

УДК 666.291.5

Иван Владимирович ПИЩ,
доктор технических наук,
профессор кафедры
"Технология стекла и керамики"
Белорусского государственного
технологического университета

Наталья Александровна ГВОЗДЕВА,
кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры
"Химия, технология электрохимических
производств и материалов
электронной техники"
Белорусского государственного
технологического университета

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

SYNTHESIS OF CERAMIC PIGMENTS WITH VOLLASTONITE STRUCTURE FOR PAINTING CERAMIC MATERIALS

В статье приведены результаты исследования возможности синтеза пигментов со структурой волластонита различными методами. Представлены способы направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования для синтеза пигментов, обладающих высокими физико-химическими свойствами. Установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров, метода получения и количества формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

This article presents the results of research regarding the synthesis of pigments with wollastonite structure by different methods. The ways of directed regulation of structure- and phase formation processes for synthesis of pigments having high physical and chemical properties have been described. The correlation between the temperature-time parameters of synthesis, the content of the inserted chromophore ions and the type and quantity of color forming phases providing the color saturation and a wide color spectrum of pigments has been established.

ВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазури, флюсов. Широкое применение нашли природные сырьевые материалы, которые позволили расширить палитру керамических пигментов, использовать в качестве исходных компонентов недефицитные природные сырьевые материалы, снизить температуру синтеза. К тому же, такие материалы используются в качестве кристаллических решеток-акцепторов. К ним относятся: шпинель первого и второго типа, корунд, циркон, перовскит, кварцевый песок, волластонит и др. При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов (Cl^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света за счет d-d-переходов электронов либо за счет переноса заряда. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах 1200 °С–1300 °С [1].

Однако природные материалы имеют ограниченную "ионную емкость" кристаллической структуры. Поэтому одним из перспективных направлений получения пигментов является гель-метод, позволяющий увеличить "ионную емкость" кристаллической структуры природных минералов. К преимуществам гель-метода относятся: химическая однородность многокомпонентных систем (на молекулярном уровне), высокая поверхностная энергия гелей и порошков, что способствует снижению температуры синтеза; возможность получения продуктов высокой чистоты и осуществления непосредственного перехода из аморфного состояния в кристаллическое без введения минерализующих добавок [2].

Хорошо зарекомендовали себя пигменты на основе волластонита CaSiO_3 , на поверхности которого адсорбируются ионы-хромофоры. Широкие возможности дает использование ряда кристаллических решеток природных минералов в качестве основы для перехо-

да к новым кристаллическим структурам, поскольку в процессе их синтеза может участвовать большее число ионов-хромофоров.

Известно, что при введении волластонита в состав керамических масс улучшаются эксплуатационные свойства готовых изделий. Используя окрашенный волластонит, можно получить декорированные плитки для облицовки стен однократным обжигом. Однако природные запасы волластонита недостаточны и находятся в основном в Сибири.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Авторы изучили возможность синтеза окрашенного волластонита, который позволит улучшить не только физико-химические свойства керамических изделий, но и придать им определенный цвет, а также разработали способы направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов со структурой волластонита, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью. Кроме того, была установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, метода получения, содержания вводимых ионов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

Реализация поставленной задачи осуществлялась двумя способами:

1) изучение возможности синтеза пигментов со структурой волластонита традиционным твердофазным спеканием в системе CaO-SiO_2 ;

2) исследование возможности получения окрашенного волластонита по гель-технологии с использованием растворов солей CaCl_2 , $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, жидкого натриевого стекла с последующей термообработкой.

Таблица 1. Окраска синтезированных пигментов

Оксиды переходных 3d-элементов	Температура синтеза, °C		
	1000	1100	1200
Fe ₂ O ₃	Светло-коричневый	Коричневый	Коричневый
Cr ₂ O ₃	Серо-светло-зеленый	Зеленый	Темно-зеленый
CoO	Светло-синий	Синий	Темно-синий
NiO	Светло-зеленый	Светло-салатный	Салатный

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В первом случае синтез пигментов осуществлялся на основе мела Волковысского, обогащенного кварцевого песка Гомельского ГОКа. Состав шихты рассчитывался с учетом сохранения соотношения оксидов в химической формуле волластонита CaSiO₃. Дополнительно в состав масс вводились следующие компоненты: минерализатор H₃BO₃, оксиды-хромофоры CoO, NiO, Fe₂O₃, Cr₂O₃. Согласно ранее проведенным исследованиям, минерализатор вводился в состав масс в количестве 2,5 мас. %* сверх 100 % [3].

Кварцевый песок Гомельского ГОКа состоит из частиц с размером зерен 0,01–2,00 мм, минеральный состав песка — в основном α-кварц и примеси полевого шпата, слюды и других минералов. Химический состав кварцевого песка представлен следующими оксидами, мас. %: CaO — 0,65; SiO₂ — 96,70; Al₂O₃ — 1,40; Fe₂O₃ — 0,05; Na₂O — 0,16; K₂O — 0,17.

Мел Волковысский — слабосцементированная осадочная карбонатная порода, образованная практически полностью кальцитом (91,0 %–98,5 %). Химический состав мела представлен следующими оксидами, мас. %: MgO — 1,90; SiO₂ — 2,29; Al₂O₃ — 0,30; TiO₂ — 0,29; Fe₂O₃ — 0,15; CaO — 53,40; п.п.п. — 42,21.

Исходные компоненты тонко измельчали, просеивали через сито № 0056 (остаток на сите 0,5 %–1,0 %), тщательно перемешивали до однородного состояния и подвергали термообработке в электрической печи при температуре 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

В зависимости от вида используемого оксида-хромофора в исследуемой системе были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: светло-зеленого, зеленого, коричневого, синего, голубого цветов (таблица 1). Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Пигменты, обожженные при температуре 1000 °C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует о недостаточном количестве в них цветонесущей фазы. Выявлено, что оптимальной температурой синтеза является 1200 °C. При более высокой температуре наблюдается спекание шихты. При указанной температуре получены порошки средней плотности, имеющие насыщенную окраску (рис. 1, 2).

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ-1В с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В ходе проведения экспериментов были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов (таблица 2). На кривых спектрального отражения пигментов, содержащих оксид Cr₂O₃, доминирующая длина

* Здесь и далее по тексту содержанию компонентов приведено в массовых процентах.

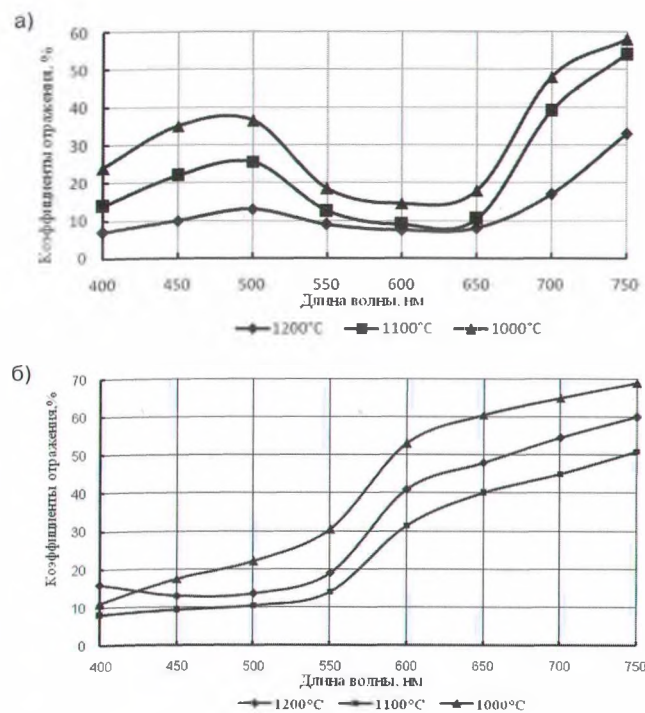


Рис. 1. Кривые спектрального отражения кобальт- и хромсодержащих пигментов (а, б) в зависимости от температуры обжига

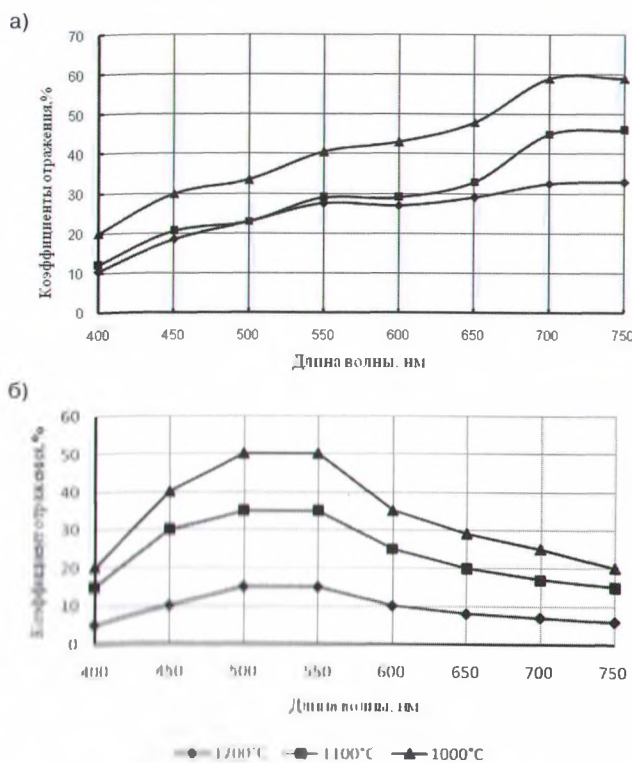


Рис. 2. Кривые спектрального отражения железо- и никельсодержащих пигментов (а, б) в зависимости от температуры обжига

Таблица 2. Цветовые характеристики оптимальных составов пигментов

Оксиды переходных 3d-элементов	Координаты цветности		Доминирующая длина волны, нм	Чистота тона, %
	x	y		
CoO	0,129	0,197	480	46
Cr ₂ O ₃	0,243	0,573	530	38
Fe ₂ O ₃	0,523	0,349	586	30
NiO	0,311	0,479	558	37

волны располагается в области 500–530 нм, что соответствует зеленой области спектра.

Кривые спектрального отражения железосодержащих пигментов характеризуются наличием максимума в области 580–590 нм. Коэффициенты спектра отражения у кобальтсодержащих пигментов возрастают в области 470–487 нм, что соответствует сине-голубому цвету. Пигменты, синтезированные с использованием оксида никеля, характеризуются доминирующей длиной волны в области 558–562 нм. Цветовая гамма пигментов, синтезированных с использованием оксида Fe₂O₃, светло-коричневая с максимумом кривой поглощения в области 580–590 нм.

Установлено, что коэффициенты отражения никельсодержащих пигментов достаточно высокие (80 %–90 %); это соответствует светлым малонасыщенным тонам. Введение оксида кобальта в количестве 5 % в исходный состав привело к образованию пигментов широкой цветовой гаммы: от бледно-голубого до сине-черного цвета, обусловленного типом координации иона Co²⁺. Синий и голубой цвета полученных кобальтсодержащих пигментов, по мнению авторов, обус-

ловлены присутствием ионов кобальта, находящихся в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Пигменты, окрашенные оксидом никеля (II), характеризуются светло-зеленым цветом, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов может быть обусловлена тетраэдрической координацией иона никеля (II) и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав пигментов (рис. 3, 4). Установлено, что основными кристаллическими фазами являются: α-кварц, кристобалит, ортосиликаты кобальта (II), никеля (II) и железа (III). Также отмечается присутствие дифракционных максимумов, характерных для непрореагировавших оксидов NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, CoO, количество которых при повышении температуры синтеза снижается. Можно предположить, что оксиды-хромофоры не полностью участвуют в реакциях фазообразования.

По данным рентгенофазового анализа в процессе синтеза пигментов по мере повышения температуры происходит формирование цветонесущей фазы,

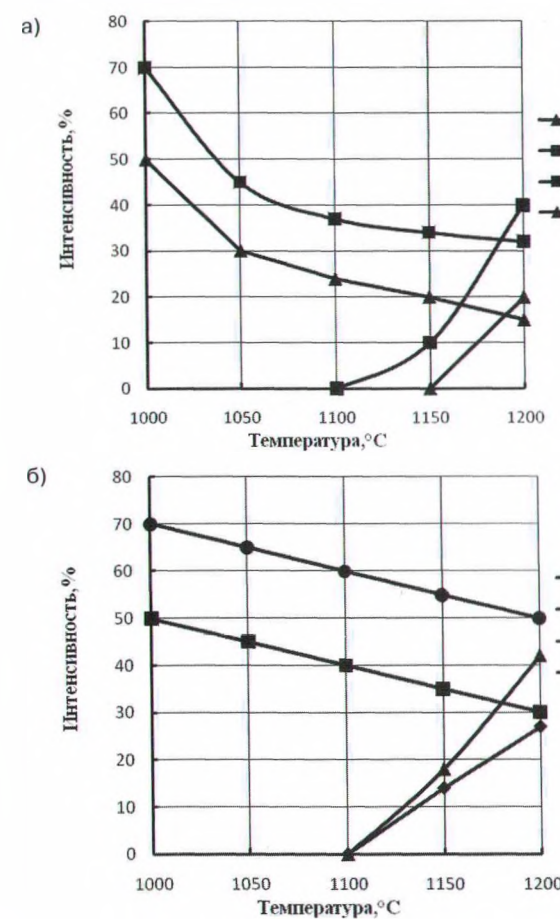


Рис. 3. Изменение интенсивности дифракционных максимумов основных кристаллических фаз кобальт- и железосодержащих пигментов (а, б) в зависимости от температуры обжига

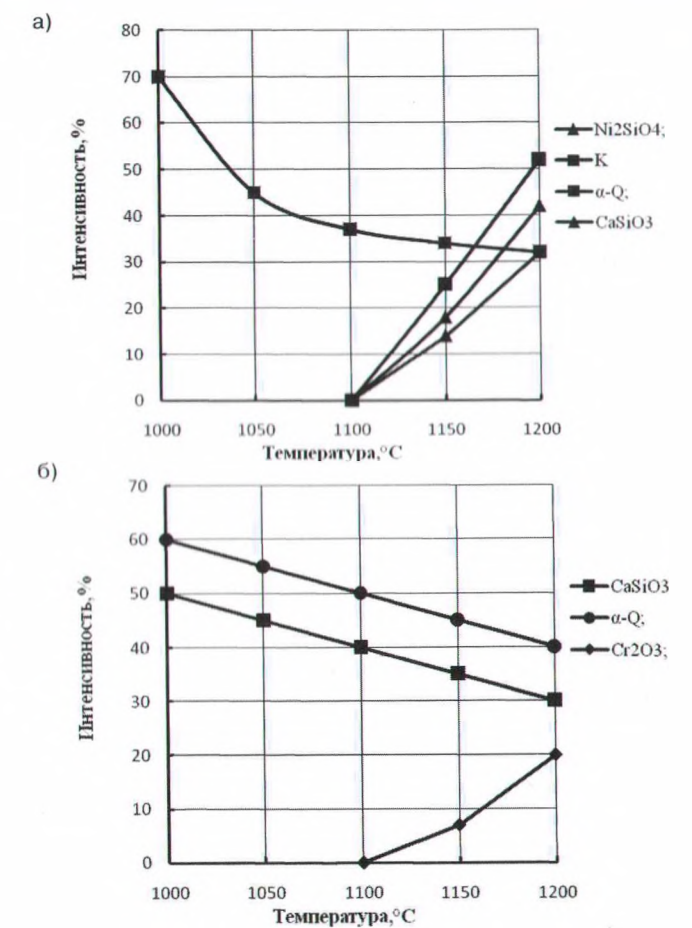


Рис. 4. Изменение интенсивности дифракционных максимумов основных кристаллических фаз никель- и хромсодержащих пигментов (а, б) в зависимости от температуры обжига

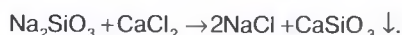
Таблица 2. Характеристики цветности пигментов в зависимости от состава и условий получения

Окрашивающий ион	Температура обработки, °С	Координаты цветности		Длина волны, нм	Чистота тона, %
		x	y		
Ni ²⁺	600	0,320	0,433	550	50
Cr ³⁺		0,211	0,551	515	67
Fe ³⁺		0,413	0,386	590	52
Co ³⁺		0,134	0,258	485	68
Fe ³⁺	800	0,523	0,349	610	69
Co ³⁺		0,129	0,197	480	70
Ni ²⁺		0,311	0,479	550	60
Cr ³⁺		0,243	0,573	530	75

имеющей состав Co_2SiO_4 . Количество ортосиликата кобальта особенно возрастает при температуре 1200 °С. Одновременно происходит уменьшение количества α -кварца и оксида кобальта, что, по мнению авторов, связано с протеканием процессов фазообразования.

В составах, содержащих оксид никеля (II), отмечают ортосиликат никеля (Ni_2SiO_4), α -кварц, также фиксируется кристобалит. В составах, содержащих оксид железа (III), присутствуют фаялит (FeSiO_3), α -кварц, кристобалит. По мере повышения температуры количество ортосиликатов кобальта (II) и никеля (II) увеличивается.

Во втором случае синтез пигментов осуществлялся по гель-технологии с использованием жидкого стекла и раствора хлорида кальция. В основе процесса лежит реакция:



В соответствии с нормативными источниками для обеспечения оптимальных параметров проведения синтеза применялся 15 %-ный раствор CaCl_2 . В качестве соединений, обеспечивающих окрашивание получаемых пигментов, использовались растворы солей переходных металлов ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с массовой долей растворенного вещества 35 %. Полученные осадки сушили и обжигали при температуре 600 °С и 800 °С.

В результате проведенных исследований изучены спектральные характеристики полученных пигментов. Спектры отражения для синтезированных пигментов в зависимости от вида окрашивающего компонента и условий получения представлены на рис. 3. Координаты цветности приведены в таблице 3.

При визуальной оценке пигментов выбраны оптимальные составы, содержащие максимальное количество ионов-хромофоров.

Методом рентгенофазового анализа установлены особенности фазообразования в полученных осадках. Результаты рентгенофазового анализа образцов пигментов с использованием жидкого стекла представлены на рис. 3.

Анализ фазового состава показывает, что в осадочном пигменте присутствует большое количество рентгеноаморфной фазы, а также небольшое количество псевдоволастонита (CaSiO_3) и ранкинита ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Окраска пигмента обеспечивается за счет адсорбции ионов хромофоров на поверхности образующихся кристаллических фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиц, И. В. Керамические пигменты: учебник / И. В. Пиц, Г. Н. Мисловникова. — Минск: Высшая школа, 2005. — 235 с.
2. Погребенков, В. М. Керамические пигменты на основе кванций магневых силикатов / В. М. Погребенков, М. Б. Седольникова, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. — 1996. — № 1-2. — С. 30-32.
3. Пиц, И. В. Керамические пигменты на основе природных минералов / И. В. Пиц, Е. М. Барановская // Стекло и керамика. — 2007. — № 5. — С. 10-13.

Статья поступила в редакцию 13.07.2010.

Повышение температуры термообработки до 600 °С не приводит к значительному снижению рентгеноаморфной фазы, однако происходит разложение ранкинита и образование ортосиликата кальция Ca_2SiO_4 . Также наблюдается образование метахромида кальция $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$.

При дальнейшем повышении температуры обжига до 800 °С количество рентгеноаморфной фазы значительно уменьшается. Однако в значительном количестве присутствует фаза кристобалита, что свидетельствует о кристаллизации его из аморфной фазы при данной температуре. Также образуются воластонит CaSiO_3 и метахромит кальция $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$, что, по мнению авторов, связано со сложными процессами фазообразования, протекающими в этом температурном интервале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены особенности синтеза керамических пигментов с использованием традиционного порошкового метода и гель-метода. Установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимых хромофоров с типом и количеством формирующихся кристаллических фаз, цветовыми характеристиками исследуемых пигментов. Установлено, что основными цветонесущими фазами являются ортосиликаты переходных металлов и их оксиды. Сравнительная характеристика температурно-временных параметров показывает, что при использовании гель-метода формирование кристаллических цветонесущих фаз происходит при температуре на 200 °С–300 °С ниже по сравнению с порошковым методом.
2. Получены пигменты широкой палитры: зеленого, коричневого, голубого цветов. Цвет пигментов изменяется в зависимости от вида и количества используемых хромофоров, модификаторов и минерализаторов. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 50 %–69 %, жаростойкостью более 1100 °С и кислотостойкостью к раствору 1 н. HCl 99,1 %–99,2 %.
3. В результате проведения промышленных испытаний в ОАО "Керамин" и ОАО "Брестский комбинат строительных материалов" получены положительные результаты. Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.