

УДК 666.291.5

И. В. ПИЩ, Е. И. БАРАНОВСКАЯ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ *Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 19.10.2006)*

Проблема объемного окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов, ангобов является актуальной при выборе керамических красителей. Разработка новых видов жаростойких, химически устойчивых пигментов – важное направление при синтезе новых составов пигментов.

Выбор системы предопределяет возможность получения пигментов корундошпинельной структуры. В качестве красящего оксида в составах предлагается использовать  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Известно [1], что оксид хрома в основном окрашивает в зеленый цвет, но он может придавать розовую и малиновую окраску в корундах и шпинелях. Внедрение  $\text{Cr}^{+3}$  в кристаллическую решетку указанных соединений приводит к изменению окраски с зеленой на розовую. На этом основано получение пигментов рубинового цвета, которые по своим физико-оптическим константам полностью соответствуют естественным рубинам и шпинелям.

Г. С. Тумановым [2] показано, что при совместном обжиге глинозема с хромпиком или оксидом хрома в присутствии борной кислоты при температуре 1300 °С получены пигменты рубинового типа. Несмотря на высокую жаростойкость, пигменты неустойчивы в расплавах свинцовых флюсов и теряют свой цвет. Применение в отдельности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  позволяет окрашивать керамические массы в зеленый цвет, однако под действием высоких температур он легко улетучивается, а окраска, в частности фарфора, становится серо-зеленой.  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  также разрушают зеленую окраску. Для получения светло-зеленых надглазурных красок обычно смешивают зеленые хромовые красители с желтыми [3].

Производство розовых, светло-зеленых красок является важной задачей, для решения которой предлагается исследовать малоизученную систему  $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . На основе этой системы могут быть синтезированы пигменты розовых и зеленых тонов. Основой красных железистых пигментов является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вводимый вместо  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При соотношении  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  1:4 достигается наиболее чистая окраска пигментов. Такая окраска устойчива, если образуется твердый раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При использовании естественного алюмосиликата железа можно получить пигмент красного цвета. В фаянсовой промышленности применяются pinkовые пигменты, представляющие хромооловянные соединения, неустойчивые, изменяющие свой цвет от темно-малиновых до бурых. Добавка 2–3%  $\text{BeO}$  стабилизирует окраску хрома [1].

В качестве исходных компонентов использовали оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые тонко измельчали, тщательно перемешивали и обжигали при температурах 900, 1100, 1200 °С с выдержкой 2 ч. Фактически цвет пигментов оставался одинаковым в результате синтеза при 1100 и 1200 °С. Исходные составы исследуемых пигментов приведены в табл. 1.

Фазовый состав синтезированных пигментов исследовали на дифрактометре ДРОН-3 с медным катодом. На рис. 1 приведены некоторые рентгенограммы синтезированных пигментов. Как видно из рис.1 (рентгенограмма пигмента № 1), при 900 °С обнаружены рефлексы, принадлежащие  $\text{CdO}$  (0,271; 0,234; 0,166 нм). Также отмечается присутствие  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  – шпинели (0,165; 0,257; 0,304 нм). Фактически РФА показывает незавершенность реакции, так как присутствуют отдельные оксиды хрома и кадмия.

Таблица 1. Состав и цвет синтезированных пигментов

| Номер пигмента | Примерное содержание оксидов, мас. % |                                |                                | Визуальный цвет пигмента      |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|                | CdO                                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                               |
| 1              | 85–90                                | 15–10                          | –                              | Ярко-зеленый                  |
| 2              | 70–80                                | 8–10                           | 12–10                          | Зеленый с коричневым оттенком |
| 3              | 70–75                                | 20–22                          | 3–10                           | Зеленый с коричневым оттенком |
| 4              | 55–60                                | 5–10                           | 40–30                          | Розовый                       |
| 5              | 45–50                                | 40–45                          | 5–15                           | Светло-зеленый                |
| 6              | 40–45                                | 10–15                          | 40–45                          | Зеленый                       |
| 7              | 30–35                                | 5–10                           | 55–60                          | Серо-зеленый                  |
| 8              | –                                    | 75–80                          | 15–20                          | Зеленый                       |
| 9              | 35–40                                | –                              | 60–75                          | Белый                         |

Примечание. В каждый состав добавляли 3% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Для состава № 5 (рис. 1) в области температур синтеза 900–1000–1100 °С отмечено образование CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (те же рефлексы), а также α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,135; 0,141; 0,201 нм). Однако при температуре 1100 °С появляются пики, характерные для твердых растворов (0,131; 0,135; 0,141 нм). При этих температурах синтеза еще полностью не произошел переход γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рентгенограммах отмечается присутствие одной и другой формы, а также Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrO<sub>3</sub>.

Для состава № 7 при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 мас.%) характерно наряду с указанными выше оксидами и шпинелью происходит полный переход γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рефлекс 0,208 нм).

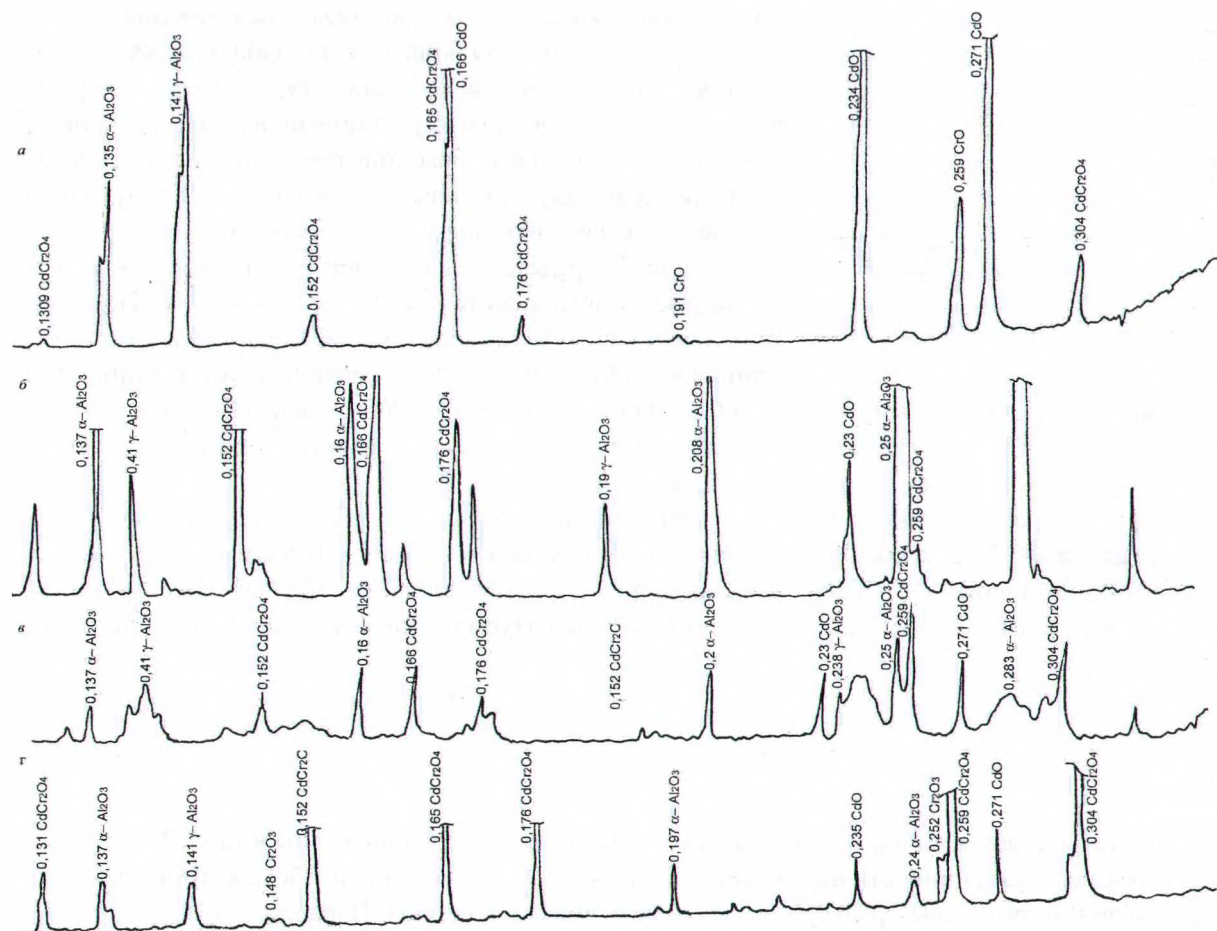


Рис. 1. Рентгенограммы пигментов различных составов: а – состав № 1, температура обжига 900 °С; б – состав № 5, температура обжига 900 °С; в – то же, температура обжига 1000 °С; г – состав № 7, температура обжига 900 °С



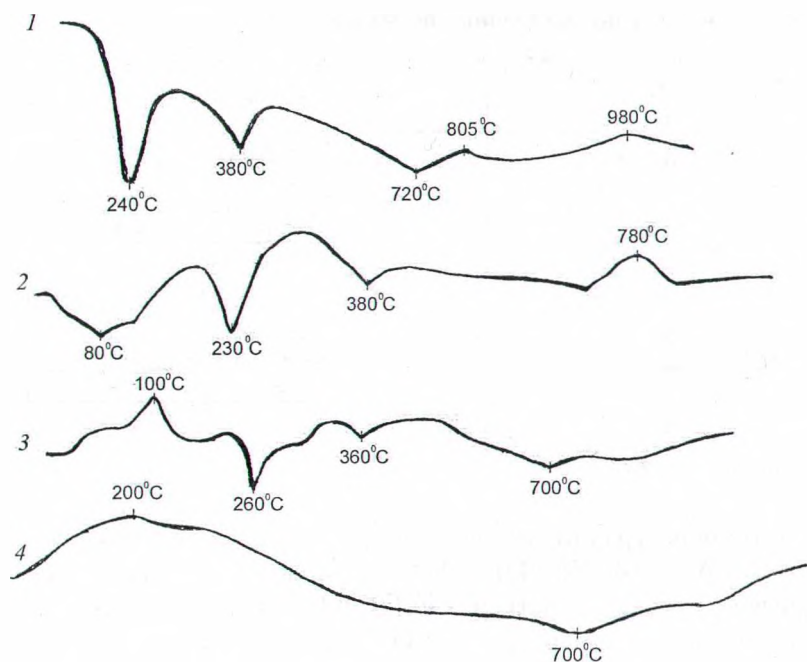


Рис. 2. Кривые ДТА пигментов

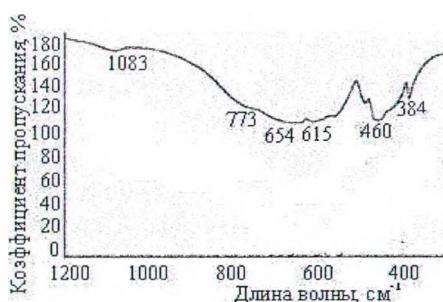


Рис. 3. Данные ИК спектроскопии

Анализ кривых ДТА исходных смесей подтверждает эффективность реакций и возможность образования твердых фаз. В исследуемой системе  $\text{CdO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (кривая 1 на рис. 2) наблюдается удаление воды, окисление  $\text{Cr}^{+3}$  до  $\text{Cr}^{+6}$ . Экзоэффекты при температурах 805 и 980 °C указывают на возможность образования шпинели  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ .

При содержании в массе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (кривая 2) в основном повторяются те же эндоэффекты. Только при 780 °C обнаружен экзоэффект предположительно перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{CdO}$ .

При увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 60 мас.%( кривая 3) экзоэффект исчезает. Поэтому при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 мас.%(

(кривая 2) переходы из  $\gamma$  в  $\alpha$  – форму вполне вероятны.

При отсутствии  $\text{CdO}$  (кривая 4) не наблюдается экзоэффектов в области высоких температур. По-видимому, на протекание твердофазовых реакций положительно влияет  $\text{CdO}$ , наличие которого даже при температурах до 1000 °C приводит к началу образования шпинели  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ , что и подтверждается рентгенофазовым анализом.

На рис. 3 представлен ИК-спектр пигмента состава 7, синтезированного в системе  $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Незначительный максимум поглощения наблюдается в интервале длин волн 600–650  $\text{cm}^{-1}$ , что соответствует группировке

$[\text{AlO}_6]$ , частота колебаний в интервале 300–450  $\text{cm}^{-1}$  характеризует область интенсивного поглощения изолированных октаэдров  $[\text{CrO}_6]$ . Состав пигмента характеризуется шпинельной структурой, о чем свидетельствует максимум поглощения на длине волны 733  $\text{cm}^{-1}$ .

Цветовые характеристики синтезированных пигментов определяли на электрическом компараторе цвета ЭКЦ – 2, который предназначен для измерения малых цветовых различий между пигментом и эталоном цвета. Сравнивая координаты цвета эталонного образца с исследуемым, определяли отношение  $C'$  (координаты цвета X, Y испытуемого пигмента) к  $C''$  (эталонного образца) по формуле:

$$n = \frac{C'}{C''}$$

Результаты измерений и цветовые характеристики пигментов приведены в табл. 2.

Химическую устойчивость пигментов определяли порошковым способом, который основан на контроле потери массы предварительно измельченных образцов. Параллельно находили щелоче- и водостойчивость образцов.

Результаты испытаний составов пигментов на химическую устойчивость приведены в табл. 3.

Таблица 2. Цветовая характеристика пигментов

| Номер пигмента | X     | Y     | p, % | $\lambda$ , нм | R, % |
|----------------|-------|-------|------|----------------|------|
| 1              | 0,335 | 0,359 | 51,5 | 557            | 14   |
| 2              | 0,334 | 0,362 | 29   | 556            | 16   |
| 3              | 0,366 | 0,346 | 48,5 | 589            | 16   |
| 4              | 0,324 | 0,391 | 10   | 546            | 28   |

Примечания:  $p$  – коэффициент отражения, %;  $R$  – частота цвета, %;  $\lambda$  – доминирующая длина волны, нм.

Таблица 3. Химическая устойчивость оптимальных составов пигментов

| Номер пигмента | Химическая устойчивость |                |               |
|----------------|-------------------------|----------------|---------------|
|                | в воде                  | в 1н р-ре NaOH | в 1н р-ре HCl |
| 1              | 98,8                    | 91,51          | 92,65         |
| 2              | 98,86                   | 91,13          | 92,05         |
| 3              | 99,6                    | 91,60          | 92,35         |
| 4              | 99,12                   | 91,25          | 92,16         |

Устойчивость пигментов к действию воды, кислоты и щелочи зависит от фазового состава пигментов и объясняется наличием в составе данных образцов шпинели.

Пигменты оптимальных составов для определения их пригодности при декорировании майоликовых изделий испытывались на устойчивость растворяющему действию глазурей различного химического состава. Установлено, что наиболее яркие цвета пигменты придают прозрачным глазурям, химический состав которых характеризуется наличием следующих оксидов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  значительным количеством  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, синтезированные пигменты рекомендуется использовать в прозрачных глазурах для получения цветных покрытий на майоликовых изделиях.

### Литература

1. Пищ И. В., Масленникова Г. Н. Керамические пигменты. Минск: Вышэйшая школа, 1987.
2. Туманов С. Г. // Стекло и керамика. 1967. № 6. С. 36–38.
3. Паттерсон Д. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Л.: Химия, 1971.

PISHCH I. V., BARANOVSKAJA E. I.

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PIGMENTS BASED ON $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

### Summary

Ceramic pigment preparations on the basis of  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  system have been developed. Phase composition and structure of dyes have been investigated. The synthesized pigments may be recommended for decoration of faience and majolica products.