

Иван Владимирович ПИЩ,
доктор технических наук,
профессор кафедры
технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

**Наталья Александровна
ГВОЗДЕВА,**
кандидат технических наук,
старший преподаватель
кафедры химии,
технологии электрохимических
производств и материалов
электронной техники
Белорусского государственного
технологического университета

Светлана Сергеевна РАДЕЦКАЯ,
инженер кафедры технологии
стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДОЛОМИТА ДЛЯ ОБЪЕМНОГО ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ГРАНИТОВ

SYNTHESIS OF DOLOMITE-BASED PIGMENTS FOR SOLID PAINTING OF CERAMIC GRANITES

В статье приведены результаты исследования возможности синтеза пигментов диопсидоподобной структуры. Показана взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов, которые могут быть рекомендованы для объемного окрашивания керамических гранитов.

This article contains the study results on possibility of synthesis of pigments similar to the diopside structure. The relationship has been shown between the temperature-time parameters of synthesis and type and quantity of the forming color-carrying phases providing color-saturated painting and wide color spectrum of pigments, which could be recommended for solid painting of ceramic granites.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основой производства керамических красок служат пигменты. Синтетические жаростойкие пигменты представляют собой окрашенные оксиды металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, муллита, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов и т. д. Керамические пигменты применяют для получения цветных глазурей, формирования цвета мастик, надглазурных и подглазурных керамических красок. В свою очередь покрытие керамических изделий цветными глазурями, керамическими красками, мастиками, цветными ангобами дает неограниченные возможности для декорирования как высокохудожественных уникальных изделий, так и предметов широкого потребления.

Для расширения палитры керамических пигментов, использования в качестве исходных компонентов недефицитных сырьевых материалов, снижения температуры синтеза нашли широкое применение природные силикатные материалы. Недостатком применения природных кристаллических структур является их ограниченная способность усваивать красящие ионы и, как следствие, недостаточно высокая яркость пигментов. В настоящее время ведутся исследования, направленные не только на расширение сырьевой базы для производства керамических пигментов, но и создание новых способов и методов их получения.

В последнее время пигменты широко используются для объемного окрашивания масс. Актуальна тенденция изготовления строительной керамики, имитирующей по своей структуре природный гранит. Такие материалы, обладая хорошими декоративными характеристиками, отличаются высокими физико-механическими параметрами. Для получения керамического гранита проводят-

ся окрашивание керамической плиточной массы жаростойкими пигментами. Керамические пигменты, используемые для этих целей, импортируются и имеют высокую стоимость. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является получение высокотемпературных пигментов широкой цветовой гаммы для объемного окрашивания на основе недефицитных отечественных материалов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В основу синтеза пигментов положен метод окрашивания высокотемпературных кристаллических структур диопсидового, муллитового, корундового, цирконового и других типов оксидами переходных металлов. Окрашивание достигается путем изоморфного замещения ионов, входящих в состав кристаллических структур, на ионы переходных металлов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} при высоких температурах термообработки ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1]. Снизить температуру синтеза можно за счет введения минерализующих добавок. Минерализаторы оказывают существенное влияние как на кристаллическую решетку спекаемого материала, так и цвет синтезируемых пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую структуру, приводя ее в активное состояние. Жидкая фаза способствует увеличению площади соприкосновения между реагентами, скорости диффузии всего процесса. Для интенсификации процесса протекания многих реакций в твердой фазе содержание добавки минерализатора не должно превышать 1 %–3 % от массы общей смеси [2].

В качестве минерализаторов используются бораты, фториды щелочных и щелочно-земельных металлов, карбонат натрия. Особую значимость приобретает

действие минерализаторов при синтезе керамических пигментов на основе природного минерального сырья.

Природные силикатные материалы доломит, диопсид, каолин, волластонит и т. д. [3] применяются для расширения палитры керамических пигментов, использования в качестве исходных компонентов недефицитных природных материалов, снижения температуры синтеза.

Пигментная масса помимо указанных материалов в качестве хромофоров содержит также оксиды или соли переходных металлов. Учитывая, что многие перечисленные природные минералы используются в качестве флюсующих добавок, авторы считают целесообразным совмещать процесс синтеза пигмента со спеканием с основной керамической массой плиток, фарфора, фаянса, майолики и получать объемно окрашенные изделия.

Особенностью синтеза керамических пигментов является относительно низкая температура протекания реакций. В процессе синтеза происходит не только внедрение ионов переходных элементов в кристаллические структуры силикатов, но и образование цветонесущей фазы, представленной продуктами реакций.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В статье изложен принцип синтеза разноокрашенных химически стойких керамических пигментов пироксенового ряда с целью использования их в качестве красок для керамических гранитов.

В процессе синтеза пигментов при подшишковке на основе доломита происходит формирование полезной кристаллической фазы диопсида, который относится к пироксеновым минералам. Диопсид имеет простую цепочечную структуру, обладает высокой химической устойчивостью, большой механической прочностью и высокой жаростойкостью.

Установлено, что существенной особенностью структуры всех пироксенов является сочленение друг с другом тетраэдров SiO_4 , образующих непрерывные цепочки типа $[\text{SiO}_4]^{2-}_{\infty}$. В боковом направлении цепочки моноклинных пироксенов соединяются катионами (Ca, Na, Mg, Fe и др.) и могут по-разному располагаться относительно друг друга. Различие во взаимном расположении цепочек обуславливает существование обширной группы моноклинных пироксенов.

В результате многообразия кристаллохимических и изоморфных вариаций цепочечную пироксеновую структуру имеют различные минералы: диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, энстатит MgSiO_3 и др. [4, 5]. Для диопсида характерно широкое взаимное замещение ионов, входящих в его структуры. Так, в структуре диопсида Si^{4+} замещается на ион Al^{3+} , что связано с особенностью кристаллоструктурной роли Al^{3+} , обусловленной величиной его ионного радиуса равного 0,57 Å и отношением $r_k:r_a = 0,93$ (где r_k — радиус катиона, r_a — радиус аниона), что приближает его к границе между шестерной и четверной координацией. В работе [5] приведены результаты синтеза пигментов широкой цветовой гаммы на основе диопсида.

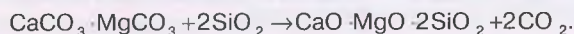
Для синтеза керамических пигментов основными сырьевыми компонентами явились природный доломит месторождения "Руба" Витебского района и обогащен-

ный кварцевый песок Гомельского горно-обогатительного комбината (ГОК). В качестве хромофоров использовались оксиды переходных 3d-элементов CoO , NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Как известно, для получения ярких пигментов с высокими хромофорными свойствами при пониженных температурах синтеза особую роль играют минерализаторы. В состав пигментов в качестве минерализатора вводилась ортоборная кислота в количестве 2,5 мас. %* сверх 100 % (согласно ранее проведенным исследованиям) [6].

Доломит месторождения "Руба" представляет собой породу светло-серого цвета с пустотами, заполненными доломитовой мукой. Он располагается в виде пласта на глубине от 4,6 до 15,8 м. Общая глубина залегания составляет 16,7–24,2 м.

Кварцевый песок Гомельского ГОКа представлен частицами, размер зерен которых составляет 0,01–2,00 мм. Минеральный состав этого песка — в основном α -кварц и примесями полевого шпата, слюды и других минералов. Химический состав используемых сырьевых материалов приведен в таблице 1.

Состав шихты рассчитывали с учетом сохранения оксидов в химической формуле диопсида:



Синтез пигментов проводили в электрической печи при температуре 1000 °C–1100 °C–1200 °C с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Установлено, что оптимальной является температура 1200 °C, при которой получены пигменты средней плотности, имеющие насыщенную окраску.

Пигменты, обожженные при более низких температурах, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует об образовании недостаточного количества цветонесущей фазы при данной температуре.

Цвет синтезированных пигментов оценивался визуально. Сравнительная характеристика окраски и хромофорных свойств полученных пигментов приведена в таблице 2.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на электронном спектрофотометре и спектрофотометре СФ-18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В ходе проведения экспериментов были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов.

Кривые спектрального отражения кобальт- и хромосодержащих пигментов приведены на рис. 1. Кобальтсодержащие пигменты отличаются насыщенной синей окраской, наблюдаются наиболее ярко выраженные пики

Таблица 1. Химический состав исходных сырьевых компонентов

Материал	Содержание компонента, %						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Кварцевый песок	0,73	–	96,90	1,80	0,05	0,25	0,28
Доломит	53,37	37,00	6,14	2,90	0,54	–	–

* Здесь и далее по тексту содержание приведено в массовых процентах.

Таблица 2. Цветовые характеристики пигментов

Ион-хромофор	Цвет синтезированного пигмента при температуре синтеза, °С		
	1000	1100	1200
Fe ³⁺	Светло-коричневый	Коричневый	Коричневый
Cr ³⁺	Серо-светло-зеленый	Зеленый	Темно-зеленый
Co ²⁺	Синий	Синий	Темно-синий
Ni ²⁺	Светло-зеленый	Светло-салатовый	Салатовый

в области длин волн 550–700 нм. Кривые спектрального отражения пигментов, содержащие оксид Cr₂O₃, характеризуются максимумами в области длин волн 450–600 нм, что соответствует зеленой области спектра.

Кривые спектрального отражения железо- и никель-содержащих пигментов представлены на рис. 2. Окраска пигментов, содержащих оксид Fe₂O₃, характеризуется светло-коричневой гаммой. Коэффициенты отражения этих пигментов составляют 60 %–80 %, что соответствует светлым малонасыщенным тонам. Кривые отражения никельсодержащих пигментов имеют максимум отражения в области длин волн 450–550 нм. Цвет пигментов изменяется от зеленого до темно-зеленого. Такое изменение цвета, по мнению авторов, обусловлено наличием октаэдрического комплекса [NiO₆].

С помощью программы "Color" были рассчитаны координаты цвета. Цветовые характеристики пигментов, синтезированных при температуре 1200 °С, представлены в таблице 3.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав синтезированных пигментов. Рентгенографический анализ показал, что в результате термообработки пигментов формируется хорошо выраженная структура диопсида CaMgSi₂O₆. В небольшом количестве присутствуют энстатит MgSiO₃, α-кварц, кроме того, происходит образование твердых растворов сложного состава, состоящего из различных кристаллических фаз.

Установлено, что структура кобальтсодержащих производных диопсида состава CaMg_{1-x}Me_x²⁺Si₂O₆ (0,05 ≤ x ≤ 0,20, Me_x²⁺-Ni²⁺, Co²⁺) кристаллизуется в моноклинной сингонии. Процесс замещения в диопсиде идет за счет иона Mg²⁺, размеры которого близки к ионным радиусам красящих ионов. Производные диопсида формируются через промежуточные фазы (орто- и метасиликатов), последующее взаимодействие которых приводит к образованию конечных продуктов.

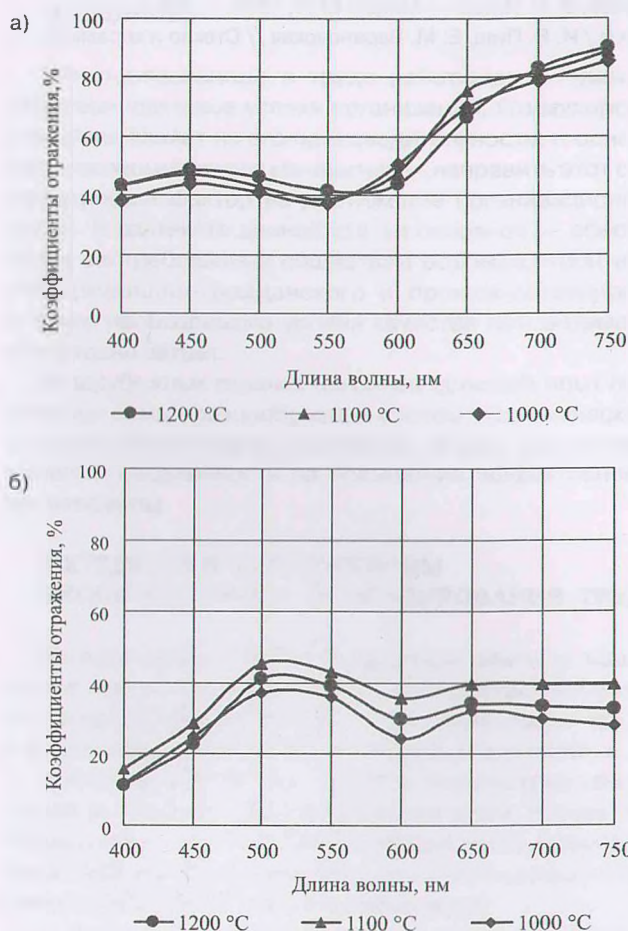


Рис. 1. Кривые спектрального отражения кобальт- (а) и хромсодержащих пигментов (б) в зависимости от температуры обжига

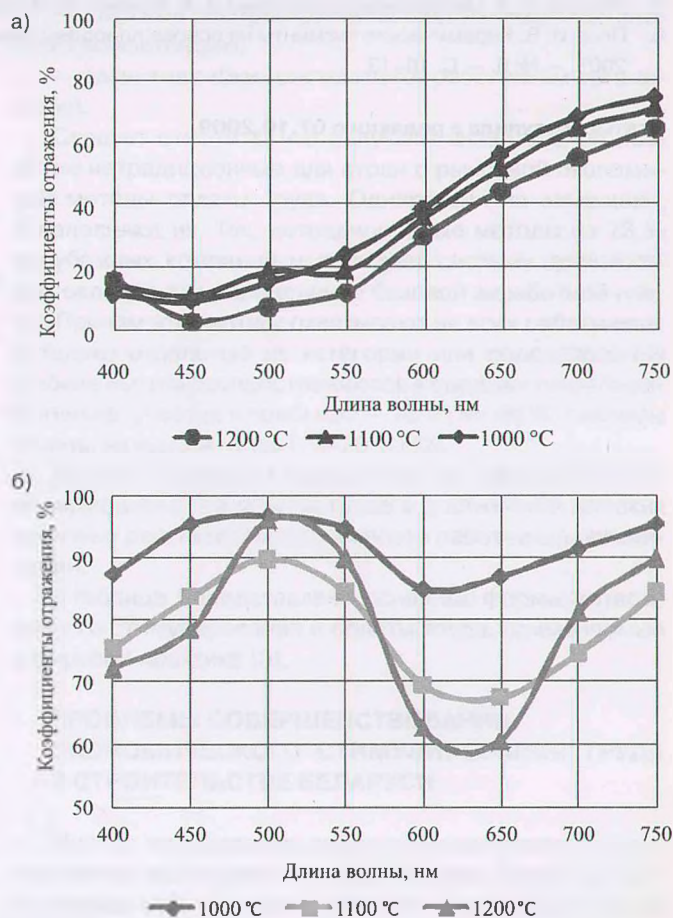


Рис. 2. Кривые спектрального отражения железо- (а) и никельсодержащих пигментов (б) в зависимости от температуры обжига

Таблица 3. Цветовые характеристики синтезированных пигментов

Оксид-хромофор	Координаты цветности			Доминирующая длина волны, нм
	x	y	z	
Fe ₂ O ₃	0,4753	0,3978	0,1269	590
Cr ₂ O ₃	0,3596	0,3958	0,2446	570
NiO	0,3905	0,4022	0,2073	575
CoO	0,221	0,250	0,529	480

Реакции синтеза идут многоступенчато, продукты представлены также волластонитом CaSiO₃, форстеритом Mg₂SiO₄. При введении оксидов-хромофоров появляются кристобалит, шпинели MgFe₂O₄, MgCr₂O₄, MgCo₂O₄, MgNi₂O₄. Кроме того, установлено присутствие оксидов-хромофоров в свободном виде, однако при повышении температуры синтеза их количество снижается. Тем не менее можно предположить, что кристаллическая решетка диоксида обладает ограниченной емкостью, в результате чего

ионы-хромофоры полностью не встраиваются в ее структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Таким образом, установлены закономерности изменения структуры, цветовых характеристик и физико-химических свойств в зависимости от способа получения, температурно-временных параметров синтеза пигментов, химического состава используемых компонентов.
- 2 Выявлено, что фазовый состав пигментов представлен диопсидом, энстатитом, волластонитом, форстеритом, формирование которых происходит в интервале температур 1100 °С–1200 °С. Цвет пигментов изменяется в зависимости от природы, количества используемых хромофоров и температуры синтеза.
- 3 Синтезированные пигменты прошли успешную апробацию в ОАО "Керамин" и могут быть рекомендованы для объемного окрашивания керамических гранитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пищ, И. В. Керамические пигменты: учебник / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. — Минск: Вышэйшая школа, 2005. — 235 с.
2. Погребенков, В. М. Керамические пигменты на основе кальций-магниевого силиката / В. М. Погребенков, М. Б. Седелникова, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. — 1996. — №№ 1, 2. — С. 30–32.
3. Харашвили, Е. Ш. Тенденция развития керамических пигментов / Е. Ш. Харашвили // Стекло и керамика. — 1985. — № 10. — 22 с.
4. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. — М., 1971. — 400 с.
5. Жунина, Л. А. Пироксеновые ситаллы / Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов. — Минск: БГТУ, 1974. — 222 с.
6. Пищ, И. В. Керамические пигменты на основе природных минералов / И. В. Пищ, Е. М. Барановская // Стекло и керамика. — 2007. — № 5. — С. 10–13.

Статья поступила в редакцию 07.10.2009.