



بررسی سازوکار تشکیل رنگدانه صورتی آهن - زیرکون به روش سل - ژل و بررسی اثر آهن

سیدمحمد مهدی میرحسینی^۱، محمدعلی فقیهی ثانی^{۲*}، میثم ریاحی^۱

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد ایران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد ایران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۳/۲۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش از روش سل-ژل کلوییدی در حلال آبی برای تهیه رنگدانه صورتی آهن - زیرکون استفاده شد. مراحل تشکیل فاز زیرکون با انجام آزمون‌های XRD، FTIR و STA مورد بررسی قرار گرفت تا سازوکار تشکیل این رنگدانه به دست آید. همچنین نقش کاتالیستی آهن در تشکیل زیرکون با مقایسه ساختاری نمونه حاوی ۳۰ درصد آهن با نمونه بدون آهن بررسی و مشخص شد که این عنصر تشکیل زیرکون را به شدت تشدید می‌کند. در ادامه اثر میزان آهن مصرفی در ویژگی‌های ساختاری رنگدانه مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که سازوکار تولید فاز زیرکون در نمونه‌های با درصد آهن بیش از ۲۰ درصد متفاوت با نمونه‌های با درصد کمتر آهن است. نتایج نشان داد که در مورد نمونه‌های با درصد آهن بالاتر از ۲۰ درصد، مرحله تبدیل زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک پیش از تشکیل زیرکون حذف می‌شود که این موضوع می‌تواند ناشی از باز شدن بیش از حد ساختار زیرکونیای تتراگونال و وقوع ساز و کار هدوال باشد. در نهایت ویژگی‌های رنگی رنگدانه‌های تولیدی در سیستم CIE-Lab تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: سازوکار تشکیل زیرکون، سل - ژل کلوییدی، رنگدانه صورتی، آهن.

Mechanism of Formation of Iron-Zircon Coral Pink Pigment Produced by Colloidal Sol-gel Method and Effect of Iron Content

S. M. M. Mirhosseini, M. A. Faghihi Sani*, M. Riahi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11365-9466, Tehran, Iran

Received: 13-06-2010

Accepted: 09-11-2010

Available online: 11-12-2011

Abstract

Aqueous colloidal sol-gel method was used to produce iron-zircon coral pink pigment. Simultaneous Thermal Analysis (STA), X-Ray powder Diffractometry (XRD), and Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy were used to investigate the formation mechanism of this pigment. The catalytic effect of iron in promoting zircon formation was also studied by making a comparison between a sample including 30 mol.% of iron and samples free of iron. It was demonstrated that addition of iron promoted the formation of zircon in rather lower temperatures. The effects of iron content entering zircon structure on its structural characteristics were examined. These studies confirmed that the process of zircon formation have been drastically changed by increasing in iron content. It was shown that transformation of zirconia structure from tetragonal to monoclinic, that was suggested to happen before formation of zircon, was eliminated by adding more than 20 mole percent iron. This phenomenon can be related to Hedvall effect, which is caused by the amount of iron in entering the tetragonal structure of zirconia. Finally, colorimetric parameters of the enameled samples were measured by the CIE colorimetric method. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 189-198 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Zircon formation mechanism, Colloidal sol-gel, Pink pigment, Iron.

۱- مقدمه

به دلیل خوردگی شدید شیمیایی و نیز دمای بالای محیط لعاب، پایداری شیمیایی و حرارتی رنگدانه‌ها همواره یکی از مهم‌ترین مسأله مطرح در صنعت کاشی و سرامیک بوده است. از این رو زیرکون به عنوان یک ترکیب معدنی با پایداری شیمیایی و حرارتی بالا از زمان‌های دور مورد توجه بوده است [۱]. رنگدانه‌های زیرکونی یک دسته مهم از رنگدانه‌های سرامیکی را تشکیل می‌دهند. این رنگدانه‌ها را به دو دسته عمده تقسیم می‌کنند: دسته اول رنگدانه‌های جان‌شینی هستند که شامل طیف وسیعی از رنگ‌های متنوع بوده و از مهم‌ترین آنها به رنگدانه زرد زیرکون- پرازئودیمیم و آبی زیرکون- وانادیموم می‌توان اشاره کرد. دسته دیگر، رنگدانه‌های محافظت شده توسط زیرکون هستند که در آنها رنگ به یک بلور رنگی ثانویه باز می‌گردد که به دلیل پایداری شیمیایی یا حرارتی کم، توسط فاز سفید رنگ زیرکون احاطه شده و در مقابل عوامل مخرب محافظت می‌گردد. یکی از این رنگدانه‌ها، رنگدانه صورتی زیرکون- آهن (هماتیت) است [۲،۳]. مشکلات روش صنعتی تولید این رنگدانه‌ها یعنی روش متداول سرامیکی [۴-۶] موجب شده است تا تلاش‌هایی برای استفاده از سایر روش‌های تولید صورت گیرد [۷-۹]. از جمله این روش‌ها فرایند سل-ژل است که می‌تواند علاوه بر گسترش یکنواختی مواد اولیه تا ابعاد اتمی، محصولاتی با خلوص بالا تولید کند.

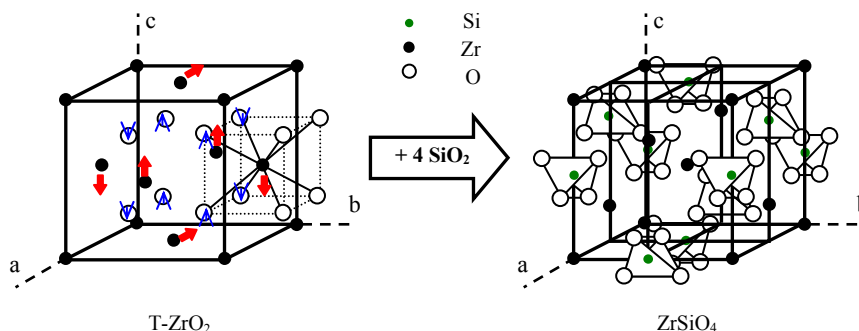
علی‌رغم تولید و مصرف گسترده رنگدانه صورتی آهن- زیرکون در دهه‌های اخیر، مبانی علمی نحوه تشکیل رنگدانه و سازوکار تشکیل آن هنوز چندان روشن نیست. تلاش‌های بسیاری برای تشریح نحوه تشکیل زیرکون در حضور آهن به ویژه در مورد روش تولید متداول سرامیکی انجام شده است اما، گزارش‌های موجود در این زمینه تا حدود زیادی با یکدیگر متفاوت و حتی گاه متناقض هستند [۱۰، ۶، ۵]. از سوی دیگر، سازوکار تشکیل رنگدانه و دلایل کاهش دما در مورد روش‌های جدید تولید همچون روش سل-ژل کمتر مورد

توجه قرار گرفته است.

اولین تلاش‌ها برای استفاده از روش سل-ژل جهت تولید محصولات زیرکونی را بایستی به تولید پودر زیرکون خالص به روش سل-ژل مربوط دانست که به نظر می‌رسد در دهه ۱۹۸۰ میلادی آغاز شده باشد. برای مثال کانو تحقیقاتی را در زمینه ویژگی‌های ترمودینامیکی و بلورنگاری^۱ تشکیل و تجزیه زیرکون حاصل از فرآیند سل-ژل در محیط آلی انجام داد [۸]. نتایج بررسی‌های انجام شده به ارائه ساز و کاری برای تشکیل زیرکون از ژل بی‌شکل اولیه انجامید. بر اساس این تحقیق، یون‌های اکسیژن در مکان‌های خالی تتراهدرال شبکه زیرکونیای تتراهگونال قرار می‌گیرند و خود تشکیل یک شبکه مکعبی ساده از اتم‌های اکسیژن را به صورت فرعی می‌دهند. با حرکت آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ساختار زیرکونیای تتراهگونال در جهات نشان داده شده در شکل ۱، زیرکونیای مونوکلینیک تشکیل می‌شود. در اینجا و با ورود چهاروجهی‌های منظم SiO_4 به درون ساختار زیرکونیای مونوکلینیک، فاز زیرکون تشکیل می‌شود. این ساز و کار به خودی خود نشان‌دهنده دلیل بالا بودن انرژی فعال‌سازی تشکیل زیرکون از نظر سینتیکی است و مشخص می‌کند که چرا برای تشکیل این ساختار به دماهای بسیار بالا نیاز است.

حضور آهن در ضمن تشکیل زیرکون نقشی کاتالیستی داشته و بلوری شدن فاز زیرکون را از دمای حدود 1400°C به دمای $1000-1200^\circ\text{C}$ منتقل می‌کند. بر اساس نتایج آزمون طیف‌سنجی موسبار [۱۰] این رفتار را می‌توان با تشکیل یک محلول جامد بین یون‌های Fe^{3+} و فضاهای خالی تتراهگونال در ساختار زیرکونیا پیش از تشکیل فاز زیرکون مرتبط دانست. این امر موجب پیشرفت فرآیند نفوذ، که برای تشکیل زیرکون لازم است، می‌شود.

1- Crystallography



شکل ۱: تصویر بلورنگاری از نحوه واکنش بین زیرکونیا و سیلیس برای تشکیل زیرکون [۱۱].

غیرتعدالی مگه‌مایت^۱ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و یا حتی وستیت (FeO) نیز در دمای بالا از احیا یا اکسیداسیون فاز هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تشکیل شوند که صحت این موضوع در ادامه بحث خواهد شد [۱۶]. مقادیر Y در این تحقیق از ۰ تا ۰٫۱۵ تغییر داده شد.

۲-۲- روش کار

برای تولید رنگدانه، از روش سل-ژل کلوییدی طبق نمودار شکل ۲ استفاده شد. ابتدا مقدار مشخص کلرید آهن آبدار ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به مقدار کافی آب با دمای 60°C اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس ۰٫۱۱ مول تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) با فرمول شیمیایی $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ قطره قطره به محلول فوق اضافه شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 60°C تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. در ظرفی دیگر مقدار ۰٫۱ مول اکسی کلرید زیرکونیم (ZrOC) با فرمول شیمیایی $(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ در مقدار مساوی آب، مشابه آنچه در مرحله انحلال نمک آهن استفاده شده بود، حل شده و در دمای 60°C با محلول حاصل از آبکافت مرحله اول مخلوط گردید. محلول نهایی در دمای 60°C برای زمان ۶۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت تا سل پایدار تشکیل شود. به منظور تبدیل سل حاصل از مرحله قبل به ژل، محلول آبی آمونیاک (NH_4OH) با غلظت ۲۵٪ به صورت قطره قطره به سل اضافه شد. ژل حاصل سپس تا دمای اتاق سرد شده و پس از آن در خشک‌کن در 90°C به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. ژل نهایی پس از آسیاب در 1100°C برای مدت ۲٫۵ ساعت حرارت داده شد.

به منظور بررسی رفتار رنگدانه تولیدی درون لعاب، از لعاب نوع ترنس استفاده شد که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است. لعاب مورد نظر سپس بر روی کاشی پخته شده اعمال گردیده و پس از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C درون کوره قرار گرفته و با سرعت 600°C بر ساعت تا دمای 950°C حرارت داده شده و پس از ۱۰ دقیقه باقی‌ماندن در این دما، درون کوره تا دمای اتاق سرد شد.

همچنین، به منظور بررسی نوع فازهای تشکیل شده و نوع پیوندها به ترتیب از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) و آزمون طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. بررسی میزان آهن آزاد باقی‌مانده درون رنگدانه و تخمین میزان احاطه‌شوندگی هماتیت توسط زیرکون از طریق آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) بر روی محلول حاصل از شستشوی رنگدانه در اسید انجام گردید. جهت انجام این آزمون ۲ گرم از رنگدانه موردنظر به محلول آبی ۲ مولار اسید کلریدریک اضافه و در دمای $95-90^\circ\text{C}$ به مدت ۴ ساعت به شدت هم‌زده شد. پس از آن محلول حاصل به کمک دستگاه گریز از مرکز از رنگدانه جدا گردید. در نهایت، ویژگی‌های رنگی رنگدانه پس از اعمال آن درون لعاب مورد بررسی قرار گرفت.

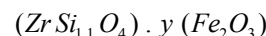
بررسی تیم تحقیقاتی آردیزونه [۱۲]، که از روش سل-ژل پلیمری برای تولید رنگدانه استفاده کرده‌اند، نشان می‌دهد که علاوه بر موارد فوق، میزان عامل آهن مصرفی در تولید رنگدانه نیز بر مقدار زیرکون تولیدی نهایی مؤثر است. آنان نشان دادند که مقدار جزئی آهن با مقدار زیرکون تشکیل شده و اندازه بلورهای آن مرتبط است اما این رابطه از نوع خطی نیست.

یکی از مهم‌ترین مشکلات در مسیر توسعه روش سل-ژل قیمت بالای ترکیبات آلکوکسیدی مصرفی در روش سل-ژل پلیمری است. استفاده از ترکیبات جایگزین به جای ترکیبات آلکوکسیدی در روش سل-ژل کلوییدی [۱۳] می‌تواند علاوه بر کاهش هزینه تولید، از میزان آلاینده‌گی محیط زیست نیز بکاهد. بر این اساس، تولید رنگدانه صورتی آهن-زیرکون به کمک روش سل-ژل کلوییدی با استفاده از مواد جایگزین به جای ترکیبات آلکوکسیدی زیرکونیم به عنوان هدف این پژوهش در نظر گرفته شد. در ادامه به کمک بررسی‌های پیوندی و ساختاری و نیز گرماسنجی تلاش شد تا ساز و کار تشکیل رنگدانه در این روش مشخص گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

شکل کلی ترکیب شیمیایی رنگدانه‌های موردنظر در این تحقیق را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

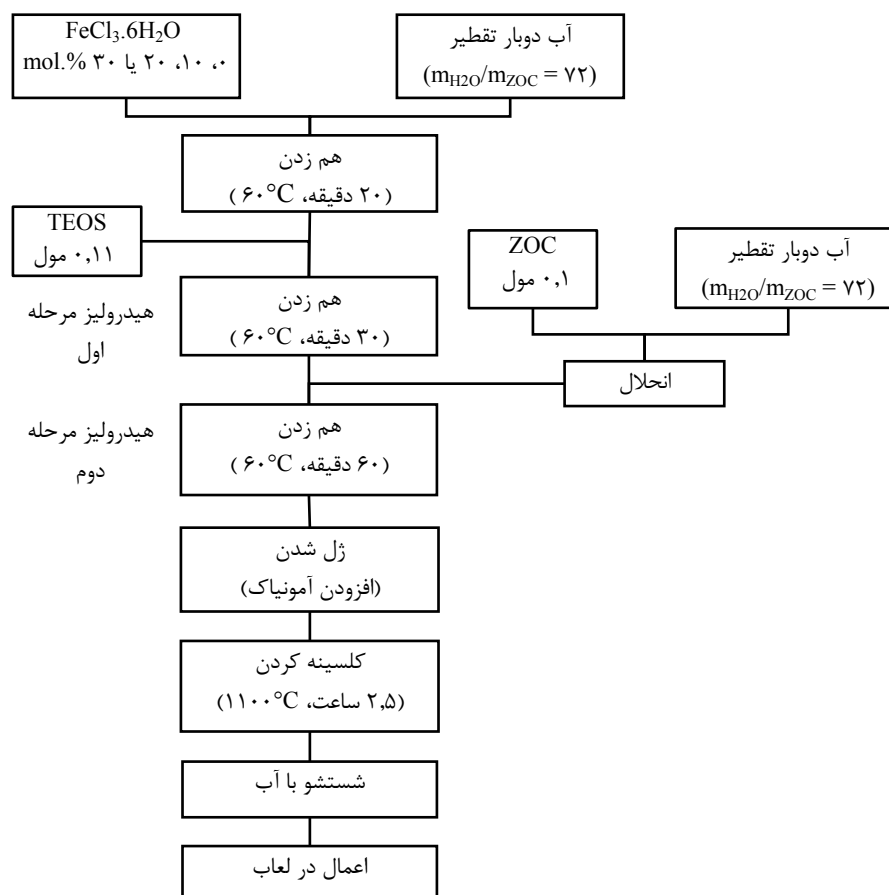


نکته مهم در این ترکیب، استفاده از ۱۰ درصد مولی عنصر سیلیسیم اضافی در مقایسه با ترکیب استوکیومتری زیرکون یعنی ZrSiO_4 است. علت این امر به نتایج آزمون‌های XRD و مشاهده حضور مقادیر کمی فاز زیرکونیای باقیمانده در این رنگدانه‌ها باز می‌گردد. بسیاری از محققان قبلاً در مورد روش‌های متداول سرامیکی تولید این رنگدانه‌ها، به این موضوع اشاره کرده‌اند. تبدیل عنصر سیلیسیم به فرم هالیدی فرآر (SiX_4)، که X در اینجا می‌تواند عناصر هالیدی چون Cl، F و یا غیره باشد، امکان خروج سیلیسیم از سیستم را فراهم می‌کند. بنابراین در تمام موارد از حدود ۵ تا ۱۵ درصد مولی SiO_2 اضافی در مقایسه با زیرکونیای مصرفی در تولید رنگدانه استفاده می‌شود (برای مثال به مقاله لوزار [۱۴] و برای بحث تکمیلی در زمینه دیگر دلایل اتلاف سیلیسیم به مقاله کورتز [۱۵] رجوع کنید).

از سوی دیگر، باید به مقدار y در فرمول فوق توجه شود. این مقدار تنها یک مقدار معادل است و بر این فرض استوار است که تمام آهن وارد شده به سیستم از طریق ترکیب $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به هماتیت تبدیل شده باشد. این فرض تا حدودی خوشبینانه است زیرا اثبات شده که بخشی از آهن وارد ساختار زیرکونیا و نهایتاً زیرکون شده و در آن باقی می‌ماند [۱۶]. از سوی دیگر این امکان وجود دارد که گونه‌های اکسیدی دیگر آهن همچون مگنتیت (Fe_3O_4) و یا فاز

جدول ۱: ترکیب شیمیایی لعاب مورد استفاده در این تحقیق.

PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	فاز اکسیدی
۳	۱	۵	۹	۱۱	۹	۶	۵۶	درصد وزنی



شکل ۲: فلوجارت روش سل - ژل کلوییدی برای تولید رنگدانه.

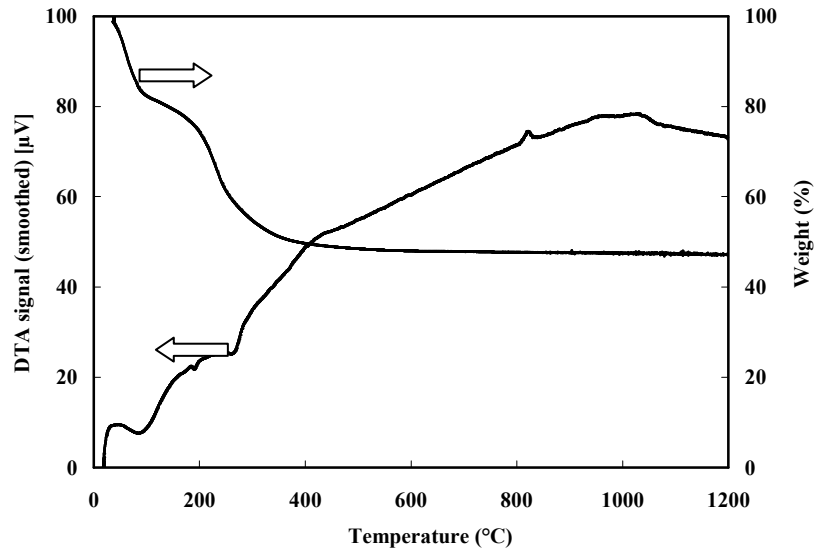
در سل‌های حاوی ZOC، یک گونه تترامری با فرمول $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ تشکیل می‌شود که پس از ژل شدن درصد نسبتاً زیادی آب ساختاری را در خود محبوس می‌کند. این امر می‌تواند توجیهی برای کاهش وزن ۳۰ درصدی در این مرحله از حرارت‌دهی نمونه‌ها باشد.

واکنش بعدی مشاهده شده از نوع گرمازا بوده و در محدوده تا $500-300^\circ\text{C}$ اتفاق می‌افتد و احتمالاً ناشی از سوختن گونه‌های آلی موجود در ژل است. وجود گونه‌های مختلف با دمای سوختن متفاوت موجب شده است تا این پیک به صورت یک پیک پهن مشاهده شود. ادامه یافتن کاهش وزن تا این دما نیز می‌تواند مؤید خروج بخش عمده اجزای فرار از درون سیستم باشد.

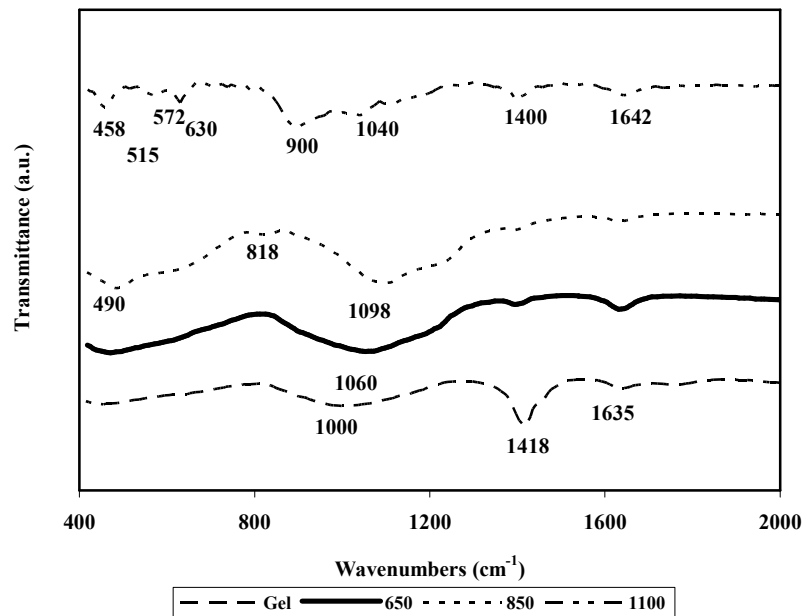
۳- نتایج و بحث

الف) ساز و کار تشکیل رنگدانه و اثر حضور آهن بر تشدید تشکیل زیرکون

نتایج به دست آمده از آزمون گرماسنجی هم‌زمان (STA) برای نمونه حاوی ۳۰ درصد مولی آهن در شکل ۳ آمده است. واکنش گرماگیر انجام شده در حوالی دمای 100°C در این نمودار به خروج آب آزاد باقیمانده در درون ژل مربوط است. میزان کاهش وزن حدود ۲۰ درصد در این محدوده نشان می‌دهد ژل کلوییدی حاصل از این روش مقدار نسبتاً زیادی آب را درون خود محبوس دارد. پیک گرماگیر بعدی در این نمونه در 251°C مشاهده می‌شود که به خروج آب ساختاری موجود در ژل باز می‌گردد. بر اساس بررسی‌های وانگ [۱۷]



شکل ۳: نتایج آزمون STA مربوط به نمونه ژل حاوی ۳۰٪ آهن.



شکل ۴: طیف FTIR نمونه حاوی ۳۰ درصد مولی آهن شامل ژل و نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف.

می‌شود که ناشی از تشکیل زیرکون است. به منظور بررسی ویژگی‌های پیوندی، نتایج آزمون FTIR برای ژل حاوی ۳۰ درصد آهن افزوده پیش از مرحله کلسیناسیون، پس از کلسیناسیون در دو دمای میانی ۶۰۰ و ۸۵۰ °C و برای نمونه رنگدانه نهایی کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ °C در شکل ۴ آمده‌اند. شویاما [۱۸] پیک‌های با عدد موج ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ cm^{-1} را به پیوند Si-O-Si در شیشه‌های سیلیکاتی مرتبط می‌داند و تأکید می‌کند که پیک جذب حوالی 1075 cm^{-1} مربوط به ترکیبات دی‌سیلیکاتی و پیک جذب حوالی 950 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} مربوط به ترکیبات متاسیلیکاتی است.

در ادامه سه واکنش گرمازا با شدت‌های مختلف در محدوده دمایی ۴۰۰-۱۱۰۰ °C مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد اصلی‌ترین مراحل تشکیل رنگدانه را شامل شوند. اولین پیک گرمازای پهن در محدوده دمای ۴۲۵ °C ظاهر می‌گردد که به نظر می‌رسد مربوط به تشکیل زیرکونیای تتراگونال از گونه‌های زیرکونیایی بی‌شکل اولیه موجود در ژل باشد. در ادامه پیک گرمازای دیگری در محدوده ۸۲۰ °C مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به خروج آهن حل شده در درون ساختار زیرکونیای تتراگونال و تشکیل هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) است. در نهایت در دمای ۱۰۲۸ °C پیک گرمازای دیگری مشاهده

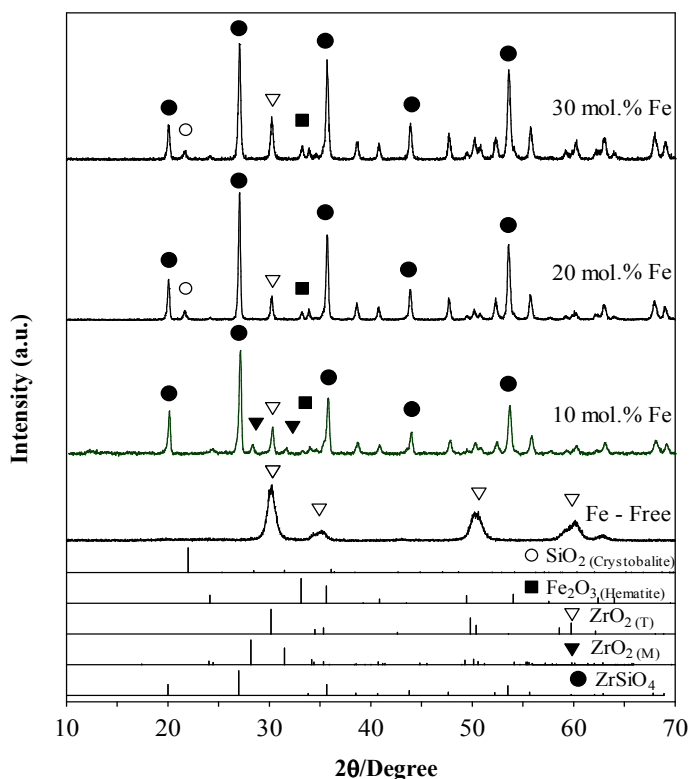
انتقال پیک در محدوده 1000 cm^{-1} در نمونه ژل به حدود 1100 cm^{-1} در دماهای بالاتر که ویژگی اصلی جدایش فازی سیلیس (SiO_2) است، نشان می‌دهد که احتمال وقوع تحولاتی در نوع پیوند سیلیسیم-اکسیژن وجود دارد، هرچند این تحولات به بلوری شدن SiO_2 منجر نمی‌شود. حضور پیک مربوط به هماتیت در 572 cm^{-1} در نمودار FTIR برای نمونه کلسینه شده در دمای 1100°C نشان می‌دهد که آهن تنها در دماهای بالا از سیستم خارج شده و به فرم فاز مجزای هماتیت در می‌آید.

مقایسه نتایج آزمون XRD نمونه تولید شده بدون آهن با نمونه‌های حاوی درصد آهن متفاوت که همگی در 1100°C کلسینه شده‌اند، اثر کاتالیستی آهن در تشکیل زیرکون را به وضوح تأیید می‌کند (شکل ۵). همان طور که دیده می‌شود در نمونه بدون افزودنی آهن هیچ اثری از فاز زیرکون مشاهده نمی‌شود و تنها فاز موجود فاز زیرکونیای تتراگونال است. این پدیده نشان می‌دهد که آهن با ورود به ساختار زیرکونیای تتراگونال و باز کردن ساختار، موجبات نفوذ بیشتر گونه‌های سیلیسی به درون ساختار را فراهم آورده و اثر کاتالیستی بر تشکیل زیرکون دارد. چنین اثری وجود ساز و کار اثر هدوال [۱۹] در تشکیل زیرکون را مورد تأیید قرار می‌دهد.

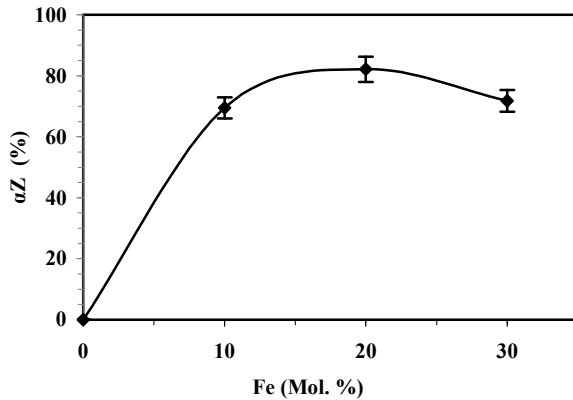
- 1- Bending band
- 2- Hedvall effect

وجود پیک در محدوده 1000 cm^{-1} به متاسیلیکاتی بودن (یعنی به فرم SiO_3^{2-}) ترکیب سیلیس بی‌شکل موجود در ژل ارتباط دارد. همچنین پیکی که تقریباً در محدوده 450 cm^{-1} تا 480 cm^{-1} مشاهده می‌شود، بر اساس همین تحقیقات، مربوط به پیوند O-Si-O است. از سوی دیگر پیک 1405 cm^{-1} بر اساس تحقیقات گارسیا [۷] از پیوند Zr-O^* (علامت * نمایانگر غیر پل زن بودن اکسیژن است) ناشی می‌شود. شدت زیاد این پیک در این نمونه می‌تواند به وجود گونه‌های تترامری $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ در ژل مورد نظر باز گردد. این موضوع همچنین به وسیله حضور پیک 630 cm^{-1} مربوط به گروه یونی ZrO_8^{4-} و پیک جذب 1636 cm^{-1} که گارسیا آن را به نوار خمشی OH^1 مربوط می‌داند تأیید می‌شود. دیگر پیک موجود در عدد موج 1267 cm^{-1} را بایستی به نوار کششی C-O مرتبط دانست. پیوند مذکور می‌تواند مسئول بخشی از تشکیل ساختار سه بعدی ژل در این نمونه‌ها باشد. بر این اساس ماهیت ژل را می‌توان به صورت ترکیبی از گونه‌های سیلیسی و زیرکونیایی که به طور مجزا و جدایش یافته در ساختار آلی ژل اولیه حضور دارند تصور کرد.

با حرارت دادن نمونه در دمای 850°C دو پیک جدید در سیستم مشاهده می‌شود که بر اساس بررسی‌های گارسیا پیک 490 cm^{-1} مربوط به نوسان خمشی پیوند Zr-O بوده و به تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال باز می‌گردد. از سوی دیگر حضور پیک ضعیفی در محدوده 818 cm^{-1} که مربوط به نوع خمشی پیوند Si-O-Si است به همراه



شکل ۵: ترکیب فازی رنگدانه‌های تهیه شده با درصد آهن متفاوت (کلسینه شده در 1100°C به مدت ۲,۵ ساعت).



شکل ۶: نمودار تابع میزان تشکیل زیرکون در نمونه‌های با درصد متفاوت آهن.

تولیدی به روش سل-ژل پلیمری نیز مشاهده و گزارش شده بود [۲۱]. اما نکته دیگری که از این نمودار استناد می‌شود، کاهش درصد تشکیل زیرکون با افزودن درصد آهن از ۲۰ به ۳۰ است. دلیل این امر می‌تواند محدودیت انحلال آهن در زیرکونیای تتراگونال باشد. در حقیقت با افزایش درصد آهن به بیش از یک مقدار حدی در سیستم، آهن اضافی نه تنها در ساختار حل نمی‌شود تا از طریق ساز و کار اثر هذوال موجب باز شدن شبکه زیرکونیا و افزایش ضریب نفوذ و تشدید تشکیل زیرکون گردد، بلکه موجبات کاهش امکان تشکیل زیرکون را نیز فراهم می‌کند. این موضوع توسط گاپلتی و همکارانش مورد اشاره قرار گرفته است [۲۱]. بر این اساس با افزایش درصد آهن به بیش از محدوده مشخص، این عنصر بیش از آنکه به فرم محلول جامد در زیرکونیا یا زیرکون در آید، به صورت فاز جدایش یافته $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در آمده و نهایتاً تأثیر آن بر تشدید تشکیل زیرکون کاهش می‌یابد. پژوهش حاضر نشان داد که این مقدار حدی بر خلاف ادعای کاپلتی که مقدار آن را حدود ۵٪ مولی هماتیت (۱۰ درصد مولی آهن) گزارش کرده بود، می‌تواند تا ۲۰ درصد مولی آهن افزایش یابد. این اختلاف می‌تواند ناشی از تفاوت در روش مورد استفاده در تهیه سل در این تحقیق با کار کاپلتی و همکارانش باشد.

از سوی دیگر به نظر می‌رسد افزایش حضور آهن در سیستم می‌تواند تشکیل فاز بلوری سیلیس به فرم کریستوبالیت را نیز تشدید کند. در هیچ یک از گزارش‌های قبلی در این زمینه اثری از تشکیل فاز بلوری سیلیس مشاهده نشده بود و حال آنکه در نتایج XRD هر دو نمونه حاوی ۲۰ و ۳۰ درصد مولی آهن، حضور این فاز کاملاً مشهود است.

برای بررسی بیشتر نتایج آزمون XRD نمونه حاوی ۳۰ درصد مولی آهن کلسینه شده در دماهای مختلف در شکل ۷ آمده است. بر اساس شکل قبل از دمای 600°C اثری از فازهای بلوری مشاهده نمی‌شود. این مسأله با مقایسه نمودار مربوط به ژل موردنظر با نمونه

در مورد نمونه حاوی ۱۰ درصد آهن پیک‌های مربوط به زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک در کنار پیک‌های زیرکون را می‌توان مشاهده کرد. این امر می‌تواند ساز و کار تشکیل زیرکون خالص پیشنهاد شده توسط ویتزو [۲۰] را تأیید کند. بر این اساس به نظر می‌رسد که پس از تشکیل زیرکونیای تتراگونال یک تحول آلوتروپیک اتفاق می‌افتد و در آن زیرکونیای تتراگونال به نوع مونوکلینیک تبدیل شده و سپس بلافاصله زیرکون تشکیل می‌شود. نکته قابل توجه در این شکل عدم حضور هر نوع فاز بلورینی از سیلیس است. در حقیقت در اینجا تمام گونه‌های سیلیسی موجود در ژل اولیه تا دماهای بالای کلسیناسیون به فرم بی‌شکل باقی مانده و بلوری نمی‌شوند.

از سوی دیگر، میزان آهن وارد شده به سیستم بر چگونگی تشکیل زیرکون تأثیرگذار است. عدم وجود فاز زیرکونیای مونوکلینیک در نمونه‌های با بیش از ۱۰ درصد مولی آهن (شکل ۵) نشان می‌دهد که مرحله تبدیل زیرکونیای تتراگونال به زیرکونیای مونوکلینیک درست پیش از تشکیل زیرکون، که توسط کانو [۱۱] ارائه شده است، تنها در مورد سیستم‌های با میزان محدود آهن اضافه شده به سیستم صحیح است و در سیستم‌های با بیش از ۱۰ درصد آهن به دلیل باز بودن بیش از حد ساختار شبکه زیرکونیای تتراگونال، امکان تبدیل مستقیم آن به زیرکون فراهم می‌شود. با این حال، افزودن بیش از حد آهن به سیستم می‌تواند با تشدید جدایش فازی ترکیبات اکسیدی آهن در سیستم اثر آن را بر تشدید تشکیل زیرکون تا حدی کاهش دهد. به منظور مقایسه دقیق‌تر نمونه‌ها از نظر میزان تشکیل زیرکون بهتر است تا از یک تابع تحت عنوان α_z استفاده کنیم. این تابع را که اولین بار توسط میوری استفاده شد، شویاما نیز در مقاله خود مورد استفاده قرار داد و آن را تحت عنوان «نسبت تشکیل زیرکون» نام‌گذاری کرد [۱۸]. این تابع به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$\alpha_z = \frac{I_{ZR(200)}}{I_{ZR(200)} + I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{T(101)}} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه مقدار شدت پیک صفحات (۲۰۰) زیرکون ($2\theta=27^\circ$) به عنوان $I_{ZR(200)}$ ، شدت پیک صفحات (۱۱۱) و (۱۱ $\bar{1}$) زیرکونیای مونوکلینیک ($2\theta=31.48^\circ$ و $2\theta=28.19^\circ$) به ترتیب به عنوان $I_{M(111)}$ و $I_{M(11\bar{1})}$ و شدت پیک صفحات (۱۰۱) زیرکونیای تتراگونال ($2\theta=29.82^\circ$) به عنوان $I_{T(101)}$ جایگذاری می‌شود. شکل ۶ مقادیر α_z را برای درصد‌های مختلف آهن نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد آهن از ۱۰ به ۲۰ درصد تشکیل زیرکون افزایش یافته و مقدار آن در نمونه به حدود ۸۱ درصد می‌رسد، بنابراین همان‌طور که اشاره شد، با افزایش حضور آهن تشکیل زیرکون تشدید می‌شود. این امر پیش از این و در مورد رنگدانه

1- The fraction of zircon

درصد آهن بیشتر را به وضوح مشخص می‌کند. در این نمودار دو لبه جذب در طول موج‌های ۵۸۰ و ۷۰۰ nm مشاهده می‌شود که هر دو آنها به حضور فاز هماتیت باز می‌گردد. تحقیقات گارسیا [۷] لبه جذب در ۵۸۰ nm را به انتقال الکترونی یون آهن Fe^{3+} در ساختار کورانندوم هماتیت از سطوح انرژی ${}^6A_{1g}$ به ${}^4A_{1g}$ مرتبط دانسته و آن را دلیلی بر حضور هماتیت در ساختار برشمرده است. تحقیقات وانگ این دو پیک را به عنوان دو لبه جذب ضعیف گزارش کرده و لبه‌های جذب اصلی هماتیت را در محدوده امواج NIR و با طول موج‌های ۸۲۰ و ۸۹۰ nm برشمرده و به تشریح رفتار الکترونی مرتبط با این دو پیک پرداخته است. وی لبه‌های جذب ۵۳۵ و ۶۵۰ nm را به انتقال‌های ممنوعه اسپینی مرتبط دانسته که تاکنون نوع آنها تعیین نگردیده است. دلیل تفاوت محل لبه‌های جذب در نمونه‌های حاضر با تحقیقات وانگ احتمالاً به تفاوت شکل ذرات هماتیت باز می‌گردد. بر اساس تحقیقات وانگ شیب افزایش میزان عبور نور در حوالی ۵۷۰ nm به شکل و اندازه ذرات بستگی دارد [۹]. بنابراین با توجه به نتایج وانگ به نظر می‌رسد که کاهش شیب نمودار در این محدوده با افزایش درصد مولی هماتیت می‌تواند نمایانگر رشد ذرات هماتیت درون رنگدانه باشد. با مقایسه طیف‌های به دست آمده با نتایج وانگ مشخص می‌شود که احتمالاً شکل ذرات هماتیت در هر سه نمونه به فرم ۶ وجهی یا چندوجهی‌های منظم^۱ است.

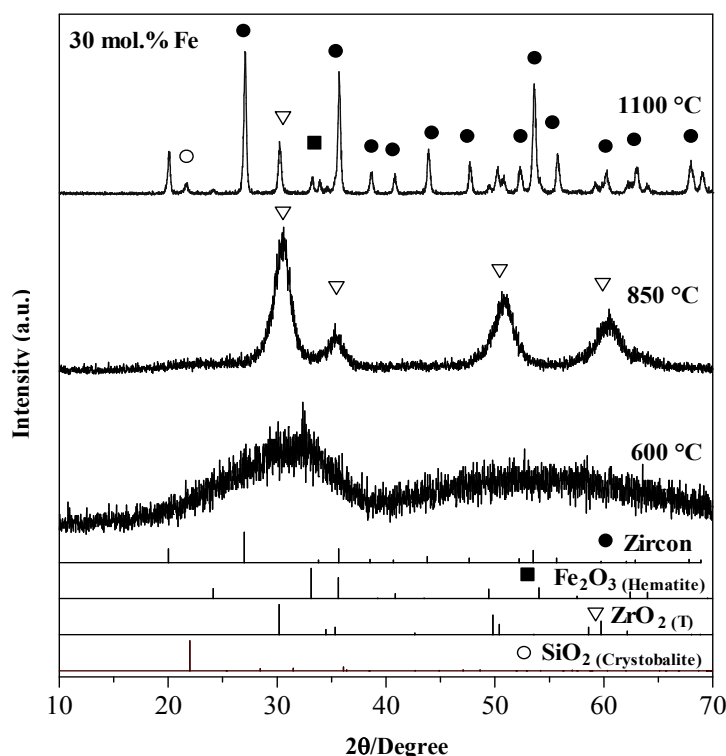
1- Polyhedra

کلسینه شده در $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ در آزمون FTIR (شکل ۴) نیز قابل درک است. تنها تغییری که در این مرحله دیده می‌شود کاهش شدت پیک‌های با عدد موج 1418 cm^{-1} و 1635 cm^{-1} است که مربوط به گروه‌های OH^- است. در حقیقت در این دما تقریباً تمامی آب ساختاری موجود در ژل خارج شده و تشکیل زیرکونیای تتراگونال آغاز می‌شود.

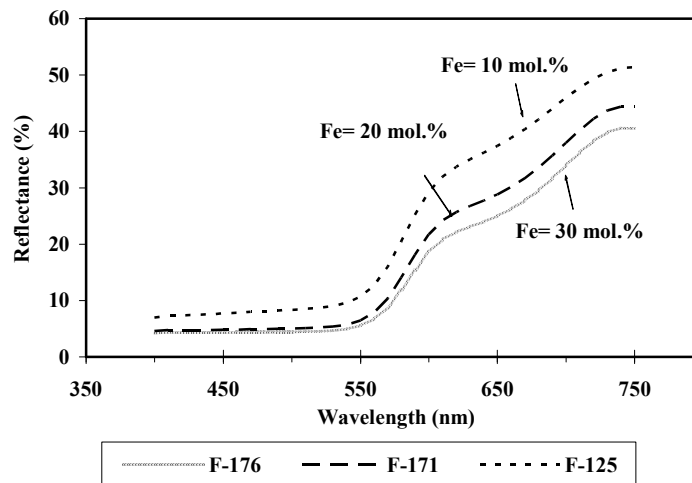
بر اساس آنچه گفته شد ساز و کار تشکیل رنگدانه صورتی آهن-زیرکون طی حرارت‌دهی ژل، با خروج آب آزاد و سپس آب مولکولی آغاز می‌شود و در ادامه پس از سوختن فازهای آلی تشکیل زیرکونیای تتراگونال در دمایی کمتر از $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ آغاز شده و با افزایش دما تکمیل می‌گردد. در عین حال با افزایش دما تا $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ جدایش فازی سیلیس آغاز شده و ادامه می‌یابد. این جدایش با تغییر نوع گونه‌های سیلیکاتی موجود از انواع متاسیلیکاتی به انواع دی‌سیلیکاتی انجام می‌گیرد. در این محدوده دمایی هیچ اثری از فاز هماتیت وجود ندارد و به احتمال زیاد و با پذیرش نظریه کورتز [۱۵] می‌توان گفت که قبل از تشکیل زیرکون، بخش عمده‌ای از آهن درون ساختار زیرکونیای تتراگونال حل شده و تشکیل محلول جامد می‌دهد.

ب) بررسی تأثیر میزان آهن در رنگدانه بر ویژگی‌های رنگی و محافظت شوندگی آن

نتایج رنگ‌سنجی به صورت منحنی‌های انعکاسی جذب در محدوده نور مرئی در شکل ۸، حضور هر چه بیشتر فاز هماتیت در نمونه‌های با



شکل ۷: نتایج XRD نمونه حاوی ۳۰ درصد مولی آهن کلسینه شده در دماهای مختلف.



شکل ۸: طیف بازتاب نمونه‌های با درصد متفاوت آهن پس از اعمال در لعاب.

رنگدانه همان ساز و کاری است که پیش از این توسط کانو در مورد تهیه زیرکون ارائه شده است. در حقیقت ابتدا زیرکونیای تتراگونال به فرم بلوری در می‌آید و سپس در دماهای بالاتر به زیرکونیای مونوکلینیک تبدیل شده و نهایتاً با ورود گروه‌های SiO_4 به درون این ساختار، زیرکون تشکیل می‌شود. از سوی دیگر، مقایسه ساختاری نمونه‌های با ۱۰ درصد مولی آهن با نمونه‌های حاوی درصد بیشتر آهن یک تفاوت مهم از نظر حضور فاز زیرکونیای مونوکلینیک را نشان داد. به نظر می‌رسد در نمونه‌های با درصد بیشتر آهن این احتمال وجود دارد که باز شدن بیش از حد ساختار زیرکونیای تتراگونال بتواند موجب حذف مرحله تبدیل زیرکونیای تتراگونال به زیرکونیای مونوکلینیک در فرآیند تشکیل زیرکون گردد. نتایج ثابت کردند که افزایش درصد آهن در مرحله نخست موجب باز شدن ساختار بلوری زیرکونیای تتراگونال تشکیل شده (پیش از مرحله جوانه‌زنی فاز زیرکون) و افزایش امکان نفوذ در این مرحله گردیده که این امر نهایتاً به تشدید تشکیل زیرکون در دماهای به مراتب پایین‌تر از دمای تشکیل زیرکون خالص می‌انجامد. همچنین مقایسه نمونه‌های حاوی آهن با نمونه بدون افزودنی آهن نشان داد که حضور آهن به دلیل انحلال در ساختار زیرکونیای تتراگونال اولیه می‌تواند طبق اثر هدوال موجب تسریع فرآیند تشکیل زیرکون گردد.

جدول ۲: میزان آهن حل شده در مرحله اسیدشویی برای نمونه‌های با درصد هماتیت معادل متفاوت.

درصد آهن ورودی در رنگدانه (%)	درصد آهن حل شده در اسید به نسبت آهن اولیه موجود در رنگدانه (%)
۱۰	۲۴,۱۹
۳۰	۲۱,۵۶

به منظور تأیید اطلاعات قبلی در مورد میزان احاطه شونده هماتیت توسط زیرکون، آزمون AAS بر روی نمونه‌های با درصد مولی هماتیت کم و زیاد انجام شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نتایج حاصل مؤید تمامی اطلاعات به دست آمده قبلی است. البته توجه به این نکته می‌تواند حائز اهمیت است که با سه برابر شدن درصد آهن افزوده شده به رنگدانه، نسبت آهن حل شده در محلول اسیدشویی سه برابر نشده است و این امر می‌تواند بیانگر افزایش احاطه شونده هماتیت توسط زیرکون با افزایش میزان تشکیل زیرکون باشد.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی ساز و کار تشکیل زیرکون نشان داد ساز و کار محتمل تشکیل

۵- مراجع

- J. M. Ray, The technology of zirconium iron pink stains. *J. Can. ceram. Soc.* 32(1963), 83-88.
- S. Pajakoff, A Vandal, G Banik, Zirconium silicate based high temperature pigments. *Interceram.* 4(1980), 488-490.
- A. Burgyan, R. A. Eppler, Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. *J. Ceram. Bull.* 62(1983), 1001-1003.
- C. A. Seabright, Iron ceramic pigment, US. Pat. No. 3 166 430, January 19, 1965.
- F. J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L. E. Smart, Iron-doped

- zirconium silicate. *J. Mater. Chem.* 6(1996), 221-225.
6. F. J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L. E. Smart, Iron-doped zircon: the mechanism of formation. *J. Mater. Chem.* 128(1997), 3631-38.
 7. A. Garcia, M. Llusar, S. Sorli, J. Badenes, M. A. Tena, G. Monrós, Encapsulation of hematite in zircon by micro emulsion and sol-gel methods. *J. sol-gel sci. Tech.* 27(2003), 267-275.
 8. A. Garcia, M. Llusar, S. Sorli, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós, Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by microemulsion method. *J. Euro. Ceram. Soc.* 23(2003), 1829-38.
 9. J. Wang, W. B. White, J. H. Adair, Optical properties of hydrothermally synthesized hematite particulate pigments. *J. Am. Ceram. Soc.* 88(2005), 3449-3454.
 10. P. Tartaj, T. González, C. J. Serna, M. Ocana, Iron zircon pigments prepared by pyrolysis of Aerosols. *J. solid state chem.* 128(1997), 102-108.
 11. Y. Kanno, Thermodynamic and crystallographic discussion of the formation and dissociation of zircon. *J. Mater. Sci.* 24(1989), 2415-20.
 12. S. Ardizzone, L. Binaghi, G. Cappelletti, P. Fermo, S. Gilardoni, Iron doped zirconium silicate prepared by a sol-gel procedure. The Effect of the reaction conditions on the structure, morphology and optical properties of the powders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4(2002), 5683-89.
 13. C. C. Agrafiotis, C. J. Stourmaras, Synthesis of zircon-based ceramic pigments via sol-gel method. *Key Eng. Mater.* 150(1998), 7-14.
 14. M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, J. Monrós, Environmental and Color optimization of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment. *Br. Ceram. Trans.* 99(2000), 14-22.
 15. E. C. Cortes, J. A. M. Fuente, J. M. Moreno, Solid-solution formation in the synthesis of Fe-zircon. *J. Am. Ceram. Soc.* 87(2004), 612-616.
 16. A. Mousavi, A. Aghaei, E. Salahi, Study of effects of mineralizers on synthesis of coral pink pigments, master of science thesis on materials engineering (Ceramic), Materials and Energy Research Center, 2007(In Persian).
 17. M. L. Wang, Sol synthesis from zirconyl chloride octahydrate in NTA-ammonia solution. *J. Crystal Growth.* 183(1998), 398-408.
 18. M. Shoyama, N. Matsumoto, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, Sol-gel synthesis of zircon - Effect of addition of lithium ions. *J. Mater. Sci.* 33(1998), 4821-28.
 19. Hedvall J. A. Solid State Chemistry – Whence, Where and Whither. Elsevier, Amsterdam, 1966.
 20. C. Veytizou, J.F. Quinson, Y. Jorand, Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing. *J. Euro Ceram. Soc.* 22(2002), 2901-2909.
 21. G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, 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(2005), 911-917.