

зывает большое влияние на процесс спекания, структуру, фазовый состав и физические свойства огнеупорных материалов. В частности, на рис. 3 показано изменение интенсивности выделения титалита в зависимости от температуры спекания. Установлена возможность синтеза на основе системы  $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  с использованием обычных керамических технических материалов, содержащих в качестве основных кристаллических фаз титалит и муллит, которые обеспечивают повышенные термомеханические свойства изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев, 1970, с. 238—239.
2. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса/Под ред. А.И. Августеняка. — М., 1971.
3. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М., 1967.
4. Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров. — М., 1972.
5. Бережной А.С., Гурлько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. — В сб. научных работ по химии и технологии силикатов. М., 1956, с. 217—232.

УДК 666.291

Г.Г. СКРИПКО, канд.техн.наук,  
З.А. ДРОЗДОВА (БТИ)

### СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПИРОКСЕНОВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ ДИОПСИДА И АВГИТА

В настоящее время советскими и зарубежными учеными доказано, что принцип использования стойких кристаллических решеток в качестве акцептора для синтеза керамических пигментов является наиболее рациональным. Известны пигменты на основе кристаллических решеток циркона, граната, корунда, виллемита, шпинели [1,2]. Обширную группу порообразующих минералов составляют пироксены [3].

Основой для получения химически устойчивых керамических пигментов пироксенового ряда являются минералы, способные к изоморфным замещениям в своей решетке [4]. Такими минералами являются диопсид и авгит, которые обладают повышенными физико-химическими характеристиками и простой цепочечной структурой.

Структура диопсида и авгита предполагает, что в изоморфном замещении может участвовать большое число элементов (Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn и др.), что позволит получить пигменты с различной окраской. До сих пор синтез керамических пигментов на основе кристаллических решеток диопсида и авгита не проводился. Поэтому разработка пигментов пироксенового ряда представляет особый интерес, ибо позволит расширить ассортимент керамических пигментов с использованием недефицитных сырьевых материалов.

Синтез пигментов на основе кристаллической решетки диопсида производился в системе  $CaO - MgO - SiO_2$ , на основе титанавгита - в системе  $CaO - TiO_2 - SiO_2$  методом твердофазовых реакций. Проводили частичное и полное эквимолекулярное замещение  $MgO$  и  $SiO_2$  в диопсиде и  $TiO_2$  и  $SiO_2$  в авгите на красящие оксиды Cr, Co, Fe, Ni, Mn, V, а также исследовалось влияние

Табл. 1. Характеристики пигментов диоксидового и авгитового ряда

Номер пигмента и тип решетки	Температура синтеза, °С	Цвет пигмента (визуально)	Цветовой тон, нм	Чистота цвета, %
<b>Диоксид</b>				
25	1150	Сиреневый	465	22
48	1200	Светло-фиолетовый	480	20
123	1150	Салатовый	575	63
141	1200	Зеленый	570	90
<b>Авгит</b>				
20	1150	Серый	480	22
56	1200	Салатовый	560	29
58	1250	Темно-зеленый	512	30
67	950	Светло-коричневый	710	23
79	1000	Зеленый	535	50

BaO, ZnO, SrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> на цвет пигментов. Было синтезировано 159 составов пигментов диоксидового ряда и 86 составов пигментов авгитового ряда. Для приготовления шихты пигментов в качестве исходного сырья применяли мел природный обогащенный, кварцевый песок, MgO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Шихту размалывали в шаровой мельнице до тонины, обеспечивающей полное прохождение через сито 10000 отв/см<sup>2</sup>. Температура обжига пигментов подбиралась опытным путем, и в зависимости от состава колебалась в пределах от 900 до 1250 °С. Исходя из цветовых характеристик были выбраны оптимальные составы пигментов диоксидового и авгитового ряда. Характеристики пигментов приведены в табл. 1.

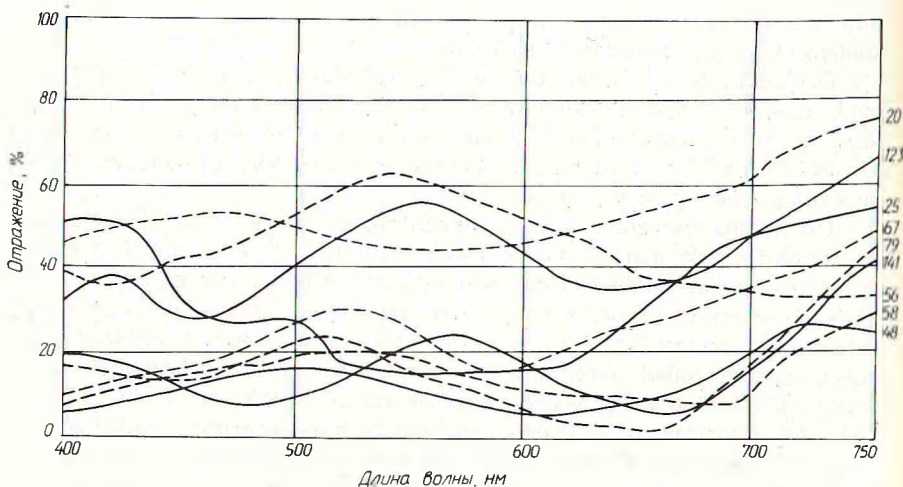


Рис. 1. Кривые спектрального отражения пигментов: 25, 48, 123, 141 — диоксидсодержащие пигменты; 20, 56, 67, 79 — авгитсодержащие пигменты. Номера кривых соответствуют номерам пигментов в табл. 1.

В состав синтезированных пигментов минерализаторы не вводились. Спектральные характеристики пигментов снимали на спектрофотометре СФ-18. Кривые спектрального отражения приведены на рис. 1. Используя кривые спектрального отражения, определяли цветовой тон (доминирующую длину волны) и чистоту цвета расчетным путем [5] при помощи цветового графика, разработанного МОК (Международная осветительная комиссия).

Фазовый состав оптимальных керамических пигментов изучали методом качественного анализа на дифрактометре ДРОН-2. Основной кристаллической фазой пигментов является пироксеновая фаза, представленная твердыми растворами диоксида  $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$  (3,00; 2,52; 1,616 Å) — пигменты № 25, 48, 123, 141 и титанавгита  $\text{Ca Ti}_2\text{SiO}_6$  (2,98; 2,522; 1,619 Å) — пигменты № 20, 56, 58, 67, 79. Остальные фазы в различных количествах представлены  $\alpha$ -кварцем  $\alpha\text{-SiO}_2$  (1,81; 2,48; 2,44; 4,25 Å) в пигментах № 25 и 141; корундом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,36; 1,40; 1,60; 1,74 Å) и шпинелью  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (2,44; 2,02; 1,522; 1,427 Å) в пигменте № 48; алитом  $\text{Ca}_2\text{SiO}_5$  (1,669; 2,151; 2,779; 3,150 Å) в пигменте № 123; рутилом  $\text{TiO}_2$  (3,24; 2,48; 2,18 Å) и сфеном  $\text{CaTiSiO}_5$  (3,21; 2,97; 2,59 Å) в пигментах № 56 и 20; силикатом кобальта  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (2,44; 1,43; 2,02 Å) и  $\alpha$ -кварцем —  $\text{SiO}_2$  в пигменте № 58; родонитом  $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$  (3,08; 2,93; 2,96 Å) в пигменте № 67, волластонитом  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  (3,30; 2,96; 1,7 Å) и  $\alpha$ -кварцем  $\alpha\text{-SiO}_2$  в пигменте № 79 (рис. 2) [6].

Синтезированные керамические пигменты диоксидового и авгитового рядов были опробованы с положительным результатом на Воронежском заводе

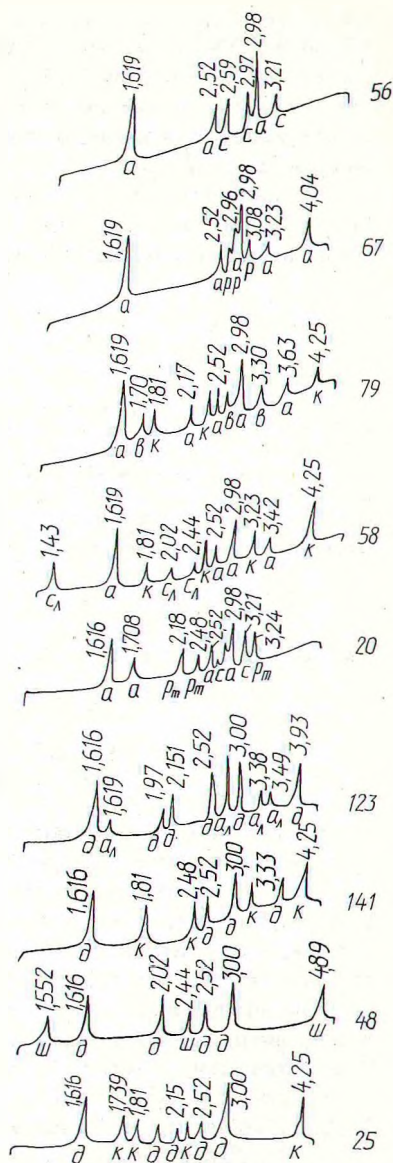


Рис. 2. Рентгенограммы пигментов:

д — диоксид; а — авгит; к —  $\alpha$ -кварц; ш — шпинель; ал — алит; с — сфен; сл — силикат кобальта; р — родонит; в — волластонит;  $\rho$  — рутил.



фаянсовых изделий в глазурях для керамических облицовочных плиток НР-50 и ВН-9, а также в глазури 21-А по фаянсу. Пигменты добавлялись в количестве 10; 5; 2,5; 1,25 % от веса сухой глазури. В результате получена палитра цветных глазурей от светло-сиреневых до фиолетовых, от светло-зеленых до темно-зеленых, от песочных до светло-коричневых, салатových и серых тонов.

Таким образом, в результате проведенной работы синтезированы пигменты на основе кристаллических решеток диопсида и титанавгита, что позволило обогатить палитру цветов новыми тонами керамических пигментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов С.Г., Пырко в В.П., Быстриков А.С. Получение керамических пигментов шпинельного типа ряда  $MnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ . — Стекло и керамика, 1969, № 9, с. 30—31.
2. Туманов С.Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов. — Стекло и керамика, 1967, № 6, с. 33—35.
3. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев, 1966, с. 115—126.
4. Марков Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. — М., 1973, с. 39—107.
5. Карякин А.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. — М., 1977, с. 178.
6. Зевин Л.С., Завьялова Л.А. Количественный и рентгенографический фазовый анализ. — М., 1974.

УДК 666.293.522.53

И.В. ПИЩ, канд.техн.наук (БТИ)

### ОБ ОКРАШИВАНИИ СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Соединения хрома широко используются в качестве хромофоров при синтезе керамических пигментов. Известно [1], что для хрома, как и для других d-элементов шестой группы, степень окисления может изменяться от 0 до +6. Для низших степеней окисления хрома характерны катионные комплексы, а для высших — анионные. Доказано [2], что в стеклах, глазурях хром может находиться в виде  $Cr_2O_3$  и  $CrO_3$ .

Для придания хрому устойчивой окраски и уменьшения улетучивания необходимо проводить предварительный синтез хромсодержащих пигментов. В качестве кристаллической решетки выбирается такой минерал, с которым хром может образовывать твердые растворы. Кристаллическая структура  $Cr_2O_3$  подобна структуре корунда  $\alpha-Al_2O_3$ . Как отмечает С.Г. Туманов [3], розовые хромовые пигменты ряда  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  представляют окрашенные корунды, по характеру кривых поглощения света аналогичные естественным рубинам. Близость ионных радиусов  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , одинаковые координационные числа и структура позволяют производить изоморфное замещение в корунде ионов алюминия на ионы хрома. Установлено, что только ограниченное количество  $Cr_2O_3$  (до 30 %) может давать в смеси с  $\alpha-Al_2O_3$  рубиновые кристаллы.

К этому объяснению следует добавить, что в присутствии  $V_2O_5$  возрастает активность кристаллических решеток и соответственно увеличивается