РАЗДЕЛ XVI. ХИМИЯ

Жиров С.Д., Кроль И.М., Баринаова О.П., Макарова Е.В.

Спектральные и морфологические характеристики керамических термостойких синих пигментов на основе легированного кобальтом виллемита

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
(Россия, Москва)

doi: 10.18411/lj-12-2018-152

idsp: ljjournal-12-2018-152

Аннотация

Синтезирован методом спонтанной кристаллизации из расплава ортосиликат цинка-кобальта состава $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$. Исследованы его морфологические особенности, рентгеноструктурные характеристики, спектры диффузного отражения и определены основные цветовые параметры. Установлено, что $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$ кристаллизуется в структурном типе виллемита, пространственная группа $R\bar{3}-(C3i2)$, имеет характерную для синего пигмента полосу в области 470-720 нм, цветовые характеристики составляют RGB (13; 82; 234)

Ключевые слова: Силикаты кобальта-цинка, спонтанная кристаллизация, кобальтсодержащий виллемит, спектры диффузного отражения, керамические термостойкие синие пигменты.

В настоящее время известны неорганические пигменты шпинельного, виллемитового, оксидного и других рядов [1, 2, 3, 4, 5]. Неорганические пигменты отличаются высокой термостойкостью и стойкостью к воздействию факторов окружающей среды [2, 4], что и обуславливает их применение в различных отраслях промышленности. Наиболее полно исследованы особенности их поведения при использовании в керамической промышленности для надглазурных и подглазурных красок для керамических изделий. Среди синих пигментов особый интерес представляют пигменты на основе виллемитового ряда, которые формируются в системе ZnO-CoO-SiO_2 , причём ионом-хромофором является Co^{2+} в тетраэдрической координации [2, 6]. Следует отметить, что в системе ZnO-CoO-SiO_2 (рис.1) [7, 8] формирование твёрдых растворов на основе виллемита Zn_2SiO_4 возможно в диапазоне от 0 мол. % Co^{2+} до 0,8 мол. % Co^{2+} . При дальнейшем увеличении концентрации кобальта формируется смесь твёрдых растворов на основе оливина и виллемита [7].

Рис. 1. а) Диаграмма состояния системы Co_2SiO_4 – Zn_2SiO_4 ; б) структура виллемита Zn_2SiO_4 .

Отечественными [2, 6, 8] и зарубежными исследователями [9, 10, 11, 12, 13] изучены процессы синтеза, некоторые оптические и технологические свойства кобальтсодержащих керамических пигментов. Установлено, что в системе ZnO-CoO-SiO_2 формируются стойкие пигменты синего цвета, которые могут найти широкое применение. В настоящее время виллемитовые пигменты получают твёрдофазным синтезом, осаждением из растворов, гидротермальным синтезом [2, 8, 10, 11, 13]. Исследование возможности получения виллемитовых синих пигментов методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве является актуальным.

Целью настоящей работы является исследования оптических и технологических характеристик керамических термостойких синих пигментов на основе легированного кобальтом виллемита, синтезированного методом спонтанной кристаллизации.

Методика эксперимента.

Синтез виллемитовых пигментов осуществляли спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи марки SNOL 8.2/1100, при двухчасовой выдержке и последующим охлаждением в режиме остывающей печи до температуры $22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При проведении исследований оптических и технологических синих виллемитовых пигментов были использованы следующие методы анализа и приборы: фазовый состав виллемитового пигмента определяли на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha=1.5418\text{ \AA}$, никелевый фильтр); гранулометрический состав – на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer micro фирмы Malvern Instruments); морфологию и размер синтезированных порошков $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$ – на электронном микроскопе (Jeol JSM-6510LV), спектры диффузного отражения – с использованием спектрофотометрического комплекса Ocean Optics (UV/VIS) в диапазоне длин волн $300\text{--}1100\text{ нм}$ (волновое число ν – от 9091 см^{-1} до 33333 см^{-1}).

Обсуждение результатов.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве синтезированы кристаллические порошки синего цвета состава $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$. Исходными компонентами служили оксид кобальта CoO (II) марки «чда» (ГОСТ 4467-79), оксид цинка ZnO марки «ч» (ГОСТ 6-10262-73), оксид кремния SiO_2 марки «ч» (ГОСТ 9428-73), хлорид натрия NaCl марки «хч» (ГОСТ 4233-77).

Для минимизации контакта исходных компонентов с материалом тигля осуществлялось компактирование методом шликерного литья в силиконовых формах.

Внешний вид компактированного шликера до и после синтеза, а также полученных кристаллических порошков представлен на рис. 2.

Рис. 2. Внешний вид образца до и после синтеза и полученного кристаллического порошка.

На основании рентгенофазового анализа установлено, что полученный твёрдый раствор $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$ кристаллизуется в структурном типе виллемита, рентгенограмма представлена на рис. 3.

Рис. 3. Рентгенограмма кристаллического порошка состава $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$.

Для синтезированного спонтанной кристаллизацией твердого раствора $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$ рассчитаны основные рентгеноструктурные характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры (a, c), объем (V) элементарной ячейки, рентгеновская плотность (ρ) пигмента $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$

Параметр эл. ячейки	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$
$\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$	14,04	9,12	1557,3	4,27

Исследование морфологии полученных кристаллических порошков (рис. 4) показывает преимущественное огранение гексагональными призмами, закрытыми ромбоэдрами с призматическим вытянутым габитусом. Средний размер частиц составил 12 мкм.

Рис. 4. Морфология полученных кристаллических порошков $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$, увеличение $\times 2500$ раз (электронный микроскоп).

Для анализа оптических характеристик керамического пигмента были получены спектры диффузного отражения, установлено формирование полосы, характерной для $[\text{CoO}_4]$ -группировки и отвечающей за переход ${}^4\text{A}_2\text{-}{}^4\text{T}_1 (t^5e^2)$ в области 470-720 нм, что соответствует синему цвету.

Рис. 5. Спектры диффузного отражения ортосиликата кобальта-цинка состава $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$.

Для кристаллических порошков на основании спектров диффузного отражения были определены цветовые характеристики в системе RGB (рис. 6) и номер цвета (HEX) [14].

Фотография кристаллического порошка ортосиликата кобальта-цинка $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$
Номер цвета (HEX) и координаты (RGB)	#0d52ea RGB (13; 82; 234)

Рис. 6. Цветовые характеристики полученного кристаллического порошка состава $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$.

Таким образом, показана возможность получения пигмента синего цвета на основе Изучение спектров диффузного отражения и цветовых характеристик полученного кристаллического порошка состава $\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{1.96}\text{SiO}_4$ указывает на возможность использования его в качестве керамического термостойкого пигмента.

1. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Технология пигментов и красителей. Учебное пособие для ВУЗов. Москва. НИУ МГСУ, 2015. С. 151.
2. Масленникова Г. Н., Пищ И. В. Керамические пигменты. — Минск: Высшая школа, 1987. — 132 с.
3. Туманов, С. Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов // Стекло и керамика. — 1967, № 6. — С. 36-38.
4. Туманов, С.Г. Синтез керамических пигментов шпинельного типа системы $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / С.Г. Туманов, В.П. Пырков, А.С. Быстриков // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1970, № 8. — С. 1499-1502.
5. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов, 3-е изд., перераб. и доп. — Ленинград: Госхимиздат, 1960. — 757 с.
6. Туманов, С. Г. Синтез виллемитовых пигментов / С. Г. Туманов, А. И. Глебычева, А. С. Быстриков, Л. П. Иванова // Тр. НИИ Стройкерамики. — 1971, №33. — С. 101-116.
7. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. / Н. А. Торопов, В. П.

8. Масленникова, Г. Н. Исследование замены SiO_2 на SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 в составе виллемитовых пигментов / Г.Н. Масленникова, Н.П. Фомина, А.И. Глебычева // Стекло и керамика. — 1976, № 7. — С. 28-30.
 9. Llusar, M. Color analysis of some cobalt-based blue pigments / M. Llusar, A. Forés, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós // Journal of European Ceramic Society — 2001, № 21. — P. 1121–1130.
 10. Ozel, E. Co-doped willemite ceramic pigments: technological behavior, crystal structure and optical properties / E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi // Journal of the European Ceramic Society. — 2010, V. 30 — P. 3319-3329.
 11. Ahamdane, H. Elaboration and characterization of $\text{Co-Zn}_2\text{SiO}_4$ pigments/ H. Ahamdane, M.A. ElIdrissiRaghi, F. Bensamka, A. Outzourhit// The Moroccan Statistical Physical and Condensed Matter Society. — 2007, V. 8, № 1.— P.1-4.
 12. Forés, A. Cobalt minimization in willemite ($\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$) ceramic pigments/ A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós// Green Chemistry. — 2000, V.2. — P. 93-100.
 13. Schaw, K. Ceramic colours and Pottery Decoration Madarengraup of companies. — London, 1968. — 189 p.
 14. IMGonline.com.ua. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://www.imgonline.com.ua/> (дата обращения: 12.09.2018)
-