

Студент гр. 9 Радецкая С.С.
Научный руководитель – Пищ И.В.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Пигменты являются одной из составных частей керамических красок. В настоящее время расширение ассортимента керамических пигментов на основе недефицитных материалов является актуальной задачей. Она может быть решена, в частности, на основе соединений, содержащих оксиды кальция, магния, кремния. Эти оксиды входят в обширную группу порообразующих минералов цепочечной структуры, называемых пироксенами. Типичным представителем пироксенов является диопсид.

Диопсид представляет собой тройное соединение $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, плавящееся конгруэнтно при температуре 1381°C . Подобно другим силикатам для диопсида характерно сочленение тетраэдров (SiO_4) за счет катионов Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} и др., располагающихся в октаэдрах по-разному относительно друг друга. Такая структура позволяет допустить предположение об изоморфном замещении, при котором одни ионы минерала замещаются на другие. В структуре не происходит изменений, если соотношение радиусов катионов, участвующих в изоморфизме, не более 15%.

В изоморфном замещении диопсида могут участвовать Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др. Это свидетельствует о возможности получения пигментов с различной окраской. Кроме того, синтез можно производить при относительно низкой температуре без применения минерализаторов.

В качестве сырьевых материалов можно использовать минеральное сырье, содержащее оксиды CaO , MgO , SiO_2 , например такие недефицитные минералы как доломит $\text{Ca}\cdot\text{Mg}[\text{CO}_3]_2$, магнезит MgCO_3 , кальцит CaCO_3 , тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

Была проведена разработка составов керамических пигментов на основе диопсида.

Fe_2O_3 окрашивает пигмент в коричнево-красные цвета, Cr_2O_3 в зеленый цвет. NiO придает пигментам серо-зеленые тона. CoO окрашивает в сине-фиолетовые цвета. Интенсивность цвета зависит от концентрации вводимого красящего оксида.

Частично заменяли SiO_2 на P_2O_5 и Al_2O_3 при введении тех же красящих оксидов. Al_2O_3 положительно влияет на фазообразование, так как цвета пигментов получались более яркими. P_2O_5 также изменяет окраску пигментов, делая их цвета более насыщенными. Предположительно P_2O_5 реагирует с компонентами шихты еще при приготовлении пигмента, т. е. до обжига. Даже необожженные пигменты имеют достаточно интенсивные цвета, а при их промывке фильтрат практически прозрачен.

В составе диопсида $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ проводили частичное или полное замещение на красящие оксиды Co , Ni , Cr , Fe .

При замещении MgO на CoO (0,1–1,0 моль) цвет пигмента изменяется от розового до фиолетового. При частичной замене SiO_2 на Al_2O_3 цвет пигмента темно-синий, а при полной – голубовато-сиреневый. Наиболее яркий по цвету пигмент содержит 0,7–0,9 моль CoO . При замене SiO_2 на Al_2O_3 снижается температура синтеза (на 50 – 70°C).

Пигменты, полученные в результате введения в их состав NiO взамен MgO , приобретают салатовый и темно-зеленый цвет. При замещении в диопсиде MgO на оксиды железа цвет пигмента изменяется от розовато-серого до коричневатого, при этом плотность спеков синтезируемых пигментов увеличивается, что указывает на возможность проведения процесса синтеза при более низких температурах (на 70 – 100°C).

При замене SiO_2 на кремнегель (остаток химического производства фосфорной кислоты, обладающий высокой степенью дисперсности и светлым тоном) плотность спеков возрастает, что позволяет снизить температуру синтеза.

При введении Cr_2O_3 цветовая гамма пигментов меняется от серо-голубых до зеленых тонов. С уменьшением содержания Cr_2O_3 в диоксидсодержащем пигменте снижается температура его синтеза.

Исследование влияния добавок оксидов группы RO на температуру спекания и цветовые характеристики кобальто- и никелесодержащих пигментов показало, что такие оксиды, как BaO, ZnO, обуславливают снижение температуры синтеза кобальтосодержащих пигментов, а SrO – ее увеличение. В присутствии оксида цинка окраска пигмента может переходить от сиреневой до фиолетовой, в присутствии SrO – от темно-фиолетовой до сине-зеленой.

При введении минерализаторов, в частности оксида бора, пигменты приобретают более насыщенную окраску, которая изменяется от сине-сиреневой до темно-синей.

По цветовым характеристикам оптимальным является пигмент №1 содержащий Co_2O_3 и ZnO. Этот пигмент ярко-сиреневого цвета отличается невысокой температурой синтеза (1150°C).

При введении BaO и Cr_2O_3 образуется пигмент №2 ярко салатового цвета.

Для пигментов №№ 1, 2 были определены цветовые характеристики, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Цветовые характеристики пигментов

Номер пигмента	Цвет пигмента	Температура обжига, °C	Доминирующая длина волны, нм	Чистота цвета, %
1	ярко-сиреневый	700	481,5	8
		900	480	9,5
		1100	478	14,5
2	ярко-салатовый	700	574,5	65
		900	574	50
		1200	573,5	39

Из таблицы видно, что чистота цвета пигмента №1 увеличивается с ростом температуры. В качестве оптимальной температуры синтеза рекомендовано 1100°C , т. к. при ней наблюдается максимальная чистота цвета. Для второго пигмента установлено, что при низких температурах чистота цвета выше. Однако при введении такого пигмента в глазурь происходит вспучивание, что свидетельствует о неполном протекании твердофазных реакций. Для пигмента синтезированного при 1200°C вспучивание отсутствует.

Фазовый состав исследуемых пигментов был определен методом качественного рентгенофазового анализа. Во всех пигментах прослеживается наличие основной кристаллической фазы пироксена со структурой диоксида $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$.

Синтезированные оптимальные составы пигментов были подвергнуты испытанию на химическую устойчивость к 4% растворам CH_3COOH и Na_2CO_3 , а также дистиллированной воде. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Химическая устойчивость оптимальных пигментов

Номер пигмента	4% CH_3COOH	4% Na_2CO_3	4% дистил. H_2O
1	97,63	98,08	98,88
2	93,89	94,64	97,66

Из таблицы видно, что пигменты имеют низкую растворимость в указанных реагентах. В результате проведенного исследования можно предположить, что полученные диоксидсодержащие пигменты позволяют расширить палитру стойких керамических красок.

Синтезированные пигменты оптимальных составов были опробованы в глазурях для керамических облицовочных плиток. Исследования показали, что пигменты окрашивают глазури в сиреневые и салатовые цвета.