

И.В. ПИЩ,
Т.И. РОТМАН, канд-ты техн.наук,
З.А. ДРОЗДОВА, Н.А. РЫСЮК (БТИ)

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ХРОМ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ

Известно, что керамические пигменты обладают кристаллической структурой и все их свойства зависят от свойств кристаллических решеток, которыми они представлены [1].

Большое значение при синтезе керамических пигментов имеют оксиды переходных элементов периодической системы (V_2O_5 , Cr_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , NiO и др.), являющиеся сильными хромофорами. Хромофоры входят в состав минералов как основные компоненты структуры или изоморфных смесей [1]. Поэтому особое значение при выборе условий получения керамических пигментов приобретает изучение фазового состава и свойств пигментов на различных стадиях синтеза.

В качестве оптимальных составов были выбраны ранее синтезированные пигменты 25 (сиреневого цвета) и 123 (салатового), полученные на основе системы $CaO-MgO-SiO_2$.

Цветовые характеристики данных пигментов определялись по кривым спектрального отражения, снятым на автоматическом спектрофотометре СФ-18 при цветовой температуре источника света 4627 К. Доминирующая длина волны и чистота тона рассчитывались по 36 точкам кривой спектрального отражения на ЭВМ "Мир-2".

С использованием цветового графика МКО [3] и расчетных данных определены доминирующая длина волны для пигмента 25-478 нм и пигмента 123-573,5 нм и чистота тона, соответственно 14,5 и 39 %.

Фазовые превращения пигмента 25 в интервале температур 20—1200 °С изучены методами РФА и ИКС. Нагревание до 600 °С не привело к существенным изменениям в составе шихты. При температуре 600 °С образуется кобальтовая шпинель. Сравнение характеристических максимумов $ZnCo_2O_4$ (d 2,43 Å) и Co_3O_4 (d 2,43 Å) и данных дифрактограмм продуктов обжига в интервале 700—1200 °С (рис. 1) (d 2,43 Å) указывает на образование твердых растворов на основе шпинели типа $(Co, Zn)Co_2O_4$. Это объясняется образованием двухвалентным кобальтом октаэдрических и тетраэдрических комплексов, а также тем, что Co_3O_4 представляет собой шпинель $Co^{2+} + Co_2^{3+}O_4$.

При температуре 1100 °С происходит образование силикатов кобальта и цинка вида Co_2SiO_4 (d 2,44 Å), $Ca_2CoSi_2O_7$ (d 2,83 Å)

и $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (d 2,87 Å). Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к изменению фазового состава и уменьшению интенсивности основных характеристических максимумов Co_2SiO_4 , который обуславливает сиреневую окраску пигмента.

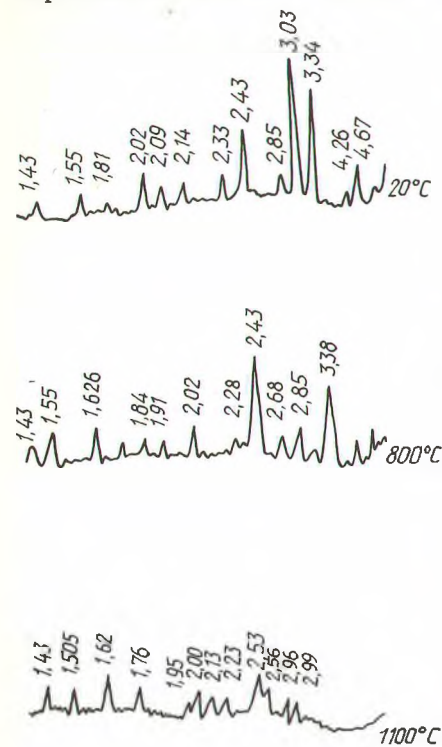


Рис. 1. Дифрактограмма пигмента 25 в зависимости от температуры синтеза.

рической координации и соответствует Zn_2SiO_4 . В спектре образца, обожженного при 1200 °С, происходит дифференциация полос в интервале 800–1100 см^{-1} . Причем максимум сдвигается в сторону меньших длин волн, что свидетельствует об увеличении степени полимеризации кремнекислородных комплексов, в частности диортосиликатов, образование которых подтверждается появлением полосы вблизи 670–650 см^{-1} и отвечает спектру гардистонита $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ [4,5]. Уширение контура полосы поглощения в области 420–600 см^{-1} указывает на присутствие в материале полианионных комплексов. Одновременно присутствуют ортосиликаты типа CaCoSiO_4 , Ca_2SiO_4 , Co_2SiO_4 .

Следовательно, в интервале температур 700–1200 °С при синтезе пигмента 25 происходит переход от островных силикатов к ор-

Известно [4], что ИК-спектры, полученные при различных температурах, оказываются полезными для изучения молекулярных структур. ИК-спектры пигмента 25 представлены на рис. 2. Спектр образца, нагретого до 700 °С, имеет характерные полосы поглощения в области 1420 см^{-1} , соответствующие колебаниям карбонатных группировок. Полосы в области 800–1100 см^{-1} отвечают валентным колебаниям немостиновых связей Si–O. Интенсивные полосы поглощения в интервале 580–700 см^{-1} определяются деформационными колебаниями связи Si–O–Si. Колебания связей типа Me–O, характерные для шпинелей, определяют полосы в интервале 400–600 см^{-1} .

Повышение температуры обжига до 900 °С не приводит к изменениям положения основных полос поглощения, но значительно уменьшает их интенсивность. Полоса в области 580 см^{-1} характерна для цинка в тетраэ-

то- и диортосиликатам. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА.

В результате исследования фазового состава пигмента 25 установлено, что основной кристаллической фазой являются силикаты кобальта Co_2SiO_4 и $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$, способствующие окраске в сиреневый цвет.

Исследование фазового состава и структуры пигмента 123 салатого цвета, полученного в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, проводилось комплексным методом.

При температуре 700 °С выделяются соединения ти-

па шпинелей. Известно, что в системе $\text{BaO-Cr}_2\text{O}_3$ наряду с BaCr_2O_4 легко образуется некоторое количество соединений шестивалентного хрома [6]. Это затрудняет изучение реакции образования BaCr_2O_4 . Присутствие ортогональной BaCrO_4 (d 3,17 Å) и орторомбического BaCr_2O_4 (d 2,17 Å) фиксируется на дифрактограмме (рис. 3) при 700 °С. Наличие дифракционных максимумов с d 3,35 Å указывает на присутствие в продуктах обжига кремнезема, а максимумов d 3,035 Å — на присутствие углекислого кальция. Нагревание до 800 °С приводит к разложению CaCO_3 . Исследователями [6] указывается на ступенчатость образования кристаллических фаз в данной системе. Согласно термодинамическим расчетам [7], наибольшими абсолютными величинами свободной энергии обладают реакции образования $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Получение в первую очередь $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ объясняется легкостью построения его островной решетки. В продуктах обжига при 800 °С, очевидно, образуется CaSiO_4 (d 2,90 Å) и небольшое количество $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (d 1,81 Å). Одновременно фиксируется присутствие хроматов бария. Дальнейшее повышение температуры до 1000 °С приводит к некоторому уменьшению количества BaCrO_4 + BaCr_2O_4 ; остальной фазовый состав практически не изменяется. Область 1100–1200 °С характеризуется образованием твердых растворов на основе Ba_2SiO_4 и Ca_2SiO_4 . При температуре 1200 °С образуется сложный силикат вида $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (d 3,00 Å), $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а также BaCr_2O_4 .

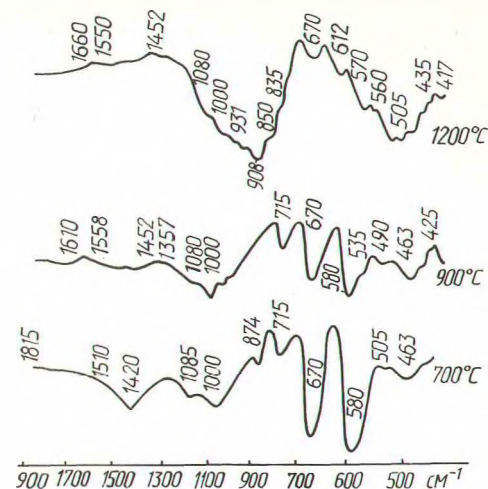


Рис. 2. Кривые ИКС пигмента 25.

Инфракрасные спектры поглощения приведены на рис. 4. Полосы 1435 и 875 см^{-1} характерны для карбонатных группировок. Наличие максимумов поглощения 1080 и 463 см^{-1} указывает на присутствие изолированных тетраэдров SiO_4 . Повышение температуры обжига до 900 $^{\circ}\text{C}$ способствует образованию ортосиликатов

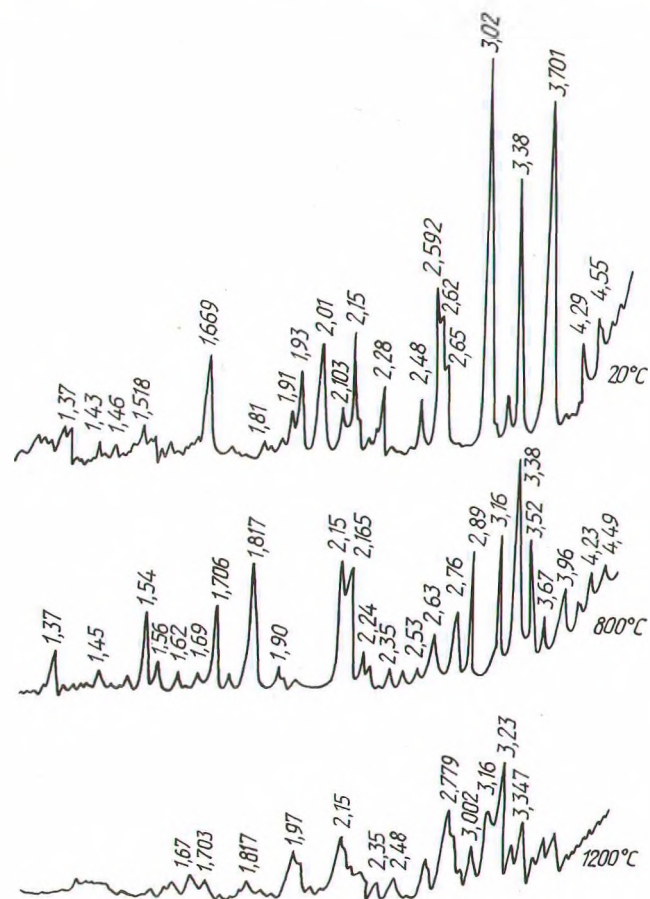


Рис. 3. Диффрактограммы пигмента 123 в зависимости от температуры синтеза.

типа Ca_2SiO_4 и появлению полос 829; 860; 935 и 890 см^{-1} . Полосы поглощения в области 400–600 см^{-1} могут обуславливаться как деформационными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si , так и колебаниями Me-O , характерными для шпинелидных образований. Дифференциация полос поглощения в интервале 600–700 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям мостиковых связей Si-O-Si , указывает на заметные структурные превращения в

пигменте, свидетельствующие об образовании группировок типа SiO_3 . Об увеличении полимеризации комплексов свидетельствует смещение максимума поглощения в области 900–1100 см^{-1} в сторону меньших длин волн. Следовательно, с помощью ИКС подтверждены при температуре 1200 $^{\circ}\text{C}$ образование цепочечных силикатов и формирование максимального количества шпинели.

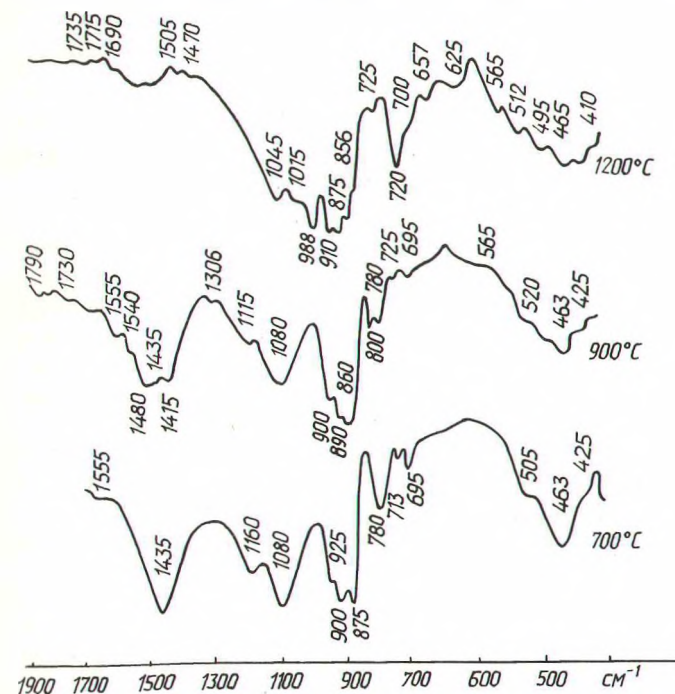


Рис. 4. Кривые ИКС пигмента 123.

Исследование изменения фазового состава, структуры и цветовых характеристик оптимальных составов пигментов при обжиге в интервале 20–1200 $^{\circ}\text{C}$ показало сложность процессов, протекающих при синтезе. На основании комплексных исследований установлено, что для синтеза сиреневого пигмента оптимальной температурой является 1100 $^{\circ}\text{C}$. Получение хромсодержащего салатого пигмента следует осуществлять при 1200 $^{\circ}\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов С.Д. Новые пути синтеза и классификация керамических пигментов. — *Стекло и керамика*, 1967, № 6, с. 33–35.
2. Рабкин Е.Б. Атлас цветов. — М., 1956. — 40 с.
3. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. — М., 1964. — 296 с.
4. Плуслина И.Я. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 193 с.
5. Лазарев А.Н., Мир-

городский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. — Л., 1975. — 290 с. 6. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакция в смесях твердых веществ. — М., 1965. — 475 с. 7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. — М., 1965. — 350 с.

УДК 666.714:676.72.004.8

Н.И. ЛИПНИЦКАЯ, О.У. БУДЬКО,
А.Д. ЛОБАНОК, Т.Н. ОСИПОВА (НИИСМ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАРТОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИЦЕВОГО КИРПИЧА

Планом развития народного хозяйства предусматриваются значительное увеличение выпуска и расширение ассортимента стеновых, в том числе и лицевых изделий. Наиболее распространенным отделочным материалом является глазуванная и неглазуванная фасадная плитка. Производство лицевого кирпича, наиболее экономичного отделочного материала, весьма ограничено из-за дефицита качественных глин. Удельный вес его выпуска составляет лишь 4 % общего объема производимого в стране глиняного кирпича, что, разумеется, не обеспечивает потребностей строительства. Большая часть месторождений глинистого сырья не может быть использована в производстве лицевых изделий из-за содержащихся в них растворимых солей.

Мигрируя к поверхности в процессе сушки, соли образуют при обжиге неравномерный белесый налет, так называемые "выцветы". Для предотвращения выцветообразования применяются химические или механические способы их устранения [1]. Химический способ заключается в связывании растворимых солей введением таких добавок, как соединения бария, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , CaCl_2 [2]. Однако из-за токсичности или дефицитности указанные добавки не нашли широкого применения в производстве. Лицевые изделия из глин с низким содержанием растворимых солей получают путем механической обработки их поверхности или нанесением покрытий [3, 4].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения равномерной окраски керамического черепка из глин, содержащих растворимые соли, за счет использования отходов производства картона (табл. 1).

Глиняный кирпич изготавливали пластическим формованием на основе глины месторождения "Гайдуковка" и отходов производства аглопорита Минского завода стройматериалов. Глина месторождения "Гайдуковка" относится к ленточному типу, низкодисперсна (содержание частиц менее 10 мкм — 64,90 %, менее 1 мкм — 29,67 %, характеризуется средней пластичностью (число