

В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук;
И.Е. Малашонок, доц., канд. хим. наук;
Н.А. Гвоздева, доц., канд. техн. наук;
С.Л. Радченко, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время актуальной задачей является защита от коррозии сооружений, техники, изделий из металлов. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых способов антикоррозионной защиты является нанесение лакокрасочных покрытий. При окрашивании металлических изделий основную противокоррозионную функцию выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого определяется природой компонентов лакокрасочного материала (ЛКМ), который представляет собой многокомпонентные композиции, содержащие пленкообразователи, растворители, пигменты, наполнители и другие добавки, используемые для получения покрытий [1].

Основой для производства керамических красок являются пигменты. Для расширения палитры керамических пигментов и использования в качестве исходных компонентов нашли широкое применение природные сырьевые материалы, которые используются в качестве кристаллических решеток-акцепторов (шпинель первого и второго типа, циркон, перовскит и др.). При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов (Cr^{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. При синтезе пигментов в решетку акцептора входят атомы d-элементов путем внедрения в междоузлия кристаллической решетки и образования твердых растворов внедрения с соблюдением электронейтральности, в случае ее нарушения образуются нестехиометрические соединения. Кроме того, с ионами-хромофорами могут образовываться твердые растворы вычитания и замещения. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200-1300°C). Окраска пигментов зависит не только от химической природы вводимого иона-хромофора, но и от координации, в которой он находится, а также от уровня симметрии координационного полиэдра.

Применение фосфатов позволяет расширить цветовую палитру пигментов, снизить температуру синтеза, исключить из состава шихты минерализаторы. На основе их структур синтезировано большое количество пигментов, в последние годы с целью расширения цветовой палитры и привлечения новых сырьевых материалов в качестве кристаллических решеток используются природные и искусственные фосфаты. При синтезе керамических пигментов на основе фосфатов используются особенности их кристаллических структур, в частности гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Неорганические фосфатные пигменты позволяют обеспечивать лакокрасочным покрытиям высокую химическую и коррозионную стойкость, благодаря диссоциации фосфатов под действием воды, проникающей в покрытие с образованием комплексной кислоты, которая реагирует с ионами железа на анодных участках. При этом на стальной поверхности образуются стабильные, прочно удерживаемые комплексные ингибиторы коррозии [2].

Эффективность защитного действия грунтовок определяется их адгезионно-когезионными, диффузионными и электрохимическими свойствами, на которые оказывают влияние все компоненты ЛКМ, в том числе и пигменты, важными характеристиками которых являются укрывистость, коррозионная стойкость, реакция водной вытяжки (рН).

Целью работы является изучение возможности синтеза керамических пигментов на основе гидроксиапатита, полученного из костяного шрота - промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей животных при получении преципитата, а также разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью, установление взаимосвязи температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

Применение фосфатов позволяет расширить цветовую палитру пигментов, снизить температуру синтеза, исключить из состава шихты минерализаторы. На основе их структур синтезировано большое количество пигментов, в последние годы с целью расширения цветовой палитры и привлечения новых сырьевых материалов в качестве кристаллических решеток используются природные и искусственные фосфаты.

При синтезе керамических пигментов на основе фосфатов отмечаются особенности их кристаллических структур, в частности гид-

роксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. В структуре апатита возможны изо-морфные замещения в анионной и катионной подрешетках.

Учитывая тип структуры гидроксиапатита, для синтеза пигментов был избран метод пропитки костяной золы растворами солей 3d-элементов, с последующей сушкой суспензии при температуре 90-100°C в сушильном шкафу, обжигом при 1000-1050-1100°C, помолом синтезированного пигмента до остатка на сите №0056 более 0,5% и промывкой в центрифуге. В качестве ионов-хромофоров использовались ионы Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , которые вводились в состав масс водными растворами соответствующих солей в количестве 5-25% в пересчете на оксиды.

Химический состав обожженного шрота, мас. %: Na_2O – 0,91; MgO –0,75; P_2O_5 – 29,39; CaO – 69,02. Костный шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ равным 2,36, у гидроксиапатита оно равно 1,31, соответственно.

Согласно результатам рентгенофазового анализа обожженный шрот является типичным гидроксиапатитом, присутствует карбонат кальция в виде ватерита. Таким образом, после обжига костяной муки при 800 °C образуется гидроксиапатит с каналами наполовину заполненными ионами OH^- . Оставшиеся каналные вакансии могут заполняться ионами-хромофорами Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} . Наличие такой структуры гидроксиапатита позволит синтезировать на его основе керамические термостойкие пигменты.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора в исследуемой системе были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: серо-голубого, синего, темно-синего, салатного, фиолетового, зеленого, светло-зеленого цвета. 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 1100°C. При указанной температуре получены порошки средней плотности, имеющие насыщенную окраску.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 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.

тов оптимальных составов. На кривых спектрального отражения пигментов, содержащих ион Cr^{3+} , доминирующая длина волны располагается в области 500–530 нм, что соответствует зеленой области спектра. Коэффициенты спектра отражения у кобальтосодержащих пигментов возрастают в области 470–487 нм, что соответствует синеголубому цвету. Синий и голубой цвет полученных кобальтсодержащих пигментов, вероятно, обусловлен присутствием ионов кобальта, находящимися в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Установлено, что коэффициенты отражения никельсодержащих пигментов достаточно высокие (80–90%), что соответствует светлым малонасыщенным тонам. Пигменты, окрашенные ионом Ni^{2+} , характеризуются светло-зеленым цветом, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона никеля (II) и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Для изучения процесса фазообразования в исследуемых системах, методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав пигментов. Установлено, что основными кристаллическими фазами являются: гидроксиапатит, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, а также ионы – хромофоров в виде соответствующих оксидов. Вероятно, максимальная температура обжига 1100°C является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена адсорбцией ионов-хромофоров на поверхности гидроксиапатита.

В результате проведенных исследований разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих, высокую термическую и химическую стойкость.

Установлены оптимальные составы с чистотой тона 23-45%, кислотостойкостью к раствору 96%-ной H_2SO_4 97,8-98,5%, щелочестойкостью к 20%-ному NaOH 96,5-98,8%, pH водной вытяжки составил 8,2-11.

В результате проведения испытаний синтезированных пигментов получены положительные результаты. Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов, С. Г. Синтез керамических красок / С.Г. Туманов // Стекло и керамика. – 1984. – №5. – С. 237–262.
2. Пищ, И.В. Керамические пигменты: учеб. пособие / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Мн.: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.