

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОЙ
СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - CdO$

И. В. ПИЩ, Н. А. ГВОЗДЕВА

Учреждение образования

«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Минск, Беларусь

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов, формирования цвета мастик, надглазурных и подглазурных керамических красок.

Актуальной задачей является получение пигментов чистых цветовых тонов, которые не изменялись бы при воздействии высоких температур. Синтез пигментов направлен на более полное внедрение в кристаллические решетки-акцепторы шпинелей, муллита, корунда, красящих ионов и получение твердых растворов [1]. Достигается это путем изоморфного замещения ионов, входящих в кристаллическую решетку, на ионы переходных металлов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.). Изменение окраски пигмента обусловлено поглощением света за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1100...1300 °С). Условием изоморфного замещения является близость значений ионных радиусов и зарядов ионов [2].

Цель работы – разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования для синтеза пигментов шпинельной структуры, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью, установление взаимосвязи температурно-временных параметров синтеза, содержания оксидов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов, синтезированных в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - CdO$.

Синтез пигментов осуществлялся с использованием технического глинозема (Al_2O_3), оксидов CdO и Cr_2O_3 . Порошки исходных компонентов подвергались тщательному совместному измельчению и перемешиванию. Подготовленные образцы обжигали в электрической печи при температурах 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С с выдержкой 1 час.

Установлено, что оптимальной является температура 1200 °С, при которой получены пигменты средней плотности, имеющие насыщенную окраску светло-зеленого, зеленого, салатового, коричневого, серого цвета.

Образование пигментов зеленого цвета в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - CdO$, вероятно, обусловлено тем, что ионы хрома стремятся занять положения в

тетраэдрических вакансиях в шпинели. Увеличение содержания оксида хрома в составах масс приводит к формированию более насыщенного зеленого цвета.

При повышении содержания ионов хрома происходит насыщение и заполнение тетраэдрических вакансий в шпинели, и ионы хрома, заполнив тетраэдры, начинают более интенсивно заполнять октаэдры. Вероятно, происходит изоморфное замещение ионов Al^{3+} , имеющих ионный радиус 0,057 нм, на ионы Cr^{3+} с ионным радиусом 0,064 нм. Увеличение параметров элементарной ячейки обусловлено различием величины ионных радиусов ионов хрома и алюминия.

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что наряду с формированием алюмохромовой шпинели, наблюдается образование шпинели состава $CdCr_2O_4$, а также твердый раствор $(Al,Cr)_2O_3$.

Установлено, что в результате синтеза пигментов при температуре более 1100 °С происходит переход γ , β -форм в $\alpha-Al_2O_3$.

По мере повышения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели и снижение интенсивности пиков, принадлежащих оксидам кадмия и хрома, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Незначительное количество фазы $\alpha-Al_2O_3$ свидетельствует о незавершенности процесса образования шпинели. При изменении кристаллической структуры происходит образование твердых растворов $(Al,Cr)_2O_3$, благодаря близости ионных радиусов и зарядов замещаемых ионов.

Разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и химическую стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 45-60 %, кислотостойкостью к раствору 1 н. HCl 97,0-97,3 %. В результате проведения промышленных испытаний на ОАО «Керамин» получены положительные результаты. Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Пищ, И. В.** Керамические пигменты: учеб. / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.
2. **Пищ И. В.** Керамические пигменты на основе природных минералов / И. В. Пищ, Е. М. Барановская // Стекло и керамика. – 2007. – №5.– С. 10–13.