

666  
Р 69

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.С.М.КИРОВА

На правах рукописи

УДК 666.291.5

РОМАНЕНКО ЗИНАИДА АЛЕКСАНДРОВНА

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ  
КАЛЬЦИЕВО-СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ И  
ГЛИНОЗЕМА

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Минск 1986

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и в проблемной НИИ стекла и силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

Научные руководители- заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор технических наук, профессор БОБКОВА Нинель Мионовна

кандидат технических наук, доцент  
ПИЩ Иван Владимирович

Официальные оппоненты- доктор технических наук, профессор, МАСЛЕННИКОВА Галина Николаевна  
( Московский институт управления народного хозяйства ).

кандидат технических наук  
ШИШКАНОВ Григорий Яковлевич (Минский НИИ строительных материалов ).

Ведущая организация - Всесоюзный научно- исследовательский институт строительной керамики

Защита диссертации состоится декабря 1986 г. в час. на заседании специализированного совета К 056.01.04 в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова по адресу: 220630, Минск, ул.Свердлова, 13 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ ноября 1986 г

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
к.т.н., доцент

*Е.М. Дятлова* Е.М. Дятлова

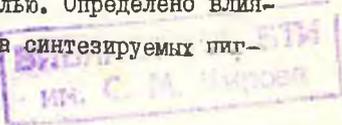
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В XII пятилетке большие задачи поставлены перед промышленностью строительных материалов. Возрастающие потребности в фарфоро-фаянсовых и керамических изделиях требуют увеличения выпуска и расширения ассортимента керамических пигментов, предназначенных для создания красочных покрытий. Однако, дальнейшее расширение ассортимента сдерживается дефицитом сырьевых компонентов, применяемых для получения керамических пигментов, таких как оксиды циркония, сурьмы, олова, свинца, кадмия, празеодима и др. Для удовлетворения потребности в керамических пигментах необходимо проводить их синтез на основе доступных и недорогостоящих компонентов, каковыми являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и наиболее распространенных оксидов переходных металлов - хрома, кобальта, ванадия. Производство керамических пигментов является энергоемким процессом, следовательно, разработка новых составов должна предусматривать и снижение температуры их обжига.

Анализ работ в области синтеза керамических пигментов показал, что имеющиеся керамические пигменты не всегда удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям по цветовым характеристикам, устойчивости к химическим реагентам и расплавам глазури, зачастую содержат токсичные, дефицитные и дорогостоящие компоненты.

Цель работы. Разработать составы температуроустойчивых керамических пигментов на основе недефицитных и недорогостоящих компонентов кальциево-силикатной системы и глинозема. В задачу исследований входило: изучение возможности получения керамических пигментов в системах  $\text{CaO-SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с введением  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и некоторых интенсификаторов окраски; изучение влияния соотношения  $\text{CaO:SiO}_2$  на чистоту тона пигментов и определение оптимальных составов; исследование фазовых и структурных превращений в процессе синтеза пигментов; установление цветообразующих кристаллических фаз и интерпретация природы их окраски.

Научная новизна работ. Доказана возможность синтеза температуроустойчивых керамических пигментов на основе системы  $\text{CaO-SiO}_2$  с введением хромофоров -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ранее практически не исследованной с этой целью. Определены влияния соотношения  $\text{CaO:SiO}_2$  на чистоту тона синтезируемых пиг-



ментов и установлено оптимальное соотношение, обеспечивающее максимальную чистоту тона.

Показано, что устойчивость разработанных пигментов к действию химических реагентов и высоких температур обусловлена образованием тугоплавких и химически стойких силикатных кристаллических фаз  $-Ca_2SiO_4, Ca_3Si_2O_7, Zn_2SiO_4, Ba_2SiO_4$ .

Установлены цветообразующие кристаллические фазы и определена природа их окраски. Цветообразующие фазы  $-Ca_2SiO_4, CoCr_2O_4, CaCrO_4, LaCr_2O_4, Ca_2V_2O_7, BaCrO_4, BaCr_2O_4$  обеспечивают окраску пигментов за счет  $d-d$ -переходов и переходов с переносом заряда в ионах хромофоров.

Для пигментов на основе глинозема выявлена зависимость чистоты тона от содержания  $Cr_2O_3$  и параметров кристаллической решетки шпинели  $ZnAl_2O_4$ . Показано, что цвет розового пигмента возникает в результате образования центров окраски при встраивании ионов  $Cr^{3+}$  в кристаллическую решетку  $ZnAl_2O_4$ .

Практическая ценность. Разработаны составы температуроустойчивых пигментов сиреневого, сине-зеленого, зеленого, салатного и розового тонов с использованием недорогостоящих и недефицитных сырьевых материалов. Полученные пигменты предназначены для декорирования фарфоро-фаянсовых и керамических изделий. Пигменты сине-зеленого и зеленого цвета внедрены на керамическом заводе "Горн" Главлентростра с экономическим эффектом 20,5 тыс.руб. Пигмент салатного цвета внедрен на Воронежском заводе фаянсовых изделий с экономическим эффектом 24,5 тыс.руб.

Апробация работы. Результаты работы доложены на конференциях молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии (Вильнюс - 1982г, Рига - 1984г), на координационном совещании "Неорганические пигменты и наполнители" (Черкассы, 1984г.), XIV конференции силикатной промышленности и науки о силикатах (Будапешт, 1985г.), Всесоюзном совещании "Керамика-86" (Москва, 1986г.), на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ им.С.М.Кирова (Минск, 1982-1985гг.).

По теме диссертации опубликовано 5 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Диссертационная работа изложена на 90 страницах, содержит 37 рисунков,

30 таблиц, Список использованной литературы включает 120 наименований .

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Состояние работы. Рассмотрены работы, посвященные синтезу керамических пигментов на основе различных соединений - циркона, виллемита, граната, муллита, форстерита и др. Показано, что только целенаправленный синтез позволяет получать пигменты с заданными цветовыми характеристиками и придавать им необходимые физико-химические свойства.

Сделан вывод о возможности разработки керамических пигментов, устойчивых к действию высоких температур, глазури и флюсов на основе недефицитных и недорогостоящих компонентов кальциево-силикатной системы и глинозема.

Методы исследования. Синтез керамических пигментов проводился путем твердофазового спекания шихт, приготовленных из химически чистых реактивов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и обогащенного кварцевого песка. Спекание проводилось в электрической печи при температуре 1000-1200°C с выдержкой 1 час. Полученный спек размалывали до остатка на сите № 0,063 и 0,05% и далее промывали до нейтральной реакции водной вытяжки.

Значения цветовых характеристик - чистота тона, коэффициент отражения, цветовой тон определены по спектрофотометрическим кривым отражения, полученным на автоматическом спектрофотометре СФ-18 в диапазоне длин волн 400-750 нм.

Рентгенофазовый анализ продуктов обжига проведен на дифрактометре ДРОН-2 ; дифференциально-термический анализ порошков шихт пигментов выполнен в интервале температур 20-1200°C на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдеш. Структурные изменения изучены методом инфракрасной спектроскопии на приборе ИК-20 в области 400-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Химическая стойкость пигментов определялась в соответствии с ГОСТ 473.1.81 - ГОСТ 473.11.81 по потере массы после обработки растворами  $\text{HCl}$  (20,4%),  $\text{NaOH}$  (35%) и  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Синтез керамических пигментов на основе кальциево-силикатной системы

Использование кальциево-силикатных систем для получения пигментов предопределяется высокими физико-химическими

ми свойствами силикатов кальция. Получение керамических пигментов на основе системы  $\text{CaO-SiO}_2$  позволяет использовать недорогостоящее и недефицитное сырье. В качестве хромофоров применялись оксиды переходных металлов -  $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CoO}, \text{V}_2\text{O}_5$ , которые способны при относительно низких температурах 800-900°C образовывать окрашенные соединения с  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . В качестве добавок, улучшающих согласно литературным данным, пигментные свойства вводились  $\text{ZnO}, \text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### Синтез керамических пигментов

в системе  $\text{CaO-SiO}_2$  с введением  $\text{CoO}$  и  $\text{ZnO}$

Для синтеза пигментов в данной системе изучено 2 серии составов. В I серии исследовано влияние  $\text{CoO}$  и  $\text{ZnO}$  на значения цветовых характеристик пигментов при постоянном соотношении  $\text{CaO:SiO}_2=1:2$ . В соответствии с диаграммой состояния при отношении  $\text{CaO:SiO}_2=1$  образуется максимальное количество относительно неутюплавкого метасиликата кальция. Повышенное количество  $\text{SiO}_2$  введено для дополнительного получения  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4, \text{Co}_2\text{SiO}_4$ . На основании изучения цветовых характеристик пигментов I серии установлено оптимальное количество  $\text{CoO}$  и  $\text{ZnO}$ , при котором получен керамический пигмент сиреневого цвета с чистотой тона 23%, коэффициентом отражения 25%, цветовым тоном 465 нм.

Во II-й серии экспериментов изучено влияние соотношения  $\text{CaO:SiO}_2$  на чистоту тона сиреневого пигмента при постоянном содержании  $\text{CoO}$  и  $\text{ZnO}$ , установленном в I серии опытов. Определено, что при соотношении  $\text{CaO:SiO}_2=1:2$  пигмент сиреневого цвета имеет наилучшие цветовые характеристики, указанные выше. В результате исследований разработан состав сиреневого керамического пигмента № 25.

Исследование фазового состава пигмента № 25, обожженного при различных температурах, показало, что первоначально при температуре 800°C образуется цинк-кобальтовая шпинель  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ . При повышении температуры обжига до 900°C наблюдается разложение  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ . Продукты распада  $\text{ZnO}$  и  $\text{CoO}$  взаимодействуют с  $\text{SiO}_2$ , в результате чего формируется кобальтсодержащий виллемит  $(\text{Zn, Co})_2\text{SiO}_4$ . Образование кальциево-силикатных фаз  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  происходит при температурах 900 и 1100°C, соответственно. Проведенный рентгенофазовый анализ позволил установить, что цветообразующей кристаллической фазой является  $(\text{Zn, Co})_2\text{SiO}_4$ .

При исследовании структуры кристаллических фаз в пигменте № 25, установлено, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Расположение минимума отражения на спектрофотометрической кривой пигмента № 25 в области 550–650 нм подтверждает октаэдрическое расположение ионов  $\text{Co}^{2+}$  (рис. I). В таком положении катиона  $d-d$  квантовые переходы электронов запрещены. Известно, что ощущение цвета возникает при поглощении света с длиной волны, энергия которой равна энергии перехода электрона в возбужденное состояние, вызванное  $d-d$ -переходами или переходами с переносом заряда от лиганда к металлу и обратно, или от одноименных катионов, находящихся в разной степени окисления. Следовательно, можно предположить, что сиреневый цвет пигмента № 25 обусловлен переходами с переносом заряда (ICB-переход) между ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , а также между ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ .

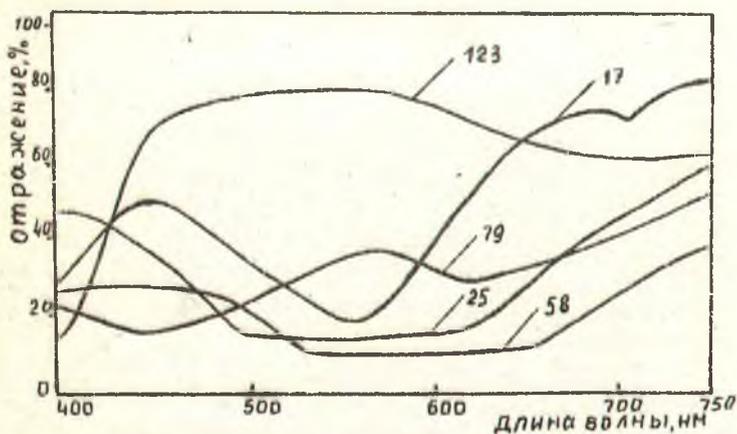


Рис. I. Спектрофотометрические кривые отражения оптимальных пигментов № 25, 58, 79, 123, 17

Определение зависимости чистоты тона от температуры обжига позволило установить оптимальную температуру синтеза пигмента № 25 -  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Керамический пигмент № 25 сиреневого цвета предложен для получения цветных керамических и фарфоро-фаянсовых изделий, обжиг которых проходит при температурах  $900-1200^{\circ}\text{C}$ .

Синтез керамических пигментов в системе  
CaO-SiO<sub>2</sub> с введением CoO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Для расширения цветовой гаммы пигментов в кальциево-силикатную систему введены CoO в виде Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Синтезировано 2 серии пигментов. В пигментах I серии соотношение CaO:SiO<sub>2</sub> взято равным 1:1, т.е. более высококальциевое, чем в предыдущем случае; изменилось содержание CoO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество CaO повышено в связи с возможностью образования хромата кальция в виде красящей кристаллической фазы. По кривым отражения пигментов I серии рассчитаны цветные характеристики, на основании которых определен оптимальный состав пигмента № 58 сине-зеленого цвета с чистотой тона 29 %, коэффициентом отражения 13 %, цветовым тоном 502,5 нм.

Во II-й серии экспериментов исследовано влияние соотношения CaO:SiO<sub>2</sub> на чистоту тона сине-зеленого пигмента при постоянном содержании CoO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что соотношение CaO:SiO<sub>2</sub>=1:1 является оптимальным для пигментов данной системы, которое обуславливает максимальную чистоту тона.

При исследовании фазового состава пигмента № 58 определено, что при 800°C формируется кобальт-хромовая шпинель CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и хромат кальция CaCrO<sub>4</sub>, который разлагается в интервале температур 1000-1060°C до хромита кальция. Сопутствующая кристаллическая фаза - ортосиликат кальция α'-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> способствует температуроустойчивости пигмента, так как является тугоплавкой кристаллической фазой с температурой плавления 2130°C.

Структура кристаллических фаз пигмента № 58 представлена тетраэдрами [SiO<sub>4</sub>], [CoO<sub>4</sub>] и [CrO<sub>4</sub>]-октаэдрами. Согласно рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим исследованиям, а также в соответствии с литературными данными, установлено, что в красящих фазах CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ионы Cr<sup>3+</sup> находятся в октаэдрическом расположении, а ионы Co<sup>2+</sup> - в тетраэдрическом. При октаэдрическом расположении ионов хромофоров относительно ионов кислорода d-d-переходы теоретически запрещены, но в результате поляризующего действия ионов O<sup>2-</sup> запрещение снимается. Следовательно, цвет соединений CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> очевидно обусловлен именно d-d квантовыми переходами электронов в ионах Co<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup>.

Оптимальная температура синтеза пигмента 1200°C, он рекомендован для получения цветных фарфоро-фарфоровых и кера-

мических изделий .

Синтез керамических пигментов в системе  
 $\text{CaO-SiO}_2$  с введением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Данная система исследована с целью расширения цветовой гаммы зеленых пигментов, так как ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{V}^{5+}$  способны окрашивать глазури в зеленые тона.

В изучаемой системе синтезированы пигменты 2-х серий. В I-й серии разработаны пигменты с постоянным содержанием  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и изменяющимся количеством  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Пигменты имели цвет от грязно-зеленых до зеленых тонов. Установлено, что при отношении  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1$  пигмент зеленого цвета обладает максимальной чистотой тона 50%, коэффициентом отражения 17%, цветовым тоном 535 нм.

Во II-й серии опытов исследовано влияние соотношения  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  на чистоту тона зеленого пигмента. Расчет цветовых характеристик по кривым отражения пигментов II-й серии позволил определить, что максимальные значения имеет пигмент № 79 при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ . В результате проведенных экспериментов установлен оптимальный состав зеленого пигмента № 79. Рентгенофазовым анализом продуктов обжига состава № 79 в интервале температур 600–1000°C выявлено формирование при 700°C пированадата кальция  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , метаванадата кальция  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$  и хромата кальция  $\text{CaCrO}_4$ . Метаванадат кальция  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$  при обжиге до 800°C плавится с образованием  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . При 1000°C происходит формирование анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Согласно рентгенофазовому анализу цветообразующими фазами являются хромат и пированадат кальция, структура которых, согласно инфракрасной спектроскопии представлена группами  $[\text{CrO}_4]$ ,  $[\text{VO}_4]$ . Ионы  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{V}^{5+}$  имеют тетраэдрическую координацию. По данным Сакайно цвет ионов  $\text{Cr}^{6+}$  обусловлен ПЗ-переходами между ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ . Для ионов  $\text{V}^{5+}$  в тетраэдрическом расположении  $d-d$ -переходы являются разрешенными, что и обуславливает их цвет.

Оптимальная температура синтеза пигмента № 79 – 1000°C. Пигмент рекомендован для декорирования фарфоро-фаянсовых и керамических изделий .

Синтез керамических пигментов в системе  
 $\text{CaO-SiO}_2$  с введением  $\text{BaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

С целью синтеза керамического пигмента салатового цвета

в кальцево-силикатную систему введены  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$ , так как известно, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$  могут образовывать соединения желто-зеленого цвета -  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . Аналогично предыдущим исследованиям были приготовлены 2 серии пигментов, в I-й из которых определено влияние содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$  на чистоту тона пигментов, а во II-й серии исследовано влияние соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  на цветовые характеристики при оптимальном постоянном количестве  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$ . На основании расчета цветовых характеристик полученных пигментов установлен оптимальный состав пигмента салатного цвета № 123.

Рентгенофазовым анализом выявлены цветообразующие кристаллические фазы пигмента № 123, которыми являются хромат и хромит бария -  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . Хромат бария образуется при температуре  $600^\circ\text{C}$ , хромит бария - при  $1060^\circ\text{C}$ . Силикатными фазами, способствующими температурной и химической устойчивости пигмента служат ортосиликаты кальция и бария.

Структура кристаллических фаз пигмента представлена группами  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{CrO}_4]$  и  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ . На основании проведенных исследований, а также в соответствии с литературными данными можно сделать вывод, что носителями цвета в красящих фазах являются ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ . Как указывалось в предыдущих разделах цвет ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом расположении вызван  $d-d$ -переходами, а цвет ионов  $\text{Cr}^{6+}$  обеспечивается за счет ПЗ-переходов между ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ .

Синтез керамического пигмента № 123 при температуре  $1200^\circ\text{C}$  обуславливает высокие цветовые характеристики - чистоту тона 65%, коэффициент отражения 41%, цветовой тон 574 нм. Пигмент № 123 рекомендован для получения цветных глазурованных покрытий по керамическим и фарфоро-фаянсовым изделиям.

#### Синтез керамических пигментов на основе глинозема

Анализ обзора литературы показал, что получение розового керамического пигмента с использованием недефицитных материалов возможно на основе глинозема, в кристаллическую решетку которого могут встраиваться ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , вызывая тем самым розовое окрашивание. Однако такие пигменты не устойчивы и при высоких температурах обесцвечиваются в глазурах. Для получения температуроустойчивого пигмента на основе глинозема исследована система  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-2\text{CaO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot5\text{H}_2\text{O}$ .

Применение бората кальция обусловлено его способностью интенсифицировать окраску благодаря усилению поляризации ионов хромофоров. Исследовано 2 серии составов. В I-й серии получены розовые керамические пигменты, содержание компонентов в которых колебалось в пределах (мол. дол., %):  $Al_2O_3$  88,5 -94;  $Cr_2O_3$  1-5,5;  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$  -const=5. Однако, при апробировании полученных пигментов в глазурах они утратили интенсивную розовую окраску, за исключением пигмента, содержащего 3 мол. дол., %  $Cr_2O_3$ . Во II-й серии в составы пигментов введен  $ZnO$ , который, как известно из литературы, способен стабилизировать окраску. По кривым отражения пигментов II-й серии определены цветные характеристики, на основании которых выявлен пигмент с максимальной чистотой тона 25%, коэффициент отражения 40%, цветовой тон 700 нм (рис.1). При испытании в глазурах оптимальный пигмент № 17 сохранил интенсивную розовую окраску.

Изучением фазового состава пигмента № 17 в интервале температур 600-1200°C установлено образование галита  $ZnAl_2O_4$  при температуре выше 800°C, структура которого, согласно ИКС, представлена группами  $[Zn_4]_{II}$   $[AlO_4]$ . Для определения количества  $ZnAl_2O_4$  в пигменте № 17, обожженном при температуре до 1200°C проведен количественный рентгенофазовый анализ. Проведенные расчеты показали, что в конечных продуктах обжига пигмента № 17 содержится 50 %  $ZnAl_2O_4$ . Для выяснения поведения  $Cr_2O_3$  по отношению к  $ZnAl_2O_4$  рассчитан параметр „а“ кубической шпиннели  $ZnAl_2O_4$  в пигментах, содержащих от 3,94 до 15 %  $Cr_2O_3$  по формуле:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2 \theta}}$$

где а - параметр кубической решетки, нм ,

h, k, l - индексы интерференции плоскости,

θ - угол сканирования, град.,

λ - длина волны рентгеновского излучения, равная 0,154 нм

Таблица I

Изменение параметра „а“ кубической шпиннели  
в зависимости от количества  $Cr_2O_3$

Количество $Cr_2O_3$ в пигментах, %	3,94	7,0	10,0	15,0
параметр „а“, нм	0,8118	0,8126	0,8165	0,8195

Параметр „а“ шпиннели  $ZnAl_2O_4$ , синтезированной при 1400°C, равен

0,808 мкм.

Согласно данным таблицы I с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  возрастает параметр "а" кристаллической решетки  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . С целью установления связи между количеством  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и чистотой тона розовых пигментов на основе глинозема был проведен расчет цветовых характеристик пигментов с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 3,94 до 15 мас.%. В результате было найдено, что с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  происходит снижение чистоты тона пигментов от 25 до 16%. На кривых отражения наблюдается смещение минимума отражения в области 570 и 700 нм, характерных для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , в длинноволновую часть спектра при увеличении количества хромофора, что ведет к снижению чистоты тона. Такое уменьшение чистоты тона розовых пигментов, окраска которых обусловлена ионами  $\text{Cr}^{3+}$  подтверждается исследованиями С.В. Грум-Гржимайло, согласно которым при увеличении количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$  возрастает роль октаэдров из ионов  $\text{O}^{2-}$ , окружающих ион хромофора. Чем больше в кристалле размер данных октаэдров, тем меньше поляризуется ион хрома, в результате чего минимум отражения сдвигается в длинноволновую часть спектра, а розовая окраска ослабевает. В результате установлено, что для получения розового керамического пигмента на основе глинозема содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не должно превышать 3 мол. дол. %.

Обжиг пигмента № 17 следует вести при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , так как при данной температуре выделяется максимальное количество  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , в кристаллическую решетку которого входят ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , образуя центры окраски. По литературным данным ионы  $\text{Cr}^{3+}$  способны также входить в кристаллическую решетку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В пигменте № 17 имеется  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Пигменты I серии, содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и борат кальция имеют розовый цвет, но при апробировании в глазурях они утратили его, что свидетельствует о нестабильности твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученный керамический пигмент № 17 розового цвета предложен для декорирования керамических и фарфоровых изделий.

#### Исследование химической устойчивости разработанных пигментов

Химическая устойчивость пигментов является одним из важнейших свойств, свидетельствующих об их сопротивляемости к растворяющему действию глазури и флюсов. Пигменты составов № 17, 25, 58, 79, 123 испытывали в 20,4% растворе  $\text{HCl}$ , 35% растворе  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Химическая устойчивость  
оптимальных пигментов

Номер пигмента	Химическая устойчивость, %		
	20,4 % р-р HCl	35 % р-р NaOH	H <sub>2</sub> O
17	99,0	99,0	99,9
25	98,0	98,0	99,9
58	98,2	98,3	99,9
79	98,0	98,0	99,8
123	98,5	98,8	99,8

Согласно проведенным исследованиям установлено, что разработанные пигменты практически не растворимы в химических реагентах и следует ожидать высокой устойчивости их в расплавах глазурей и флюсов.

Опытно-промышленная апробация керамических  
пигментов и внедрение в производство

С целью проверки лабораторных и теоретических результатов исследований проведены промышленные испытания в условиях керамического завода "Горн" ГлавЛенстроя, выпускающего керамические пигменты. Пигменты № 25, 58, 79, 123, 17 вводились в глазурь ЗС-5 в количестве 7 %, которая использовалась для декорирования облицовочных и фасадных плиток. Обжиг плиток проводился в печи марки ЦЭП-357 при температуре 900-1200°C. Все пигменты сохранили свой цвет в глазури, не имели разнотона по всему печному пространству и рекомендованы к внедрению.

Керамический пигмент № 58 сине-зеленого цвета внедрен на керамическом заводе "Горн". Объектом для сравнения служит пигмент № 34 сине-зеленого цвета, выпускаемый заводом, в состав которого входят (мас. %): CoO - 10; ZnO - 16; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 31; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 43. Экономический эффект от замены пигмента № 34 на пигмент № 58 в количестве 7,4 т составляет 6,54 тыс. руб.

Зеленый керамический пигмент № 79 также внедрен на керамическом заводе "Горн". В качестве объекта сравнения использован пигмент № 8, производимый на заводе, содержащий (мас. %): Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 72; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8; CoO - 12; ZnO - 8. При выпуске 7 т

пигмента № 79 взамен пигмента № 8 экономический эффект составил 14 тыс.руб.

Пигмент салатого цвета № 123 внедрен на Воронежском заводе фарфоровых изделий. Объектом для сравнения принят пигмент ВК-52, выпускаемый на ВЗФИ, в состав которого входят (%):  $Cr_2O_3$  32,35;  $ZnO$  - 21,57;  $Co_3O_4$  - 10,78;  $Al_2O_3$  - 38,82;  $H_3BO_3$  - 4,41. Экономический эффект при выпуске 10 т пигмента № 123 составил 24,6 тыс.руб.

Технико-экономические показатели разработанных пигментов по сравнению с базовыми представлены в таблице 3.

Таблица 3

Технико-экономические показатели разработанных пигментов и базовых

Свойства	Цвет пигментов и номер											
	сиреневый		синие-зеленый		зеленый		салатовый		розовый			
	25	ВК-41	58	34	79	8	123	ВК-52	17	68		
Чистота тона, %	25	18	29	20	50	47	65	57	25	19,5		
Цветовой тон, нм	465	455	502,5	502	535	520	574	580	700	700		
Температура обжига, °С	1100	1300	1200	1300	1000	1200	1200	1300	1200	1160		
Стоимость	Ит, руб		5339	6849	2891	2229	2280	4278	381	2848	513	1488

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность синтеза температуроустойчивых керамических пигментов на основе недорогостоящих и недефицитных компонентов системы  $CaO-SiO_2$ , ранее практически не использованной для этой цели. Получены пигменты сиреневого, синие-зеленого, зеленого и салатого тонов.

2. Показано, что соотношение  $CaO:SiO_2=1:2$  обуславливает максимальное формирование цветообразующих и стабилизирующих окраску силикатных кристаллических фаз. В пигментах с кальцийсодержащими красящими фазами соотношение  $CaO:SiO_2$  должно составлять 1:1.

3. На основе системы  $CaO-SiO_2$  с введением  $CoO$  и  $ZnO$  полу-

чен керамический пигмент № 25 сиреневого цвета, красящей фазой которого является кобальтсодержащий виллемит. Сиреневый цвет  $(Zn, Co)_2SiO_4$  обусловлен переносом заряда между ионами  $O^{2-}$  -  $Co^{3+}$  и ионами  $Co^{2+}$  -  $Co^{3+}$ . Определена оптимальная температура синтеза  $1100^\circ C$ , позволившая получить пигмент сиреневого цвета с чистотой тона 23%, коэффициентом отражения 25%, цветовым тоном 465 нм.

4. Установлено, что в системе  $CaO-SiO_2$  с добавкой  $CoO$  и  $Cr_2O_3$  можно получить пигменты сине-зеленого цвета. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии выявлены цветообразующие фазы оптимального пигмента № 58 - хромит кальция  $CaCr_2O_4$  и кобальта  $CoCr_2O_4$ , структура которых представлена  $[CoO_4]$ -тетраэдрами и  $[CrO_6]$ -октаэдрами. Сине-зеленый цвет пигмента обусловлен  $d-d$ -квантовыми переходами электронов в ионах  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ . Обжиг пигмента № 58 при оптимальной температуре  $1200^\circ C$  обеспечивает ему чистоту тона 29%, коэффициент отражения 13% при цветовом тоне 502,5 нм.

5. Выявлено, что введение  $Cr_2O_3, V_2O_5, Al_2O_3$  в кальциево-силикатную систему позволяет расширить цветовую гамму зеленых пигментов. Разработан оптимальный состав зеленого пигмента № 79. Показано, что соотношение  $CaO:SiO_2=1:1$  и  $V_2O_5:Cr_2O_3=1:1$  обуславливает пигменту чистоту тона 50%, коэффициент отражения 17% при цветовом тоне 535 нм. Комплексными методами исследования определены цветообразующие фазы пигмента № 79 - хромат кальция  $CaCrO_4$  и пированадат кальция  $Ca_2V_2O_7$ . Зеленый цвет пигмента вызван  $d-d$ -переходами ионов  $V^{5+}$  и переходами с переносом заряда между ионами  $O^{2-}$  и  $Cr^{6+}$ . Температура синтеза пигмента № 79 -  $1000^\circ C$ .

6. Установлено, что при введении  $Cr_2O_3$  и  $BaO$  в систему  $CaO-SiO_2$  можно синтезировать пигменты салатных тонов. Определен состав оптимального пигмента № 123 салатного цвета с чистотой тона 65%, коэффициентом отражения 41%, цветовым тоном 574 нм. Цвет пигмента обусловлен наличием красящих фаз - хромата и хромита бария ( $BaCrO_4, BaCr_2O_7$ ). Окраска  $BaCr_2O_7$  вызвана перемещениями электрического заряда между ионами  $O^{2-}$  и  $Cr^{6+}$ . Цвет  $BaCr_2O_7$  возникает в результате  $d-d$ -переходов электронов иона  $Cr^{3+}$ . Оптимальная температура синтеза пигмента № 123 -  $1200^\circ C$ .

7. Методом рентгенофазового анализа определены цветообразующие фазы пигментов, полученных на основе силиката  $CaO-SiO_2$ .

Показано, что химическая и температурная устойчивость пигментов обеспечивается формированием тугоплавких соединений -  $Ca_2SiO_4$ ,  $Ca_3Si_2O_7$ .

8. На основе глинозема разработан состав розового керамического пигмента № 17. Установлено, что введение  $ZnO$  способствует стабилизации розового цвета пигмента, обуславливающего образование ганита  $ZnAl_2O_4$ , в кристаллическую решетку которого встраиваются ионы  $Cr^{3+}$ . Ионы  $Cr^{3+}$ , внедряясь в кубическую решетку  $ZnAl_2O_4$  образуют центры окраски, что и приводит к появлению розового цвета. Показано, что изменение содержания  $Cr_2O_3$  от 3,94 до 15,0% вызывает увеличение параметра "а" кристаллической решетки  $ZnAl_2O_4$  от 0,808 до 0,8195 нм при одновременном снижении чистоты тона розового пигмента от 25 до 16%. В результате определено оптимальное количество  $Cr_2O_3$  - 3 мол. дол.%, позволяющее получить пигмент розового цвета с чистотой тона 25%, коэффициентом отражения 40%, цветовым тоном 700 нм. Максимальное количество ганита образуется при обжиге до 1200°C.

9. Промышленные испытания разработанных пигментов подтвердили их пригодность для декорирования керамических и фарфоро-фаянсовых изделий при температуре обжига 900-1200°C. Пигменты составов № 25, 58, 79, 123, 17 рекомендованы к внедрению.

10. Экономический эффект от внедрения пигментов № 58 (сине-зеленого цвета) и № 79 (зеленого цвета) на керамическом заводе "Горн" ГлавМенстроя составил 20,5 тыс. руб. Внедрение салатного пигмента № 123 на Воронежском заводе фаянсовых изделий позволило получить экономический эффект 24,0 тыс. руб.

На составы разработанных пигментов получены авторские свидетельства СССР № 1011574, 1014806, 1031926, 1082778, 1114633.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

1. Фазовые превращения при синтезе хром-кобальтсодержащих пигментов // Ишч И. В., Ротман Т. И., Рыськ Н. А., Дроздова З. А. // Стекло, ситаллы и силикаты. Минск.: Высшая школа. -- 1984. -- Вып. 13. -- С. 51-54.

2. Дроздова З. А. Синтез и исследование сиреневого керамического пигмента со структурой шпинели // Тезисы докладов XII конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии. Рига. -- 1984. -- С. 119-121.

3. Пиц И.В., Ротман Т.И., Дроздова З.А. Фазовые превращения ванадийсодержащего пигмента // Стекло и керамика.—М.—1984.—С.24-25.

4. Пиц И.В., Ротман Т.И., Дроздова З.А. Пигменты для легкоплавких эмалей // Стекло и керамика.—М.—1984.—№ 8.—С.24-25

5. Пиц И.В., Ротман Т.И., Дроздова З.А. Особенности синтеза розового керамического пигмента // Стекло и керамика.—М.—1986.—№ 10.—С.23-24.

6. А.С. СССР 1011574, МКИ<sup>3</sup>СОЗ С I/04 Керамический пигмент сиреневый / Пиц И.В., Скрипко Г.Г., Дроздова З.А., Горемыкин В.А., Бирюкова К.Е., БИ № 14, 1983.

7. А.С. СССР 1014806, МКИ<sup>3</sup>СОЗ С I/04 Керамический пигмент зеленый / Пиц И.В., Скрипко Г.Г., Дроздова З.А., БИ № 16, 1983 .

8. А.С. СССР 1031926, МКИ<sup>3</sup>СОЗ С I/04 Керамический пигмент / Пиц И.В., Скрипко Г.Г., Дроздова З.А., Горемыкин В.А., Бирюкова К.Е. БИ № 28, 1983 .

9. А.С. СССР 1082778, МКИ<sup>3</sup>СОЗ С I/04 Керамический пигмент сине-зеленый / Пиц И.В., Ротман Т.И., Дроздова З.А., Голубовская Л.А. БИ № 12, 1984.

10. А.С. СССР 1114633, МКИ<sup>3</sup>СОЗ С I/04 Керамический пигмент розовый / Пиц И.В., Ротман Т.И., Дроздова З.А., Полушкин С.А. БИ № 35, 1984.

*З.В.П.*

Романенко (Дроздова) Зинаида Александровна

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КАЛЦИЕВО-СИЛИКАТНОЙ  
СИСТЕМЫ И ГЛИНОЗЕМА

Подписано в печать 21.II.86. АТ 13832 Формат 60x84/16

Печать офсетная. Усл.печ.л. I, I7. Усл.кр-отт I, I7. Уч.-изд. л. I

Тираж 100 экз. Заказ 656 . Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им.С.М.Кирова

220630.Минск, Свердлова, 13 а

Отпечатано на ротационной машине Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова

220630.Минск, Свердлова, 13