

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МУЛЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ"

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов, ангобов. Для расширения палитры керамических пигментов и снижения температуры их синтеза в качестве исходных компонентов нашли применение природные силикатные сырьевые материалы. Недостатком применения природных кристаллических структур является их ограниченная способность усваивать красящие ионы, и, как следствие, недостаточно высокая яркость пигментов.

В связи с этим актуальной задачей является исследование возможности более полного внедрения красящих ионов в кристаллическую структуру муллита, корунда, шпинелей и получение на их основе твердых растворов. Достигается это путем изоморфного замещения ионов, входящих в кристаллическую решетку, на ионы переходных металлов. Условием полного замещения является близость значений ионных радиусов и их зарядов. Известно, что формирование структуры шпинелей, муллита, корунда протекает при температуре выше 1200-1300 °С [1].

Снизить температуру синтеза можно за счет введения в состав масс минерализующих добавок. Минерализаторы оказывают существенное влияние, как на кристаллическую решетку синтезируемого материала, так и на цвет пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. В качестве минерализаторов используются бораты, фториды. Известно [1], что реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых компонентов. При этом создаются условия для насыщения валентных связей Si^{4+} , Al^{3+} за счет экранирования подвижными ионами кислорода, связанными с легко поляризуемыми катионами V^{3+} и снижением вязкости стекловидной фазы. Она становится более подвижной и способствует более раннему завершению процесса не только фазообразования, но и формированию новых цветонесущих фаз. Введение минерализаторов увеличивает количество цветонесущей фазы, за счет которых реализуется процесс получения более ярких пигментов. При введении минерализатора в количестве 2,5-5 мас. %* сверх 100% температура синтеза пигментов снижается на 50-100°С [2].

Особую значимость приобретает действие минерализаторов при синтезе керамических пигментов на основе природного минерального сырья, в частности каолина, огнеупорной глины, а также глинозема.

Целью данной работы явилось изучение особенностей синтеза пигментов на основе каолина месторождения «Просьяновское» при его пропитке растворами солей металлов переходных 3d-элементов, а также выявление влияния минерализаторов на процессы фазообразования пигментов.

Для синтеза керамических пигментов основными сырьевыми компонентами были каолин месторождения «Просьяновское», технический глинозем, обогащенный кварцевый песок Гомельского ГОКа. В качестве хромофоров использовались растворимые соли ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), количество которых было пересчитано на заданное содержание оксидов CoO , NiO , Cr_2O_3 . С целью снижения температуры синтеза и сохранения высоких хромофорных свойств в качестве минерализаторов в состав масс вводились H_3BO_3 и LiF , содержание которых составляло 2,5-5%. Технический глинозем и кварцевый песок вводили в состав масс для подшихтовки в соответствии со стехиометрическим составом муллита.

Исходные компоненты тонко измельчали, просеивали через сито №0056 (остаток на сите 0,5-1,0 %), тщательно перемешивали до однородного состояния, затем осуществляли гидротермальную пропитку полученных порошков растворами солей ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с последующей сушкой суспензий при температуре 100-160°C в течение 3 часов и последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

По минералогическому составу каолин представлен в основном каолинитом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, примесью кварца, гидрослюда и других минералов. Химический состав каолина представлен следующими оксидами, мас. %: SiO_2 –65,7; Al_2O_3 –22,7; TiO_2 –0,46; Fe_2O_3 –0,39; CaO –0,3; MgO –0,2; Na_2O –0,5; K_2O –0,24; п.п.п.–9,51.

Технический глинозем представляет собой белый однородный порошок, состоящий из зерен сферической формы. Технический глинозем – это смесь α , β , γ - модификаций Al_2O_3 . Технический глинозем, используемый в керамическом производстве, должен соответствовать ГОСТ 30559-98 и содержать не менее 90% Al_2O_3 .

Кварцевый песок Гомельского ГОКа представлен частицами, размер зерен которых составляет 0,01–2 мм, минеральный состав его представлен в основном α -кварцем и примесями полевого шпата, слюды и других минералов.

Установлено, что изменение окраски синтезированных пигментов обусловлено температурой синтеза и содержанием минерализаторов. С увеличением температуры синтеза и количества вводимых минерализаторов наблюдается усиление окраски пигментов, что, очевидно, связано с видом и количеством формирующихся цветонесущих фаз.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм. В ходе проведения эксперимента были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов. Цвет синтезированных пигментов оценивался визуально с использованием криминалистического атласа цветов.

Установлено, что пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует об образовании недостаточного количества цветонесущих фаз. Выявлено, что температура 1200°C является оптимальной, при которой получены пигменты средней плотности, имеющие насыщенную окраску светло-зеленого, желто-зеленого, зеленого, салатного, серого, голубого, темно-синего, бирюзового цвета.

Пигменты, синтезированные с использованием иона-хромофора Ni^{2+} , характеризуются интенсивной окраской от светло-зеленого цвета, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона Ni^{2+} и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Окраска кобальтсодержащих пигментов изменялась от бледно-голубого до темно-синего цвета, что, вероятно, связано с типом координации иона Co^{2+} . Синий и голубой цвет синтезированных кобальтсодержащих пигментов обусловлен присутствием ионов кобальта, находящимися в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Окраска хромсодержащих пигментов меняется от серо-сине-зеленый цвета до зелено-синего темного. Это зависит от величины расстояния между ионами хрома и кислорода, чем больше это расстояние, тем слабее связи и тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра и пигменты окрашены в зеленые тона.

Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD, $CuK\alpha$ излучение ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)). По данным рентгено-

фазового анализа при термообработке происходит перестройка структуры каолина с образованием кристаллической решетки муллита. Фазовый состав термообработанного каолина представлен в основном α -кварцем, муллитом.

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза синтезированных пигментов представлена шпинелью состава CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , муллитом, α -кварцем, также присутствуют оксиды кобальта, хрома и никеля. Как следует из рентгенограмм пигментов, окрашенных ионами-хромофорами, предположительно происходит встраивание иона-хромофора Cr^{3+} в кристаллическую решетку муллита (дифракционные максимумы при 0,1694, 0,255, 0,269 нм) и формирование твердого раствора типа $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. Это обусловлено близкими значениями радиуса иона Cr^{3+} к радиусу ионов Al^{3+} , входящих в кристаллическую решетку муллита, и приводит к получению устойчивых пигментов с высокими хромофорными свойствами. Обнаружена так же ограниченная вместимость кристаллической решетки муллита, которая подтверждается наличием красящих оксидов хрома, никеля и кобальта в виде самостоятельных фаз. По мере увеличения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели, муллита и снижение интенсивности пиков, принадлежащих α -кварцу, оксидам кобальта и никеля, что связано с протеканием процессов фазообразования. На основании проведенных исследований установлено положительное влияние ортоборной кислоты на процесс формирования муллита, шпинели при более низких температурах.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны составы, способы направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования при синтезе пигментов муллитоподобной структуры на основе каолина месторождения «Просьяновское», установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, состава с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих получение пигментов широкой цветовой гаммы.

Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для объемного окрашивания керамических масс плиток «грес». Установлено, что предложенные пигменты по своим характеристикам не уступают импортируемым аналогам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пищ И.В. Керамические пигменты: учеб. / И.В Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.
2. Туманов С. Г. Синтез керамических красок // Стекло и керамика. – 1984. – №5. – С. 237–262.