

Д. С. Кадырова, канд. техн. наук
Ш. М. Абдусаттаров, канд. техн. наук
(ТХТИ, г.Ташкент),
Н. А. Максудова, ст. препод.
(ТГТУ, г.Ташкент).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Керамические краски представляют собой окрашенные минеральные вещества, стойкие не только к световым, атмосферным и химическим воздействиям, но и к высоким температурам (1000 °С и выше). Основой производства керамических красок служат синтетические жаростойкие пигменты в виде окрашенных оксидов металлов и их сочетаний на основе различных кристаллических структур. Керамические пигменты классифицируются на основе их структуры, цвета и основного носителя цвета-хромофора [1–3]. Для декорирования облицовочных строительных материалов используются керамические краски, которые состоят из керамических пигментов и флюсов. В качестве флюсов используются легкоплавкие стёкла.

Цветом называется характеристика зрительного восприятия, позволяющая наблюдателю распознавать качественные различия излучений, обусловленные различием спектрального состава света. Визуальное определение цвета окрашенных изделий считается субъективным из-за несовершенства глазного аппарата и воздействия побочных переменных факторов, например, освещения, фона и т.д. Объективный метод определения цвета основан на использовании специальных приборов (спектрофотометров, колориметров), которые позволяют получить данные не только о цвете изделия, но и выявить его зависимость от различных факторов. Цвет керамических пигментов определяется следующими параметрами: цветовым тоном, яркостью или светлотой, насыщенностью цвета [4]. Керамические краски должны отвечать следующим основным требованиям:

- быть устойчивыми к воздействию высоких температур в процессе обжига и к растворяющему действию флюсов и глазурей;
- обладать высокой стойкостью к воздействию света и агрессивной среды; легко наноситься на керамические изделия, не проявлять токсичных свойств в процессе эксплуатации;

- иметь близкий коэффициент термического расширения с черепком и глазурью, не давать брака изделий в виде трещин и сборок;
- иметь яркую, насыщенную окраску различных цветовых тонов.

Главное отличительное свойство пигментов – способность интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в определенной части спектра. Пигменты преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую и в виде теплоты передают в окружающую среду. В результате в спектре отраженного света появляются пробелы, обуславливающие при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека ощущение цвета. Окраска пигментов обычно создается благодаря оксидам переходных и редкоземельных элементов и обусловлена поглощением света либо за счет $d-d$ -переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Для соединений переходных элементов характерны $d-d$ -переходы, окраска которых весьма разнообразна по оттенкам и степени интенсивности. Однако среди сине-зеленых цветов, возникающих за счет поглощения света в длинноволновой части видимого спектра, преобладают бледные тона, что связано с малой интенсивностью $d-d$ -переходов. В соединениях переходных элементов насыщенную окраску имеют только те из них, которые окрашены в красно-желтые цвета. Это связано с тем, что полосы переноса заряда, характерные для ультрафиолетовой области, распространяются лишь на часть видимого спектра [4]. В настоящее время разработано большое количество разнообразных керамических пигментов на основе переходных и редкоземельных металлов, содержащих в своём составе ионы Ca, Mg, Sr, Si, Ti и др. на основе алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочных соединений фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов.

Целью данной работы является спектрофотометрическое определение цвета керамических пигментов для разработки технологии производства высококачественных керамических красок широкой цветовой палитры для декорирования строительной керамики, фарфоровых и фаянсовых изделий.

Алюмосиликат кальция – анортит широко применяется в различных областях техники благодаря своим высоким физико-техническим свойствам, таким как химическая устойчивость, термостойкость, высокие показатели светопреломления. В связи с этим, пользуясь принципами гетеровалентного изоморфного замещения атомов в кристаллах были спроектированы составы керамических пигментов на основе

производных анортита, содержащих в качестве хромофоров переходные элементы, имеющие общую формулу

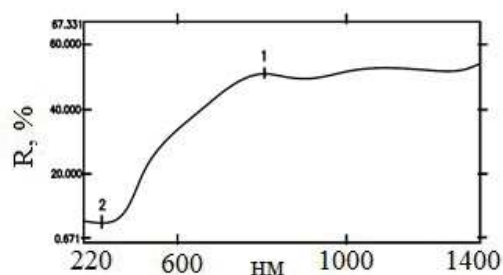
$\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$, где была проведена замена ионов кальция и кремния на алюминий и переходный элемент, Me – Co, Fe.

Для синтеза составов были использованы как химикаты CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , марки «хч», так и природное сырьё: самаркандский мел, Навойский кварцевый песок. Оксид алюминия вводился с отходом Шуртанского газохимического комплекса [5].

В качестве минерализатора была использована борная кислота в количестве 2% сверх 100. Синтез пигментов осуществляется путём реакции в твердой фазе в электрической печи при температуре $750\text{--}950\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от состава, с изотермической выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Обожженные материалы измельчали в шаровых мельницах до остатка на сите 0056 1–2%. Полученные пигменты наносили на ангобированные облицовочные плитки после уфельного обжига Ташкентского комбината строительных материалов в количестве 5–10% по сухой массе. Плитки после политого обжига имели сине-фиолетовую (Co), коричневую (Fe) окраску. Цветовые характеристики были сняты на спектрофотометре UV-2600 с программным обеспечением «UV Probe». Измерение длин волн в интервале 220–1400 нм, интервал быстрой выборки – 1,0, режим сканирования – одиночный. Режим измерения: коэффициент отражения при ширине щели – 5,0. время накопления: 0,1 с. Результаты измерений в виде кривых, а также длины волн, яркости и волновых чисел приведены в таблицах 1–2. Разнообразие окраски соединений железа зависит не только от различных типов оптического поглощения комплексов, но также от d-d-переходов и $0^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ – переносов заряда. Красный, коричневый и бурый цвета в основном определяются интенсивной полосой переноса заряда. Такая же окраска характерна для Fe^{3+} с тетраэдрической координацией, хотя в этом случае она будет обусловлена d-d-переходом. [1]. В данном случае длины волн поглощения образцов соответствовали 758–283 нм. Цвет – коричневый.

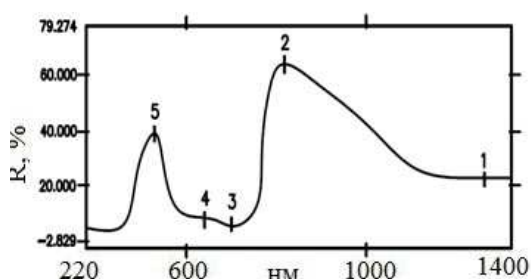
Степень окисления кобальта $2+$ соответствует тетраэдрической координации. Для Co^{2+} характерно координационное число, равное четырём. Соединения, в которых ион кобальта связан с 4 лигандами, образцы окрашены в сине-фиолетовый цвет. Длина волны поглощённого цвета равна 1328, 776, 625, 551, и 408 нм. При этом яркость изменяется в пределах от 5 до 64%. (таблица 2). В результате проделанной работы получены керамические пигменты на основе алюмосиликата кальция–анортита, синтезированные методом реакции в твердой фазе. В качестве хромофоров использованы ионы Fe, Co.

Таблица 1 – Цветовые характеристики керамических пигментов на основе ионов железа



№	Длина волны, λ	Волновое число, γ см ⁻¹	Яркость R, %
1	758.00	25974	51.428
2	283.00	35335	4.398

Таблица 2 – Цветовые характеристики керамических пигментов на основе ионов кобальта



№	Длина волны, λ, нм	Волновое число, γ см ⁻¹	Яркость R, %
1	1328.00	7530	23.487
2	776.0	12886	64.484
3	625.0	16000	5.987
4	551.0	18148	8.549
5	408.0	24509	38.388

Полученные пигменты были добавлены в бесцветную глазурь облицовочных плиток Ташкентского комбината строительных материалов, обожжены в производственных условиях при максимальной температуре 1080°C. Полученные цветные плитки имели сине-фиолетовую (Co), коричневую (Fe) окраску. Пигменты имели хорошую совместимость с заводской глазурью и не вызывали брака изделий.

Литература

1. Масленникова, Г. Н. Керамические пигменты / Г. Н. Масленникова, И. В. Пищ. – М.: РИФ Стройматериалы, 2009. – 221 с.
2. Синтез пигментов на основе кальциево-силикатной системы / И. В. Пищ [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – №12. – С. 14–16.
3. Ковальченко, Н. М. Декоративные глазури для фасадной керамики с использованием отходов / Н. М. Ковальченко, З. И. Павленко // Стекло и керамика. – 2006. – №1. – С.125–126.
4. Самченко, С. И. Технология пигментов и красителей / С. И. Самченко, О. И. Земскова, И. В. Козлова. – М.: НИУ МГСУ, 2015. – 151с.
5. Кадилова, Д. С. Керамические красители на основе отходов производства и минерального сырья Узбекистана / Д. С. Кадилова, Ф. Гиясова // Химия и химическая технология. – 2015. – №4. – С.20–21.