

УДК 666.293-522.53

Н. А. ГВОЗДЕВА, С. Л. РАДЧЕНКО, Л. Н. НОВИКОВА
Беларусь, Минск, БГТУ

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФОСФАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

В настоящее время актуальна задача расширения ассортимента керамических изделий. В связи с этим к ним предъявляются более высокие требования не только по физико-механическим свойствам, но и декоративным характеристикам. Керамические пигменты, используемые сегодня 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 дешевых и недефицитных материалов является перспективным направлением исследований.

Основой для производства керамических красок являются пигменты. Синтез керамических пигментов, как правило, осуществляется на основе кристаллических решеток-акцепторов. К ним относятся: шпинель первого и второго типа, корунд, циркон, перовскит, волластонит и др. При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) они приобретают характерную окраску. При синтезе пигментов в решетку акцептора входят атомы d-элементов путем внедрения в междоузлия кристаллической решетки и образования твердых растворов внедрения с соблюдением электронейтральности, в случае ее нарушения образуются нестехиометрические соединения. Кроме того, с ионами-хромофорами могут образовываться твердые растворы вычитания и замещения. Вхождение в кристаллическую решетку ионов переходных металлов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200–1300 °С). Окраска пигментов зависит не только от химической природы вводимого иона-хромофора, но и от координации, в которой он находится, а также от уровня симметрии координационного полиэдра.

В последние годы с целью расширения цветовой палитры, снижения температуры синтеза и привлечения новых сырьевых материалов в качестве кристаллических решеток используются природные и искусственные фосфаты. При синтезе керамических пигментов на основе фосфатов используются особенности их кристаллических структур.

Целью работы является изучение возможности синтеза керамических пигментов на основе гидроксиапатита и разработка способов направленного

регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов, обладающих высоким коэффициентом отражения света, установление взаимосвязи температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз.

Синтез пигментов осуществляли на основе гидроксиапатита, полученного из костяного шрота – промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей крупного рогатого скота при получении преципитата. Костяной шрот обжигали при температуре 800 °С. Химический состав обожженного шрота, мас. %: Na₂O – 0,91; MgO – 0,75; P₂O₅ – 29,39; CaO – 69,02. Костяной шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением CaO / P₂O₅ равным 2,36, которое в природном гидроксиапатите составляет 1,31.

Синтез пигментов осуществлялся методом пропитки полученного гидроксиапатита 30 %-ными растворами солей Co(NO₃)₂·6H₂O и Ni(NO₃)₂·6H₂O с последующей сушкой суспензии при температуре 100–160 °С в течение трех часов и последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора и его концентрации в исследуемых системах были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы – голубого, зеленовато-голубого, серо-зеленого, серо-синезеленого, зеленого и темно-зеленого цвета. Установлено, что пигменты, обожженные при температуре 1200 °С, характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на электронном 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.

При повышении температуры обжига и концентрации ионов Co²⁺ и Ni²⁺ увеличивается чистота цвета. Для кобальтсодержащих пигментов при концентрации ионов Co²⁺ 10 % длина волны составляет 473–477 нм, а чистота цвета – 27–30 %, а при концентрации ионов Co²⁺ 20 % чистота цвета – 38–47 %.

Кривые отражения никельсодержащих пигментов с центральной полосой поглощения находятся в области длин волн 530 нм. Цвет пигментов изменяется от зеленого до темно-зеленого. Такое изменение цвета обусловлено наличием октаэдрического комплекса [NiO₆]. Для никельсодержащих

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 °С 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.