

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ RO НА СВОЙСТВА
КАОЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ

Задача по совершенствованию ассортимента, оформлению и выпуску высокохудожественных керамических изделий тесно связана с производством пигментов [1, 2] .

В данном сообщении приведены результаты разработок составов термостойких пигментов на основе природного минерального сырья — каолина Глуховецкого месторождения следующего химического состава (мас.дол. %): SiO_2 — 48,27; CaO — 0,77; MgO — 0,40; Fe_2O_3 — 0,99; Al_2O_3 — 33,09; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ — 4,0; п.п.п. — 12,93.

В качестве добавок использовали оксиды типа RO, а также минерализаторы: борные и фтористые соединения.

Обогащенный каолин содержит главным образом каолинит и примеси: кварц, полевой шпат, слюду, а также акцессорные минералы: циркон, рутил, турмалин, пирит в тонкодисперсном состоянии [3] . Каолинит относится к силикатам триклинной сингонии.

На термограмме каолина (рис. 1) имеется один интенсивный эндотермический эффект, соответствующий 570°C , и эндозффект при 990°C . Появление эндозффекта обусловлено дегидратированием каолинита $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

$\times 2\text{H}_2\text{O}$. Минимум эндозффекта соответствует, по данным литературы [3], удалению 75 % конституционной воды. Экзоэффект при 990°C определяет начало выделения муллита $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Известно [3], что кристаллическая решетка муллита устойчива к воздействию высоких температур и агрессивных сред. Поэтому на основе каолина при добавлении хромофоров, минерализаторов и других соединений целесообразно синтезировать термостойкие пигменты с кристаллической решеткой муллита.

В качестве таких добавок использовали оксиды типа RO:

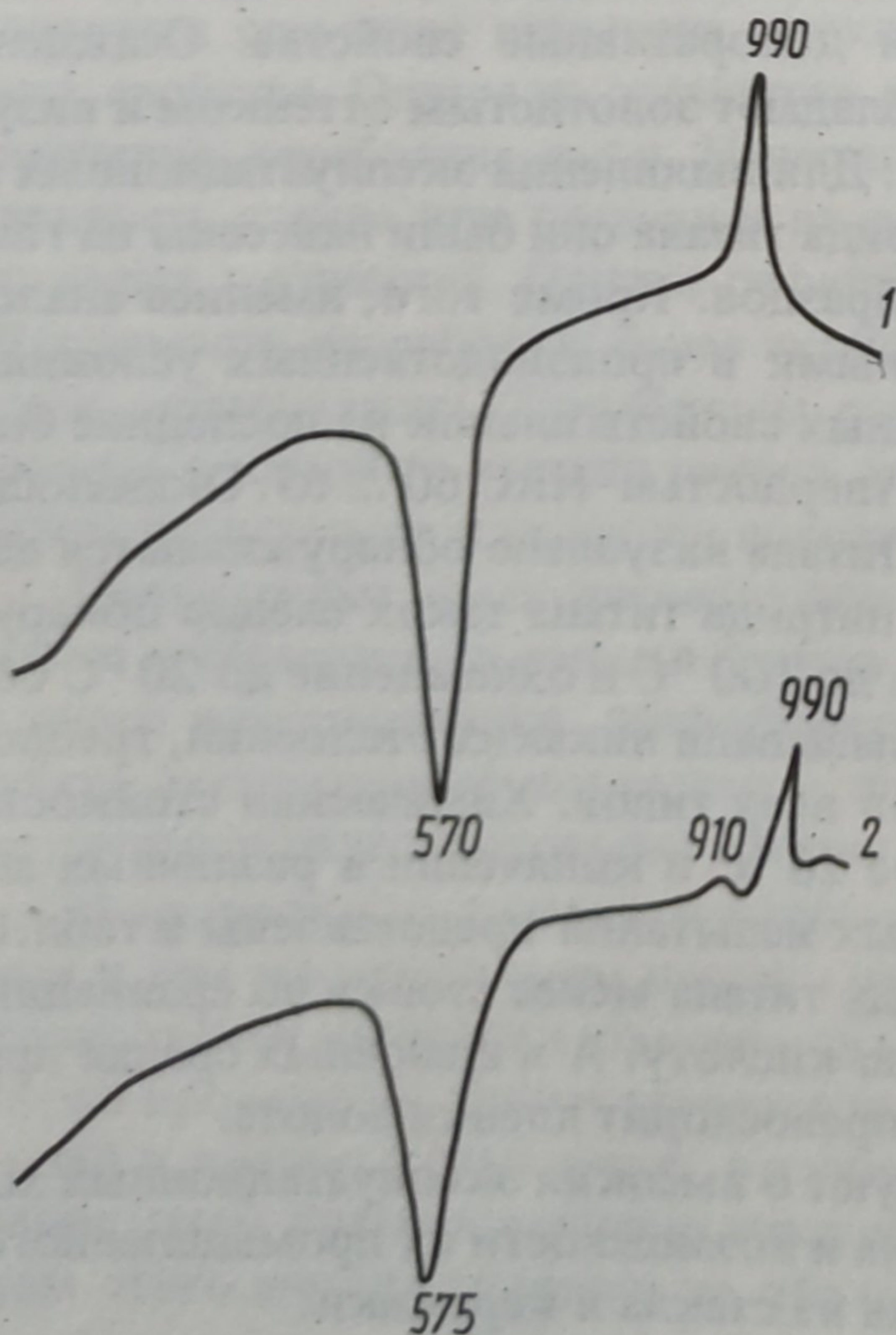


Рис. 1. Термограммы каолина и оптимального состава пигмента:
1 — каолин; 2 — состав № 4.

MgO, ZnO, MnO. В работах [4, 5] указывается, что соединения кобальта бывают окрашены в различные цвета: синий, зеленый, желто-коричневый, красный и фиолетовый. Кроме того, кобальтсодержащие пигменты отличаются значительной устойчивостью по отношению к высокой температуре, солнечному свету и атмосферным воздействиям.

Введение кобальта от 5 до 30 мас.дол. % в каолинсодержащие составы позволило синтезировать пигменты от светло-серого до синего цвета. Наиболее интенсивная окраска наблюдалась у состава, содержащего 15 мас. дол. % оксида кобальта. Для определения оптимальной температуры обжига проводилось исследование фазового состава и спектральных характеристик пигментов в зависимости от условий синтеза.

При температуре обжига 1000 °C основными кристаллическими фазами являются Co_3O_4 и SiO_2 . Повышение температуры до 1200 °C приводит к формированию муллита, одновременно наблюдается изменение кобальтсодержащей фазы. Очевидно, выделяются твердые растворы $\text{CoO} \cdot x\text{SiO}_2$. Дальнейшее нагревание до 1400 °C приводит к увеличению доли $\text{CoO} \cdot x\text{SiO}_2$ в фазовом составе и вызывает изменение окраски до темно-синего цвета.

Высокие показатели чистоты тона имеют пигменты, полученные при 1200 и 1400 °C (табл. 1). Однако при температуре 1200 °C пигмент приобретает более насыщенную синюю окраску.

На термограмме оптимального состава (см. рис.1) имеется 2 экзоэффекта — при температурах 910 и 990 °C. Они характеризуют начало формирования муллита. Наблюдаемый при 573 °C эндоэффект определяет дегидратацию каолинита.

Синтезированный пигмент опробован в глазури № 23. В результате получено блестящее покрытие хорошего качества.

При получении красочных покрытий особую роль отводят минерализаторам [6]. Они могут влиять не только на скорость образования кристаллических фаз, но и на хромофорные свойства пигментов. Поэтому проводилось изучение влияния вида минерализатора на их цветовые характеристики. В качестве минерализаторов использовались бура, борная кислота и фтористый натрий в количестве по 2 мас.дол.%. Спектральные кривые по своему характеру идентичны кривым, полученным без минерализатора. Данные расчета доминирующей длины волны (λ) и чистоты тона (P) приведены в табл. 2.

Максимальная насыщенность цветового тона наблюдается у образцов, содержащих добавку NaF. Очевидно, ион F^- оказывает наибольшее воздействие на поляризацию электронной оболочки кислорода в тетраэдре $[\text{CoO}_4]$, что и вызывает усиление яркости окраски. Введение минерализаторов позволило снизить и температуру синтеза. Выбор в качестве добавок к каолинсодержащему составу пигментов оксидов магния, цинка, марганца и стронция обусловлен их электронным строением. Ион Mg^{2+} (радиус 0,064 нм) и ион Zn^{2+} (радиус 0,069 нм), очевидно, компенсируют в кристаллической решетке заряд и, заполняя пространство, обеспечивают устойчивость структуры пигментов [6,7]. Введение стронция в количестве от 1 до 10 мас.дол. % вызывает изменение в фазовом составе пигмента (рис. 2). Происходит увеличение интенсивности характеристических максимумов кобальтсодержащей фазы ($d = 0,244; 0,286; 0,143$ нм). Повышение количества SrO от 0 до 10 мас.дол. % приводит к изменению структуры алюмосиликатной фазы. Вероятно, проис-

Цветовые характеристики пигментов

Температура обжига	Чистота тона P , %	Длина волны λ , нм
1000	4	491
1100	12	483,3
1200	18	484,5
1400	25	481

Таблица 2

Цветовые характеристики пигмента № 4 с добавками минерализаторов

Минерализатор	Доминирующая длина волны λ , нм	Чистота тона P , %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	488,5	9
H_3BO_3	485	7
NaF	485,5	10

ходит выделение $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d = 1,324; 0,329; 0,345$ нм).

Добавка оксида цинка (10 %) способствует формированию соединения типа шпинели $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$ ($d = 0,244; 0,286; 1,56$ нм). Присутствие этого соединения значительно увеличивает количество цветообразующей фазы. Известно [4], что это соединение имеет зеленый цвет и кристаллизуется в гексагональной системе. Зеленый кобальт ($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$) обладает значительной стойкостью к действию высоких температур. В фазовом составе обнаруживаются также силикаты цинка ($d = 0,248; 0,355; 0,407$ нм) и кобальта ($d = 0,244; 0,143; 0,202$ нм).

Оксид магния практически не вызывает изменения количества цветообразующей фазы $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$. Кристаллические фазы в данном пигменте представлены силикатами кобальта и магния.

Введение оксида марганца от 1 до 10 % способствует выделению силикатов типа $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 0,248; 0,168; 0,158$ нм). Кроме того, на дифрактограмме фиксируется присутствие силикатов кобальта и кварца (см. рис. 2).

Для изучения структурных особенностей пигментов проводился инфракрасный спектральный анализ (рис. 3). Спектры поглощения силикатов усложнены разнообразием мотивов структур, изоморфным вхождением Al^{3+} вместо Si^{4+} и наличием связей с другими катионами. Для всех спектров максимум поглощения наблюдается в интервале $1090-1110 \text{ см}^{-1}$, определяющем валентные колебания немостиновых связей типа $\text{Si}-\text{O}$.

Максимальная полоса поглощения в области 1100 см^{-1} наблюдается в спектре каолина, обожженного при 1200°C . Положение полосы в этой области характеризует степень полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и указывает на присутствие групп $[\text{AlO}_4]$.

Сравнение спектров каолина, состава № 4 и составов с добавками RO указывает на сохранение в них положения основной полосы (в области $1020-1200 \text{ см}^{-1}$). Такой спектр характерен для алюмосиликатов, где Al находится в четверной координации. Следовательно, введение добавок RO не оказывает существенного влияния на алюмокремнекислородный каркас пигментов. Уве-

личение содержания добавок до 10 мас. дол. % способствует, очевидно, кристаллизации данных систем.

Цветовые характеристики пигментов с добавками RO определялись расчетным путем, на основе кривых спектрального отражения (рис. 4). Спектральные кривые носят идентичный характер и отличаются лишь коэффициентом отражения. Максимальной чистотой тона характеризуются образцы, содержащие добавки SrO.

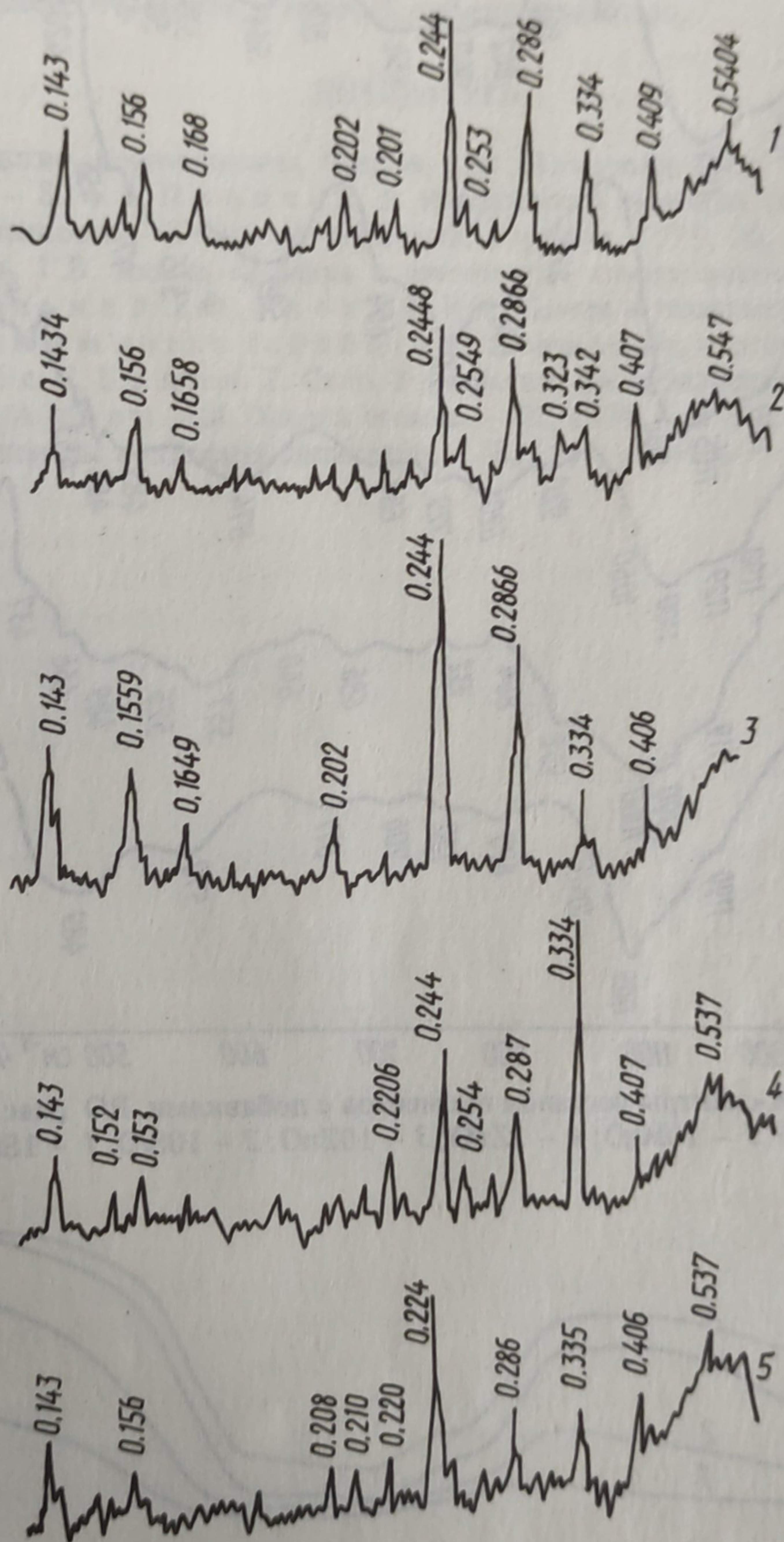


Рис. 2. Дифрактограммы составов с добавками RO (мас.дол. %):
5 - 10MgO; 4 - 1MnO; 3 - 10ZnO; 2 - 10SrO; 1 - 1SrO.

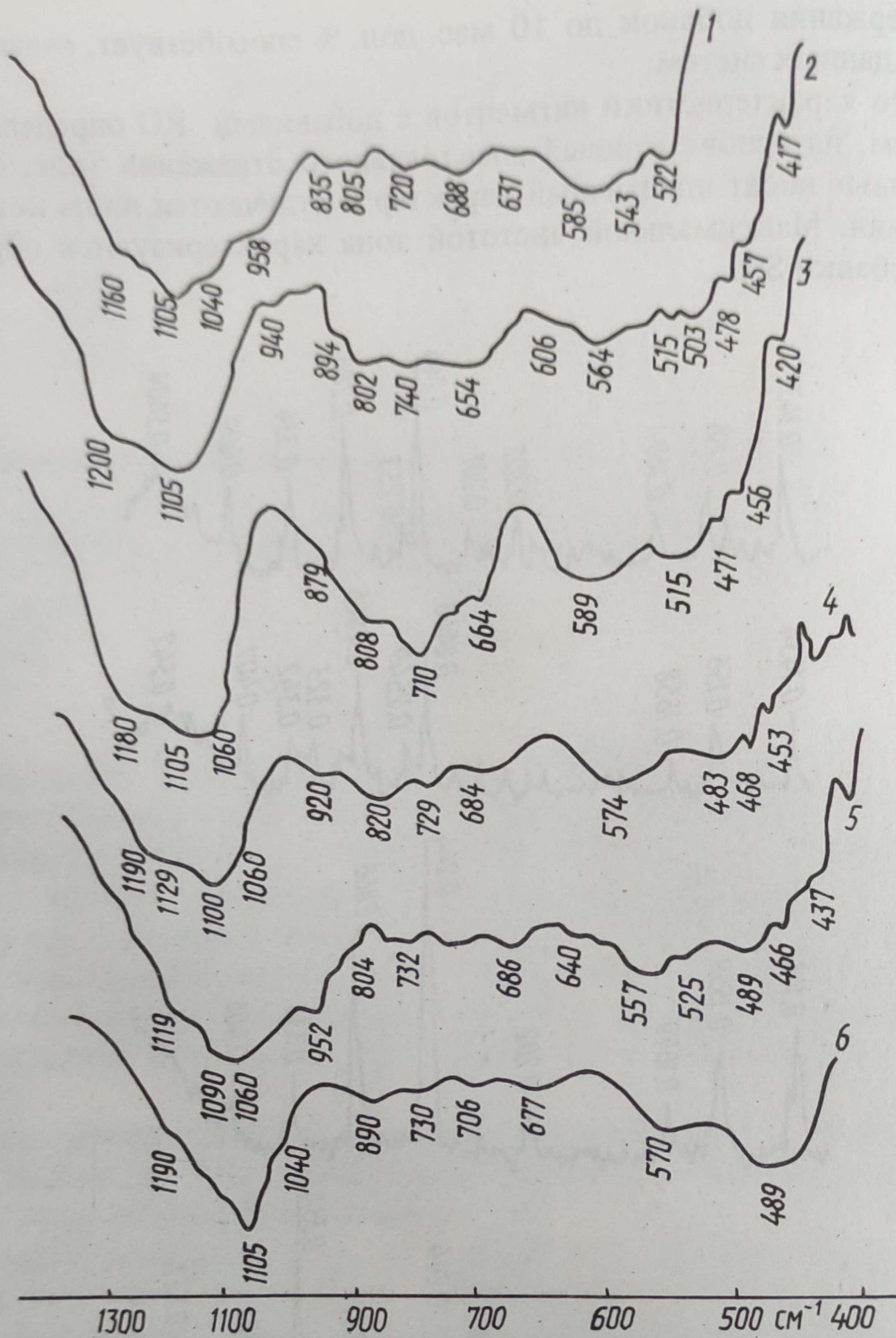


Рис. 3. ИК-спектры составов пигментов с добавками RO (мас.дол. %):
 6 – 1MgO; 5 – 10MgO; 4 – 1ZnO; 3 – 10ZnO; 2 – 10SrO; 1 – 1SrO.

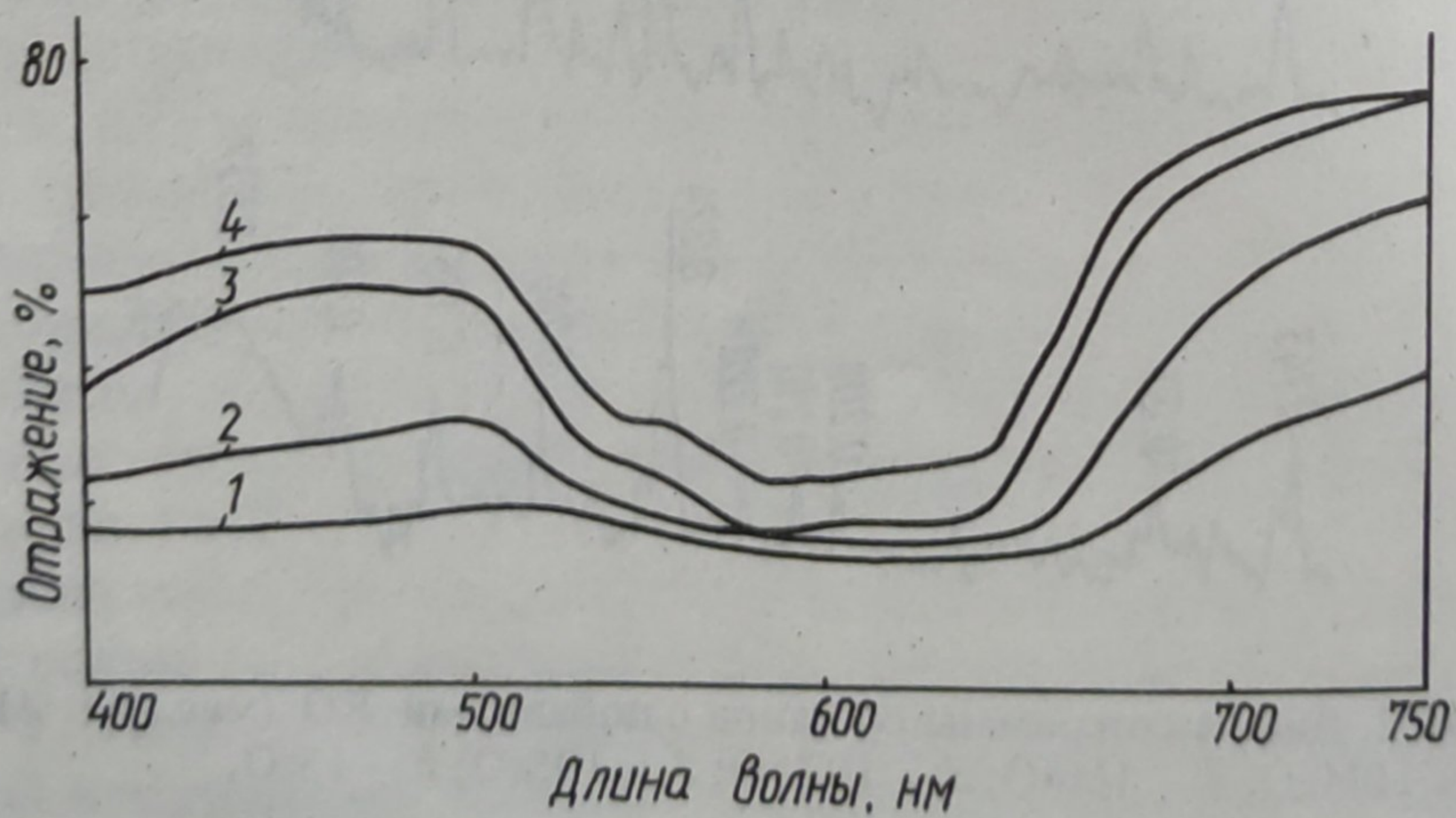


Рис. 4. Спектральные кривые составов с добавками RO (мас.дол. %):
 1 – 10MnO; 2 – 10SrO; 3 – 10ZnO; 4 – 10MgO.

Установлено, что введение 15 мас.дол. % оксида кобальта в каолинсодержащий состав способствует получению яркоокрашенного синего пигмента при температуре обжига 1200 °С.

Добавки оксидов MgO, ZnO, SrO, MnO до 10 мас.дол. % не изменяют синей окраски пигментов, так как существенно не влияют на структуру и свойства основного хромофорного комплекса $[CoO_4]$. Максимальное действие на чистоту тона оказывает введение SrO. В результате исследований получен новый термостойкий пигмент, отличающийся устойчивостью к действию глазурей, яркой синей окраской и низкой себестоимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство керамических плиток для облицовки стен: Обзорная информация. — М., 1979. — 82 с.
2. П р о н ч а к Р. Направления развития стекольной и керамической промышленности. - Стекло и керамика. Варшава, 1979, 30, № 8, 9, с. 200–201.
3. К у к о л е в Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. — М., 1966. — 462 с.
4. Б е л е н ь к и й Е.Ф., Р и с к и н И.В. Химия и технология пигментов. — Л., 1960. — 756 с.
5. Ш а м п е т ь е Г., Р а б а т э Г. Химия лаков, красок и пигментов. — М., 1962, т. 2. — 576 с.
6. Б р и л л Т. Свет. Воздействие на произведения искусства. — М., 1983. — 307 с.
7. А п п е н А.А. Химия стекла. — Л., 1974. — 279 с.
8. Л а з а р е в А.И. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л., 1968. — 244 с.