



فناوری نانو و صنعت سرامیک

مهدی قهاری

عضو هیات علمی

موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش

عضو هیات مدیره انجمن سرامیک

maghahari@icrc.ac.ir

فهرست مطالب

لعاب
نورتاب

مقاوم به
سایش

آنتی
استاتیک

فوتو
کاتالیستی

تونر
سرامیکی

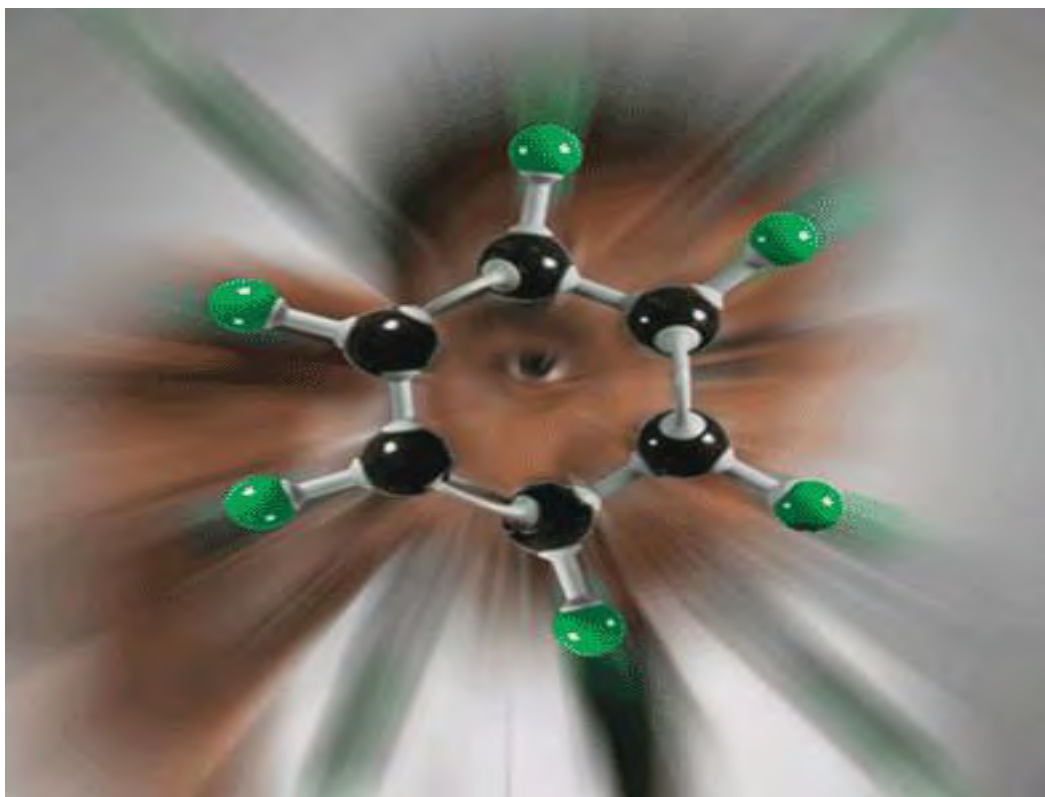
ذخیره
سازی
انرژی

کاشی
سرد



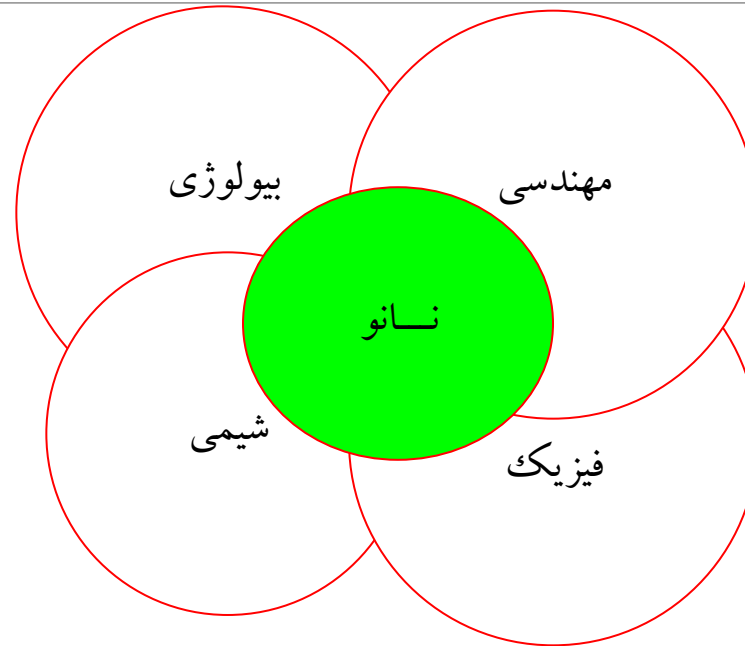
تاثیر نانو
سیلیس

نانوتکنولوژی چیست؟



توسعه تحقیقات و فناوری در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی با طول تقریبی از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، به منظور فراهم آوردن شناخت اصولی از پدیده ها و مواد در مقیاس نانو و با هدف ایجاد و استفاده از ساختارها، قطعات و سیستم هایی که به خاطر اندازه کوچک و یا متوسط خود دارای خواص و عملکردهای جدیدی هستند.

جایگاه نسبت به علوم دیگر



در واقع فناوری نانو رشته ای جدید نیست
بلکه رویکردی جدید و میان رشته ای به فناوری های موجود است.

اهمیت نانو ابعاد:

ترکیبات نانو متری دارای نسبت سطح به حجم بسیار زیادی هستند (حجم کمی دارند اما سطح زیادی را پوشش می دهند).

سیستم های ماکروسکوپیک ساخته شده از نانو ساختارها می توانند چگالی بیشتری نسبت به مواد ساخته شده از میکروساختارها داشته باشند و همچنین هدایت الکتریکی بهتری دارند.

طراحی مواد نانو متری تغییر در خصوصیات ذاتی ماده مانند **رنگ**، **خواص مغناطیسی**، **دمای ذوب** و ... بدون تغییر ترکیبات شیمیایی آن ممکن می شود.

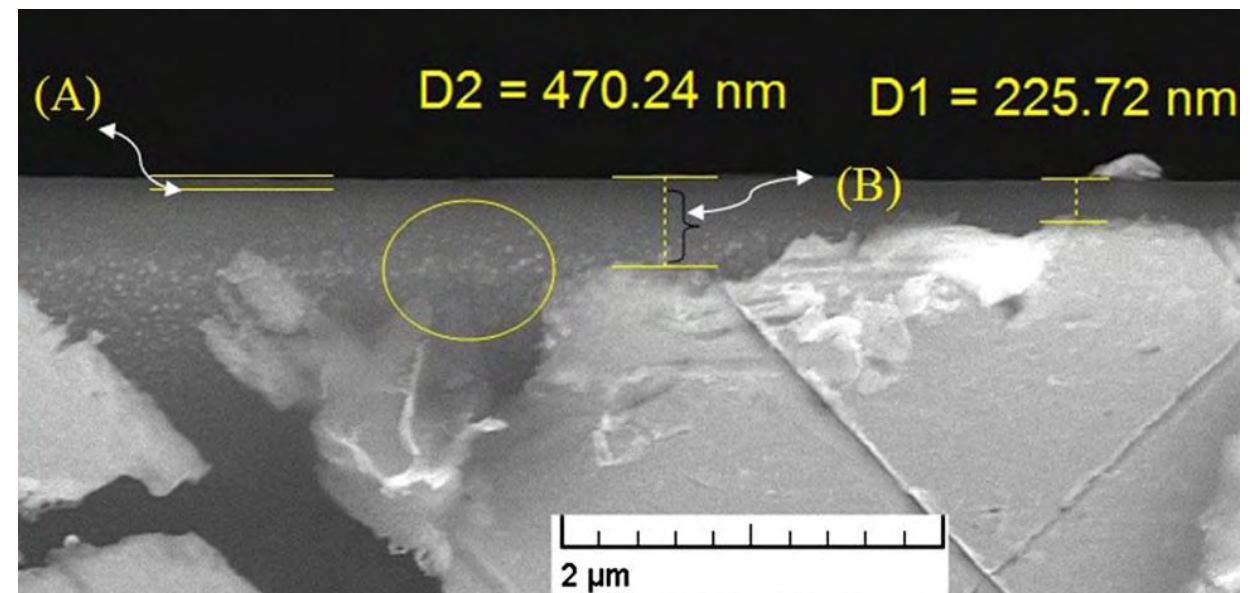
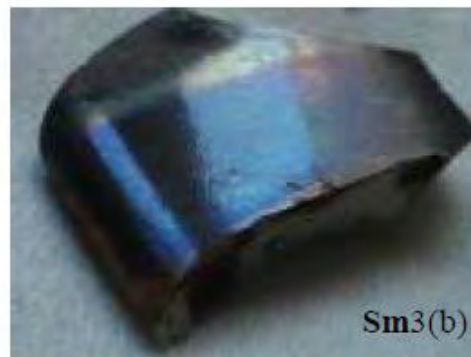
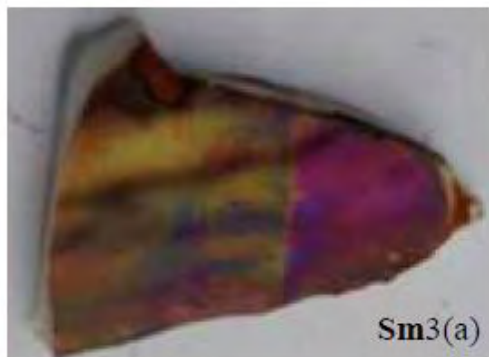
از جمله خصوصیت مواد بیولوژیکی و زنده، سازماندهی منظم آنها در ابعاد نانومتری است و توسعه در زمینه نانو فناوری به ما اجازه خواهد داد که چیزهای نانو ابعادی ساخت بشر را در داخل سلولهای زنده قرار دهیم.

بهره گیری مردم قدیم از فناوری نانو



جام مشهور لیکرگوس

لعاب زرین فام



سلامتی مهمترین بخش زندگی



۹۰ درصد زندگی ما در محیط
های بسته صورت میگیرد

نوآوری در ساخت محصولات
جدید برای کسب آرامش و
سلامتی بیشتر حائز اهمیت
است



کاربردهای بالقوه نانواکسید تیتانیوم

- Self-Cleaning



- Water Treatment



- Coated Tiles



- Air purifiers



- Anti-fogging glass



- Building Material Coating





1 The surface tension of the water is overcome.



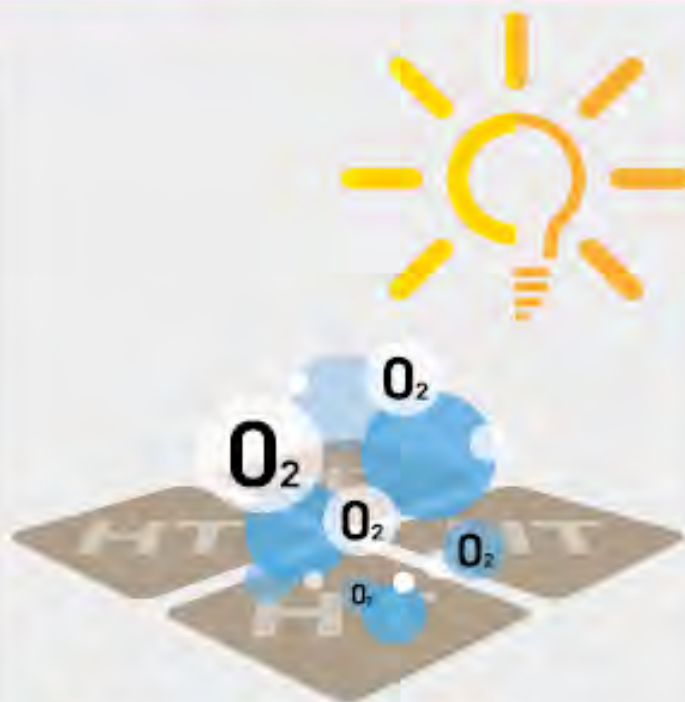
2 A fine film of water is formed.



3 Dirt particles are washed down and easy to remove.



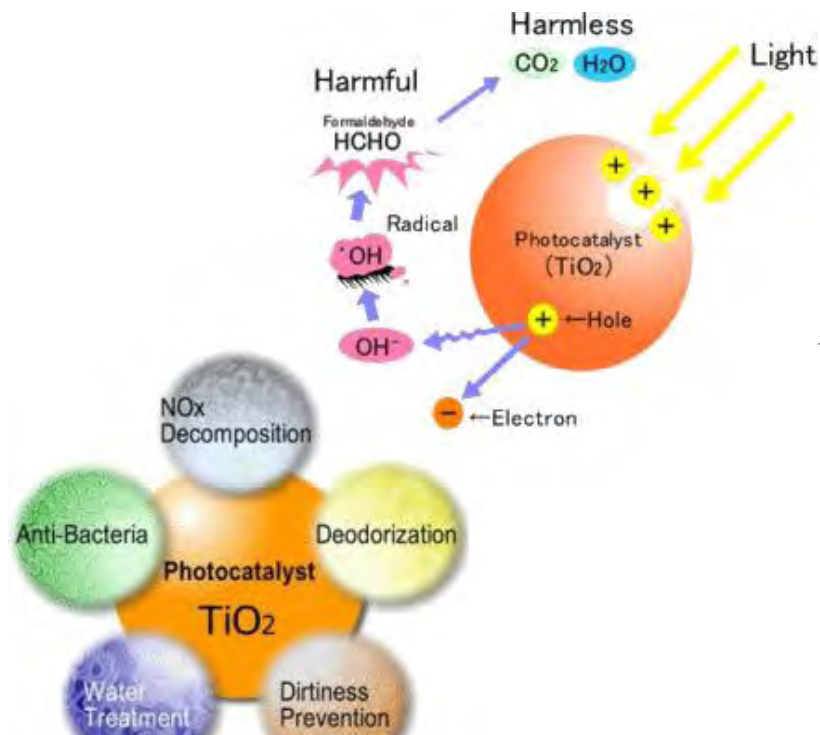
- 1 Microorganisms come into contact with the ceramic surface.



- 2 Oxygen in the air is activated by the effects of light and with the aid of the catalyst.



- 3 Bacteria are decomposed and regrowth impeded.



جدول (۱) درصد حذف آلاینده بنزن تحت شرایط نوری مختلف

منبع نوری	شدت منبع نور (W)	حذف آلاینده (%)
فرابنفش	۴۰	۹۱
مرئی (۱۶۰۰۰ Lux)	۳۲	۳۲
مرئی (۱۷۵۰۰ Lux)	۸۸	۴۱

تأثیر رطوبت نسبی محیط در روند حذف آلاینده بنزن

درصد رطوبت نسبی	عملکرد حذف آلاینده %
۳۰	۲۳
۴۰	۳۹
۵۰	۴۱
۶۰	۳۴
۸۰	۴



Prepare commercial glaze with standard viscosity

Add in anatase in powder form according to the composition

Viscosity analysis

Stirring

Dip coating (10 seconds)

Sintering (1200°C, 2 hours)

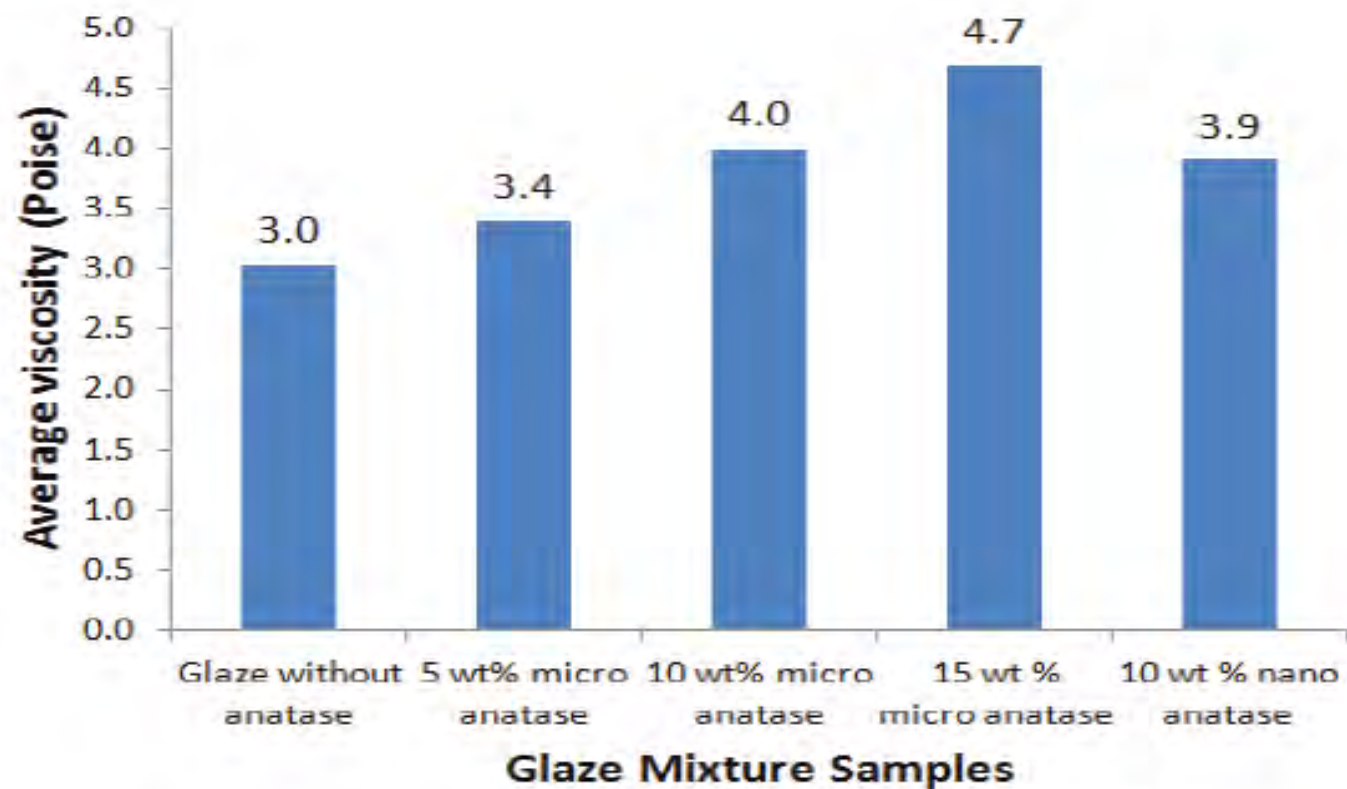


Fig. 2. Graph of average viscosity versus glaze mixture samples

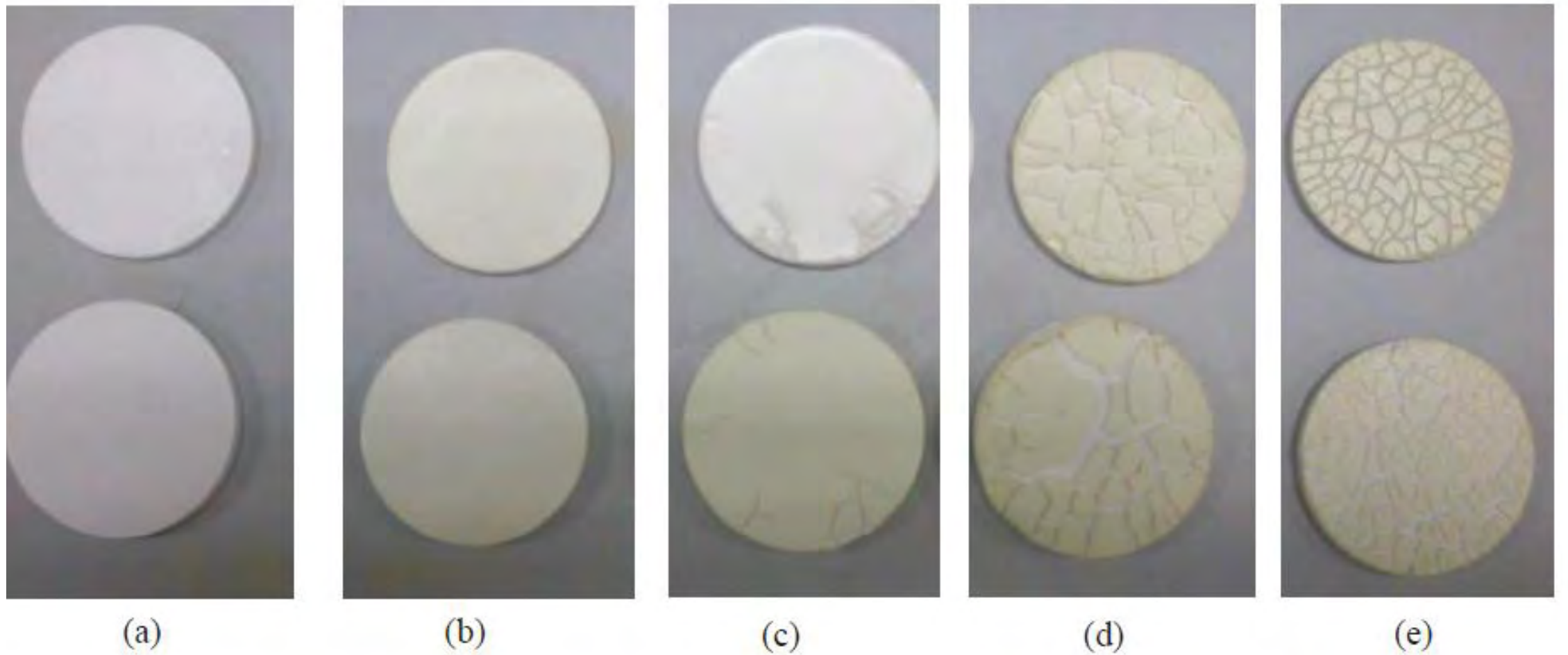


Fig. 3. Glaze coating after sintering process; (a) original glaze without anatase, (b) 5wt% micro anatase, (c) 10wt% micro anatase, (d) 15wt% micro anatase and (e) 10wt% nano anatase.

Table 1: Number of colonies of E.Coli formed

	0 hr	2 hrs	4 hrs	8 hrs
Without anatase	27	13	15	16
5 % of micro size anatase	11	9	3	1
10 % of micro size anatase	9	10	8	0
15 % of micro size anatase	5	3	3	0
10 % of Nano size anatase	1	0	0	0

کاشی فوتوکاتالیستی با استفاده از فناوری چاپ دیجیتال

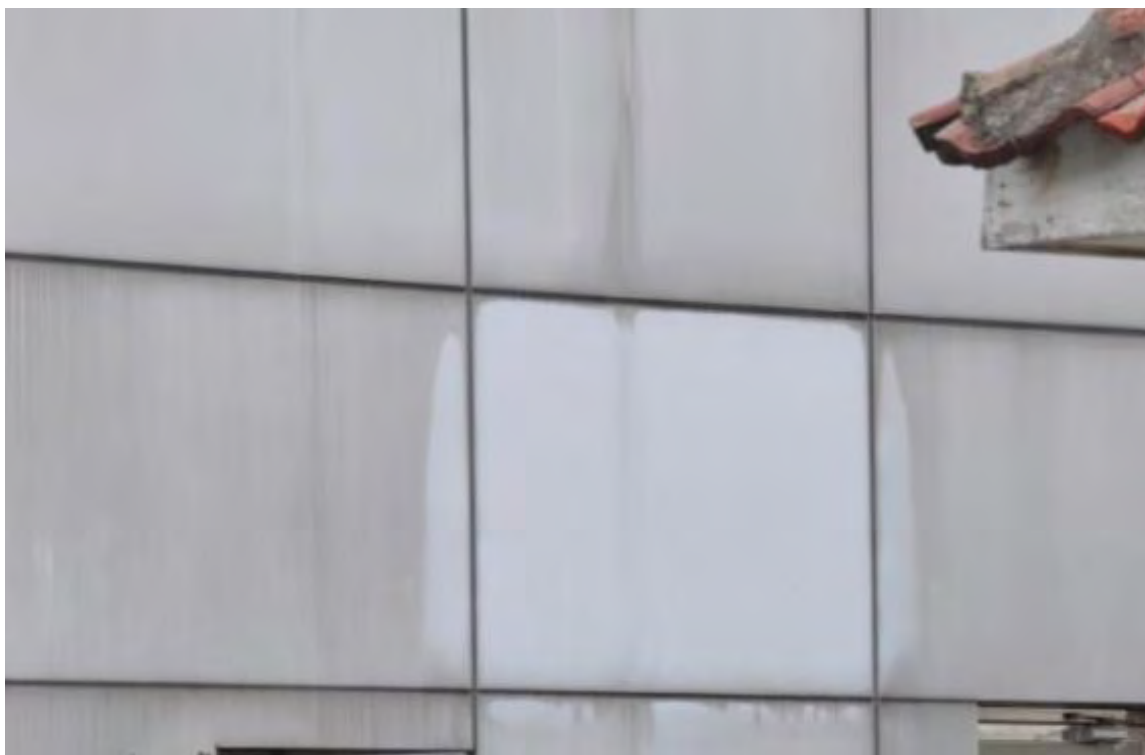
• معمولاً سوسپانسیونی از مخلوط تیتان و سیلیس و سایر مواد مناسب تهیه و بر روی سطح کاشی اسپری می شود. عملیات حرارتی تا ۷۰۰

• پولیش خیلی سبک-شستشو(سطحی صاف عاری از تیتان اضافی)

• مصرف آب و انرژی زیاد

• اتلاف مقدار زیادی تیتان

• پخش نانو ذرات تیتان در هوای کارخانه



شرکت Life Digital

- چاپ دیجیتال جوهر سرامیکی حاوی نانوذرات تیتان
حلال، نانو تیتان، فریت مناسب)
- مصرف کم آب و انرژی و تیتان
- چاپ روی کاشی های بزرگ
- استفاده از جوهرهای آب پایه
- کاشی eco-active



نتایج محیط زیستی

- ۱۲٪ ذخیره سازی انرژی (۴ وات صرفه جویی به ازای هر متر مربع کاشی)-کاهش زمان خشک شدن
- ۱۰۰٪ کاهش مصرف آب (۲۶۰ گرم بر هر متر مربع کاشی)
- ۵۰٪ کاهش مصرف تیتان (۰,۹ گرم بر هر متر مربع کاشی)
- ۲۰٪ کاهش هزینه
- ۱۵-۲۰٪ کاهش زمان پخت و خشک
- هوای تمیز تر کارخانه

چاپ نانو تیتان روی سطح برزگ

Table 1

Sampling of porcelain stoneware surfaces, amounts of printed TiO_2 and thermal treatments conditions.

	Glazed	Unglazed	TiO_2 amount by Rotocolor [®] (g/m^2)	TiO_2 amount by ink jet (g/m^2)	Thermal treatment conditions
Reference	G	U			
Unfired	G1*	U1*	1.4	–	Electric roller kiln industrial cycle 1210 °C, 50 min
	G2*	U2*	2.0	–	
	G3*	U3*	3.4	–	
	G4*	U4*	3.7	–	
	G5*	U5*	4.6	–	
	G6*	U6*	–	0.4	
	G7*	U7*	–	0.6	
Finished	GF1	UF1	1.4	–	Electric chamber kiln annealing from 400 °C to 1000 °C, 60 min
	GF2	UF2	2.0	–	
	GF3	UF3	3.4	–	
	GF4	UF4	3.7	–	
	GF5	UF5	4.6	–	
	GF6	UF6	–	0.4	
	GF7	UF7	–	0.6	

- تثبیت فوتوکاتالیست روی بستر خنثی مثل لعاب با روش رسوبگذاری و زینترینگ
- اصلاح خط تولید به منظور جلوگیری از آاناتاز به روتایل
- سنتز نانو ذرات مناسب که در شرایط مختلف کار کند

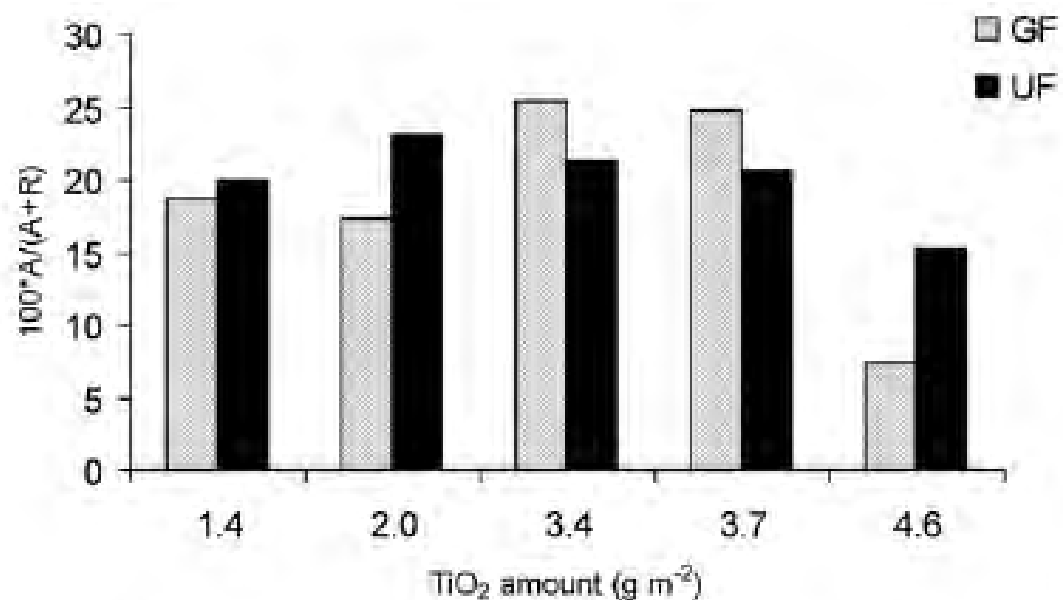


Fig. 2. $[100 \times \text{Anatase}/(\text{Anatase} + \text{Rutile})]$ ratio in GF and UF samples after annealing at 1000 °C.

بافت سطح، ریز ساختار، مقدار تیتان، تراکم لایه ها، اندازه ذرات، واکنش با لعاب در زاویه تماس تاثیر دارند

Table 2

Wetting behaviour of TiO₂ as-coated surfaces by means of contact angle measurements after annealing steps (GF, UF series) or industrial firing (G*, U* series).

	Temperature				
	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	1210 °C
Contact angles (°)					
GF1	46	24	34	19	20 (G1*)
GF2	43	23	35	15	26 (G2*)
GF3	49	27	32	17	23 (G3*)
GF4	50	24	40	19	25 (G4*)
GF5	52	25	35	22	26 (G5*)
GF6	44	31	35	18	20 (G6*)
GF7	51	33	40	25	36 (G7*)
UF1	51	25	31	23	30 (U1*)
UF2	52	21	36	18	43 (U2*)
UF3	41	28	19	17	23 (U3*)
UF4	46	30	29	13	33 (U4*)
UF5	53	25	39	19	41 (U5*)
UF6	42	45	31	9	23 (U6*)
UF7	47	51	39	18	26 (U7*)

Experimental error 5% relative.

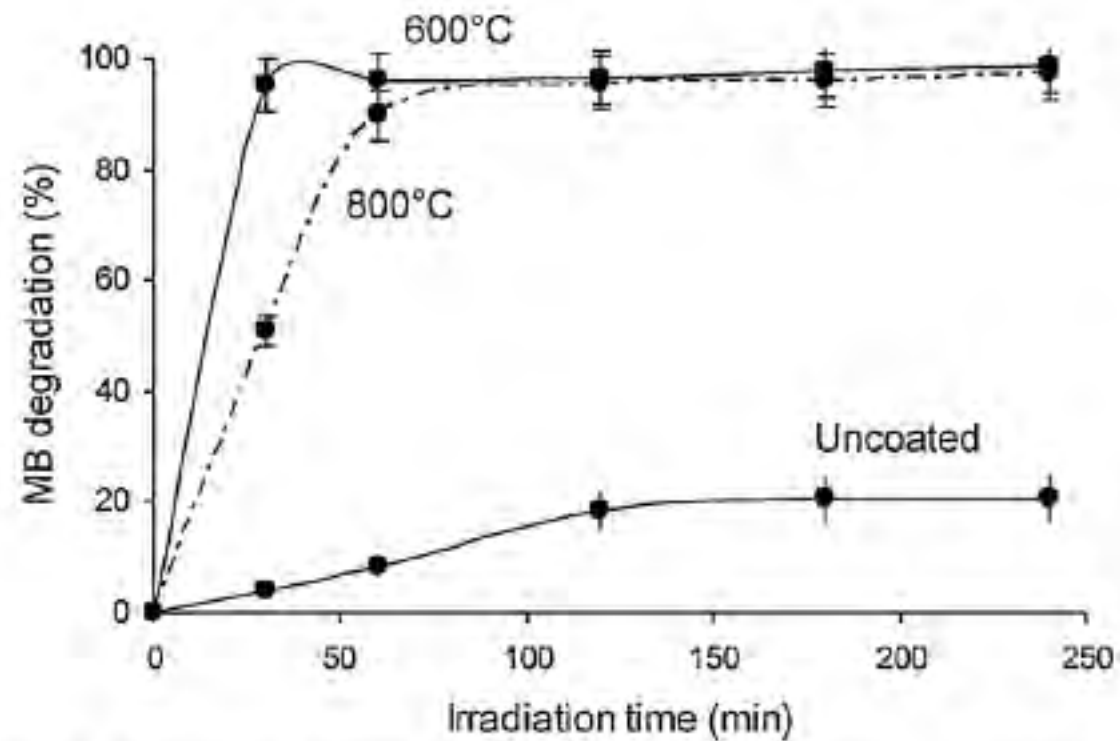


Fig. 8. Degradation of methylene blue solution by samples annealed at 600 °C and 800 °C as a function of irradiation time: comparison with the uncoated one.

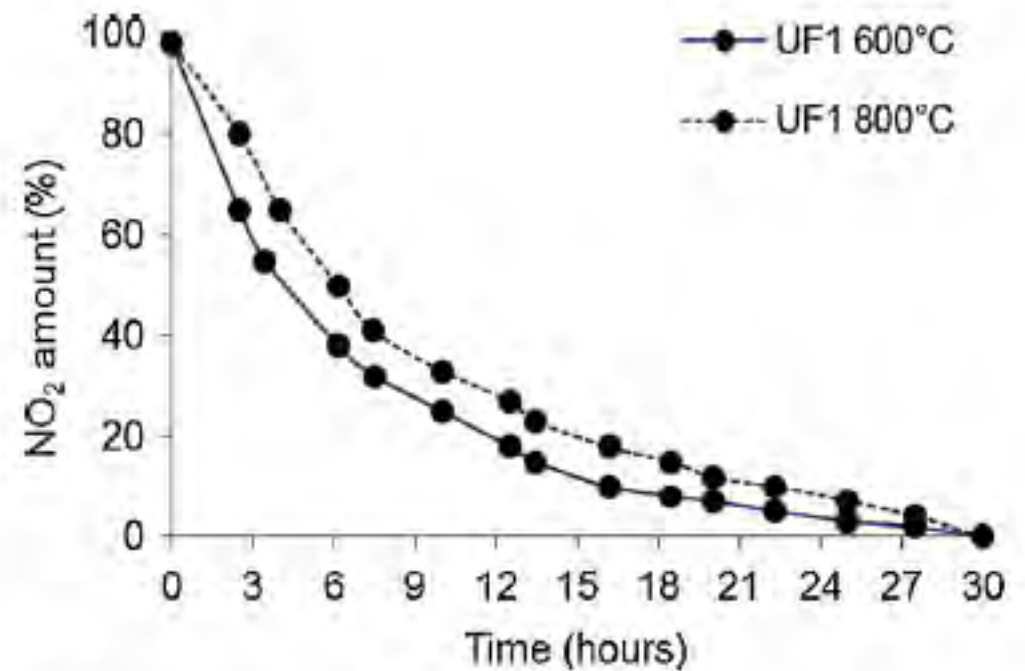


Fig. 10. Degradation of nitrogen dioxide (NO₂) performed by UF1 samples annealed at 600 °C and 800 °C vs time.

تهیه پوشش فوتوکاتالیستی تیتانات روی-تیتان بر روی کاشی لعابدار

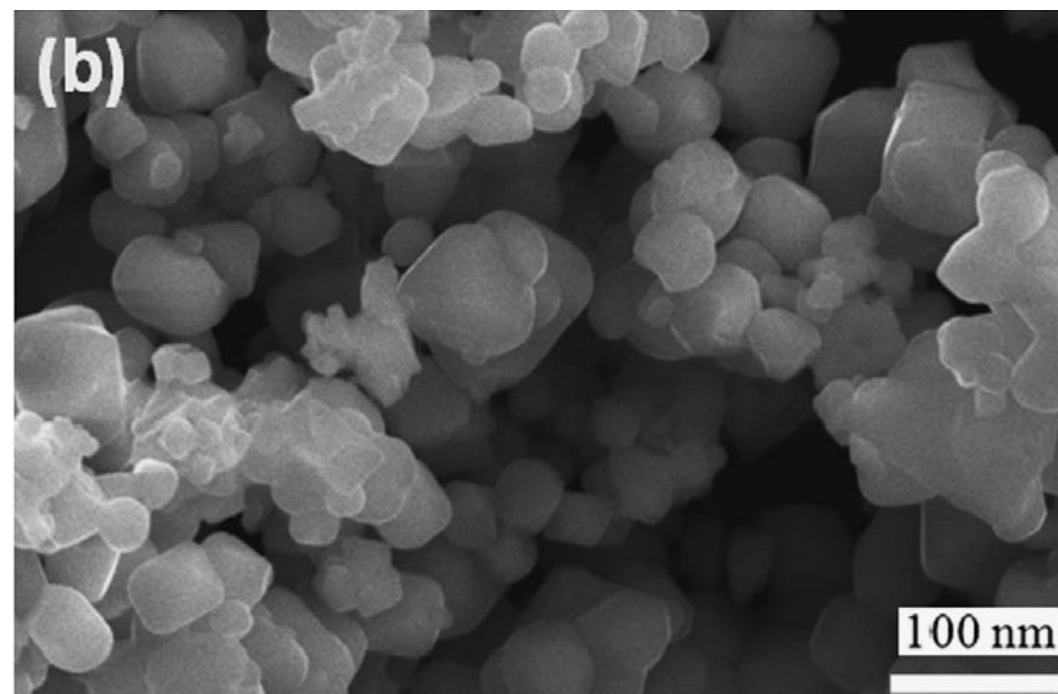
سل-ژل، اسپری ژل روی سطح کاشی لعابدار، خشک و پخت در دماهای مختلف

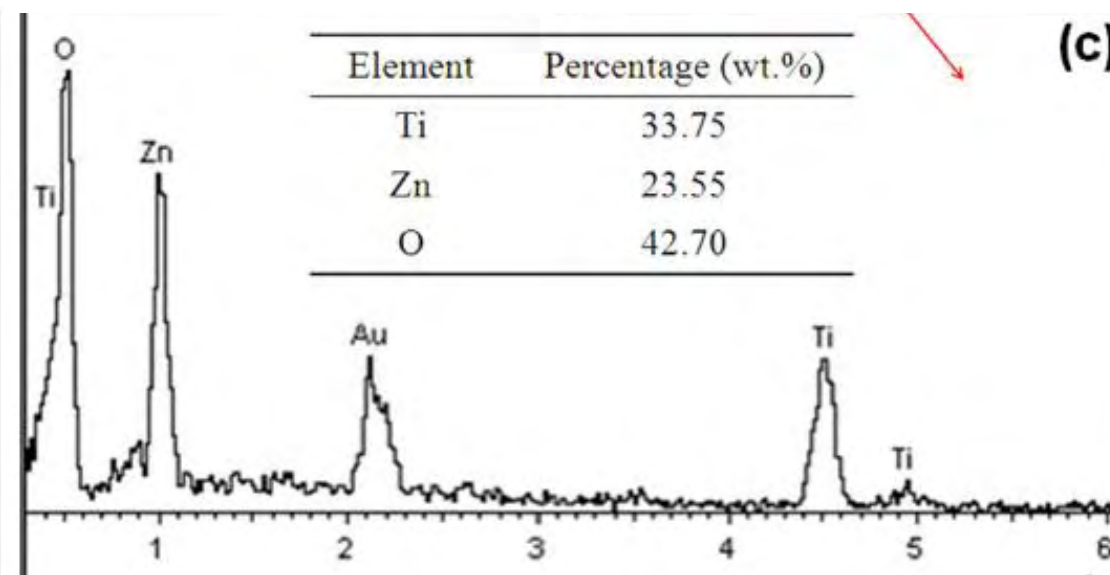
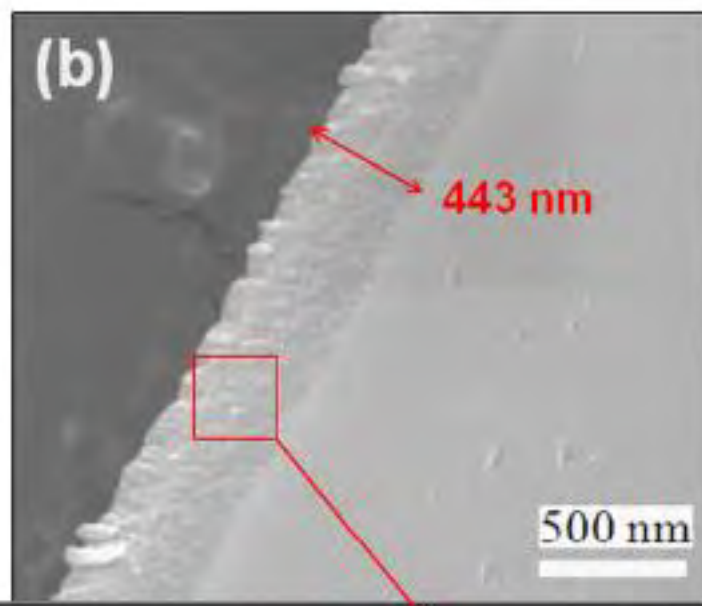
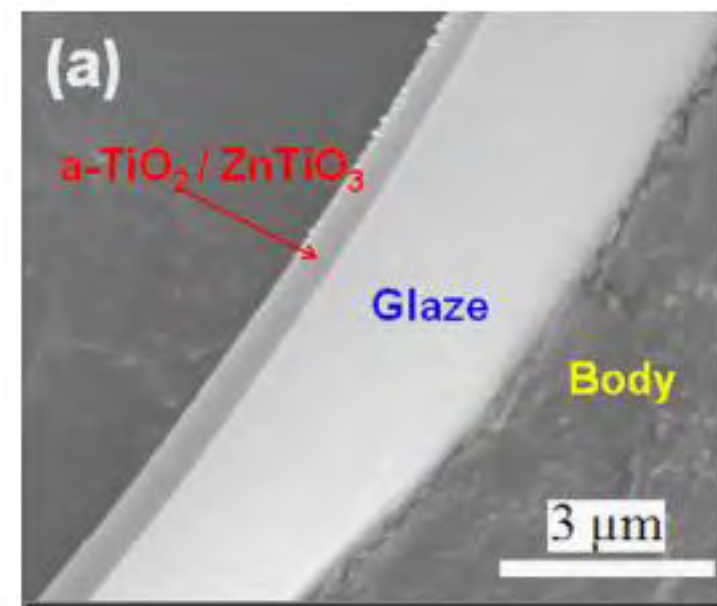
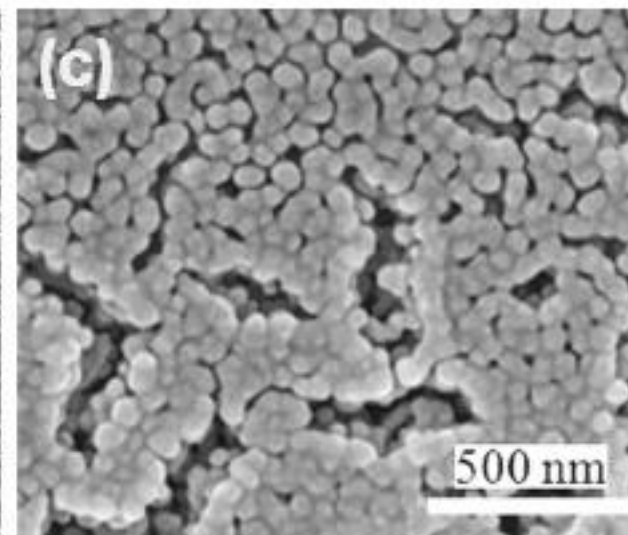
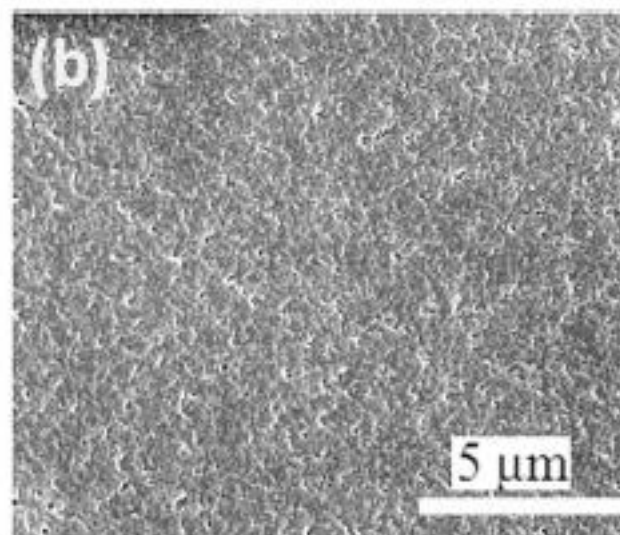
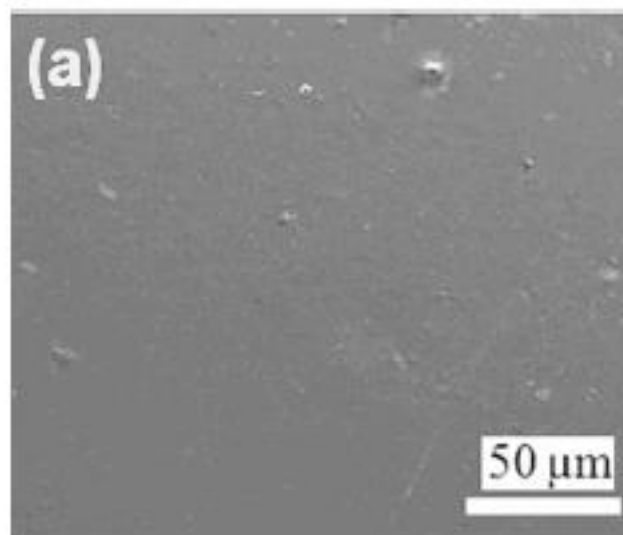
Table 1
Chemical composition of the used glaze.

Oxides	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂
wt%	8.79	62.23	5.55	8.98	1.82	2.51	3.70	0.81	5.61

Calculated crystalline sizes of the powders heat-treated at different temperatures.

Temperature (°C)	Crystal phase	(hkl)	2θ (deg)	Crystalline size (nm)
700	TiO ₂ (anatase)	(101)	25.32	17.8 ± 2.1
800	TiO ₂ (anatase)	(101)	25.32	28.3 ± 3.5
	ZnTiO ₃	(104)	32.78	51.4 ± 4.7
900	TiO ₂ (rutile)	(110)	27.43	> 100
	ZnTiO ₃	(104)	32.78	> 100





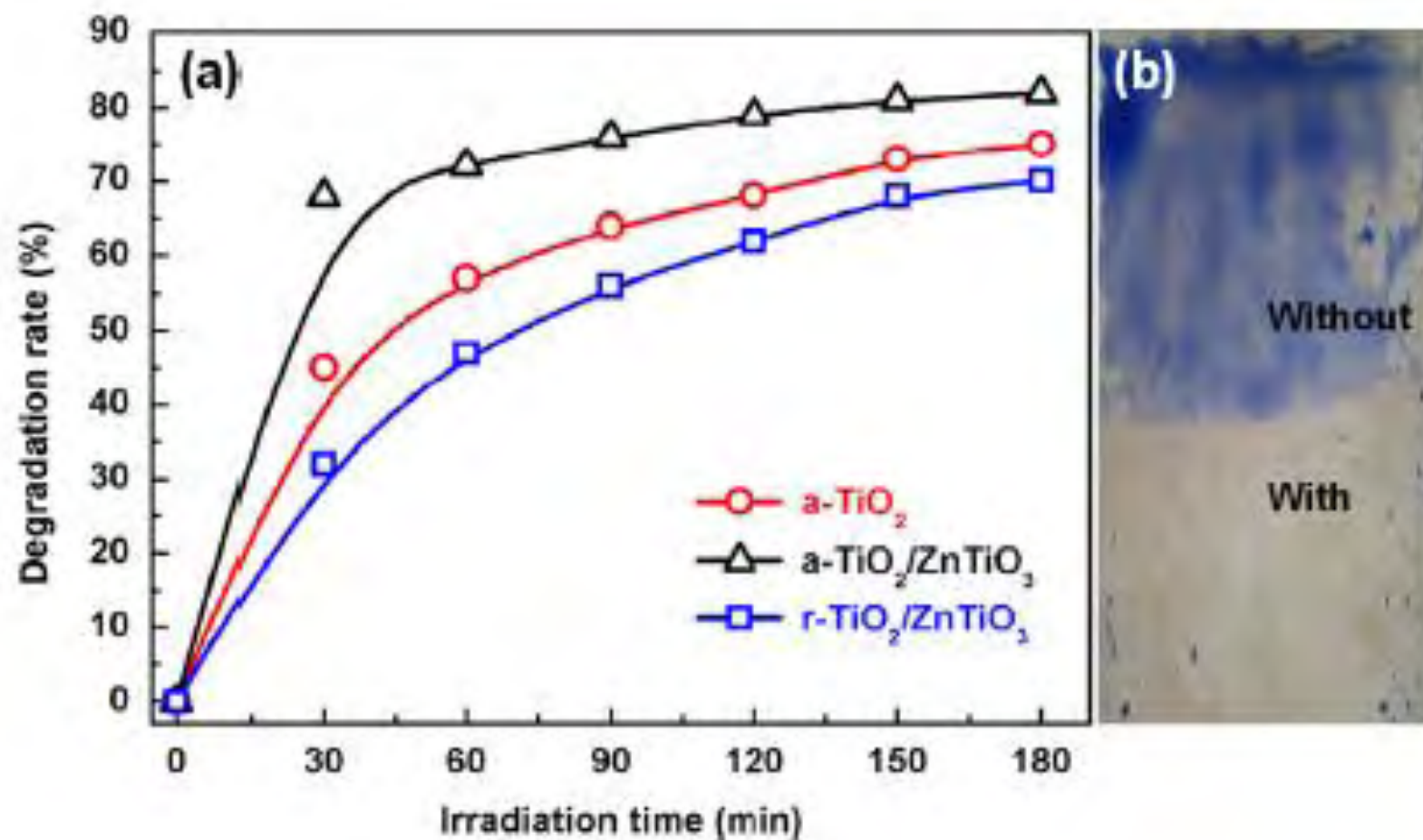


Fig. 6. Photocatalytic degradation activity of methylene blue for a-TiO₂/ZnTiO₃ coating.

تأثیر دوپنت بر خواص فوتوکاتالیستی کاشی

Table I. Chemical Composition of Low-Temperature Frit

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	CaF ₂
Mass fraction (%)	60.0	10.0	1.5	12.0	12.0	1.8	1.5	1.2

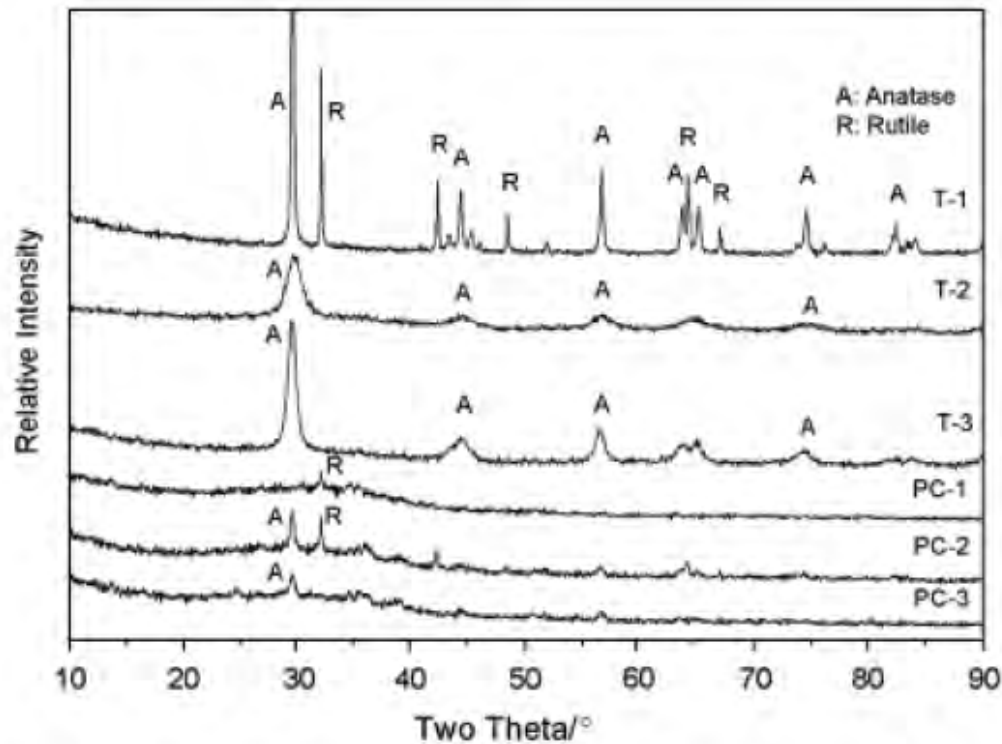


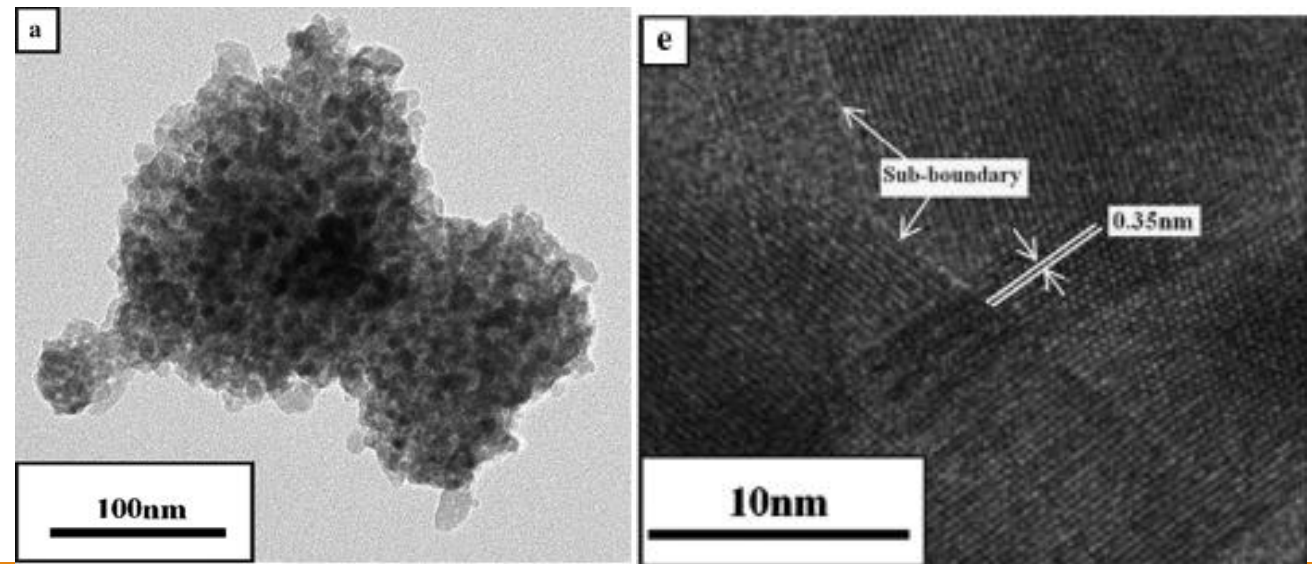
Fig.1. X-ray diffraction patterns of modified TiO₂ powders and photocatalytic ceramics.

• $\text{TiO}_2\text{:Si,Zr,P}$ - هیدروترمال و سل ژل

• پخت لعاب در ۸۰۰ درجه (۱۰ درصد تیتان)

• ۲۰ نانومتر اندازه ذرات در لعاب- کوچکتر از اندازه بحرانی تبدیل فاز

• دوپنت ها جلوگیری از تبدیل، واکنش با لعاب و رشد ذره



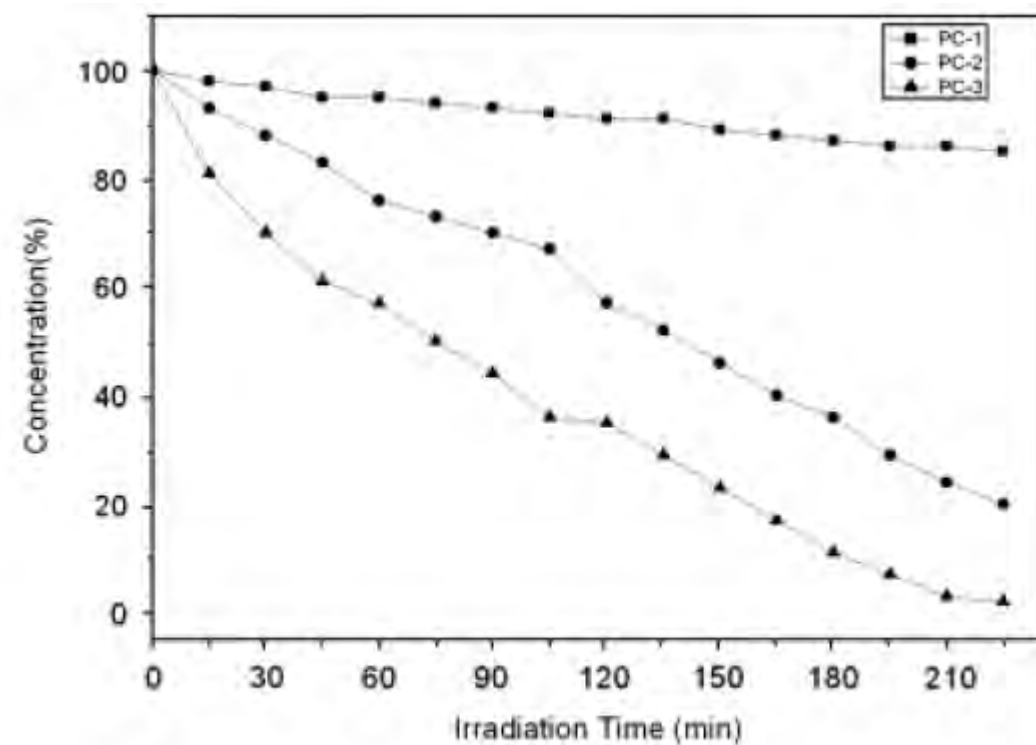


Fig. 4. Degradation curves of PC-1, PC-2, and PC-3.

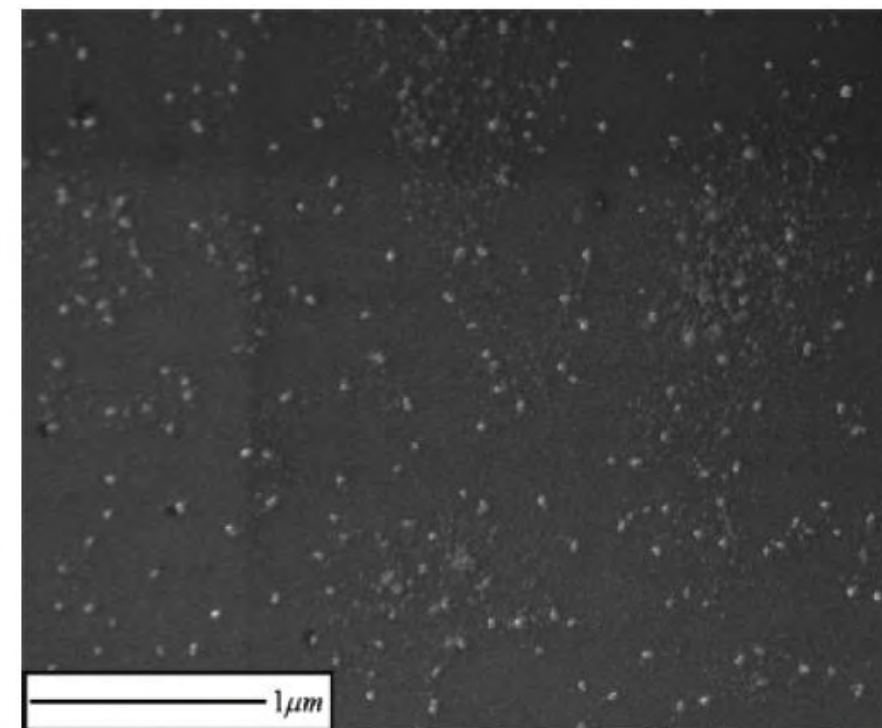


Fig. 3. Scanning electronic microscopic image of the glaze surface of PC-2.

پودر بند کشی آنتی باکتریال

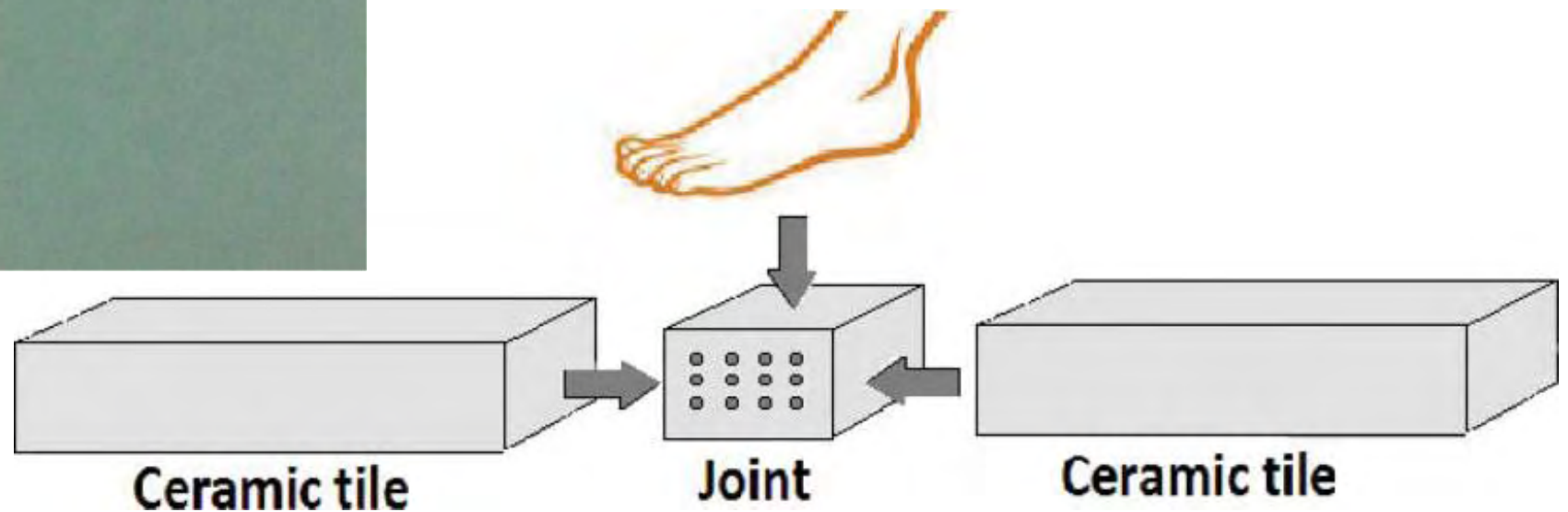
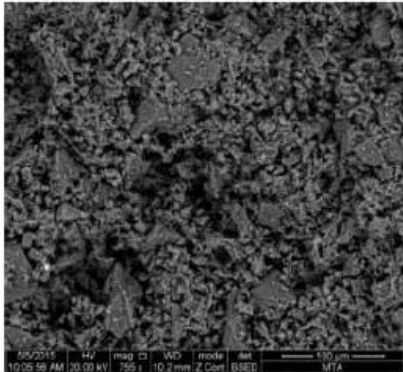


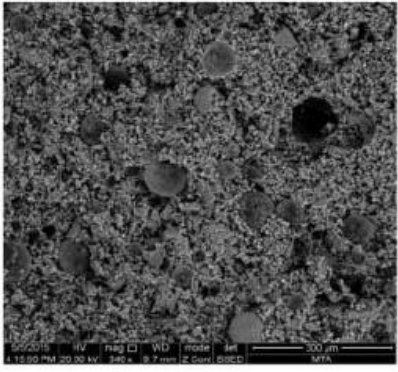
Table 1. Sample codes and descriptions.

Sample code	Content of Nano Ag in solution (%)	Content of Nano Ag in joint mixture (%)	Content of glass spheres in joint mixture (%)
S0G0	0	0	0
S01G05	0.1	0.00385	0.5
S05G05	0.5	0.0192	0.5
S05G1	0.5	0.0192	1
S5G1	5	0.192	1
S5G2	5	0.192	2
S20G2	20	0.77	2
S20G5	20	0.77	5

Pure joint



%2 glass sphere



%4 glass sphere

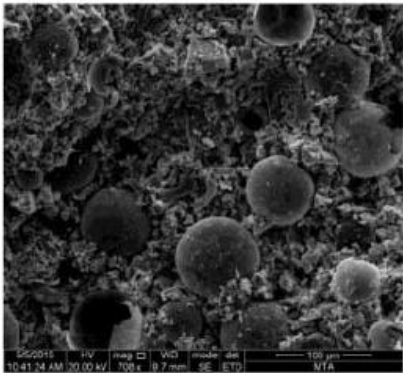
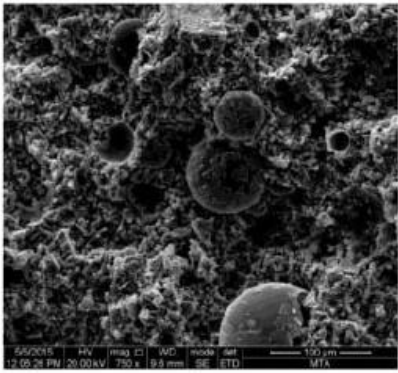
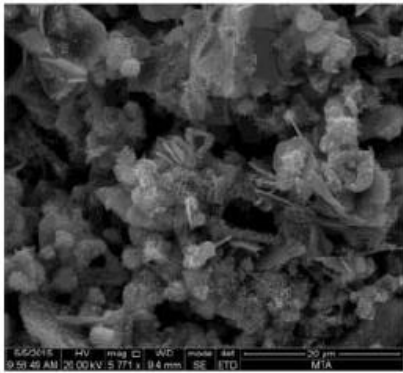
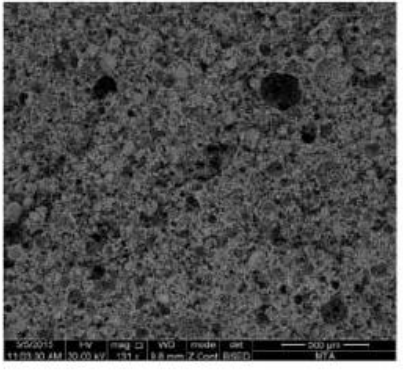


Table 2. Decreasing percentage test results of composites.

Sample codes	<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i> amounts at the beginning	<i>E. coli</i> amount after 24 h	<i>S. aureus</i> amount after 24 h	% decreasing in <i>E. coli</i>	% decreasing in <i>S. aureus</i>
S0G0	$8 \cdot 10^6$	$5.8 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^5$	27.4	22.3
S01G05	$8 \cdot 10^6$	—	—	100	100
S05G05	$8 \cdot 10^6$	—	—	100	100
S05G1	$8 \cdot 10^6$	—	—	100	100
S5G1	$8 \cdot 10^6$	—	—	100	100
S5G2	$8 \cdot 10^6$	—	—	100	100
S20G2	$8 \cdot 10^6$	$2.7 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^5$	66.3	55.8
S20G5	$8 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^5$	74.4	70.2

Table 3. Mechanical test results.

Sample codes	Content of Nano Ag in solution (%)	Content of Nano Ag in joint mixture (%)	Content of glass fibre in joint mixture (%)	Mechanical results <i>N</i>
S0G0	0	0	0	70
S01G05	0.1	0.00385	0.5	120
S05G05	0.5	0.0192	0.5	100
S05G1	0.5	0.0192	1	280
S5G1	5	0.192	1	270
S5G2	5	0.192	2	310
S20G2	20	0.77	2	250
S20G5	20	0.77	5	370

تأثیر نانوذرات بر خواص سطحی کاشی

- هدف ساخت کاشی با خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی فوق العاده با افزودن نانوذرات نظیر زیرکونیا، آلومینا و ...
- سوسپانسیونی از نانوذرات تهیه و قبل از پخت کاشی بر روی آن اسپری میشود.
- پخت در ۱۱۸۰

Nano-suspension	Oxide	Dispersant	Concentration, wt%	Average dimension, nm	Mineralogical phases
A	Al ₂ O ₃	water	1	70	gibbsite amorphous alumina
Z	ZrO ₂	water	4	80	amorphous zirconia

Sample	Mineralogical phases
P	Quartz, Mullite, Plagioclase
AP	Quartz, Mullite, Plagioclase, α -alumina
ZP	Quartz, Mullite, Plagioclase, t-zirconia

Table 3. Surface mineralogical composition of the fired samples.

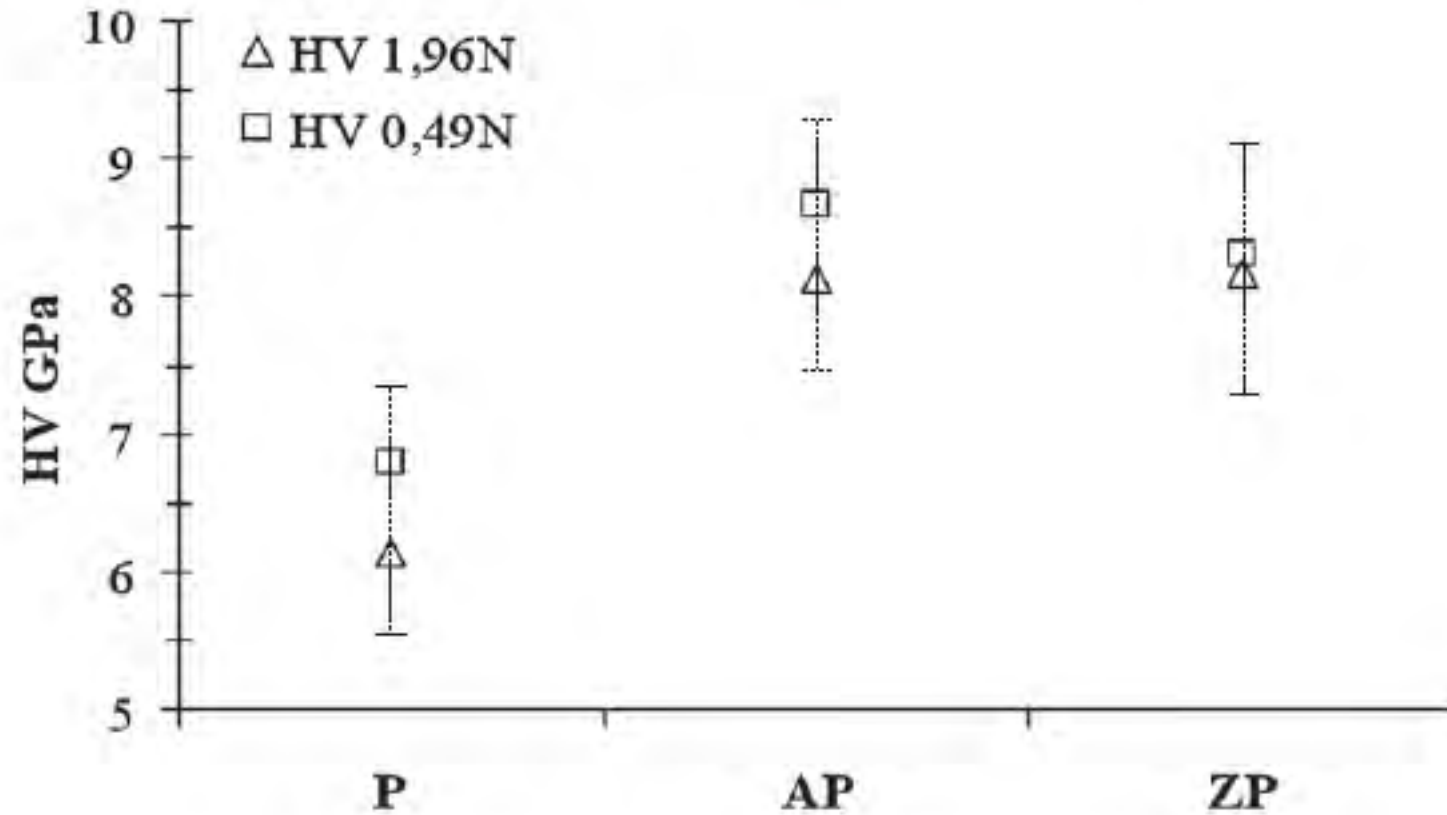
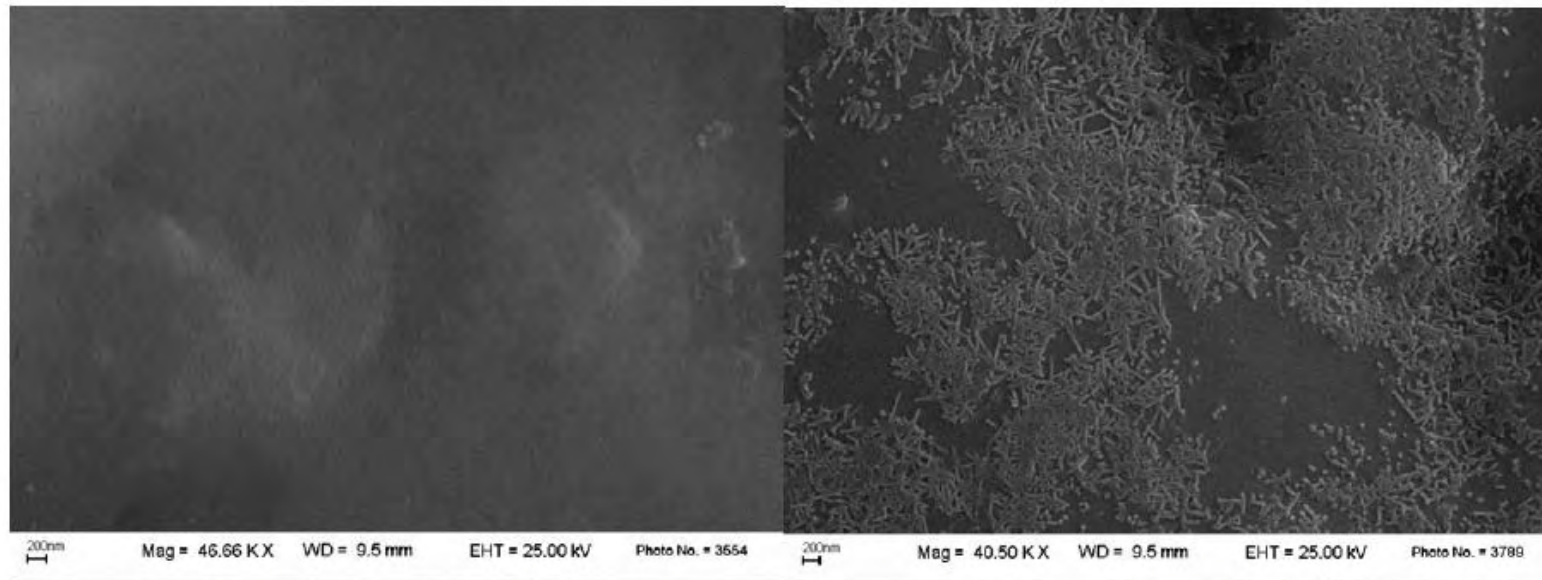


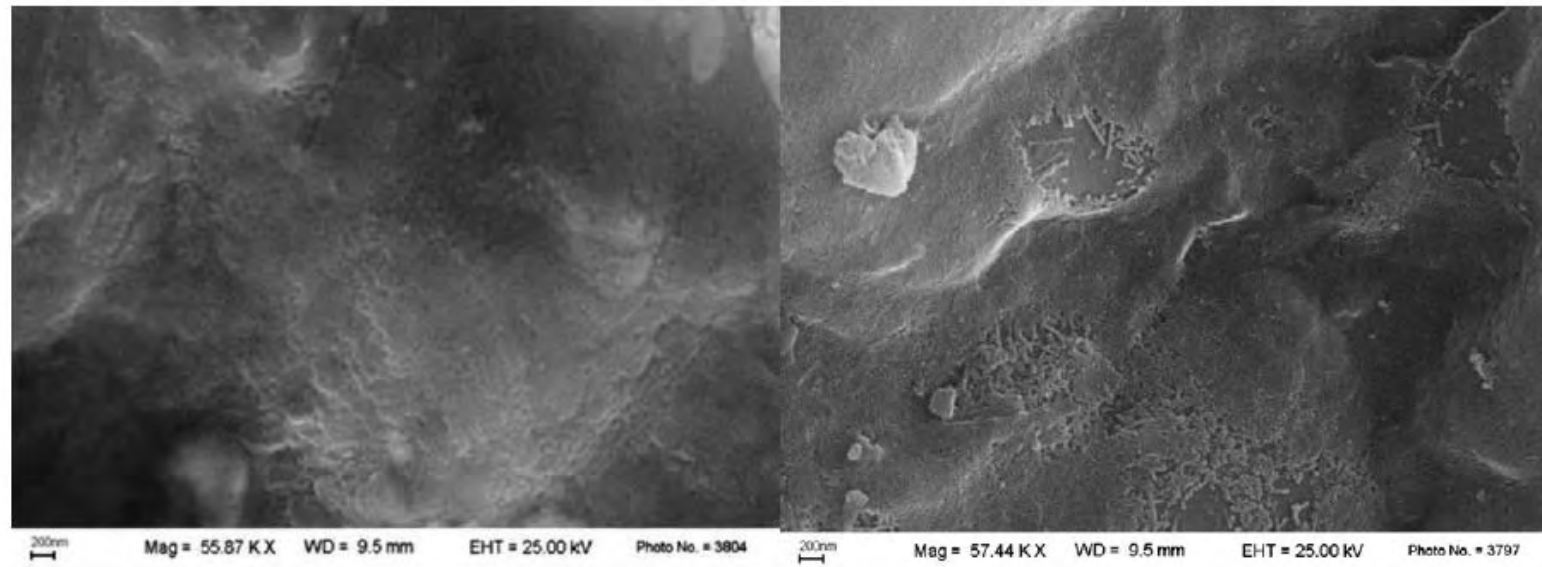
Figure 2. Vickers hardness of the samples.



a)

b)

Figure 7. SEM micrographs of sample P before (a) and after (b) the chemical attack, the elongated crystals are mullite.

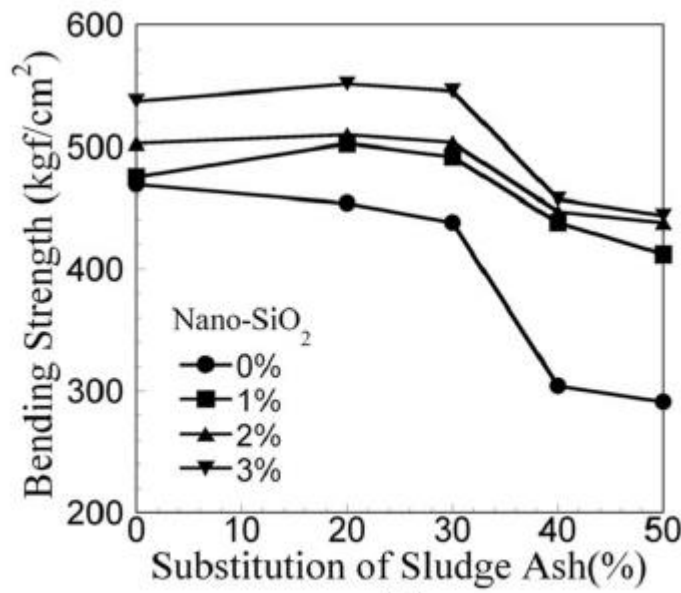


تأثير نانو ذرات سيلیس بر ساخت کاشی از لجن تصفیه آب

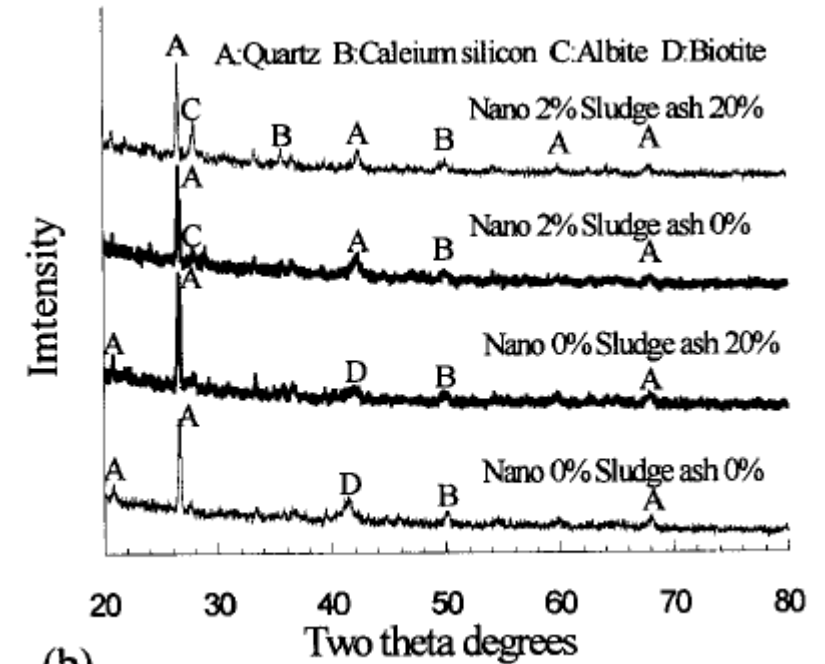
خشک کلسینه در ۸۰۰

Table 1. Results of EDS for Clay and Incinerated Sewage Sludge Ash, ISSA (% by Weight)

Element	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Fe-K	Total
Clay	18.95	1.65	2.3	16.72	44.71	4.49	1.65	9.53	100
ISSA	30.10	1.01	3.29	21.3	14.35	1.24	6.45	22.26	100



(c)



(b)

کاشی مقاوم به خراش، سایش آنتی استاتیک

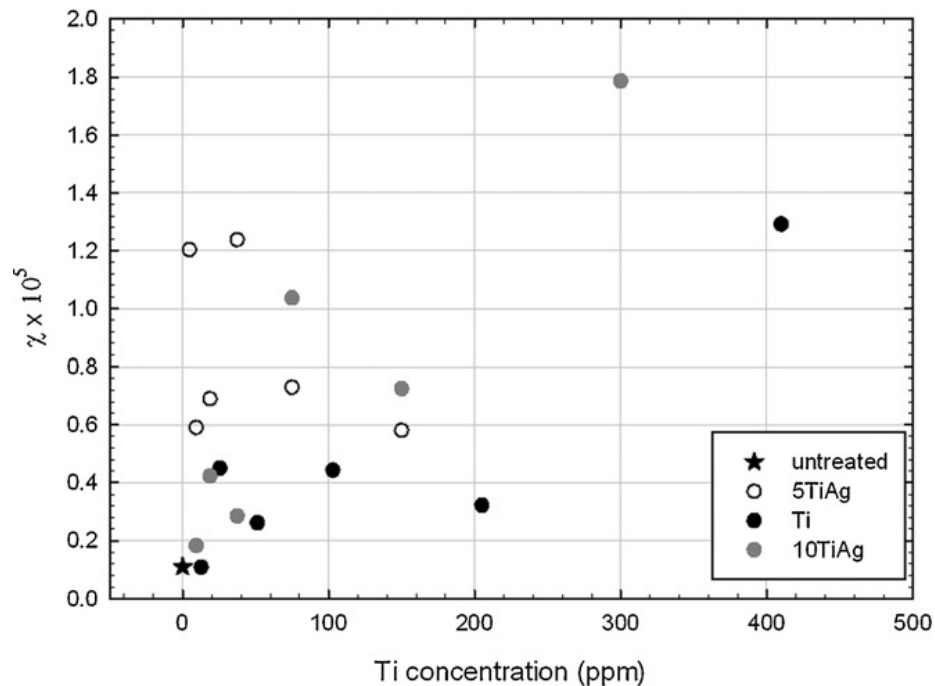
- افزودن نمک های محلول به لعاب

- محلول های بر پایه زیرکونیوم—(زینترینگ)—نانو ذرات زیرکونیا

- محلول (300 g/m²) روی سطح کاشی خام غیر لعابدار اسپری میشود

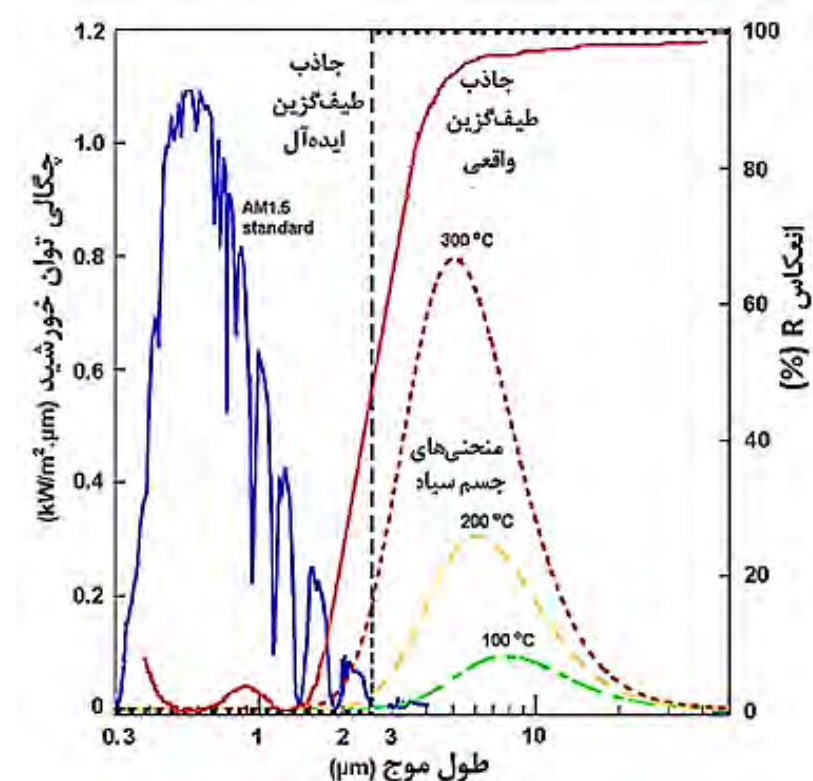
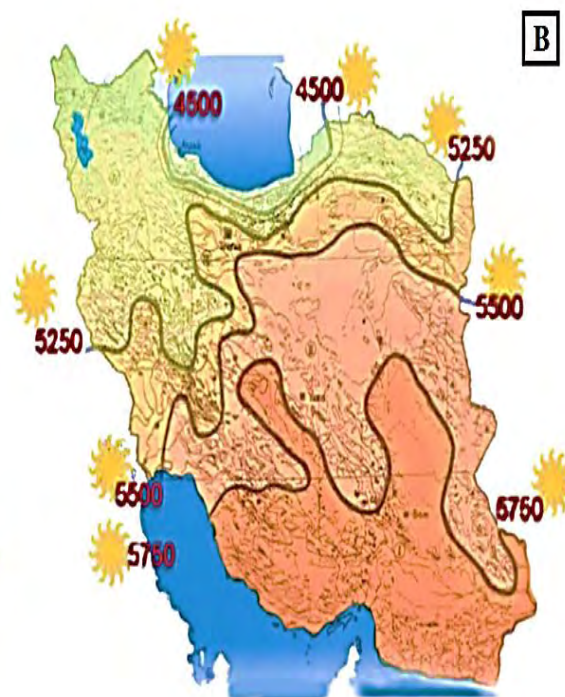
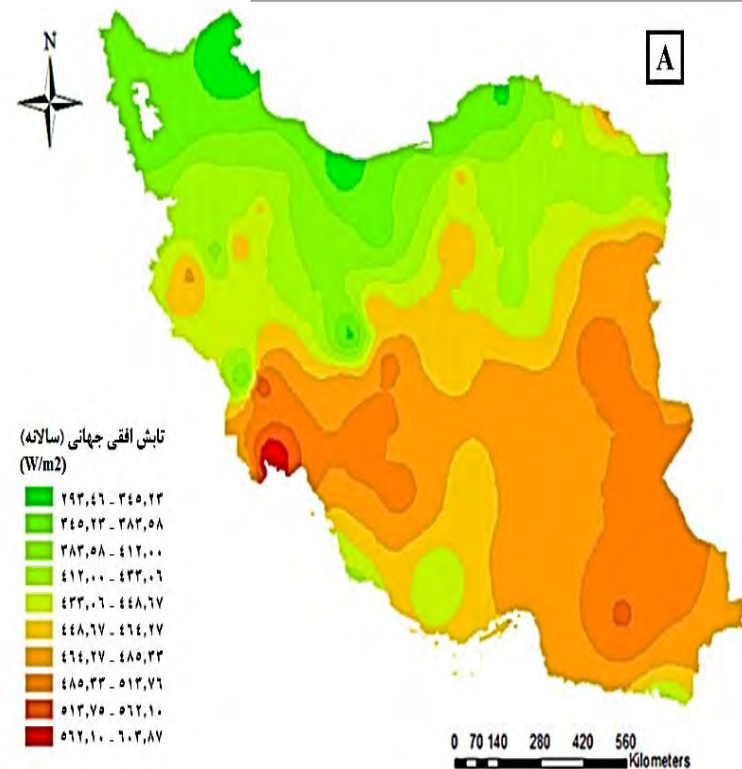
- نمک های بر پایه نقره و تیتانیوم---آنتی استاتیک

- در تحقیق دیگر از SnO₂:Sb استفاده شده است.

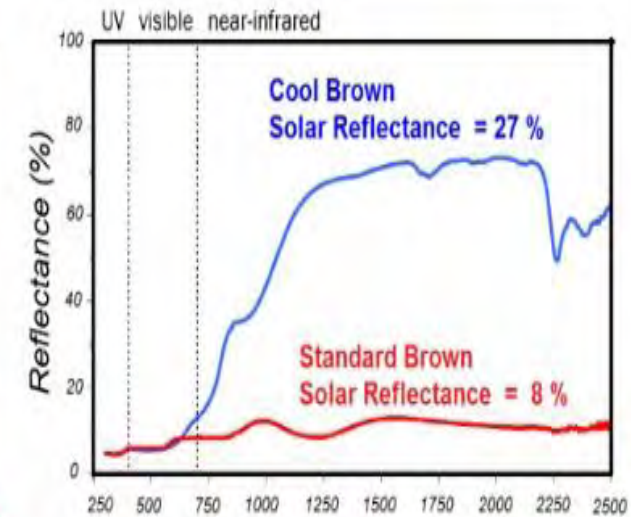
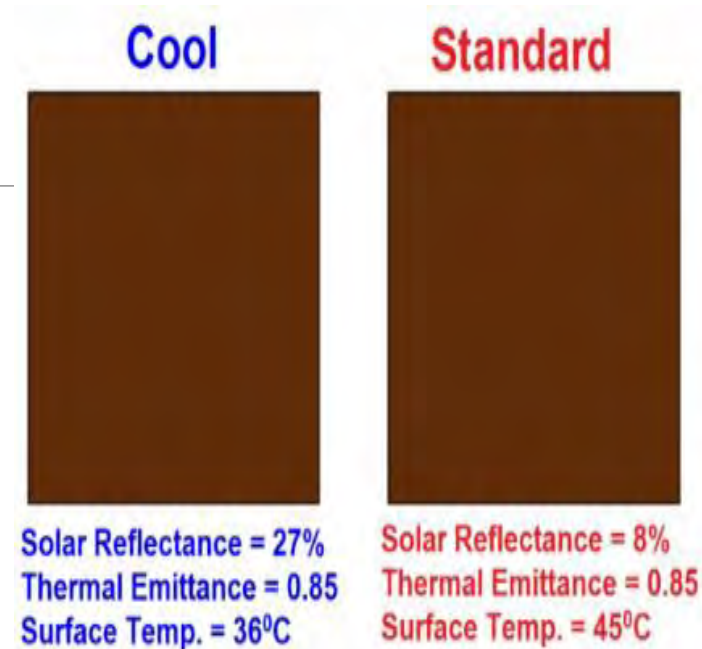
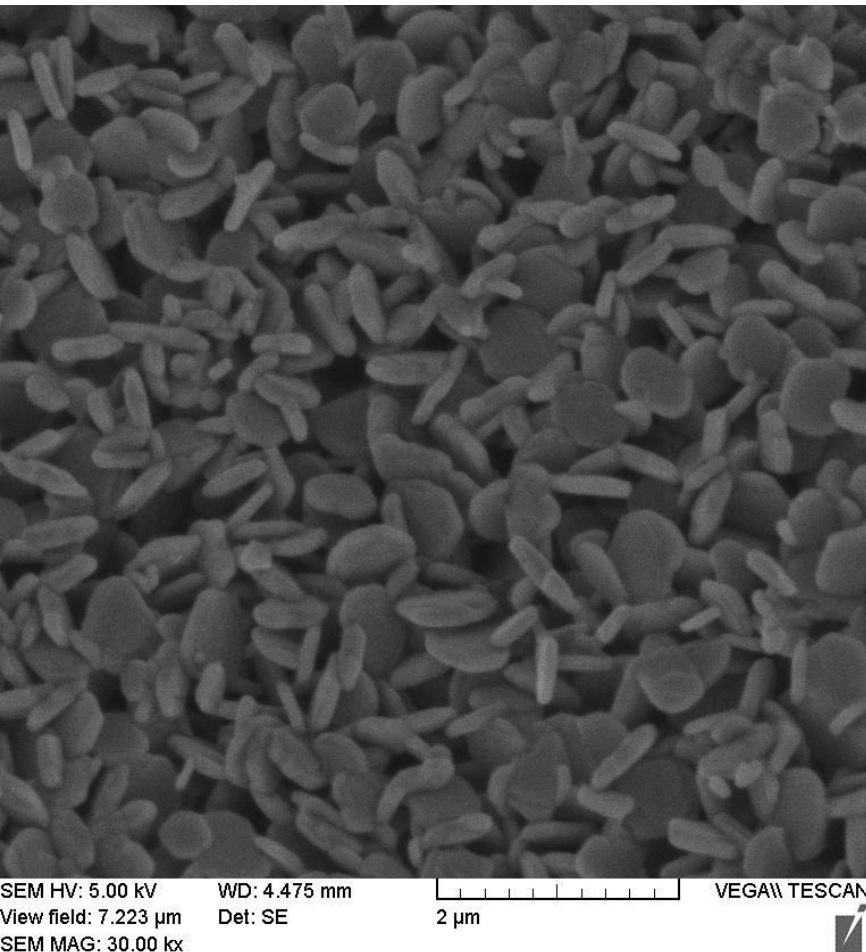


کاهش مصرف انرژی

تابش افقی سالانه در ایران. (B) پتانسیل استفاده از انرژی خورشیدی در ایران



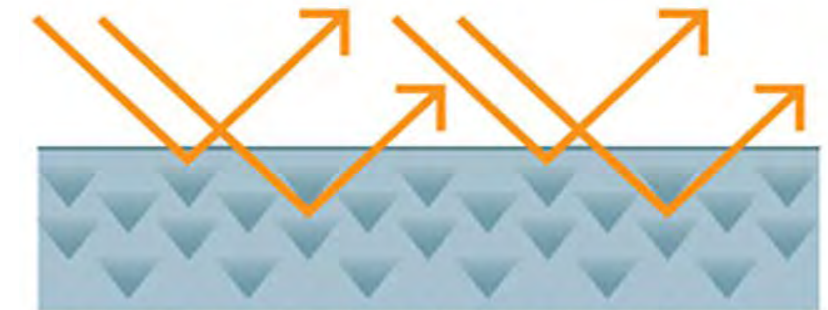
پوشش منعکس کننده مادون قرمز



Infrared Reflective mechanism

o Special pigment reflects sunlight

▼ Infrared Reflective pigment
→ Sunlight

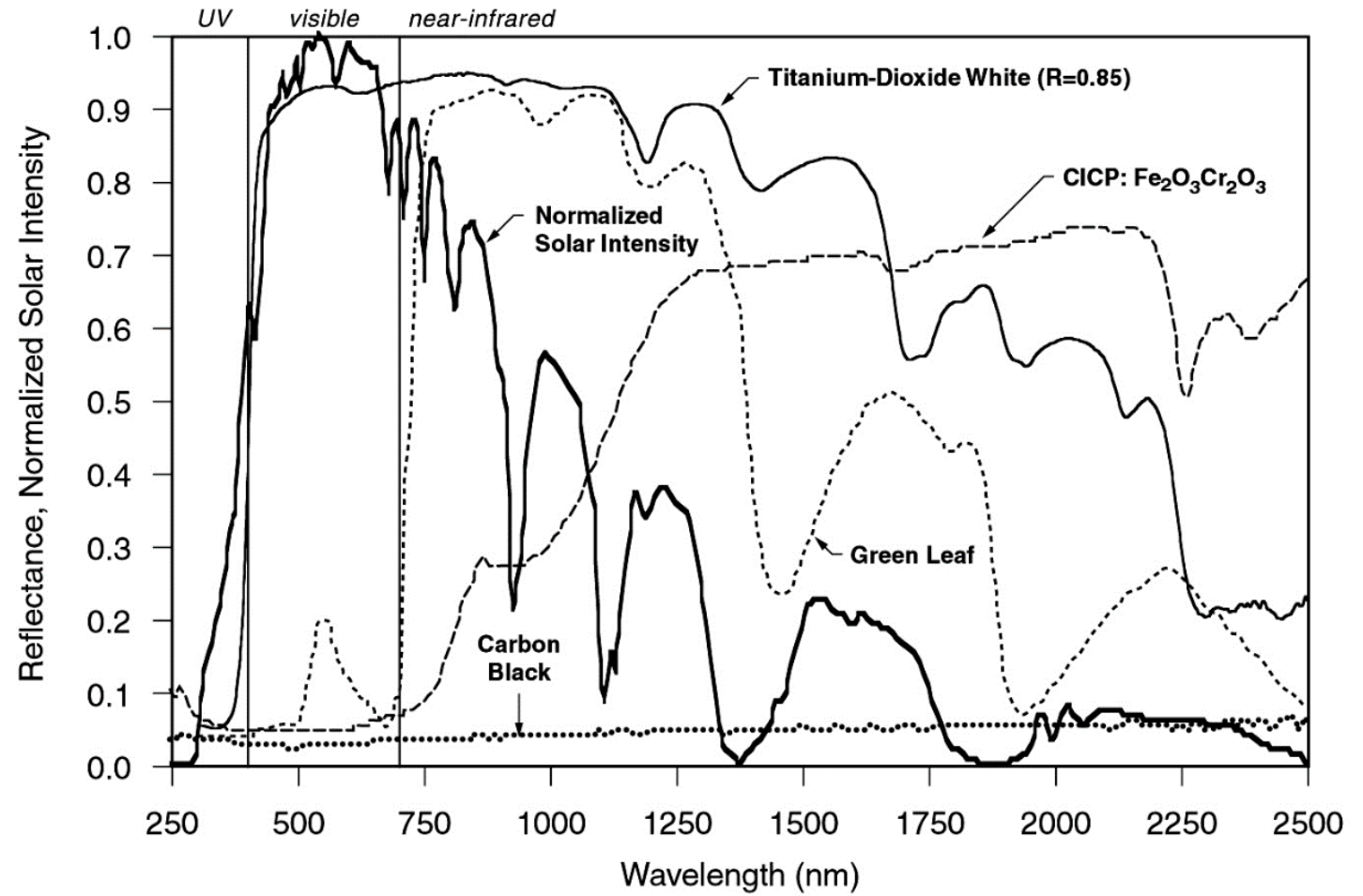


When sunlight is absorbed in coating surface, it generates heat.
High solar reflectance determines the thermal insulation effect.

پوشش سرد



energy savings of more than 12%



کاشی سرد (بازتابنده مادون قرمز)

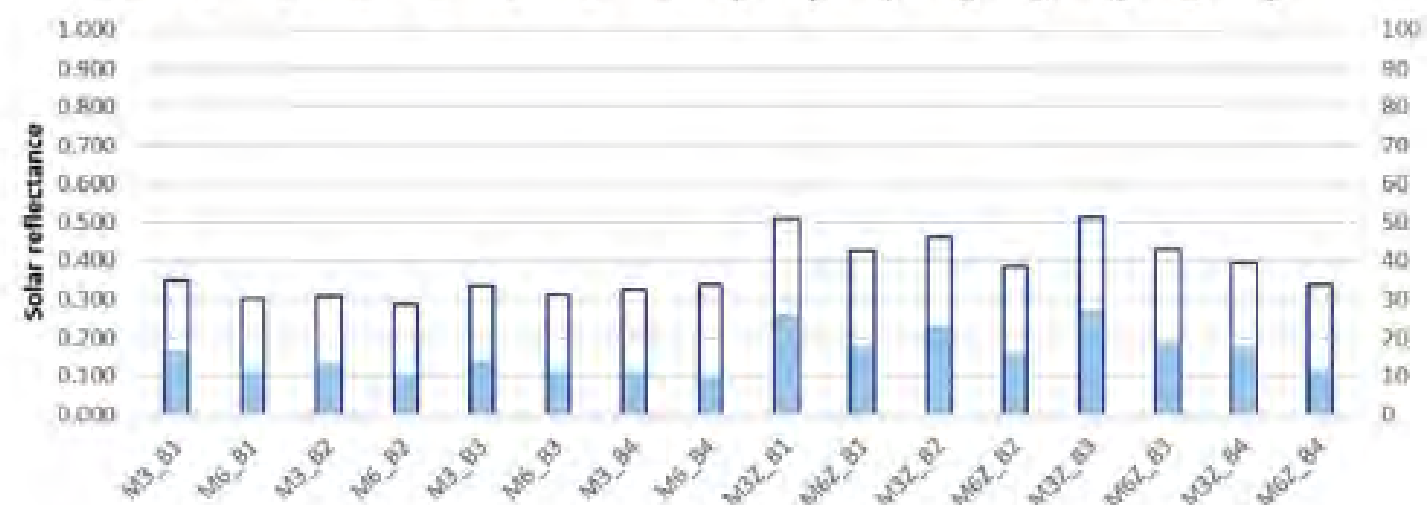
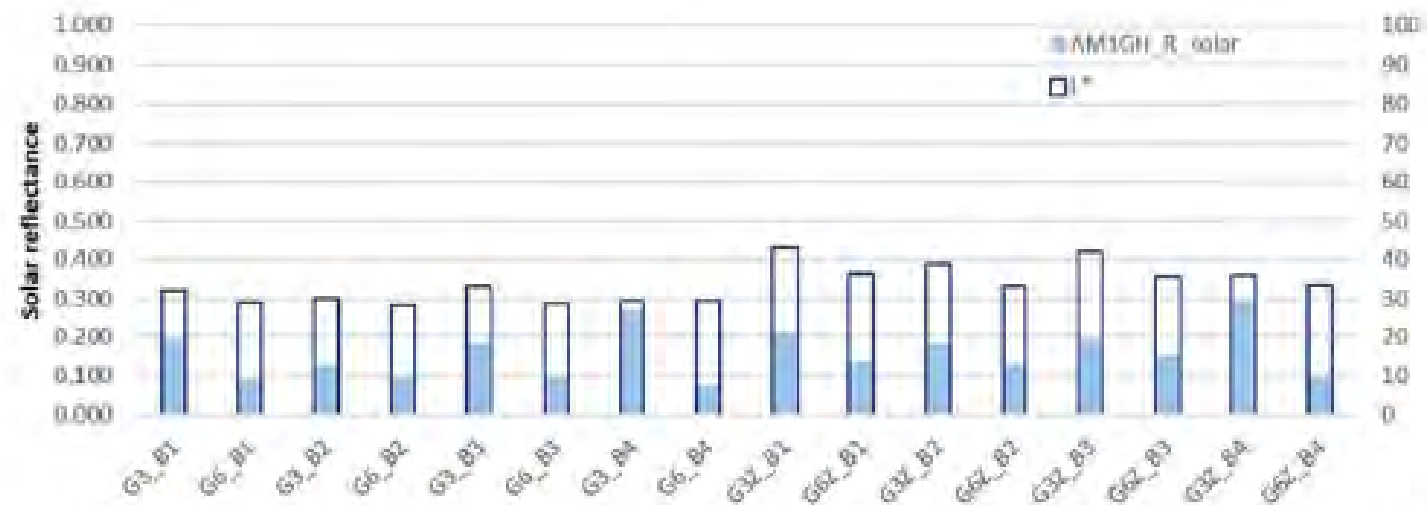
- مشکل پوشش های پلیمری
- از دو جزء رنگدانه و بستر نگهدارنده رنگدانه تشکیل می شود
- دو لایه بودن پوشش های سرد

Table 1. Glazes composition (wt%).

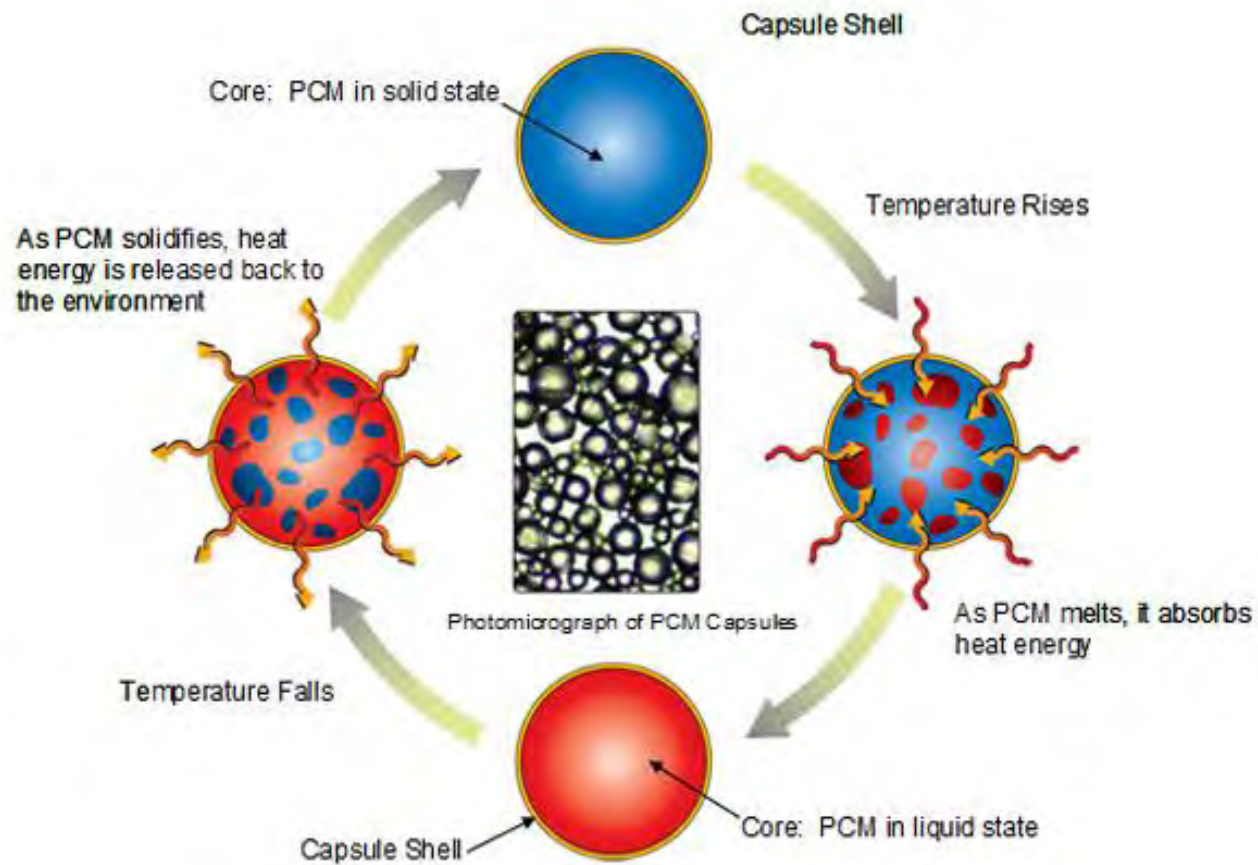
	G3	G6	M3	M6	G3Z	G6Z	M3Z	M6Z
Gloss frit	100	100			85	85		
Matt frit			100	100			85	85
ZrSiO ₄					15	15	15	15
Pigment	3	6	3	6	3	6	3	6
Carboxymethyl cellulose	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		

Table 2. Pigments chemical composition.

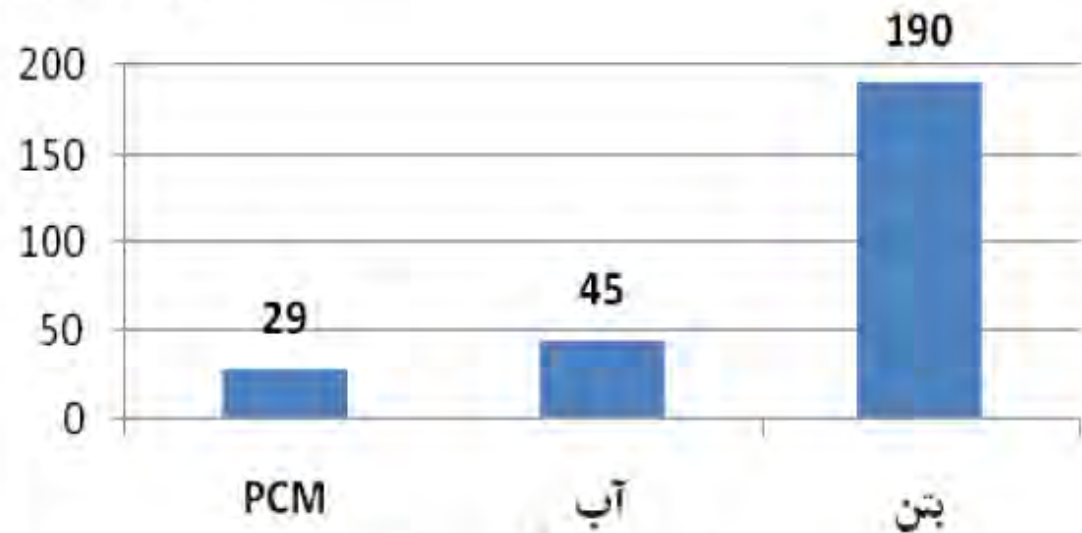
[illegible]



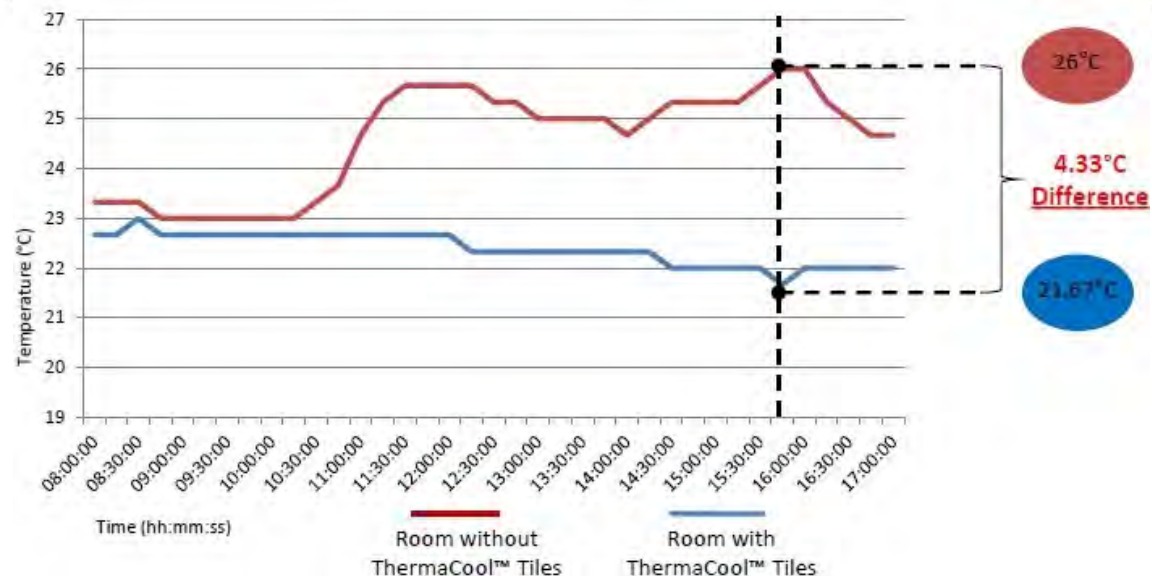
مواد PCM



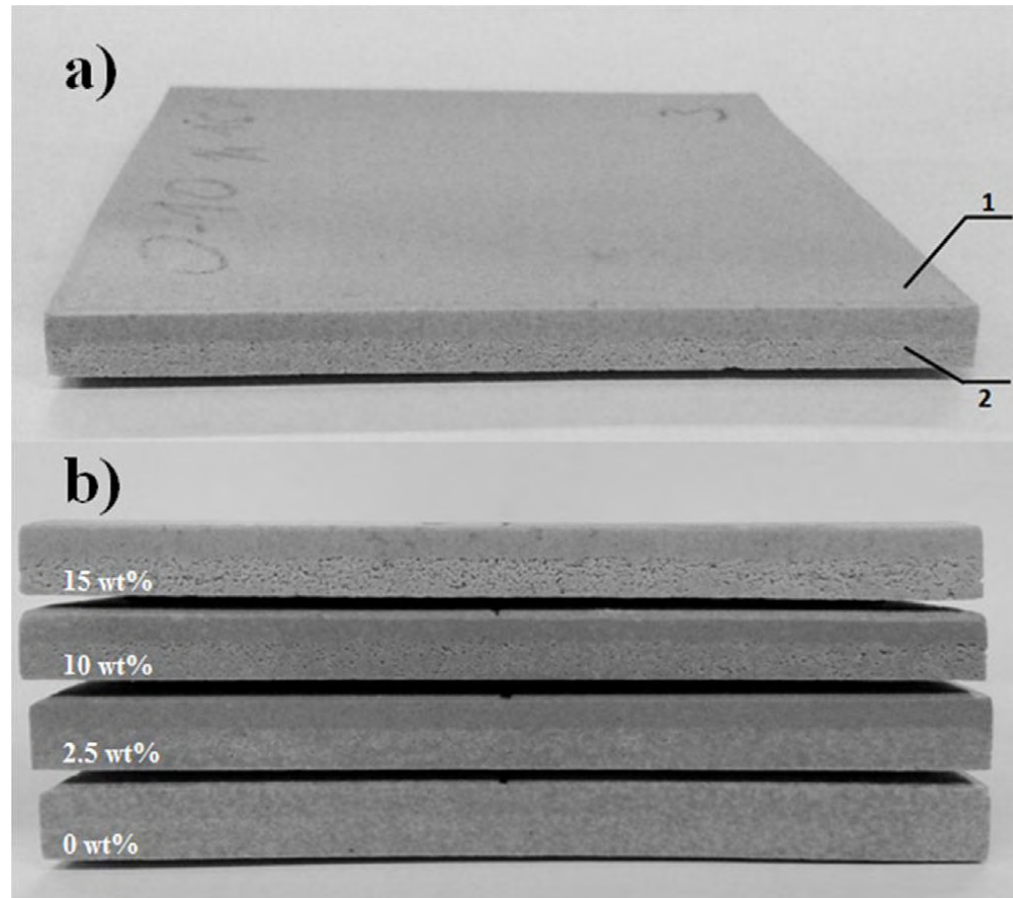
درجه سانتیگراد



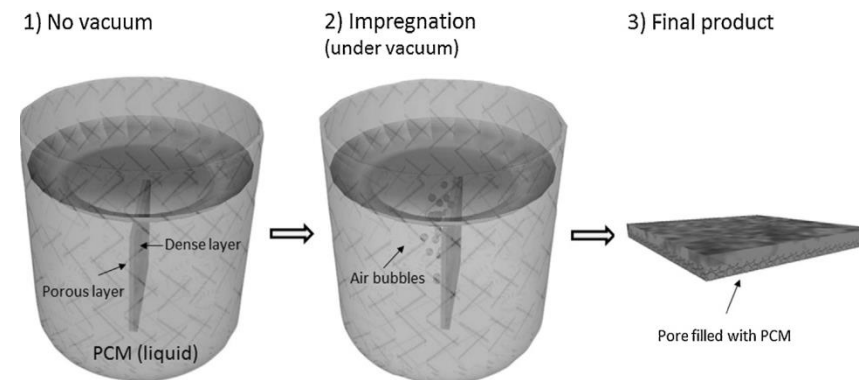
از نکات مهم در استفاده از مواد تغییر فاز دهنده برای ذخیره گرما، دانسیته بالای این مواد در ذخیره انرژی گرمایی نسبت به سایر روشهای محسوس برای ذخیره انرژی گرمایی است. به عنوان مثال، نوعی از این مواد در نقطه ذوب خود ۱۹۰ کیلوژول انرژی را ذخیره میکند. برای ذخیره همین مقدار انرژی با استفاده از آب باید آن را تا ۴۵ درجه سانتیگراد گرم کنیم و در صورت استفاده از بتن باید آن را تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد گرم کنیم تا همین مقدار انرژی ذخیره گردد.



کاشی PCM



- کاشی دولایه
- لایه زیرین کاملاً متراکم
- لایه رویی حاوی گرانول و عامل ایجاد حفره
- پخت کاشی
- پر کردن حفرات با pcm
- اعمال یک لایه اپوکسی



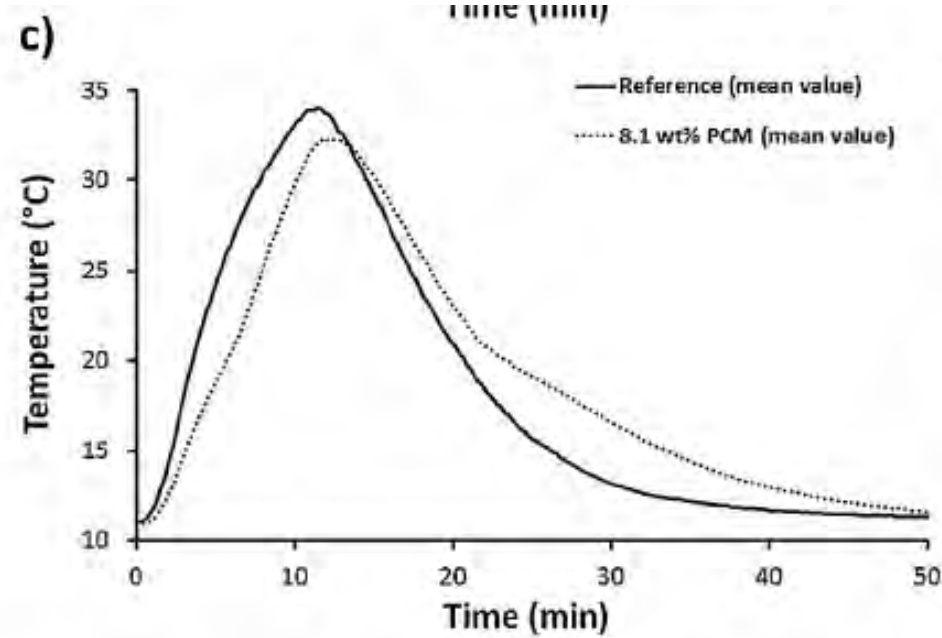
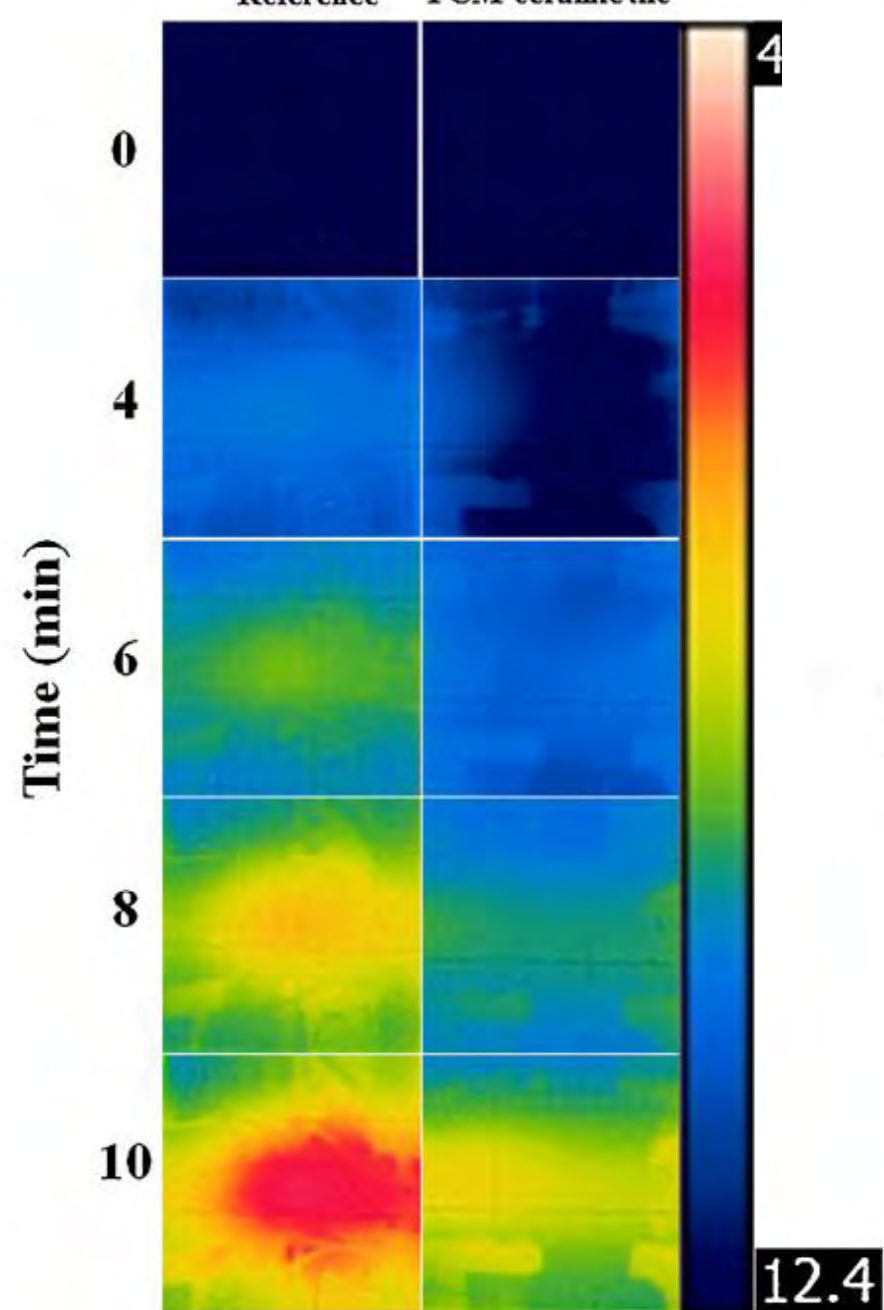
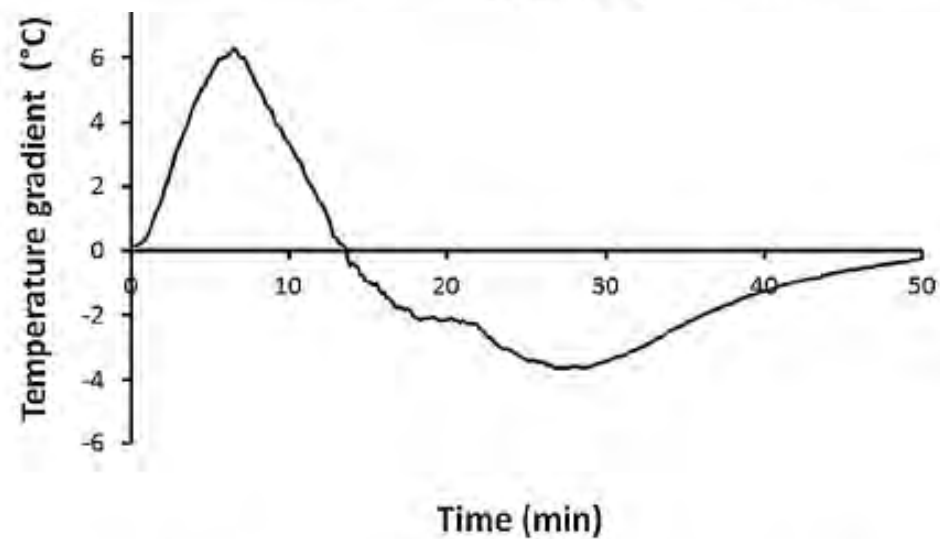
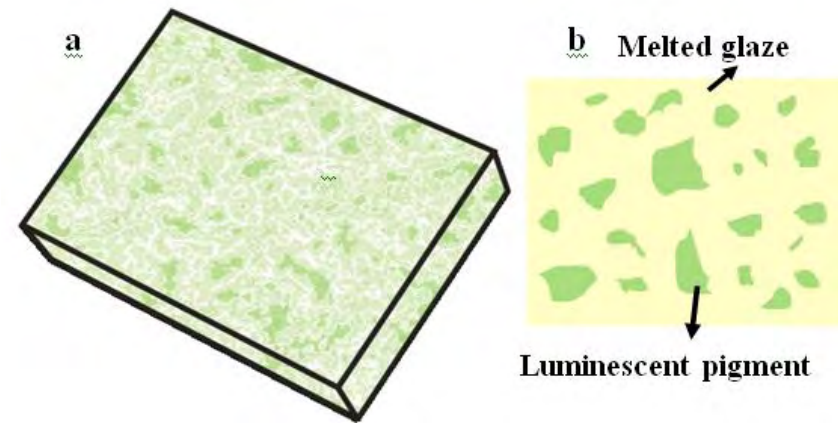
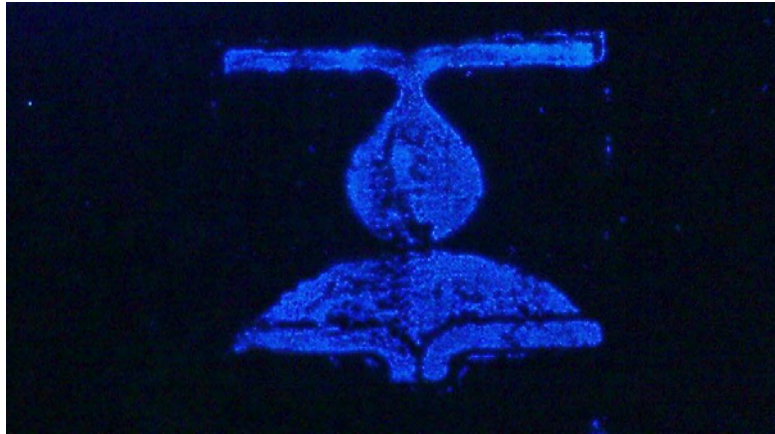


Fig. 9. Temperature curves in

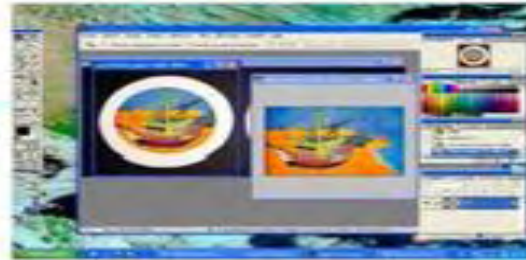
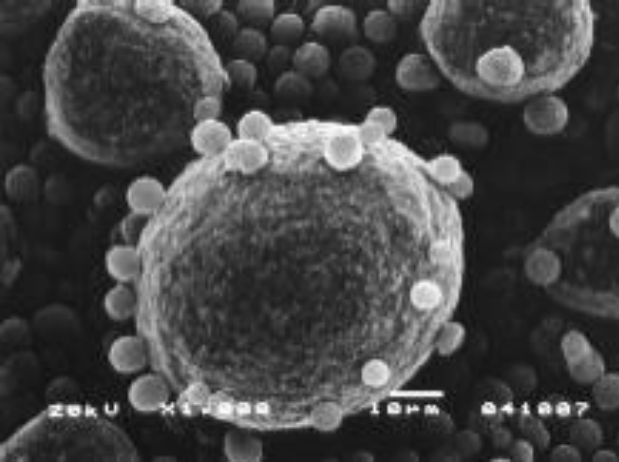


ice is heated in a hot plate: (a) without PCM (reference) and (b) with 8.1 wt% PCM. The temperature difference between the reference and the PCM-ceramic tile.

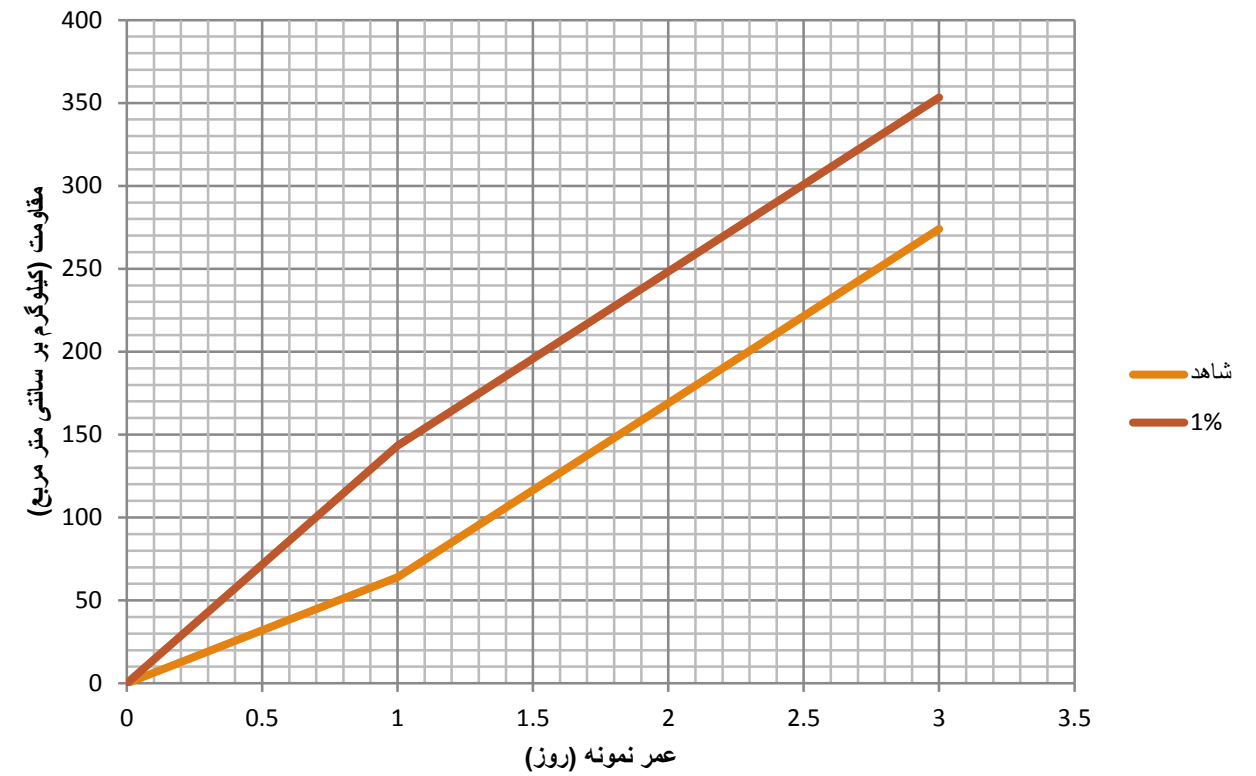
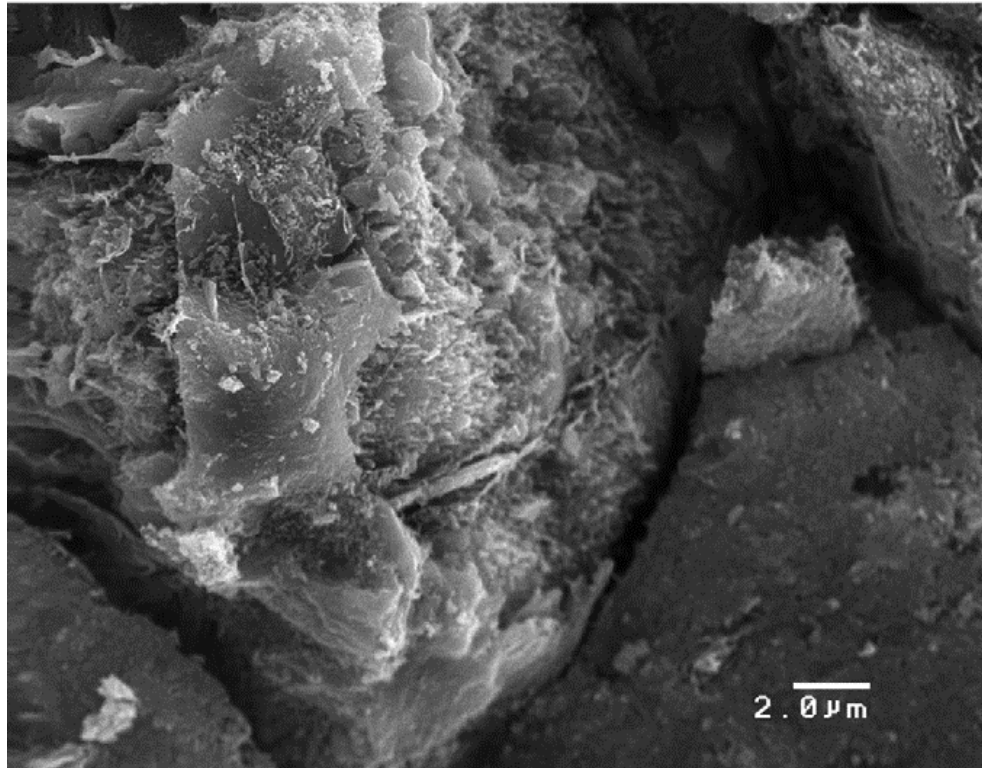
لعاب نورتاب



تونر سرامیکی



نانو سیلیس - بتن



نانو تکنولوژی در بتن

لایتینگ دیواره های تونل ها

بتن مسلح بدون میلگرد (بتن C.N.P)

کنترل خلل و فرج های نانویی بتن

افزایش مقاومت بتن در برابر ایجاد ترک

کاهش انرژی مصرفی و محافظت از محیط زیست

روکش های آب گریز

عدم نیاز به ویبره

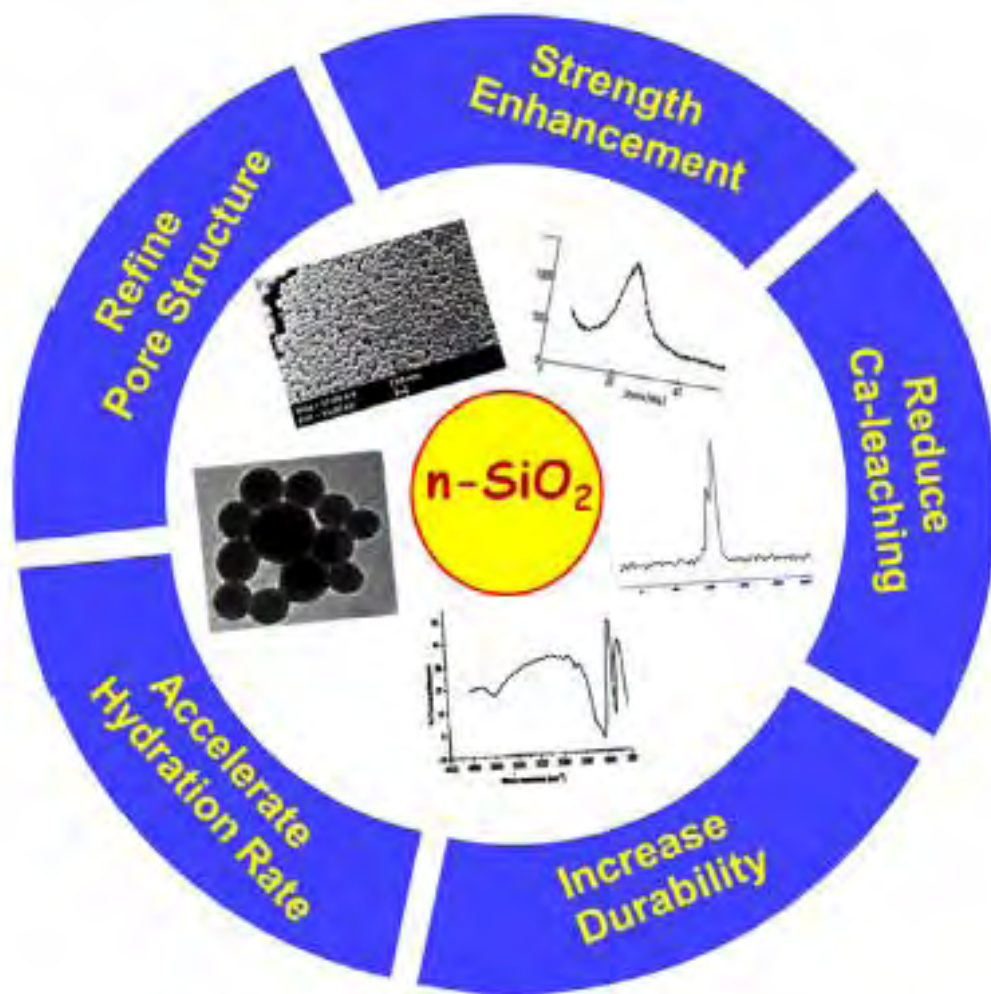
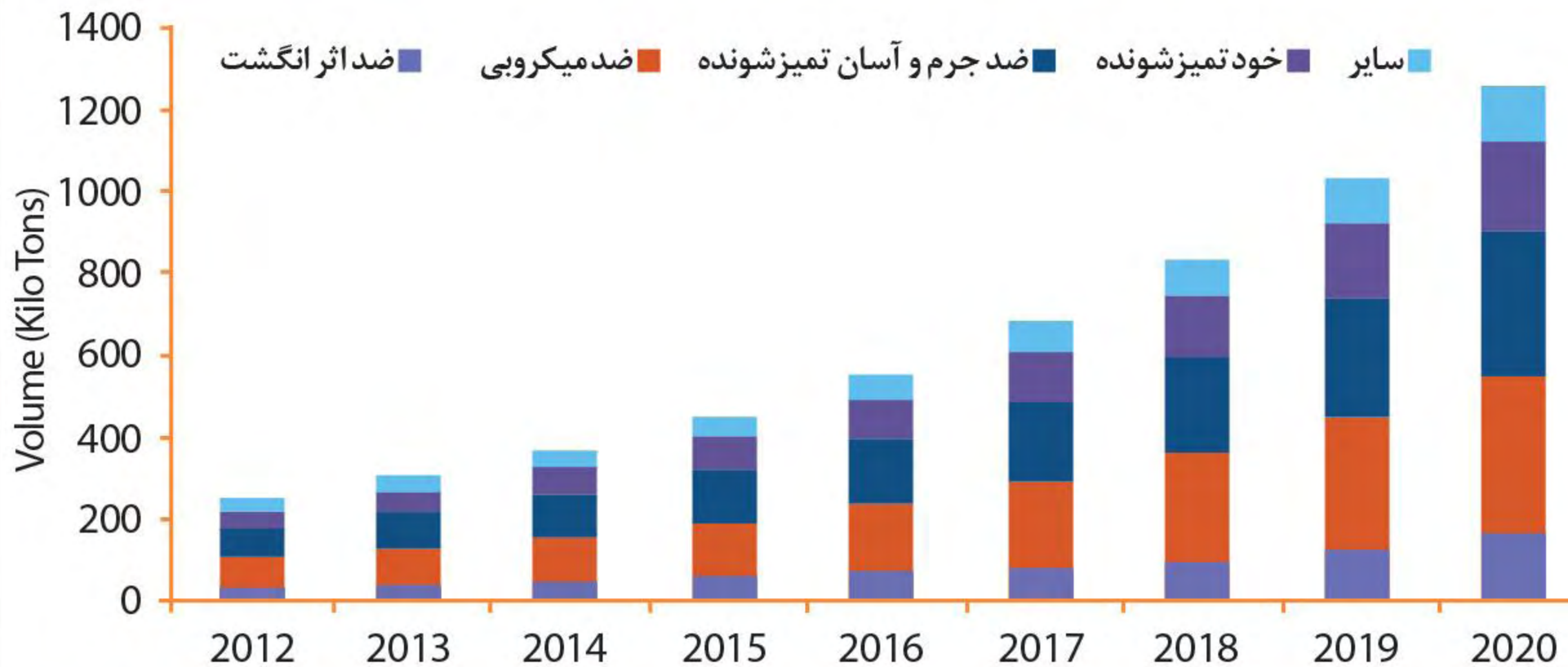


Fig. 3. Role of nanosilica in cementitious system.

ی استفاده از فناوری نانو در صنعت کاشی و سرامیک

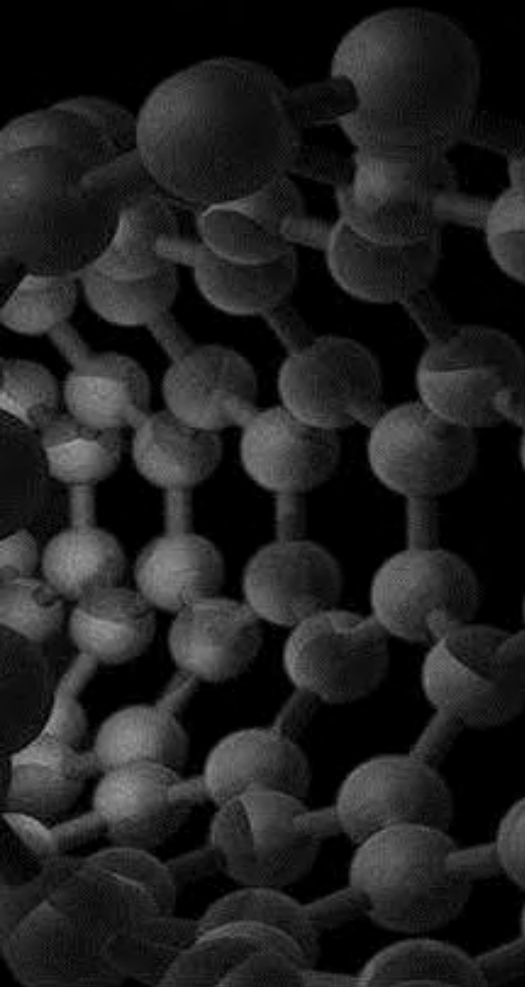
- کاهش استفاده از مواد شوینده برای تمیزسازی سطح تا ۷۰٪
- کاهش هزینه‌های پاکسازی و ضد عفونی کردن محیطی
- کاهش دوره‌های پاکسازی
- کاهش آلودگی‌های محیط و محافظت سطوح از تاثیر نم و کثیفی‌ها
- سهولت در تمیز کردن لکه‌های سخت مانند سیلیکون، چربی و روغن با استفاده از آب
- جلوگیری از رشد و گسترش کپک، جلبک و مشابه آن‌ها در محیط‌های بیمارستانی، حمام و سرویس بهداشتی
- کاهش سایش و فرسایش سطوح
- بی خطر و سازگار بودن مواد با محیط زیست



مضرات نانو تکنولوژی

هر چند که گفته می شود نانوفناوری قابلیت تولید و کاربرد فناوری های تمیزتر را دارا است؛ اما در کاربرد نانومواد یا ریزمواد باید احتیاط لازم را به عمل آورد. مطالعات نشان می دهد افرادی که در معرض انتشار نانومواد قرار دارند ممکن است به عارضه هایی دچار شوند و همچنین تخلیه نانوذرات به آب نیز سبب آلودگی های سمی زیست محیطی می شود.

تاثیر مخرب نانوذرات آلومینیوم بر رشد گیاهان



A scenic photograph of a paved road with double yellow lines, curving through a dense forest. The trees are covered in vibrant autumn foliage, with leaves in shades of yellow, orange, and red. The ground is covered with fallen leaves, and the overall atmosphere is peaceful and beautiful.

با تشکر از توجه شما

Glass-ceramic glazes for ceramic tiles

Recently, Reinosa *et al.* [120] reported the development of nanostructured glass-ceramic glazes produced by a spinodal decomposition process in which a pyroxene nanocrystalline phase was homogeneously distributed along the whole glaze. The nanosize of the crystalline phase, <100 nm, is quite below visible wavelengths, and subsequently it results in a transparent glossy glaze.

Effect of Addition of Nano Zirconia in Ceramic Glazes

Table 1. Shows the composition (weight percent) of Glaze and Engobe

Composition	Percentage [%]	
	Glaze	Engobe
Carboxy Methyl Cellulose	<0.2	<0.2
Talc Powder	<3.5	
Sodium Tri Poly phosphate	<0.2	<0.4
Quartz Powder	<5.2	<6.4
Clay	<5.2	<54.0
Alumina	<2.3	<3.2
Calcite Powder	<14	<18.0
Feldspar	<20	
Wollastonite	<4.3	
Frit (Opaque + Transparent)	<23	<19.0
White Aluminium Oxide	<2.2	
<i>Zirconium Silicate</i>	<i>12.4-13.4</i>	
Drain Glass Scrap	<5.8	<11.0

Particle Size Analyser. The particle size distribution is in the range of 100-150 nm for nano zirconia (refer with Fig. 3 a) whereas the standard conventional zircon (refer with Fig. 3 b) is of 685 nm.

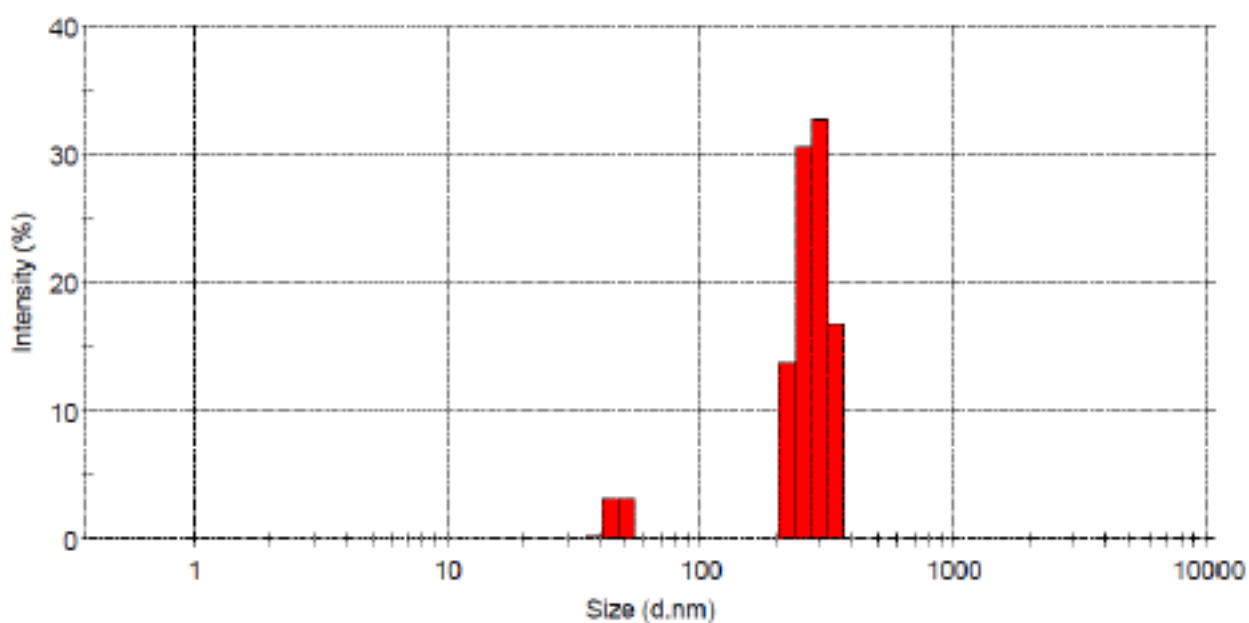


Fig. 3 a Particle size distribution for nano zirconia

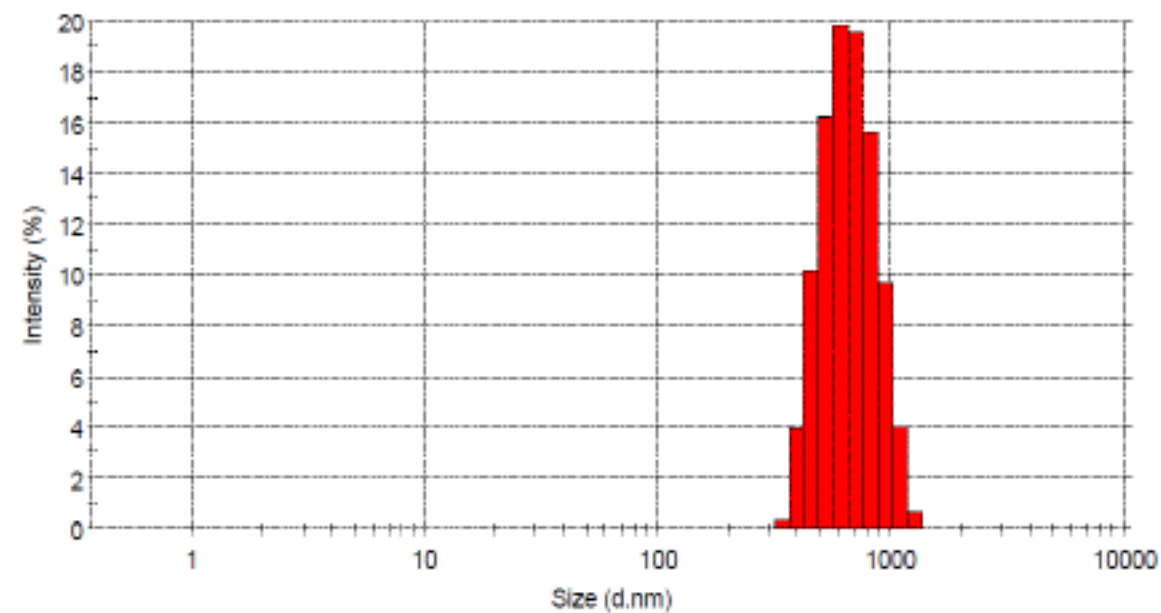


Fig. 3 b Particle size distribution for Conventional zircon

Nano zirconia	L*	a*	b*
0.5	82.3	5.0	4.9
1	83.5	5.0	4.8
1.5	84.9	5.2	4.7
2	86.8	4.9	4.0
5	88.3	3.6	2.9
10	90.5	2.9	1.8
<i>STD</i>	86.9	5.2	3.6

Table 5. Shows the abrasion resistance results for nano zirconia

Nano zirconia	Grade
0.5-1%	Class II
1.5-2%	Class III (1500 revolutions)
5-10%	Class IV

Solar reflective index (SRI). Solar reflectance isn't the only property to look for in a roofing material. It should also have a high infrared emittance to help the roof shed heat by re-radiation. It is computed by solar reflectance (R) and the thermal emittance (E). It is observed that for the tile coated with conventional standard zircon has SRI of 96 and comparatively the usage of nano zirconia about 2% shows the SRI as 103. This drastic increase in SRI elucidates that the withstand of surface roof temperature can go more than 55-60 °C. Hence overall it can be said as the usage of nano zirconia enhances the reflectance more than a commercial conventional glaze and it creates a unique behaviour in tile industry.