

СИНТЕЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ПИРОКСЕНОВОЙ СТРУКТУРЫ

Пироксеновую структуру имеют различные минералы: диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, энстаниит MgSiO_3 и др. [1].

Ранее [2] описывались диопсидсодержащие пигменты, в которых в качестве хромофоров использованы NiO и Fe_2O_3 . В данном сообщении приводятся результаты физико-химических и промышленных испытаний пигментов диопсидового ряда, содержащих CoO .

В массовой формуле диопсида с учетом близости ионных радиусов Mg^{+2} частично и полностью замещался на Co^{+2} , а SiO_2 — на Al_2O_3 . Ввиду того что диопсид плавится при относительно низкой температуре, синтез пигментов производился при 1200°C без добавки минерализатора. При увеличении содержания CoO взамен MgO от 0,05 до 1,0 моль цвет пигмента изменялся от слабо-розового до темно-фиолетового. Введение Al_2O_3 взамен SiO_2 в диопсиде приводило к изменению цвета пигмента: от фиолетового к синему.

Наиболее интенсивного цвета пигменты получают при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoO} = 1$. При меньшем содержании CoO в диопсиде пигменты голубовато-сиреневого цвета. Кроме того, замена SiO_2 на Al_2O_3 приводит к изменению координационного числа комплексного аниона кобальта. Опыты показывают, что независимо от того, в виде какого соединения вводится хромофор, цвет последнего будет определяться координационным состоянием его в кристаллической решетке. Для Co^{+2} известны [3] октаэдрические и тетраэдрические комплексы, т.е. с координационными числами 6 и 4. Интенсивность окраски тетраэдрических комплексов выше, чем у октаэдрических. Высокоспиновый тетраэдрический анион $[\text{CoO}_4]$ и $[\text{CoO}_6]$ очень сильный хромофор синего цвета, что и наблюдается в виллемитовых и шпинельных пигментах.

В диопсиде MgO находится в октаэдрической координации. При замещении MgO на CoO цвет диопсида становится слабо-розовым, и ион кобальта будет находиться в виде комплексного аниона (CoO_6).

Усиление окраски хромофора наблюдается при смещении полосы поглощения в видимую область спектра в результате деформации иона O^{-2} в комплексном анионе CoO_4 и CoO_6 . Причем большее деформирующее действие оказывает тот ион, у которого выше заряд и меньше ионный радиус. К примеру, CoO_4 окрашивает виллемит (Zn_2SiO_4) в яркий синий цвет. В то же время в цинковых и магниевых шпинелях эта окраска значительно слабее. Необходимо учитывать также то, что ионный радиус магния

(0,65 Å) меньше ионного радиуса цинка (0,74 Å). При замещении указанных ионов на ион Co^{+2} в кристаллических решетках с Mg^{+2} происходит их дестабилизация вследствие нарушения критического отношения радиусов катионов [4]. В связи с этим наблюдается потеря яркости пигментов.

Экспериментальные данные подтверждают, что при переходе от диопсида к шпинели происходит изменение цвета пигментов. Как показало исследование фазового состава на ДРОН-2,0, наряду с кристаллической фазой диопсида (рис. 1) (межплоскостные расстояния 1,29; 1,62; 1,66; 2,52; 2,89 Å) наблюдаются данные, ха-

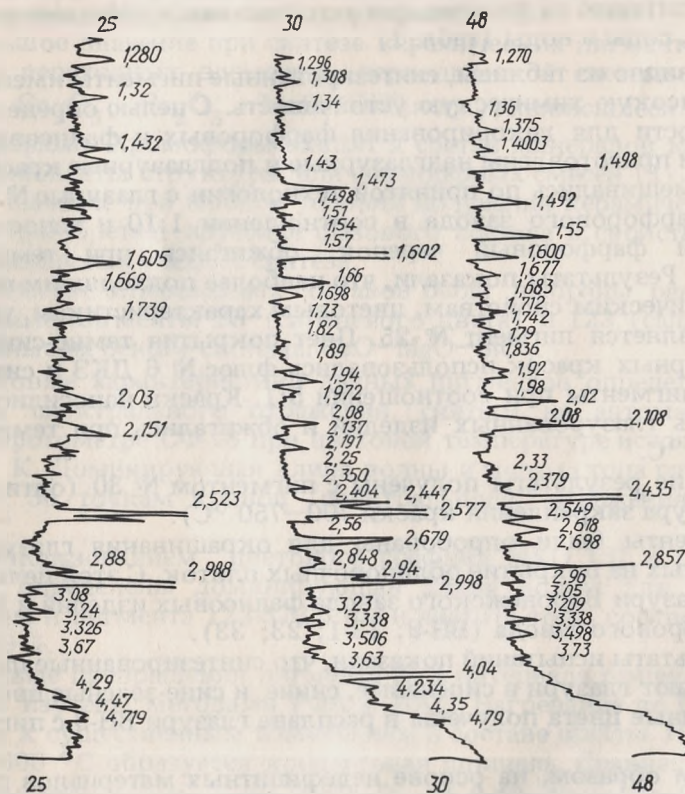


Рис. 1. Диффрактограммы оптимальных составов.

актерные для шпинели (1,55; 2,46 Å и др.). Такой пигмент (№ 48) наряду с SiO_2 содержит Al_2O_3 .

При сочетании оксидов кобальта и хрома на основе диопсида получен пигмент темно-зеленого цвета (№ 30). Пигмент ярко-сиреневого цвета (№ 25) получается при добавке к кобальтсодержащему диопсиду ZnO .

Табл. 1. Химическая устойчивость пигментов

Номер пигмента	Потери массы, %		
	4 % CH_3COOH	4 % Na_2CO_3	Дистиллированная вода
25	2,37	1,92	1,12
48	3,48	2,73	1,22
30	6,11	1,34	2,34

Синтезированные кобальтсодержащие пигменты были подвергнуты испытанию на химическую устойчивость к действию уксусной кислоты, соды и воды (табл. 1).

Как видно из таблицы, синтезированные пигменты имеют достаточно высокую химическую устойчивость. С целью определения их пригодности для декорирования фарфоровых и фаянсовых изделий были приготовлены надглазурные и подглазурные краски. Пигменты смешивались по принятой технологии с глазурью № 33 Минского фарфорового завода в соотношении 1:10 и наносились на утильный фарфоровый черепок, обжигаясь при температуре 1300 °С. Результаты показали, что наиболее подходящим по своим технологическим свойствам, цветовым характеристикам, укрываемости является пигмент № 25. Цвет покрытия темно-синий. Для подглазурных красок использовались флюс № 6 ДКЗ и синтезированные пигменты при соотношении 5:1. Краски наносились на поверхность глазурованных изделий и обжигались при температуре 650–800 °С.

Лучшие результаты получены с пигментом № 30 (оптимальная температура закрепления краски 700–750 °С).

Пигменты были опробованы для окрашивания глазурей, используемых на покрытие облицовочных плиток. С этой целью были взяты глазури Воронежского завода фаянсовых изделий и Минского фарфорового завода (ВН-9; 13-1; 23; 33).

Результаты испытаний показали, что синтезированные пигменты окрашивают глазури в сиреневые, синие и сине-зеленые цвета. Наиболее сочные цвета получены в расплаве глазури ВН-9 с пигментом № 25.

Таким образом, на основе недефицитных материалов при низкотемпературном синтезе без минерализаторов получены пигменты, которые могут быть использованы для декорирования фарфора и фаянса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж у н и н а Л.А. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974, с. 13–15.
2. П и щ и И.В. Синтез диоксидсодержащих пигментов. — Стекло и керамика, 1981, № 3, с. 22–23.
3. Пигменты: Введение в физическую химию пигментов/ Под ред. Д.Паттерсона. — Л., 1971, с. 19–21.
4. Э й т е л ь В. Физическая химия силикатов. — М., 1962, с. 70.