

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ СО СТРУКТУРОЙ ДИОРТОСИЛИКАТОВ

М.Б. Седельникова, Н.В. Лисенко, В.М. Погребенков

Томский политехнический университет

E-mail: smb@mail.tpu.ru

Изучены процессы синтеза керамических пигментов со структурами диортосиликатов – геленита, гардистонита и окерманита при использовании природного волластонита и нефелинового шлама. Установлено, что реакции синтеза идут в области температур 1100...1200 °С более успешно с участием нефелинового шлама, чем с волластонитом, но наличие в нефелиновом шламе оксида железа негативно сказывается на цветовых свойствах кобальт- и никельсодержащих пигментов.

Ключевые слова:

Диортосиликаты, хромофор, кристаллическая структура.

Key words:

Diortosilikaty, chromophore, crystal structure.

Введение

Синтез керамических пигментов с кристаллическими решетками различных типов происходит в результате введения в них переходных элементов Периодической системы. 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. Наиболее устойчивой и яркой окраской обладают пигменты шпинельного ряда, имеющие кубическую структуру [1]; высокими хромофорными качествами отличаются пигменты группы гранатов [2], также кристаллизующихся в кубической сингонии; известны пигменты цирконового ряда [3] тетрагональной сингонии.

Целью представленной работы было исследование возможности получения керамических пигментов со структурами диортосиликатов – геленита, гардистонита, окерманита с использованием слюдянского волластонита и нефелинового шлама Ачинского глинозёмного комбината.

Минералы геленит, гардистонит, окерманит относятся к группе мелилита (тетрагональная сингония). Это ортосиликаты, имеющие в основе структуры кремнекислородные мотивы из сдвоенных изолированных тетраэдров. По составу мелилит можно рассматривать как промежуточный минеральный вид в изоморфном ряду, конечными членами которого являются геленит и окерманит: $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7] \dots \text{Ca}_2[\text{Mg}_2\text{SiO}_7]$. Ион Mg^{2+} в структуре окерманита изоморфно замещается ионом Al^{3+} (Zn^{2+}) при одновременном замещении одного иона Si^{4+} ионом Al^{3+} , чем достигается электростатическая нейтральность структуры. Ионы Mg^{2+} (Al^{3+} , Zn^{2+}) расположены в узлах и в центре квадрата, причем каждый находится в окружении четырех ионов кислорода. Ионы Ca^{2+} располагаются в окружении 8 ионов кислорода [4].

Экспериментальная часть

Синтез структур диортосиликатов осуществляли с использованием волластонита и нефелиново-

го шлама согласно реакциям, представленным на схеме (рис. 1). Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав исходного сырья

Сырьё	Массовое содержание, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	R ₂ O	MgO	п.п.п.
Нефелиновый шлам Ачинского глинозёмного комбината	29,12	3,66	4,55	53,20	3,06	1,45	4,96
Слюдянский волластонит	51,70	0,11	–	46,48	0,16	1,23	0,32

Содержание волластонита CaSiO_3 в породе составляет 96 мас. %. Нефелиновый шлам – продукт переработки природных нефелиновых руд при получении глинозема [5]. Минералогический состав нефелинового шлама представлен, в основном, двухкальциевым силикатом $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, содержание которого составляет в среднем 70...75 мас. %. В качестве второстепенных фаз присутствуют гидросиликаты кальция, гидроферриты и др.

Окрашенные керамические пигменты со структурами геленита, гардистонита и окерманита получали путём эквимольного замещения оксидов кальция, алюминия, цинка, магния, участвующих в данных реакциях, на оксиды-хромофоры в количестве 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 моль.

Керамические пигменты получали по следующей методике. Тонкоизмельчённые волластонит и нефелиновый шлам смешивали с подшихтовочными оксидами алюминия, кремния, кальция, магния, в смесь добавляли соли элементов-хромофоров – железа, кобальта, никеля, хрома. Высушенные смеси обжигали при температуре 1100...1200 °С, спек размалывали до остатка на сите № 0063 не более 0,2 %.

В процессе обжига происходит синтез кристаллических структур диортосиликатов, внедрение ионов-хромофоров в синтезируемые структуры, образование цветонесущих фаз. Кобальтсодержащие пигменты окрашены в синие и сине-зелёные тона, окраска никельсодержащих пигментов коле-

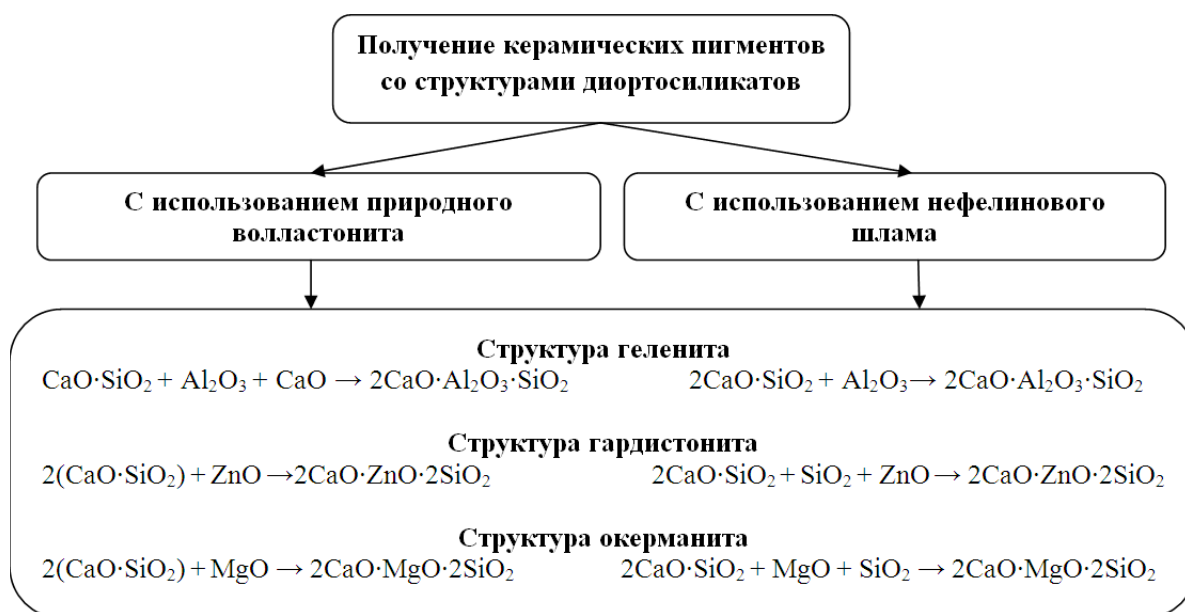


Рис. 1. Схема получения керамических пигментов со структурами диортосиликатов при использовании природного волластонита и нефелинового шлама

Таблица 2. Цвет пигментов и надглазурных красок после обжига

№ пигмента, хромофор	Цвет пигментов	Цвет надглазурных красок	№ пигмента, хромофор	Цвет пигментов	Цвет надглазурных красок
С использованием волластонита			С использованием нефелинового шлама		
Структура геленита					
ЛВ1, CoO	Ярко-голубой	Ярко-голубой	ЛН15, CoO	Серо-голубой	Сине-фиолетовый
ЛВ3, CoO	Сине-зеленый	Тёмно-фиолетовый	ЛН17, CoO	Сине-зелёный	Фиолетовый
ЛВ6, NiO	Бирюзовый	Бирюзовый	ЛН22, NiO	Коричнево-серый	Зеленовато-коричневый
ЛВ9, Cr ₂ O ₃	Лимонно-желтый	Лимонно-желтый	ЛН19, Cr ₂ O ₃	Ярко-салатный	Зелёный
ЛВ13, Fe ₂ O ₃	Кирпичный	Кирпично-коричневый	ЛН26, Fe ₂ O ₃	Красно-кирпичный	Красно-коричневый
Структура гардистонита					
XB2, CoO	Голубой	Фиолетово-синий	ХН19, CoO	Зеленовато-синий	Тёмно-фиолетовый
XB3, CoO	Зеленовато-синий	Фиолетово-синий	ХН20, CoO	Тёмно-синий	–
XB6, NiO	Светло-песочный	Зеленовато-охристый	ХН22, NiO	Светло-кофейный	Желтовато-охристый
XB7, NiO	Охристый	Охристый	ХН23, NiO	Кофейный	Охристый
XB9, Cr ₂ O ₃	Розовато-бежевый	Зеленовато-коричневый	ХН25, Cr ₂ O ₃	Красновато-бежевый	Коричневый
XB11, Cr ₂ O ₃	Серо-зелёный	Коричневый	ХН27, Cr ₂ O ₃	Оливково-зелёный	Шоколадный
XB13, Fe ₂ O ₃	Золотистый	Золотистый	ХН29, Fe ₂ O ₃	Золотисто-коричневый	Светло-коричневый
XB14, Fe ₂ O ₃	Рыже-золотой	Рыже-золотой	ХН30, Fe ₂ O ₃	Коричневый	Коричневый
Структура окерманита					
ОВ1, CoO	Светло-синий	Серовато-фиолетовый	ОН14, CoO	Сине-серый	Сиренево-фиолетовый
ОВ6, NiO	Светло-оливковый	Желто-салатный	ОН17, NiO	Кофе с молоком	Салатный
ОВ8, Cr ₂ O ₃	Оливково-зеленый	Травянисто-зелёный	ОН20, Cr ₂ O ₃	Оливковый	Коричневато-зелёный
ОВ13, Fe ₂ O ₃	Шоколадный	Коричневый	ОН27, Fe ₂ O ₃	Песочный	Жёлто-коричневый

блется от светло-бирюзовой до светло-песочной и коричнево-серой, хромсодержащие пигменты имеют лимонно-жёлтую и оливковую окраску, а железосодержащие пигменты – красно-коричневые и золотистые оттенки (табл. 2). При повышении температуры обжига от 1100 до 1200 °С окраска кобальтсодержащих пигментов становится ярче и чище, а цвет железосодержащих пигментов темнеет. Окраска никельсодержащих пигментов зависит не только от температуры, но и от концентрации NiO. При увеличении температуры обжига от 1100 до 1200 °С пигменты с содержанием оксида никеля до 8 мас. % становятся ярче, а цвет пигментов с содержанием NiO 13...17 мас. % ухудшается.

Синтезированные пигменты исследовали с помощью рентгенофазового анализа с использованием излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$, шаг сканирования 4 °/мин, вре-

мя измерения интенсивности в точках сканирования 1 с, напряжение на трубке 35 кВ, сила тока 25 мА.

Результаты эксперимента

Исследование показало, что в результате синтеза геленита с использованием волластонита в пробе идентифицируется доминирующая фаза геленит ($d=0,307; 0,284; 0,175$ нм), где d – межплоскостное расстояние, а также присутствуют рефлексы, характерные для алюмината кальция ($d=0,554; 0,367; 0,298$ нм) и диалюмината кальция ($d=0,444; 0,350; 0,323$ нм), рис. 2.

Анализ рентгенограмм проб, полученных с использованием нефелинового шлама, показал, что в них образуется основная кристаллическая структура – геленит ($d=0,285; 0,231; 0,176$ нм); некото-

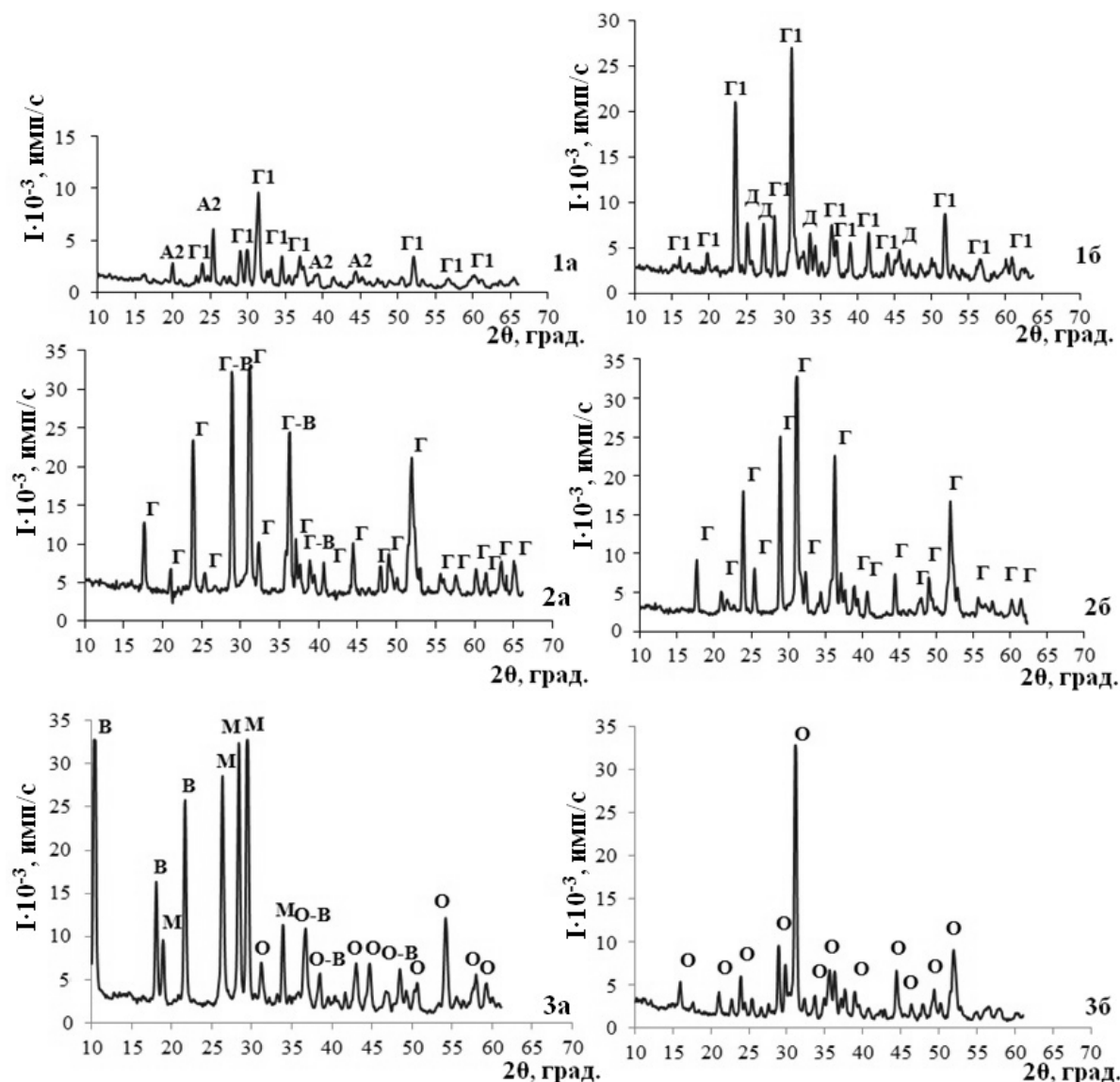


Рис. 2. Дифрактограммы геленитовых (1), гардистонитовых (2) и окерманитовых (3) проб, полученных при использовании волластонита (а) и нефелинового шлама (б), Г1 – геленит; А2 – алюминаты кальция; Д – двухкальциевый силикат; В – волластонит; М – мервинит; О – окерманит; Г – гардистонит

рые рефлексы небольшой интенсивности относятся к остаточной структуре двухкальциевого силиката ($d=0,379$; $0,267$; $0,189$ нм).

Фазовый состав пигментов кроме доминирующей кристаллической фазы геленита включает в себя шпинели NiAl_2O_4 ($d=0,465$; $0,243$ нм), CoAl_2O_4 ($d=0,244$; $0,156$ нм), а также оксиды Cr_2O_3 и Fe_2O_3 при содержании их в пигментах 0,1 моль (соответственно 5,36 и 5,63 мас. %). Сравнение рентгенограмм гелениновых проб из волластонита и нефелинового шлама показывает, что интенсивность дифракционных максимумов, характерных для геленита, выше для пробы, полученной с использованием нефелинового шлама (рис. 2).

Было также установлено, что полное формирование структуры гардистонита из волластонита происходит при температуре 1200°C . При добавлении хромофоров основная структура не изменяется, но появляются дополнительные кристаллические фазы: в никельсодержащих пигментах иден-

тифицируется свободный NiO ($d=0,240$; $0,208$; $0,147$ нм), в хромовых и железосодержащих пигментах — шпинели ZnCr_2O_4 ($d=0,251$; $0,241$; $0,208$ нм) и ZnFe_2O_4 ($d=0,298$; $0,254$; $0,162$ нм).

При синтезе гардистонита с использованием нефелинового шлама данная структура полностью формируется уже при температуре 1100°C . Но в пигментах присутствуют те же дополнительные кристаллические фазы. Наличие в фазовом составе пигментов хромсодержащих шпинелей обуславливает александритовый эффект в окраске пигментов. При небольшом содержании оксида хрома наблюдается розовато-бежевый цвет, вызванный встраиванием ионов хрома в более плотную кубическую структуру шпинели. С увеличением содержания Cr_2O_3 ионы хрома начинают встраиваться и в более рыхлую структуру гардистонита, в результате образуется зелёная окраска. Данный эффект может быть также связан с разрыхлением структуры шпинели при увеличении количества

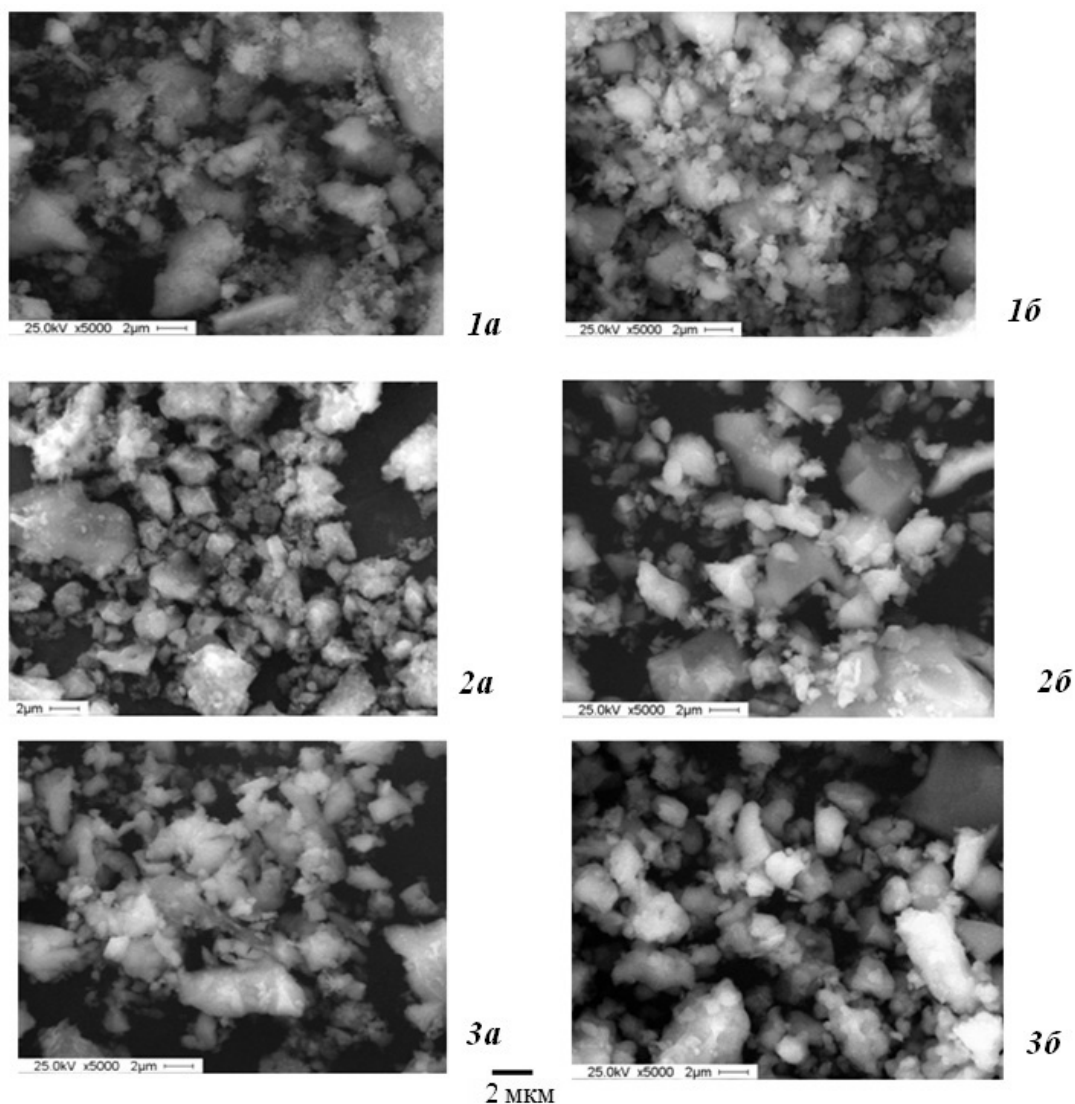


Рис. 3. Микрофотографии проб геленинового (1), гардистонитового (2) и окерманитового (3) состава, полученных при использовании волластонита (а) и нефелинового шлама (б)

ионов-хромофоров по аналогии с изменением окраски гранатов [6].

Из анализа рентгенограмм окерманитовых образцов следует, что в пробе, полученной с использованием волластонита при температуре 1200 °С, присутствуют несколько кристаллических фаз: мервинит ($d=0,469$; $0,315$; $0,303$ нм), окерманит ($d=0,287$; $0,210$; $0,167$ нм), волластонит ($d=0,491$; $0,406$; $0,247$ нм). Доминирует структура мервинита. Рентгенофазовый анализ окерманитовых проб, полученных с использованием нефелинового шлама, показал, что доминирующей фазой при температурах 1100 и 1200 °С является окерманит. На рентгенограммах железосодержащих окерманитовых пигментов с содержанием оксида железа 0,3 моль (15 мас. %) данный оксид фиксируется в виде самостоятельной фазы, общая интенсивность дифракционных максимумов снижается. В хромосодержащих пигментах кроме окерманита присутствует шпинель MgCr_2O_4 ($d=0,251$; $0,208$; $0,147$ нм).

Геленит, гардистонит и окерманит имеют одинаковую симметрию кристаллической решётки и характеризуются похожими морфологическими свойствами кристаллов. Микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515, рис. 3, подтверждают, что гардистонитовые и окерманитовые образцы, полученные как с использованием волластонита, так и нефелинового шлама, имеют похожую микроструктуру. Форма кристаллов – толстотаблит-

чатая, короткостолбчатая тетрагональная, октаэдрическая – характерная для минералов группы мелилита. Геленитовые образцы отличаются нечёткими очертаниями кристаллов.

Анализ спектральных данных отражения пигментов (рис. 4), записанных с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan, показывает, что при внедрении хромофоров одного типа в структуры геленита, гардистонита и окерманита образуется примерно одинаковая окраска, различающаяся лишь оттенками. В структуре перечисленных диортосиликатов встраивание ионов-хромофоров может идти в позициях Mg^{2+} (Al^{3+} , Zn^{2+}) с координационным числом 4 или Ca^{2+} с координационным числом 8. Исходя из близости ионных радиусов предполагается, что встраивание ионов-хромофоров предпочтительнее идёт в позициях магния (алюминия, цинка), что подтверждается окраской кобальтсодержащих пигментов, поскольку известно, что в тетраэдрической координации для Co^{2+} характерна синяя, сине-зелёная окраска [7]. На спектрах кобальтсодержащих пигментов наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в жёлто-оранжевой части спектра. Гардистонитовые пигменты с CoO отличаются более тёмной окраской, максимум поглощения имеет меньшую высоту.

Разнообразие окраски соединений железа зависит не только от различных типов оптического поглощения комплексов, но и от $d-d$ -переходов и пе-

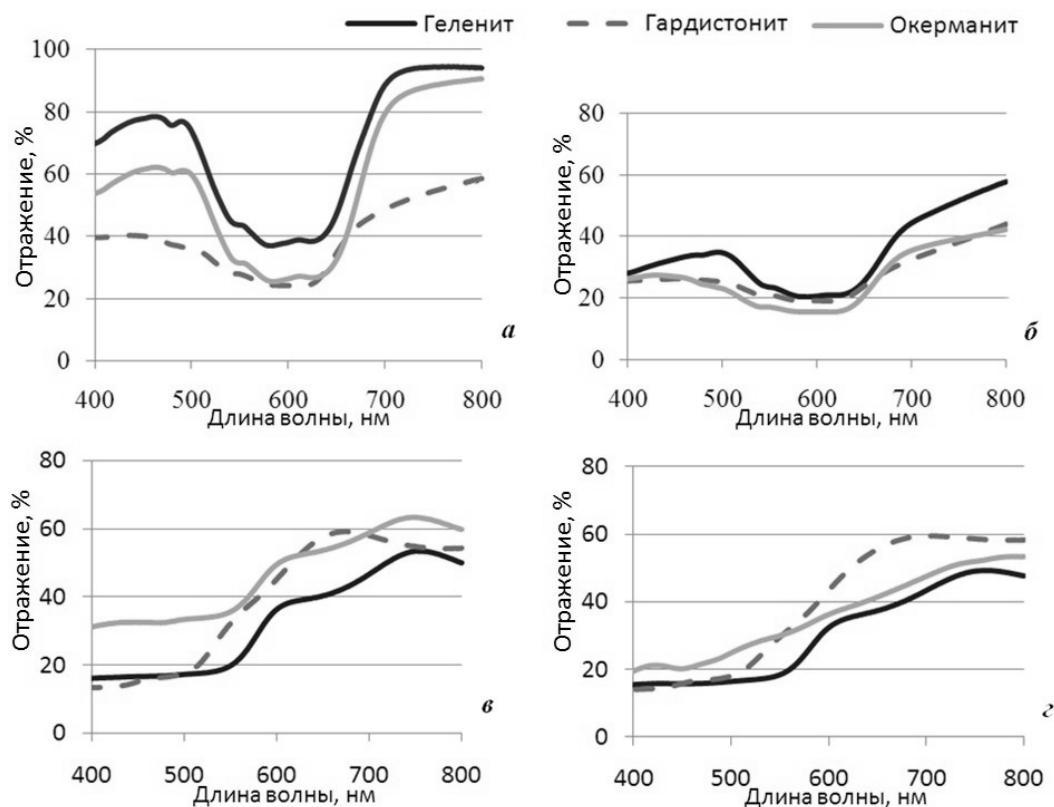


Рис. 4. Спектры отражения пигментов с CoO (а, б) и Fe_2O_3 (в, г), синтезированных с использованием волластонита (а, в) и нефелинового шлама (б, г)

переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ [7]. Например, зелёная окраска Fe^{3+} соответствует спектральным полосам $d-d$ -переходов, которые находятся в фиолетовой, синей и красной областях спектра. Красный, коричневый и бурый цвета в основном определяются интенсивной полосой переноса заряда.

Спектры отражения для железосодержащих пигментов характеризуют поглощение световых волн в сине-зелёной области и отражение в оранжево-красной; для гардистонитовых пигментов наблюдается сдвиг максимума отражения в область жёлто-оранжевых оттенков.

Сравнение спектров отражения пигментов, полученных с использованием волластонита и нефелинового шлама, подтверждает ухудшение окраски кобальтсодержащих пигментов, поскольку нефелиновый шлам содержит значительное количество оксида железа (4,55 мас. %), влияющего на изменение цвета. Спектры отражения становятся более «сглаженными», уменьшается глубина максимума поглощения. Для железосодержащих пигментов изменения окраски практически не наблюдается.

Синтезированные пигменты были опробованы в качестве надглазурных керамических красок. Цвет красок представлен в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов С.Г., Потраков В.П. Получение новых хромовых пигментов шпинельного типа // *Стекло и керамика*. — 1965. — № 6. — С. 2–5.
2. Быстриков А.С., Петров Ю.Ф. Исследование синтеза хромового пигмента гранатового типа // *Стекло и керамика*. — 1968. — № 8. — С. 14–16.
3. Masashi Shoyama, Hiroyuki Nasu, Kanichi Kamiya. Preparation of rare earth-zircon pigments by the sol-gel method // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 1998. — V. 106. — № 1231. — P. 279–284.
4. Бетехтин А.Г. Минералогия. — М.: Гос. изд-во минералог. лит-ры, 1950. — 958 с.
5. Шморгуненко Н.С., Корнев В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. — М.: Металлургия, 1982. — 128 с.
6. Васильев А.В. Александритовый эффект // *Вестник геммологии*. — 2003. — № 1 (8). — С. 28–38.
7. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. — 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Стройматериалы, 2009. — 224 с.

Выводы

1. Путём обжига в области температур 1100...1200 °С синтезированы керамические пигменты со структурой диортосиликатов — геленит, гардистонит и окерманит. Пигменты имеют яркую, разнообразную окраску и могут быть рекомендованы для получения керамических красок, окрашивания керамических масс, эмалей и глазурей.
2. Наличие в нефелиновом шламе оксида железа при концентрации свыше 4,55 мас. % негативно сказывается на цветовых свойствах кобальт- и никельсодержащих пигментов.
3. Использование нефелинового шлама для получения кристаллических структур геленита, гардистонита и окерманита даёт больший выход целевых минералов по сравнению с использованием волластонита. Основным минералом нефелинового шлама является β -2CaO·SiO₂, имеющий островную структуру. В отличие от данной структуры, в цепочечной структуре волластонита имеются прочные силоксановые связи Si-O-Si между тетраэдрами в цепочке. Для разрыва этих связей требуется больше энергии, поэтому процесс формирования производных структур диортосиликатов при участии волластонита идёт труднее.

Поступила 15.02.2011 г.