

*И. В. Пищ, Э. В. Чекрыгина*

### СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $2\text{RO} \cdot (\text{PO}_4)$

Получение устойчивых керамических красителей для стекла и фарфора является важной проблемой при декоративной обработке.

Разрешить эту проблему можно путем синтеза неорганических пигментов на основе природных минералов с определенной кристаллической структурой: типа шпинелей, гранатов, виллемитов и т. д., а также образования пигментов на основе твердых растворов.

Виллемит представляет собой минерал состава  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ , кристаллизующийся в гексагональной системе с параметрами решетки  $a = 12,49$ ,  $c = 8,26 \text{ \AA}$ . Температура плавления виллемита  $1510^\circ\text{C}$ . В кристаллическую решетку природного виллемита может входить некоторое количество примесей, главным образом окислов переходной валентности, которые придают различную окраску минералу.

Исходные кристаллические решетки, на основании которых ведется синтез пигментов, должны удовлетворять определенным требованиям: обладать минимальной растворимостью при контакте с глазурями и эмалями при высоких температурах, иметь высокий показатель преломления и химическую устойчивость по отношению к агрессивным средам. Виллемит вполне удовлетворяет этим требованиям.

При высокой температуре многие окислы претерпевают существенные изменения. Это приводит к нарушению кристаллической решетки. Кристаллы увеличивают свою энтропию, образуя беспорядочные структуры, в которых один и тот же элемент встречается более чем в одном состоянии ионизации.

В зависимости от ионизации изменяется и показатель координации цветового центра. Например, ион кобальта окрашивает в красный цвет в том случае, когда он окружен шестью связующими ионами, в синий — когда окружен четырьмя. Чем меньше показатель координации, т. е. чем меньше расстояние между катионом и анионом, тем сильнее взаимодействие. Поэтому показатель координации оказывает глубокое влияние на светопоглощение катионов переходных элементов. Частичная или полная замена  $\text{SiO}_2$  на  $[\text{PO}_4]^{-3}$  в виллемите приводит к изменению координации окрашивающего иона кобальта.

На возможность образования твердых растворов между двойными фосфатами и некоторыми природными минералами указывали Тило [5] Махачки и Бубек. В литературе приводятся данные по влиянию эквимолекулярной замены кислотного радикала  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  на  $[\text{PO}_4]^{-3}$  согласно основности фосфорной кислоты в гранатах.

Сведения о влиянии ионов  $[\text{PO}_4]^{-3}$  на окраску пигментов в виллемитовой системе отсутствуют. Цель исследования — определить влияние замены  $\text{SiO}_2$  на  $(\text{PO}_4)^{-3}$  на цветовые характеристики пигментов, изучить кинетику твердофазовых реакций, проверить термостойкость полученных пигментов.

За основу, как отмечалось нами выше, была взята виллемитовая система  $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ . Частично заменялся  $\text{ZnO}$  на  $\text{CoO}$ , а также  $\text{ZnO}$  на  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  на  $(\text{PO}_4)^{-3}$  (табл. 1).

Таблица 1

Влияние замены частей виллемитовой системы  $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$  на цвет пигмента

Номер пигмента	Молекулярный состав пигмента					Цвет пигмента после обжига
	CaO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
I серия						
11/1	0,2	1,8	0,5	—	0,5	Сиреневый
11/2	0,2	1,8	—	—	1,0	Сиреневый с фиолетовым оттенком
11/3	0,2	1,0	0,5	0,8	0,5	Васильковый
12/1	0,5	1,5	0,5	—	0,5	Фиолетовый
12/2	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	Сиреневый
12/3	0,5	—	0,5	1,5	0,5	Темно-сиреневый
13/1	0,8	1,2	0,5	—	0,5	Синий
13/2	0,8	—	0,5	1,2	0,5	Ярко-синий
14/1	1,0	1,0	0,5	—	0,5	Фиолетовый
14/2	1,0	—	0,5	1,0	0,5	Темно-сиреневый
II серия						
11 p	0,2	1,8	—	—	1,0	Розовый
11 pc	0,2	—	—	1,8	1,0	Светло-сиреневый
12 p	0,5	1,5	—	—	1,0	Темно-сиреневый
12 pc	0,5	—	—	1,5	1,0	Светло-сиреневый
13 p	0,8	1,2	—	—	1,0	Темно-сиреневый
13 pc	0,8	—	—	1,2	1,0	Светло-сиреневый
14 p	1,0	1,0	—	—	1,0	Темно-сиреневый
14 pc	1,0	—	—	1,0	1,0	Ярко-сиреневый

Изменение тональности пигмента определялось различным содержанием окрашивающего окисла  $\text{CoO}$ .

Для приготовления пигментов были использованы: окись кобальта марки «ч», окись цинка марки «хч» (ГОСТ 10262—62),  $\text{CaO}$  вводился через  $\text{Ca CO}_3$  марки «ч» (ГОСТ 4530—66). Источником  $\text{P}_2\text{O}_5$  во всех составах был двухзамещенный фосфорнокислый аммоний. В качестве минерализатора применялся борный ангидрид, который вводился через  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 1% от веса пигмента.

Первая серия пигментов составлялась с частичной заменой  $\text{SiO}_2$  на  $\text{P}_2\text{O}_5$  и частичной заменой  $\text{ZnO}$  на  $\text{CaO}$  и  $\text{CoO}$ .

Во второй серии  $\text{ZnO}$  полностью заменялся на  $\text{CaO}$  и  $\text{CoO}$ , а  $\text{SiO}_2$  на  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Компоненты тщательно смешивались в сыром виде, обжигались при температуре  $1000^{\circ}$  в течение 1 часа в электрической печи.

Цвет полученных пигментов приведен в табл. 1. Цвет пигментов составов первой серии очень яркий и сочный; при увеличении  $\text{CoO}$  от 0,2 до 1,0 моля цвет меняется от светло-сиреневого до фиолетового. Во второй серии наиболее яркие и чистые тона пигментов получены при условии полной замены  $\text{ZnO}$  на  $\text{CaO}$  и  $\text{CoO}$ , а  $\text{SiO}_2$  на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; цвет изменяется от розового до ярко-сиреневого. Для правильного подбора максимальной температуры обжига пигментов мы пользовались дифференциально-термическим анализом. На кривой ДТА (на примере состава 13 РС, рис. 1) видны максимумы температур экзопиков при  $505^{\circ}$ ,  $900^{\circ}$  и  $1000^{\circ}\text{C}$ ,

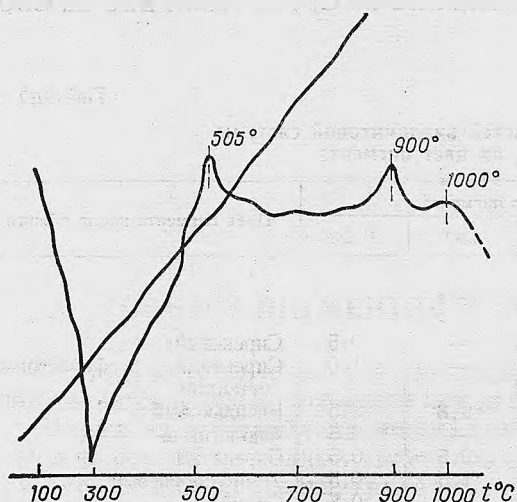


Рис. 1. Термограмма шихты пигмента 13 РС.

что соответствует образованию при этих температурах твердофазовых превращений, после температуры  $1000^{\circ}$  наблюдается плавление. Глубокий эндотик при  $290^{\circ}\text{C}$  соответствует температуре разложения смеси солей.

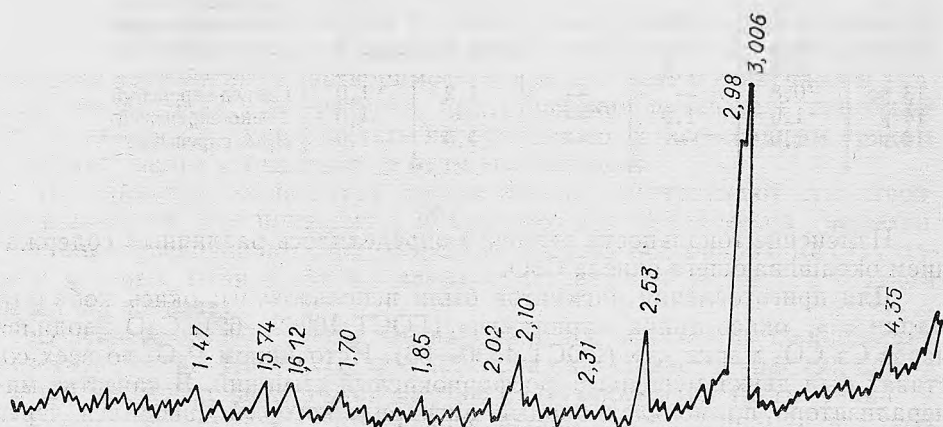


Рис. 2. Рентгенограмма смеси  $0,8\text{CoO} \cdot 1,2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (температура обжига  $1100^{\circ}\text{C}$  2%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Была снята рентгенограмма пигмента (на примере состава 13 Р) при максимальной температуре обжига  $1000^{\circ}\text{C}$  (рис. 2). Как показывает рент-

генограмма, реакции при этой температуре полностью прошли и вопреки ожиданиям образовался не твердый раствор переменного состава, а вполне определенное химическое соединение с определенными кристаллическими параметрами  $\beta\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (межплоскостные расстояния 1,57; 1,61; 2,10; 2,53; 3,006; 4,35 Å).

Из проведенного предварительного исследования можно сделать вывод, что при условиях частичной и полной замены  $\text{SiO}_2$  на  $\text{P}_2\text{O}_5$  могут быть получены очень интересные цвета устойчивых пигментов.

Полученные пигменты апробированы в лабораторных условиях в качестве подглазурных красок по фарфору и по стеклу. Результаты вполне положительные.