

пигментов при концентрации ионов Ni^{2+} 10 % чистота цвета составляет 22–25 %, а при концентрации ионов Ni^{2+} 20 % чистота цвета – 36–40 %.

Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD, излучение $\text{CuK}\alpha$). Согласно данным рентгенофазового анализа основными кристаллическими фазами являются гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, небольшие количества дифосфата кобальта ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и никеля ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$), оксидами кобальта и никеля. Вероятно, температура обжига 1200 °C является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена в основном адсорбцией ионов-хромофоров на поверхности гидроксиапатита.

Таким образом, при проведении исследований установлено, что при синтезе пигментов с использованием гидроксиапатита цветонесущая фаза образуется на поверхности зерен, поскольку его структура сохраняется в процессе обжига. Ионы-хромофоры частично диффундируют в аморфизированную структуру апатита.

В результате проведенных исследований разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и химическую стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 35–45 %, кислотостойкостью к раствору 1 н HCl 99,1–99,5 %.

Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания керамических изделий и глазурей. Установлено, что предложенные пигменты по своим характеристикам не уступают импортируемым аналогам.

УДК 666.293-522.53

Н. А. ГВОЗДЕВА, С. Л. РАДЧЕНКО

Беларусь, Минск, БГТУ

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ КОРУНДО-ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

В настоящее время керамические пигменты, используемые для декорирования керамических изделий, импортируются из-за границы и имеют высокую стоимость. Поэтому получение пигментов для объемного окрашивания керамических изделий широкой цветовой гаммы на основе недефицитных материалов является перспективным направлением исследований.

Основой для производства керамических красок являются пигменты. Синтез керамических пигментов, как правило, осуществляется на основе кристаллических решеток-акцепторов. В настоящее время общепризнанным методом их получения является синтез керамических пигментов на основе кристаллических соединений, которые обладают стойкостью к воздействию высоких температур и агрессивных сред, к растворяющему действию глазурей. В качестве кристаллических решеток-акцепторов используются шпинель первого и второго типа, корунд, муллит, циркон, перовскит и др. При включении ионов переходных металлов в решетку указанных минералов кристаллы приобретают характерную окраску. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200–1300 °C).

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 процесс формирования цветонесущих фаз. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. В качестве минерализаторов наиболее часто используются бораты, фториды [1].

Реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых компонентов. При этом стекловидная фаза становится более подвижной и способствует более раннему завершению процесса не только фазообразования, но и формирования новых цветонесущих фаз, за счет которых получаются более яркие пигменты. При введении минерализатора в количестве 2,5–5 мас.% сверх 100 % температура синтеза пигментов снижается на 100 °C [2].

Целью работы является разработка составов и технологических режимов синтеза керамических пигментов корундо-шпинельной структуры, изучение их физико-химических свойств, установление особенностей процессов структуро- и фазообразования.

Синтез пигментов осуществлялся на основе технического глинозема (Al_2O_3), дополнительно в состав масс вводились минерализатор H_3BO_3 , модификаторы ZnO , SrO , CdO , оксид-хромофор Cr_2O_3 .

Исходные компоненты тонко измельчали, просеивали через сито № 0056 (остаток на сите 0,5–1,0 %), тщательно перемешивали до однородного состояния. Подготовленные образцы обжигали в электрической печи при температурах 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Выявлено, что оптимальной температурой синтеза является 1200 °С. При данной температуре получены пигменты, имеющие насыщенную окраску. Пигменты, обожженные при более низких температурах, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует об образовании недостаточного количества цветонесущих фаз.

Установлено, что в зависимости от вида используемого модификатора были получены пигменты широкой цветовой гаммы: светло-зеленого, зеленого, салатного, горчичного и лимонно-желтого, желтого, коричневого, серого, голубого и розового цвета. Цвет синтезированных пигментов оценивался визуально с использованием криминалистического атласа цветов. Керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской.

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. Пигменты, синтезированные с модификаторами, характеризуются более яркой окраской, что напрямую связано с их составом и структурой.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ при минимальных количествах ионов Cr^{3+} возможно получать пигменты розового цвета, что, вероятно, обусловлено стремлением ионов хрома занять положения в тетраэдрических вакансиях. Увеличение концентрации ионов Cr^{3+} приводит к изменению цвета на зеленый.

Следует отметить, что при повышении содержания ионов хрома происходит насыщение и заполнение тетраэдрических вакансий в шпинели, и ионы хрома, заполнив тетраэдры, начинают более интенсивно заполнять октаэдры. Известно, что при изоморфных замещениях происходит линейное изменение параметров ячейки [3], т. е. при увеличении содержания иона-модификатора параметры ячейки возрастают. Вероятно, происходит изоморфное замещение ионов Al^{3+} , имеющих ионный радиус 0,057 нм, на ионы Cr^{3+} с ионным радиусом 0,064 нм. Согласно источнику [3], при разнице ионных радиусов менее 10 % образуется ряд непрерывных твердых растворов.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ в зависимости от количества модификатора SrO были получены пигменты салатного, горчичного и лимонно-желтого цветов. При его использовании получены образцы ярких цветов, обладающие максимальной чистотой тона 65 %.

При синтезе пигментов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$ наблюдалось изменение цвета образцов от светло-зеленого до бирюзового. Чистота тона полученных пигментов составляет 55–68 % и жаростойкость более 1000 °С.

Как известно, физико-химические и хромофорные свойства пигментов обусловлены формирующими кристаллическими фазами. Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофазового анализа

(РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD, излучение CuK α). Согласно данным рентгенофазового анализа установлено образование алюмохромовой шпинели и шпинелей составов SrO·Cr₂O₃, SrO·Al₂O₃, CdO·Al₂O₃, ZnO·Al₂O₃ и ZnO·Cr₂O₃, твердого раствора (Al,Cr)₂O₃. Незначительное количество фазы α -Al₂O₃ свидетельствует о незавершенности процесса образования шпинели.

Изучена химическая стойкость синтезированных пигментов. Установлено, что значения химической устойчивости находятся в непосредственной зависимости от фазового состава пигментов, и для полученных образцов они достигают в среднем 98,8–99,2 %. Пигменты обладают высокой стойкостью к действию растворов 96 %-й серной кислоты, 20 %-го NaOH.

Разработанные керамические пигменты могут быть рекомендованы для объемного окрашивания санитарно-керамических изделий, керамических плиток, фарфоро-фаянсовых изделий, глазурей взамен импортируемых пигментов.

Список использованной литературы

1. Пищ, И. В. Керамические пигменты: учебник / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск : Выш. шк., 2005. – 235 с.
2. Пищ, И. В. Керамические пигменты на основе природных минералов / И. В. Пищ, Е. М. Барановская // Стекло и керамика. – 2007. – № 5.– С. 10–13.
3. Петров, Ю. Ф. Получение гетероаморфных высокотемпературных пигментов на основе шпинелей и гранатов / Ю. Ф. Петров, В. П. Пырков // Стекло и керамика. – 1972. – № 6. – С. 28–29.

УДК 631.81.095.337 (571.1)

**С. В. ГОРЕЛОВА¹, П. Н. ЛУЧКИНА¹, А. П. КОЛБАС²,
И. И. ЗИНЬКОВСКАЯ³**

¹РФ, Тула, Тульский государственный университет

² Беларусь, Брест, БрГУ имени А. С. Пушкина

³РФ, Дубна, ОИЯИ, ЛНФ

РЕАКЦИЯ КОМПОНЕНТОВ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ И БИОАККУМУЛЯЦИЯ РВ И СУ ПОДСОЛНЕЧНИКОМ МАСЛИЧНЫМ И СОРГО ЗЕРНОВЫМ НА УРБАНОЗЕМАХ С ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫМИ АНОМАЛИЯМИ

Техногенное загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) – одна из наиболее серьезных экологических проблем, т. к. накапли-