

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

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Co—Cr-СОДЕРЖАЩЕГО ПИГМЕНТА

Система $\text{CaO—SiO}_2\text{—CoO—Cr}_2\text{O}_3$ представляет интерес с точки зрения синтеза пигментов, так как она позволяет получить силикаты кобальта, кальция и хрома, обеспечивающие формирование соединений, которые обладают яркой окраской, высокой химической устойчивостью, жаропрочностью.

Для синтеза керамических пигментов в системе $\text{CaO—SiO}_2\text{—CoO—Cr}_2\text{O}_3$ в шихту вводились карбонат кальция, кварцевый песок, оксиды кобальта и хрома. Молярная доля CaO изменялась в пределах 3,37—33,3%, SiO_2 — 33,33—63,24, CoO — 9,90—30,1, Cr_2O_3 — 3,33—30,00%. Пигменты готовились по общепринятой технологии. Обжиг составов проводили при 1273—1473 К.

Синтезированные пигменты имели цвет от черного через сине-зеленый до светло-зеленого. Расчет координат цветности позволил выявить оптимальный состав сине-зеленого пигмента с максимальной чистотой тона 29% при цветовом тоне 502,5 нм: CaO—33,33 , $\text{SiO}_2\text{—33,33}$, CoO—10,0 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—23,34\%}$ (молярная доля).

Фазовые превращения в процессе обжига данного состава изучены методом рентгенофазового анализа в интервале температур 873—1473 К (рис. 1). При 973—1173 К образуется хромат кальция CaCrO_4 (межплоскостное расстояние $d=0,352$; 0,268; 0,185 нм) [1]. На дифрактограмме при 1173 К фиксируется наличие CoCr_2O_4 (0,251; 0,294; 0,160 нм) [2], при 1273 К — $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Дальнейший обжиг до 1473 К приводит к разложению CaCrO_4 до CaCr_2O_4 [1] и увеличению интенсивности пиков соединений CoCr_2O_4 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$.

С целью изучения структурных превращений в процессе синтеза сине-зеленого пигмента проведены исследования методом ИК спектроскопии.

На ИК спектре образца, обожженного до 873 К, отмечается наличие интенсивных полос поглощения в области длины волн ν , равной 1420; 889; 666; 575 см^{-1} (рис. 2). Полосы поглощения в области 1420 и 889 см^{-1}

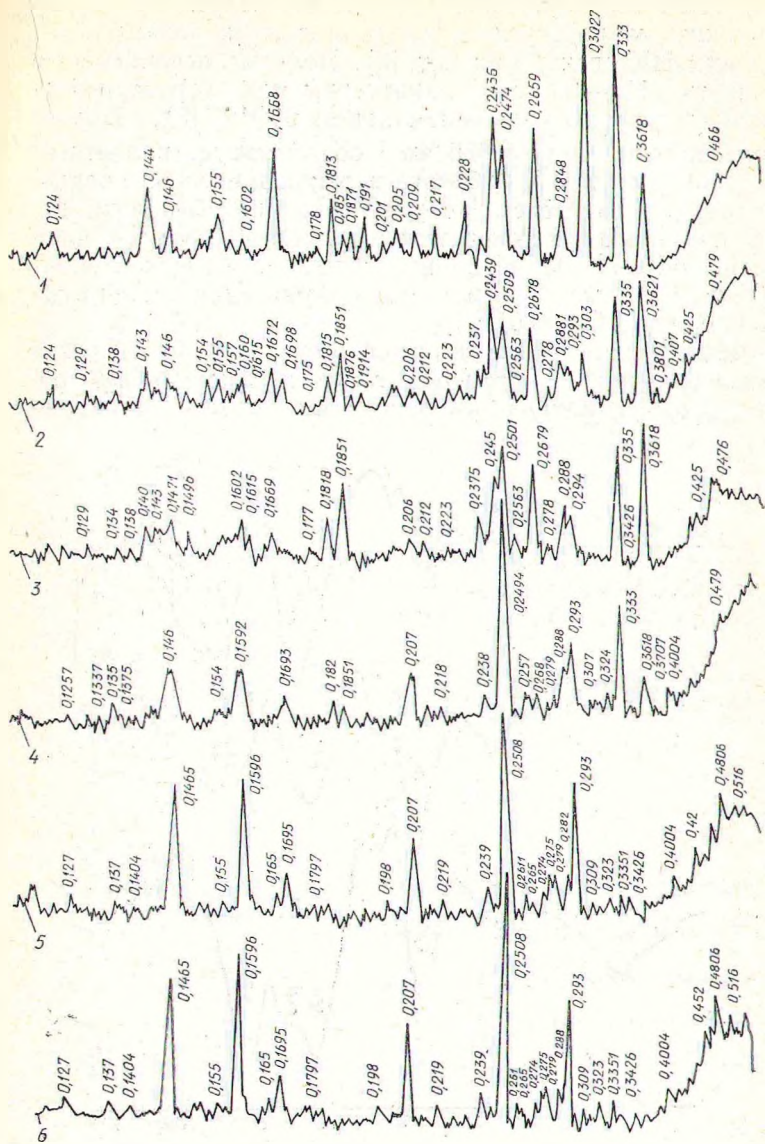


Рис. 1. Дифрактограммы пигмента сине-зеленого цвета при различных температурах:
 1—873 К; 2—973 К; 3—1073 К; 4—1173 К; 5—1273 К; 6—1473 К. Межплоскостные расстояния даны в нанометрах

определяют присутствие карбонатов, которые при более высоких температурах разлагаются и на последующих кривых ИК спектра их нет [3]. Полосы поглощения в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ характерны для структур каркасного типа со свободным ионом SiO_4^{4-} [3]. Полоса поглощения с пиком 666 см^{-1} соответствует валентным колебаниям атомов кобальта в тетраэдрической координации, полоса 575 см^{-1} обусловлена колебаниями кобальта, находящегося в тетраэдрических пустотах шпинели CoCo_2O_4 [4]. Наличие полос в области $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и пика 620 см^{-1} характерно для валентных колебаний CrO_4 [5, 6].

Повышение температуры обжига до 1173 К ведет к смещению полос 666 и 575 см^{-1} в длинноволновую область, что можно объяснить образованием шпинели

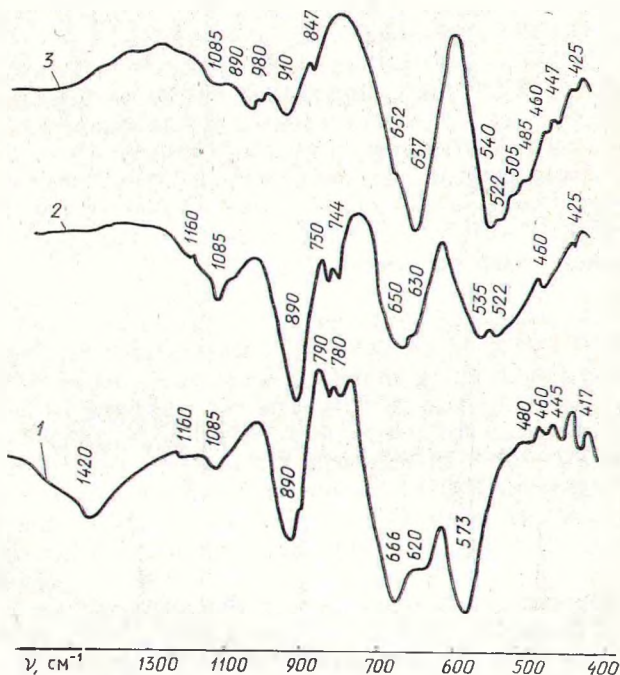


Рис. 2. ИК спектры поглощения сине-зеленого пигмента:
1—873 К; 2—1173 К; 3—1473 К

CoCr_2O_4 и CaCr_2O_4 . Известно [4], что полоса поглощения в области 650 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями двухвалентных атомов в четверной координации. Изменение состава шпинелей вызывает смещение характерных полос поглощения от 670 до 565 см^{-1} . Узкая полоса с пиком 555 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям атомов в шестерной координации. Согласно данным [4], замещение групп $[\text{CoO}_4^{2-}]$ эквивалентной группой CrO_4^{2-} вызывает последовательную замену одних полос другими (полосы 650 и 555 см^{-1}).

Дальнейшее повышение температуры до 1473 К приводит к последовательному смещению полос ИК спектра 650 и 550 см^{-1} до 637 и 540 см^{-1} в связи с увеличением количества замещенных групп $[\text{CrO}_4^{2-}]$. Исчезновение интенсивных полос в области $1100\text{—}800\text{ см}^{-1}$ и появление пиков 995 ; 910 ; 840 ; 652 см^{-1} объясняются переходом от каркасных силикатов с изолированной группой SiO_4 к ортосиликатам с изолированными тетраэдрами SiO_4 и к диортосиликатам со сложным анионом $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.

Таким образом, изучение фазовых и структурных превращений в процессе синтеза сине-зеленого пигмента позволило установить закономерности образования цветообразующих фаз.

Сине-зеленый пигмент прошел промышленные испытания в условиях Воронежского завода фаянсовых изделий и рекомендован к внедрению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Н. П., Гистлинг А. М. Реакция в смесях твердых веществ.— М., 1965.— С. 296—408.
2. Бельский Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов.— М., 1960.— 500 с.
3. Плюсина И. И. Инфракрасные спектры минералов.— М., 1977.— 176 с.
4. Лазарев А. Н. Колебательные спектры сложных окислов.— Л., 1975.— С. 146.
5. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов.— Л., 1968.— С. 141—145.
6. Рябин В. А., Киреева М. В. Неорганические соединения хрома.— Л., 1981.— 208 с.