان دمای واکنش را به مقدار قابل توجهی کاهش داد. بنابراین، انتخاب کانی‌ساز مناسب در سنتز رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت بسیار مهم و حیاتی می‌باشد [۵،۶].

برای سنتز رنگدانه‌های سرامیکی، از روش‌های مختلفی مانند واکنش حالت جامد، هم رسوبی، سل ژل و خود احتراقی استفاده می‌شود. استفاده از روش‌های شیمیایی در سنتز پودرهای سرامیکی مزایایی مانند یکنواختی بالاتر محصول، کاهش دمای سنتز و عدم حضور ناخالصی‌ها را در پی دارد [۷].

در فرآیند خود احتراقی محلول که اخیراً گسترش یافته است، محلول‌های آبی از نیترا‌ت‌های فلزات و سوخت‌های مناسب گرم می‌شود تا به ژل غلیظی تبدیل گردد. در این حالت احتراق انجام می‌شود و خاکستر به جای مانده ترکیب مورد نظر می‌باشد. با این روش تهیه مواد اکسیدی با ترکیب مورد نظر و ساختار دلخواه (اسپینل، پروسکایت، گارنت و ...) امکان پذیر است.

به طور خلاصه مزایای روش سنتز احتراقی محلول شامل موارد زیر است [۷]:

- ۱- به علت حل شدن مواد اولیه در آب، اختلاط مواد اولیه در مقیاس مولکولی امکان پذیر است. بنابراین، تشکیل ترکیب مورد نظر در مقیاس نانومتری امکان پذیر می‌باشد.
- ۲- دمای بالای واکنش باعث تولید ماده‌ای خالص و بلوری می‌شود. ضمن اینکه دمای بالا به همراه سرعت سرمایش سریع، باعث می‌شود تا بتوان به فازهای دما بالا دست پیدا کرد.
- ۳- زمان کوتاه فرآیند و تشکیل محصولات گازی در حین واکنش احتراق، مانع از رشد ذرات شده و باعث تشکیل پودر با اندازه

نانومتری و سطح ویژه بالا می‌شود.

۴- ساده بودن تجهیزات مورد استفاده در این روش، هزینه نسبتاً کم مواد اولیه، تک‌مرحله‌ای بودن فرآیند سنتز و صرفه‌جویی در انرژی از مزیت مهم دیگر می‌باشد.

نوع سوخت، نسبت سوخت به اکساینده، مقدار آب موجود در آب محلول پیش از احتراق، استفاده از اکسید کننده اضافی، pH محلول و دمای احتراق از عوامل مؤثر در این روش می‌باشند [۸،۹].

ماده اکسیدکننده (معمولاً نیترا‌ت فلزی $\text{M}(\text{NO}_3)_x$ در سوختن با آزاد کردن اکسیژن (از دست دادن الکترون) احیا می‌گردد و سوخت با شکستن پیوندهای C-H یا به دست آوردن الکترون اکسید می‌شود. در میان سوخت‌های معمول در روش خود احتراقی اوره، اسید سیتریک، گلاسیسین، کربوهیدرازید به دلیل فراوانی و قیمت کمتر کاربرد بیشتری پیدا کرده‌اند.

تمام سوخت‌های آلی دو ویژگی مشخص دارند: همگی منبع کربن و هیدروژن می‌باشند و در هنگام احتراق به CO_2 و H_2O تبدیل می‌شوند و گرما آزاد می‌کنند. همچنین این سوخت‌ها با یون‌های فلزی کمپلکس تشکیل می‌دهند و موجب یکنواختی بهتر کاتیون‌ها در محلول می‌شوند [۹،۱۰].

در این تحقیق، رنگدانه قرمز با پایداری دمایی و شیمیایی مناسب برای صنایع پرسیلان و تک پخت به روش خود احتراقی محلول سنتز شد. تأثیر یون‌های کروم به عنوان عامل رنگ کننده در ساختار پروسکایت YAIO_3 و تشکیل محلول جامد $\text{YAl}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0.1-0.1$) رنگدانه قرمزی با پایداری دمایی بالا بررسی شد. همچنین آزمایشات رنگ‌سنجی بر روی لعاب‌های پخته شده انجام گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

در این تحقیق از مواد شیمیایی نیترا‌ت ایتیریم، اکسید ایتیریم (Y_2O_3 ؛ Merck، خلوص: ۹۹،۹۹٪)، اسید نیتریک، نیترا‌ت آلومینیوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ؛ Merck، خلوص: ۹۹،۹٪)، نیترا‌ت کروم ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ؛ Merck، خلوص: ۹۹،۹٪)، اسید سیتریک ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$ ؛ Merck، خلوص: ۹۹،۹٪) و آمونیاک و از دستگاه‌های پراش اشعه X مدل D500 زیمنس، میکروسکوپ الکترونی پوششی ساخت کمبریج مدل S360 و اسپکتروفتومتری Color-Eye مدل 7000A ساخت شرکت گرتگ مکس^۱ استفاده شد.

۲-۲- روش کار

در ابتدا، برای تولید نیترا‌ت ایتیریم، اکسید ایتیریم به کمک همزن

1- Gretag Macbeth

میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد.

با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری Color-Eye پارامترهای رنگ‌سنجی در سیستم CIE-Lab در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm در بدنه‌های لعاب خورده اندازه‌گیری شد.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- اثر کانی‌سازی بر تشکیل ساختار پروسکایت $YAlO_3$

با توجه به نمودار فاز سیستم Al_2O_3 - Y_2O_3 تشکیل ساختار پروسکایت بدون حضور کانی‌سازی در $1400^\circ C$ امکان ندارد. بنابراین، انتخاب کانی‌سازی مناسب در سنتز رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت بسیار مهم و حیاتی می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با استوکیومتری $YAl_{0.99}Cr_{0.01}O_3$ با کانی‌سازهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. این نمونه‌ها در $1400^\circ C$ و به مدت ۲ ساعت کلسینه شده‌اند.

با بررسی الگوهای به دست آمده، مشخص شد که در نمونه‌های M1 تا M6 فازهای نامطلوب $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ (مکعبی) و $Y_3Al_5O_{12}$ (تتراگونال) فازهای اصلی سیستم هستند. در نمونه M7 که در آن از کانی‌سازی $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ استفاده شده است، حضور فاز پروسکایت مشاهده می‌شود.

همان طور که ذکر شد، فاز پروسکایت نمی‌تواند به صورت تعادلی در دمای $1400^\circ C$ وجود داشته باشد. از طرفی، تبلور از فاز مایع می‌تواند غیرتعادلی باشد. بنابراین به نظر می‌رسد که کانی‌سازها با تشکیل فاز شیشه می‌توانند اجزاء Al و Y را در خود حل کرده و پس از اشباع رسیدن فاز مایع، به صورت $YAlO_3$ رسوب کند. به عبارت دیگر $YAlO_3$ به صورت غیرتعادلی رسوب می‌نماید. مقدار و زمان تشکیل فاز شیشه و گرانیوی آن می‌تواند در این فرآیند مؤثر باشد. افزودنی NaF به سرعت تبخیر می‌شود و سیستم را ترک می‌کند. بالعکس MgF_2 به آهستگی تبخیر می‌شود ولی دمای ذوب بالاتری دارد ($1270^\circ C$). فلزات قلیایی گرانیوی مذاب را کاهش می‌دهند. در این میان لیتیم به علت کوچک بودن و شدت میدان بالاتر، تأثیر بیشتری در کاهش گرانیوی مذاب خواهد داشت [۶].

مغناطیسی و دمای $50^\circ C$ در ۲ mL اسید نیتریک ۶۵٪ حل شد. سپس مقادیر نیترات آلومینیوم و نیترات کروم طبق استوکیومتری $YAl_{1-y}Cr_yO_3$ ($y=0.01-0.1$) توزین شد و به طور جداگانه در ۵۰ mL آب مقطر حل شدند. محلول‌های شفاف به دست آمده پس از مخلوط شدن به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا کاملاً یکنواخت شود. از اسید سیتریک به عنوان سوخت استفاده شد. نسبت مولی اسید سیتریک به یون‌های فلزی در محلول ۱:۱ انتخاب گردید. اسید سیتریک پس از حل شدن در آب مقطر به صورت قطره قطره با کمک بورت به محلول اضافه شد. اسید سیتریک در pH خنثی می‌تواند تقریباً به طور کامل پروتون‌های خود را آزاد کند و با کاتیون‌های فلزی کمپلکس تشکیل دهد. این امر مانع از هیدراته شدن و رسوب دادن ترکیبات موجود در محلول می‌شود. با افزودن آمونیاک به صورت قطره قطره و آهسته pH محلول به حدود ۷ رسید. با تنظیم دمای هیتر در $100^\circ C$ ، آب محلول تبخیر شد و محلول غلیظ گردید. با افزایش دمای هیتر به $450^\circ C$ ژل شروع به جوشیدن و بالا آمدن کرد. سپس واکنش احتراق اتفاق افتاد. پس از چند ثانیه پودری نرم و متخلخل به دست آمد. پودر حاصل از احتراق به همراه کانی‌سازی در هاون عقیق مخلوط و سپس در بوته‌های آلومینایی در بسته ریخته شد و پس از کلسینه کردن در $1400^\circ C$ به مدت ۴ ساعت و با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$ در اتمسفر هوا، رنگدانه قرمز حاصل شد.

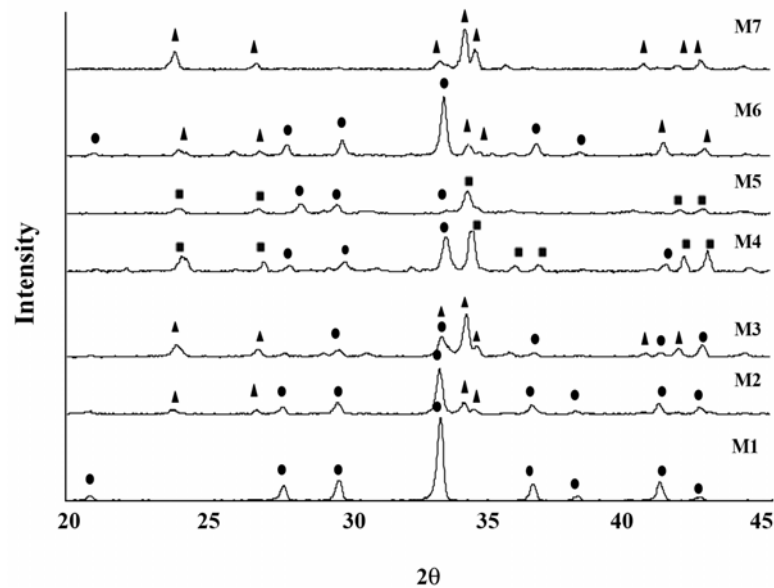
سیستم‌های کانی‌سازی به کار رفته در این مطالعه و دمای ذوب آنها در جدول ۱ آمده است. این کانی‌سازها به میزان ثابت ۶٪ وزنی به پودر حاصل از احتراق با مقادیر مختلف کروم (۰.۱ تا ۰.۱ مول) افزوده شدند. در نهایت برای ارزیابی پایداری رنگدانه‌های سنتز شده، ۵٪ وزنی از آنها به دو لعاب شفاف صنعتی یکی لعاب کاشی دیوار با دمای پخت $1200^\circ C$ و دیگری لعاب بدنه چینی بهداشتی با دمای پخت $1200^\circ C$ افزوده شد. ترکیب حاصل همراه آب به مدت ۳۰ دقیقه یکنواخت و دوغاب حاصل بر سطح بدنه‌ها اعمال شد.

فازهای تشکیل شده در رنگدانه‌های کلسینه شده توسط دستگاه پراش اشعه X با پرتو $Cu_{K\alpha}$ به طول موج ۰.۱۵۴۲ نانومتر در محدوده 2θ بررسی شدند.

برای بررسی مورفولوژی، توزیع و شکل فازها از دستگاه

جدول ۱: کانی‌سازهای استفاده شده، کد و دمای ذوب آنها.

| شماره نمونه | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 | M7 |
|-------------------------|-----|---------|------------|-----|---------------------|----------------------|---------------------------------|
| ترکیب | NaF | MgF_2 | Li_2CO_3 | KF | $KF:MgF_2$ (1:5) | $KF:NaF$ (1:0.66) | $NaF:MgF_2:Li_2CO_3$ (3:2:1) |
| دمای ذوب ($^\circ C$) | ۹۹۰ | ۱۲۷۰ | ۷۲۰ | ۸۵۰ | ۷۷۸ | ۷۱۰ | - |



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده با کانی‌سازهای مختلف

(▲) $YAlO_3$, (●) $Y_3Al_2(AIO_4)_3$, (■) $Y_3Al_5O_{12}$

محققان دیگر نیز با استفاده از کانی‌سازهای مختلف نتایج مشابهی به دست آورده‌اند [۱،۲].
بنابراین، در این تحقیق از کانی‌ساز M7 برای سنتز رنگدانه‌ها استفاده شد.

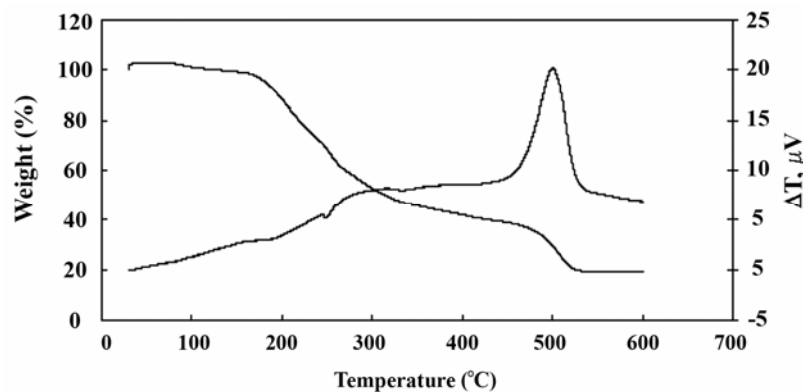
۳-۲- بررسی رنگدانه سنتز شده

سنتز احتراقی محلول که در این تحقیق استفاده شده است، بر اساس احتراق خودپیش‌رونده مخلوطی از مواد اکسایده (نیترات‌های فلزی) و مواد احیا کننده (سوخت) انجام می‌شود.
جهت شناخت رفتار حرارتی در حین احتراق از ژل خشک شده، آنالیز حرارتی همزمان (STA) با سرعت $10^\circ C/min$ و در اتمسفر هوا انجام شد که در شکل ۲ مشاهده می‌شود.

استفاده از سیستم سه‌تایی $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ به عنوان کانی‌ساز باعث می‌شود که فراریت فلئوریدها کاهش یابد. از آنجایی که ترکیبات چندجزئی می‌توانند یوتکتیکی در دمای کمتر از نقطه ذوب اجزا تشکیل دهنده ایجاد کنند، به نظر می‌رسد که استفاده از سیستم سه‌تایی به عنوان کانی‌ساز دمای ذوب فاز مذاب را کاهش خواهد داد. به عبارت دیگر با استفاده از این کانی‌ساز فاز شیشه در دمای کمتری نسبت به کانی‌سازهای دیگر تشکیل خواهد شد. بنابراین، فرآیند حل شدن و رسوب مجدد از فاز مایع برای تشکیل فاز پروسکایت کامل‌تر و سریع‌تر انجام خواهد شد.

در نتیجه، سیستم سه‌تایی $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ به عنوان مناسب‌ترین کانی‌ساز برای تشکیل $YAlO_3$ است. الگوی پراش اشعه X نیز نشان می‌دهد که بیشترین مقدار فاز پروسکایت با استفاده از این کانی‌ساز به دست می‌آید.

1- Simultaneous thermal analyzer

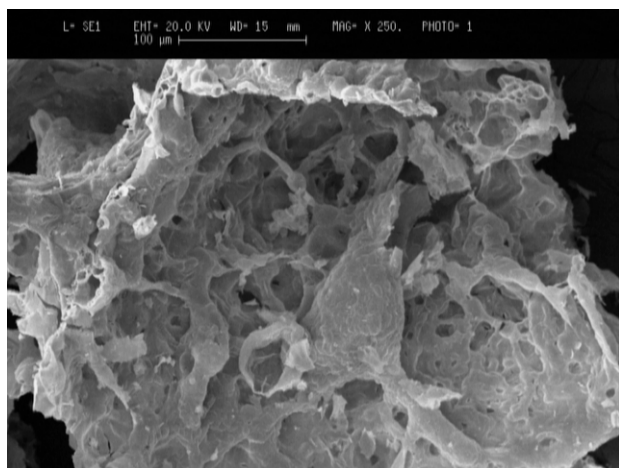


شکل ۲: آنالیز STA از ژل خشک شده (نسبت مولی سوخت به اکسایده ۱:۱).

مشاهده می‌شوند. دلیل تشکیل این تخلخل‌ها خروج حجم بسیار زیاد گاز در حین واکنش گرمزای احتراقی است.

شکل ۴ الگوی پراش اشعه X پودر بعد از احتراق را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که پودر حاصل کاملاً آمورف است که بیانگر تبدیل ساختار بلوری مواد اولیه به آمورف در حین فرآیند و در نتیجه افزایش سطح انرژی سیستم و فعال تر شدن مواد و به دنبال آن افزایش واکنش‌پذیری اجزا سازنده رنگدانه می‌باشد.

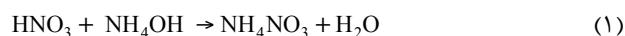
پس از افزودن کانی‌ساز به پودرهای سنتز شده با ترکیب $YAl_{0.99}Cr_{0.01}O_3$ ، در $1400^\circ C$ به مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و بررسی فازی پراش اشعه X رنگدانه به دست آمده انجام شد (شکل ۵).



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی پودر پس از احتراق.

افت وزنی حدود ۵٪ که در ابتدای نمودار TG مشاهده می‌شود مربوط به خروج آب باقی‌مانده در ژل خشک شده است. مشاهده می‌شود که در نمودار TG تهیه شده از ژل خشک، افت وزنی یکباره و شدید نیست و قبل از انجام واکنش احتراق که با پیک گرمزای شدید در نمودار DTA مشخص است، کاهش وزن مشاهده می‌شود. از آنجایی که با افزایش pH، محلول همواره شفاف است و تشکیل رسوب دیده نمی‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل کمپلکس‌ها کامل است و نیترات‌های فلزی قبل از واکنش احتراق تجزیه نمی‌شوند.

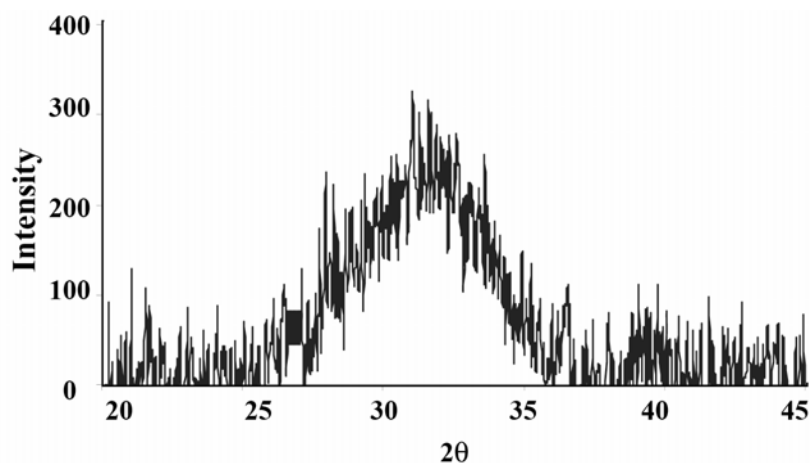
استفاده از نیترات‌های فلزی و اسید نیتریک برای حل کردن اکسید ایتریم، باعث می‌شود که احتمالاً با افزودن آمونیاک، نمک نیترات آمونیوم طبق واکنش زیر تشکیل شود.



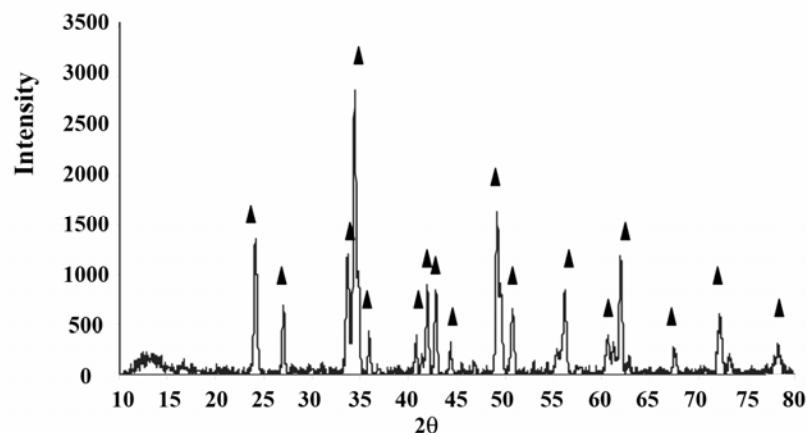
طبق آنچه که در مراجع گزارش شده است نیترات آمونیوم بین $300^\circ C$ - $260^\circ C$ تجزیه می‌شود [۱۰].

به عبارت دیگر، در ابتدا نیترات آمونیوم در زیر $300^\circ C$ تجزیه می‌گردد و گرمای ایجاد شده ناشی از آن به احتراق سیترات کمک می‌کند. تجزیه نمک نیترات آمونیوم و خروج گازهای ناشی از آن، عامل ظهور افت وزنی در نمودار TG در محدوده دمایی $300^\circ C$ - $100^\circ C$ است. پایین بودن سرعت افزایش دما قبل از احتراق نیز می‌تواند باعث کند بودن احتراق و در نتیجه عدم افت ناگهانی وزنی در نمودار TG شود.

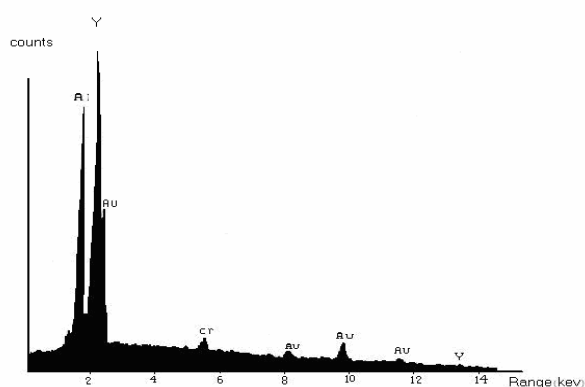
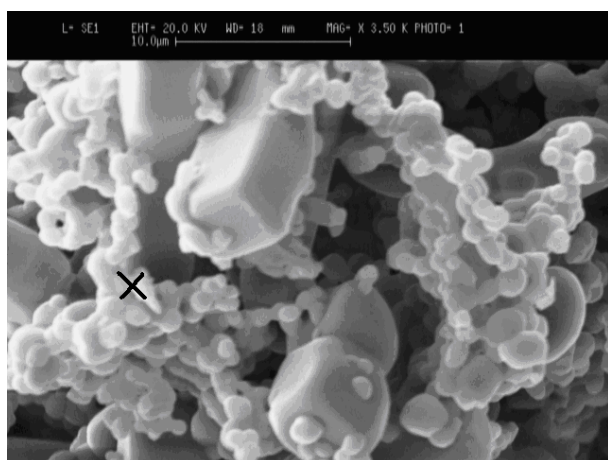
تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی تهیه شده از پودرهای سنتز شده نشان دادند که پودرها پس از احتراق دارای ساختاری بسیار متخلخل هستند. در شکل ۳ این تخلخل‌ها به صورت شبکه‌ای پیوسته



شکل ۴: طیف پراش اشعه X پودر پس از احتراق.



شکل ۵: طیف پراش اشعه X رنگدانه‌های سنتز شده (▲) $YAlO_3$



شکل ۶: الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از رنگدانه سنتز شده و ب) آنالیز EDX آن.

با توجه به الگوی پراش اشعه X مشاهده می‌شود که فاز پروسکایت به صورت تک فاز حضور دارد.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی رنگدانه‌های سنتز شده و آنالیز عنصری ذرات نقطه علامت‌گذاری شده در شکل را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که رنگدانه دارای ذرات ریز و درشت و توزیع اندازه ذرات وسیع است. مورفولوژی ذرات رنگدانه سنتز شده میله‌ای است. اگر کریستالیزاسیون با مکانیسم حل شدن و رسوب از فاز شیشه باشد، مورفولوژی ذرات به صورت میله‌ای خواهد بود. بنابراین تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی آنچه را که در مورد مکانیسم کانی‌ساز گفته شد را تأیید می‌نمایند. آنالیز EDX^۱ از نقاط مختلف نمونه سنتز شده نشان داد که ذرات ریز و درشت مشاهده شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی، مخلوطی یکنواخت از عناصر Al, Cr و Y است. بنابراین روش خوداتراقی محلول قادر به تولید پودری یکنواخت و بدون ناخالصی است. به عبارت دیگر محلول جامد $Y(Al,Cr)O_3$ به طور یکنواخت تشکیل شده است.

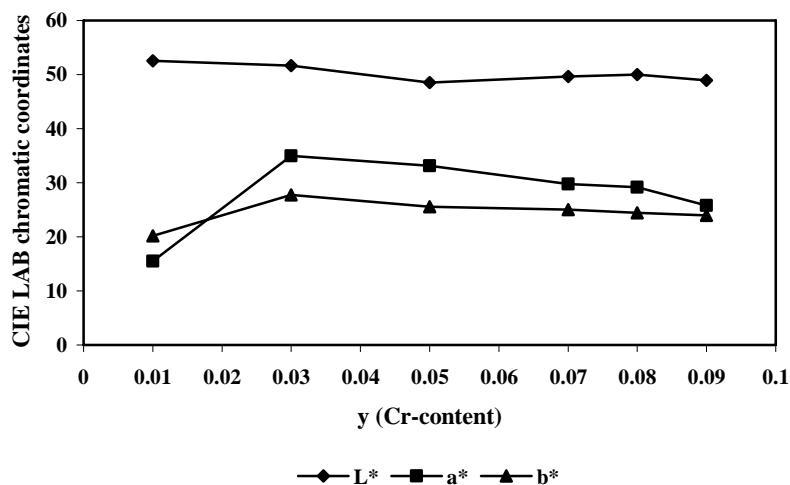
۳-۳- نتایج رنگ‌سنجی

جدول ۲ نتایج آزمایش رنگ‌سنجی در سیستم CIE-LAB رنگدانه‌های به کار رفته در لعاب دما پایین (کاشی دیوار) را نشان می‌دهد که با مقادیر مختلف کروم سنتز شده‌اند. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب تغییرات عوامل رنگ‌سنجی با تغییر مقدار یون کروم در لعاب‌های رنگی دما پایین رنگدانه‌ها و تأثیر مقدار یون کروم بر طیف انعکاسی لعاب‌های رنگی دما پایین را نشان می‌دهند.

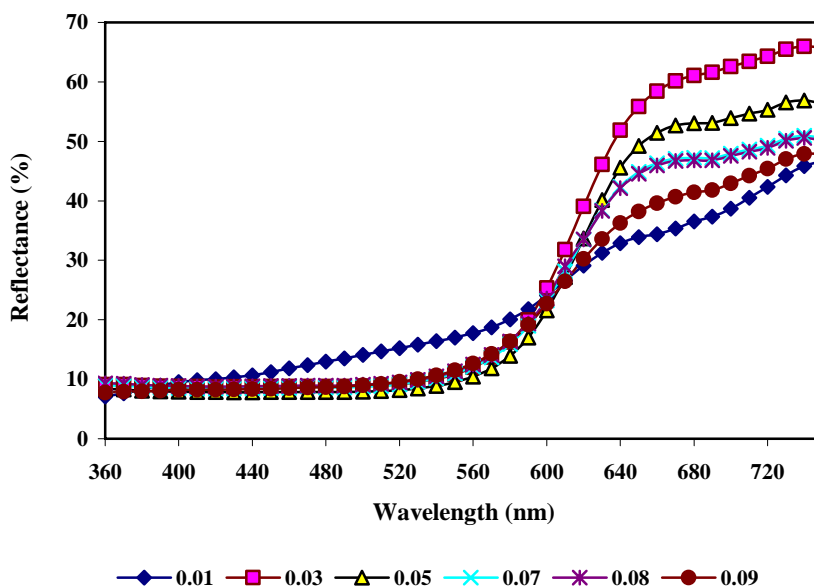
1- Energy dispersive X-ray

جدول ۲: عوامل رنگ‌سنجی لعاب رنگی دما پایین رنگدانه حاصل از فرآیند خود احتراقی.

| L* | b* | a* | فرمول رنگدانه‌های استفاده شده در لعاب دما پایین |
|--------|--------|--------|---|
| ۵۲,۵۵۵ | ۲۰,۱۸۷ | ۱۵,۴۹ | YAl _{0.99} Cr _{0.01} O ₃ |
| ۵۱,۶۴۲ | ۲۷,۷۳۱ | ۳۴,۹۴۵ | YAl _{0.97} Cr _{0.03} O ₃ |
| ۴۸,۵۱۹ | ۲۵,۵۸۱ | ۳۳,۱۱۳ | YAl _{0.95} Cr _{0.05} O ₃ |
| ۴۹,۶۴۱ | ۲۵,۰۰۲ | ۲۹,۷۷۶ | YAl _{0.93} Cr _{0.07} O ₃ |
| ۴۹,۹۸۲ | ۲۴,۴۵۷ | ۲۹,۱۶ | YAl _{0.92} Cr _{0.08} O ₃ |
| ۴۸,۹۵۱ | ۲۳,۹۷۵ | ۲۵,۷۸۵ | YAl _{0.91} Cr _{0.09} O ₃ |



شکل ۷: تغییرات عوامل رنگ‌سنجی در لعاب‌های رنگی دما پایین رنگدانه‌های خود احتراقی.



شکل ۸: اثر مقدار یون کروم بر طیف انعکاسی لعاب‌های رنگی دما پایین رنگدانه‌ها.

۴- نتیجه گیری

رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت $YAlO_3$ با موفقیت به روش خوداحتراقی محلول سنتز شد. بررسی اثر کانی‌سازهای مختلف از جمله KF ، MgF_2 ، Li_2CO_3 ، $KF:NaF(1:0.666)$ $KF:MgF_2(1:5)$ ، NaF و $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ در رنگدانه سنتز شده نشان داد که کانی‌ساز $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ دارای مناسب‌ترین اثر در تشکیل پروسکایت می‌باشد. روش سنتز خوداحتراقی، روشی مناسب، ساده و به طور نسبی کم‌هزینه برای سنتز رنگدانه قرمز با ساختار $YAlO_3$ می‌باشد. یکنواختی بالا در این روش باعث شد که بتوان با زمان سنتز ۴ ساعت در $1400^\circ C$ به رنگدانه قرمز مناسب دست یافت. بالاترین میزان قرمزی (a^*) در رنگدانه‌های با ترکیب $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$ (Cr=0.03) به دست آمد. کاربرد رنگدانه با فرمول $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$ در لعاب چینی بهداشتی با دمای پخت $1200^\circ C$ نشان داد که این رنگدانه از پایداری دمایی بالایی برخوردار است. میزان a^* رنگدانه سنتز شده با ترکیب بهینه در لعاب دما پایین $34,945$ و در لعاب دما بالا $23,072$ بود.

بر اساس این نتایج، بالاترین میزان قرمزی (بالاترین مقدار a^*) در رنگدانه‌های سنتز شده در نمونه با فرمول $YAl_{0.097}Cr_{0.03}O_3$ ($y=0.03$) به دست آمده است.

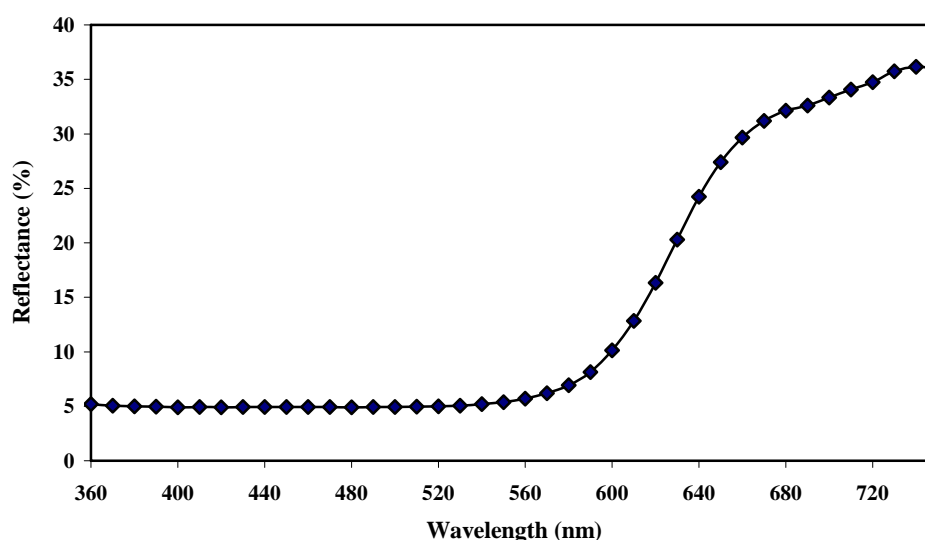
کاربرد رنگدانه با مقدار کروم بهینه در لعاب دما بالا (فریت چینی بهداشتی) نیز نشان داد که این رنگدانه از پایداری دمایی و شیمیایی بالایی برخوردار است و مقدار a^* کاهش کمی داشته است. جدول ۳ نتایج رنگ‌سنجی لعاب رنگی دما بالا حاصل از رنگدانه با ترکیب بهینه و شکل ۹ نیز طیف انعکاسی آن را نشان می‌دهد.

در تحقیق قبلی که سنتز رنگدانه قرمز با ترکیب $YAl_{0.95}Cr_{0.05}O_3$ با دو روش هم‌رسوبی و واکنش حالت جامد انجام شده بود مقدار a^* در لعاب کاشی دیوار با رنگدانه سنتزی (به روش هم‌رسوبی و با کلسینه کردن در $1400^\circ C$ به مدت ۶ ساعت) حدود $26,64$ و در لعاب پخته شده در $1200^\circ C$ مقدار $19,6$ گزارش شده است. همچنین در این تحقیق با استفاده از روش حالت جامد با کلسینه کردن در $1500^\circ C$ و به مدت ۶ ساعت رنگدانه پایداری سنتز شده است. مقدار a^* این رنگدانه در لعاب پخته شده در $1200^\circ C$ ، $26,21$ بوده است [۱]. نتایج مشابهی نیز توسط دیگر محققان گزارش شده است [۲].

بنابراین، بالاتر بودن میزان a^* در رنگدانه‌های سنتز شده در این تحقیق و کاهش زمان سنتز به ۴ ساعت نشان دهنده یکنواختی بالا و پایداری بهتر رنگدانه سنتز شده و مناسب بودن شرایط در روش خود احتراقی است.

جدول ۳: عوامل رنگ‌سنجی لعاب رنگی دما بالا.

| L* | b* | a* | فرمول | روش سنتز رنگدانه |
|-------|--------|--------|---------------------------|------------------|
| ۳۹,۰۸ | ۱۷,۲۸۶ | ۲۳,۰۷۲ | $YAl_{0.097}Cr_{0.03}O_3$ | خوداحتراقی |



شکل ۹: طیف انعکاسی لعاب رنگی دما بالا رنگدانه با ترکیب بهینه.

۵- مراجع

1. Y. Marinova, J. M. Hohemberger, Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of ceramic pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2003), 213-220.
2. M. Shirpour, M. A. Faghihi Sani, A. Mirhabibi, Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure. *Ceram. Int.* 33(2007), 1427-1433.
3. G. Baldi, N. Dolen, V. Faso, Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite type lattice $A_xB_{(2-x-y)}Cr_yO_3$ with $0.9 < x < 1$, $0.05 < y < 0.12$ A=Y, Lanthanides, B=Al for use in body stain and high temperature glazes. *Key Eng. Mater.* 264-268(2004), 1545-1548.
4. F. Matteucci, M. Dondi, G. Baldi, Colouring mechanism of red ceramic pigments based on perovskite structure. *Key Eng. Mater.* 264-268(2004), 1549-1552.
5. K. Hill, R. Lehman, Effects of selected processing variables on color formation in praseodymium-doped zircon pigments. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2000), 2177-2182.
6. E. Cordoncillo, F. D. Rio, J. Carda, M. Llusar, P. Escribano, Influence of some mineralizer in the synthesis of sphene-pink pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18(1998), 1115-1120.
7. J. S. Manyam, Self propagation high temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 27(1992), 6249-6273.
8. G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, Solution combustion synthesis, structure and luminescence of $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{+3}$ phosphors. *J. Alloy. Compd.* 421(2006), 294-297.
9. L. E. Shea, J. Mckittrick, Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxidea using an optimized combustion process. *J. Am. Ceram. Soc.* 79(1996), 3257-3265.
10. A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, T. Gerdes, R. Simon, Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route. *J. Alloy. Compd.* 462(2008), 142-146.