

И. В. Пищ, Т. И. Ротман, З. А. Романенко

ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЕВОГО ШПАТА

Исследования в области керамических пигментов направлены главным образом на улучшение их технико-эксплуатационных свойств и удешевление производства [1]. Поэтому замена дорогостоящего сырья природным минеральным, в частности полевым шпатом, способствует решению ряда проблем, стоящих перед производством пигментов. Введение в состав керамической массы полевых шпатов и их заменителей с целью образования стекловидной фазы позволяет снизить температуру обжига, стимулировать кристаллизацию новых кристаллических фаз из расплава.

Для исследования был выбран калиевый полевой шпат следующего химического состава (%): SiO_2 — 67,08; Al_2O_3 — 18,21; TiO_2 — 0,11; Fe_2O_3 — 0,12; CaO — 0,56; MgO — 0,12; K_2O — 10,8; Na_2O — 3,0. Калиевый полевой шпат способствует лучшей просвечиваемости фарфора, большей механической прочности и лучшей термостойкости, чем натриевый [2].

Наличие сочетаний различных хромофоров приводит к расширению цветовой гаммы [3, 4]. В качестве хромофоров были использованы оксиды никеля, меди, железа, марганца и кобальта, массовая доля которых была равна 0,1—30%. Температура обжига определялась в зависимости от качества спека и цветовых характеристик.

Введение оксидов никеля привело к получению спеков от серого до салатových тонов, оксида кобальта — от бледно-голубого до темно-синего. Бледно-голубую и бирюзовую окраску пигментов вызвало присутствие оксидов меди. Введение оксидов железа способствовало синтезу пигментов серого цвета, а использование Mn_2O_3 позволило получить пигменты от бледно-розового до бледно-серого цвета.

Предварительные результаты исследований дали возможность выбрать в качестве хромофоров NiO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , CuO как обеспечивающие наиболее яркую окраску.

Для полевого шпата, содержащего оксиды никеля и железа (массовая доля 4,67 и 10% соответственно (состав 24х)), спектр имеет две полосы поглощения в области

длины волны λ 450—480 нм и 560—630 нм, что определяется двумя цветообразующими фазами (рис. 1). Согласно данным рентгенофазового анализа, это NiFe_2O_4 (0,251; 0,148; 0,160 нм) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,269; 0,169; 0,251 нм). Серый цвет пигмента обусловлен наличием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, его характеризуют доминирующая длина волны 582 нм и чистота тона 10%.

При введении в полевошпатные составы сочетаний оксидов марганца и железа (массовая доля 5 и 15% соответственно (состав 13х)) формируется серый цвет с доминирующей длиной волны 575 нм и чистотой тона 15% (см. рис. 1). Окраска вызвана присутствием тетраэдрических ионов Fe^{3+} в четверной координации [5]. В фазовом составе обнаружены оксиды железа, марганца и микроклин.

Добавление 5% CuO к 10% Fe_2O_3 (состав 25х) вызывает в полевошпатных составах серо-бирюзовое окрашивание. Доминирующая длина волны — 575 нм, чистота тона — 15%. По данным рентгенофазового анализа в фазовом составе присутствуют CuFeO_2 (0,251; 0,151; 0,286 нм) черного цвета, Cu_2O (0,247; 0,214; 0,151 нм) синего цвета и микроклин. Сочетание окрашенных фаз и приводит к формированию серо-бирюзового цвета.

Использование комбинаций хромофоров NiO , CuO и

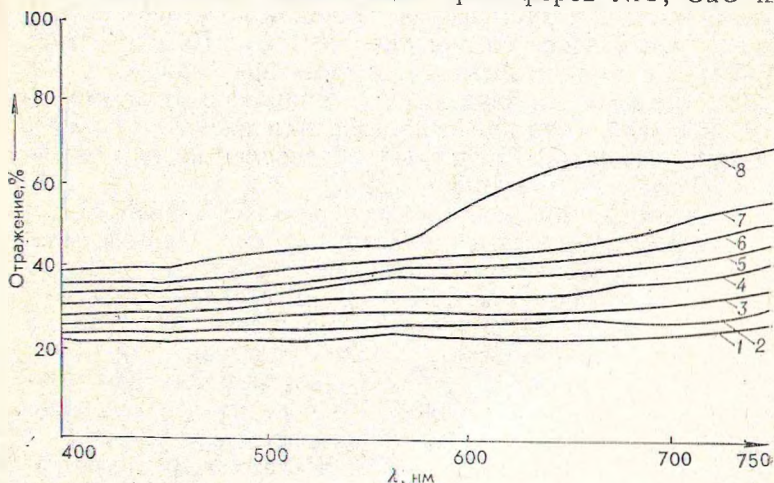


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые пигментов с комбинированными хромофорами:

1—состав 16х; 2—13х; 3—7х; 4—17х; 5—6х; 6—25х; 7—18х; 8—24х

Mn_2O_3 (массовая доля 4,67; 5,0; 3,33% соответственно (состав 6х)) привело к появлению серо-зеленого окрашивания. Цветообразующими фазами являются NiO (0,209; 0,241; 0,148 нм) и Cu_2O (0,247; 0,214; 0,151 нм). Доминирующая длина волны — 575,3 нм и чистота тона — 4%. Превалирующее действие на цвет пигмента оказывает, вероятно, NiO , имеющий более темную окраску.

При замене Mn_2O_3 оксидом железа (состав 17х) цвет заметно не изменился. Однако он определился длиной волны 585,3 нм и чистотой тона 23%. В присутствии оксидов железа сформировалась более яркая окраска, что обусловлено появлением в фазовом составе соединения $CuFeO_2$ (0,251; 0,151; 0,286 нм).

Использование сочетаний оксидов никеля и меди привело к возникновению в полевошпатных составах бирюзово-серого цвета. Спектры составов, содержащих (массовая доля) 4,67% NiO и 5% CuO (состав 18х) и 7% NiO и 7,5% CuO (состав 16х), имеют тождественный характер, однако первый ярче. Доминирующая длина волны первого — 580 нм и чистота тона — 35%, второго — 583 нм и 26% соответственно (см. рис. 1). Полученный цвет обусловлен, согласно данным рентгенофазового анализа, присутствием NiO и Cu_2O . Увеличение содержания хромофоров приводит во втором составе к появлению соединения $NiCuO_2$ (0,251; 0,243; 0,15 нм), которое и вызывает потемнение окраски.

Таким образом, введение комбинированных хромофоров показало, что при использовании оксидов никеля, железа, марганца и меди цвет обусловлен не только видом добавки, но и ее количеством.

Минералы, промежуточные между $NaAlSi_3O_8$ и $CaAl_2Si_2O_8$, называются плагиоклазами. Плагиоклазы образуют непрерывную химическую серию от альбита $NaAlSi_3O_8$ до анортита $CaAl_2Si_2O_8$. В стехиометрический состав анортита вместо Al_2O_3 вводились от 2,73 до 10,64% (массовая доля) Cr_2O_3 (составы 1А—3А), Fe_2O_3 (составы 4А—6А), Mn_2O_3 (составы 7А—9А). Обжиг при температуре 1473 К обеспечивал появление анортита [6]. В результате обжига получены составы от светло-зеленого до серого тонов. Железосодержащие соединения отличаются бледной серой окраской. Наиболее интенсивная окраска и устойчивость к действию глазури характерна для составов 1А, 8А, 9А.

Рентгенофазовый анализ показал, что продуктами кристаллизации состава 1А являются: Ca_2SiO_4 (0,28; 0,276; 0,292 нм); в небольшом количестве CaSiO_3 (0,226; 0,196; 0,139 нм); Al_2O_3 (0,209; 0,255; 0,160; 0,348 нм); $\alpha\text{-SiO}_2$ (0,334; 0,426; 0,187 нм) (рис. 2). В связи с тем, что в составе присутствует в небольших количествах (молярная доля до 5%) Sr_2O_3 , на рентгенограмме он не фиксируется. На спектрофотометрической кривой этого пигмента (рис. 3) центральная полоса поглощения располагается в области 480—520 нм, обуславливая появление салатовой окраски со следующими характеристи-

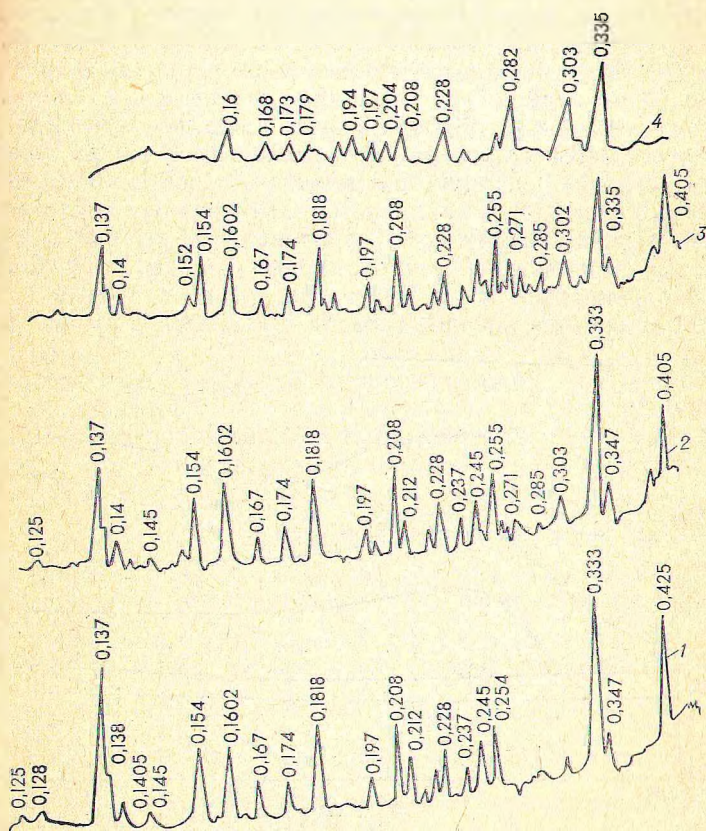


Рис. 2. Дифрактограммы пигментов на основе геленита и анортита:
1—состав 1А; 2—8А; 3—9А; 4—1Г

ками: доминирующая длина волны — 554 нм, чистота тона — 18%, светлота — 42,5%.

Введение Mn_2O_3 в стехиометрический состав анортита приводит к получению при обжиге серо-розовых спеков. В фазовом составе обнаружены Al_2O_3 , SiO_2 , $CaSiO_3$, $CaSiO_4$ и небольшое количество Mn_2SiO_4 (0,255; 0,285; 0,259 нм). Характер спектров указывает на формирование серо-сиреневого окрашивания, обусловленного присутствием ионов Mn^{2+} . Доминирующая длина волны (для состава 8А) имеет значение 580 нм, светлота — 51,5% (см. рис. 3). Увеличение содержания Mn_2O_3 (состав 9А) не вызывает существенного изменения фазового состава и цвета. Однако цвет темнее, чем у предыдущего состава, при том же значении доминирующей волны 590 нм наблюдается снижение светлоты до 37,7%.

Синтез пигментов на основе геленита с добавками хромофоров (NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) проводился при 1473 К. Получены составы салатových, бежевых и серых тонов. По мере увеличения в пигменте массовой доли оксида хрома до 10,8% усиливается вспучивание в глазури. Это, очевидно, связано с образованием хромкислородных группировок, в результате чего происходит выделение кислорода.

Фазовый состав пигмента 1Г представлен Al_2O_3 , SiO_2

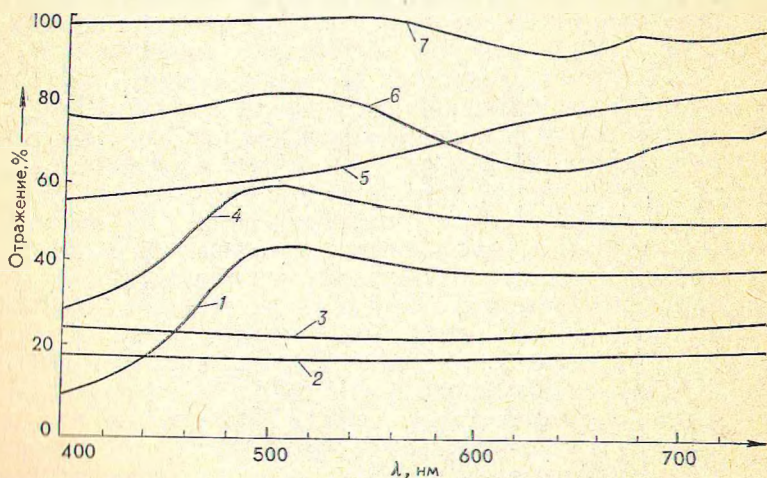


Рис. 3. Спектрофотометрические кривые пигментов на основе геленита и анортита:

1—состав 9А; 2—1А; 3—8А; 4—1Г; 5—5Г; 6—7Г; 7—9Г

и геленитом. Спектральная кривая пигмента 1Г имеет центральную полосу поглощения в области 480—520 нм. Наблюдаются снижение чистоты тона и повышение коэффициента отражения при увеличении содержания хромофора. Доминирующая длина волны для оптимального салатового пигмента 1Г составляет 549 нм, чистота тона — 24%, коэффициент отражения — 35%.

Из серии пигментов, содержащих NiO, оптимальным является состав 7Г, включающий 5,37% (массовая доля) хромофора. В фазовом составе присутствуют CaSiO₃ (0,279; 0,261; 0,277 нм), α-Al₂O₃. Увеличение количества хромофора приводит к появлению Ni₂SiO₄ (0,242; 0,142; 0,201 нм), который усиливает серую окраску пигмента.

Изучение продуктов обжига железосодержащих пигментов показало, что в качестве основных кристаллических фаз выделяются α-SiO₂, Al₂O₃, CaSiO₃ и небольшое количество FeAl₂O₄, который и обуславливает серый цвет пигментов. Синтезированные составы имеют центральную полосу поглощения в области 540—650 нм. Оптимальному составу 9Г присущи доминирующая длина волны 580 нм, чистота тона 25%, коэффициент отражения 64%.

Наибольшей устойчивостью к растворяющему действию глазурей обладают хром- и никельсодержащие пигменты.

Пигменты оптимального состава опробовались в глазурах различных составов. Установлено, что разработанные полевошпатные керамические пигменты пригодны для получения покрытий пастельных тонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние исследований в области неорганических пигментов и наполнителей: Обзор. информация. Сер. лакокрас. пром-сть.— М., 1983.— 39 с.
2. *Августинник А. И.* Керамика.— Л., 1975.— С. 101—102.
3. *Брилл Т.* Свет. Воздействие на произведения искусства: Пер. с англ.— М., 1983.— С. 231—233.
4. *Джадд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике: Пер. с англ.— М., 1978.— С. 281—284.
5. *Сакайно Т.* Окрашивание стекол: Пер. с яп. // Кагаки кёку.— 1980.— Т. 28, № 1.— С. 36—40.
6. *Бобкова Н. М.* Физическая химия силикатов тугоплавких соединений.— Минск, 1984.— С. 142—143.