

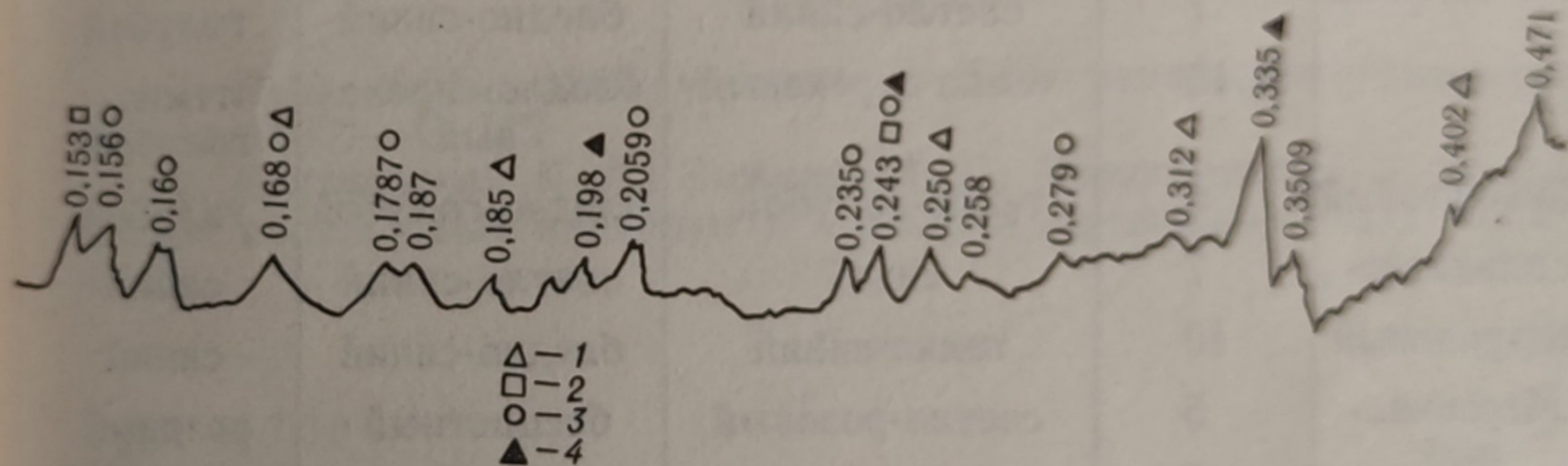
И. В. Пищ, Т. И. Ротман, З. А. Романенко, Л. Л. Арбуз

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ МАЙОЛИКИ

В последние годы увеличивается выпуск майоликовых изделий. Для их декорирования требуются керамические пигменты с яркими насыщенными цветами, так как сам черепок майолики окрашен. Наиболее яркие пигменты можно получить при использовании в качестве хромофоров CoO , NiO , Cr_2O_3 и другие оксиды переходных металлов [1, 2].

Для синтеза пигментов использовались наиболее доступные сырьевые материалы: кварцевый песок, глинозем, поташ, сода. Подготовка шихты проводилась по общепринятой методике. Оптимальная температура синтеза 1200°C , выдержка 2 ч. В зависимости от температуры обжига и химического состава пигментов изменяется цвет полученных спеков. В кобальт-силикатных составах цвет пигментов фиолетовый. При добавлении в шихту Al_2O_3 цвет пигментов становится более интенсивным.

Чистота тона составляет 10—12 %. Анализируя кривые спектрального отражения двух пигментов, следует заметить, что у кобальт-силикатного пигмента наблюдается глубокий минимум в области 520—640 нм. Спектры поглощения возникают благодаря переходу электронов под воздействием света с низкого на более высокий энергетический уровень. В зависимости от природы лигандов и их количества наблюдается смещение полос поглощения. Соединения, в которых ионы Co^{2+} связаны с шестью лигандами, окрашены в розовый цвет. Они вызывают менее интенсивную окраску, чем тетраэдрические комплексы. Судя по спектрам поглощения, в кобальт-силикатном комплексе ионы Co^{2+} находятся преимущественно в октаэдрической координации (CoO_6). Однако в присутствии Al_2O_3 возрастает количество новых центров, которыми являются ионы Co^{2+} , находящиеся в тетраэдрической координации (CoO_4).



Дифрактограмма кобальтсодержащего пигмента:

1 — кристобалит; 2 — Co_3O_4 ; 3 — Co_2SiO_4 ; 4 — $\alpha\text{-SiO}_2$. Межплоскостные расстояния даны в нанометрах

Судя по рентгенофазовому анализу (см. рисунок), синтезируемые пигменты относятся к группе пигментов с аллохроматической окраской, содержащих две кристаллические фазы, одна из которых цветонесущая. В кобальт-силикатных пигментах она представлена Co_2SiO_4 (0,244; 0,205; 0,143 нм) и Co_3O_4 (0,244; 0,153; 0,140 нм), другая фаза — кристобалитом (0,334; 0,426; 0,182 нм). При наличии в составе пигмента глинозема цветонесущей фазой является и CoAl_2O_4 (0,244; 0,286; 0,143 нм). Кристобалит и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,355; 0,209; 0,160 нм) выполняют также роль защитной фазы.

Химическая устойчивость пигментов определялась по отношению к 1 н. растворам HCl , NaOH и воде. Химическая устойчивость исследуемых пигментов зависит от фазового состава. Максимальной устойчивостью облада-

ют пигменты, фазовый состав которых представлен шпинелями.

Пигменты разработанных составов прошли промышленную апробацию. С этой целью в глазури вводили пигменты, массовая доля которых составляла 5—10 %. Цветную глазурь наносили на майоликовые изделия и обжигали при 960 °С в течение 20,5 ч. Наиболее яркие устойчивые цвета получены в глазурях Н-33 и 260 (см. таблицу).

Таблица

Окраска майоликовых изделий

Пигмент	Массовая доля пигмента, %	Цвет пигмента в расплавах глазурей		
		Н-33	324	260
Кобальт-силикатный	5	светло-голубой	бледно-голубой	голубой
	7	светло-синий	бледно-синий	голубой
	10	темно-сиреневый	бледно-сиреневый	темно-голубой
Кобальтовый силикатно-корундовый	5	темно-голубой	бледно-голубой	голубой
	7	синий	светло-синий	синий
	10	темно-синий	бледно-синий	синий
Марганцевый	5	светло-розовый	бесцветный	розовый
	7	розовый	»	»
	10	темно-розовый	»	»
Железистый	5	серый	бледно-серый	серый
	7	»	»	»
	10	»	светло-серый	»
Никелевый	5	зеленоватый	бледно-зеленый	ярко-зеленый
	7	»	»	»
	10	темно-зеленый	»	»
Молибденовый	5	светло-желтый	светло желтый	лимонный
	7	желтый	»	»
	10	лимонно-желтый	»	»

На цветовые характеристики пигментов существенно влияет состав глазурей. Поэтому определяли доминирующую длину волны, чистоту тона, коэффициент отражения глазурных цветных покрытий. В таблице приведены цве-

товые характеристики глазурных покрытий. Наиболее бледные цвета пигментов характерны для расплава глазури 324, в котором массовая доля глушителей выше 15 %. Лучшие хромофорные свойства пигментов проявляются в глазури Н-33 и 260. По своему химическому составу глазурь 260 бесциркониевая, прозрачная, с высокой массовой долей V_2O_5 (34 %). Глазурь Н-33 циркониевая, глушеная, с большой долей SiO_2 (63,5 %). Следует отметить, что для получения цветных покрытий с высокими хромофорными свойствами на майоликовых изделиях лучше использовать глазури, в которых на глушители ($ZrO_2 + F_2$) приходится не более 6 % и значительно содержание SiO_2 .

Разработанные пигменты испытаны в ПО «Белхудож-керамика» и дали положительный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пищ И. В., Масленникова Г. Н. Керамические пигменты.— Минск, 1987.— С. 112.
2. Квятковская К. К., Зажигин А. Г., Носорукова Е. С. Керамические кобальтовые пигменты // Стекло и керамика.— 1987.— № 4.— С. 21.