



М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков

**КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков

**КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Монография

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 66.29
ББК 35.420.65-31
С28

Седельникова М.Б.

С28 **Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья: монография / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 262 с.**

ISBN 978-5-4387-0500-0

В монографии представлены закономерности фазообразования и цветообразования керамических пигментов, синтезированных на основе природного и техногенного минерального сырья. Приведён вывод о расширении возможности синтеза пигментов сложных оксидно-силикатных структур за счёт природных силикатов, алюмосиликатов и техногенных отходов, при этом расширена классификация керамических пигментов за счёт структур диортосиликатов. Приведены количественные пределы встраивания ионов-хромофоров в структурах пигментов в зависимости от условий синтеза и типа кристаллических структур.

Монография предназначена для специалистов в области технологии керамики, строительных материалов, а также для широкого круга научных работников, аспирантов и студентов вузов химико-технологического профиля.

УДК 66.29
ББК 35.420.65-31

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой химии ТГАСУ
Ю.С. Саркисов

Доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой неорганической химии ТГУ
В.В. Козик

ISBN 978-5-4387-0500-0

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2014
© Седельникова М.Б.,
Погребенков В.М., 2014
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Керамические пигменты используют для поверхностного и объёмного окрашивания фарфоровых изделий, изразцов, майоликовых изделий, архитектурно-строительной керамики. В настоящее время в России заметно сократился выпуск керамических пигментов. Их производством занимаются единичные предприятия, хотя данная продукция востребована во многих отраслях.

Синтез керамических пигментов требует больших затрат, так как связан с высокотемпературным обжигом (1300–1400 °С) и с необходимостью использовать дорогое, высокосортное сырьё, большей частью химические реактивы. Значительный интерес представляют нетрадиционные сырьевые материалы – природное минеральное сырьё и техногенные отходы, их использование позволит уменьшить затраты на производство, снизить температуру синтеза пигментов, получить отечественные недорогие, стойкие пигменты на основе доступного сырья. Скопившиеся на территориях промышленных, горнодобывающих и перерабатывающих предприятий миллионы тонн твёрдых отходов необходимо использовать, как сырьё для других технологий. Актуальной проблемой становится организация производств, способных утилизировать техногенные отходы в больших масштабах.

В основе синтеза и классификации керамических пигментов лежит структурный подход, предложенный Тумановым С.Г. Исследованы пигменты с кристаллическими решётками типа шпинели, корунда, циркона, граната. В работах Пища И.В., Масленниковой Г.Н. данная классификация была дополнена пигментами на основе кремнийсодержащих соединений. Необходимо и далее расширять структурную базу керамических пигментов, дополняя её новыми типами кристаллических решёток, расширяя тем самым теоретические основы синтеза керамических пигментов.

В монографии представлен большой объём экспериментального материала, полученного с привлечением современных методов исследования, что позволяет синтезировать пигменты широкой цветовой гаммы и в условиях керамического производства наладить выпуск недорогих пигментов на основе местного минерального сырья, более полно и комплексно использовать промышленные отходы.

Монография предстает интерес для специалистов в области технологии керамики, строительных материалов, а также для широкого круга научных работников, аспирантов и студентов вузов химико-технологического профиля и строительных специальностей.

ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ СИНТЕЗА И КЛАССИФИКАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

1.1. Физико-химические основы синтеза и классификации керамических пигментов

Керамическими пигментами называются жаростойкие окрашенные кристаллические вещества, имеющие в основе своего строения определённый тип кристаллической структуры [1].

Синтез керамических пигментов проводится на основе соединений, обладающих стойкостью к воздействию высоких температур, агрессивных сред, растворяющему действию глазурей, флюсов. Основным принципом научной классификации керамических пигментов, является структурный подход, в соответствии с которым свойства пигментов, особенности их синтеза и применения зависят от типа их кристаллической структуры. Впервые классифицировать пигменты по классам кристаллических решёток, а не по окраске и хромофору было предложено Тумановым С.Г. [1, 2, 3, 4, 14]. Он предложил группу веществ для синтеза пигментов, кристаллические решетки которых рассматривал как акцепторы. В данной классификации в качестве основы пигментов рассмотрены типы кристаллических решёток, представленные в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Классификация минеральных пигментов по типам кристаллических решеток

Основная решетка	Пример (тип)
Шпинельная 1-го типа	$MgO \cdot Al_2O_3$
2-го типа	$2ZnO \cdot TiO_2$
Цирконовая	$ZrO_2 \cdot SiO_2$
Бадделеитовая	ZrO_2
Гранатовая	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$
Корундовая	Al_2O_3
Виллемитовая	$2ZnO \cdot SiO_2$
Сфеновая	$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$
Муллитовая	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

При синтезе керамических пигментов с кристаллическими решетками приведенных типов окрашивание происходит преимущественно в результате введения в них переходных элементов периодической системы, для которых характерна аномальная структура внешних электронных оболочек. Таковую же роль играют модификаторы окрашивания, при использовании которых изменение окраски тоже связано с деформацией

электронных оболочек и сдвигом цвета в коротко - и длинноволновую часть видимого спектра.

Вхождение указанных ионов обеспечивается твердофазными реакциями, которые протекают при высоких температурах порядка 1300–1400 °С.

На основании своих исследований К. Хауффе и др. [27], и Д. Хедвалл и др. [28] сформулировали ряд положений о механизме и закономерностях протекания реакций в твёрдой фазе, которые сводятся к следующему.

1. Реакции в смесях кристаллических веществ при нагревании протекают за счёт непосредственного взаимодействия между зёрнами этих веществ без участия жидкой и газообразной фаз.

2. Реакции между твёрдыми веществами осуществляются всегда с выделением тепла, то есть между твёрдыми веществами возможны лишь экзотермические процессы.

3. Достижение равновесия в системах, не содержащих твёрдых растворов, практически невозможно. Однако в дальнейшем исследователями было установлено, что достижение равновесия возможно и при отсутствии твёрдых растворов.

4. Температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решёток реагирующих веществ и температуре начала их спекания.

5. В процессе полиморфных превращений одного из компонентов смеси при относительно низкой температуре химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого превращения.

В процессе твердофазных реакций могут образовываться твердые растворы внедрения либо твердые растворы замещения [29].

Твердые растворы замещения образуются тогда, когда кристаллические решетки компонентов имеют одинаковый тип структур. Размеры ионов должны отличаться не более чем на 15 %. При нарушении этого условия твердые растворы характеризуются ограниченной растворимостью. Важным условием образования твердых растворов служат также степени окисления основного и замещающего его ионов. Образующая кристаллическая решетка должна сохранять электронейтральность. Таким образом, для синтеза пигментов главными факторами являются относительные размеры ионов, их степень окисления и тип структуры.

При образовании твердых растворов внедрения, растворяемые ионы размещаются в междоузлиях кристаллической решетки. Твердые растворы внедрения имеют прочную связь между атомами растворителя

и растворенного вещества, что приводит к повышению тугоплавкости и прочности материала.

При образовании твердых растворов внедрения или замещения происходит **диффузия ионов** в кристаллическую решетку вещества.

На основании исследований многих авторов процесс диффузии в кристаллической решётке можно представить состоящим из следующих основных явлений:

- перемещения элемента (атома) решётки из своего регулярного положения в узле решётки в иррегулярное положение в междуузлии;
- перемещения элемента решётки из иррегулярного в иррегулярное положение;
- перемещения элемента решётки из регулярного или иррегулярного положения в вакантный узел решётки – вакансию;
- перемещения вакантных узлов решётки (последовательного перескакивания атомов (ионов) решётки из занимаемых ими регулярных положений в другие ближайшие незанятые регулярные положения) [29].

Эти явления – движение вакансий и атомов – обуславливают диффузию в кристаллах. В решётках возможны все перечисленные механизмы перемещения вещества, так же, как непосредственный обмен атомов местами или их миграции. Это подтверждается возникновением в результате диффузии разнообразных изменений в структуре кристаллов, в частности образованием твёрдых растворов различных типов.

Поскольку для синтеза керамических пигментов используют устойчивые к высоким температурам кристаллические соединения с характерной высокой энергией связи между составляющими их ионами, то проникновение ионов переходных металлов в основную решетку затруднено. Поэтому необходимо добиться такого состояния решетки-акцептора, при котором она будет обладать наибольшей подвижностью. Когда решетка-акцептор, например, такого вещества, как циркон, формируется в присутствии небольших количеств ионов переходных элементов, то может произойти ряд реакций с образованием нескольких дефектных структур. Обычно, какой-либо один тип дефекта энергетически преобладает, и эта отдельная структура будет доминировать при образовании пигмента [15].

Процессы, протекающие в твердых смесях при нагревании, сложны и включают следующие элементарные стадии:

- возникновение дефектов разрыхления кристаллических решеток;
- образование и расход твердых растворов;
- перестройку вследствие полиморфных превращений;
- диффузию (внешнюю, внутреннюю, поверхностную);

- спекание, рекристаллизацию;
- диссоциацию;
- собственно химическое взаимодействие исходных компонентов [29].

Во время **твердофазных реакций** скорость процесса ограничивается скоростью химического взаимодействия, образования зародышей, диффузией, адсорбцией, возгонкой и т. д. Скорость протекания твердофазных реакций зависит от температуры, продолжительности выдержки при конечной температуре обжига, а также поверхности взаимодействия между составляющими реагентами.

Для осуществления синтеза пигментов необходимо учитывать перечисленные выше факторы, оказывающие влияние на скорость реакций. В первую очередь следует стремиться к увеличению поверхности соприкосновения реагентов, то есть добиваться наиболее высокой дисперсности исходных компонентов, определять оптимальную температуру и оптимальный режим синтеза, а также использовать минерализаторы – вещества, ускоряющие процесс спекания и снижающие температуру синтеза [16].

Керамические пигменты применяют для получения надглазурных и подглазурных керамических красок, для окрашивания керамических масс, стёкол и глазурей.

Особое внимание уделяется пигментам шпинельного типа [3–13] с общей формулой $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$, в которой X^{2+} может быть Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , а Y^{3+} может быть Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} . Заменяя эквимолекулярно, частично или полностью в шпинели первого типа оксид MgO оксидами двухвалентных металлов, а оксид Al_2O_3 оксидами трёхвалентных металлов и используя способность шпинелей давать изоморфные смеси, можно получить ряд разноокрашенных, устойчивых к действию высоких температур пигментов шпинельного типа. В природных условиях шпинели данного типа образуются при очень высоких температурах 1750–1850 °С. С применением при синтезе, в качестве минерализатора борной кислоты (2 мас.%), температура образования шпинели снижается до 1300–1350 °С.

Шпинели с общей формулой $X_2^{2+}Y^{4+}O_4$ обладают несколько другими свойствами. Это шпинели титанового и оловянного рядов. Они легко образуются в результате твердофазовых реакций при 1000–1200 °С. Аналогично, заменяя X^{2+} двухвалентными оксидами, как в случае шпинелей первого типа, можно получить множество окрашенных пигментов. Отличительной особенностью пигментов на основе шпинелей второго типа является большая кроющая способность и незначительная стойкость к растворяющему действию глазурей и флюсов при темпера-

турах выше 800 °С, но они хорошо зарекомендовали себя в легкоплавких надглазурных красках для фарфора, фаянса и стекла.

Значительная группа пигментов имеет в основе структуру циркона ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) и бадделеита (ZrO_2) [17–26]. Главным окрашивающим элементом в цирконовых пигментах является ванадий, который при образовании циркона из ZrO_2 и SiO_2 входит в образующуюся кристаллическую решётку или абсорбируется в виде коллоидного V_2O_5 на основе ZrO_2 (бадделеитовый пигмент). Для того чтобы окрашивающие ионы могли внедриться в решётку циркона или абсорбироваться в решётке бадделеита, необходимо добавлять минерализаторы. Цирконовые пигменты более стабильны, чем пигменты бадделеитового типа. На получаемые цвета влияют состав флюсов и глазури, температура и газовая среда во время обжига [16].

Следующую группу окрашенных минеральных веществ представляют гранаты с обобщённой формулой $3X^{2+}O \cdot Y_2^{3+}O_3 \cdot 3Z^{4+}O_2$ [2, 5, 30, 31]. В природных условиях гранаты возникают при высоких температурах и давлении, синтетически их можно получить путём реакций в твёрдой фазе при температуре 1100–1200 °С, с применением минерализаторов. Формула граната даёт широкую возможность замены одних составляющих другими, как у шпинелей. В качестве $Z^{4+}O_2$ наряду с SiO_2 могут выступать как ZrO_2 , SnO_2 , так и анион PO_4^{3-} при условии сохранения гранатовой структуры.

Минеральные пигменты на основе кристаллической решётки корунда представлены розовым хромоалюминиевым пинком и розовым марганцевым корундом [32, 33].

Пигменты с кристаллической решёткой виллемита ($2ZnO \cdot SiO_2$) при замене ZnO другими двухвалентными оксидами переходных элементов также позволяют расширить палитру стабильных пигментов [34–36]. Аналогичные возможности дают кристаллические решётки муллита [37], рутила, сфена [38–45], кордиерита [46–48]

1.2. Развитие представлений о кристаллической структуре керамических пигментов

Традиционные методики получения керамических пигментов и используемые кристаллические структуры, имеющие ограниченную ионную «ёмкость», не дают возможности расширения существующей цветовой палитры керамических пигментов. Исходя из структурной классификации, можно сделать вывод, что любая кристаллическая структура, способная к изоморфному замещению одних ионов на другие,

устойчивая к действию высоких температур и агрессивных сред, может служить основой для получения керамических пигментов.

И.В. Пищем была предложена новая, расширенная классификация керамических пигментов. Согласно приведённой классификации на основе кремнийсодержащих соединений могут быть получены пигменты различных цветов с температурой синтеза 1000–1250 °С [15, 16, 49–60]. Предлагаемая классификация учитывает наличие модификаторов – щелочных и щелочноземельных оксидов, особенности строения кристаллических решёток.

На основе силикатов изолированной структуры получают жаростойкие пигменты ярких цветов. В такой структуре возможны широкие изоморфные замещения отдельных оксидов, входящих в состав силикатов, на оксиды переходных металлов и образование твёрдых растворов.

При синтезе пигментов на основе силикатов цепочечной структуры получают низкотемпературные пигменты. Цветонесущая фаза в таких пигментах представлена метасиликатом переходных металлов, красящими оксидами и твёрдым раствором $[\text{Ca}, \text{Mg}]\text{SiO}_3$. Также низкотемпературные пигменты получают на основе силикатов каркасной структуры (альбита, микролина). Кристаллическая структура таких пигментов представлена окрашивающими комплексами *d*-элементов, микроклином, санидином. На основе слоистых силикатов получают жаропрочные, муллитоподобной структуры, пигменты. Цветонесущая фаза представлена окрашенным муллитом, ортосиликатами *d*-элементов, шпинелью.

Наряду с образованием цветонесущей фазы происходят процессы образования силикатов. Протекающие твёрдофазовые реакции оказывают существенное влияние на хромофорные свойства синтезируемых пигментов, усиливая или ослабляя их окраску. Например, при синтезе пигментов на основе волластонита в одном температурном интервале протекают как процессы образования ортосиликатов *d*-элементов, так и силикатов кальция, которые ослабляют окраску продуктов реакции. Аналогичное явление наблюдается при синтезе пигментов на основе форстерита [49].

Разработан ряд керамических пигментов на основе цельзиана $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, обладающего достаточной химической устойчивостью и высоким показателем преломления. В цельзиане возможны изоморфные замещения ионов Ba^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} . Хромофорами являются оксиды хрома и ванадия, SiO_2 частично замещается P_2O_5 [50].

Наряду с цельзианом опробован анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, степень изоморфизма которого подобно другим полевым шпатам довольно высока [51–53]. Синтезированы пигменты на основе диопсида

$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ [54]. В результате широкого ряда изоморфных замещений ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы хромофоры получена разнообразная палитра пигментов.

Положительные результаты дало использование форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. При этом возможны замещения Mg^{2+} на ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} [49].

Следует отметить появление многочисленных работ, направленных на расширение кристаллических структур керамических пигментов и развитие методов их получения.

Так, например, исследованы условия синтеза, структура и цветовые характеристики пигментов на основе системы $\text{CaO}\text{--}\text{SnO}_2\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3$ с добавками MnO , CoO , NiO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 [44]. Получен гетероморфный розовый пигмент, обладающий высокой устойчивостью при интенсивных термохимических воздействиях.

Важные свойства керамических пигментов со структурой силиката циркония $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ обусловили проведение исследований с целью расширения ассортимента красок путём включения новых изоморфных хромофоров в решётку силиката циркония. Проведены экспериментальные исследования с целью включения висмута в решётку $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ при его синтезе из оксидов в присутствии солей висмута [17]. Синтезированы керамические пигменты на основе циркона, содержащие Mn , Co , Ni в качестве хромофорных элементов [22].

Есть примеры создания керамических пигментов, основа которых резко отличается от традиционной кристаллической структуры. Это новая группа керамических пигментов с аллохроматической окраской, представляющих собой двухфазные образования [61–68]. Одна из фаз имеет вид зерна или кристалла и является цветонесущей. Она окружена другой фазой, выполняющей защитную функцию. Пигменты рассматриваемой группы получили название «капсулированные пигменты». Впервые капсулированные пигменты были запатентованы в 1973 году [61], однако их изучение началось значительно раньше. Б.С.Черепанов [23] в 1965 году отнес к описываемым образованиям желтый цирконий-ванадиевый пигмент, рассматриваемый как агрегаты кристаллов моноклинного ZrO_2 с оксидом ванадия внутри. Сросшиеся кристаллы ZrO_2 защищают V_2O_5 от действия агрессивных сред.

В 1973 г. в статье А.И. Ермолаевой [25] в качестве капсулированного был классифицирован железоциркониевый пигмент розового цвета. Пигмент представляет собой сросстки кристаллов циркона с тонкодисперсными зёрнами гематита внутри или кластерами оксида железа в дислокациях кристаллической решетки [65–68].

Селенокадмиевый цирконовый капсулированный пигмент [62–64] состоит из кристаллов $Cd(S, Se)$, заключенных в оболочку из циркона, которая может представлять собой единый кристалл циркона или включать в себя несколько кристаллов, образующих сросток. По данным работ [62–64] в оболочку из циркона могут быть заключены сульфиды, селениды, теллуриды цинка, кадмия или ртути.

Авторами [69–74] получены пигменты, содержащие редкоземельные элементы в системах $Nd_2O_3-ZrO_2$, $Nd_2O_3-TiO_2$, $Nd_2O_3-P_2O_5$, $CeO-PrO_2$.

1.3. Влияние минерализаторов на синтез керамических пигментов

В реакциях силикатообразования, в том числе в реакциях синтеза керамических пигментов, большая роль принадлежит минерализаторам. Эффективность действия минерализаторов зависит от их природы, количества и степени диспергирования в активированном реагенте.

По мнению Будникова П.П. и Гинстлинга А.М. [29], при пониженной температуре минерализаторы вызывают появление жидкой фазы, которая способствует муллитизации алюмосиликатов, созданию искусственных центров кристаллизации, образованию твердых растворов.

Р. Барта утверждает, что минерализаторы влияют на образование центров кристаллизации и изменение скорости этого процесса, а также на строение и свойства кристаллической решетки.

По Н.В. Белову, минерализаторы вызывают формирование новой кристаллической фазы. При этом роль анионов $(OH)^-$ и F^- заключается в защите растущего кристалла от резорбции.

Содержание добавки минерализатора не должно превышать 1–3 % от общей массы смеси. Необходимым условием быстрого протекания твердофазовых реакций является не только значительное количество жидкой фазы, но и полное смачивание и растворимость твердой фазы.

Количество жидкой фазы должно быть не велико, так как ее избыток во время твердофазовых реакций образования керамических пигментов может оказать отрицательное влияние на хромофорные свойства красящих оксидов. Избыток минерализатора приводит к уменьшению скорости реакции в твердой фазе.

В качестве минерализаторов в производстве керамических пигментов наиболее широко используют соединения бора, фтора, оксиды и соли щелочных металлов.

При синтезе пигментов чаще всего применяют буру, борную кислоту, соли щелочных металлов. Отмечено положительное влияние B_2O_3 на снижение температуры спекания многих кристаллических веществ. Причина этого явления заключается в том, что B^{3+} имеет большой заряд

и малый ионный радиус (0,020 нм). В связи с этим у бора сильнее выражена способность к поляризации по сравнению с однозарядными ионами щелочных металлов, B^{3+} в большей степени влияет на уменьшение устойчивости кристаллической решетки. Отмечается положительное влияние B_2O_3 на хромофорные свойства пигментов. Основными хромофорными являются ионы переходных металлов: Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} . Они имеют не полностью завершенную электронную оболочку и обладают высокой поляризационной способностью. Окрашенность их будет изменяться в зависимости от поляризуемости иона, в частности кислорода, входящего в комплексы ионов переходных металлов: CoO_4 , CoO_6 , NiO_4 , NiO_6 , CrO_4 и др. Катионы названных комплексов вследствие высокой поляризационной способности поляризуют анион, сдвигая спектр поглощения пигментов в видимую область. В присутствии B^{3+} растет поляризуемость аниона в комплексах, благодаря чему усиливается полоса поглощения в видимой области спектра.

Таким образом, борные соединения способствуют, с одной стороны, переводу кристаллических веществ в активное состояние, не разрушая их, с другой – усилению хромофорных свойств пигментов.

Существенное влияние на устойчивость кристаллической структуры и хромофорные свойства пигментов оказывают соединения фтора. Минерализирующее действие фтор-ионов объясняется тем, что они не могут участвовать в образовании «мостиков» между кремнекислородными тетраэдрами. При введении фтор-ионов в состав исходной смеси изменяется доля атомов кислорода, связанных в пространственной решетке между собой через атомы кремния, т. е. фтор-ион способствует разрыву химических связей в кристаллической решетке.

Используемые в качестве минерализаторов карбонаты щелочных металлов K_2CO_3 , Na_2CO_3 и Li_2CO_3 имеют соответственно следующие температуры плавления: 894 °С, 850 °С и 618 °С. Введение минерализаторов в состав пигментов может привести к разрыхлению кристаллической решетки, прочность которой зависит от сил взаимодействия образующих ее атомов или ионов [15].

Исследователи отмечают [75–77] положительное влияние оксидов щелочных металлов и оксида кальция на интенсивность окраски пигментов. В результате изучения влияния оксидов щелочных металлов на образование керамических пинковых пигментов установлено, что щелочная среда неблагоприятна для пинковой окраски и вызывает сильное спекание пигментов [78].

1.4. Особенности и пути развития технологии получения керамических пигментов

1.4.1. Использование природных минералов для получения керамических пигментов

Традиционная методика изготовления керамических пигментов предполагает высокотемпературный синтез из чистых химических веществ – оксидов и солей металлов. Большинство опробованных силикатных структур также получают в результате искусственного синтеза. Но многие из них – довольно распространённые в природе минералы. Поэтому можно использовать готовые кристаллические структуры в виде природного минерального сырья.

В литературе есть немало примеров получения керамических пигментов на основе природных силикатов.

В работе [79] получен высококачественный ляпис-лазурный голубой пигмент из загрязнённых примесями природных материалов, содержащих минерал лазурит – $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{24}]\text{S}_2$, или из соответствующих отходов. Способ включает следующие операции:

- сырьё подвергают мокрому измельчению и классификации с выделением фракции размером менее 100 мкм;
- полученный материал суспензируют в воде и направляют в гидроциклон, в котором образуется шлам с размером зёрен твёрдой фазы менее 40 мкм;
- шлам подвергают многоступенчатой флотации, при которой получается лазуритовый концентрат;
- полученный концентрат промывают до достижения величины рН 7–8, он является основой ляпис-лазурного пигмента.

Авторами работ [56, 57] показана возможность синтеза керамических пигментов на основе каолина, мела, песка. Было изучено влияние минерализаторов на процесс синтеза пигментов. После обжига каолина при температуре 1200 °С установлено, что преобладающей фазой является муллит. Максимальное действие на температуру обжига оказывает борат кальция. Его введение позволило снизить температуру синтеза до 1100 °С при максимальном выходе муллита. Введение минерализаторов, преимущественно боратов, вызывает поляризацию ионов хромофоров и способствует деструкции кристаллической решётки, что обуславливает повышение яркости окраски и снижает температуру обжига пигментов.

В качестве основы для синтеза пигментов [58] можно использовать беложгущиеся глины: веселовскую марки ГО, дружковскую и другие. Эти глины содержат Al_2O_3 в расчёте на прокалённое вещество около 30 %, Fe_2O_3 – не более 1,5 %. Для получения пигментов к беложгущейся

глине добавляли красящие оксиды: кобальта, никеля, хрома, железа, ванадия и минерализаторы. Обжиг проводили при температуре 1200 °С с выдержкой в течение 1 часа. Рентгенографический анализ показал, что с повышением температуры до 1200 °С увеличивается интенсивность дифракционных рефлексов, принадлежащих муллиту. Кроме того, отмечаются рефлексы гематита, которые при более высоких температурах исчезают. Также фиксируется наличие красящих оксидов. Пигменты характеризуются хромофорными свойствами и химической устойчивостью.

На основе базальта Мариупольского месторождения с добавлением окрашивающих оксидов получены высокотемпературные чёрные пигменты. Разработанные пигменты характеризуются цветоустойчивостью в интервале температур 800–1300 °С, пригодны для получения глазури чёрного цвета [80].

Предложен способ [81] получения голубых пигментов, аналогичных ультрамарину, согласно которому в структуру цеолита вводят исходное вещество (источник) серы, играющий роль хромофора. Цеолиты смешивают с веществами, содержащими серу, смесь обжигают при 623–1223 К при полном или ограниченном доступе воздуха.

1.4.2. Техногенные отходы – сырьё для получения керамических пигментов

Сырьевые материалы, применяемые в производстве керамических пигментов, должны соответствовать предъявляемым требованиям по высокой степени чистоты, химическому составу и его постоянству. В связи с этим большой интерес представляют различные промышленные отходы. Они содержат как структурообразующие, так и цветонесущие оксиды, вследствие чего могут использоваться для частичной или полной замены этих оксидов в составе керамических пигментов.

Широкую гамму цветных глазурей и масс – от жёлтого и красного цветов, до зелёного, коричневого и чёрного – можно получить на основе доступного природного сырья [82–84], а также отвальных пород: железных руд и горных пород, ожелезненных глин, доменных и мартеновских шлаков, богатых железом каменноугольных, буроугольных, древесных зол.

Болотные железные руды характеризуются высоким содержанием хромофора (35–50 %), которым являются оксиды и гидроксиды железа. Авторами [82] показана возможность получения из болотных руд железнооксидных пигментов светло-коричневого, коричневого, красно-коричневого и чёрного цветов. Готовый пигмент опробован для окрашивания строительных материалов.

Богатую возможность разнообразия и обновления ассортимента фарфоро-фаянсовой продукции даёт использование цветных глазурей. Вместо дорогостоящих традиционных керамических пигментов в состав глазурей можно вводить окрашенные горные породы или промышленные отходы [84–100].

Цветные глазури, полученные на основе порфиристого туфа, имеют окраску от бежевого до тёмно-коричневого цвета и температуру обжига от 1200–1250 °С до 1280 °С [84].

Для окрашивания керамического черепка в серый, коричневый и чёрный цвета предлагается использовать шлак электротермического производства ферромарганца, представляющий собой смесь кристаллических силикатов марганца и кальция со стеклофазой. Для получения окраски черепка в состав массы вводят от 3 до 40 % ферромарганцевого шлака. Возможно применение этого материала также в глазурях и эмалях [85].

Получены глазури на основе ферромарганцевого шлама [86]. Наряду с указанным шлаком в исходную шихту вводят $ZnSiO_4$ и Pb_3O_4 . Глазурь характеризуется хорошим блеском, высокой термической стойкостью.

Для окрашивания боросиликатных глазурей при производстве облицовочной и фасадной плитки в качестве керамических пигментов можно использовать отходы производства магнитной керамики (Mn, Zn) Fe_2O_4 , $(Ni, Zn)Fe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{14}$ [87].

Большое внимание уделяется отходам химической промышленности, в частности отходам сернокислотного производства – пиритным (колчеданным) огаркам, отходам нефтехимического производства и отработанным катализаторам. Содержание соединений железа в пиритных огарках значительно. Практическое применение они находят в производстве цемента и керамзита, однако имеются сообщения о положительных результатах промышленных исследований и испытаний введения огарков как заменителей пигментов в производстве керамических масс, глазурей и стекла [88].

Предлагаются составы керамических пигментов светло-коричневого, охристого, золотистого и тёмно-синего цветов, включающие оксиды Ti , Al , Fe , отличающиеся тем, что они содержат прокалённый продукт нейтрализации каталитического комплекса Циглера-Натта нефтехимического производства состава: Al_2O_3 40–60 %, TiO_2 40–60 % и оксид бора. После нейтрализации комплекса в основном производстве и термообработки его при 1030 °С образуется порошкообразная смесь, содержащая рутил TiO_2 и оксид алюминия в форме корунда и $\gamma-Al_2O_3$. Пигменты опробованы для подглазурной росписи майоликовых изделий [220].

Отработанные катализаторы также играют роль пигментов и представляют собой тонкодисперсные порошки, таблетки или гранулы, имеют постоянный химический состав, в котором присутствуют оксиды железа, кобальта, хрома, никеля, меди, цинка, ванадия и редкоземельных металлов. Содержание отработанных катализаторов колеблется от 2 до 10 %; температура обжига глазурей составляет 970–990 °С [92].

В целях замены дефицитного оксида кобальта в качестве красителя для глазури синего цвета предлагается использовать отработанный кобальто-молибденовый катализатор, применяемый в химической промышленности. В глазурь вводят 2–10 % катализатора. Для освобождения от органических примесей его предварительно прокаливают при температуре 800 °С [93].

Подглазурный краситель синего цвета для фаянса содержит отходы азотного производства – отработанный алюмокобальтомолибденовый катализатор в количестве 77–89 мас. % шихты [94].

Пигменты, пригодные для окрашивания керамических масс, ангобов, глазурей, получены на основе отработанного катализатора производства метанола и другого недефицитного сырья. Материал, в основном, содержит оксиды Zn и Cr. Для получения пигментов различных цветов дополнительно вводят оксиды: Al_2O_3 , MnO, Fe_2O_3 , CoO или соответствующие гидроксиды, карбонаты, отходы производства [95]. Технология получения керамического пигмента заключается в совместном помолу компонентов с последующим обжигом смеси при температуре от 800 до 1250 °С, вторичном измельчении обожжённой массы до требуемой дисперсности. Испытания полученных пигментов показали, что они не уступают по качеству пигментам, синтезированным из чистых материалов.

Способ [96] производства железоксидных пигментов из красного шлама, включающий отбор фракции красного шлама необходимой крупности, фильтрацию отобранной фракции и её прокаливание, отличается тем, что фракционный отбор красного шлама осуществляют из зоны осаждения или уплотнения последнего на стадии отделения и промывки красного шлама глинозёмного производства. Способ позволяет использовать в качестве сырья, в отличие от способа известного, не сгущенный красный шлам с последующим его разбавлением водой с целью устойчивой работы гидроциклонов для отбора необходимой фракции шлама, а полупродукт шламовой зоны последнего (хвостового) промывателя красного шлама, исключая использование гидроциклонов.

Введение промышленной сажи в силикат циркония позволяет получить пигмент нейтрального серого цвета, пригодный для глазурей ускоренного обжига (1050–1150 °С) [97].

Авторами проведены исследования по получению керамических пигментов на основе отходов шлифовки оптических стёкол [98, 99].

Исследователями [100] разработаны составы масс и технологии производства керамических пигментов на базе местного сырья и отходов промышленного производства. В качестве цветонесущего материала использовали марганцевую руду и пироксеновые отходы промышленного производства Койташского рудного поля, а также отходы азотно-кислого производства – алюмокобальтомолибденовый катализатор, который смешивали с минерализатором, содержащим СаО, в качестве которого применяли волластонитовый концентрат ВК-70 месторождения «Койташ».

Разработки новых пигментов ведутся в направлении поиска оптимального соотношения интенсивности окрашивания и стоимости пигмента, а также ограничения использования тяжёлых металлов.

1.4.3. Развитие способов получения керамических пигментов

Традиционная схема получения керамических пигментов включает в себя следующие операции:

- смешение основных компонентов;
- обжиг при температуре, обеспечивающей получение стабильного пигмента;
- измельчение, промывка и помол [15, 45].

Для тщательного перемешивания в зависимости от свойств исходных составляющих пигментов можно выбрать следующие технологические способы:

- совместный помол нерастворимых компонентов мокрым или сухим способом в фарфоровых шаровых мельницах или помольных устройствах;
- осаждение из водных растворов солей окрашивающих металлов с последующей тщательной промывкой выпавшего осадка от избытка осадителя и растворимых продуктов;
- насыщение водным раствором солей окрашивающих металлов тонкомолотых Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, прокалённого кварца, обожжённого каолина, фарфорового боя, ZnO и т. п.;
- сплавление солей окрашивающих металлов в их кристаллизационной воде с разложением на оксиды при последующем обжиге.

Приготовленная одним из приведённых выше способов и высушенная смесь окрашивающих составляющих пигмента обжигается при

оптимальной, для получения стабильной окрашивающей системы, температуре в заданной газовой среде [16].

Готовый пигмент измельчают и промывают чистой или подкисленной водой для удаления восстановленного металла и, при необходимости, остатка неразложившихся солей. Затем пигмент подвергают сухому или мокрому помолу в воде, спирте или масле с низкой вязкостью до оптимальной тонины, обычно до остатка 0,2 % на сите с размером отверстий 0.063 мм.

Многочисленные исследования направлены на развитие новых способов и методик получения керамических пигментов, позволяющих упростить существующие традиционные технологии, снизить энергозатраты и себестоимость производства.

Для получения керамических пигментов многие авторы используют технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [101–105].

В работе [101] для получения пигментов синего цвета с использованием тепла протекающих экзотермических реакций предлагается шихта, которая содержит: порошкообразный Al 9–15 %; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 27–37 %; MgO 5–15 %; Al_2O_3 27–31 %; Co_3O_4 4–24 %; H_3BO_3 2–4 %. Характеристики пигментов: укрывистость 37–108 г/100 г пигмента, устойчивость к глазури до 1400 °С.

Предлагается способ [102] получения керамического пигмента путём приготовления шихты, содержащей Al_2O_3 , порошкообразный Al, борную кислоту, краситель, её термосинтеза и измельчения, отличающийся тем, что в шихту дополнительно вводят азотнокислый магний и оксид магния. Шихту тщательно перемешивают и воспламеняют от электрозапала. Термосинтез проходит в режиме горения. Полученный пигмент измельчают до размеров частиц меньше 10 мкм.

Для получения пигментов по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [103] смешивали порошкообразные Al и один из металлов V, Co, Cr, Ni, Cu и другие соли или оксиды в шаровой мельнице, прессовали цилиндры и помещали их в муфельную печь. Процесс СВС инициировали Mg. Полученные таким образом пигменты измельчали и вводили в шликер глазури, который наносили на керамические плитки и обжигали 15 минут при 970–1170 К. Установлено, что в результате взаимодействия полученных СВС пигментов с свинцовоборатной глазурью образуется мрамороподобное покрытие, структура и внешний вид которого определяется процессами ликвации, кристаллизации и окислительно-восстановительными реакциями.

Пигменты шпинельного типа сине-голубых [104], зелёных и сине-зелёных [105] оттенков получены методом (СВС).

Многие исследования посвящены получению керамических пигментов гель-методом [106–112]

Авторами [106] разработан новый пигмент, частицы которого включены в сферические частицы прозрачного стекла. Обычная глазурь представляет собой смесь свинецсодержащей фритты и пигмента, однако, в настоящее время использование свинца сильно ограничено. Попытки использовать бессвинцовую фритту приводили к деградации окраски за счёт реакции фритты с пигментом во время обжига. Проблему удалось решить путём включения пигмента в прозрачные стеклянные сферы, получаемые золь-гель способом.

Авторами [107] получен оловяннокальциевый силикат, легированный хромом, придающий розовый цвет пигменту. Хром вводится в решётку сфена золь-гель способом, соосаждением и керамическими методами.

Известен способ [108] получения пигмента, согласно которому готовят суспензию пигмента на водной основе, смешивают её с частицами смектита, способного к набуханию в воде, в количестве 0,5–1,5 %.

Пигменты на основе циркона, содержащие Pr, Nd, Sm, Eu, Er в качестве хромофоров, получали при низкой температуре 900–1000 °С золь-гель способом из $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и галоидов редкоземельных элементов в [109]. Добавление LiCl в исходный гель способствовало снижению температуры процесса получения пигмента.

Синтез термостойких пигментов для керамических материалов с использованием механохимии [112, 113] позволяет заменить многочасовой помол суспензии исходных веществ в обычных мельницах активацией в течение 2–10 часов в планетарных и других интенсивных аппаратах. В процессе механической активации смеси исходных компонентов происходит частичная аморфизация веществ и образование кластеров, что позволяет снизить температуру последующего отжига на 200–250 °С.

Предлагается способ [114, 115] получения пигментов со сферическими частицами размером меньше 10 мкм на основе красящих оксидов или силикатов, отличающихся хорошими технологическими свойствами и предназначенных для изготовления керамического декора. Предлагаемые пигменты изготавливают распылительным пиролизом. Сущность способа заключается в том, что из красящего вещества изготавливают раствор, суспензию или эмульсию, которые затем переводятся в высушенный аэрозоль, направляемый в пиролизный реактор, где в пламени гремучего газа (H_2/O_2) при температурах выше температуры разложения красящего вещества происходит его пиролиз, после чего пигмент осаждается из потока газа, выходящего из реактора.

В работе [116] представлены принципы новой технологии подготовки пигментов: приготовление шихты сухим смешиванием, бескапельный обжиг при скоростном режиме, резкое водяное охлаждение. Изучены особенности синтеза пигментов цирконового и шпинельного рядов. Установлено, что сухой способ подготовки шихты позволяет улучшить колориметрические характеристики пигментов.

Авторами [117] предлагается способ получения пигмента TiO_2 , не содержащего анатаза, окислением в паровой фазе $TiCl_4$ в реакторе с поршневым потоком при добавлении $SiCl_4$ и температуре 1200–1600 °С. В реактор подаётся также O_2 – содержащий газ и $AlCl_3$ в количестве, обеспечивающем образование 0,5–10,0 % Al_2O_3 . $SiCl_4$ вводят в нескольких точках нисходящего потока в количестве, обеспечивающем образование 0,5–5,0 % SiO_2 . $AlCl_3$ предварительно смешивают с $TiCl_4$. Пигмент характеризуется улучшенными свойствами.

Известен способ [118] получения и использования сульфидов щелочных и редкоземельных металлов в качестве красящих пигментов. Для получения сульфидов нагревают смесь карбоната или гидрокарбоната редкоземельного элемента с щелочным металлом в присутствии газа (сероводорода или сероуглерода). Сульфиды могут быть использованы в качестве красящего пигмента для керамики и глазурей.

Предложен безобжиговый способ получения пигментов на основе природного диопсида [119]. Для снижения энергозатрат и времени (до 15–60 мин) получения пигмента при сохранении химической стойкости, взаимодействие диопсида осуществляют с 25–50 % раствором соли окрашивающего металла (Co, Ni, Cu), имеющего ионный радиус меньше радиуса Ca^{2+} . Окрашивание происходит при кипячении, после которого в растворах появляются катионы кальция, что, видимо, обусловлено изовалентным ионным обменом в приповерхностном слое в позициях кальция.

Авторами [120] предложен гидротермальный способ получения керамических пигментов.

В работах [121–128] изучены керамические пигменты, полученные методом совместного осаждения исходных солей. Приведены результаты исследований по совместному осаждению гидрооксидов Cu и Cr [122]. Установлено, что конечным продуктом осаждения является индивидуальное гидрооксидное соединение, которое при нагреве переходит в шпинели $Cu_2Cr_2O_4$ и $CuCr_2O_4$, устойчивые до 1200 °С. Полученный пигмент может быть использован для декорирования фарфора и керамических плиток.

1.5. Особенности образования окраски неорганических веществ

1.5.1. Общие сведения о цвете

Главное отличительное свойство окрашенных веществ – способность интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в определённой части спектра. Красители преобразуют поглощённую световую энергию в тепловую и в виде теплоты передают в окружающую среду. Цветом называется характеристика зрительного восприятия, позволяющая наблюдателю распознавать качественные различия излучений, обусловленные различием спектрального состава света [15].

Визуальное определение цвета окрашенных изделий считается субъективным из-за несовершенства глазного аппарата и воздействия побочных факторов, например, освещения фона. Объективный метод определения цвета основан на использовании спектральных приборов (спектрофотометров, колориметров), которые позволяют получить данные не только о цвете изделия, но и выявить его зависимость от длин волн, примерно от 700 до 400 нм. Переход от одного цвета к другому происходит постепенно [129].

Цвет вещества определяется спектром его поглощения. Окрашенные неорганические вещества имеют в большинстве случаев одну или две широкие полосы поглощения в видимой области (иногда они состоят из нескольких узких перекрывающихся полос). Цвет определяется не только положением, но и шириной полосы поглощения. Интенсивность окраски также зависит от ширины полосы [130, 131].

1.5.2. Факторы, обуславливающие окраску неорганических веществ

Цвет большинства неорганических пигментов и минералов обусловлен электронными переходами с переносом заряда или переходами электронов металлов *d*- и *f*-подгруппы с одного электронного уровня на другой [132].

Полосы поглощения, связанные с переносом заряда, обусловлены переходами электрона с лиганда на ион металла. Эти полосы наблюдаются в спектрах кристаллических соединений и комплексных ионов. Лиганды связаны с ионом металла в основном ковалентными связями, поэтому правильнее говорить, что электрон переносится на молекулярную орбиталь, локализованную в большей мере на ионе металла.

Окраска минералов возникает также в результате наличия вакансий в кристаллической решётке. Если энергия перехода электрона с аниона на вакансию у реальных кристаллов находится в пределах оптического диапазона, то возникает цвет.

Электронные переходы в d - или f -элементах под действием световой энергии связаны с наличием незаполненных электронных подуровней [132]. С увеличением степени асимметричности в строении электронных подуровней элементов увеличивается интенсивность окраски их ионов. Соединения, образованные элементами побочных подгрупп периодической системы, степень окисления которых не совпадает с номером группы, почти все окрашены. К наиболее ярко окрашенным относятся соединения переходных элементов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [133, 134].

Цвет пигментов зависит не только от степени окисления иона-хромофора, но и от того, в какой координации он находится, а также насколько велико значение Δ .

Ион переходного металла с внешней незаполненной оболочкой d^n ($0 < n < 10$) находится в ионном кристалле в поле электростатического потенциала от всех зарядов кристаллической решётки. Электростатический потенциал вокруг центрального иона переходного металла искажает сферическую симметрию исходного изолированного иона и изменяет энергию его электронных уровней. Характер и величина этого искажения зависят от сорта, положения и симметрии лигандов координационной сферы.

d -орбитали обладают различными пространственными конфигурациями. Две из них (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) ориентируются вдоль декартовых осей координат. Три другие орбитали (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) концентрируются между осями.

При октаэдрической координации электроны, размещающиеся на осях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, будут сильнее отталкиваться отрицательными зарядами анионов, чем те, которые заполняют межосевые орбитали [136, 137]. Поэтому энергия орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ повышается относительно энергии других орбиталей. В результате происходит расщепление уровней на две группы, обозначаемые e_g (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) и t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) (рис. 1.1). Если разность энергий этих двух групп орбиталей обозначить Δ , то t_{2g} – орбитали понижают свою энергию относительно исходного уровня на $2/5 \Delta$, а e_g – орбитали повышают её на $3/5 \Delta$. В тетраэдрической координации происходит обращение уровней: орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ становятся более стабильными, чем в октаэдрическом поле.

Таким образом, распределение d – электронов иона переходного металла в кристаллическом поле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных электронов, а расщепление в кристаллическом поле благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней, т. е. спариванию электронов на нижних уровнях.

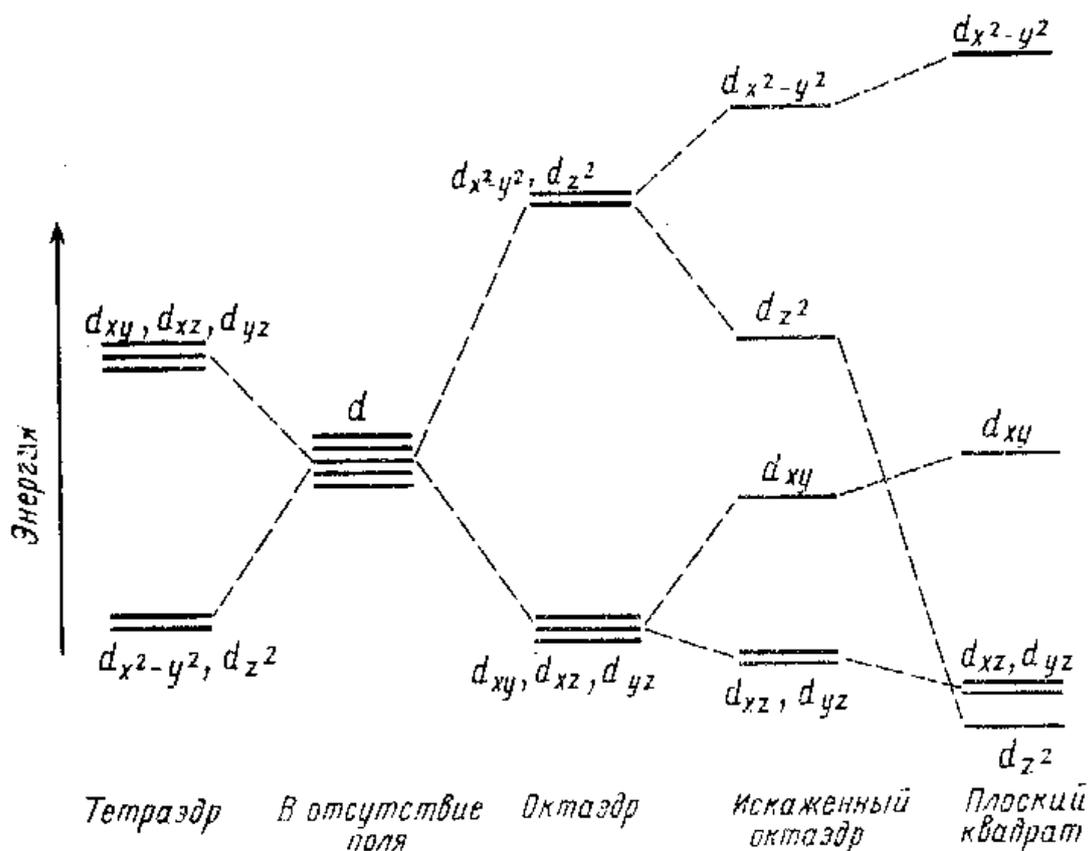


Рис. 1.1. Расщепление d – уровней иона переходного металла в различных полях лигандов

В сильном кристаллическом поле величина Δ велика, поэтому электронам выгодно занимать нижние уровни (низкоспиновое состояние), а в слабом поле значение Δ мало, поэтому электроны предпочитают занимать максимальное количество свободных орбиталей (высокоспиновое состояние).

Электронные переходы $t_2 \rightarrow e$ ответственны за поглощение в видимой области света и, следовательно, определяют окраску кристаллов.

Величина Δ зависит:

- от координации ионов-хромофоров;
- силы кристаллического поля окружающих лигандов;
- расстояния между ионами;
- величины электроотрицательности катионов.

В октаэдрическом поле величина Δ выше, чем в тетраэдрическом. Переходы электронов с низких на более высокие энергетические уровни требуют большей энергии, соответствующие полосы поглощения лежат в области более коротких длин волн. Так, например, для кобальта Co^{2+}

в октаэдрических комплексах наблюдается три полосы поглощения. Одна полоса поглощения лежит в инфракрасной и две другие – в видимой областях спектра. Максимум третьей полосы поглощения находится в зеленой области спектра, что обуславливает розовую окраску. Тетраэдрически координированный ион Co^{2+} также имеет три полосы поглощения – в инфракрасной, в оранжевой и желтой областях, поэтому, как правило соединения, содержащие такие комплексы, окрашены в голубые и синие цвета.

Лиганды могут быть расположены в ряд [137] по увеличению Δ , образуя так называемую спектрохимическую серию:



Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля и в результате – высокоспиновые конфигурации переходных металлов, последние – сильные поля и низкоспиновые конфигурации. Критериями перехода от слабых к сильным полям служат магнитные свойства и межатомные расстояния. В галогенидах, оксидах и солях кислородных кислот большинство $3d$ -переходных металлов (за исключением Co^{3+} и Ni^{3+}) образуют высокоспиновые состояния.

Зависимость величины расщепления d -подуровня Δ от расстояния между ионами наглядно может быть проиллюстрирована изменением окраски в хромсодержащих соединениях. Для Cr^{3+} характерна октаэдрическая координация. Возрастание величины Δ наблюдается вследствие уменьшения расстояния между ионами Cr^{3+} и O^{2-} , когда Cr^{3+} замещает ионы Al^{3+} . Чем меньше расстояние, тем больше поляризация иона хрома, максимум поглощения сдвинут в зеленую часть спектра, что приводит к возникновению розовой и красной окраски.

В представленной работе синтезированы керамические пигменты со структурами силикатов, в которых присутствуют следующие структурообразующие оксиды: SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 . В табл. 1.2 показаны расстояния между различными катионами и ионами кислорода для структурообразующих и цветонесущих оксидов в различной координации [138].

Анализ таблицы показывает, что при замещении ионами хромофорами ионов Al^{3+} поляризация первых должна увеличиваться вследствие уменьшения межатомного расстояния, при замещении ионов Ca^{2+} – уменьшаться. При замещении хромофорами ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} изменение Δ предположительно практически не зависит от межатомного расстояния.

Таблица 1.2

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Соединение	Расстояние Me–O, нм		
	КЧ = 6	КЧ = 4	КЧ = 8
CaO	0,239	0,225	0,246
MgO	0,205	0,193	–
Al ₂ O ₃	0,190	0,179	–
ZnO	0,214	0,201	–
TiO ₂	0,208	0,196	–
SiO ₂	–	0,162	–
CoO	0,212	0,199	0,218
NiO	0,209	0,196	0,215
MnO	0,220	0,207	0,227
FeO	0,220	0,207	0,227
Fe ₂ O ₃	0,204	0,192	0,210
Cr ₂ O ₃	0,203	0,191	0,209

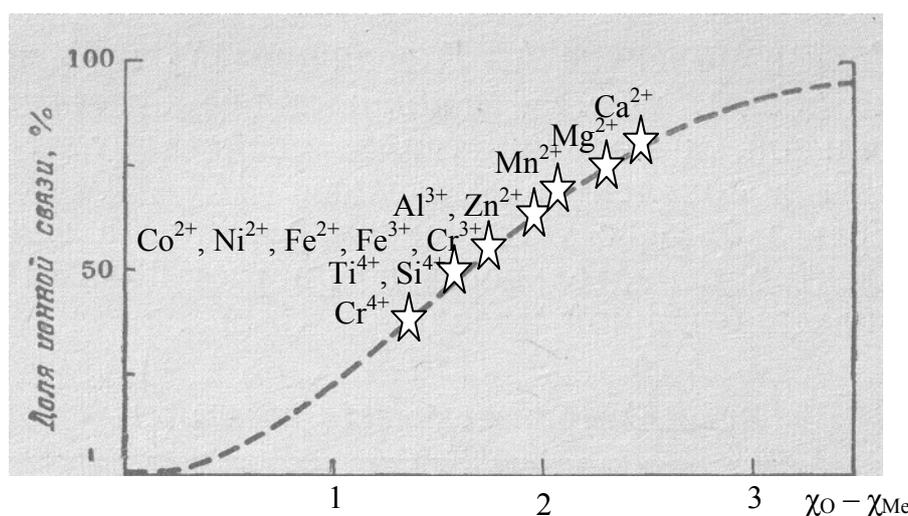


Рис. 1.2. Зависимость характера связей от величины разности электроотрицательностей

Положение полос поглощения характерных ионов переходных металлов определяется не только расстоянием отрицательные заряды – центральный катион. При увеличении степени ковалентности связей между атомом металла и лигандами расщепление возрастает и для возбуждения электронов требуется большая энергия. Поэтому полосы поглощения сдвигаются в сторону более коротких длин волн. Полинг вывел полуколичественное соотношение между значениями **разностей электроотрицательностей** и величиной доли ионной или ковалентной

связи. По данным построена кривая. Хотя получаемые по кривой значения не всегда можно считать достаточно надежными, все же общая тенденция, отражаемая кривой (рис. 1.2), вполне достоверна [139].

Таблица 1.3

Характеристика связей Me–O (по графику рис. 1.2)

Элемент	Электроотрицательность, χ	Разность $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Me}}$	% ионности связи	% ковалентности связи
O^{2-}	3,5	–	–	–
Co^{2+}	1,7	1,8	53	47
Ni^{2+}	1,7	1,8	53	47
Mn^{2+}	1,4	2,1	66	34
Fe^{2+}	1,65	1,85	53	47
Fe^{3+}	1,8	1,7	52	48
Cr^{3+}	1,6	1,9	55	45
Cr^{4+}	2,1	1,4	32	68
Ca^{2+}	1	2,5	75	25
Mg^{2+}	1,2	2,3	73	27
Al^{3+}	1,5	2,0	63	37
Zn^{2+}	1,5	2,0	63	37
Ti^{4+}	1,9	1,6	50	50
Si^{4+}	1,8	1,7	52	48

1.5.3. Определение цветовых характеристик

Экспериментально установлено, что цвет может быть получен смешением трёх правильно выбранных основных цветов. Основными цветами принято считать красный, зелёный и синий, которые находятся в вершинах цветового треугольника. Смешивая их, можно получить любой цвет [131, 135] (рис. 1.3).

Расположение каждой точки внутри треугольника определяет цвета в соответствии с их коэффициентами: $X = Y = Z = 1/3$. Чем дальше от центра расположена точка, тем интенсивнее возрастает яркость цвета. Цвета треугольника, воспринимаемые зрительными органами, изображаются точками, лежащими на замкнутой кривой внутри треугольника. Каждому цвету на замкнутой кривой соответствует определённая длина волны. Чистотой цвета является отношение белого цвета к спектральному. Международная организация колориметрии (МОК) утвердила три стандартных источника света: *A*, *B*, *C*.

Источник *A* – газонаполненная лампа накаливания желтоватого оттенка с цветовой температурой 2848 К. Источники *B* и *C* приближаются

к белому дневному свету: B , с цветовой температурой 4800 К, близкой к желтоватым фазам дневного света; C , с цветовой температурой 6500 К соответствует синеватым фазам дневного света. Условно за эталон белого цвета принят источник E_x с цветовой температурой 5000 К.

Цвета подразделяются на хроматические и ахроматические. К ахроматическим относятся цвета белые и серые, различной интенсивности. Все остальные являются хроматическими цветами.

Для определения координат монохроматического цвета вычисляют произведение падающего света E_λ на спектральный коэффициент отражения [130] β :

$$X = K \int E^\lambda \cdot \beta_\lambda \cdot \overline{X\lambda} \cdot d, \quad /1.1/$$

$$Y = K \int E^\lambda \cdot \beta_\lambda \cdot \overline{Y\lambda} \cdot d, \quad /1.2/$$

$$Z = K \int E^\lambda \cdot \beta_\lambda \cdot \overline{Z\lambda} \cdot d, \quad /1.3/$$

где $\overline{X\lambda}$, $\overline{Y\lambda}$, $\overline{Z\lambda}$ – функции сложения, характеризующие составы основных монохроматических цветов длины λ ; K – коэффициент пропорциональности.

Так как аналитическая зависимость параметров E ; λ ; β ; $\overline{X\lambda}$; $\overline{Y\lambda}$; $\overline{Z\lambda}$, входящих в выражение координат, неизвестна, то на практике используют следующие формулы:

$$X' = \sum_{j=1}^m E_j \cdot \beta_j \cdot \overline{X_j}, \quad /1.4/$$

$$Z' = \sum_{j=1}^m E_j \cdot \beta_j \cdot \overline{Z_j}, \quad /1.5/$$

$$Y' = \sum_{j=1}^m E_j \cdot \beta_j \cdot \overline{Y_j}. \quad /1.6/$$

Тогда координаты цвета будут следующими:

$$X = \frac{X'}{(X' + Y' + Z')}, \quad /1.7/$$

$$Y = \frac{Y'}{(X' + Y' + Z')}, \quad /1.8/$$

$$Z = \frac{Z'}{(X' + Y' + Z')}. \quad /1.9/$$

Значение коэффициентов для расчёта цветных координат источников A и B приводятся в справочной литературе. Отношение координаты цвета к сумме всех трёх координат называется координатой цветности. Координата цвета Y характеризует количество света, отражённого от образца, и его яркость.

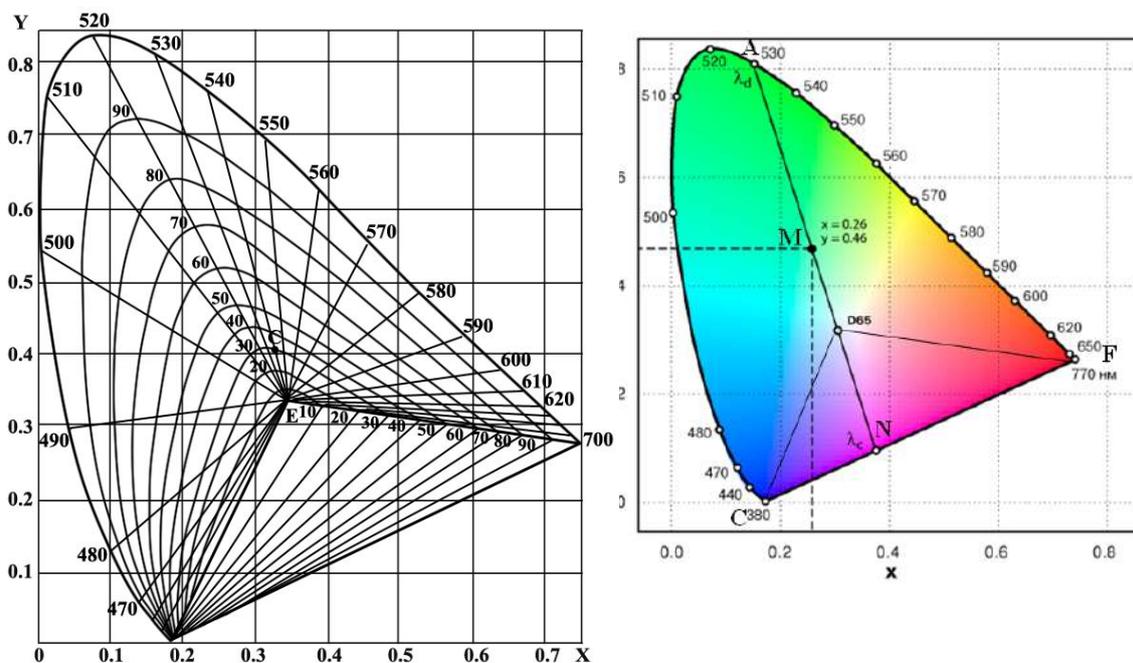


Рис. 1.3. Цветовой треугольник

Спектрофотометрический метод измерения цвета заключается в определении коэффициентов отражения по спектральным кривым отражения, снятым на спектрофотометре. По ним рассчитываются координаты цветности, с помощью которых по цветовому треугольнику определяются **доминирующая длина волны** и **чистота тона** пигмента. Подробнее метод спектрофотометрического анализа описан в п. 2.3.2.

В последнее время для определения цвета и белизны материала всё чаще обращаются к цветовой модели $L^*a^*b^*$, разработанной международной комиссией по освещению (CIE). Цвет в данной модели определяется тремя параметрами, светлотой L^* и двумя хроматическими компонентами: a^* – изменяющимся параметром от зелёного до красного цвета, b^* – изменяющимся параметром от синего до жёлтого цвета. Значения хроматических компонентов и задаются числами в диапазоне от -128 до +128. Светлота изменяется в диапазоне от 0 до 100 [135].

1.5.4. Хромофоры

Хромофорные свойства соединений кобальта

Степень окисления кобальта может составлять +2 и +3, он встречается как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координациях [15, 16, 129].

Для Co^{3+} характерно координационное число, равное 6. Соединения, в которых ион связан с 6 лигандами, окрашены в розовый цвет, с 4 лигандами – в голубой. Порядок расположения энергетических уровней иона Co^{2+} в тетраэдрическом поле лигандов противоположен их порядку в октаэдрическом поле. Следует отметить, что спектры поглощения комплексных соединений кобальта зависят от структуры кристаллической решётки и наличия других ионов в керамических пигментах.

Оксид кобальта (Co_2O_3) представляет собой порошок серовато-чёрного цвета, растворяющийся в кислотах, его плотность $5,18 \text{ г/см}^3$, при температуре $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в Co_3O_4 :



а при температуре $1150\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в CoO :



Хромофорные соединения хрома

Соединения хрома широко используют в качестве хромофоров при синтезе керамических пигментов. Координационное число Cr^{3+} равно 6, строение комплексов – октаэдрическое. Для Cr^{6+} характерно координационное число, равное 4, и тетраэдрическое строение комплексов. В зависимости от степени окисления и координационного числа иона комплексообразователя цвет, вызываемый кислородными соединениями хрома, может быть зелёным и жёлтым, красным и розовым. Полосы поглощения $d\text{--}d$ -переходов электронов в соединениях хрома зависят от разности энергии расщепления поля лигандов Δ . Данное явление приводит к сдвигу полос поглощения в ультрафиолетовую область спектра и изменению цвета: от фиолетового к зелёному, от красного к жёлтому.

При замене в кристаллической решётке корунда Al_2O_3 ионов Al^{3+} на Cr^{3+} наблюдается уменьшение длины химической связи между Cr^{3+} и O^{2-} , что приводит к росту энергии расщепления поля лигандов и обуславливает переход зелёного цвета в красный. Розовые хромовые пигменты ряда $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ представляют собой окрашенные корунды, которые по характеру кривых поглощения света аналогичны естественным рубинам.

На границе между зелёными и красными минералами, располагается александрит, цвет которого в зависимости от освещения изменяется

от красного к зелёному. Окраска хромсодержащих пигментов зависит от структуры минералов, на основе которых синтезированы пигменты, характера взаимодействия ионов хрома в этой структуре, химической связи, межионных расстояний в полиэдрах Cr^{3+} и локальной симметрии полиэдров.

Оксид хрома Cr_2O_3 представляет собой тугоплавкий кристаллический порошок зелёного цвета; не растворяется в кислотах и щелочах и обладает высокой стойкостью по отношению к свету, температуре и агрессивным средам (газам SO_2 , H_2S), температура плавления 1990°C . В природе оксид хрома встречается в составе минерала хромистого железняка $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. Для изготовления керамических красок чаще применяют оксид хрома, полученный путём прокаливания в восстановительной среде хромового ангидрида при температуре $1300\text{--}1320^\circ\text{C}$.

Оксид хрома в чистом виде, без прибавления других веществ, даёт зелёный цвет, в соединении с оксидами олова, цинка, кобальта, кальция получают пигменты разнообразной краски.

Хромофорные свойства марганца

Для марганца характерны различные степени окисления, которые соответствуют устойчивой электронной конфигурации d^5 или d^4 , а также d^0 . Ион Mn^{2+} имеет слабо-розовое окрашивание, которое обусловлено двумя полосами поглощения в видимой части спектра с максимумами в зелёной и фиолетовой областях. Наиболее яркой окраской обладают тетраэдрические комплексы Mn^{2+} .

Комплексные соединения Mn^{3+} окрашены в пурпурный цвет. Для них характерна широкая полоса поглощения при 2000 см^{-1} .

Оксид марганца MnO_2 представляет собой чёрный порошок, нерастворимый в воде, плотность его $5,03\text{ г/см}^3$. При нагревании MnO_2 разлагается:



Кристаллический минерал имеет серо-стальной цвет, при помолу превращается в тонкий порошок и в таком виде идёт на приготовление керамических красок.

Сернокислый марганец $\text{MnSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ встречается в природе в виде минерала маллардита $\text{MnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Получается большей частью из природного MnO_2 .

Хромофорные свойства железа

Железо является важнейшим хромофором, который используется в производстве минеральных красок и керамических пигментов. Палитра этих пигментов (красок) может быть значительно расширена в результате изоморфного замещения железа рядом элементов, в особенности алюминием, магнием. Различные спектроскопические и красящие свойства ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} позволяют получить разнообразные железосодержащие пигменты.

В отличие от других переходных элементов, энергетические уровни Fe^{2+} и Fe^{3+} в основном состоянии не расщепляются. Однако в возбуждённом состоянии происходит временное изменение зарядности ионов и перенос заряда $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$. Разнообразие окраски соединений железа зависит от $d-d$ -переходов и $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ переносов заряда. 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. Такая же окраска характерна для Fe^{2+} с тетраэдрической координацией, хотя в этом случае она будет обусловлена $d-d$ -переходом.

Для Fe^{2+} в большинстве случаев характерна бледно-зелёная окраска. Её происхождение можно объяснить тем, что для Fe^{2+} с конфигурацией $3d^6$ возможен один разрешённый переход в кубическом, октаэдрическом и тетраэдрическом полях.

Как в минералах, так и в керамических пигментах и стёклах железо может обладать одновременно двумя степенями окисления. Если элемент находится в двух степенях окисления, то он вызывает сильное и не предполагаемое окрашивание. Например, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ окрашивает минералы в синий или чёрный цвет. При увеличении температуры до $1384\text{ }^\circ\text{C}$ Fe_2O_3 преобразуется в Fe_2O_4 , а цвет его из коричневого становится оливково-зелёным, а затем светло-зелёным.

Отмечено, что небольшие добавки ZnO к Fe_2O_3 освежают тон пигмента и делают его более ярким, в то время как CaO придаёт пигменту серый тон.

Оксид железа Fe_2O_3 представляет собой нерастворимый в воде порошок, с температурой плавления $1560\text{ }^\circ\text{C}$, плотностью $5,24\text{ г/см}^3$. Оксид железа встречается в природе в составе различных руд, получается в результате прокаливания солей железа, обычно железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Хромофорные свойства никеля

Соединения никеля широко используют в качестве хромофоров при изготовлении керамических пигментов.

Степень окисления Ni составляет +2, а его координационные числа равны 4 и 6, пространственная конфигурация представлена тетраэдром и октаэдром. Спектры поглощения никеля вызываются как переносом заряда в результате перехода электрона с лиганда на ион металла, так и *d-d*-переходом.

В силикатных стёклах изменение координационного состояния никеля происходит в зависимости от соотношения оксидов щелочных металлов и кремнезёма. Появление никеля в четверной координации зависит от силы единичной связи Me–O в оксидах щелочных металлов. Если у лития связь с кислородом сильнее, чем у никеля, то никель будут окружать шесть ионов кислорода с более слабой единичной связью Me–O.

В керамических пигментах никель может находиться в виде комплексов $[\text{NiO}_4]$ – голубого цвета, $[\text{NiO}_6]$ – коричневого цвета или Ni_2SiO_4 – зелёного цвета.

Оксид никеля NiO устойчив к высоким температурам, но растворяется в аммиаке и концентрированных минеральных кислотах.

Другие соединения никеля легко растворимы в воде. В частности, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ образуют растворы зелёного цвета.

ГЛАВА 2. СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

2.1. Общая характеристика природного силикатного сырья

Класс силикатов и их аналогов является самым большим по числу минеральных видов – к нему относится около 30 % от их общего числа. В целом силикаты и алюмосиликаты составляют около 75 % земной коры. В соответствии с распространённостью химических элементов главными катионами в силикатах являются К, Na, Ca, Mg, Fe. Значительна также роль алюминия. Рентгеноструктурными исследованиями доказано, что алюминий может выступать в качестве катиона и входить в анионный радикал минералов [140].

Рентгеноструктурные исследования выявили следующие общие особенности строения силикатов:

- во всех силикатах атомы кремния имеют по отношению к кислороду четверную координацию, они образуют вместе с кислородом кремнекислородные тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Связи кремния с кислородом смешанные ионно-ковалентные, с разной степенью ионности в минералах разной структуры;

- кремнекислородные тетраэдры могут быть одиночными, но могут и полимеризоваться, образуя различные анионные группировки;

- алюминий в силикатах может играть роль катиона, занимая позиции в октаэдрических пустотах между кислородом, и может входить в тетраэдры $(\text{AlO}_4)^{5-}$, занимая в структуре минералов позиции, адекватные с кремнием. Минералы первого типа называются силикатами, второго – являются их аналогами и называются алюмосиликатами;

- размер тетраэдра $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и его конфигурация иные, чем у групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, характер химических связей также отличен, поэтому в силикатах может замещаться алюминием не более половины кремния в тетраэдрах;

- помимо кремнекислородных анионных радикалов во многих силикатах и алюмосиликатах имеются дополнительные анионы – OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ и др.

В основу структурной классификации силикатов и алюмосиликатов положен способ сочленения тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$ в кристаллической решётке. Согласно этой классификации силикаты делятся:

- на островные силикаты с радикалами конечных размеров;
- цепочечные силикаты;
- ленточные силикаты;
- слоистые силикаты;
- каркасные силикаты.

Физические свойства и внешний вид каждого подкласса тесно связаны с внутренним строением. Так, например, для цепочечных силикатов характерна вытянутая форма, для слоистых – появление пластинок, чешуек, для каркасных, благодаря образованию внутри структуры каналов и пустот, небольшая объёмная масса.

2.1.1. Топазовые породы

Топаз – $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$ относится к островным фторалюмосиликатам. Сингония ромбическая. Образует призматические, иногда длиннопризматические и бипирамидально-призматические кристаллы с продольной штриховкой и совершенной поперечной спайностью по пинакoidу [141]. Некоторые индивиды достигают больших размеров (весом до 40 кг) и отличаются богатством граней. Встречаются мелкозернистые и радиально-лучистые агрегаты. Блеск сильный стеклянный. Кристаллы прозрачные, бесцветные, а также голубого, розового, желтого цвета, иногда окраска меняется в пределах одного кристалла, излом раковистый, твёрдость 8, плотность 3,5–3,6 г/см³.

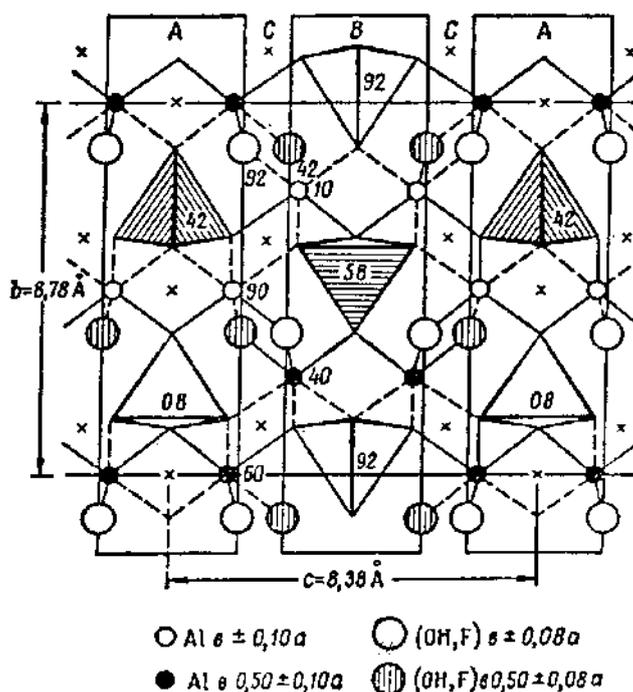


Рис. 2.1. Изолированная структура топаза

Тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$ соединены в структуре топаза ионами алюминия, находящимися в шестерной координации (рис. 2.1). Ионы алюминия окружены четырьмя ионами кислорода, принадлежащими тетраэдрам, и ионами OH⁻ или F⁻. Плотнейшая упаковка тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$ как бы перемежается с пластинами Al–F (OH). Между Al и F (OH) суще-

ствуется слабая связь и по этим направлениям проходит совершенная спайность (рис. 2.2).

Месторождения: Ильменские горы, Мурзинка (Урал), Борщевочный кряж, Шерлова гора (Забайкалье), Волянь (Украина), в районе Минас-Жерайс (Бразилия), на о. Мадагаскар.

В данной работе использовался топазовый концентрат месторождения «Копна» Кемеровской области.

Месторождение «Копна» расположено в Гурьевском районе Кемеровской области в благоприятных географо-экономических условиях, определяемых легкой доступностью для освоения и близостью индустриальных центров Кузбасса. Месторождение находится в 5 км от пос. Урск на площади Урского рудного поля и приурочено к одноименной сопке с отметкой 509,6 м. Месторождение открыто в 1975 г. при поисках рудного золота.

Ближайшая железнодорожная станция находится в г. Гурьевске (60 км), с которым месторождение связано асфальтированной дорогой. Строящаяся автотрасса Мереть-Среднесибирская проходит в 25–30 км южнее месторождения.

В географическом отношении месторождение находится в центральной части Урского рудного поля, представляющего собой «островную» структуру вулканогенных пород среди известняков нижнего кембрия. Особенностью месторождения «Копна» является комплексный характер и нетрадиционный состав руд и, в частности, наличие в качестве основной их составляющей мелкозернистого топаза [142]. Здесь же разведана Урская группа колчеданных медно–цинковых месторождений, известны полиметаллические, медные и золотые проявления, а также огнеупорные и тугоплавкие глины, минеральные пигменты, строительное и другое сырье.

Месторождение приурочено к вершине горы Копны, сложенной вторичными кварцитами, которые по периферии сменяются серицитовыми и кварц-серицитовыми сланцами. Горными и буровыми работами в кварцитах вскрыты четыре сближенные крутопадающие рудные зоны мощностью 40–60 м, включающие в себя 11 золото- и 3 топазоворудных тела.

Установленная длина золоторудных тел 50–270 м, мощность – 1,5–40 м, протяженность по падению 60–360 м; те же параметры (без выклинивания) для топазовой руды: 100–220 м, 8–59 м и 180–360 м. Гидрогеологические и горно-геологические условия месторождения благоприятны для отработки открытым способом.

Месторождение «Копна» по степени изученности можно считать предварительно оцененным и требующим проведения разведочных работ. При нагревании чистого топаза, начиная с температуры 850–900 °С,

наблюдается значительная потеря массы за счет удаления фтора в виде кремнийфторида (SiF_4) со снижением плотности с 3360 до 3080 кг/м^3 (что связано с разложением топаза), и после обжига при 1500 °С топаз представляет собой практически чистый муллит. Таким образом, при обжиге материал обогащается глиноземом до 71 % [143, 144].

В настоящей работе использовали несколько видов сырья, полученного на основе кварц-топазовых пород месторождения «Копна»: топазовая руда, топазовый концентрат и кварцевый концентрат.

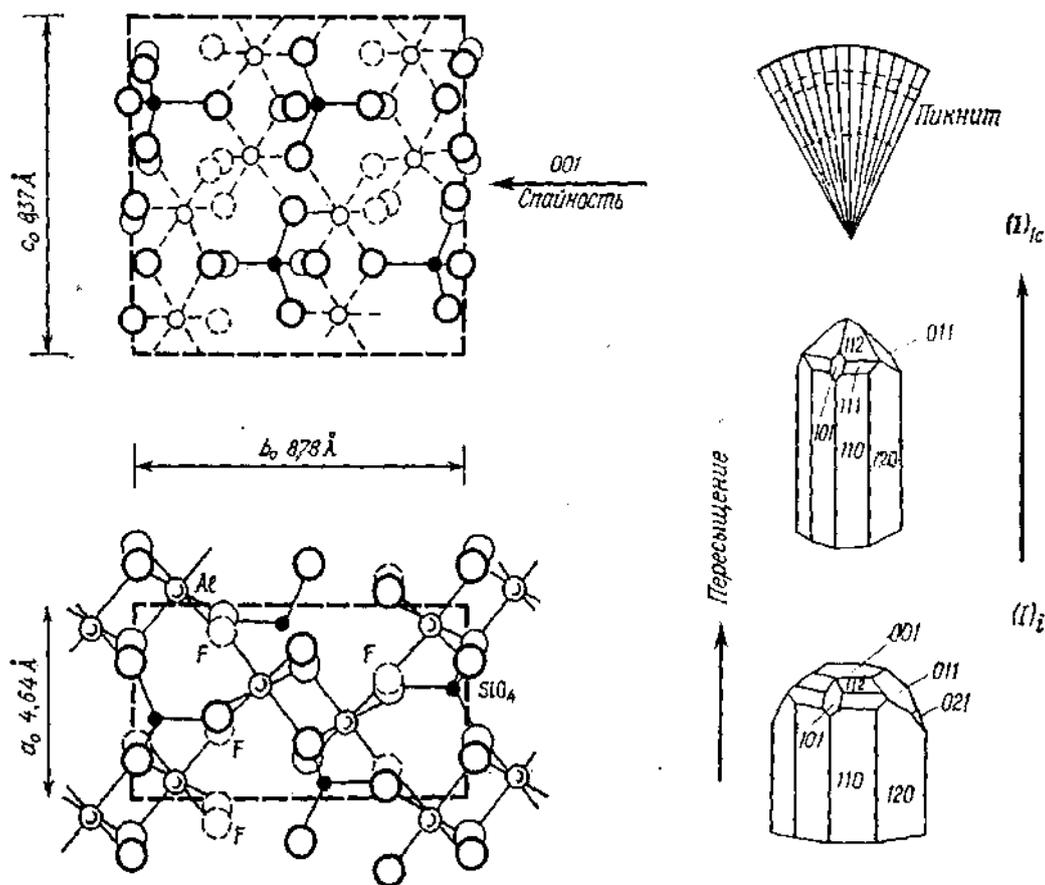


Рис. 2.2. Структура и облик кристаллов топаза

Топазовая руда

Топазовая руда представляет собой плотную каменистую породу естественного происхождения (без обогащения) от светло-серого до серого цвета. После обжига при температуре 1350 °С топазовая руда приобретает белый цвет. Минералогический состав данной породы представлен 70 % топаза, 28 % кварца и незначительным количеством примесных минералов.

Химический состав, приведенный в табл. 2.1, показывает, что по содержанию суммы оксидов железа и титана порода отличается высокой чистотой от данных окрашивающих примесей ($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,5 \%$).

Таблица 2.1

Химический состав топазовой руды, мас. %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\Sigma\text{R}_2\text{O}$	$\Delta m_{\text{прк}}^*$
45,90	40,66	0,35	0,16	0,11	0,08	–	12,73

* При прокаливании из топаза происходит улетучивание фтора в виде фторида кремния, воды и органики. С этим связано в данном (и в последующих) случаях отличие суммы элементов химического состава от 100 %.

Топазовый и кварцевый концентраты

Данное сырье представляет собой продукты обогащения золото–кварц–топазовых пород месторождения «Копна» методами флотации и цианирования. В качестве флотационного агента используется фтористо-водородная кислота. Для получения кварцевого концентрата кварцевый продукт обогащения дополнительно проходит стадию отделения железосодержащих примесей на магнитном сепараторе.

Топазовый концентрат по внешнему виду представляет собой тонкодисперсный порошок (с крупностью частиц менее 70 мкм) желтовато-серого цвета. После обжига при 1350 °С топазовый концентрат приобретает чисто белый цвет (при этом наблюдается остекловывание тигля, в котором осуществляется прокалка) и, как показывает рентгенофазовый анализ, переходит в муллит. По данным петрографической лаборатории ПГО «Запсибгеология», концентрат топаза содержит около 90,3 % топаза, 5,7 % кварца, 2,5 % сростков топаза с кварцем, 0,5–1 % рудных минералов и 0,5 % слюдки.

Гранулометрический состав топазового концентрата определялся как по остатку на сите № 0063–4.2 %, так и определением площади удельной поверхности порошка на приборе ПСХ-2, которая составляет 0.39 м²/г (это соответствует среднему размеру зерен 6.2 мкм). Химический состав приведен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав топазового концентрата, мас.%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\Sigma\text{R}_2\text{O}$	$\Delta m_{\text{прк}}$
35,89	48,19	0,32	0,20	0,13	0,10	–	15,11

Кварцевый концентрат, как и топазовый, поставляется в виде дисперсного порошка белого цвета. Химический состав приведен в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Химический состав кварцевого концентрата, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	ΣR ₂ O	Δm _{прк}
96,40	2,36	0,15	0,10	–	–	–	0,99

В литературе подробно рассмотрен синтез муллита из топазового концентрата месторождения «Копна» [143, 144].

2.1.2. Тремолит

Тремолит Ca₂Mg₅[Si₄O₁₁]₂(OH)₂ относится к ленточным силикатам и является одним из наиболее распространённых амфиболов в природе. Для его структуры характерны бесконечные ленты (Si₄O₁₁)_∞, представляющие собой сдвоенные пироксеновые цепочки (SiO₃)_∞. Химический состав чистого тремолита, мас. %: CaO – 13,8, MgO – 24,6, SiO₂ – 58,8, H₂O – 2,8.

Сингония моноклинная, цвет белый, сероватый, иногда синий. Твёрдость 5,5–6,0, хрупок. Игольчатые и волосовидные кристаллы ломки.

Тремолит встречается в виде тонколучистых, шестоватых или волокнистых, иногда войлокоподобных агрегатов. Кристаллы тремолита имеют удлинённый габитус – удлинённопризматические, игольчатые или волокнистые [141]. Тремолит плавится с трудом в белое стекло. Кислоты на него практически не действуют.

Тремолит, встречающийся в изверженных горных породах, является типичным эпигматическим сравнительно низкотемпературным минералом, нередко образующимся по кальциево-магнезиальным пироксенам. Часто его находят в метаморфизированных кристаллических известняках и доломитах, а также в кристаллических сланцах и роговиках. Встречаются сланцы с весьма значительным содержанием этого минерала. В этом случае они называются тремолитовыми. Хорошо образованные кристаллы наблюдаются в жилах альпийского типа в ряде мест Швейцарии, в Восточных Альпах, Богемии и в других районах.

Микроскопические выделения тремолита вообще широко распространены в различных, преимущественно метаморфических горных породах, содержащих магний и кальций.

В России тремолит описан в доломитах по реке Санарке и Каменке (Южный Урал), в Слюдянском районе (Юго-Западное Прибайкалье) и во многих других местах.

Структура тремолита была впервые определена Уорреном (1929 г), а впоследствии уточнена Зусманом (1959 г), получившим кристалло-

графические данные [145], представленные в табл. 2.4. Если приведённые размеры осей сравнить с размерами осей диопсида (табл. 2.4, рис. 2.3.), то станет очевидно, что «а» и «с» одинаковы для обеих структур, также как и угол β , в то время, как ось «в» в тремолите вдвое больше, чем в диопсиде.

Из этого следует, что структуры тремолита и диопсида совершенно идентичны. Различие между ними заключается лишь в расположении относительно оси «в». Вследствие этого многими исследователями фиксируется превращение тремолита в диопсид в результате прокаливании и обезвоживания [146].

Таблица 2.4

Параметры решётки тремолита и диопсида

Минерал	Параметры, нм			Угол β
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
тремолит	0,984	1,805	0,528	104°42'
диопсид	0,971	0,889	0,524	105°50'

При этом кристаллографическая ось «с» остаётся неизменной в структуре, распадаются только амфиболовые двойные цепочки и образуются пироксеновые цепочки. Освобождённый при распаде кремнезём кристаллизуется в виде кристобалита.

Тремолитовая порода Алгуйского месторождения в основном представляет плотный монолитный материал светло-серого цвета. Тремолит представлен длинноигльчатыми кристаллами, собранными в агрегаты длиной до 2 мм.

Петрографические исследования показали, что во всех пробах породы преобладает тремолит, больше его в порошковатых разновидностях (90–95 %), а в плотных монолитных образованиях его содержится несколько меньше (70–80 %). Уменьшение содержания тремолита связано с наличием в тремолитовой породе 20–30 % карбоната кальция. Примесь карбоната кальция может оказаться полезной для компенсации его недостатка при получении стехиометрического диопсида в процессе термической обработки тремолита.

Результаты химического анализа (табл. 2.5) согласуются с петрографическим описанием проб. Химический состав порошковатого тремолита довольно близко соответствует теоретическому химическому составу тремолита. Средние результаты анализа по трём видам каменных образцов близко соответствуют результатам анализа средней пробы.

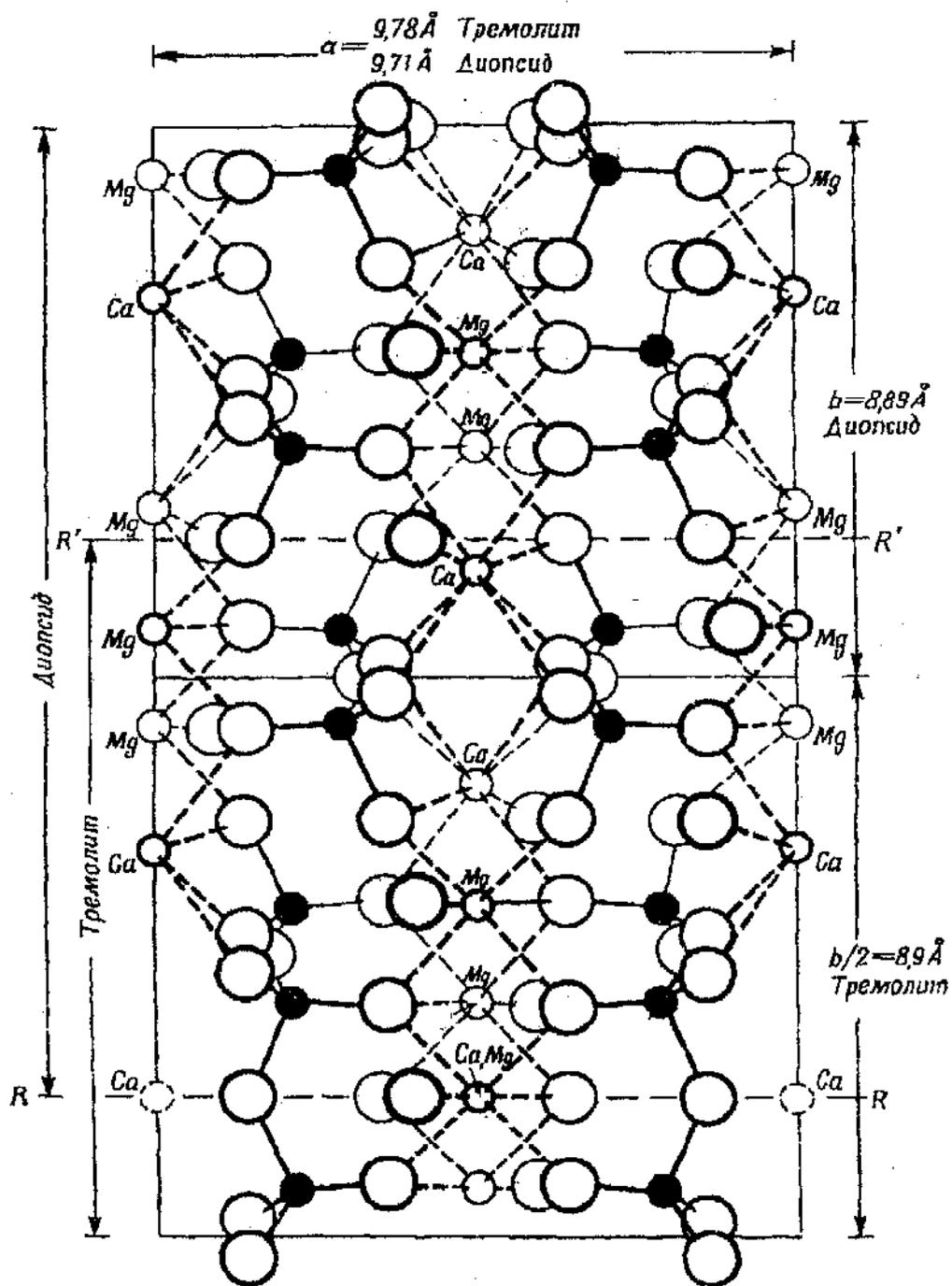


Рис. 2.3. Соотношение между структурами диопсида и тремолита. Структуры показаны в проекции на (001). Слева даны области структур диопсида и тремолита, перекрывающиеся атомы кислорода слегка смещены

Таблица 2.5

Данные химического анализа проб тремолитовой породы Алгуйского месторождения

Наименование проб	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Δ _{тпрк}
Монолитная порода						
1. Образец слоистой текстуры	49,90	0,75	0,74	20,00	22,19	6,42
2. Образец скрытозернистой текстуры	38,88	1,21	0,12	28,42	17,20	14,1
3. Средняя проба партии 300 кг до дробления						
4. Средняя проба партии 300 кг после дробления	45,20	0,99	0,42	24,50	19,80	9,71
Порошковатая разновидность породы	44,00	1,50	0,30	25,50	18,80	10,00
5. Фракция 1–10мм						
6. Фракция меньше 1 мм	62,12	1,80	0,18	11,00	24,14	2,00
7. Усреднённая проба порошковатой разновидности	62,28	1,00	0,20	9,17	25,20	2,36
10. Соотношение содержания оксидов в теоретическом тремолите по формуле						
2CaO·5MgO·8SiO ₂ ·xH ₂ O	59,16	–	–	13,80	24,84	2,20

Положительным является тот факт, что содержание оксида железа относительно невелико (в средней пробе 0,3–0,4 %). Сравнение данных химического анализа средней пробы тремолитовой породы с теоретическим химическим составом тремолита позволяет установить, что почти весь кремнезём, оксид магния и около 10 % оксида кальция находятся в тремолите, что соответствует 72–75 % валового состава. Остальные 10–14 % CaO находятся в кальците и только небольшая часть – в других примесях. Это соответствует 8–10% потерь при прокаливании и даёт в сумме около 20 % CaCO₃, что хорошо согласуется с результатами петрографического анализа пробы.

2.1.3. Диопсид

Диопсид – минерал пироксеновой группы силикатов, крайний член изоморфного ряда диопсид–геденбергит $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Диопсид широко распространён как породообразующий минерал во многих изверженных породах, а также в контактово-метасоматических образованиях [147]. Теоретический химический состав, (в мас. %): CaO – 25,9, MgO – 18,5, SiO_2 – 55,6. Химический состав природного диопсида очень непостоянный. В виде примесей содержит FeO , MnO , SrO , BaO , Se_2O_3 .

Сингония моноклинная, призматический вид симметрии. Диопсид является членом семейства пироксеновых породообразующих минералов, куда входят также энстатит, сподумен и жадеит. Основой кристаллической структуры этих минералов являются связанные между собой в цепочки кремнекислородные тетраэдры, располагающиеся параллельно вертикальной оси кристаллов и обуславливающие спайность по призме.

Кристаллы диопсида обычно призматические, обладают множеством граней. Иногда диопсид имеет волокнистый характер.

Кристаллическая решётка диопсида показана на рис. 2.4 в проекции на грань (010). Цепочки проходят параллельно оси «с» и два налегающих ряда цепочек показаны толстыми и тонкими линиями.

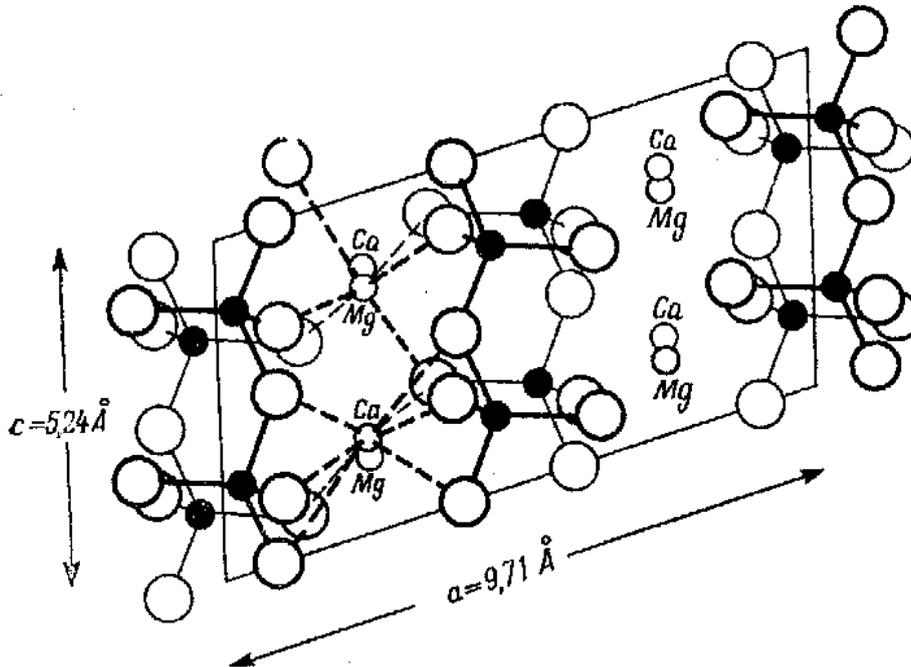


Рис. 2.4. Кристаллическая структура диопсида

Цепочки соединяются между собой посредством атомов кальция и магния, каждый из которых окружён шестью атомами кислорода. Сплошные массы диопсида чаще всего представлены зернистыми агре-

гатами, но в контактово-метасоматических образованиях встречаются шестоватые или радиально-лучистые агрегаты индивидов.

Диопсид редко бывает бесцветным, обычно окрашен в различные, преимущественно бледные оттенки грязно-зелёного или серого цвета. Блеск стеклянный. Твёрдость 7. Плотность 3,22–3,27 г/см³. Температура плавления 1390 °С.

Диопсид как минерал магматического происхождения широко распространён в основных породах (пироксенитах, перидиотитах, габбро, диабазах), иногда в пироксеновых диоритах, сиенитах, а также в базальтах и других. Хромдиопсид встречается исключительно среди ультраосновных пород и хромитовых залежей.

В контактово-метасоматических образованиях диопсид входит в состав скарнов и роговиков вместе с волластонитом, гранатом, эпидотом в многочисленных месторождениях магнитных железняков и других полезных ископаемых на Урале, в Средней Азии, Сибири. Подобного же происхождения диопсид в хороших кристаллах встречается в Назямских горах (Златоустовский район, Урал).

Очень крупные, хорошо образованные кристаллы под названием «байкалит» были описаны ещё академиком В.М. Севергиным в Слюдянском районе (Юго-Западное Прибайкалье, флогопитовые месторождения).

Диопсидовые месторождения Слюдянского горно-промышленного района Южного Прибайкалья приурочены к глубокометаморфизированным докембрийским толщам, объединённым в Слюдянский кристаллический комплекс, являющийся частью гетерогенного складчатого обрамления Сибирской платформы. Слюдянская серия имеет протяжённость 6300 м. Главные минералы – диопсид и кварц, количественные соотношения которых создают большую часть петротипов группы от кварцитов до диопсидитов.

Третий постоянный минерал – кальцит, обычная доля которого составляет 5–15 мас. % и выше.

Из обширных участков развития кварц-диопсидовых пород в Слюдянском районе выделено восемь наиболее перспективных. Крупнейший из них – Буртуйское месторождение, разработка которого ведётся [148].

Наряду с кварц-диопсидовыми породами в Слюдянском комплексе существует месторождение волластонитовых руд карбонатного типа. Все разновидности содержат безжелезистый диопсид, как второстепенный минерал 5–30 мас. %.

Слюдянские диопсидовые породы являются уникальными по химическому и минералогическому составу. Они содержат минимальное

количество примесей оксидов железа, титана, щелочных металлов, что позволяет широко их использовать в качестве основного или дополняющего компонента в производстве высокочастотной и высоковольтной изоляции, тонкой и строительной керамики, а также других строительных материалов. Низкое содержание красящих примесей в диопсидовой породе даёт возможность использовать её в качестве основы для получения керамических пигментов.

2.1.4. Волластонит

Волластонит представляет собой метасиликат кальция CaSiO_3 или $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (48 % CaO , 51,7 % SiO_2). Иногда содержит FeO до 9 %, в незначительных количествах устанавливаются также примеси Na_2O , MgO и Al_2O_3 .

Волластонит относится к цепочечным силикатам, образует таблитчатые, нередко удлинённые по оси «в» кристаллы, чем и обусловлено прежнее название этого минерала «дощатый шпат» [140].

Агрегаты листовые, радикально-лучистые или шестоватые, скорлуповатые, реже волокнистые с параллельным и сетчатым расположением отдельных волокон. Цвет волластонита белый с сероватым или красноватым оттенком. Встречаются совершенно прозрачные бесцветные разновидности. Тугоплавкий. Желатиновидный в кислотах. Плотность 2,87–3,09 г/см³, твёрдость по Моосу 4,5–5,0.

Волластонит существует в виде двух модификаций: α -CS (псевдоволластонит) – высокотемпературная модификация, которая плавится без разложения при 1544 °C; β -CS (волластонит) – низкотемпературная модификация, которая при 1125 °C обратимо переходит в α -CS:



Псевдоволластонит и волластонит существуют в нескольких кристаллических формах. Структура псевдоволластонита точно не установлена. Структуру волластонита составляют бесконечные цепочки, состоящие из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, между которыми располагаются ионы кальция. Но если в пироксенах тетраэдры в цепочке строго симметричны и каждый последующий ориентирован в противоположную сторону, то есть повторяемость положения их в цепочках – через тетраэдр, то в волластоните положение тетраэдров искажено, в них повторяемость – через третий тетраэдр [149] (рис. 2.5, 2.6).

Месторождения волластонита встречаются довольно редко. Они известны в России, КНР, США, Индии, Мексике, Финляндии, Канаде,

Австралии, Японии, и т. д. Основные запасы волластонита сосредоточены в России, КНР, США, Индии.

В настоящее время выделяют два геолого – промышленных типа месторождений волластонита: контактово – метасоматический (скарновый), в котором волластонит несколько загрязнён примесями железа и марганца, и регионально – метаморфические отложения [150]. К первому типу относятся также контактово – метаморфические образования (скарноиды).

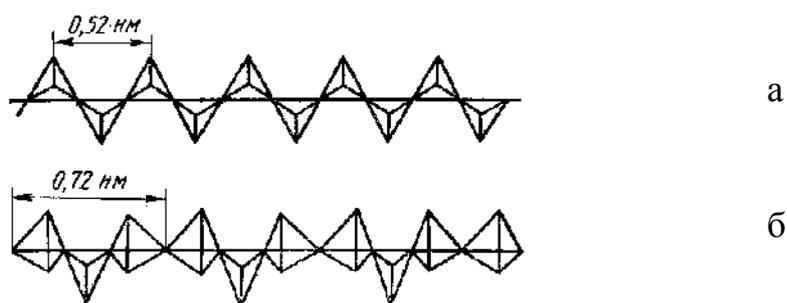


Рис. 2.5. Строение диопсидовых (а) и волластонитовых (б) цепочек

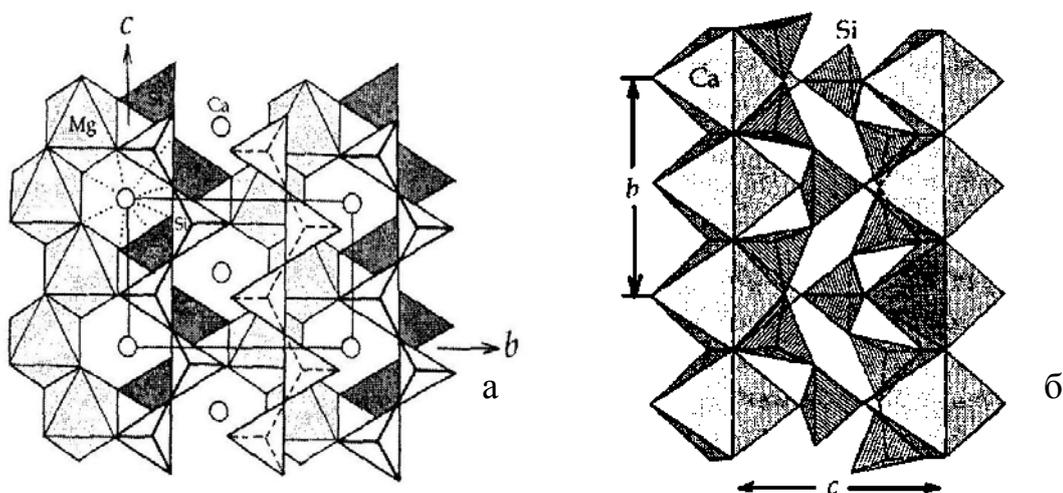


Рис. 2.6. Кристаллическая структура волластонита (а) и диопсида (б) в проекции на плоскость YZ

Разрабатываемые за рубежом месторождения волластонита относятся к первому типу. К скарновому типу относятся все волластонит-содержащие образования в Казахстане, Средней Азии, Западной Сибири и на Дальнем Востоке.

Окуневское месторождение волластонита находится в Курганском районе Красноярского края (Восточный Саян), по обоим берегам реки Казыр. Волластонитовые скарны залегают в известняках вдоль контакта с гранитным массивом нижнемезозойского возраста в виде полосы шириной 40–150 м и длиной 700 м. Запасы волластонитовых скарнов с содержанием минерала до 70 % на глубину 100 м подсчитаны в объёме 1,5 млн т.

Дальнегорское месторождение волластонита в Приморском крае является комплексным. Скарновая волластонитовая залежь образована путём метасоматического изменения известняков. Ниже скарновой залежи находится волластонитовая зона, прослеженная на глубину 1085 м, содержание волластонита 60–65 %.

На Алданском щите известно Селигдарское скарновое проявление волластонита, расположенное в Якутии неподалёку от одноимённого месторождения апатита. Минералогический состав скарнов (мас. %): волластонит 30–35, пироксен 12–15, гранат 8–10, полевой шпат 18–23, альбит 7–8, кварц 6–7, кальцит 3–5, пирит 1–3, прочие минералы 3.

В Иркутской области выявлено более 50 проявлений волластонита, наиболее интересными из которых являются Слюдянское и Андреевское месторождения [150].

На Слюдянском (Асямовском) месторождении выделено четыре пласта волластонитсодержащих пород мощностью 3–23 м. Пласты круто падающие, сложного строения, обусловленного чередованием рудных и безрудных прослоев.

Волластонит содержит (в мас. %): SiO_2 51,7, CaO 47,38, Fe_2O_3 0,06, Al_2O_3 0,1, H_2O 1,28. По химическому составу волластонит этого месторождения является уникальным, не имеющим аналогов в мире. Запасы волластонитовой руды на Слюдянском месторождении подсчитаны в количестве 2,7 млн т.

Андреевское месторождение волластонита, расположенное на левом склоне реки Большая Быстрая, представлено четырьмя телами волластонитсодержащих скарнов и одним телом диопсидовых волластонитсодержащих гнейсов протяжённостью по простиранию 20–250 м, мощностью 4,5–18,0 м.

Волластонит месторождения содержит (в мас. %): SiO_2 52,2, CaO 45,99, Fe_2O_3 0,32, MnO 0,17, MgO 0,08, K_2O 0,03, Na_2O 0,04, H_2O 1,06.

Таким образом, волластонит Андреевского месторождения по содержанию красящих элементов значительно уступает волластониту Слюдянского месторождения. Запасы волластонитовой руды Андреевского месторождения подсчитаны по главному рудному телу в количестве 1,2 млн т.

2.1.5. Тальк

Тальк – $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ или $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ – слоистый силикат, относится к слюдоподобным материалам. В основе их кристаллической структуры лежит гексагональная сетка из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров [140].

Химический состав: MgO 31,7 %, SiO_2 63,5 %, H_2O 4,84 %. Формула слоя для всех слюдоподобных минералов выражается радикалом $[Si_2O_5]$, причём активные концы всех тетраэдров обращены в одну и ту же сторону. Два таких гексагонально-сетчатых слоя, активными сторонами обращены друг к другу, сцеплены в один плоский пакет с помощью октаэдрического «бруситового» слоя из $Mg(OH)_2$, располагающегося между ними и нейтрализующего общий отрицательный заряд двух слоёв $[Si_2O_5]^{2-}$. Положительный заряд «бруситового» слоя достигается тем, что при вхождении в решётку он, как бы теряет часть гидроксидов (их места занимают активными ионами кислорода радикалов $[Si_2O_5]$) (рис. 2.7).

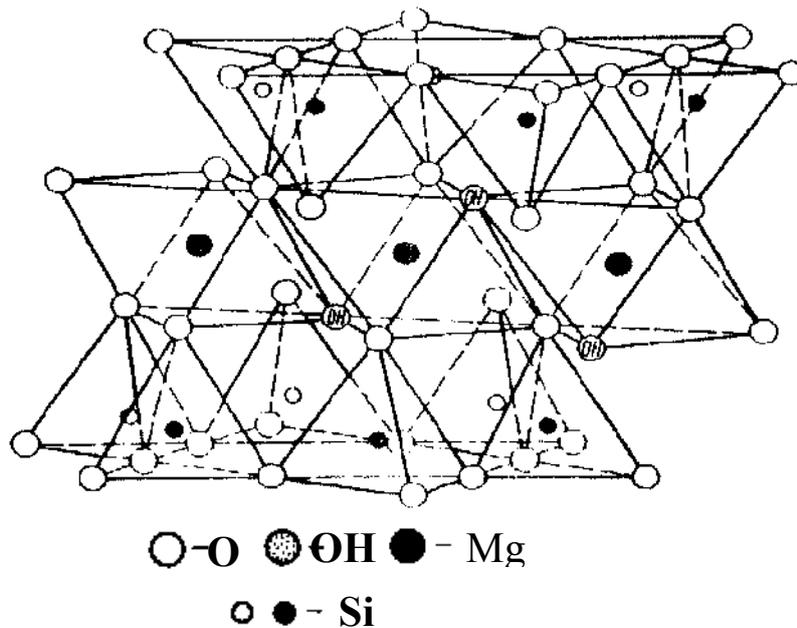


Рис. 2.7. Строение пакета талька

Пакеты обладают очень прочной внутренней связью, почти полностью компенсированной. Поэтому между собой они связаны остаточными вандерваальсовыми силами. Этим объясняется очень низкая твёрдость талька, его необычайно лёгкая расщепляемость на эластичные пластинки, отсутствие упругости в последних.

Тальк нерастворим в кислотах даже при нагревании, твёрдость до 1. Жирен на ощупь. Тальковый камень, используемый в промышленности, не плавится до температуры 1300–1400 °С. Сингония моноклинная.

Весьма характерны листоватые, чешуйчатые, часто плотные массы, называемые жировиком, стеатитом, мыльным камнем. Изредка наблюдается также в волокнистых агрегатах.

Цвет талька бледно-зеленый (для крупнолистовых масс) или белый с желтоватым, буроватым, зеленоватым, иногда интенсивным оттенком.

Тальк чаще всего встречается как продукт гидротермального изменения богатых магнием ультраосновных пород.

Месторождения талька бывают связаны и с контактово-метасоматическими процессами, образуясь в гидротермальную стадию на границе доломитов с интрузивными изверженными породами. В этих случаях он встречается в виде линзообразных тел, отличается чистотой и высокосортностью.

Шабровское месторождение талькового камня (под Екатеринбургом) известно ещё с двадцатых годов прошлого столетия. Крупнопластинчатый тальк встречается в виде прожилок и жил, располагающихся вкрест простирания среди талькосодержащих пород.

Вся радиокерамическая промышленность работает на онотском тальке. Качество онотского талька очень высокое, но месторождение находится в неблагоприятных географических условиях. Онотское месторождение Иркутской области удалено от железной дороги на расстояние 120 км. Тальк добывается шахтным способом и доставляется до железнодорожной станции Черемхово автомашинами.

Киргитейское месторождение находится в Красноярском крае. Тальк залегает в более благоприятных условиях, но месторождение расположено от железной дороги на расстоянии 450 км водного пути.

Алгуйское месторождение маложелезистого талька по главным технико-экономическим показателям выгодно отличается от приведённых выше двух сибирских месторождений. Оно находится в центре Сибири, расположено близко к железной дороге, залегает непосредственно у дневной поверхности и является весьма благоприятным к разработке открытым способом [151].

Алгуйское месторождение порошковатого талька расположено в 9–10 км к северо-востоку от станции Лужба железнодорожной линии Новокузнецк-Абакан, на склоне, обращённом к реке Алгуй, водораздела рек Алгуй и Амзас.

Порода сложена преимущественно тальком в виде гибких, но неупругих полупрозрачных чешуек и листочков, или в виде слабосцементированных обломков уплощённой формы размером до 2 мм. В породе содержится 90–95 % талька, встречается кварц, микрокварцит. В тонких фракциях одиночными скоплениями, в форме тонких пластинок, фиксируются гидроксиды и сульфиды железа и единичные зёрна полевых

шпатов. Грубодисперсные фракции породы сложены преимущественно кварцевым материалом, в тонких фракциях содержание кварца имеет подчинённое значение. Химический состав породы (в мас. %): SiO_2 – 63,60, CaO – 0,1, MgO – 31,67, H_2O – 0,24, Fe_2O_3 – следы, $\Delta m_{\text{прк}}$ – 4,56.

Отсутствие окрашивающих примесей даёт возможность использовать Алгуйский тальк в качестве сырья для получения керамических пигментов.

2.1.6. Каолин

Основным породообразующим минералом каолина является каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Каолинит и его сородичи (накрит, диккит, галлуазит) имеют слоистую структуру [141]. Каждый из слоёв состоит из одной кремнекислородной тетраэдрической сетки и одной алюмокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки, сочленённых в единый слой так, что вершины тетраэдров примыкают к вершинам октаэдров (рис. 2.8).

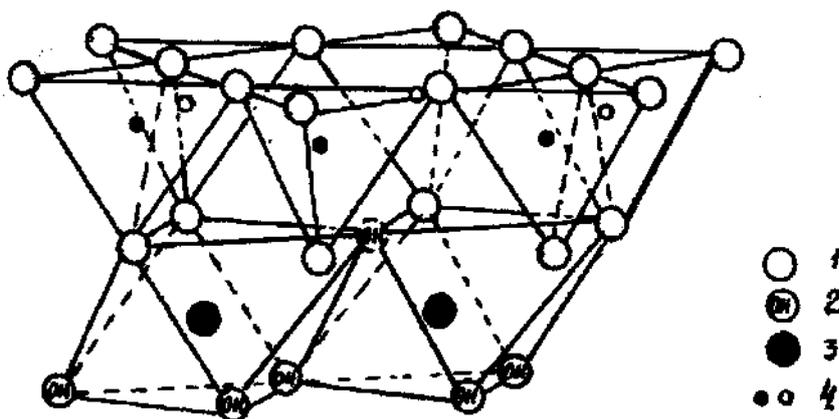


Рис. 2.8. Схематичное изображение структуры каолинитового слоя:
1 – кислород, 2 – гидроксил, 3 – алюминий, 4 – кремний

Все вершины кремнекислородных тетраэдров направлены в одну и ту же сторону – по направлению к середине структурного элемента, образованного кремнекислородным и октаэдрическим слоями. Размеры тетраэдрических и октаэдрических единиц в направлении а и b очень близки, поэтому легко образуются сложные октаэдрическо-тетраэдрические слои.

Сингония триклинная, псевдогексоганальная. Встречается в виде землистых, тонкозернистых, мелокочешуйчатых, веерообразных агрегатов. Разрезы отдельных пластинок имеют шестиугольную форму. Спай-

ность совершенная по (001). Цвет белый с разными оттенками, в шлифах бесцветный, иногда слабо – желтоватый.

Каолин Просяновского месторождения

Месторождение каолина расположено в Покровском районе Днепропетровской области. Запасы глин по скидянскому и вершинскому участкам по категориям равны (тыс. т): $A = 900$, $B = 16925$, $C_1 = 65982$, $A + B + C_1 = 83807$, $C_2 = 69043$.

Данный каолин образовался в результате разрушения (выветривания) гранитогнейсов. Залегает в виде мощных (до 50 м) пластообразных тел, довольно однороден [152].

Основным породообразующим минералом просяновского каолина является каолинит, хорошо окристаллизованные гексагональные кристаллы которого имеют следующие показатели преломления: $N_g = 1,556-1,568$; $N_p = 1,554-1,560$. Минералогические примеси, которые могут присутствовать в каолине: кварц, гидрослюда, циркон, карбонат и полевои шпат.

Просяновский каолин характеризуется высокими показателями белизны: в сухом состоянии – 96,8 %, в обожженном – 92,5 %.

В настоящей работе для исследования использовался каолин, обогащенный способом отмучивания (сырой первичный каолин содержит до 45 % каолинита, остальное приходится главным образом на кварц) на Просяновском каолиновом комбинате. После обогащения в составе каолина присутствует практически чистый каолинит.

Зерновой состав просяновского каолина следующий: содержание частиц размером менее 1 мкм – 36,5 %, от 1 до 5 мкм – 31,5 %, от 5 до 10 мкм – 13,0 %, от 10 до 50 мкм – 17,0 % и более 50 мкм – 2,0 %.

Химический состав просяновского каолина приводится в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Химический состав просяновского каолина, мас. %

SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$
46,73	0,47	0,72	37,43	0,71	0,65	0,06	0,12	13,12

2.1.7. Цеолит

Цеолиты – каркасные алюмосиликаты со скелетной структурой состава $(\text{Na}, \text{K})_x \cdot (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})_y \text{Al}_{x+2y} \text{Si}_{z(x+2y)} \text{O}_{27} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [153].

Особенностью строения каркасных силикатов (рис. 2.9) является то, что каждый тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ связан через общие ионы кислорода с другими четырьмя тетраэдрами в бесконечный трехмерный каркас. В чистой структуре этого типа, очевидно, не будет свободных валентно-

стей, которые бы позволили войти в кристаллическую решетку другим ионам. Именно такому случаю отвечает структура кварца SiO_2 .

В каркасных же алюмосиликатах, вместо части кремнекислородных тетраэдров находятся алюмокислородные $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Это возможно в силу близких характеристик ионов Si^{4+} и Al^{3+} , обуславливающих их широкий изоморфизм в природе. Получается, что бесконечный алюмосиликатный каркас образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Возникающий при этом дополнительный заряд у $[\text{AlO}_4]^{5-}$ компенсируется катионами (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.), расположенными вместе с молекулами воды в каналах структуры. Эти катионы легко замещаются, поэтому их называют обменными.

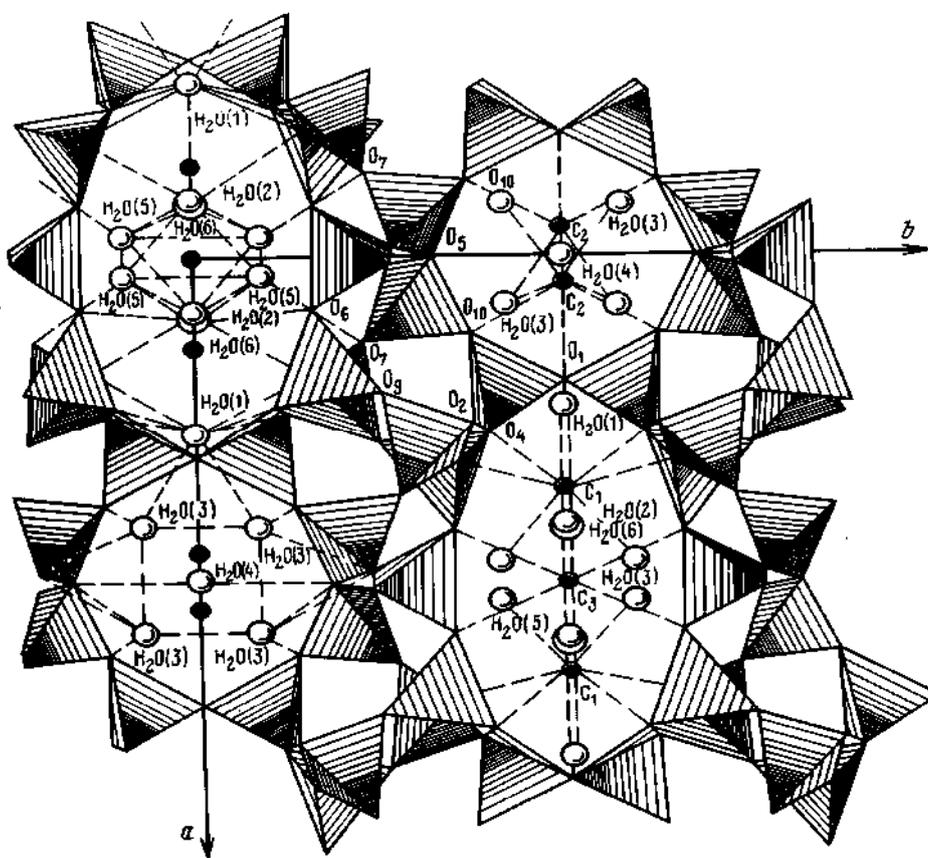


Рис. 2.9. Кристаллическая структура цеолита

Вода в цеолитах может находиться в нескольких формах:

- адсорбированная влага на поверхности межкристаллитных пор;
- вода, координированная водородными связями, присутствующая в структурных каналах и полостях;

- вода, координированная обменными катионами в форме аквакомплексов;
- гидроксильные группы каркаса.

По распространенности в литосфере природные цеолиты занимают третье место после минералов группы кремнезема и алюмосиликатов. Только в России запасы цеолитовых пород превышают 4 млрд т, причем большая часть их расположена в районах Сибири и Дальнего Востока.

Цеолиты имеют различное происхождение и связаны с осадочными, вулканогенно – гидротермальными породами и продуктами изменения вулканических туфов. Практический интерес представляют породы с содержанием цеолитовых минералов 50–100 %.

Существует более 30 природных цеолитовых минералов, различающихся составом, структурой каркаса, размерами каналов, емкостью и т. п. Причем в зависимости от типа соединения и прочности связи алюмокремнекислородного каркаса по трем направлениям могут быть выделены трехмерные, слоистые, волокнистые цеолиты. Например: трехмерные – канкринит, фожазит, анальцим, шабазит и др.; слоистые – стильбит, гейландит, клиноптилолит; волокнистые – натролит и др.

Практическую ценность благодаря повышенной стойкости к действию высоких температур, термоударов, агрессивных сред, имеют такие высококремнистые минералы, как клиноптилолит, морденит, шабазит, эрионит.

Диаметр каналов различных цеолитов колеблется от 2,5 до 9,0 Å, энергия активации диффузии воды составляет 23–71 кДж/моль, что обуславливает уникальность их свойств: молекулярно – ситовой эффект, высокую ионообменную, сорбционную и каталитическую способности.

Максимальная емкость цеолитов при катионном обмене определяется зарядом анионного каркаса (числом атомов алюминия, заместивших кремний в тетраэдрах), селективность ионного обмена и молекулярно – ситовой эффект зависят в первую очередь от размера и количества полостей и каналов в алюмокремнекислородном каркасе, а также от соотношения размера обменных ионов [154].

Химический состав цеолитовых пород в целом однообразен и занимает промежуточное положение между составами идеализированных минералов клиноптилолита и гейландита (мас. %): SiO₂ 58,4– 69,2, Al₂O₃ 11,12–14,03, Fe₂O 0,78–3,12, CaO 1,37–5,05, MgO 0,36–1,53, R₂O 1,41–6,56, Δ *m*_{прк} 6,96–14,23.

Фазовый состав представлен минералами группы гейландита – клиноптилолита, иногда с примесью морденита. Гейландит и клиноптилолит рентгенографически идентифицируется как один минерал. В ка-

честве примесей присутствуют кварц, кристобалит, полевые шпаты, глинистые минералы, слюды, кальцит.

Месторождения высококремнистых цеолитов обнаружены в Болгарии, Венгрии, Чехословакии, Италии, США, Японии. Крупные залежи цеолитизированных туфов выявлены в Закавказье (Ай-Даг, Ноемберян, Дзегви, Ахалакалам), Закарпатье (Сокирница, Линга), Сибири и на Дальнем Востоке (Пегас, Хонгуру).

В представленной работе использовали цеолит Холинского месторождения, которое находится в Читинской области, в 45 км от железнодорожной станции Могзон. Полезная толща его представлена пологозалегающим пластом цеолитизированных пород мощностью 60 м. Месторождение благоприятно для открытой разработки.

Во всех минеральных типах руд месторождения доминирующее значение имеет клиноптилолит $(\text{Na},\text{K})_4 \cdot \text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая решётка моноклинная. Плотность 2,11–2,20 г/см³. В структуре клиноптилолита алюмокремнекислородные тетраэдры группируются в 3-х, 4-х и 5-ти членные кольца.

Дегидратация и разрушение кристаллической структуры цеолита под действием температуры происходит постепенно. На термограмме имеется широкий эндотермический эффект с максимумом при 180 °С, отвечающим дегидратации. Полное удаление воды происходит без изменений структуры цеолита. При нагревании до 800 °С цеолит не регидратирует и становится рентгеноаморфным.

Среднее содержание клиноптилолита в породе Холинского месторождения – 60 %, на отдельных участках 93–95 %. Для получения керамических пигментов в работе использовали технологическую пробу с содержанием клиноптилолита 93 %, отличающуюся низким содержанием красящих оксидов.

Цеолиты Холинского месторождения имеют высокую обменную ёмкость. Ионообменные свойства в значительной мере определяются катионной спецификой сырья. Наиболее высокой ионообменной способностью характеризуется натриевая форма, минимальной – кальциевая. Для основной массы полезной толщи месторождения среднее содержание оксидов равно $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} = 3,91 : 2,62 : 1,71$. Значения общей ионообменной ёмкости изменяются от 0,46 до 2,17 мг-экв/г. Максимальной ёмкостью обладают породы с наибольшим содержанием клиноптилолита.

2.2. Характеристика техногенных отходов

2.2.1. Каталитический комплекс Циглера-Натта

Отходы нефтехимического производства – отработанные катализаторы – являются ценным сырьем для получения керамических пигментов. Они отличаются высокой степенью чистоты и постоянством химического состава.

В данной работе объектами исследования, основой для синтеза керамических пигментов, стали продукты нейтрализации каталитического комплекса Циглера-Натта ООО «Томскнефтехим», который применяют для полимеризации пропилена и непредельных соединений жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов. Комплекс содержит хлорид титана $TiCl_3(TiCl_4)$ и диэтилалюминийхлорид. После нейтрализации его в основном производстве образуется смесь гидроксидов $Al(OH)_3$ и $TiO(OH)_2$. В пересчете на оксиды их содержание в смеси составляет, мас. %: Al_2O_3 40–60, TiO_2 40–60. В среднем соотношение оксидов титана и алюминия в смеси можно принять 50 : 50.

Отработанный катализатор представляет собой порошок серого цвета, содержащий остатки органических соединений, поэтому есть необходимость в предварительной прокалке при температуре 600–800 °С. На рентгенограмме прокаленного катализатора фиксируются пики характерные для оксида алюминия, который присутствует в виде корунда ($d = 0,280, 0,254, 0,237, 0,1599$ нм) в виде $\gamma-Al_2O_3$ ($d = 0,272, 0,197$ нм), фиксируется также оксид титана ($d = 0,324, 0,249, 0,229, 0,169$ нм). При повышении температуры прокаливания до 1200 °С появляется титалит Al_2TiO_5 ($d = 0,471, 0,265$ нм), а $\gamma-Al_2O_3$ исчезает. Присутствие аморфного глинозема благоприятно сказывается на процессе синтеза керамических пигментов, так как дефектность его кристаллической решетки способствует более полному внедрению красящих ионов, которые, в свою очередь, являются модификаторами при фазовом переходе в более устойчивую форму [155].

Прокаленный катализатор представляет собой порошок желтовато-белого цвета.

2.2.2. Нефелиновый шлам

Нефелиновый шлам – продукт сложного, хорошо регулируемого технологического процесса переработки природных нефелиновых при получении глинозема. Ежегодные промышленные шламовые отходы глиноземных предприятий достигают на некоторых предприятиях 3–8 млн т и требуют значительных площадей под отвалы, следовательно, сокращаются площади полезных земель – пахот, лесных угодий.

Многие шламовые отвалы содержат щелочные и алюминатно-щелочные соединения в водорастворимом виде, которые, просачиваясь через слой шламовых отвалов, могут попадать вместе с грунтовыми водами в естественные водные источники, загрязняя их, убивая водную флору и фауну. Некоторые промышленные шламовые отходы являются тонкодисперсными и могут быть источником загрязнения окружающей среды пылевидными частицами.

Таким образом, в комплексе проблем охраны окружающей среды использование отвальных шламов глиноземного производства является проблемой огромной важности [156].

При переработке нефелинов (способ спекания нефелинов с известняком) твердый остаток от выщелачивания и отмывки спеков нефелинов от шлама (нефелиновый шлак) состоит в основном из двухкальциевого силиката, в качестве второстепенных фаз присутствуют гидросиликаты кальция, гидроферриты и др. Двухкальциевый силикат при спекании шихты формируется не в виде чистого Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), а в виде фазы белита – твердого раствора переменного состава со структурой $\beta\text{-C}_2\text{S}$, (иногда и $\alpha\text{-C}_2\text{S}$).

Химический состав нефелинового шлама зависит от технологических условий. В табл. 2.7 приведен химический состав белитового шлама некоторых действующих заводов и расчетный химический состав проектируемых заводов.

Таблица 2.7

Характеристика нефелинового шлама некоторых глиноземных комбинатов

Завод	Химический состав, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	R ₂ O	Прочие	$\Delta m_{\text{прк}}$
Пикалевский (ППГО)	30,30	2,66	2,51	58,05	2,03	2,17	2,28
Волховский (ВАЗ)	30,01	2,87	2,87	56,26	2,20	2,78	3,01
Ачинский (АГК)	28,50	3,20	4,20	55,30	1,90	5,90	0,90
Ульяновский (УГЗ)	30,00	3,15	3,25	57,00	1,95	2,55	2,50
Михайловский (МГЗ)	30,00	3,15	3,25	57,00	1,95	2,55	2,50

Основными химическими компонентами нефелинового шлама являются CaO и SiO₂, составляющие в сумме 85–88 %. Остальные оксиды

(Fe_2O_3 , Al_2O_3 , R_2O) можно рассматривать как второстепенные компоненты.

Анализ разовых проб нефелинового шлама Ачинского глинозёмного комбината [156] позволил установить следующие особенности фазового состава шлама. Содержание основного компонента шлама $\beta\text{-C}_2\text{S}$ составляет 55–85 % (в среднем 70–75 %). Присутствует $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в основном в виде агрегатов, отдельные зерна встречаются редко. Все зерна, как правило, содержат примеси гидроферритов кальция, что придает им буроватую окраску. В агрегатах между зернами $\beta\text{-C}_2\text{S}$ отмечаются каемки гидросиликатов кальция, причем в некоторых пробах гидросиликаты двух типов.

Отличительной особенностью ачинского шлама является малое содержание карбонатов кальция – в среднем 3–4 %. При длительном вылеживании такого шлама на шламовых полях доля CaCO_3 возрастает до 3–4 %, крайне редко – до 20 % (в двухгодичном шламе). Из малых составляющих шлама следует отметить: гидроалюминаты кальция и натрия, гидроферриты и алюмоферриты кальция, гидроокисные соединения железа.

2.2.3. Отработанный СВД катализатор

Ванадиевый катализатор является отходом серноокислотного производства. Сырьевыми материалами для катализатора являются природный диатомит, оксид ванадия (V) и сульфат калия. Диатомит содержит 90 % панцирей диатомитовых водорослей, 2–7 % кварца, остальное – полевые шпаты, глауконит, слюда. В состав ванадиевого катализатора входит как структурообразующий оксид SiO_2 , так и цветонесущий оксид V_2O_5 , который используется в составе многих пигментов различной цветовой гаммы [157].

Таблица 2.8

Химический состав СВД (Кемеровского ОАО «Азот»), мас. %

SiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	K_2O	SO_3
64,9	6,2	5,2	9,1	14,6

Катализатор получают методом сухого смешивания компонентов с увлажнением. Последовательность производственных стадий можно представить следующим образом:

- 1) измельчение исходных компонентов;
- 2) сухое смешение компонентов (технический V_2O_5 и диатомит);
- 3) увлажнение раствором бисульфата калия и формирование массы;
- 4) сушка (120 °С) и прокаливание (580 °С) гранул.

В процессе прокаливания образуется пиросульфованадат калия по реакциям:



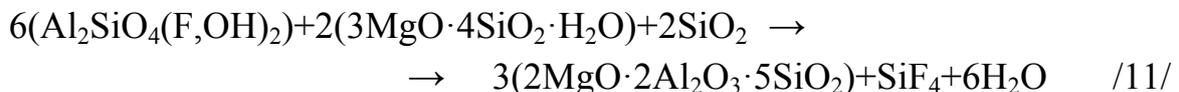
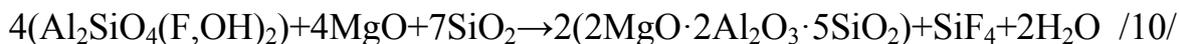
Образующийся $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ плавится при температуре выше 280 °С и растворяется в избытке пиросульфата калия.

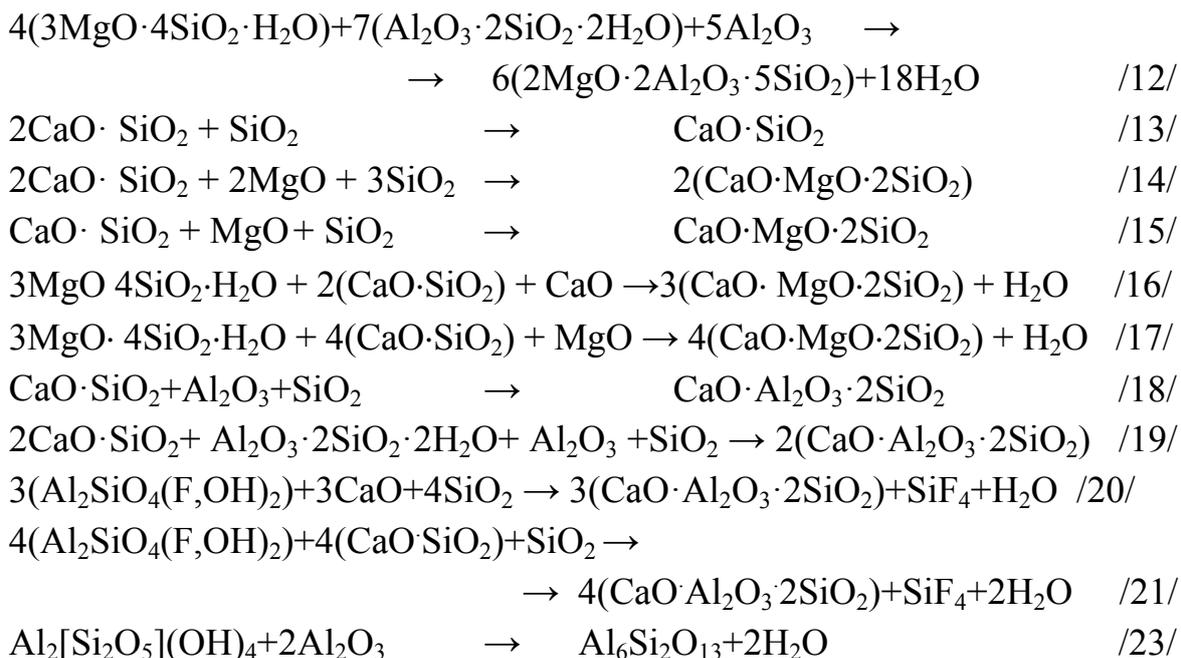
Отработанный ванадиевый катализатор представляет собой гранулы, имеющие окраску от жёлтого до светло-коричневого цвета. Окраска катализатора вызывается равномерно распределённым по поверхности носителя (диатомита) оксидом ванадия, V_2O_5 . Таким образом, в состав ОСВД входят как цветонесущий оксид V_2O_5 , так и структурообразующий SiO_2 .

2.3. Термодинамический анализ реакций синтеза пигментов

Термодинамический метод позволяет оценить энергетическую возможность и направление протекания реакций, а также предпочтительность тех или иных реакций и устойчивость образующихся соединений. Эти и некоторые другие задачи решаются теоретически путем использования сравнительно небольшого числа термических констант соединений. В качестве критерия, позволяющего оценить возможность протекания реакции, используют изменение свободной энергии Гиббса ΔG . Для того, чтобы процесс протекал самопроизвольно, необходимо, чтобы $\Delta G < 0$. Величину ΔG находили интегрированием уравнения Гиббса – Гельмгольца для изобарного потенциала $\Delta G = \Delta H_p + T(\delta\Delta G/\delta T)_p$ по методике, изложенной в [164].

Проведена оценка возможности протекания процессов синтеза при получении керамических материалов и пигментов для следующих реакций:





Необходимые для выполнения расчетов термодинамические данные взяты из [164]. Для некоторых из указанных реакций установлены зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры:

1. $\Delta G^\circ_T = (-11655,4 + 15,35T - 3,96T \ln T - 4,34 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,56 \cdot 10^5T^{-1}) \cdot 4,187$ Дж/моль
2. $\Delta G^\circ_T = (4798 + 7,39T \ln T - 0,56 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,29 \cdot 10^5T^{-1} - 51,4 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
3. $\Delta G^\circ_T = (-7881 + 1,75T \ln T + 0,795 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,69 \cdot 10^5T^{-1} - 13,28 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
4. $\Delta G^\circ_T = (-63947 + 2,99T \ln T + 0,21 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,11 \cdot 10^5T^{-1} - 13,3 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
5. $\Delta G^\circ_T = (-77011 + 2,82T \ln T + 5,125 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,44 \cdot 10^5T^{-1} - 12,5 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
6. $G^\circ_T = (-12796 + 2,0T \ln T - 0,13 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,58 \cdot 10^5T^{-1} - 11,5 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
7. $G^\circ_T = (-4527 - 0,06T \ln T + 1,945 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,295 \cdot 10^5T^{-1} - 8,91 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
8. $G^\circ_T = (117 + 3,28T \ln T + 0,03 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^5T^{-1} - 27,1 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
9. $G^\circ_T = (-15163 - 2,35T \ln T + 4,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,3 \cdot 10^5T^{-1} + 11,8 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
10. $\Delta G^\circ_T = (-57618 + 36,14 T \ln T + 97,73 \cdot 10^{-3}T^2 - 24,61 \cdot 10^5T^{-1} - 359,7 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
11. $\Delta G^\circ_T = (8770,3 - 34,09 T \ln T + 36 \cdot 10^{-3}T^2 - 37 \cdot 10^5T^{-1} - 3,18 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
13. $G^\circ_T = (-14744,9 - 5,81T \ln T + 4,92 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,55 \cdot 10^5T^{-1} + 38,56 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
14. $\Delta G^\circ_T = (-47999,8 - 15,47 T \ln T + 10,6 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,69 \cdot 10^5T^{-1} + 109,1 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
15. $\Delta G^\circ_T = (-16861 - 1,64 T \ln T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,87 \cdot 10^5T^{-1} + 17,22 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль
18. $\Delta G^\circ_T = (-9565 - 7 T \ln T + 1,47 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,19 \cdot 10^5T^{-1} + 45,9 \cdot T) \cdot 4,187$ Дж/моль

По установленным уравнениям рассчитаны значения свободной энергии Гиббса в интервале температур 1000–1300 °С для рассмотренных реакций (табл. 2.10).

Анализ расчетных значений ΔG°_T позволяет отметить, что почти для всех рассмотренных реакций энергия Гиббса имеет отрицательные значения, что свидетельствует о возможности их протекания. Термоди-

намическая вероятность протекания реакций с изменением температуры с 1000 °С до 1300 °С значительно возрастает для реакций /11/, 16/, /17/ и /19/. Для остальных реакций она изменяется в меньшей степени.

Исходя из абсолютных значений изменения энергии Гиббса можно сказать, что реакции синтеза сфена из волластонита /2/, геленита и оерманита /6/ – /9/, волластонита из нефелинового шлама /13/, диопсида из волластонита и чистых оксидов /15/, анортита из волластонита с подшихтовкой оксидами /18/ характеризуются небольшой энергетикой и в значительной степени будет определяться кинетическими факторами.

Таблица 2.10

Значения ΔG_m° реакций /1/ – /21/

Номер реакции	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль, при температурах, °С			
	1000	1100	1200	1300
островные				
1. Тальк→фор	-148,8	-159,45	-171,87	-184,3
2. Вол→сфен	23,9	27,16	30,5	34,1
3. НШ→сфен	-32,4	-30,5	-29,5	-27,9
диортосиликаты				
4. Вол→гард	-223,9	-219,1	-214,0	-208,7
5. НШ→гард	-247,1	-237,0	-226,4	-215,2
6. Вол→гелен	-39,8	-38,0	-36,0	-34,0
7. НШ→гелен	-55,8	-57,5	-59,2	-60,7
8. Вол→окерм	-18,3	-18,5	-18,7	-18,9
9. НШ→окерм	-56,4	-54,2	-51,6	-48,6
кольцевые				
10. Топ+окс→корд	-126,7	-44,26	47,3	149,6
11. Топ+тальк→корд	-1050,4	-1128,1	-1203,85	-1279,1
12. Тальк+каоил→корд	-876,7	-1101,8	-1333,6	-1571,8
цепочечные				
13. НШ→вол	-43,87	-42,25	-40,35	-38,2
14. НШ→диопс	-135,2	-131,0	-126,2	-121,1
15. Вол→диопс	-42,0	-41,0	-40,0	-39,0
16. Тал+вол+СаО→диопсид	-246	-263	-280	-296
17. Тал+вол+MgO→диопсид	-201	-217	-233	-248
каркасные				
18. Вол+окс→анортит	-50,0	-54,0	-57,0	-61,0
19. НШ+каолин+окс → → анортит	-432,0	-465,0	-499,7	-536,0
20. Топаз+окс→анортит	-394,3	-395,8	-396,9	-397,6
21. Топаз+вол→анортит	-413	-433,7	-434,16	-434,5

При температуре 1150 °С кинетические факторы становятся определяющими и в реакции синтеза кордиерита /10/ из топаза и чистых оксидов, поэтому оптимальной температурой для данного синтеза следует признать 1100 °С. Успешное протекание реакций синтеза анортита из топаза и подшихтовочных материалов /20/, /21/ в большой степени не зависит от увеличения температуры. Для реакций /3/, /4/, /5/, /14/ с повышением температуры наблюдается небольшое снижение значения энергии Гиббса, что так же свидетельствует о незначительном влиянии температуры на процесс протекания реакций.

Напротив, в реакциях /11/, /16/, /17/ и /19/ увеличение температуры играет большую роль в повышении выхода конечного продукта.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

При получении керамических пигментов в промышленных и лабораторных условиях используют химически чистые материалы и реактивы, являющиеся в свою очередь продуктами сложных высокотехнологичных производств. В настоящее время наблюдается тенденция к использованию менее дорогостоящего сырья – природных минералов (мела, известняка, глины) а так же промышленных отходов (отработанных катализаторов, отходов горнодобывающих производств и т. д.) [217, 254].

К сырьевым материалам, применяемым для получения керамических пигментов, предъявляются определённые требования. Предлагается использовать следующие условия для оценки пригодности природных минералов и техногенных отходов в качестве сырьевых материалов для получения керамических пигментов.

1. Постоянство химического состава. Важным является соблюдение условия постоянства химического состава, обеспечивающего воспроизводимость свойств керамических пигментов. Необходимо, чтобы химический состав сырьевых материалов позволял синтезировать керамические пигменты определённой кристаллической структуры. Кроме того, входящие в состав исходных сырьевых материалов оксиды – хромофоры могут учитываться при проектировании окраски пигментов.

2. Малое содержание окрашивающих примесей. Данное требование предъявляется к природному минеральному сырью, зачастую загрязнённое железистыми примесями. Высокая степень белизны исходных материалов позволит получить пигменты с лучшими цветовыми свойствами.

3. Способность к изоморфным замещениям. Используемые кристаллические структуры должны иметь способность к изоморфным замещениям в определённых позициях для того, чтобы растворять в себе ионы-хромофоры.

4. Способность образовывать устойчивые кристаллические структуры. Вещества, используемые в качестве кристаллической основы для керамических пигментов должны иметь огнеупорность достаточную для того, чтобы обеспечивать устойчивость керамических пигментов против высоких температур, воздействия глазурей и флюсов.

3.1. Факторы, определяющие возможность получения керамических пигментов на основе минерального сырья

Использование минерального сырья для получения керамических пигментов перспективно, поскольку имеет ряд преимуществ перед традиционной технологией. Во-первых, снижается доля химически чистых веществ, заменяемых на природные минералы, во-вторых, снижается температура синтеза пигментов на 100–200 °С. Характерной особенностью реакций образования силикатных пигментов, по сравнению со шпинельными, цирконовыми и другими пигментами, является более низкая температура синтеза [168, 169]. Таким образом, снижаются общие затраты на производство керамических пигментов в результате использования более дешёвого сырья и уменьшения затраченной энергии.

Получение керамических пигментов на основе природных силикатов базируется на способности последних к изоморфным замещениям [170], в результате которых окрашивающие ионы внедряются в кристаллическую структуру минерала и замещают в ней определённые позиции (таблица 4.1).

Беловым Н.В. было сделано заключение, что строительной основой силикатов служат катионы, укладываемые в стержни из кислородных октаэдров, и к этим конструкциям лишь приспособливаются кремнекислородные радикалы [171]. Цепочки, ленты, сетки и даже кольца достаточно прочны, но не жёстки и легко деформируются, приспособливаясь к различным конструктивным условиям, создаваемым расположением ведущих катионов. Исходя из кристаллохимического анализа структур природных силикатов, можно сделать следующие выводы о возможностях изоморфных замещений в них.

Структуры островных и диортосиликатов – наиболее благоприятны для изоморфных замещений. В ортосиликатах отсутствуют силоксановые связи, кремнекислородные тетраэдры связаны между собой через катионы посредством преимущественно ионных связей. В диортосиликатах сдвоенные тетраэдры связаны одним общим ионом кислорода. Минералы, относящиеся к островным силикатам (гранаты, цирконы, топазы и др.), известны своей разнообразной окраской благодаря наличию изоморфных примесей-хромофоров.

В структурах цепочечных и ленточных силикатов связанными являются две вершины кремнекислородных тетраэдров – в случае цепочечного строения, три вершины – в случае ленточного строения. Но подвижность цепочек и лент даёт широкие возможности для изоморфных замещений, в том числе и по гетеровалентному типу. Окраска минералов, относящихся к цепочечным и ленточным силикатам, также вызвана

присутствием примесей-хромофоров. Так, например, окраска геденбергита и актинолита объясняется присутствием в них ионов железа, родонит содержит ионы марганца.

Структуры каркасных силикатов являются менее благоприятными для внедрения ионов-хромофоров. Жёсткий каркас с трудом выдерживает деформации, связанные с внедрением примесных катионов. Известны окрашенные минералы, относящиеся к каркасным силикатам: ортоклаз может иметь ярко-розовую окраску, амазонит (разновидность микроклина) – бирюзовую окраску, лазурит – ярко-синюю окраску. Но минералы каркасной структуры отличаются тем, что их окраска связана не с наличием хромофоров, а с образованием дефектов в кристаллической структуре.

Структуры слоистых силикатов в процессе обжига перестраиваются с образованием производных кристаллических структур. Так, например, на основе талька получают пигменты со структурами метасиликата магния и форстерита [203]. В процессе перестройки возможно более интенсивное встраивание хромофоров в производную кристаллическую структуру, чем в энергетически-стабильную кристаллическую решётку минерала, не претерпевающего изменений.

Как правило, к изоморфным замещениям склонны катионы, которые уравнивают кремнекислородные и алюмокремнекислородные анионные радикалы в структурах силикатов – это ионы кальция, магния, алюминия, бериллия, циркония, цинка, титана и т.д. (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Изоморфные замещения катионов в силикатах

Взаимно замещающиеся катионы		Сумма зарядов ионов	Примеры
I	II		
Mg^{2+}	Fe^{2+}	2	В оливинах $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$
$Si^{4+}+Mg^{2+}$	$2Al^{3+}$	6	В пироксенах и амфиболах, у геленита $Ca_2Al_2SiO_7$ с окерманитом $Ca_2Mg[Si_2O_7]$
$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Na^++Al^{3+}	4	В амфиболах
Si^{4+}	Na^++Al^{3+}	4	В роговой обманке
K^+	Na^+	1	В калий-натриевых полевых шпатах $(K,Na)[AlSi_3O_8]$
Na^++Si^{4+}	$Ca^{2+}+Al^{3+}$	5	В плагиоклазах – смешанных кристаллах альбита $Na[AlSi_3O_8]$
$3Mg^{2+}$	$2Al^{3+}$	6	В мусковите и биотите
$2Li^++Si^{4+}$	$3Fe^{2+}$	6	В слюдах

Их связь со структурой слабее, чем связи внутри анионных радикалов. По заряду и величине ионного радиуса они близки к ионам-хромофорам. Цветовые свойства керамических пигментов, синтезируемых на основе структур природных силикатов, зависят от степени изоморфного замещения в структуре минерала.

Существует ряд условий и факторов, определяющих возможность и степень изоморфных замещений [170]. Рассмотрим некоторые факторы более подробно применительно к объектам, используемым в данной работе.

1. Фактор соотношения размеров взаимозаменяющих атомов (ионов)

Известно, что если размеры заменяющих частиц отличаются не более чем на 10–15 %, то возможен совершенный изоморфизм, если более 25–40 % – изоморфизм при низких температурах отсутствует, а вблизи точки плавления является несовершенным; для величин промежуточных, между указанными выше, при понижении температуры наблюдается ограниченная растворимость.

В представленной работе керамические пигменты получали за счет изоморфного обмена ионов кальция, магния, алюминия, цинка, титана на ионы-хромофоры (ионы кобальта, никеля, железа, хрома, меди, марганца.) при синтезе различных кристаллических структур.

В таблице 3.2 приведены радиусы ионов-хромофоров и их разность по отношению к ионным радиусам структурообразующих элементов.

Таблица 3.2

Ионные радиусы [137]

Ионы-хромофоры	Радиус, нм	Ионные радиусы структурных катионов, нм					
		Mg ²⁺ 0,072 $\Delta r_{Mg^{2+}}$ %	Ca ²⁺ 0,10 $\Delta r_{Ca^{2+}}$ %	Al ³⁺ 0,053 $\Delta r_{Al^{3+}}$ %	Zn ²⁺ 0,074 $\Delta r_{Zn^{2+}}$ %	Ti ⁴⁺ 0,061 $\Delta r_{Ti^{4+}}$ %	Si ⁴⁺ 0,041 $\Delta r_{Si^{4+}}$ %
Co ²⁺	0,075	4	25	41	1	23	83
Ni ²⁺	0,069	4	31	30	7	13	68
Mn ²⁺	0,083	15	17	57	12	36	100
Fe ³⁺	0,064	11	36	21	14	5	56
Cr ³⁺	0,063	13	37	19	15	7	54
Cu ²⁺	0,073	3	27	38	1	20	78

Сравнительный анализ показал, что размеры ионов Mg²⁺, Zn²⁺ и Ti⁴⁺ близки к ионным радиусам красящих ионов: максимальная разница 15 % у Mg²⁺ с ионом Mn²⁺, а различие радиусов остальных ионов 3–3 % (неограниченная растворимость). В то время, как максимальное разли-

чие ионных радиусов Ca^{2+} и красящих ионов составляет 37 %, а минимальное – 17 %, что соответствует ограниченной растворимости. Однако, известно, что ион меньшего радиуса легче замещает ион большего радиуса, чем наоборот, а ион с меньшим зарядом легче замещается на ион с большим зарядом.

2. Фактор химической индифферентности

При замещении должен сохраняться тип химической связи. В оксидах характер связи оценивается разностью электроотрицательностей кислорода и металла. Изоморфная замещимость тем больше, чем меньше отличаются электроотрицательности замещающих друг друга атомов, т. е. атомы индифферентны друг к другу.

В табл. 3.3 представлены электроотрицательности различных элементов.

Таблица 3.3

Электроотрицательности различных элементов, кДж/г-атом [170]

Элемент	Электроотрицательность
O^{6+}	2219,0
Mg^{2+}	732,7
Al^{3+}	921,1
Si^{4+}	1088,6
Ca^{2+}	565,2
Cr^{3+}	1046,7
Mn^{2+}	753,6
Fe^{3+}	983,9
Fe^{2+}	774,6
Co^{2+}	816,4
Ni^{2+}	879,2
Cu^{2+}	983,9
Cu^{+}	753,6

Анализ табличных данных показывает, что разница электроотрицательностей ионов-хромофоров и структурообразующих ионов (кальция, магния, алюминия, цинка, титана) невелика. Так, например, для иона магния максимальная разность электроотрицательностей составляет – 314 кДж/г-атом, для кальция – 481,5 кДж/г-атом. Для сравнения разность электроотрицательностей кислорода и магния: $\chi = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Mg}} = 1486,3$ кДж/г-атом, кислорода и кальция: $\chi = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Ca}} = 1653,8$ кДж/г-атом.

Следовательно, по данному фактору можно сделать положительный вывод о возможности изоморфных замещений структурообразующих ионов на ионы-хромофоры.

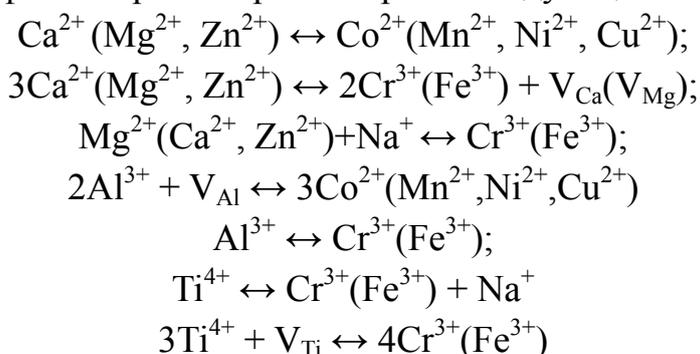
3. Условие сохранения типа структуры

Для образования непрерывного ряда твёрдых растворов конечные компоненты должны иметь одинаковую кристаллическую решётку одного и того же типа.

4. Условие электронейтральности

При замещении может быть и изовалентный, и гетеровалентный изоморфизм, но сумма зарядов заменяющих ионов должна сохраняться

В ряде случаев при получении керамических пигментов в работе имел место гетеровалентный изоморфизм. Несоответствие суммы электрических зарядов в правой и левой частях уравнения компенсировалось образованием дефектов в кристаллической решётке, либо за счёт ввода щелочных катионов в виде минерализаторов. Исходя из химического состава и структурных особенностей исследуемых объектов, в качестве изоморфных пар были рассмотрены следующие:



где V_i – вакансия по соответствующему катиону.

5. Роль энергии предпочтения ионов переходных металлов к октаэдрическому окружению в процессе изоморфного замещения

Разность между величинами энергии стабилизации в кристаллическом поле (ЭСКП) для октаэдрической и тетраэдрической координации называется энергией предпочтения к октаэдрической координации (ЭПОК): ЭПОК = ЭСКП окт-ЭСКП тетр. Предпочтение иона к октаэдрической координации означает, что при размещении катиона в октапозиции внутренняя энергия системы должна убывать, и система должна стать более стабильной [172, 173].

Данные табл. 3.4 показывают, что почти все ионы $3d$ -переходных металлов, за исключением Mn^{2+} и Fe^{3+} имеют предпочтение к октаэдрическому окружению. Для ионов, имеющих конфигурацию d^5 , d^{10} распределение электронов по уровням равнозначно, поэтому нет предпочтения к какому-либо виду координации.

В минералах структурообразующие катионы часто занимают октаэдрические позиции, поэтому ионы $3d$ -переходных элементов (крася-

щие ионы) в процессе замещения также попадают в октаэдрическую координацию.

Таблица 3.4

Стабилизация в кристаллическом поле и энергия предпочтения ионов переходных металлов к октаэдрическому окружению

Число d -электронов	Ионы	Октаэдрическая координация, ЭСКП, кДж/г-атом	Тетраэдрическая координация, ЭСКП, кДж/г-атом	ЭПОК, кДж/г-атом
3	Cr^{3+}	-224,83	-66,99	-157,84
4	Cr^{2+}	-100,48	-29,31	-71,18
4	Mn^{3+}	-135,65	-40,19	-95,46
5	Mn^{2+}	0	0	0
5	Fe^{3+}	0	0	0
6	Fe^{2+}	-49,82	-33,08	-16,75
6	Co^{3+}	-188,41	-108,86	-79,55
7	Co^{2+}	-92,95	-61,97	-30,98
8	Ni^{2+}	-122,25	-36,00	-86,25
9	Cu^{2+}	-90,43	-26,80	-63,64

Поскольку почти все они имеют предпочтение к этой координации, а ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} не имеют определенного предпочтения, то можно сделать вывод, что процесс замещения не сопровождается увеличением внутренней энергии системы и её дестабилизацией, следовательно, данный фактор благоприятствует растворению красящих ионов в структуре минерала.

3.2. Критерии использования природного и техногенного минерального сырья для получения керамических пигментов

Вышеприведённые факторы показывают, что основами структур керамических пигментов могут служить кальций-магниевые силикаты и алюмосиликаты. Анализ диаграмм состояния трёхкомпонентных систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и CaO-MgO-SiO_2 (рис. 3.1) позволяет сделать вывод о том, что в качестве кристаллических структур керамических пигментов могут выступать такие минералы, как: волластонит, диопсид, метасиликат магния, форстерит, муллит, анортит, геленит, и т. д. Путём замеще-

ния в данных минералах структурных катионов, с помощью дополнительных подшифтовок, можно перейти к кристаллическим структурам других минералов, например кордиерита, гардистонита, сфена.

В качестве основы для получения пигментов выбраны природные материалы:

- слюдянский и синюхинский волластонит (CaSiO_3);
- слюдянский диопсид ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$);
- алгуйский тремолит ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$);
- алгуйский тальк ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$);
- просяновский каолин ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$);
- холинский цеолит;
- топазовый концентрат месторождения «Копна» ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$);
и техногенные отходы:
- нефелиновый шлам глиноземного производства (Ca_2SiO_4);
- отработанный каталитический комплекс Циглера-Натта ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$);
- отработанный ванадиевый катализатор СВД ($\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$).

Исходные материалы содержат структурообразующие оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, титана. Они имеют высокие температуры плавления и могут служить основой для синтеза устойчивых кристаллических структур.

Соотношения ионных радиусов ионов кальция, магния, алюминия и ионных радиусов ионов-хромофоров, а также структурные особенности рассматриваемых объектов позволяют предположить, что данные структуры способны к изоморфным замещениям.

Для ряда природных минералов характерна высокая степень чистоты вследствие низкого содержания красящих примесей. Такое высококачественное сырьё может служить основой для получения пигментов различных оттенков с улучшенными цветовыми свойствами.

Некоторые материалы, такие как нефелиновый шлак, отработанный ванадиевый катализатор, природный хромдиопсид содержат красящие оксиды железа, ванадия, хрома. Данные сырьевые материалы могут быть использованы для получения керамических пигментов ограниченной цветовой гаммы.

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 3.5.

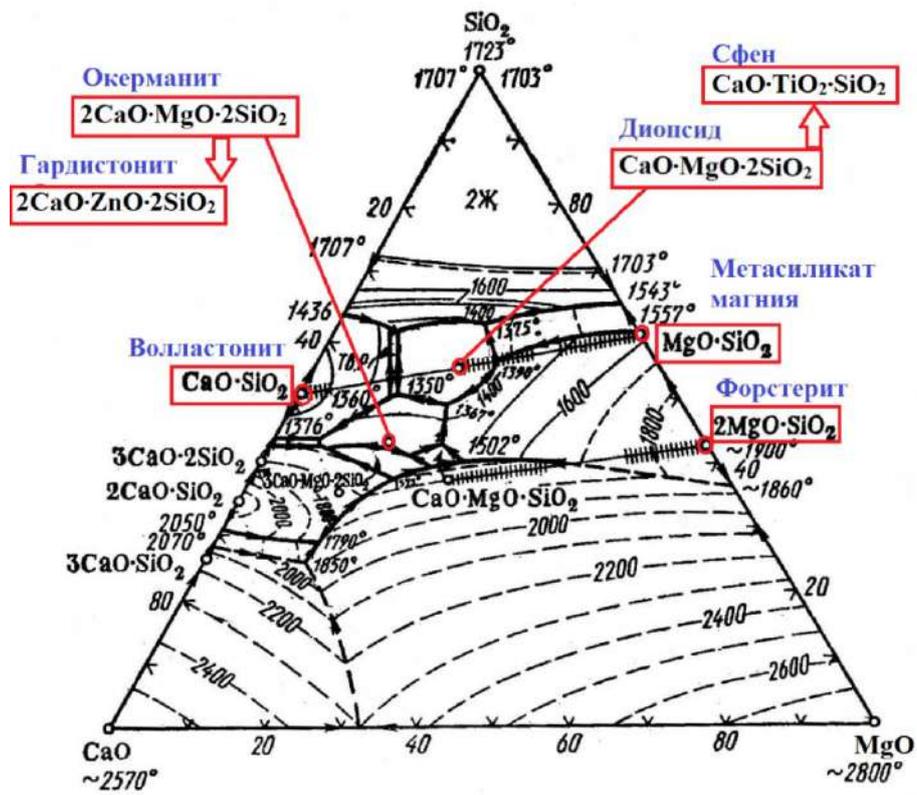
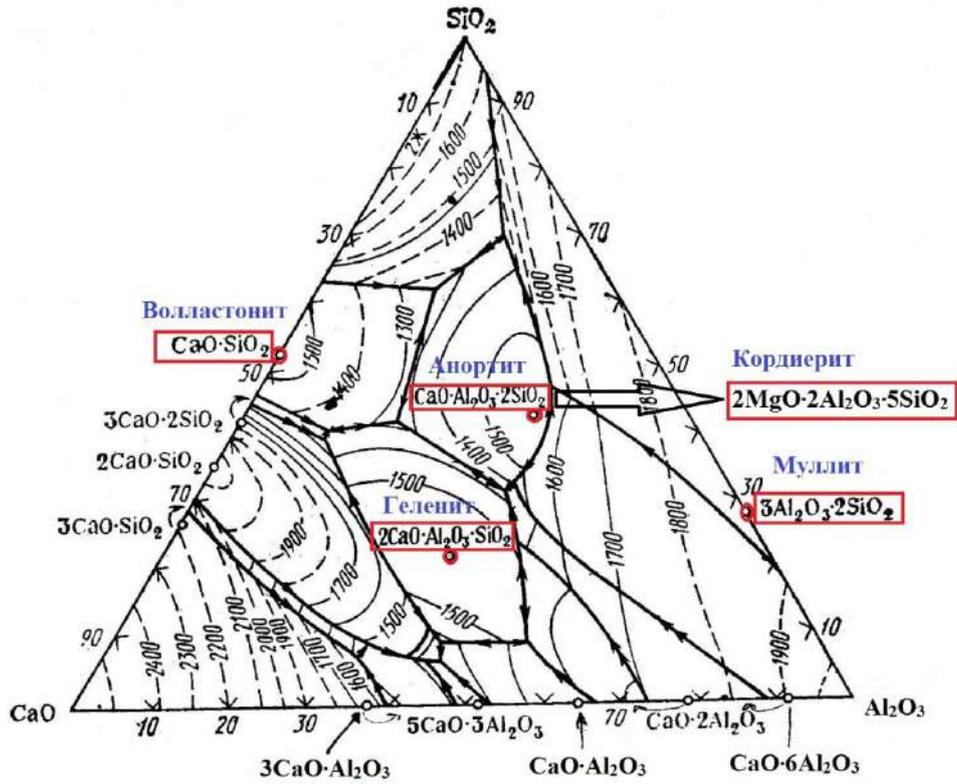


Рис. 3.1. Базовые структуры керамических пигментов на диаграммах состояния систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и CaO-MgO-SiO_2

Таблица 3.5

Химический состав природного и техногенного минерального сырья

Сырьё	Содержание оксидов, мас. %										$\Delta m_{\text{прк}}, \%$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	TiO ₂	R ₂ O		
Природные минералы											
Целочечные, ленточные силикаты											
Волластонит слюдянский	51,70	0,11	46,48	1,23	-	-	-	-	0,16	-	0,32
Волластонит синюхинский	48,21	1,43	46,55	0,43	-	1,56	-	-	0,40	-	1,28
Диопсид слюдянский	53,44	0,20	26,23	17,90	-	0,09	-	0,10	0,11	-	1,93
Хромдиопсид алданский	54,20	0,19	24,30	17,50	2,00	0,09	-	-	0,15	-	1,57
Тремолит алгуйский	41,91	1,00	25,34	17,36	-	1,78	-	-	-	-	12,61
Слоистые силикаты											
Тальк алгуйский	63,00	0,89	0,14	31,53	-	0,06	-	сл,	-	-	4,70
Каолин просяновский	46,73	37,43	0,71	0,65	-	0,72	-	0,47	0,18	-	13,12
Каркасные силикаты											
Цеолит холинский	67,00	12,83	1,20	-	-	0,51	-	-	5,95	-	12,04
Островные силикаты											
Топазовый концентрат мест. «Копна»	45,90	40,66	0,11	0,08	-	0,33	-	0,16	-	-	12,73
Промышленные отходы											
Нефелиновый шлам (двухкальциевый силикат)	29,12	3,67	53,20	1,45	-	4,55	-	-	3,06	-	4,96
Отработанный ванадиевый катализатор	64,90	5,20	-	-	-	-	6,20	-	9,10	-	14,60
Отработанный катализатор Циглера-Натта	-	46,13	-	-	-	-	-	43,50	-	-	10,37

Для сырьевых материалов записаны спектральные кривые отражения, с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan, в диапазоне длин волн видимого света (рис. 3.2). Минералы с низким содержанием красящих примесей (диопсид и волластонит Слюдянского месторождения) имеют графики, характерные для белого цвета (без максимумов отражения) (рис. 3.2, а). Минералы, содержащие значительное количество оксидов железа и титана, окрашены в желтоватые оттенки, на их графиках отражения наблюдается широкий максимум отражения в длинноволновой части спектра.

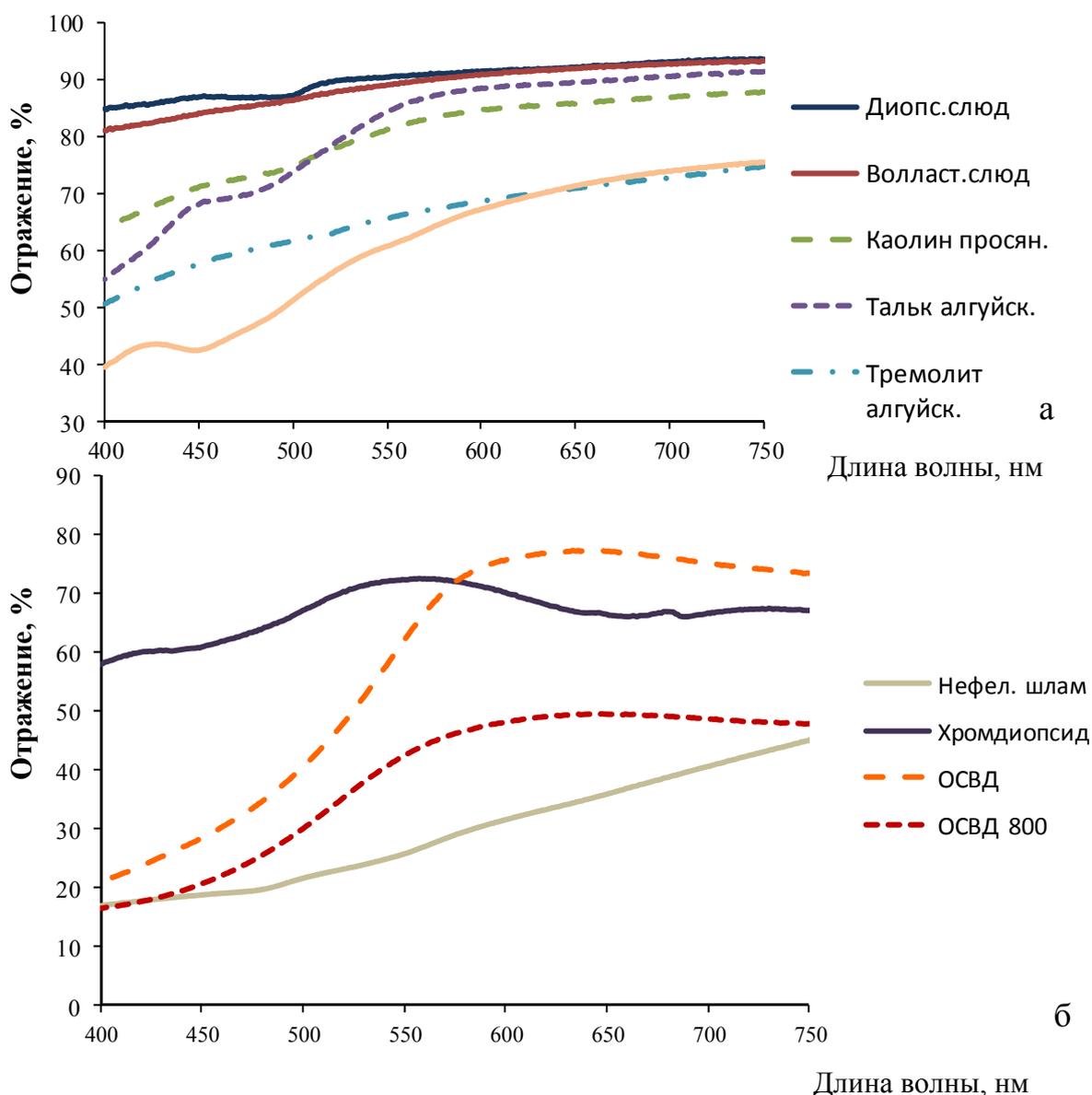


Рис. 3.2. Графики спектрального отражения сырьевых материалов – природных минералов и техногенных отходов

Для материалов, содержащих хромофоры, (рис. 3.2, б) вид кривых отражения зависит от вида хромофора. График, записанный для хромдиоксида имеет максимум отражения в зелёной части спектра, а графики, снятые для отработанного ванадиевого катализатора непрокалённого (ОСВД) и прокалённого при температуре 800 °С (ОСВД 800) – в жёлто-оранжевой части спектра.

Таким образом, руководствуясь данными о химическом составе сырьевых материалов, можно проектировать не только кристаллическую структуру синтезируемых пигментов, но и их цветовые характеристики.

3.2.1. Влияние окрашивающих примесей на белизну исходных минералов и на цветность пигментов

Примесные оксиды, содержащихся в природном минеральном сырье, влияют на цветовые свойства пигментов. Окрашивающими примесями в минералах могут быть соединения оксидов железа, титана, марганца. Это такие минералы как гематит, ильменит, магнетит, пирит, гранат, рутил, анатаз, сфен. Очевидно, что высокая степень белизны используемого материала позволяет получить пигменты с лучшими цветовыми свойствами. В керамическом производстве широко используются различные методы обогащения природного сырья, благодаря которым перечисленные минералы выводятся из сырьевых материалов [165].

Красящие ионы могут не только содержаться в примесных минералах, но и входить в структуру основного минерала, такие примеси удалить практически невозможно.

Целесообразно установить количественные пределы влияния окрашивающих оксидов на цветность пигментов.

Белизна материала определяется количеством отраженного света, которое, в свою очередь может быть оценено коэффициентом отражения R . Для белых поверхностей R близок к единице. Так, например, белизну фарфоровых и фаянсовых изделий определяют по содержанию белого цвета в черепке, устанавливаемого как процент отраженной поверхностью изделия светового потока по сравнению с белизной эталона – баритовой пластинки $BaSO_4$, белизна которой принята за 100 % [166].

С сырьем, используемым в производстве фарфоровых изделий, в массу вводится 0,8–1,2 % красящих оксидов, в результате чего белизна изделий колеблется от 55 до 70 %, у твердого фаянса от 70 до 83 %.

При содержании в фарфоре менее 0,5 % Fe_2O_3 и отсутствии TiO_2 цвет черепка не меняется, так как TiO_2 влияет на окраску изделий только в присутствии Fe_2O_3 . Это объясняется тем, что в зависимости от соотношения оксидов, температуры и качества восстановительной среды

при обжиге фарфора могут образовываться: титанат железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, имеющий темно-серый цвет, ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ черного цвета, шпинель $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ черного цвета, соединение типа $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ светло-серого цвета, которые придают фарфоровым изделиям желтоватый и серый оттенки.

При обжиге фарфора в окислительной среде с тем же содержанием оксидов железа окраска черепка будет тем интенсивнее, чем выше температура обжига. В восстановительной среде трехосновные соединения железа преобразуются в двухосновные, дающие менее интенсивную окраску [166].

В настоящее время существуют две системы оценки белизны, одна из которых основана на спектрофотометрическом, а другая – на колориметрическом методе [167]. Так, например, контроль белизны фарфора ведется по ГОСТ 24768-2000 (WГ), в соответствии с которым за меру белизны принимается интегральный спектрофотометрический показатель. В 1982 г. МКО приняла формулу белизны в виде уравнения:

$$W_{\text{ISO}} = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y),$$

где Y – координата цвета, соотносимая с яркостью (светлотой);

x, y – координаты цветности образца;

x_n и y_n – координаты цветности ахроматической точки, для выбранного наблюдателя (2 и 10°) МКО 1931 г.

Поскольку белизна W_{ISO} есть функция значений координат светлоты и цветности, представляется целесообразным оценивать колористические характеристики исходных минералов в системе CIE $L^*a^*b^*$, определяя светлоту (белизну) L по шкале от 0 (чёрный) до 100 (белый), значения цветности a – на оси от зелёной ($-a$) до красной ($+a$), b – на оси от голубой ($-b$) до жёлтой ($+b$); L, a и b измеряют в единицах NBS (National Bureau of Standards) [135].

В табл. 3.6 приведено содержание красящих оксидов $\Sigma(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ для ряда минералов (тонина помола – до остатка на сите № 0063 не более 0,2 %) и их колористические характеристики, полученные спектрофотометрическим методом. Поскольку цвет минерала зависит от степени окисления железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$), минералы предварительно прокаливали при температуре синтеза пигментов – 1200 °С.

Анализ зависимости светлоты минералов от содержания в них красящих оксидов показывает, что на графике наблюдается точка перегиба, соответствующая количеству красящих оксидов 0,5 мас. % (рис. 3.3, а). На графике зависимости желтизны b минералов от содержания красящих примесей (рис. 3.3, б), можно выделить две области точек: 1 – с низкими и умеренными значениями желтизны (до б) и

2 – с высокими значениями желтизны (до 16). Точка, соответствующая содержанию красящих оксидов 0,5 мас. %, является пограничной между двумя областями.

Таблица 3.6

Содержание красящих оксидов в минералах и координаты цвета минералов в системе CIE $L^*a^*b^*$

Обозначение	Минерал	Fe ₂ O ₃ , мас. %	TiO ₂ , мас. %	Координаты цвета в системе CIE $L^*a^*b^*$		
				L^* светлота	a^* З-К	b^* Г-Ж
ВСл	Волластонит слюдянский	–	–	100	0	0
Т	Тальк алгуйский	0,06	сл,	99	–1	2
Д	Диопсид слюдянский	0,09	0,10	99	0	1
Топ	Топазовый концентрат (70%)	0,33	0,16	98	–1	6
Ц	Цеолит холинский	0,51	–	97	0	6
К	Каолин просяновский	0,72	0,47	93	5	10
ВСин	Волластонит синюхинский	1,56	–	90	1	16
Трем	Тремолит алгуйский	1,78	–	88	–1	11

Уточнённые данные для модельных составов, в которых к диопсиду Слюдянского месторождения добавляли оксид железа в количестве 0,1–0,8 мас. % приведены в табл. 3.7 и на рис. 3.3. В модельные составы не добавляли оксида титана, поскольку анализ табл. 3.6 показывает, что из ряда исследуемых минералов только каолин просяновский содержит значительное количество данного оксида.

График зависимости светлоты L^* от содержания оксида железа в модельных составах показывает, что при постепенном увеличении содержания оксида железа значение светлоты уменьшается равномерно, лишь на границе концентраций 0,5–0,6 мас. % наблюдается небольшой перегиб. Значения желтизны b^* для модельных составов превышают таковые для природных минералов. Так, топазовый концентрат, содержащий 0,49 мас. % Fe₂O₃, имеет желтизну 6, а модельный состав № 5 с 0,5 мас. % Fe₂O₃ значение желтизны – 13.

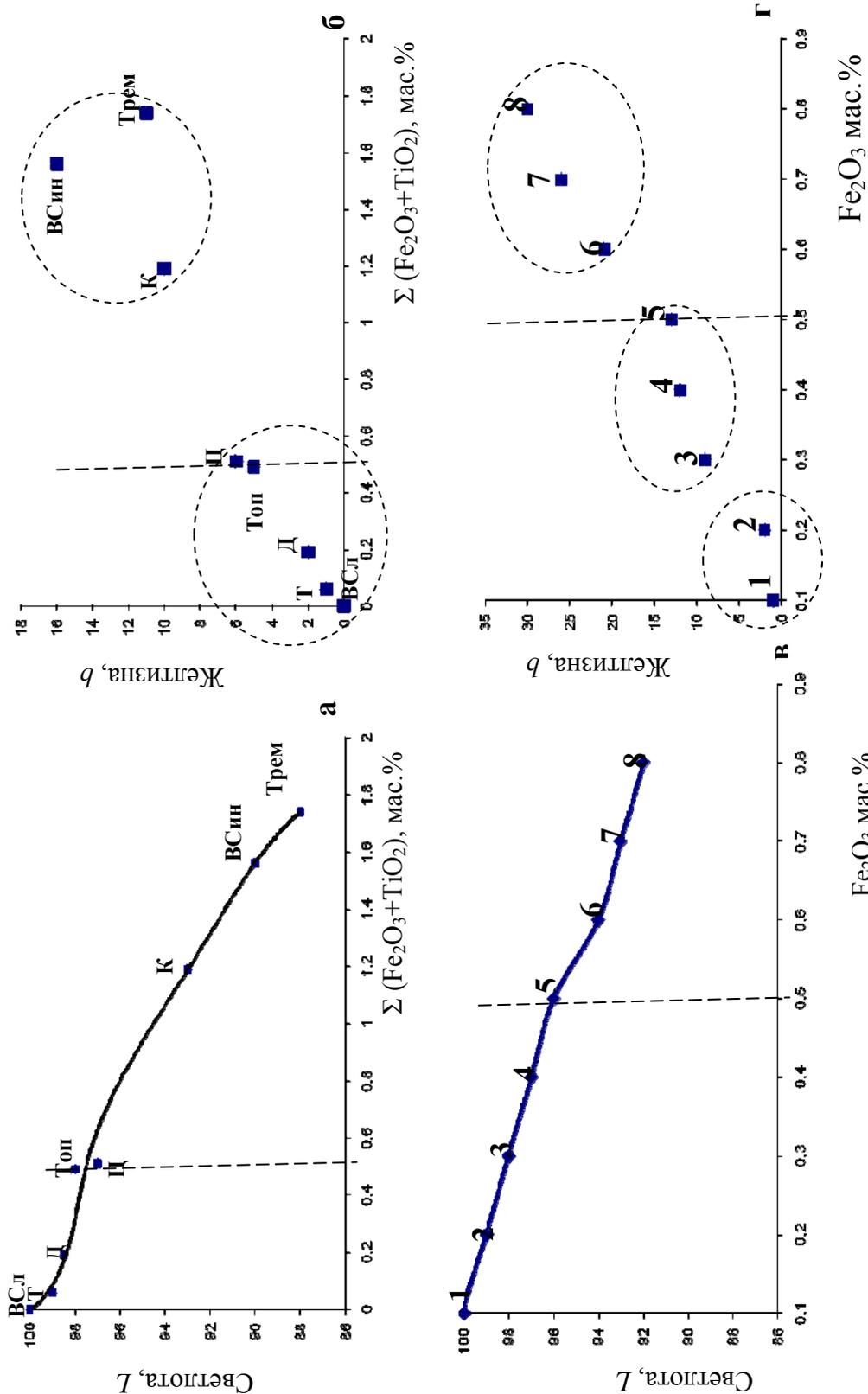


Рис. 3.3. Зависимости светлоты L (а, в) и желтизны b (б, г) от содержания красящих оксидов для минералов (а, б), для модельных составов (в, г)

Таблица 3.7

Колористические характеристики для модельных составов

№ пробы	Содержание Fe ₂ O ₃ , мас. %	Координаты цвета в системе CIE L*a*b*			Координаты цветности в системе X, Y, Z		
		L* светлота	a* 3-К	b* Г-Ж	x	y	z
1	0,1	100	0	1	0,33	0,33	0,33
2	0,2	99	-1	2	0,33	0,34	0,33
3	0,3	98	-2	9	0,34	0,34	0,32
4	0,4	97	-1	12	0,35	0,34	0,31
5	0,5	96	0	13	0,355	0,34	0,305
6	0,6	94	1	21	0,37	0,34	0,29
7	0,7	93	0	26	0,37	0,35	0,28
8	0,8	92	2	30	0,38	0,35	0,27

Но, несмотря на высокие значения желтизны, которые объясняются разным механизмом встраивания ионов железа в структуру природного диопсида при твердофазовом синтезе модельных составов и в природных процессах, связанных с магматической деятельностью, значение светлоты для обеих проб примерно одинаково – 98 для топазового концентрата и 96 для модельного состава № 5. Кроме того, на графике зависимости желтизны модельных составов от содержания в них оксида железа можно выделить три группы точек с низкими значениями желтизны (1, 2), умеренными значениями (9, 12, 13) и высокими значениями (21, 26, 30), где точка, соответствующая содержанию Fe₂O₃ 0.5 мас.% является пограничной между второй и третьей группой точек.

Координаты цветности, определённые для модельных составов в системе X, Y, Z, и представленные в табл. 3.7, определяют положение точек цветностей на цветовом треугольнике (рис. 3.4). Точки, соответствующие составам № 1 и 2 совпадают с точкой белого цвета. Точки составов № 3, 4, 5 немного сдвигаются в область оранжево-красного спектра, но для них ещё сложно определить доминирующую длину волны. Модельные составы № 6, 7, 8 имеют определяемые значения длины волны (590–596 нм) и чистоты тона (14–24 %).

Влияние окрашивающих примесей на цветовые свойства пигментов можно наблюдать на примере пигментов, полученных на основе слюдянского волластонита ($\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 0,0$ мас. %), синюхинского волластонита ($\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 1,56$ мас. %) и на основе их смесей, со-

ставленных таким образом, чтобы содержание красящих оксидов соответствовало 0,5 мас. % (смесь № 1) и 0,8 мас. % (смесь № 2). Содержание хромофоров в пигментах составляло 5 мас. % (табл. 3.8).

Закономерности изменения цвета пигментов при повышении содержания красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) в природных минералах и их смесях подтверждаются спектральными кривыми отражения (рис. 3.5).

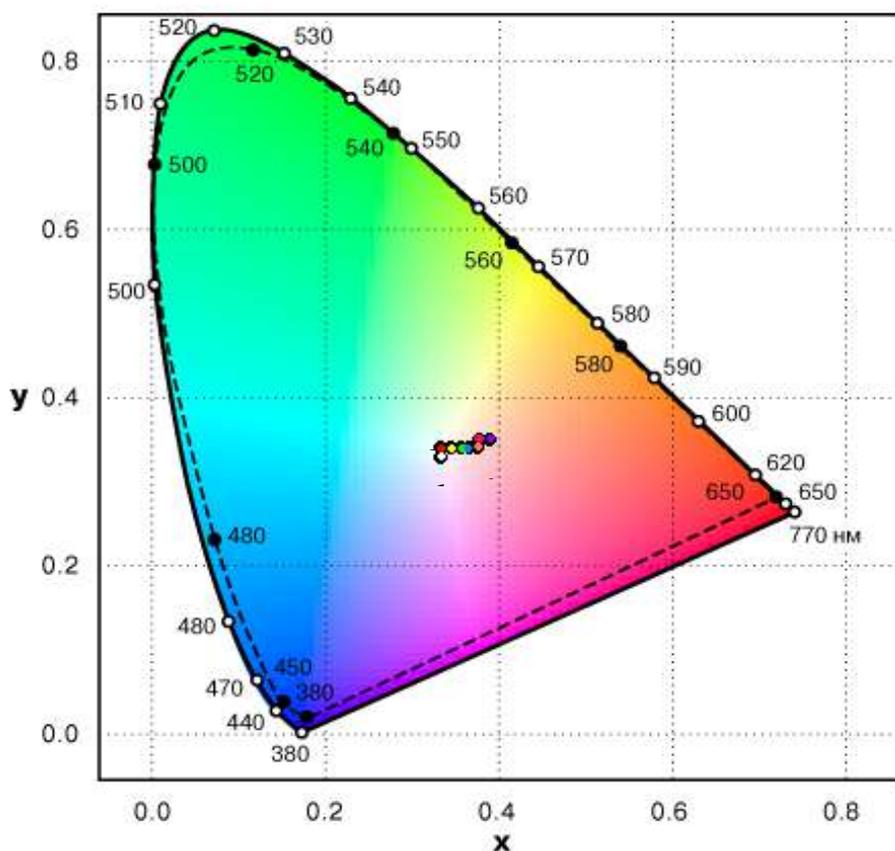


Рис. 3.4. Цветовой треугольник (график МКО 1931 г. и 1964 г. – пунктирная линия), точки цветностей модельных составов

Явные различия между спектрами наблюдаются для кобальтсодержащих пигментов. Для пигмента на основе слюдянского волластонита, имеющего чистую синюю окраску, характерен хорошо выраженный максимум поглощения в интервале волн 550–650 нм (жёлтая, оранжевая часть спектра).

Спектр пигмента на основе смеси № 1 почти повторяет спектральную кривую пигмента на основе слюдянского волластонита. Спектральные кривые пигментов на основе смеси № 2 и на основе синюхинского волластонита имеют лишь небольшой максимум поглощения

в указанном интервале волн, что говорит об ухудшении цветовых свойств пигментов.

В зависимости от хромофора присутствующие в минерале примесные красящие оксиды по-разному влияют на изменение оттенка пигмента. Максимальное значение разности доминирующей длины волны для кобальт- и никельсодержащих пигментов составляет 10 нм, для хром- и железосодержащих пигментов – 30 нм. Установлено, что цвет и длина волны пигментов на основе смеси № 1 почти не отличаются от соответствующих характеристик пигментов на основе одного слюдянского волластонита (табл. 3.8). Для пигментов на основе смеси № 2 уже наблюдается отличие цветовых характеристик.

Негативно примеси сказываются на цветовых свойствах кобальтсодержащих пигментов, так, пигменты на основе синюхинского волластонита имеют серую окраску.

Таблица 3.8

Цвет пигментов на основе волластонита

№ пигмента	Содержание хромофора, мас. %	Цвет пигментов на основе слюдянского волластонита, длина волны, нм	Цвет пигментов на основе смеси № 1, длина волны, нм	Цвет пигментов на основе смеси № 2, длина волны, нм	Цвет пигментов на основе синюхинского волластонита, длина волны, нм
2В	CoO – 5	светло-синий 470	светло-синий 470	серовато-синий 478	серый 480
14В	NiO – 5	бежево-зелёный 570	зелёновато-бежевый 572	бежевый 577	светло-коричневый 580
8В	Cr ₂ O ₃ – 5	салатный 534	салатный 535	светло-зелёный 510	серо-зелёный 505
4В	Fe ₂ O ₃ – 5	жёлто-коричневый 620	жёлто-коричневый 618	красно-коричневый 635	красно-кирпичный 650

Таким образом, пригодность природного минерального и техногенного сырья для получения керамических пигментов определяется его фазовым составом, малым содержанием окрашивающих примесей, способностью структур минералов к изоморфным замещениям. Граница допустимого количества примесных красящих оксидов в исходных минералах составляет 0,5 мас. %. Содержание примесей до указанного значения практически не сказывается на цветовых свойствах пигментов.

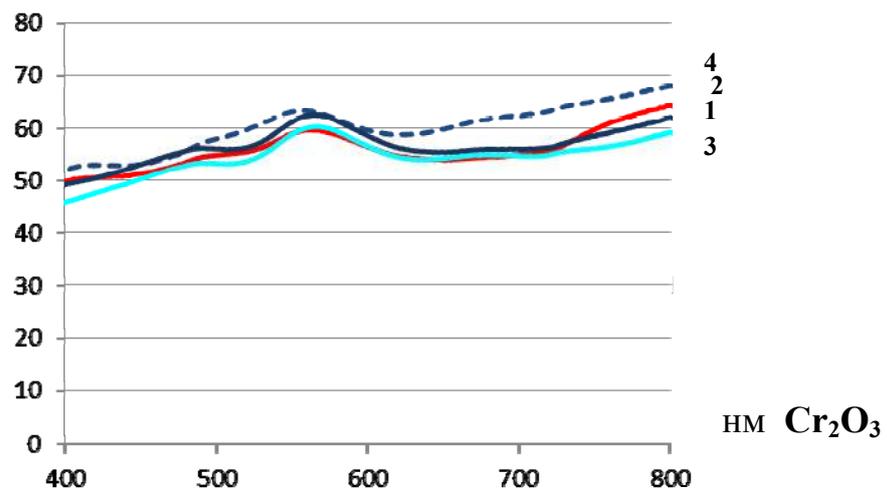
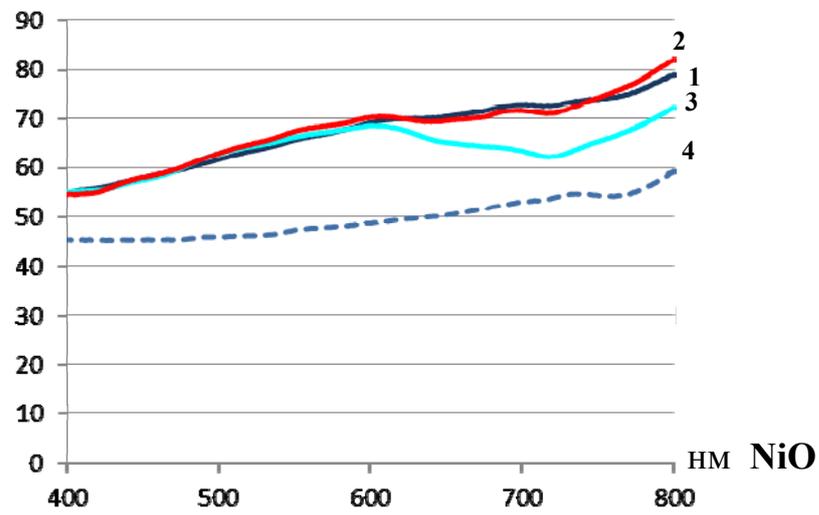
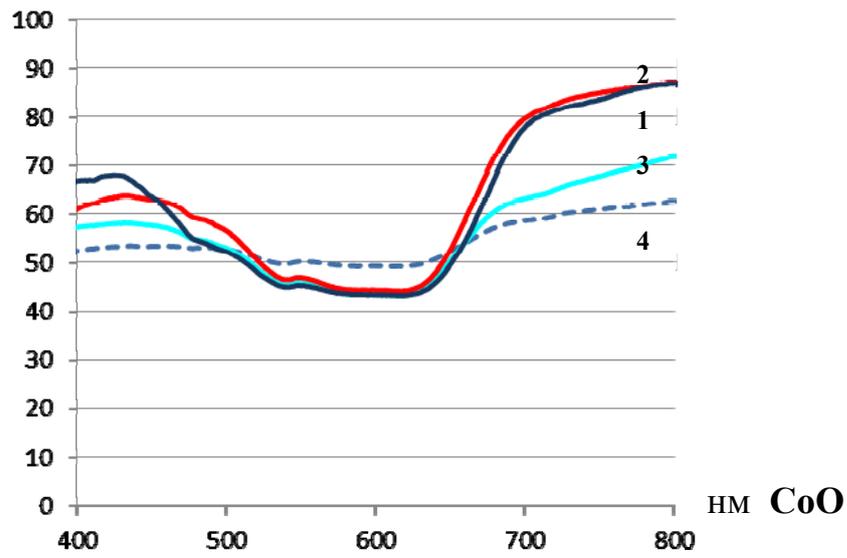


Рис. 3.5. Спектры отражения пигментов на основе: 1 – волластонита слюдянского; 2 – смеси № 1; 3 – смеси № 2; 4 – волластонита синюхинского

Такие сырьевые материалы могут быть использованы для получения керамических пигментов богатой цветовой гаммы. При превышении данного количества искажается цвет пигментов, меняется доминирующая длина волны.

Сырьё, содержащее красящие примеси, целесообразно использовать в комбинации с более чистыми природными материалами, или с подшихтовкой чистыми химическими реактивами при совокупном содержании примесей в смесях – не более 0,5 мас. %.

ГЛАВА 4. КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ИСХОДНЫХ И ПЕРЕСТРАИВАЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

4.1. Керамические пигменты на основе структур природных минералов. Особенности встраивания и пределы растворимости ионов-хромофоров в кристаллических структурах природных минералов

Одной из важных задач является определение количественных пределов изоморфных замещений, происходящих в структуре природных минералов при внедрении в них ионов-хромофоров в процессе синтеза керамических пигментов [216]. В данном аспекте представляют интерес природные минералы, структуры которых при нагревании до оптимальной температуры синтеза пигментов не претерпевают перестройки, такие, как волластонит, диопсид, цеолит. Температура обжига пигментов на основе волластонита и диопсида составляет 1100–1300 °С, пигментов на основе цеолита (клиноптилолита) – 1000–1050 °С.

При окрашивании тонкомолотых минералов методом пропитки в растворах водорастворимых солей, последующего высушивания и обжига происходит адсорбция раствора соли поверхностью частицы порошка (рис. 4.1, а) и проникновение раствора в приповерхностный слой (рис. 4.1, б). В процессе обжига идёт разложение солей, удаление летучих компонентов, диффузия ионов-хромофоров в кристаллическую решётку минерала (рис. 4.1, в).

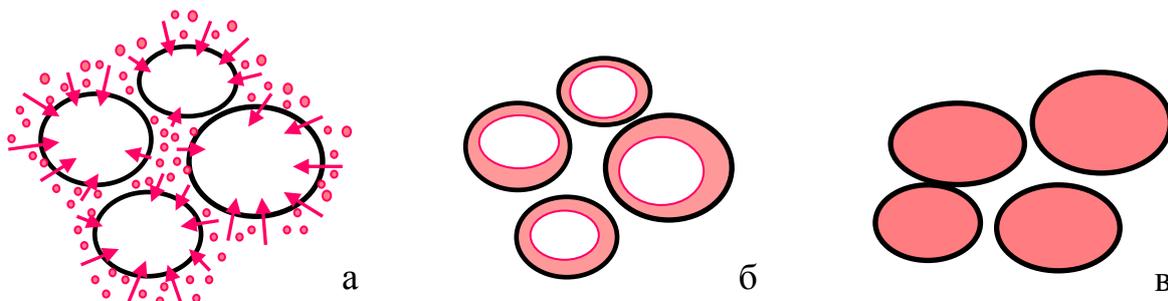


Рис. 4.1. Схема окрашивания частиц минерального порошка раствором соли

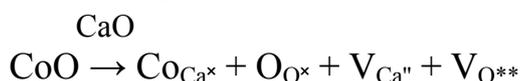
Механизм диффузии ионов-хромофоров обусловлен наличием точечных дефектов в кристаллической структуре природного минерала. Перенос вещества, обусловленный точечными дефектами, называют объёмной диффузией в отличие от переноса по протяжённым дефектам, называемого поверхностной диффузией [174].

Различают три механизма объёмной диффузии:

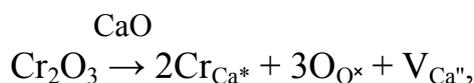
1. Вакансионный механизм, при котором частица, соседствующая с вакансией, покидая «свой» узел, занимает вакантное место. При этом вакансия смещается в направлении, обратном направлению перемещения частицы.
2. Междоузельный механизм, при котором перенос частиц осуществляется по междоузлиям.
3. Механизм вытеснения или эстафетный механизм, который можно рассматривать как комбинацию двух механизмов – вакансионного и междоузельного.

Механизм диффузии связан с механизмом дефектообразования. Если в кристалле размер междоузлий меньше размера неупорядоченных частиц, то легче образуются дефекты по Шоттки и доминирующим оказывается вакансионный механизм диффузии [174]. Поскольку размеры встраивающихся ионов-хромофоров соизмеримы с размерами структурных катионов, в позиции которых происходит встраивание (табл. 4.2), и больше размеров междоузлий, можно сделать вывод, что процесс изоморфного замещения идёт по вакансионному механизму.

Если степени окисления иона примеси и основного иона совпадают, имеет место изовалентное замещение. В этом случае эффективный заряд дефекта равен нулю, а небольшое количество структурных вакансий появляется вследствие растягивающих напряжений в решётке «хозяина», обусловленных различием радиусов ионов. В виде модельной реакции можно записать следующим образом:



Гетеровалентное замещение сопровождается образованием заряженных дефектов кристаллической структуры – вакансий, имеющих эффективный заряд.



где * – положительный заряд;

' – отрицательный заряд;

× – нулевой заряд.

В пределах одной и той же кристаллической структуры ионы перемещаются с различной скоростью, что обусловлено величиной их заряда, размером и положением в кристаллической решётке. Известно, что анионы передвигаются значительно медленнее по сравнению с катионами, поэтому и диффузия в топохимических реакциях происходит за счёт перемещения катионов.

Измерение коэффициентов диффузии ионов в силикатных расплавах показало, что величина коэффициента диффузии ионов переходных металлов почти на порядок выше аналогичной величины ионов кремния. Диоксид кремния характеризуется наиболее высокой энергией химической связи ионов кремния с ионами кислорода [16]. Данные табл. 4.1 показывают, что для ионов переходных металлов характерны также более высокие значения коэффициентов диффузии ($1,0 \cdot 10^{-8}$ – $1,0 \cdot 10^{-10}$ см²/с), чем для структурных катионов ($8,0 \cdot 10^{-11}$ – $3,16 \cdot 10^{-13}$ см²/с).

Известно также, что количество неравновесных дефектов увеличивается в момент фазовых превращений – полиморфных превращений, дегидратации, разложения и при введении примесей (эффект Хедвала) [155].

Таблица 4.1

*Коэффициенты самодиффузии катионов металлов
в соответствующих оксидах [174-176]*

Диффундирующее вещество	Диффузионная среда	D , см ² /спри $T = 1200$ °С	$T_{пл}$, °С
Co ²⁺	CoO	$1,0 \cdot 10^{-8}$	1800 (разл)
Ni ²⁺	NiO	$2,0 \cdot 10^{-10}$	1960
Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃	$3,16 \cdot 10^{-9}$	1594
Cr ³⁺	Cr ₂ O ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$	2275
Zn ²⁺	ZnO	$2,0 \cdot 10^{-12}$	1975–2005
Mg ²⁺	MgO	$1,0 \cdot 10^{-12}$	2800
Ca ²⁺	CaO	$3,16 \cdot 10^{-13}$	2627
Al ³⁺	Al ₂ O ₃	$1 \cdot 10^{-12}$ при 1600 °С	2045
Ti ⁴⁺	TiO ₂	$8,0 \cdot 10^{-11}$	1840

Закономерности изоморфных замещений ионов-хромофоров в структурах волластонита CaO·SiO₂, диопсида CaO·MgO·2SiO₂, цеолита (клиноптилолита (Na,K)₄·CaAl₆Si₃₀O₇₂·24H₂O) рассмотрены на примере кобальта, хрома [201, 202, 234] (табл. 4.2).

Диопсид содержит в своей структуре как небольшие катионы Mg²⁺, так и более крупные катионы Ca²⁺. Рёбра октаэдров вокруг ионов Mg²⁺ соизмеримы с рёбрами [SiO₄] – тетраэдров. Отдельные полиэдры крупных катионов Ca²⁺ не оказывают существенного влияния на геометрию Si – O-радикалов [171]. Многогранники ионов Ca²⁺ представляют собой весьма искажённый октаэдр, приближающийся по форме к томсоновскому кубу с координационным числом 8 (рис. 2.6).

Основу структуры волластонита составляют ленты из крупных Ca²⁺-октаэдров, рёбра которых (~0,37 нм) не соизмеримы с рёбрами

[SiO₄] – тетраэдров (~0,26 нм), поэтому они сочетаются с диортогруппой [Si₂O₇] (см. рис. 2.6 гл 2).

Таблица 4.2

Компонентный состав пигментов на основе природных минералов

№ Пигмента	Содержание минерала, мас. %			Содержание оксидов-хромофоров, мас. %			
	Волластонит	Диопсид	Цеолит	CoO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
1В-3В	85–97	–	–	3–15	–	–	–
4В-6В	80–95	–	–	–	5–20	–	–
7В-9В	85–97	–	–	–	–	3–15	–
10В-12В	80–90	–	–	–	–	–	10–20
1Д-3Д	–	85–97	–	3–15	–	–	–
4Д-6Д	–	80–95	–	–	5–20	–	–
7Д-9Д	–	85–97	–	–	–	3–15	–
10Д-12Д	–	80–90	–	–	–	–	10–20
1Ц-4Ц	–	–	80–95	–	5–20	–	–
5Ц-8Ц	–	–	75–90	–	–	–	10–25
9Ц-12Ц	–	–	70–85	–	10–20	5–10	–
13Ц-14Ц	–	–	80–85	–	–	5	10–15
15Ц-16Ц	–	–	70	5	10	5–10	5–10

Структура цеолита (клиноптилолита) представляет собой бесконечный алюмосиликатный каркас, образующийся при сочленении через общие вершины тетраэдров [AlO₄]⁵⁻ и [SiO₄]⁴⁻. В каналах структуры располагаются катионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺ вместе с молекулами воды.

Внедрение хромофоров в решётки природных минералов происходит в определённых позициях. Сравнение величин ионных радиусов ионов кальция, магния, кобальта, хрома (табл. 3.2) показывает, что ионы кобальта могут встраиваться в позиции кальция и магния в структурах волластонита и диопсида. Изоморфное замещение ионов хрома может происходить только в позициях ионов магния, поскольку с кальцием слишком велики различия в ионных радиусах.

В структуре клиноптилолита изоморфные замещения идут за счёт обменных катионов, располагающихся в каналах и пустотах каркасной структуры.

Анализ рентгенограмм показывает, что при введении оксида кобальта в составы пигментов структуры диопсидовых и волластонитовых пигментов меняются незначительно. Изменение интенсивности дифракционных максимумов и их малое смещение относительно эталонного положения свидетельствует об образовании твёрдых растворов замеще-

ния [177]. На рентгенограммах хромосодержащих диопсидовых (рис. 4.2) пигментов идентифицируются рефлекссы, характерные для Cr_2O_3 , начиная с концентрации оксида 5 мас. %, но они имеют небольшую интенсивность и общая структура сохраняется.

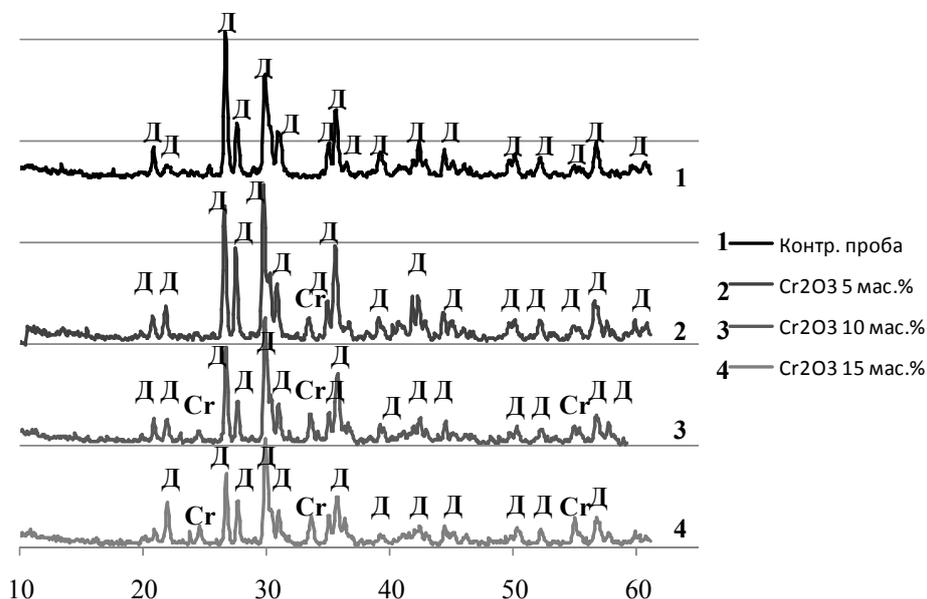


Рис. 4.2. Рентгенограммы контрольной пробы диопсида (1) и хромосодержащих пигментов (2–4); T обжига 1200°C

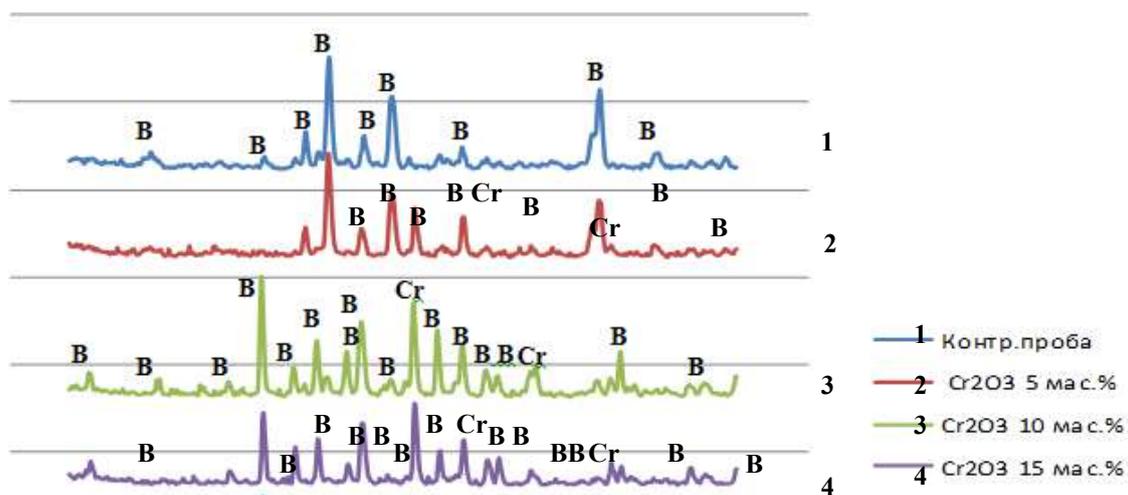


Рис. 4.3. Рентгенограммы волластонита, термообработанного при 1200°C (контрольная проба – 1) и хромосодержащих пигментов (2–4)

Для хромосодержащих волластонитовых пигментов предельное содержание оксида хрома составляет 5 мас. %. При превышении данной концентрации происходит распад твёрдого раствора с выделением Cr_2O_3 в свободном виде (рис. 4.3). При этом структура волластонита пере-

страивается и становится подобной исходной структуре до термообработки минерала.

Влияние ионов-хромофоров на формирование кристаллической структуры пигментов иллюстрирует рис. 4.4.

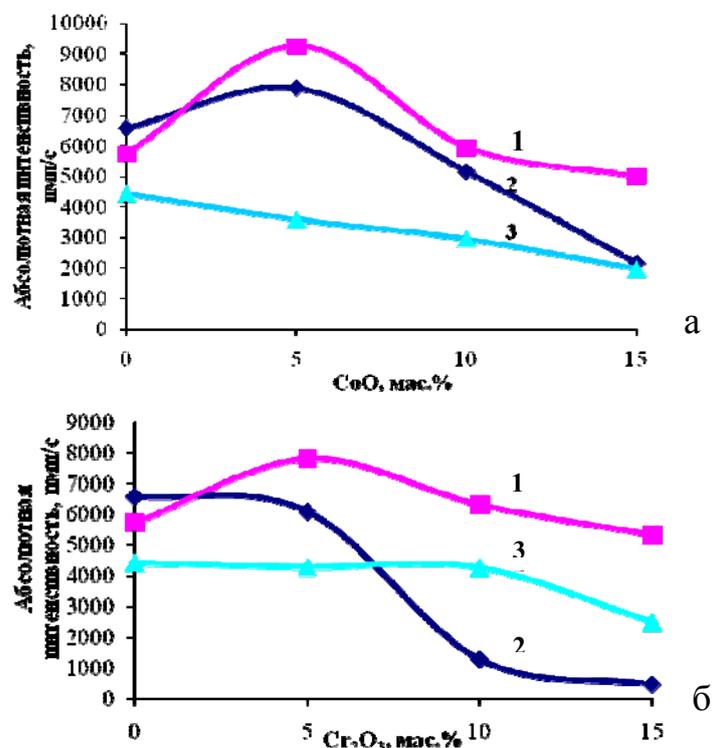


Рис. 4.4. Изменение интенсивности дифракционных рефлексов $d = 0,299$ нм (диопсид – 1), $d = 0,323$ нм (волластонит – 2), $d = 0,412$ нм (цеолит – 3) в зависимости от содержания CoO (а) и Cr_2O_3 (б) в пигментах

Ионы кобальта в небольших количествах (5 мас. % в пересчёте на оксид) оказывают минерализирующее воздействие на формирование структуры диопсидовых и волластонитовых пигментов, о чём свидетельствует повышение интенсивности характерных рефлексов соответствующих минералов, и не влияют на структуру клиноптилолита. Введение оксида хрома в волластонитовую структуру в количестве более 5 мас. % вызывает резкое снижение интенсивности волластонитовых рефлексов. При увеличении концентрации хромофоров свыше 10 мас. % в пигментах наблюдается снижение интенсивности дифракционных максимумов, свидетельствующее о разупорядочении и искажении кристаллической решётки минералов [177].

Графики изменения абсолютной интенсивности дифракционных максимумов, характерных для оксидов CoO и Cr_2O_3 в зависимости от содержания этих оксидов в составе пигментов приведены на рис. 4.5

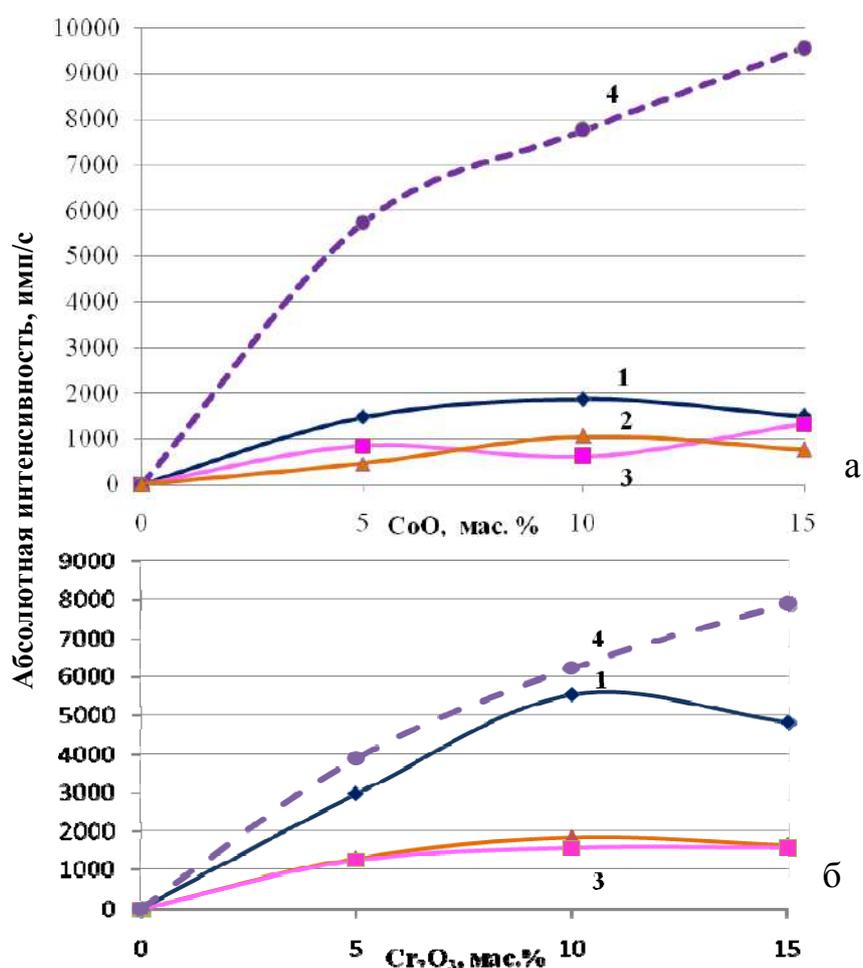


Рис. 4.5. Изменение интенсивности дифракционных максимумов $d = 0,245$ нм и $d = 0,267$ нм, характерных для CoO (а) и Cr_2O_3 (б); в пигментах на основе: 1 – волластонита, 2 – цеолита, 3 – диопсида, 4 – в модельных составах

На рисунке также представлены зависимости для модельных составов – механических смесей диопсида, прокалённого при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, с оксидами CoO и Cr_2O_3 , для уточнения количественных пределов встраивания хромофоров в структуры минералов. Анализ графиков позволяет сделать вывод о том, что интенсивность рефлексов CoO и Cr_2O_3 при увеличении концентрации этих оксидов в пигментах изменяется незначительно, по сравнению с модельными составами, что говорит об успешном встраивании ионов Co^{2+} и Cr^{3+} в структуры природных минералов. Лишь для волластонитовых хромсодержащих пигментов наблюдается повышение интенсивности рефлекса Cr_2O_3 с увеличением концентрации оксида хрома, как и для смеси диопсида с оксидом хрома.

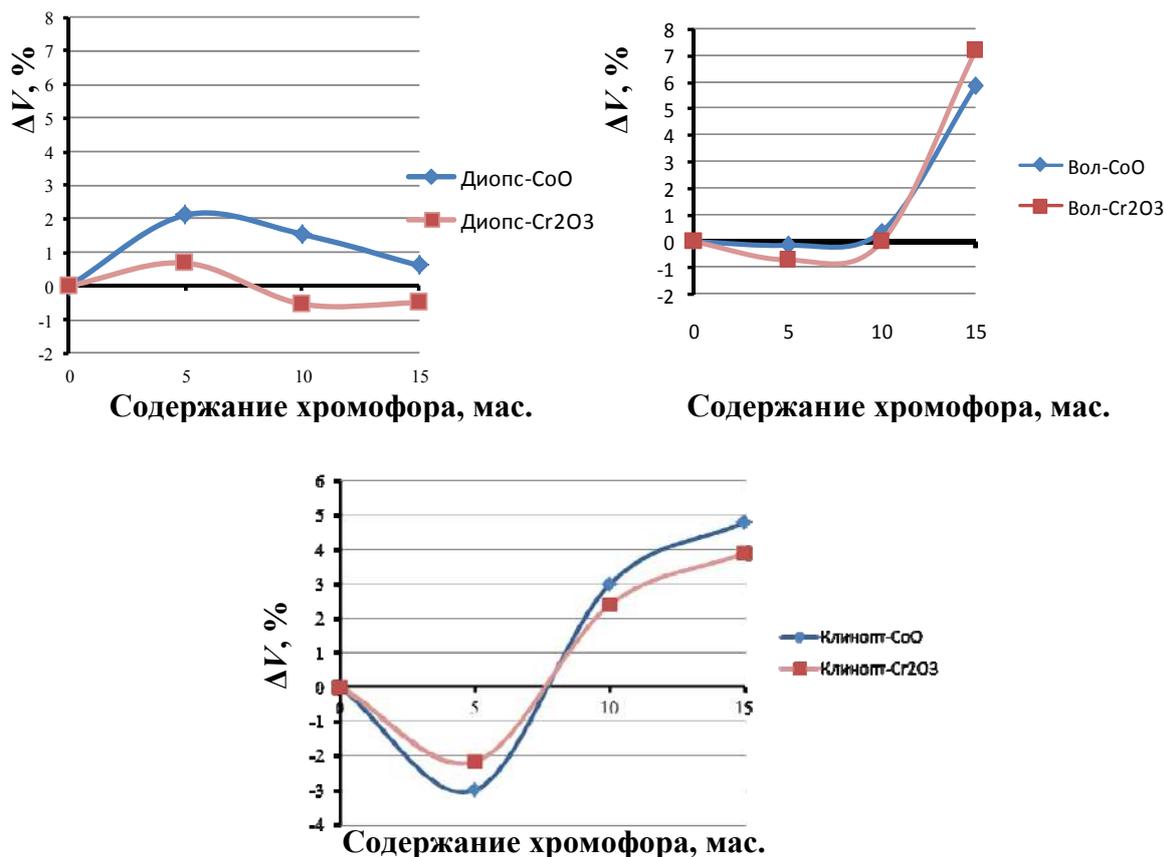


Рис. 4.6. Изменение объёма элементарной ячейки (ΔV , %) кристаллической решётки природных минералов при встраивании ионов-хромофоров

Рентгеноструктурный анализ [178] изменения параметров кристаллических решёток природных минералов (рис. 4.6) показал, что при введении хромофоров до 10 мас. % в структуре волластонита не происходит значительных искажений, дальнейшее увеличение концентрации хромофоров приводит к резкому расширению объёма элементарной ячейки до 7 %.

Введение хрома в структуру диопсида сопровождается незначительными изменениями объёма элементарной ячейки – в пределах 1 %. Однако, при добавлении оксида кобальта в диопсидовой структуре наблюдается расширение, видимо, за счёт встраивания ионов кобальта в позиции примерно равных им по величине ионов магния.

В структуре клиноптилолита при добавлении 5 мас. % оксидов – хромофоров наблюдается уменьшение объёма элементарной ячейки, так как ионы-хромофоров встраиваются в позиции более крупных катионов. Затем, при увеличении концентрации оксидов – хромофоров до 7–15 мас. % происходит насыщение кристаллической решётки и, как следствие, её расширение.

Особенности кристаллического строения и образующихся связей в структурах синтезированных пигментов могут быть выявлены посредством метода ИК-спектроскопии (рис. 4.7). На спектрах волластонитовых образцов полоса в области $1096\text{--}1072\text{ см}^{-1}$ соответствует ассиметричным валентным колебаниям вдоль связей Si-O-Si, полосы в области $900\text{--}990\text{ см}^{-1}$ – симметричным колебаниям O-Si-O. Симметричные валентные колебания вдоль Si-O-Si регистрируются полосами 722 и 646 см^{-1} . Полосы деформационных колебаний связей Si-O накладываются на валентные связи M-O в области $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$ [161, 179].

На спектрах отражения кобальтсодержащих пигментов снижение интенсивности полос $1096\text{--}1072\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об искажениях в структуре кремнекислородных тетраэдров, о возможном разрыве связей при встраивании ионов кобальта. Появление новых полос поглощения в областях $843\text{--}839$, $625\text{--}630\text{ см}^{-1}$ у волластонитовых пигментов свидетельствует об образовании новых связей в цепочках тетраэдров.

Свидетельством образования новых связей M-O являются новые полосы поглощения $502\text{--}509$, $453\text{--}459\text{ см}^{-1}$. Наибольший интерес в спектрах метасиликатов представляет область $750\text{--}550\text{ см}^{-1}$. Число частот в этой области позволяет судить о числе тетраэдров в периоде повторяемости мости цепочки [161]. В волластонитовой цепочке период повторяемости три тетраэдра, в пироксеновой цепочке – два тетраэдра. Появление четвёртой полосы поглощения в области $625\text{--}630\text{ см}^{-1}$ у кобальтсодержащих волластонитовых пигментов говорит об увеличении числа тетраэдров в периоде повторяемости волластонитовой цепочки.

ИК-спектры диопсидовых образцов также содержат полосы поглощения в области $850\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, характеризующие ассиметричные колебания O-Si-O и Si-O-Si, полосы в области $630\text{--}700\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям в цепочке, два максимума поглощения 672 , 639 см^{-1} , характерные для пироксенов, а также полосы поглощения в области $405\text{--}520\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных Si-O и валентных M-O колебаний в пироксенах [161]. В спектрах кобальтсодержащих диопсидовых пигментов наблюдается смещение пиков $859,9\text{ см}^{-1}$ в более длинноволновую область $881\text{--}883\text{ см}^{-1}$ связанное с искажением и перестройкой в структуре $[\text{SiO}_4]$.

Таким образом, на спектрах диопсидовых пигментов не наблюдается больших изменений в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характеризующей колебания в цепочках. Возможно, деформационные изменения в структуре волластонита связаны с тем, что процесс встраивания хромофоров происходит частично за счёт замещения ионов кальция, частично – за счёт внедрения в междоузлия в области кремнекислородного мотива.

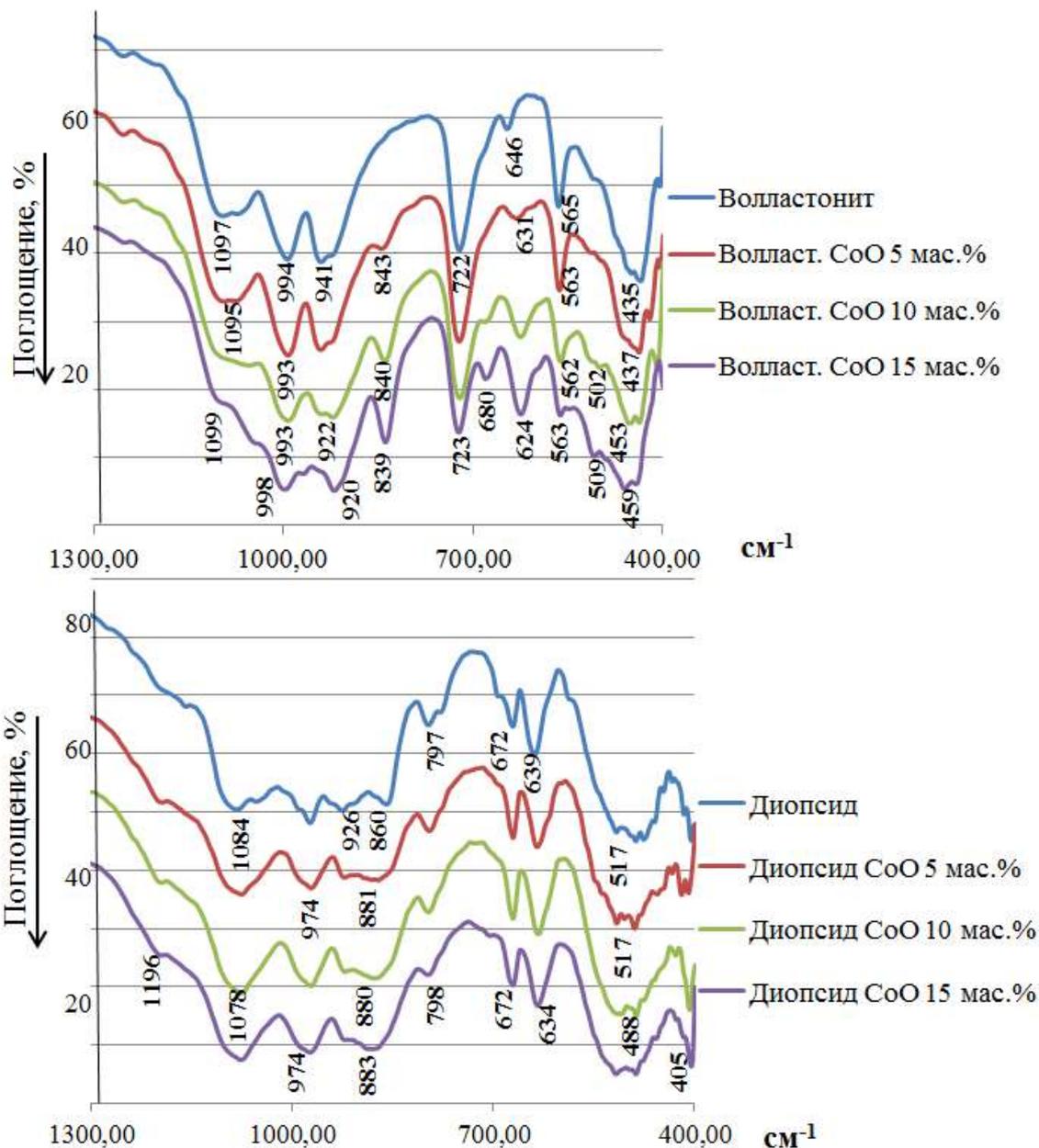


Рис. 4.7. ИК спектры поглощения волластонитовых (а) и диопсидовых (б) проб

Цвет пигментов зависит от типа их кристаллической структуры и от координации, в которую попадает ион-хромофор при замещении структурного катиона. Анализируя цветовые оттенки пигментов, синтезированных с одним и тем же хромофором, можно судить об особенностях их кристаллической структуры (табл. 4.3). Вещества, содержащие тетраэдрические комплексные ионы двухзарядного кобальта, окрашены в голубой или зеленый цвет, октаэдрические комплексы Co^{2+} дают розовую и сиреневую окраску.

Таблица 4.3

Цвет пигментов в зависимости от координации иона-хромофора

Минерал	Обменные катионы КЧ	Окрашивание хромофорами			
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
Волластонит CaO·SiO ₂	Ca ²⁺ КЧ = 6	синий	бежево-зелёный	зелёный	жёлто-коричневый
Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂	Ca ²⁺ КЧ = 8 Mg ²⁺ КЧ = 6	розовый	салатный	травянисто-зелёный	жёлто-коричневый
Цеолит (клиноптилолит) (Na,K) ₄ Ca [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂] ·24H ₂ O	Na ⁺ , K ⁺ Ca ²⁺ располагаются в каналах и пустотах	зелёный	песочный	тёмно-коричневый	красно-коричневый

Пигменты с Co²⁺, синтезированные на основе волластонита окрашены в синий цвет, на основе диопсида – в розовый, а на основе цеолита – в зелёный цвет. Синяя окраска волластонитовых пигментов (вместо ожидаемой розовой или сиреневой) говорит о наличии в структуре пигментов тетраэдрических комплексов [CoO₄], образующихся при внедрении ионов кобальта в междоузлия в области кремнекислородного мотива.

Цвет, вызываемый кислородными соединениями хрома в зависимости от степени окисления и координационного числа иона-комплексобразователя, может быть зеленым, желтым, красным и розовым. Для иона Cr³⁺ характерна октаэдрическая координация. В данном случае окраска соединений изменяется в зависимости от величины Δ и от расстояния между ионом хрома и окружающими ионами. Чем больше октаэдр, тем слабее связи между Cr³⁺ и O²⁻, тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра [180], а значит пигменты окрашены в зелёные тона. В синтезированных пигментах ионы Cr³⁺ замещали более крупные катионы Ca²⁺, Mg²⁺. Окраска пигментов – зелёная.

Известно, что в керамических пигментах никель в виде комплексов [NiO₄] даёт голубую окраску, а цвет, вызываемый [NiO₆], может изменяться от коричневого к желто-коричневому и зеленому в зависимости от степени поляризации иона Ni²⁺, как и в случае хрома [146]. Судя по окраске полученных никельсодержащих пигментов, ион Ni²⁺ располагается в октаэдрических позициях.

Окраска соединений железа зависит от $d-d$ -переходов и $O^{2-}-Fe^{3+}$ переносов заряда. Жёлто-коричневая окраска полученных пигментов, содержащих Fe^{3+} , соответствует спектральным полосам $d-d$ -переходов, которые находятся в фиолетовой области спектра, красно-коричневый и бурый цвета определяются интенсивной полосой переноса заряда.

Пигменты со структурами диопсида, волластонита и цеолита пригодны для использования в составах керамических красок. Температура обжига диопсидовых и волластонитовых красок составляет 1200–1250 °С. Краски с цеолитовой структурой выдерживают температуру обжига до 1050 °С, при повышении температуры цеолитовая структура разрушается.

4.2. Закономерности синтеза керамических пигментов на основе перестраивающихся в процессе обжига структур природных минералов

Структуры некоторых природных минералов при нагревании испытывают перестройку. Чаще всего это структуры, содержащие анионы Cl^- , F^- , OH^- , молекулы воды. Для синтеза керамических пигментов момент перестройки кристаллической структуры является благоприятным, поскольку встраивание хромофоров в производную кристаллическую структуру минерала должно идти более интенсивно. Это явление, получившее название эффекта Хедвала, связано с повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений [155].

Подобные превращения происходят в следующих структурах:

Тремолит → диопсид;

Каолинит → муллит;

Топаз → муллит;

Тальк → метасиликат магния [201, 203, 206, 207, 239, 240].

4.2.1. Физико-химические процессы, происходящие при термической обработке природных минералов: топаза, каолинита, тремолита и талька

При нагревании чистого топаза, начиная с 850–900 °С, наблюдается значительная потеря массы за счёт удаления фтора в виде кремнийфторида SiF_4 , и после обжига при 1500 °С топаз представляет собой практически чистый муллит [143]. Отмечено, что присутствие фтора повышает реакционную способность кристаллической решётки материала за счёт ослабления кремнекислородного каркаса и снижения энергии активации переключения связей, что обуславливает возможность диффузионных процессов в области пониженных температур. При выделении газообразных фторидов происходит катализация роста основной силикатной

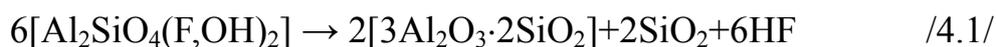
фазы – муллита. При разложении топаза муллитизация может происходить при 900–1000 °С.

В интервале температур от 800–1200 °С наблюдается интенсивный двойной эндотермический эффект (970–1135 °С) (рис. 4.8), его температурные пределы соответствуют литературным данным о разложении топаза [143].

Можно предположить, что при разложении топаза в интервале 1000–1100 °С кристаллизация муллита затруднена, в качестве продуктов разложения дополнительно выделяются корунд и кварц.

Исследование процессов фазообразования, протекающих при разложении топазсодержащих компонентов, позволило предложить дополнения к общепринятому изображению реакции разложения топаза, согласно которым формирование конечных продуктов термодиссоциации топаза (игольчатого муллита и газообразного тетрафторида кремния) протекает через стадию образования промежуточных продуктов – кремнезема в виде кристобалита и реакционного газообразного фтористого водорода [181, 182]:

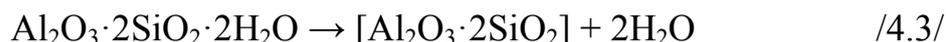
при температуре 850–1000 °С



и далее при температуре >1000 °С



При нагревании до 400 °С постепенно удаляется слабосвязанная вода из кристаллической решётки каолинита [183]. В интервале 450–600 °С удаляется химически связанная вода вследствие разложения каолинита по реакции:



Кривые ДТА чистого каолинита характеризуются одной интенсивной эндотермической реакцией с максимумом в интервале 500–610 °С и двумя экзотермическими реакциями: первой (интенсивной) с максимумом в интервале 925–1000 °С, и второй (более слабой) с максимумом около 1200 °С (рис. 4.9) [184].

Эндотермическая реакция связана с потерей кристаллизационной воды и аморфизацией минерала при сохранении некоторой степени упорядоченности структуры каолинита.

В процессе обжига в каолините также происходят сложные и глубокие изменения. Первая экзотермическая реакция обусловлена кристаллизацией рентгеноаморфных продуктов распада каолинита и образованием зародышей муллита, вторая – кристаллизацией аморфного кремнезёма и образованием кристобалита при температуре выше 1200 °С. С ростом температуры количество муллита непрерывно увеличивается и достига-

ет максимума при 1250–1350 °С. Длительная выдержка при температурах свыше 1200 °С не влияет на увеличение выхода муллита, но способствует росту его кристаллов. Муллит, образующийся при обжиге глин и каолинов, содержит различные примеси и этим отличается от синтетического.

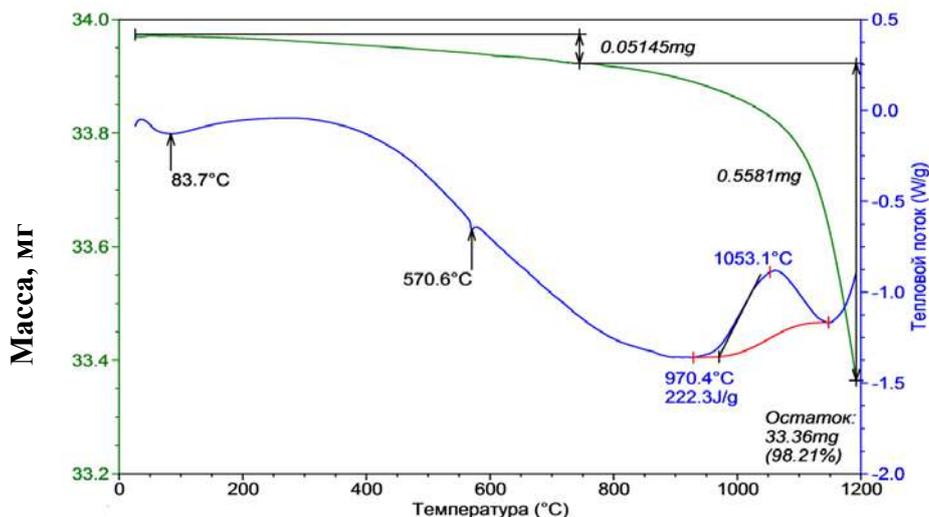


Рис. 4.8. Термограмма топазового концентрата

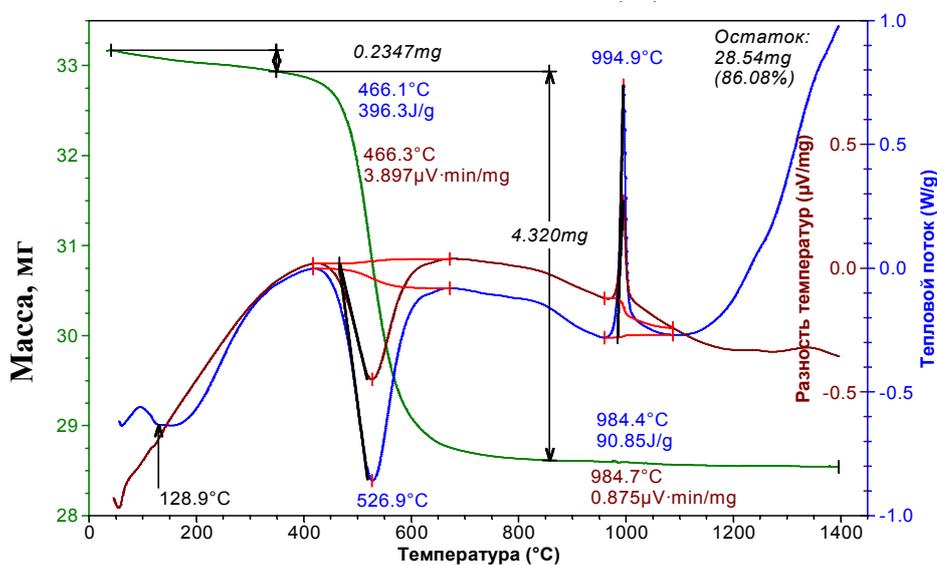


Рис. 4.9. Термограмма каолинита

Таким образом, кристаллическая структура топаза и каолинита перестраивается в муллитовую в процессе термообработки. Кристаллическая структура муллита сходна со структурой силлиманита $Al[AlSiO_5]$ ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), несмотря на некоторое различие их составов. Характерной особенностью этой структуры является то, что среди ионов алюминия

присутствуют два вида: половина их входит в решётку с координационным числом 6, другая половина – с координационным числом 4. В последнем случае Al^{3+} образует тетраэдры AlO_4 , которые тесно связаны с тетраэдрами SiO_4 в виде цепочек, вытянутых параллельно оси c , как для группы пироксенов. Боковое сцепление таких цепочек между собой происходит с помощью других ионов Al^{3+} , имеющих координационное число 6 [171]. Согласно другому источнику [185] в структуре силлиманита присутствуют цепочки октаэдров AlO_6 , соединённых общими рёбрами и располагающихся параллельно оси c . Цепочки связаны между собой тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 .

В решётке муллита имеются пустоты радиусом 0.06 нм, в которые могут внедряться ионы меньшего и близкого радиусов: Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др. Количество внедрённого Al^{3+} может достигать 6 %, Ti^{4+} 1,5 %, и Fe^{3+} 3 %. Вследствие близости ионных радиусов Al^{3+} и Fe^{3+} (0,057 и 0,067 нм) происходит частичное изоморфное замещение Al^{3+} в решётке муллита на Fe^{3+} [183]. Внедрение Ca^{2+} и Mg^{2+} в структуру неосуществимо, так как влечёт за собой распад муллита на корунд и соответственно анортит и сапфирин. Точно так же K_2O и другие щёлочи уже при 1200 °С разлагают муллит.

Кристаллическая структура **тремолита** $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ очень близка со структурой диопсида $CaMg[Si_2O_6]$. Размеры осей «а» и «с» одинаковы для обеих структур, также как и угол β , в то время как ось «в» в тремолите вдвое больше, чем в диопсиде. Многими исследователями фиксируется превращение тремолита в диопсид в результате прокаливании и обезвоживания. При этом кристаллографическая ось «с» остаётся неизменной в структуре, распадаются только амфиболовые двойные цепочки и образуются пироксеновые цепочки. Освобождённый при распаде кремнезём кристаллизуется в виде кристобалита.

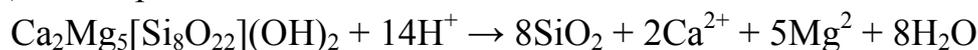
Механизм процесса дегидратации амфиболов при температуре 700–900 °С изучался Тило (1939 г.). Он считал, что процесс обезвоживания тремолита протекает по всему объёму исследуемого кристалла таким образом, что каждая элементарная ячейка отдаёт воду, при этом образуется пироксен [186].

Фреман и Тейлор (1960 г.), сравнивая структуры тремолита и пироксена, пришли к заключению, что превращение протекает за счёт образования донорных и акцепторных областей в кристалле. Акцепторная область, составляющая 7/8 общего объёма кристалла, принимает катионы из донорной области. Благодаря относительно малому движению катионов, акцепторные области могут превращаться в пироксены [145, 149]. В донорных областях структура разрушается. Этот процесс Фреман и Тейлор описали следующими реакциями.

Для акцепторной области:



Для донорной области:



В акцепторной области образуется пироксен состава $\text{CaO}_{0,286}\text{MgO}_{0,714}\text{SiO}_3$, что полностью отвечает структуре диопсида, но не соответствует стехиометрической формуле диопсида. Присутствие в алгуйской тремолитовой породе 20–25 мас. % кальцита способствует ускорению процесса перестройки амфиболовой структуры в пироксеновую. Термическое разложение тремолитовой породы с содержанием минерала тремолита 90–95 мас. % происходит при 1000 °С, а формирование пироксена затягивается до высоких температур порядка 1400–1500 °С. Присутствие кальцита снижает температурный интервал перестройки почти на 100 °С. Наличие карбоната кальция исключает дефицит оксида кальция при синтезе стехиометрического диопсида $\text{CaO}_{0,5}\text{MgO}_{0,5}\text{SiO}_3$ на основе тремолита. Дериватограмма тремолитовой породы Алгуйского месторождения представлена на рис. 4.10.

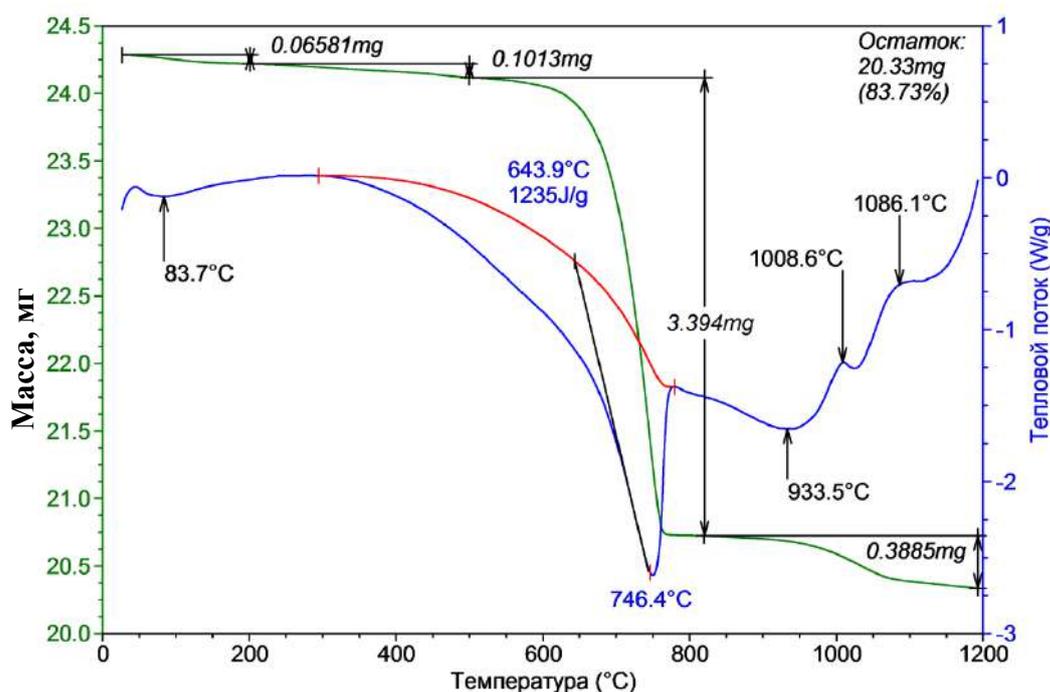
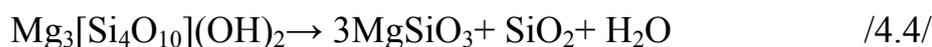


Рис. 4.10. Термограмма тремолита

Кривая потерь массы (ТГ) даёт суммарную потерю массы пробы 16,27 %. Основные потери массы протекают в интервале температур 550–750 °С, что соответствует дегидратации тремолита. Дегидратация основной массы тремолита происходит при температуре 746 °С. Эндотермический эффект при температуре 933,5 °С связан с процессом де-

карбонизации кальцита, содержащегося в породе. Разрушение кристаллической структуры тремолита с одновременным удалением группы OH^- и образованием новых минеральных фаз происходит в интервале температур 1000–1100 °C [145].

Тальк относится к силикатам слоистой структуры. Кристаллическая решётка талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ содержит элементы, которые легко могут быть разъединены в цепи кремнекислородных тетраэдров, составляющие основу строения решёток метасиликатов двухвалентных элементов [29]. Поэтому тальк не распадается при нагревании на свободные оксиды, а образует метасиликат магния и свободный кремнезём:



На кривой нагревания талька (рис. 4.11) присутствует один эндотермический эффект в интервале температур 850–1050 °C, соответствующий термическому разложению минерала талька с отщеплением воды по реакции /4.4/.

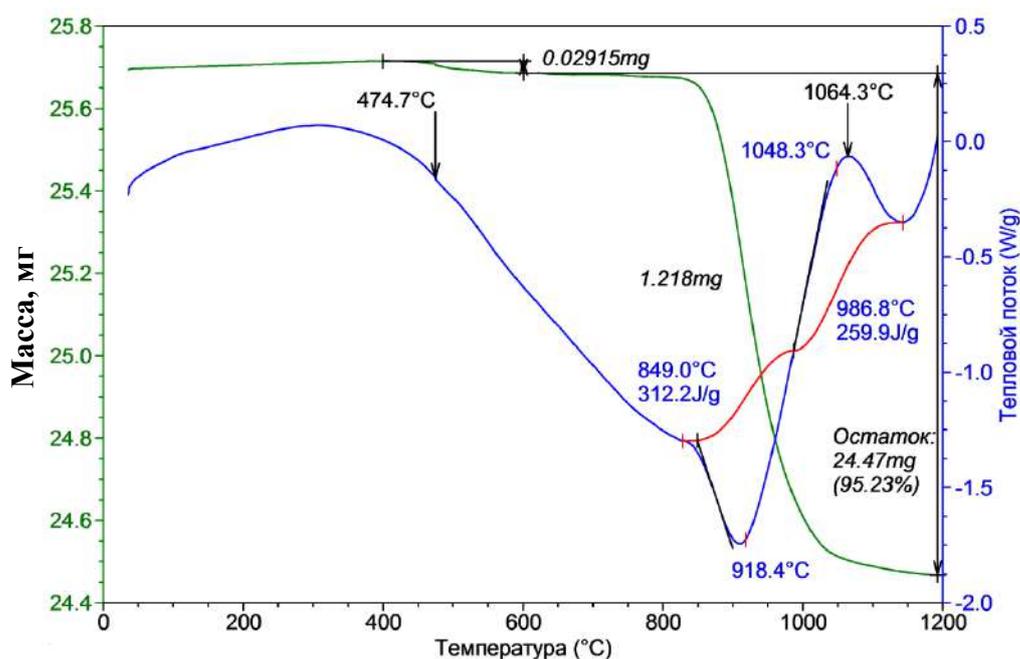


Рис. 4.11. Термограмма талька

Образующийся метасиликат магния имеет три полиморфные модификации – энстатит, клиноэнстатит и протоэнстатит, отличающиеся строением кристаллической решётки и плотностью. Энстатит является низкотемпературной формой и при нагревании необратимо переходит в высокотемпературный протоэнстатит, минуя клиноэнстатитовую форму. По разным данным температура перехода лежит в пределах 1100–1275 °C. При охлаждении протоэнстатит переходит в клиноэнстатит,

причём переход может протекать замедленно. Считают, что переход метастабилен и происходит в интервале температур 700–1100 °С [147].

Петрографические исследования устанавливают следующую последовательность изменения микроструктуры образцов по мере завершения формирования магнезиального пироксена из продуктов дегидроксиляции алгуйского талька: пластинчатые и чешуйчатые псевдоморфозы по тальку → тонкозернистые агрегаты → призматические и таблитчатые кристаллы $MgSiO_3$ (в охлаждённом минерале – клиноэнстатит).

В схеме имеет место стадия образования и разрушения волокнистых агрегатов. Это, вероятно, является отражением разрыва пироксеновых цепочек на более короткие участки под действием напряжений, возникающих при сдвиге фрагментов слоистой структуры талька.

Известен ряд факторов, оказывающих влияние на переход протоэнстатита в клиноэнстатит. В частности, наличие стеклофазы затрудняет этот переход. Различные химические элементы оказывают определённое влияние: одни способствуют формированию клиноэнстатита, другие – протоэнстатита, третьи не влияют на формирование структуры.

В публикациях есть сведения о том, что катионы-модификаторы, кристаллохимические характеристики которых не отвечают условиям замещения магния в пироксеновых структурах (Be^{2+} , K^+ , Ba^{2+}), занимая положение по границам блоков пироксеновой структуры на стадии разрыва волокнистых агрегатов промежуточной структуры, препятствуют дальнейшей собирательной рекристаллизации и стабилизируют мелкозернистую структуру – протоэнстатит [187, 188].

Катионы, замещающие магний в пироксеновой цепочке (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), способствуют удлинению цепочек, созданию игольчатых кристаллов клиноэнстатита. Добавки таких катионов, как Al^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} не оказывают влияния на формирование структуры метасиликата магния.

4.2.2. Диоксидовые керамические пигменты, синтезированные на основе тремолита

Тремолитовая порода Алгуйского месторождения имеет следующий минералогический состав: 75 мас. % тремолита, 25 мас. % кальцита. Химический состав алгуйского тремолита представлен в табл. 3.5. Температура обжига пигментов (компонентный состав приведён в табл. 4.4.) составляет 1100–1200 °С.

Таблица 4.4

Компонентный состав пигментов

№ пигмента	Тремолит, мас. %	Содержание хромофоров, мас. %			
		Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	CoO
Тр1-Тр3	80–95	5–20	–	–	–
Тр4-Тр6	80–90	–	10–20	–	–
Тр7-Тр9	85–95	–	–	5–15	–
Тр10-Тр12	85–95	–	–	–	5–15
Тр13-Тр15	70–85	10–20	5–10	–	–
Тр16-Тр18	70–85	10–20	–	5–10	–
Тр19-Тр21	70–85	15	10–15	5	–
Тр22-Тр24	80–90	–	–	9–17	1–3

В результате обжига пигментов образуется пироксеновая структура ($d = 0,319, 0,299, 0,252, 0,202, 0,162$ нм и др.) а также присутствует SiO₂ (рис. 4.12). По сравнению с рентгенограммой диоксида, термообработанного при той же температуре (1200 °С), дифракционные пики совпадают по значению углов и межплоскостных расстояний.

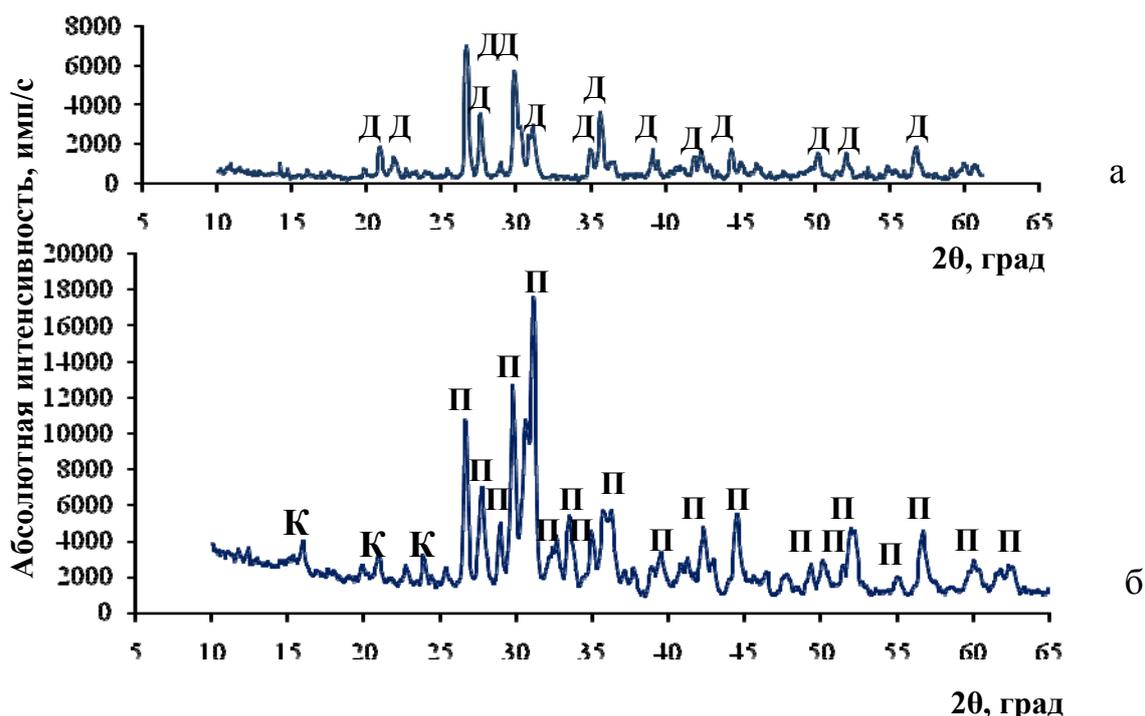


Рис. 4.12. Рентгенограммы проб минералов диоксида (а) и тремолита (б), термообработанных при температуре 1200 °С; К – кварц, Д – диопсид, П – пироксен диопсидового состава

Наиболее интенсивными как для диопсидовой, так и для тремолитовой проб являются рефлексы $d = 0,335, 0,323, 0,300, 0,288$ нм. Но по

значению интенсивности отражения данные дифракционные максимумы не совпадают. Очевидно, что при перестройке тремолитовой структуры в пироксеновую застройка одних кристаллографических плоскостей идёт более интенсивно, чем в природном диопсиде, а других – менее интенсивно. При использовании минерализатора (H_3BO_3 в количестве 2 мас. % сверх 100 %) синтезируется более совершенная диопсидовая структура.

На рентгенограмме пироксенового пигмента на основе тремолита с добавками 5 % CoO повышается интенсивность рефлексов $d = 0,182$ нм, характерных для диопсида, что говорит о том, что ионы кобальта участвуют в постройке пироксеновой структуры. При добавлении значительных количеств CoO к тремолиту (10–15 мас. %) активизируются рефлексы $d = 0,516, 0,247, 0,176$ нм, характерные для силиката кобальта. Очевидно, что оксид кобальта вступает во взаимодействие с продуктами разложения тремолита с образованием силиката кобальта и лишь частично встраивается в образующуюся пироксеновую структуру. Интенсивность доминирующего дифракционного максимума $d = 0,288$ нм при увеличении содержания оксида кобальта в пигментах более 5 мас. % снижается.

Совсем другая картина наблюдается для хромсодержащих пигментов на основе тремолита. Ионы хрома активно участвуют в построении пироксеновой структуры, образующейся при разложении тремолита. Интенсивность рефлекса $d = 0,288$ нм повышается и становится максимальной при содержании Cr_2O_3 10 мас. %. Для дифракционного максимума $d = 0,267$ нм наблюдается снижение интенсивности, присутствие оксида или силиката хрома в пигментах не регистрируется. Похожая закономерность наблюдается и для железосодержащих пигментов на основе тремолита.

Результаты структурного анализа на основании рентгенограмм пигментов (табл. 4.5) позволяют уточнить данные о процессах перестройки и встраивания ионов-хромофоров в диопсидовую структуру, происходящих при термообработке тремолита.

Параметры элементарных ячеек диопсида и пироксена, синтезированного на основе тремолита, совпадают. При встраивании ионов хрома кристаллическая решётка обожжённого тремолита, как и диопсидовая, практически не испытывает деформации, что объясняется подвижностью пироксеновых цепочек. В кобальтсодержащих пигментах на основе тремолита изменение объёма элементарной ячейки при встраивании ионов кобальта идёт в сторону уплотнения и не превышает 1 %. Это связано с тем, что ионы кобальта участвуют как в построении пироксеновой структуры, так и в образовании силиката кобальта.

Таблица 4.5

Изменение параметров элементарной ячейки при встраивании хромофоров в диопсидовую структуру

Проба	Параметры элементарной ячейки						V	$\Delta V, \%$
	a	b	c	α	β	γ		
Диопсид (моноклинная) $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$								
Эталон	9,75	8,93	5,25	90,0	105,9	90,0	439,4	–
Диопс. XII	9,67	8,896	5,32	90,0	105,7	90,0	440,9	–
Д Со 5 %	9,75	8,98	5,37	90,0	106,6	90,0	450,2	+2,11
Д Со 10 %	9,75	8,87	5,40	90,0	106,4	90,0	447,7	+1,54
Д Со 15 %	9,71	8,93	5,35	90,0	106,9	90,0	443,6	+0,61
Д Cr 5 %	9,73	8,94	5,30	90,0	105,7	90,0	443,9	+0,68
Д Cr 10 %	9,74	8,90	5,26	90,0	105,8	90,0	438,5	–0,54
Д Cr 15 %	9,73	8,92	5,25	90,0	105,6	90,0	438,7	–0,50
Тремолит-диопсид (моноклинная) $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$								
Тр XII	9,72	8,94	5,25	90,0	105,9	90,0	438,6	–
Тр. Со 5 %	9,72	8,94	5,25	90,0	106,0	90,0	438,4	–0,05
Тр Со 10 %	9,69	8,93	5,26	90,0	106,0	90,0	437,4	–0,27
Тр Со 15 %	9,65	8,92	5,25	90,0	106,2	90,0	434,4	–0,96
Тр. Cr 5%	9,67	8,95	5,24	90,0	105,9	90,0	436,3	–0,52
Тр Cr 10 %	9,69	8,96	5,24	90,0	106,4	90,0	437,3	–0,30
Тр Cr 15 %	9,64	8,94	5,24	90,0	106,7	90,0	433,1	–1,25

Микрофотографии пигментов на основе тремолита и диопсида подтверждают, что в процессе термообработки структура тремолита перестраивается (рис. 4.13, 4.14). На микрофотографиях наблюдаются как псевдоморфозы по исходному минералу (крупные полуразложившиеся призматические кристаллы), так и продукты разложения. Установлено, что продукты разложения тремолита имеют округлую форму, собраны в виде агрегатов.

С повышением концентрации оксида кобальта в пигментах, кристаллическая структура образцов становится более явно выраженной, округлая форма новообразований меняется на пластинчатую. Микроструктура тремолитовых пигментов с содержанием CoO 10 мас. % приближается к микроструктуре диопсидовых пигментов. Морфология кристаллов диопсидсодержащих пигментов почти не изменяется при повышении концентрации оксида кобальта до 10 мас. %, лишь зёрна становятся более окристаллизованными. Общей тенденцией является уменьшение числа крупных кристаллов и агрегатов и увеличение доли кристаллов с размером 0,3–2,0 мкм (рис. 4.14).

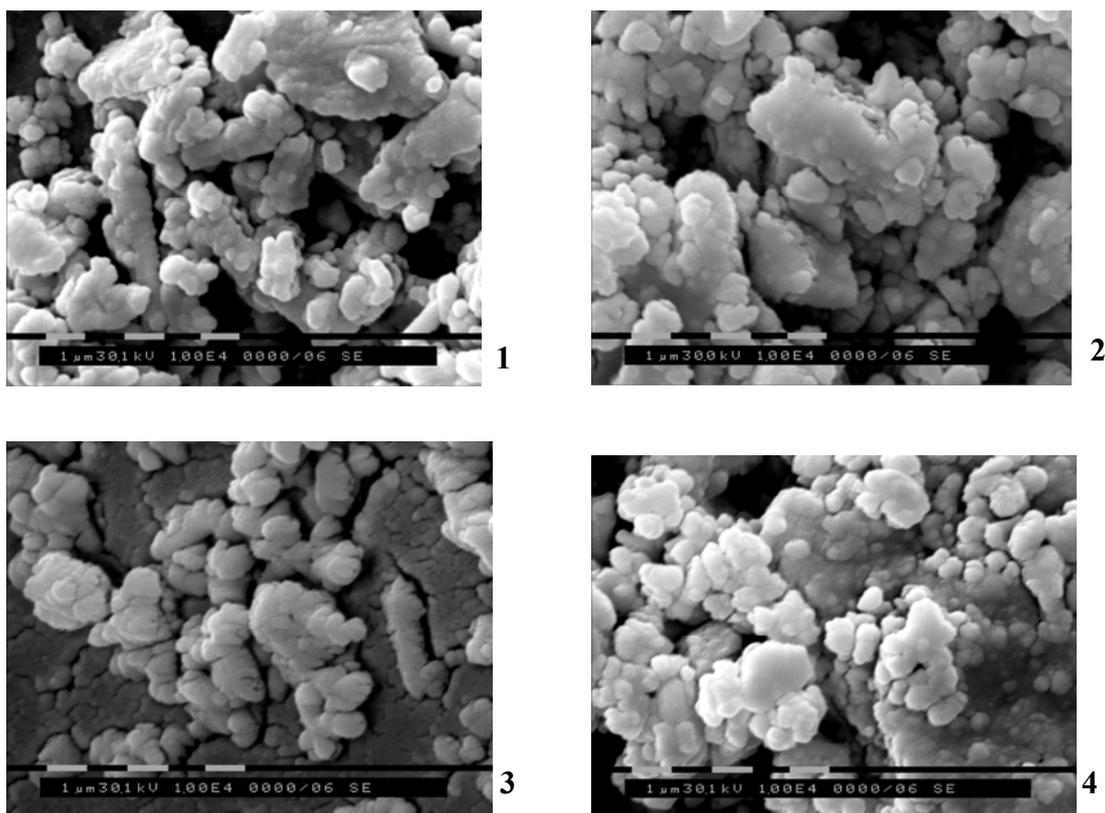


Рис. 4.13. Микрофотографии диопсида (1), тремолита (3) и кобальтсодержащих пигментов на основе диопсида (2) и тремолита (4); $T_{обж} = 1200^{\circ}C$, увеличение $10000\times$

Окраска пигментов, полученных с использованием тремолита, зависит от вида и количества хромофоров (табл. 4.6). Пигменты с невысоким содержанием одного хромофора имеют бледную окраску и склонны к выгоранию при подглазурном декорировании керамических изделий. Комбинации хромофоров дают более насыщенный и устойчивый цвет. Особенно яркую окраску имеют пигменты, в составе которых сочетаются оксиды железа и хрома (Tr16–Tr18). Интересные оттенки сине-зелёного, бирюзового цвета получаются при сочетании оксидов кобальта и хрома (Tr22–Tr24). Пигменты наносили на майоликовые изделия в качестве подглазурных красок. Цвет красок также представлен в табл. 4.6.

Пигменты с диопсидовой структурой на основе природного тремолита устойчивы к действию высоких температур, расплавленной глазури, их можно рекомендовать для получения надглазурных и подглазурных керамических красок, цветных глазурей и стёкол.

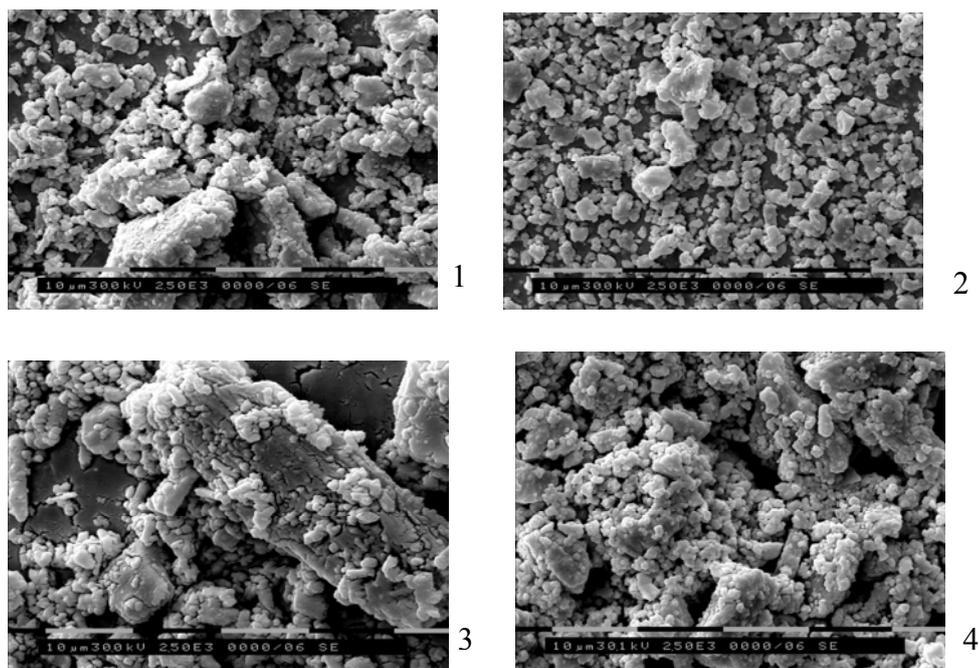


Рис. 4.14. Микрофотографии диопсида (1) и тремолита (3) и кобальтсодержащих пигментов на основе диопсида (2) и тремолита (4); $T_{\text{обж}} = 1200^{\circ}\text{C}$, увеличение $2500\times$

Таблица 4.6

Цвет пигментов и красок с пироксеновой структурой на основе тремолита

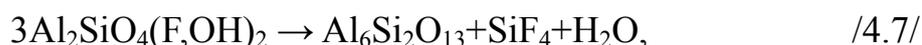
№ пигмента	Хромофор	Цвет пигмента, $T_{\text{обж}} = 1200^{\circ}\text{C}$	Цвет подглазурной краски, $T_{\text{обж}} = 1050^{\circ}\text{C}$
Тр1	Fe^{3+}	светло-коричневый	жёлто-коричневый
Тр3		жёлто-коричневый	жёлто-коричневый
Тр6	Mn^{2+}	серо-коричневый	коричневый
Тр8	Cr^{3+}	оливковый	голубовато-зелёный
Тр9		серо-зелёный	голубовато-зелёный
Тр10	Co^{2+}	сине-фиолетовый	светло-синий
Тр11		фиолетовый	сине-фиолетовый
Тр13	$\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$	коричневый	коричневый
Тр15		тёмно-коричневый	тёмно-коричневый
Тр16	$\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$	оранжево-коричневый	оранжево-коричневый
Тр18		красно-коричневый	оранжево-коричневый
Тр19	$\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$	оливковый	оливковый
Тр21		коричневый	коричневый
Тр22- Тр24	$\text{Co}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$	сине-зелёный	голубовато-зелёный

4.2.3. Муллитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием топаза и каолинита

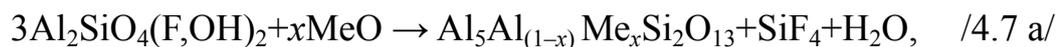
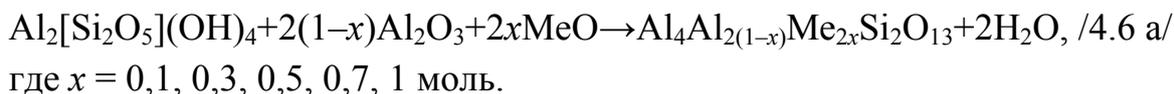
Керамические пигменты со структурой муллита, синтезированные из чистых оксидов, описаны и изучены [37]. Синтез проходит при высоких температурах и связан с большими энергозатратами:



Муллитовые пигменты могут быть получены при использовании природных минералов – каолинита и топаза.



Образование цветонесущей фазы происходит за счет встраивания красящих ионов в синтезируемую кристаллическую структуру минерала. Перестройка кристаллической решётки в процессе муллитизации способствует более полному внедрению ионов-хромофоров.



Компонентный состав пигментов, синтезированных на основе топазового концентрата месторождения «Копна», с содержанием основного минерала 90,3 %, а также каолина Просяновского месторождения, представлен в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Компонентный состав керамических пигментов на основе каолинита и топаза

№ пигмента	Содержание компонентов, мас. %						
	Каолинит	Топаз	Al ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
пигменты на основе каолинита							
КП1	55,8	–	44,2	–	–	–	–
К1-К5	56,2–59,3	–	23,4–42,2	1,6–17,3	–	–	–
К6-К10	50,4–55,3	–	19,9–41,5	–	3,2–29,7	–	–
К11-К15	49,6–55,2	–	19,6–41,4	–	–	3,4–30,8	–
К16-К20	56,2–59,9	–	23,7–42,2	–	–	–	1,6–16,4
пигменты на основе топаза							
КП2	–	100	–	–	–	–	–
Т1-Т4	–	80–95	–	5–20	–	–	–
Т5-Т8	–	80–95	–	–	5–20	–	–
Т9-Т12	–	80–95	–	–	–	5–20	–
Т13-Т16	–	80–95	–	–	–	–	5–20

КП – контрольная проба, без добавок хромофоров.

Окрашивающими веществами для пигментов служили соединения переходных d -элементов: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} . Температура обжига пигментов составляла 1100–1300 °С.

На рис. 4.15 представлены микрофотографии муллитовых проб и пигментов, полученных с использованием топаза и каолинита. Игольчатый и волокнистый габитус муллита, образующегося при разложении топаза, свидетельствует о существенной роли парогазового массопереноса в формировании муллита [181, 182].

Форма кристаллов муллита, синтезированного из каолинита, в основном, столбчатая, чешуйчатая или таблитчатая.

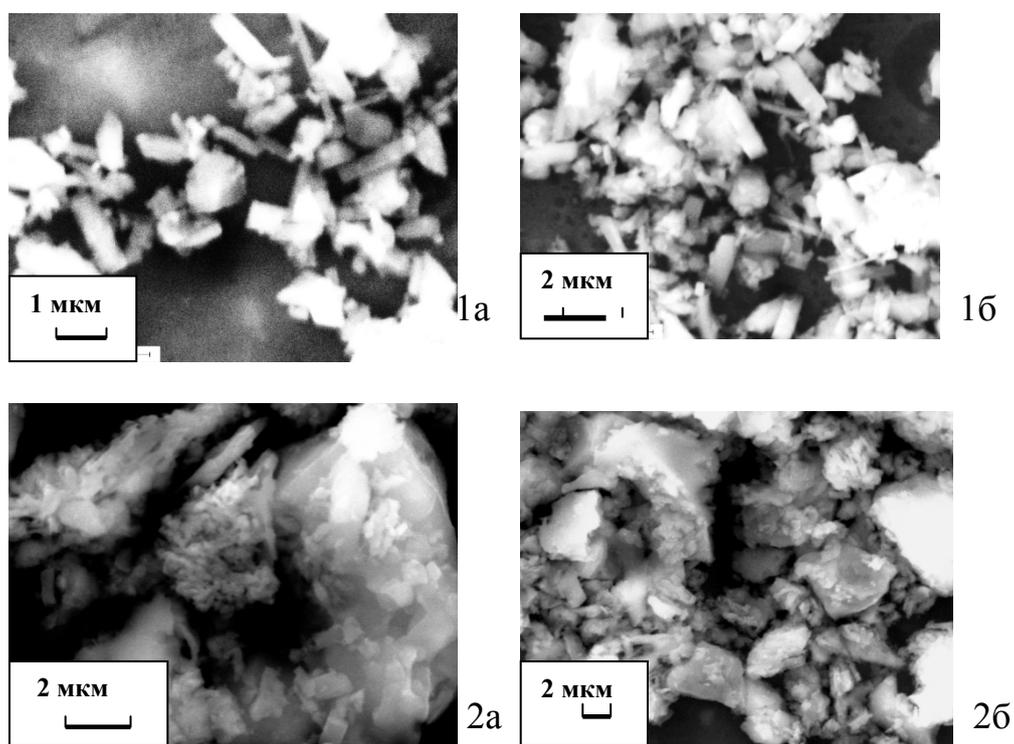


Рис. 4.15. Микрофотографии муллитовых проб (а) и пигментов (б), полученных на основе: 1 – топаза ($T_{\text{обж}}=1200$ °С), 2 – каолинита, ($T_{\text{обж}} = 1300$ °С)

Цветовая гамма синтезированных пигментов очень разнообразна (табл. 4.8). В результате введения разных концентраций хромофоров можно получить различные цветовые оттенки. В кобальтовых пигментах на основе каолинита при концентрации хромофора 0,1 моль (1,6 мас. %) получили светло-голубую окраску, а повышение концентрации оксида кобальта до 1 моль (17,3 мас. %) дало насыщенный васильково-синий цвет. При концентрации оксида хрома 0,1 моль (3,2 мас. %) пигмент имеет светло-розовую, 0,5 моль (15,6 мас. %) – серо-зелёную, а при концентрации 1 моль (29,7 мас. %) – травянисто-

зелёную окраску. Цвет пигментов с Fe_2O_3 при изменении концентрации хромофора с 0,1 моль (3,4 мас. %) до 1 моль (30,8 мас. %) меняется от жёлто-коричневого до шоколадно-коричневого.

Таблица 4.8

Цвет пигментов и красок на основе каолинита и топаза

№ пигмента	Цвет пигментов T обжига 1200 °С	Цвет подглазурных красок T обжига 1030 °С
K1	светло-голубой	голубой
K2	тёмно-голубой	синий
K3-K4	ультрамариновый	синий
K5	васильково-синий	темно-синий
K6	серовато-розовый	серо-розовый
K7-K9	зеленовато-серый	зелёный
K10	травянисто-зеленый	темно-зеленый
K11	песочно-коричневый	песочно-коричневый
K12-K13	коричневый	коричневый
K14	красно-коричневый	шоколадно-коричневый
K15	шоколадно-коричневый	темно-коричневый
K16	светло-кофейный	персиковый
K17-T19	светло-коричневый	коричневый
K20	коричневый	коричневый
T1	голубой	светло-голубой
T2	тёмно-голубой	синий
T3	синий	серовато-синий
T4	тёмно-синий	тёмно-синий
T5-T8	желтовато-белый	светло-коричневый
T9	розоватый	светло-рыжий
T10	розоватый	бежево-рыжий
T11	серовато-розовый	коричневый
T12	коричневато-розовый	коричневый
T13	светло-коричневый	светло-кофейный
T17	светло-коричневый	светло-кофейный
T18	коричневый	кофейный
T20	темно-коричневый	коричневый

Синтезированные пигменты отличаются высокой жаропрочностью, они не меняют цвет при подглазурном декорировании, и выдерживают температуру 1300 °С. Пигменты на основе каолинита имеют более яркую окраску, чем пигменты на основе топаза. Меняются и оттенки цве-

та. Так, например, 5 % CoO в пигменте на основе каолинита дают ярко-голубую, а в пигменте на основе топаза – серовато-голубую окраску. Оксид хрома Cr₂O₃ в пигментах на основе топаза совсем не даёт окраски. Причиной неярких оттенков пигментов на основе топаза является то, что при термическом разложении топаза летучие компоненты могут захватывать с собой и частично уносить красящие ионы.

Цвет подглазурных красок, полученных с использованием муллитовых пигментов, представлен в табл. 4.8. Температура обжига красок составляла 1050 °С.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что структура топаза и каолинита перестраивается в муллитовую. В пигментах на основе каолинита кроме муллита присутствуют Al₂O₃ и SiO₂, соответственно в виде корунда и кристобалита. В кобальтовых пигментах при концентрациях CoO 8,3 мас. % и более идентифицируется шпинель CoAl₂O₄ ($d = 0,143, 0,244, 0,286$ нм).

Оксид железа Fe₂O₃ при концентрациях 10 мас. % и выше фиксируется в виде самостоятельной фазы ($d = 0,368, 0,269, 0,251$ нм). По Мэрзли и Гюммелю [189] максимальное содержание в Fe₂O₃ муллите составляет 10–12 мас. % при температуре 1450 °С. Кроме того, есть сведения, что максимальная растворимость Fe₂O₃ в муллите при температуре 1600 °С составляет 12 мас. %, Cr₂O₃ – 10 мас. %.

На рентгенограммах пигментов оксиды Cr₂O₃ и MnO не фиксируются вплоть до максимальной концентрации, что говорит о полном внедрении красящих ионов в решетку минерала. Добавки оксидов железа и хрома делают структуру муллита более дефектной, снижается интенсивность основных дифракционных пиков (рис. 4.16 *a, б*). Для хромосодержащих муллитовых пигментов при повышении концентрации оксида хрома наблюдается как снижение интенсивности характерного муллитового дифракционного максимума $d = 0,254$ нм, так и уменьшение рефлекса $d = 0,267$ нм (Cr₂O₃) накладывающегося на муллитовый пик.

При этом наблюдается потеря кристалличности структуры, что выражается в изменении дифракционной картины – резком снижении интенсивности дифракционных максимумов. Из литературных данных известно [190–192], что в структуру муллита может войти 8–10 мас. % оксида хрома.

Реакция муллита с Cr₂O₃ начинается при 1400 °С, и при 1700 °С происходит диссоциация некоторого количества муллита с образованием корунда, который образует твёрдый раствор с оксидом хрома. В муллитовых пигментах, полученных из топаза, введенные хромофоры не фиксируются в виде самостоятельных оксидных фаз (рис. 4.17). При

концентрациях CoO свыше 15 мас. % наблюдается присутствие шпинели CoAl_2O_4 .

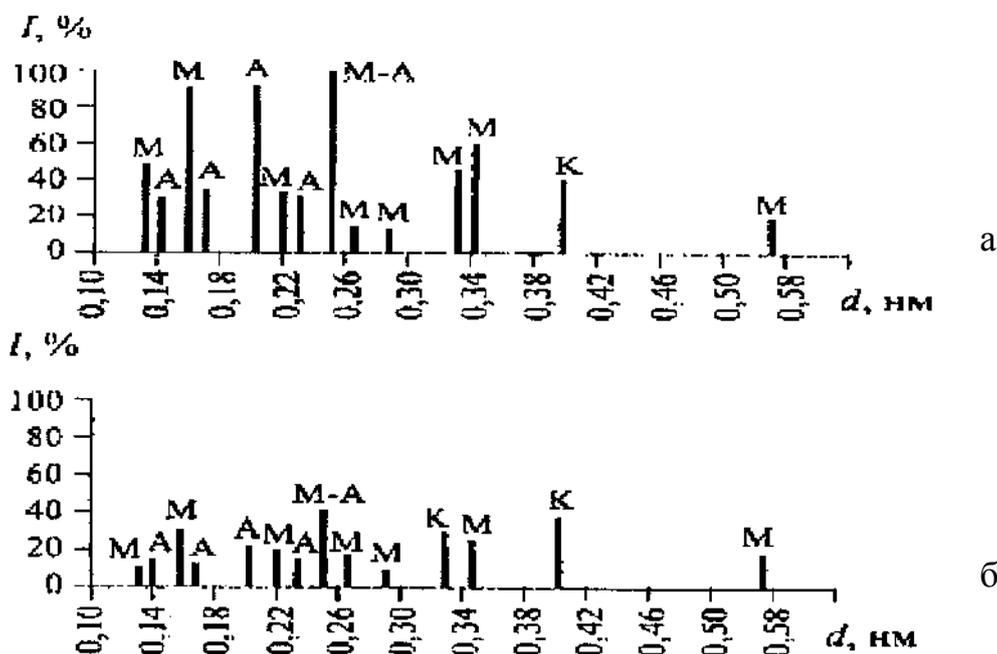


Рис. 4.16. Штрихрентгенограммы холостой пробы (а) и пигмента К11 (б) на основе каолинита, М – муллит, К – кристобалит, А – корунд

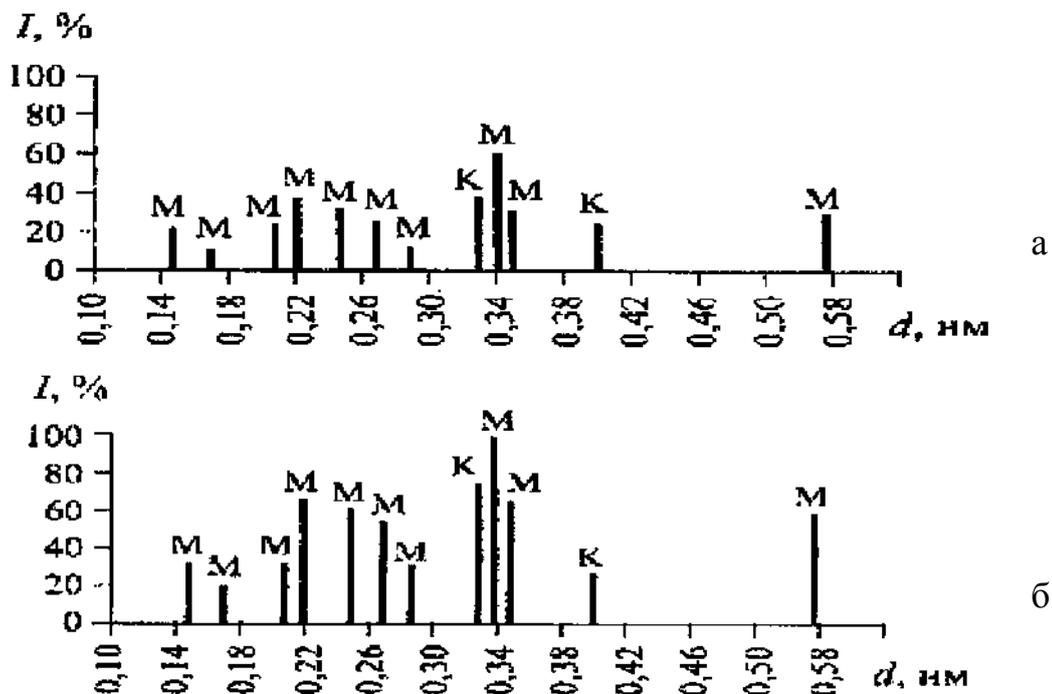


Рис. 4.17. Штрихрентгенограммы холостой пробы (а) и пигмента Т11(б) на основе топаза, М – муллит, К – кристобалит

Установлено, что красящие ионы оказывают минерализующее влияние на процесс образования муллитовой структуры. Резко повышается интенсивность дифракционных максимумов по сравнению с холостой пробой (рис. 4.17, 4.18). Подобные факты обычно наблюдаются при небольших концентрациях хромофоров [205].

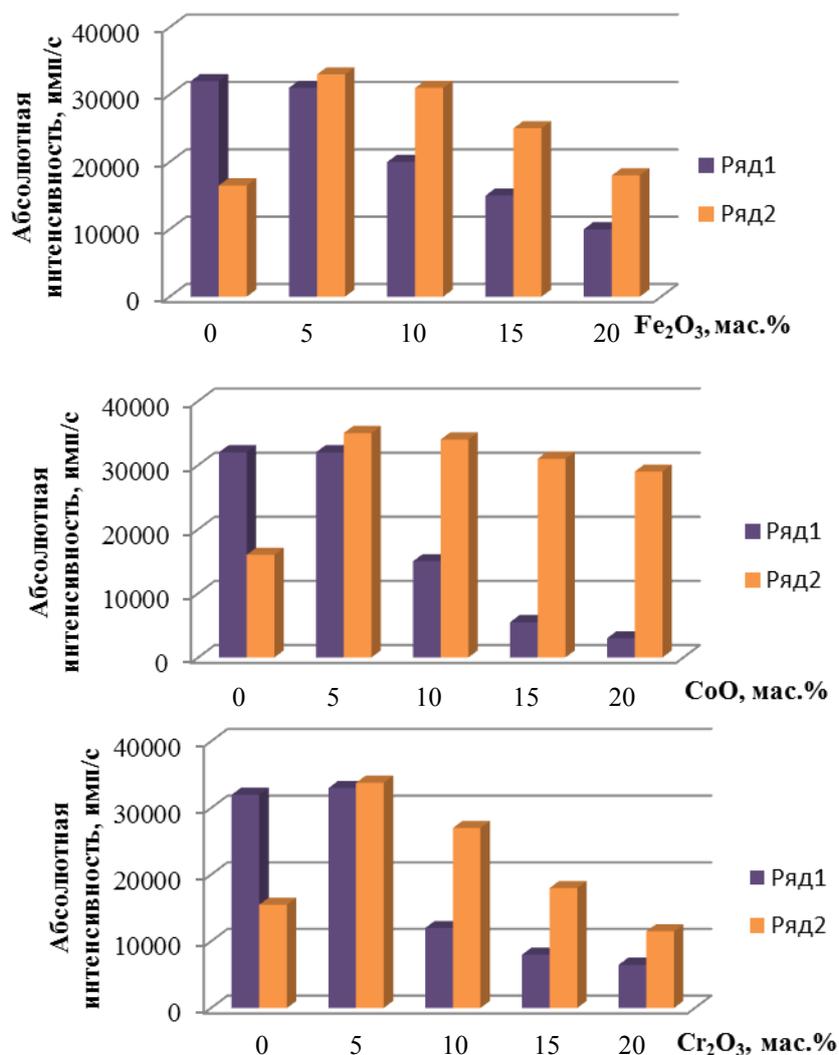


Рис. 4.18. Диаграммы изменения интенсивности основного дифракционного муллитового пика $d = 0,254$ нм в холостых пробах и пигментах, полученных по реакциям каолинит \rightarrow муллит (ряд 1) и топаз \rightarrow муллит (ряд 2), $T_{обж} = 1300$ °С.

Сравнение изменения интенсивности основных муллитовых рефлексов в холостых пробах и пигментах, полученных по реакциям каолинит \rightarrow муллит и топаз \rightarrow муллит (рис. 4.18.), позволяет сделать вывод, что в пигментах на основе каолинита при повышении концентрации хромофора наблюдается сначала небольшое повышение, а затем снижение интенсивности основного муллитового рефлекса $d = 0,254$ нм.

В пигментах же на основе топаза интенсивность доминирующего муллитового пика при всех концентрациях хромофоров выше, чем в контрольной пробе.

Результаты рентгенофазового анализа также дали основание предположить, что в процессе обжига пигментов на основе топаза ионы – хромофоры частично удаляются из шихт в виде летучих фторидов. Данное предположение подтвердилось результатами химического анализа пигментов. В зависимости от исходной концентрации и вида хромофора из шихты улетучивается до половины введённых красящих ионов. Оставшаяся часть хромофоров встраивается в структуру муллита и обуславливает окрашивание пигментов.

Природные минералы каолинит и топаз являются перспективными материалами для производства керамических пигментов. На их основе можно получать пигменты разнообразной цветовой гаммы, устойчивые к высоким температурам, действию глазурей и флюсов, при этом следует учитывать особенности взаимодействия топаза с хромофорами, связанные с выделением фторсодержащих летучих компонентов. Топаз рекомендуется использовать в качестве сырья для керамических пигментов как самостоятельно, так и в смеси с другими компонентами при переходе к другим кристаллическим структурам.

Для получения керамических пигментов муллитового ряда пригодны топазовые породы с содержанием топаза не ниже 70 %, а также кварц-топазовые породы с более низким содержанием минерала, подвергшиеся обогащению. Топазовый концентрат является продуктом флотационного обогащения кварц-топазовых отходов при переработке золотосодержащих руд, поэтому применение его в качестве основы для получения керамических пигментов частично решает проблему комплексного использования сырья [206, 208, 239–241].

4.2.4. Керамические пигменты со структурой метасиликата магния на основе талька

В литературе нет сведений о получении керамических пигментов со структурой метасиликата магния путём традиционного синтеза из чистых оксидов. Это объясняется несколькими причинами. Во-первых, при синтезе из оксидов магния и кремния, при любом их соотношении первичным продуктом реакции является форстерит. Этот факт объясняется более простым строением кристаллической решётки форстерита, которая состоит из изолированных кремнекислородных тетраэдров, тогда как для образования метасиликата магния необходимо соединение этих тетраэдров в цепи. Скорость роста зёрен ортосиликата магния поэтому значительно выше, чем метасиликата [29]. Во-вторых, реакция

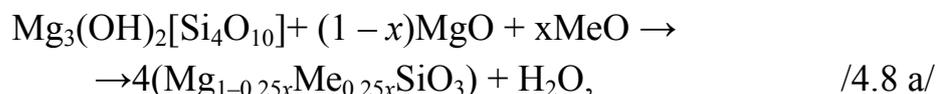
взаимодействия форстерита и оксида магния с образованием метасиликата магния, по термодинамическим расчётам возможная при низких температурах, становится термодинамически не выгодной при температуре 1200 °С [155], хотя на практике наблюдается небольшой выход $MgSiO_3$ из смеси оксидов в твёрдой фазе.

Получить структуру метасиликата магния можно, используя природный тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$.

В пигментах, полученных на основе талька присутствует избыточный оксид кремния, поэтому есть необходимость в дополнительной подшихтовке оксидом магния:



Пигменты синтезируют по реакции /4.8 а/ при температуре 1200–1300 °С.



где x изменяется от 0 до 1 моль. Количество оксидов-хромофоров в составе пигментов варьируется в пределах 1,7–29,6 мас. % (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Компонентный состав пигментов со структурой метасиликата магния

№ Пигмента	Сод., MeO, моль	Содержание компонентов, мас, %							
		Тальк	MgO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	MnO	Cr ₂ O ₃	CoO
M1–M5	0,1–1,0	70,35–87,88	0–8,41	3,70–29,65	–	–	–	–	–
M6–M10	0,1–1,0	83,53–89,65	0–8,58	–	1,77–16,47	–	–	–	–
M11–M15	0,1–1,0	82,65–89,55	0–8,57	–	–	1,88–17,30	–	–	–
M16–M20	0,1–1,0	84,23–91,26	0–8,74	–	–	–	1,71–15,7	–	–
M21–M25	0,1–1,0	71,37–88,04	0–8,43	–	–	–	–	3,53–28,63	–
M26–M30	0,1–1,0	83,49–89,65	0–8,58	–	–	–	–	–	1,77–16,50
КП	–	90,39	9,61	–	–	–	–	–	–

В пигментах, подшихтованных оксидом магния, идентифицированы метасиликат магния и в небольшом количестве форстерит, поскольку при взаимодействии SiO_2 и MgO его образование термодинамически более предпочтительно, и только по мере связывания MgO остаточный оксид кремния реагирует с ортосиликатом магния, образуя метасиликат

магния, преимущественно в форме клиноэнстатита. В процессе синтеза пигментов оксиды хромофоры не только участвуют в создании производной структуры, но и вступают в реакцию с оксидом магния и оксидом кремния, образующимся в результате разложения талька.

Таблица 4.10

Цвет пигментов и подглазурных красок со структурой метасиликата магния

№ пигмента	Цвет пигмента, T _{обж} = 1250 °C	Цвет подглазурных красок, T _{обж} = 850 °C
M-1	светло-песочный	светло-жёлтый
M-2	песочный	светло-жёлтый
M-3	шоколадный	светло-жёлтый
M-4	коричневый	светло-жёлтый
M-5	серо-коричневый	светло-жёлтый
M-6	белый	светло-лимонный
M-7	желтовато-белый	светло-лимонный
M-8	светло-жёлто-зелёный	светло-лимонный
M-9	салатный	светло-лимонный
M-10		светло-лимонный
M11-M15	белый	светло-бирюзовый
M16-M20	серо-белый	светло-кремовый
M-21	кофейный	серый
M22-M24	зеленовато-серый	оливково-салатный
M-25	зелёный	салатный
M-26	светло-розовый	светло-розовый
M27-M29	розовый	сине-фиолетовый
M-30	сиреневый	синий

В результате образуются шпинели $MgCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$ и силикаты Co_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 . Для кобальтсодержащих пигментов при повышении концентрации оксида кобальта более 10 мас. % наблюдается рост интенсивности рефлекса $d = 0.245$ нм, относящегося к Co_2SiO_4 . Интенсивность доминирующего структурного максимума $d = 0.288$ нм снижается при превышении концентрации оксидов хромофоров 10–12 мас. %.

Пигменты со структурой метасиликата магния, содержащие такие хромофоры, как Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} имеют насыщенную окраску, стойки в подглазурной росписи (табл. 4.10). Пигменты с оксидом никеля окрашены в салатный, жёлто-зелёный цвет, но склонны к выгоранию под глазурию, их можно рекомендовать для получения надглазурных красок. Оксиды меди и марганца не дают яркой окраски. Это объясняется насыщением d – подуровня этих элементов: медь имеет на d – подуровне 10 электронов, а марганец 5 электронов, т. е. внешние электронные оболочки этих элементов находятся в стабильном состоянии.

Цвет надглазурных красок представлен в табл. 4.11. В состав надглазурных красок вводится флюс, в соотношении флюс : пигмент, мас. % – 80 : 20. Краски обжигали при температуре 850 °С. Данные таблицы показывают, что цвет пигментов при надглазурном декорировании, в основном, не меняется.

Изменение окраски кобальтсодержащих пигментов с розовой на синюю в надглазурных красках свидетельствует о смене координации иона кобальта. При взаимодействии с флюсом происходит искажение симметрии кристаллической решётки метасиликата магния с образованием тетраэдрических комплексов $[\text{CoO}_4]$.

Таблица 4.11

Цвет надглазурных красок со структурой метасиликата магния

№ пигмента	Количество хромофора, мас. %	Цвет пигмента, $T_{\text{обж}} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет краски, $T_{\text{обж}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$
М-2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 13,1$	песочный	светло-песочный
М-4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 24,8$	коричневый	жёлто-коричнев.
М-9	$\text{NiO} - 13,4$	салатный	жёлто-зелёный
М-25	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - 28,6$	зелёный	зелёный
М-27	$\text{CoO} - 6,68$	розовый	синий

Изменение окраски пигментов в надглазурных красках происходит в интервале температур 800–850 °С, совпадающим с температурным интервалом плавления флюса.

Область использования керамических пигментов со структурой метасиликата магния довольно широка – это получение керамических красок надглазурных и подглазурных, окрашивание керамических масс, глазурей.

4.2.5. Сравнительный анализ способности минералов к изоморфным замещениям в катионной подрешётке в процессе перестройки

Обобщая вышеизложенный материал, можно сделать вывод, что минералы, образующиеся в результате разложения тремолита, каолинита, топаза и талька, имеют сходную структуру. Все они в основе имеют структурные мотивы, в виде пироксеновых цепочек, либо близкие к ним. Это даёт основание для проведения сравнительного анализа способности минералов к изоморфному замещению при перестройке кристаллической решётки.

В процессе перестройки структур талька и каолинита, наряду с образованием производных кристаллических структур метасиликата магния и муллита происходит выделение побочных продуктов (избыточного оксида кремния), поэтому для полноты прохождения реакции есть необходимость в дополнительных подшихтовках оксидом магния в слу-

чае получения метасиликата магния и оксидом алюминия в случае синтеза муллита.

Обменными катионами в данных структурах служат ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} . Ионы Mg^{2+} находятся в октаэдрической координации, для ионов Ca^{2+} характерен координационный полиэдр в виде искажённого октаэдра, приближенного к томсоновскому кубу с КЧ = 8, ионы Al^{3+} в структуре муллита имеют как октаэдрическую так и тетраэдрическую координацию.

Способность структур в процессе перестройки усваивать красящие ионы исследовали на примере кобальтсодержащих, хромсодержащих и железосодержащих пигментов.

Анализ рентгенограмм термообработанных минералов и пигментов позволил выявить некоторые закономерности, представленные в виде графиков (рис. 4.19). Для сравнения на рисунке также представлены графики для пигментов на основе природного диопсида (рис. 4.19, *a*). На рисунке видно, что введение хромофоров в диопсид почти не влияет на его структуру. При небольших концентрациях (до 5 мас. %) наблюдается повышение интенсивности доминирующего рефлекса $d = 0,299$ нм, что свидетельствует о минерализующем действии ионов-хромофоров. При дальнейшем повышении концентрации хромофоров в пигментах интенсивность данного дифракционного максимума падает, но не становится ниже, чем в исходном минерале.

Для пигментов на основе тремолита, имеющих пироксеновую структуру, наблюдается похожая закономерность. С увеличением концентрации хромофоров (5–10 мас. %) интенсивность доминирующего структурного рефлекса $d = 0,288$ нм повышается, при дальнейшем увеличении концентрации данный рефлекс становится ниже. Исключение составляют кобальтсодержащие пигменты, что объясняется образованием силиката кобальта.

Для пигментов на основе талька со структурой метасиликата магния при повышении концентрации хромофоров до 10 мас. % наблюдается либо небольшой рост доминирующего дифракционного максимума $d = 0,288$ нм, характерного для метасиликата магния, либо его интенсивность практически не изменяется, а при концентрации хромофора более 10 мас. %, в основном, происходит снижение интенсивности данного рефлекса.

Совсем другая закономерность наблюдается для муллитовых пигментов, полученных на основе каолинита. Снижение интенсивности доминирующего дифракционного максимума $d = 0,254$ нм происходит уже при концентрации хромофоров более 5 мас. %.

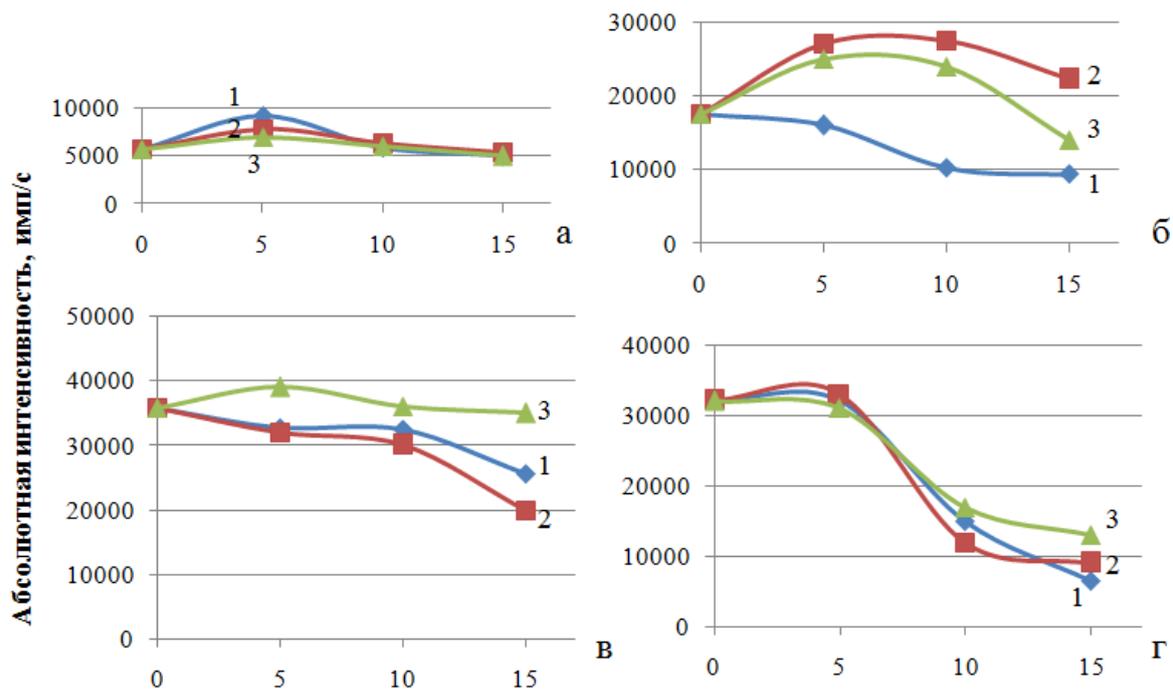


Рис. 4.19. Графики изменения доминирующего рефлекса в зависимости от концентрации хромофоров в пигментах на основе: а) диопсида, б) тремолита, в) талька, г) каолинита; 1 – CoO, 2 – Cr₂O₃, 3 – Fe₂O₃

Таким образом, можно сделать вывод, что при синтезе керамических пигментов на основе минералов, испытывающих перестройку при обжиге, процесс внедрения хромофоров в производную структуру осложняется образованием дополнительных кристаллических фаз (табл. 4.12). Сравнительный анализ показывает, что закономерности встраивания пигментов в пироксеновые структуры, образующиеся при обжиге тремолита и талька схожи с закономерностями, наблюдающимися при встраивании хромофоров в структуру природного диопсида. Количественные пределы встраивания хромофоров в образующиеся структуры составляют 10–12 мас. %.

Пигменты со структурой муллита, полученные на основе каолинита, отличаются более низкими пределами изоморфного вхождения хромофоров – до 5 мас. %.

Встраивание хромофоров в структуру метасиликата магния и в пироксеновую структуру, образующуюся при разложении тремолита, сопровождается объёмными изменениями с уплотнением кристаллической решётки (рис. 4.20).

При вхождении ионов-хромофоров в структуру муллита наблюдается незначительное расширение объёма кристаллической решётки.

Таблица 4.12

Структуры, образующиеся при синтезе пигментов

Исходные структуры	Образующиеся структуры
Тремолит (ленточная) $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	Диопсид (пироксенов. цепочка) $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, кристобалит SiO_2
Тальк (слоистая) $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	Метасиликат магния (пироксенов. цепочка) $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$, шпинели MgCr_2O_4 , MgFe_2O_4 , силикаты Co_2SiO_4 , Ni_2SiO_4
Каолинит(слоистая) $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	Муллит(цепочечная) $\text{Al}_6[\text{Si}_2\text{O}_{13}]$, корунд Al_2O_3 , кристобалит SiO_2 , шпинель CoAl_2O_4 , Fe_2O_3
Топаз (островная) $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$	Муллит (цепочечная) $\text{Al}_6[\text{Si}_2\text{O}_{13}]$, кристобалит SiO_2 , шпинель CoAl_2O_4

Ограниченную ёмкость муллита можно объяснить тем, что в его кристаллическую структуру могут входить ионы, радиус которых не превышает 0,06 нм, а также, возможно тем, что цепочки из октаэдров AlO_6 , связанных общими рёбрами, менее подвижны и склонны к деформациям, чем цепочки из кремнекислородных тетраэдров, связанных вершинами.

Цветовые характеристики пигментов – координаты цветности, доминирующая длина волны и чистота тона представлены в таблице 4.13.

Окраска пигментов со структурами диопсида, муллита, метасиликата магния обусловлена координацией ионов-хромофоров, в которую они попадают при синтезе цветонесущих фаз (рис. 4.21, 4.22). Точка цветности пигмента M28 со структурой метасиликата магния попадает в область пурпурных цветностей, пигмент имеет сиренево-розовую окраску, что свидетельствует об октаэдрической координации Co^{2+} , замещающего Mg^{2+} . Пироксеновый пигмент Tr11 на основе тремолита окрашен в сине-фиолетовый цвет, свидетельствующий о присутствии как тетраэдрических, так и октаэдрических комплексов. Ярко-синий цвет кобальтового пигмента K4 на основе каолинита объясняется образованием шпинели CoAl_2O_4 , в которой ионы кобальта Co^{2+} находятся в тетраэдрической координации.

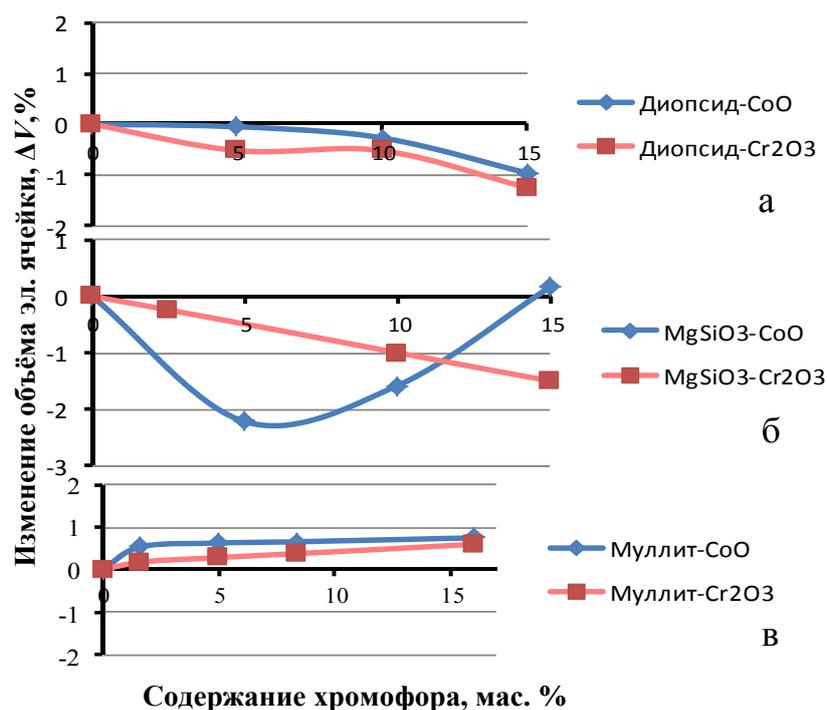


Рис. 4.20. Изменение объёма элементарной ячейки при встраивании ионов-хромофоров в структуры, образующиеся при перестройке природных минералов: (а) – тремолита, (б) – талька, (в) – каолинита

Очевидно, при синтезе нестехиометрического диопсида, обладающего несовершенной структурой, наряду с октаэдрическими образуются и тетраэдрические комплексы кобальта. Силикат кобальта придаёт пигменту фиолетовый оттенок.

Точки цветностей хромсодержащих пигментов Тр8, К7, М22 сосредоточены примерно в одной области, пигменты имеют серовато-зелёную окраску, обусловленную наличием комплексов $[\text{CrO}_6]$. Присутствие в пигменте М22 шпинели MgCr_2O_4 обуславливает коричневатозелёный оттенок пигмента.

Железосодержащие пигменты на основе метасиликата магния М2 и тремолита Тр2 окрашены в близкие желтовато-коричневые оттенки. Точка цветности пигмента на основе каолинита К12 сдвигается в область более длинных волн, пигмент имеет красно-коричневую окраску, характерную для оксида Fe_2O_3 , что связано с выделением данного оксида в свободном виде, подтверждающееся рентгенофазовым анализом.

Сравнение цветовых характеристик (табл. 4.13) показало, что для пигментов на основе диопсида и волластонита характерны более высокие значения чистоты тона. При синтезе пигментов на основе перестраиваемых природных кристаллических структур талька и каолинита образуются дополнительные кристаллические фазы MgCr_2O_4 , Co_2SiO_4 ,

которые придают неяркие оттенки пигментам, за исключением шпинели CoAl_2O_4 , образующейся при синтезе муллитовой структуры.

Таблица 4.13

Цветовые характеристики пигментов

№ пигмента (структура)	MeO, мас. %	координаты цветности		Длина волны, нм	Чистота тона, %
		x	y		
	Fe₂O₃				
5Д (диопсид)	10,0	0,46	0,40	586	67
Тр2 (диопсид)	10,0	0,49	0,36	600	59
5В (волластонит)	10,0	0,41	0,38	584	44
М2 (метасиликат Mg)	13,1	0,42	0,36	591	40
К12 (муллит)	10,0	0,54	0,33	615	60
	Cr₂O₃				
8Д (диопсид)	10,0	0,36	0,44	562	54
Тр8 (диопсид)	10,0	0,28	0,36	498	24
8В (волластонит)	10,0	0,32	0,46	549	52
М22 (метасиликат Mg)	12,5	0,36	0,37	574	23
К7 (муллит)	9,5	0,31	0,37	508	19
	CoO				
2Д (диопсид)	10,0	0,35	0,21	542*	23
Тр11 (диопсид)	10,0	0,23	0,18	465	15
2В (волластонит)	10,0	0,20	0,21	478	33
М28 (метасиликат Mg)	9,6	0,37	0,28	514*	13
К4 (муллит)	11,8	0,21	0,24	482	34

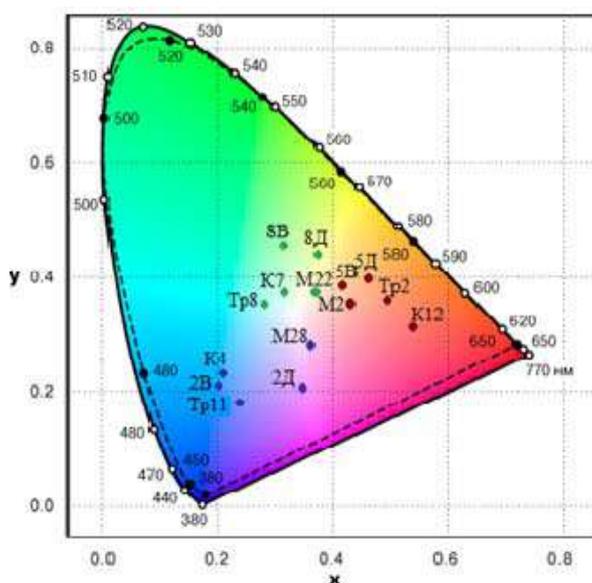


Рис. 4.21. Распределение точек цветностей пигментов на цветовом треугольнике

Процесс изоморфного замещения ионов-хромофоров в структурах природных минералов диопсида, волластонита, клиноптилолита не достигает состояния равновесия, количественные пределы встраивания составляют 5–10 мас. % (в пересчёте на оксид). При превышении этой концентрации красящих оксидов происходит искажение и разупорядочение исходной кристаллической структуры, либо выделение хромофоров в свободной форме в виде оксидов. Предел встраивания трёхзарядных катионов в волластонитовую структуру составляет не более 5 мас. %.

При перестройке структур исходных минералов тремолита, талька в процессе синтеза пигментов количественные пределы встраивания хромофоров в производные структуры диопсида, метасиликата магния составляют 10–12 мас. %, а в структуру муллита, полученную на основе каолинита, – до 5 мас. %. По способности усваивать ионы-хромофоры исследованные структуры можно выстроить по убыванию: диопсид (тремолит) → метасиликат магния (тальк) → муллит (каолинит).

При синтезе керамических пигментов на основе минералов, испытывающих перестройку при обжиге, процесс внедрения хромофоров в производную структуру идёт параллельно с образованием дополнительных кристаллических фаз.

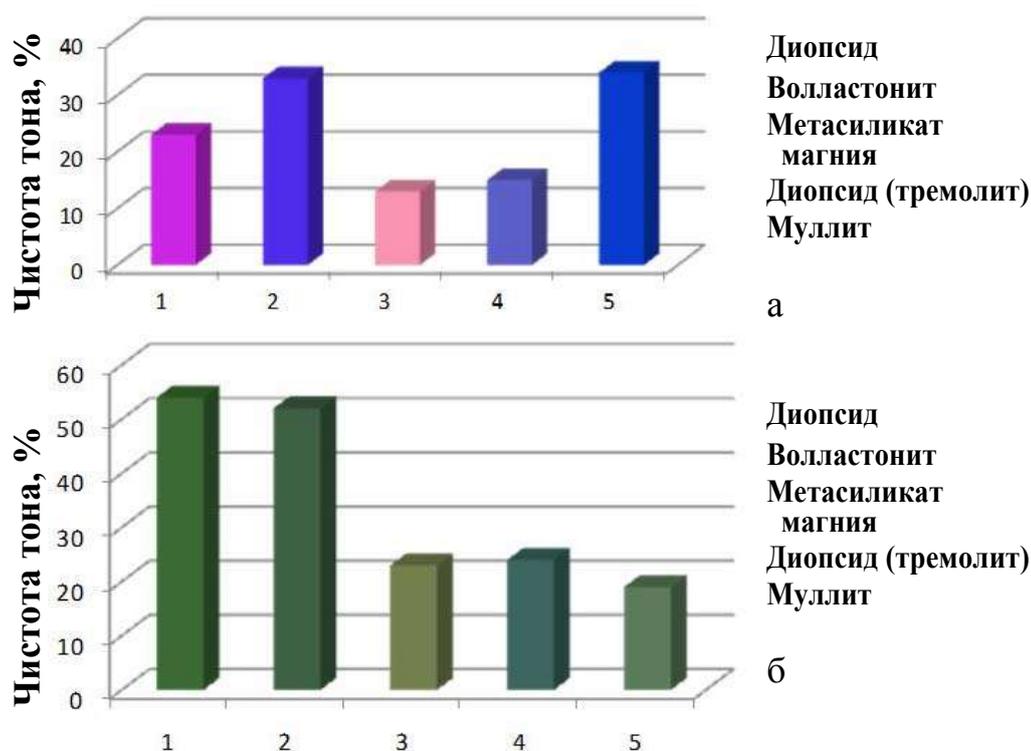


Рис. 4.22. Изменение чистоты тона пигментов а) с CoO , б) с Cr_2O_3 в зависимости от структуры

В процессе обжига пигментов на основе топаза из шихты улетучивается до половины введённых красящих ионов в виде летучих фторидов, что является причиной неярких оттенков пигментов.

Область использования пигментов со структурами диопсида, волластонита – в составах надглазурных и подглазурных красок, для окрашивания керамических масс, глазурей. Цеолитовые пигменты более легкоплавки, их рекомендуется применять в надглазурных красках, легкоплавких глазурях.

Пигменты со структурами метасиликата магния, муллита устойчивы при температурах обжига 1250–1300 °С, их можно использовать для получения фарфоровых глазурей, жаростойких керамических красок, для декорирования фарфоровых изделий, облицовочной плитки, архитектурно-строительной керамики.

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ СТРУКТУР КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Широкие возможности даёт использование кристаллических структур природных минералов и техногенных отходов в качестве основ для перехода к производным структурам. На рис. 5.1 приведена схема структурных переходов, и показаны соответствующие реакции получения керамических пигментов. Данные реакции синтеза идут в многокомпонентных системах, усложняются процессы массопереноса, диффузионные процессы. На рис. 5.2, *а* приведено схематичное изображение шихты пигмента, имеющего сложный компонентный состав. Частицы тонкомолотых твёрдых материалов (природных минералов, техногенных отходов, подшихтовочных оксидов) статистически распределены в объёме шихты, в эту композицию вводится хромофор в виде водорастворимой соли.

В процессе обжига пигментов энергия теплового колебания частиц становится сопоставимой с энергией связи в кристаллической решётке. Усиливаются диффузионные процессы, идущие по вакансионному механизму. Разные реагенты имеют различные коэффициенты диффузии. В кристаллических структурах минералов частицы связаны более прочно, чем в оксидах, поэтому их коэффициенты диффузии ниже. Оксиды разных элементов также отличаются между собой коэффициентами диффузии. В процессе синтеза одни реагенты становятся покрывающими, другие – покрываемыми (рис. 5.2, *б*).

Скорость твердофазной реакции зависит от поверхности соприкосновения реагирующих веществ. По мере протекания процесса продукт реакции, располагаясь между реагирующими веществами, препятствует их взаимодействию (рис. 5.2, *в*), необходима доставка реагентов в зону реакции через образовавшийся слой.

Различают три стадии твердофазных реакций: начальную, основную и заключительную [174]. Характерная особенность начальной стадии – наличие индукционного периода, при котором процесс идёт медленно. В этот период реакция возникает лишь на отдельных энергетически активных центрах поверхности. Начальная стадия заканчивается быстрым нарастанием скорости реакции после того, как соприкосновение реагентов становится эффективным и индукционный период завершается (рис. 5.3).

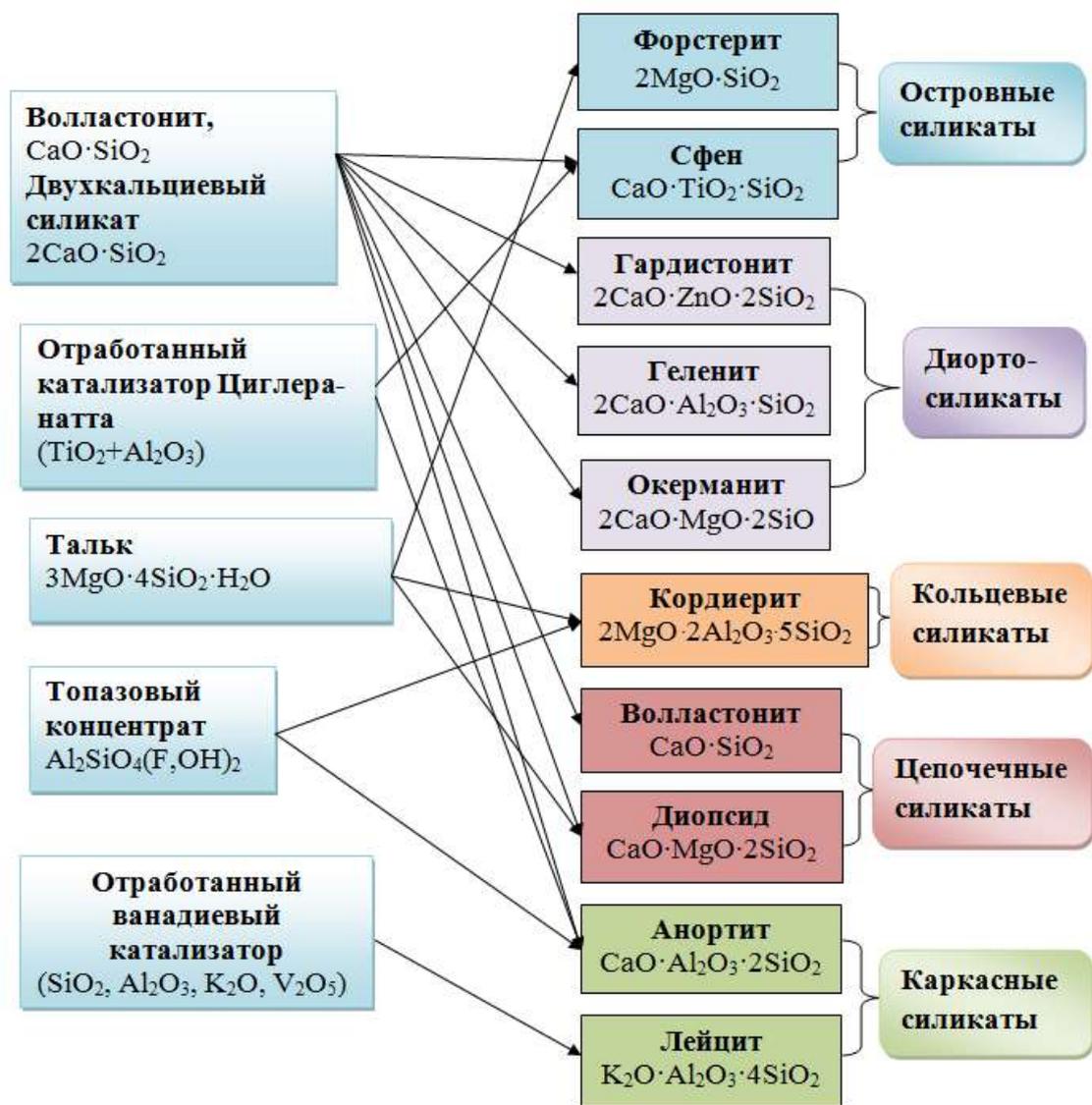


Рис. 5.1. Схема структурных перестроек при формировании производных кристаллических структур керамических пигментов

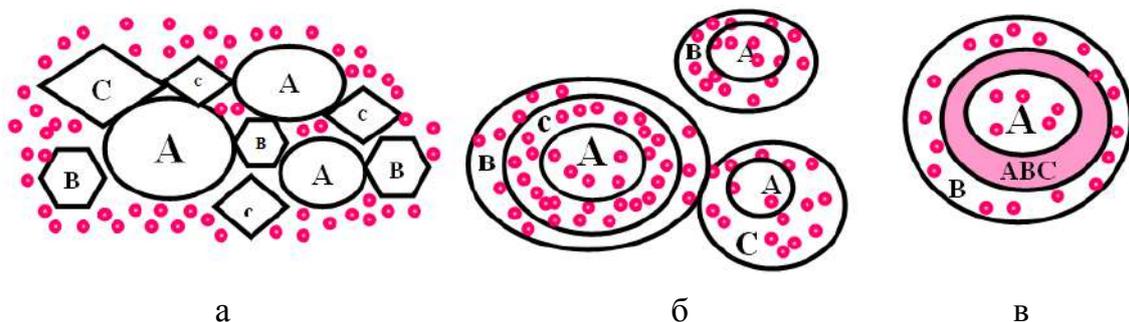


Рис. 5.2. Схематичное изображение: (а) – шихты пигмента, (б) – процесса диффузии реагентов, (в) – процесса диффузии исходных реагентов через слой продукта реакции; А, В, С – реагенты, D_k – коэффициент диффузии ($D_A < D_B < D_C$), \bullet – ионы-хромофоры

Появление слоя продукта реакции, разделяющего реагенты, переводит реакцию в основную стадию, меняя при этом закон, определяющий её скорость. Снижение скорости процесса на заключительной стадии связано с уменьшением концентрации реагентов в зоне реакции.

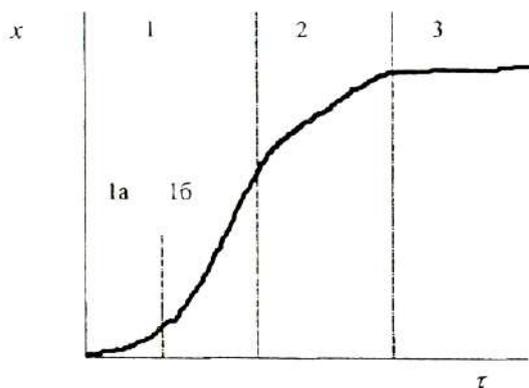


Рис. 5.3. Зависимость толщины слоя продукта твердофазной реакции от времени её протекания. Стадии реакции: 1 – начальная (1 а – индукционный период, 1 б – период наиболее эффективного взаимодействия), 2 – основная, 3 – конечная

Многокомпонентный состав исходных смесей пигментов, сложность процессов массопереноса обуславливают неоднородный состав продуктов реакций, наличие кроме целевого минерала промежуточных продуктов, либо не до конца прореагировавших компонентов. Сравнительный анализ данных табл. 4.1 показывает, что диффузионная способность ионов Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , и ионов-хромофоров выше, чем Ca^{2+} и Al^{3+} , соответственно, процессы массопереноса с их участием и процессы синтеза идут активнее, и при более низких температурах.

5.1. Керамические пигменты со структурой островных силикатов – форстерита и сфена

В структуре островных силикатов возможны широкие изоморфные замещения отдельных ионов на ионы переходных металлов и образование окрашенных твёрдых растворов. На основе силикатов изолированной структуры получают жаростойкие пигменты ярких цветов. В представленной работе получали керамические пигменты со структурами форстерита и сфена по схеме (рис. 5.4) [203, 215].



Рис. 5.4. Схема синтеза островных силикатов

Независимо от соотношения исходных компонентов структура форстерита характеризуется наличием изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, между которыми располагаются ионы магния (рис. 5.5). Ионы кислорода в форстерите образуют плотно упакованную гексагональную структуру.

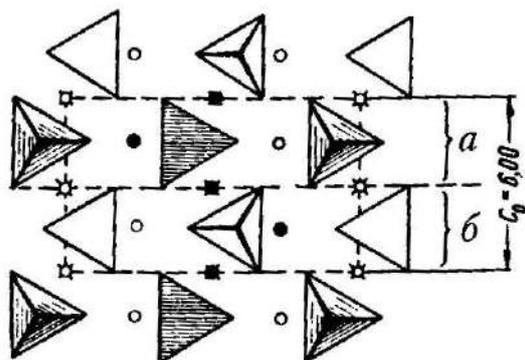


Рис. 5.5. Кристаллическая структура форстерита

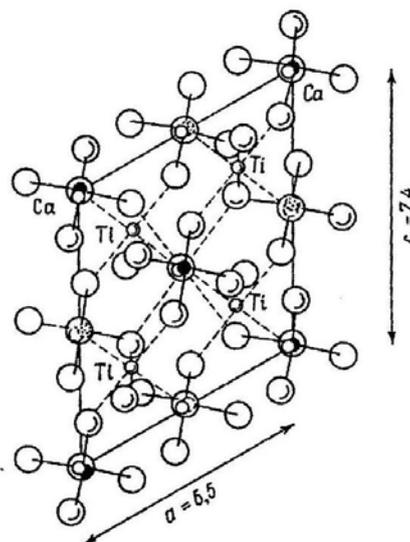
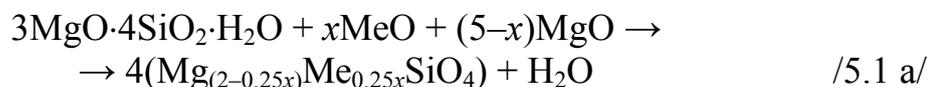


Рис. 5.6. Структура сфена

В кристаллической структуре форстерита возможны изоморфные замещения, в частности ионы Mg^{2+} могут замещаться ионами Fe^{2+} с образованием оливина $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ [147]. Кристаллическая структура форстерита изображена на рис. 5.5 в проекции на плоскость. Структура построена из отдельных блоков (а и б). Тетраэдры поочерёдно вершинами направлены вверх и вниз, причём в разных блоках расположены на разных уровнях. Ионы магния (изображённые кружками) находятся в октаэдрическом окружении кислородных ионов.

Сфен относится к островным силикатам, кристаллическая решетка также состоит из изолированных тетраэдров (рис. 5.6). Структура сфена представляет собой вытянувшиеся в направлении оси c бесконечные колонки из Ca – призм (с добавочной седьмой вершиной). Эти колонки связаны между собой кремнекислородными тетраэдрами, нанизанными между колонками в том же направлении по оси c , но между собой тетраэдры не соединяются. Под углом примерно 60° Ca-колонки перекладываются цепочками из связанных вершинами Ti-октаэдров [162].

Синтез форстеритовых пигментов проводится по реакциям:



при температурах 1200–1300 °С. Составы пигментов представлены в табл. 5.2.

При нагревании тальк образует метасиликат магния и свободный кремнезём. В присутствии метасиликата магния оксид магния в первую очередь соединяется с ним, образуя ортосиликат магния. В системе MgO-SiO₂ первичным продуктом реакции также является форстерит. Механизм массообмена в кристаллических фазах при химическом взаимодействии оксида магния с кремнезёмом сводится к встречной диффузии ионов магния и кремния [29].

Таблица 5.2

Состав шихтовых смесей форстеритовых керамических пигментов

№ пигмента	MeO, моль	Содержание компонентов, мас. %					
		Тальк	MgO	Fe ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	CoO
Ф1-Ф8	0,1–5,0	32,18–63,97	0–33,34	2,69–67,82	–	–	–
Ф9-Ф16	0,1–5,0	50,36–64,90	0–33,81	–	1,29–49,64	–	–
Ф33-Ф40	0,1–5,0	33,27–61,72	0–33,38	–	–	7,43–66,72	–
Ф41-Ф48	0,1–5,0	50,28–64,90	0–33,82	–	–	–	1,28–49,72
ХП	–	84,94	15,06	–	–	–	–

Анализ табличных данных показывает, что малые концентрации хромофоров (0,1–0,3 моль) почти не дают цвета. При разных концентрациях одного и того же хромофора пигменты имеют различные цветовые оттенки. Цвет железосодержащих пигментов меняется от бежевого до тёмно-коричневого, никельсодержащих – от светло-салатного до жёлто-зелёного и тёмно-оливкового, кобальтовых пигментов – от светло-розового до сиреневого и фиолетового.

Цвет пигментов и подглазурных красок представлен в табл. 5.3. Пигменты с оксидом железа и оксидом никеля сохраняют окраску при подглазурном декорировании, устойчивы к действию глазури. Кобальтовые пигменты под глазурию приобретают более насыщенный фиолетовый цвет. Рентгенографический анализ показал, что в контрольной пробе после обжига при температуре 1200 °С идентифицируются: основная фаза – метасиликат магния ($d = 0,319, 0,211, 0,196$ нм) в форме клиноэнстатита и протоэнстатита, форстерит ($d = 0,514, 0,246, 0,174$ нм) и кристобалит.

Таблица 5.3

Цвет форстеритовых пигментов и подглазурных красок на их основе

№ пигмента	Цвет пигментов, $T_{\text{обжига}} = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет подглазурных красок, $T_{\text{обжига}} = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Ф1-Ф3	бежевый	светло-коричневый
Ф4-Ф8	коричневый	темно-коричневый
Ф9	белый	след
Ф10-Ф12	светло-салатный	светло-салатный
Ф13-Ф14	жёлто-зелёный	жёлто-зелёный
Ф15-Ф16	оливковый	оливковый
Ф17-Ф19	белый	светло-бирюзовый
Ф20-Ф22	зеленовато-белый	бирюзовый
Ф23-Ф24	серый	бирюзовый
Ф-25	белый	белый
Ф26-Ф27	серовато-белый	белый
Ф-28	серый	светло-кофейный
Ф-29	тёмно-серый	светло-кофейный
Ф30-Ф32	бежевый	шоколадно-коричневый
Ф-33	светло-серый	след
Ф34-Ф36	серый	оливковый
Ф-37	оливковый	оливковый
Ф38-Ф39	тёмно-серый	оливковый
Ф-40	ярко-зелёный	ярко-зелёный
Ф41-Ф42	светло-розовый	светло-сиреневый
Ф-43	светло-сиреневый	сиреневый
Ф44-Ф45	сиреневый	сине-фиолетовый
Ф-46	ярко-сиреневый	тёмно-синий
Ф-47	тёмно-сиреневый	тёмно-синий
Ф-48	фиолетовый	тёмно-синий

С повышением температуры обжига до $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ выход форстерита увеличивается.

В пробах с хромофорами присутствуют: форстерит (доминирующая фаза), метасиликат магния в форме клиноэнстатита. Небольшие добавки хромофоров активизируют фазообразование форстерита (рис. 5.7). Они способствуют повышению дефектности кристаллической решётки MgO и усиливают его реакционную способность при синтезе, поэтому наблюдается скачкообразный рост интенсивности форстеритовых пиков. Ионы хрома и железа хуже встраиваются в решётку из-за несоответствия заря-

да, но в свободной форме в пигментах идентифицируется только оксид хрома при содержании Cr_2O_3 0,5 моль (12 мас. %).

Присутствие метасиликата магния в пигментах говорит о неполном завершении реакции, что можно объяснить не достаточно высокой температурой синтеза и не достаточно длительной выдержкой при максимальной температуре.

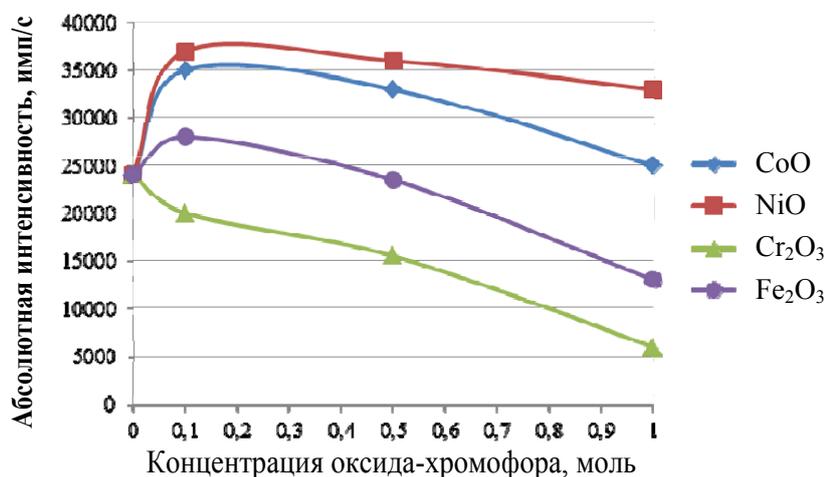


Рис. 5.7. Изменение дифракционного максимума, характерного для форстерита $d = 0,247$ нм, в зависимости от содержания оксидов – хромофоров в пигментах

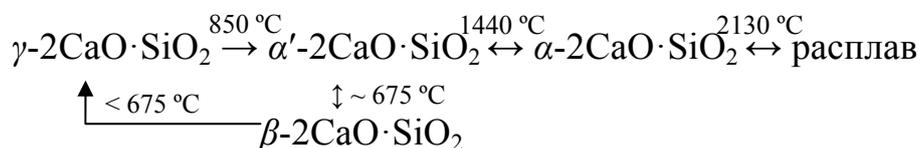
При повторном измельчении и обжиге пигментов содержание метасиликата магния в них значительно снижается, а выход форстерита увеличивается. При добавлении минерализатора (борной кислоты) в состав пигментов кристобалит исчезает.

Авторами [193] была исследована система $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, к которой относятся перовскит CaTiO_3 и титанит $\text{CaTi}[\text{O}(\text{SiO}_4)]$, являющиеся наиболее устойчивыми соединениями.

Пигменты со структурой **сфена** $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ могут быть синтезированы с использованием волластонита Слюдянского месторождения и нефелинового шлама (двухкальциевого силиката) Ачинского глинозёмного комбината.

Основными химическими компонентами нефелинового шлама являются CaO и SiO_2 , соответствующие молярному отношению $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ и составляющие в сумме 85–88 %. Минералогический состав нефелинового шлама представлен, в основном, двухкальциевым силикатом $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, содержание которого составляет 70–75 мас.%. В качестве второстепенных фаз присутствуют гидросиликаты кальция, гидроферриты, алюмоферриты кальция, гидроксидные соединения железа. Химический состав представлен в табл. 3.5.

Наличие в составе нефелинового шлама оксидов кальция и кремния дает возможность при подшихтовке соответствующими оксидами получить керамические пигменты с различными кристаллическими структурами. Процессы формирования кристаллических структур с участием двухкальциевого силиката должны идти более интенсивно, чем при использовании чистых оксидов кальция и кремния, поскольку при нагревании в структуре двухкальциевого силиката происходят полиморфные превращения. Согласно исследованиям Брэдига М.А. двухкальциевый силикат имеет четыре основные полиморфные модификации: высокотемпературные α -2CaO·SiO₂ и α' -2CaO·SiO₂ и низкотемпературные β -2CaO·SiO₂ и γ -2CaO·SiO₂. α -C₂S, α' -C₂S и γ -C₂S имеют область стабильного существования, а β -C₂S – температурную область метастабильного состояния. Фазовые переходы между модификациями осуществляются по схеме:



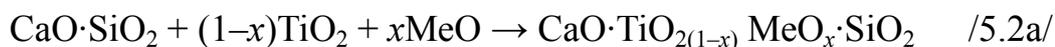
Ромбический γ -C₂S является стабильным при комнатной температуре. При нагревании до 850 °С γ -C₂S, без изменения типа кристаллической решётки, переходит в α' -C₂S, а последний при 1440 °С – в гексагональный α -C₂S. Охлаждение расплава до 2130 °С приводит к началу кристаллизации α -C₂S, а дальнейшее охлаждение – к полиморфному превращению этой модификации при 1440 °С в α' -C₂S, которая примерно при температуре 675 °С превращается в моноклинный β -C₂S, метастабильный при нормальных условиях и поэтому полностью или частично переходящий в интервале температур 670 – 200 °С в γ -C₂S. По мнению М.А. Брэдинга, полиморфные модификации β -C₂S (при температурах ниже 675 °С) и α' -C₂S (при температуре ниже 850 °С) обладают большой свободной энергией Гиббса, поэтому они не устойчивы и при этом легко протекают фазовые превращения [194].

Компонентные составы сфеновых пигментов представлены в табл. 5.4.

Для получения стехиометрического состава сфена по реакции /5.2/ смешивали природный волластонит и оксид титана в количестве 59,2 мас. % волластонита и 40,8 мас. % оксида титана.



Пигменты получают путем введения солей хромофоров в смесь волластонита и оксида титана по реакции:



где $x = 0,1, 0,5, 0,9$ моль.

Керамические пигменты с использованием двухкальцевого силиката получают путем введения в смесь, содержащую мас. %: 43.87 отходов, 15.31 глинозема и 40.82 оксида титана окрашивающих солей в количестве 5.0–20.0 мас. % в пересчёте на оксид (по реакции 5.3).



Таблица 5.4

Состав сфеновых пигментов, из волластонита и двухкальцевого силиката

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %						
	CaSiO ₃	SiO ₂	TiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
пигменты из волластонита							
КП1	59,18	–	40,82	–	–	–	–
BC1- BC3	59,34– 59,95	–	20,67– 36,83	3,83– 19,38	–	–	–
BC4- BC6	59,34– 59,95	–	20,67– 36,82	–	3,84– 19,38	–	–
BC7- BC9	53,3– 58,10	–	25,7– 38,10	–	–	3,80– 21,0	–
BC10- BC12	49,15– 58,0	–	16,95– 38,0	–	–	–	4,0– 22,0
пигменты из двухкальцевого силиката							
	Ca ₂ SiO ₄	SiO ₂	TiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
КП2	43,87	15,31	40,82	–	–	–	–
HC13- HC16	34,40– 40,85	12,00– 14,25	33,60– 39,90	5–20	–	–	–
HC17- HC20	34,40– 40,85	12,00– 14,25	33,60– 39,90	–	5–20	–	–
HC21- HC24	34,40– 40,85	12,00– 14,25	33,60– 39,90	–	–	5–20	–
HC25- HC28	34,40– 40,85	12,00– 14,25	33,60– 39,90	–	–	–	5–20

В реакции синтеза сфена с использованием двухкальцевого силиката сочли нецелесообразным вводить оксиды-хромофоры вместо TiO₂ путём эквимольного замещения, снижая его количество, поскольку при этом SiO₂ остаётся в избытке и вступает в реакцию с оксидами-хромофорами с образованием силикатов.

Температура обжига пигментов составляет 1100–1200 °С. Цвет пигментов представлен в табл. 5.5. При нанесении пигментов на глазурованную плитку в качестве надглазурных красок, их оттенки при взаимодействии с флюсом становятся более яркими (табл. 5.5).

Рентгенограммы показывают, что в сфеновой пробе, синтезированной из волластонита при температуре обжига 1100 °С доминирующей

фазой является волластонит ($d = 0,774, 0,403, 0,386$ нм), также присутствуют сфен ($d = 0,497, 0,326, 0,261$ нм), рутил ($d = 0,249, 0,230, 0,169$ нм). На рентгенограмме этой же пробы, но при температуре обжига $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ доминирующей фазой становится сфен, сохраняются рефлексы, характерные для рутила (рис. 5.8). При небольших концентрациях хромофоров $4,0\text{--}8,0$ мас. % формируется основная структура сфена, в небольшом количестве присутствуют волластонит, рутил, а также титанаты железа Fe_2TiO_5 ($d = 0,353, 0,250$ нм), кобальта Co_2TiO_4 ($d = 0,254, 0,150$ нм), хрома Cr_2TiO_5 ($d = 0,262, 0,243$ нм).

Таблица 5.5

Цвет сфеновых пигментов и надглазурных красок

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{\text{обж}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет надглазурных красок $T_{\text{обж}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$
BC1	Co^{2+}	серовато-синий	серовато-синий
BC2		светло-синий	светло-синий
BC3		синий	ярко-синий
BC4	Ni^{2+}	бежевый	светло-зелёный
BC5		зеленовато-жёлтый	зеленовато-жёлтый
BC6		салатно-зеленый	лимонный
BC7	Cr^{3+}	серый	коричневато-оливковый
BC8		зеленовато-серый	зеленовато-коричневый
BC9		темно-зеленый	темно-зеленый
BC10	Fe^{3+}	бежевый	абрикосовый
BC11		коричневый	светло-коричневый
BC12		тёмно-коричневый	коричневый
HC13	Co^{2+}	голубовато-зелёный	зеленовато-синий
HC14		голубовато-зелёный	зеленовато-синий
HC15		серо-зелёный	фиолетово-синий
HC17	Ni^{2+}	жёлтый	жёлто-коричневый
HC18		песочно-жёлтый	коричневый
HC 19		горчично-жёлтый	зеленовато-коричневый
HC 21	Cr^{3+}	светло-коричневый	светло-коричневый
HC 22		оливковый	зеленовато-коричневый
HC 23		зеленовато-коричневый	зеленовато-коричневый
HC 25	Fe^{3+}	абрикосовый	жёлтый
HC 26		красно-коричневый	жёлтый
HC 27		красно-коричневый	жёлто-коричневый

При повышении концентрации хромофоров до $7,5\text{--}22,0$ мас. % в пигментах образуется сложная структура, состоящая из нескольких кристаллических фаз – рутила, волластонита, сфена, титанатов кобальта, железа, хрома, при этом сфен не является доминирующей фазой.

Фазовый состав контрольной пробы, полученной на основе двухкальциевого силиката, обожженной при температуре 1100 °С, представлен двухкальциевым силикатом ($d = 0,395, 0,291, 0,212$ нм), оксидом титана в форме рутила ($d = 0,324, 0,249, 0,219$ нм) и сфеном ($d = 0,327, 0,283, 0,209$ нм).

Наибольшую интенсивность имеют дифракционные максимумы, характерные для двухкальциевого силиката. При повышении температуры обжига до 1200 °С формируется структура сфена, также присутствует рутил (рис. 5.8). В пигментах, на основе двухкальциевого силиката, идентифицируются сфен (доминирующая фаза), рутил, титанаты железа, кобальта, хрома. При концентрации оксида хрома Cr_2O_3 более 20,0 мас. % данный оксид выделяется в чистом виде ($d = 0,362, 0,266, 0,167$ нм) наряду с титанатом хрома. При повышении концентрации оксидов-хромофоров в пигментах, на рентгенограммах наблюдается снижение интенсивности сфеновых рефлексов (рис. 5.9), свидетельствующее о нарушении кристаллической структуры при выделении титанатов.

Для пигментов, синтезированных на основе двухкальциевого силиката, снижение интенсивности сфенового рефлекса при повышении концентрации хромофоров не столь значительно, как для сфеновых пигментов на основе волластонита.

Фазовый состав форстеритовых и сфеновых пигментов, определённый по результатам количественного рентгеновского анализа представлен в таблице 5.6.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что синтез сфеновой структуры активнее идёт с участием двухкальциевого силиката, чем с волластонитом. Выход сфена при использовании двухкальциевого силиката на 30–40 % больше. Более высокую активность двухкальциевого силиката в реакциях синтеза можно объяснить полиморфными превращениями, происходящими в процессе обжига, а также отсутствием силоксановых (мостиковых) связей Si-O-Si в островной структуре $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

На ИК-спектре форстеритовой пробы (рис. 5.10) можно выделить две основные области поглощения: область $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ характеризует структуру оливина и обнаруживает три полосы поглощения две интенсивные и широкие в области $1000\text{--}850\text{ см}^{-1}$, представляют колебание ν_3 , слабая полоса в области $845\text{--}815\text{ см}^{-1}$ – колебание ν_1 [161].

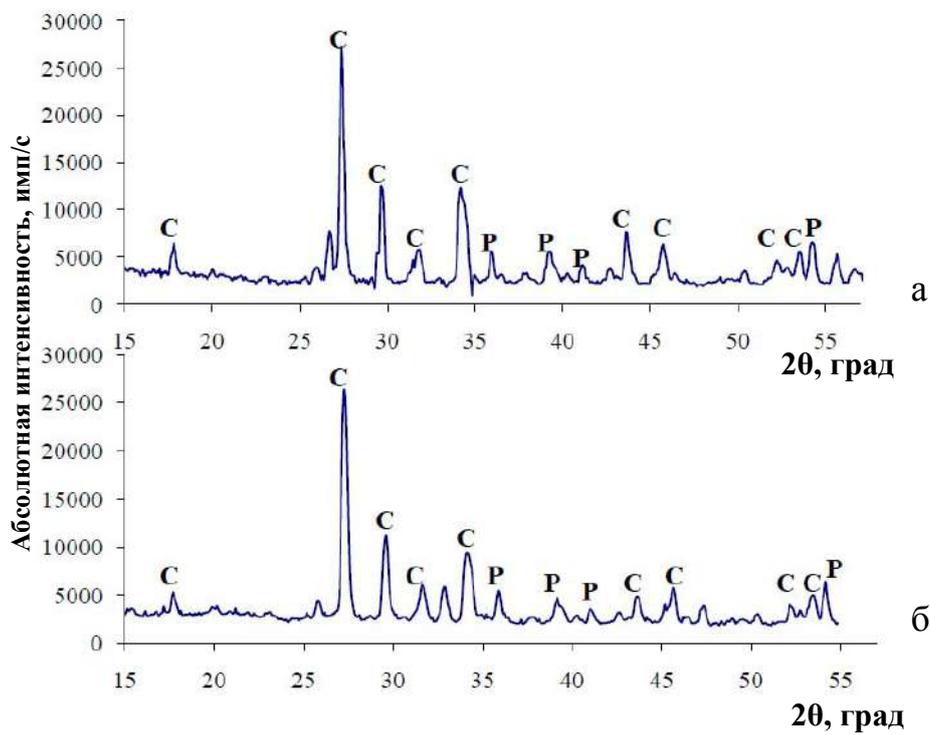


Рис. 5.8. Рентгенограммы проб, полученных с использованием волластонита (а) и двухкальцевого силиката (б) при температуре 1200 °С, С – сфен, Р – рутил

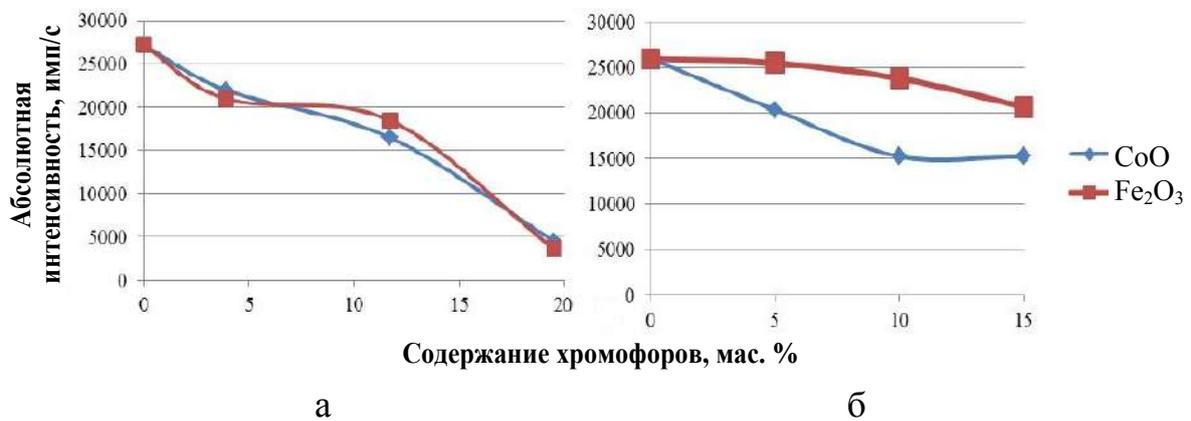
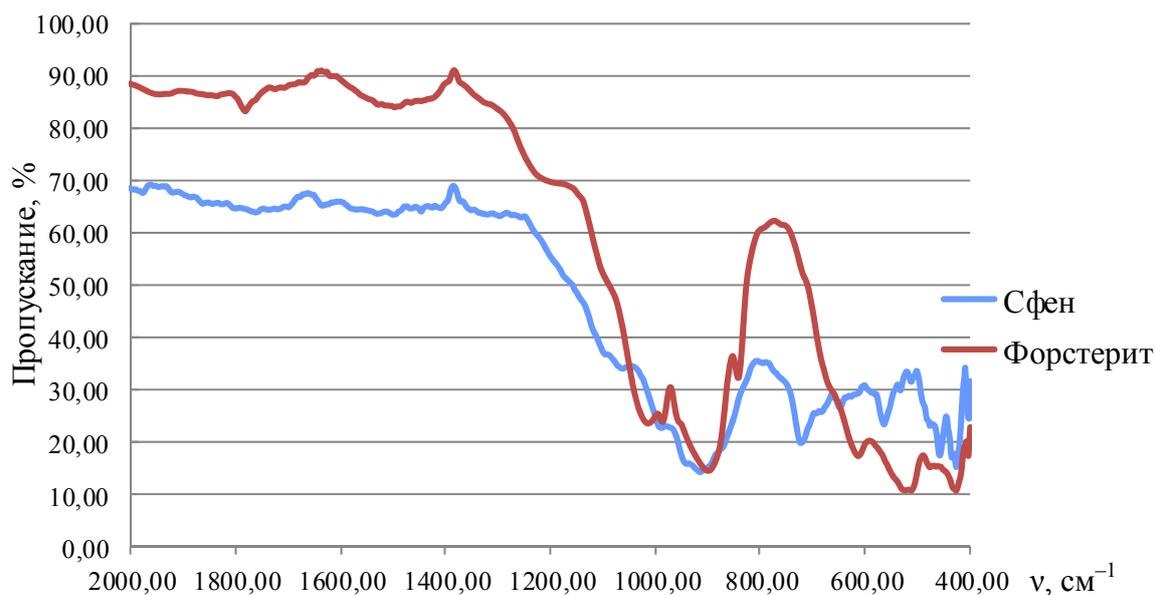


Рис. 5.9. Изменение интенсивности сфенового рефлекса ($d = 0,327$ нм) в зависимости от концентрации хромофоров в пигментах на основе: волластонита (а), двухкальцевого силиката (б)



5.10. ИК-спектры поглощения форстеритовой и сфеновой проб

Колебания, зафиксированные в интервале $820\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, идентифицируются как валентные колебания Ti-O , характерные для сфена. Наличие в спектре полосы 722 см^{-1} указывает на формирование в синтезированной пробе оксида титана. Известно, что для колебаний $\text{Ti}_{\text{VI}}\text{-O}$ -связей в сложных соединениях характерно поглощение в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$, а в оксидах $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$.

Цветовые оттенки сфеновых пигментов на основе волластонита и двухкальциевого силиката различаются между собой, пигменты с одинаковыми хромофорами имеют разную длину волны и чистоту тона (табл. 5.7). Это связано с присутствием оксида железа в исходном сырье, содержащем двухкальциевый силикат [161].

Сфеновые пигменты с CoO имеют голубовато-зеленую окраску, что свидетельствует о тетраэдрической координации иона кобальта. Форстеритовые кобальтсодержащие пигменты окрашены в сиреневые оттенки, их точки цветностей сдвинуты в область пурпурных тонов и цвет данных пигментов характеризуется дополнительной длиной волны.

Никельсодержащие пигменты имеют ярко-желтую (сфеновые) и зеленовато-желтую (форстеритовые) окраску, исходя из этого, можно сделать вывод, что ионы никеля находятся в октаэдрической координации.

Для железосодержащих пигментов характерна красно-коричневая окраска, обусловленная как $d\text{-}d$ -переходами, так и переходами с переносом заряда.

Цвет хромсодержащих пигментов с повышением концентрации Cr_2O_3 меняется от зеленовато-коричневого до зелёного. Это связано

отчасти с уменьшением степени поляризации иона Cr^{3+} , отчасти с выделением оксида хрома в свободном виде.

Таблица 5.6

Фазовый состав некоторых пигментов со структурой форстерита и сфена

Исходная структура	Проектируемая структура	Хромофор MeO (мас. %)	Полученная структура (соотношение кристаллических фаз, %)
Тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	CoO (1,3-49,7) Cr_2O_3 (2,6-66,7)	Форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (72-89), метасиликат магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (11-28) Форстерит (70-79), метасиликат магния (10-13), SiO₂ (3-8), Cr₂O₃ (3-14)
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	CoO (3,8-19,4) Cr_2O_3 (3,8-21,0)	Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (40-62), волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (22-35), рутил TiO_2 (5-8), CoTiO₃ (8-20), Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (40-65), волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (14-28), рутил TiO_2 (5-10), Cr₂TiO₅ (6-17), Cr₂O₃ (3-10)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		CoO (5,0-20,0) Cr_2O_3 (5,0-20,0)	Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (87-92), рутил TiO_2 (3-5), CoTiO₃ (3-10) Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (85-9 %), рутил TiO_2 (3-8), Cr₂TiO₅ (5-12)

Области использования форстеритовых и сфеновых пигментов различны. Пигменты с форстеритовой структурой обладают устойчивостью к высоким температурам (до 1300 °С) и действию расплавленной глазури. Их можно рекомендовать для получения тугоплавких подглазурных красок и цветных глазурей. Сфеновые пигменты более легкоплавки, они предназначены для получения надглазурных красок, окрашивания легкоплавких глазурей, стёкол.

Таблица 5.7

Цветовые характеристики сфеновых и форстеритовых пигментов

№ пигмента	Хромофор	координаты цветности		Длина волны, нм	Чистота тона, %
		x	y		
Сфеновые пигменты на основе волластонита, $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$					
BC1	Co^{2+}	0,32	0,33	490	5
BC2		0,28	0,31	484	15
BC3		0,29	0,32	487	16
BC4	Ni^{2+}	0,37	0,35	590	19
BC5		0,36	0,36	579	21
BC6		0,36	0,37	573	25
BC7	Cr^{3+}	0,34	0,34	560	3
BC8		0,33	0,37	555	20
BC9		0,32	0,40	540	30
BC10	Fe^{3+}	0,38	0,34	592	10
BC11		0,40	0,33	610	14
BC12		0,39	0,34	610	20
Сфеновые пигменты на основе двухкальциевого силиката, $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$					
HC13	Co^{2+}	0,32	0,34	497	9
HC14		0,31	0,34	494	11
HC15		0,28	0,34	493	19
HC17	Ni^{2+}	0,38	0,35	592	21
HC18		0,40	0,36	590	30
HC19		0,42	0,36	590	40
HC21	Cr^{3+}	0,37	0,34	600	15
HC22		0,39	0,35	592	24
HC23		0,36	0,37	573	25
HC25	Fe^{3+}	0,44	0,33	630	27
HC26		0,45	0,33	637	30
HC27		0,49	0,32	650	40
Форстеритовые пигменты, $T_{обж} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$					
Ф-2	Fe^{3+}	0,49	0,33	615	44
Ф-3		0,50	0,33	620	47
Ф-4		0,52	0,32	635	49
Ф-11	Ni^{2+}	0,34	0,35	560	12
Ф-12		0,35	0,36	573	19
Ф-13		0,36	0,36	578	21
Ф-34	Cr^{3+}	0,37	0,34	602	12
Ф-35		0,36	0,35	583	15
Ф-36		0,35	0,37	570	24
Ф-43	Co^{2+}	0,35	0,33	497*	6
Ф-44		0,36	0,31	504*	8
Ф-45		0,39	0,30	504*	16

Примечание: λ^* , нм – дополнительная длина волны

5.2. Керамические пигменты со структурой диортосиликатов, синтезированные с использованием природного волластонита и двухкальцевого силиката

Интересными с точки зрения синтеза окрашенных кристаллических соединений являются структуры минералов, относящиеся к группе мелилита – геленит, гардистонит, окерманит [219, 230, 232, 237, 252]. Это диортосиликаты, имеющие в основе структуры кремнекислородные мотивы из сдвоенных изолированных тетраэдров. Данные минералы можно получить путём синтеза с использованием природного волластонита, или техногенного двухкальцевого силиката (рис. 5.11).

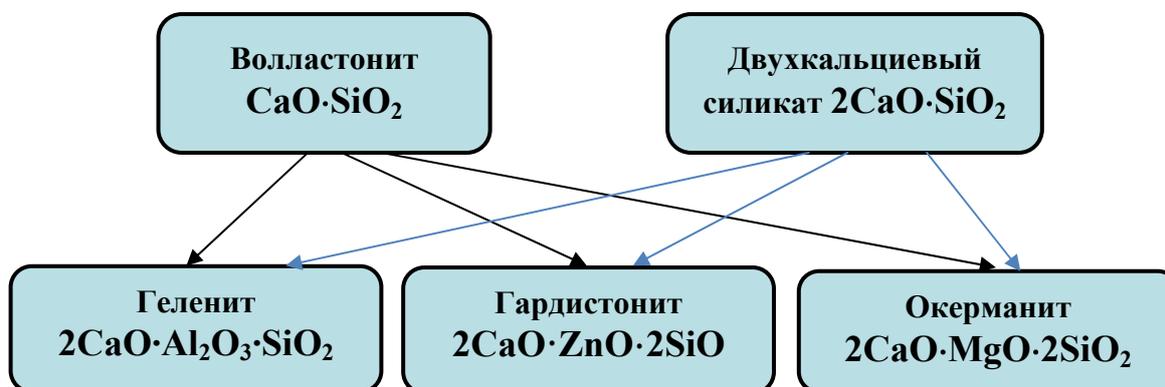


Рис. 5.11. Схема синтеза диортосиликатов

Кристаллическая решетка мелилита в проекции представлена на рис. 5.12. По составу мелилит можно рассматривать как промежуточный минеральный вид в изоморфном ряду, конечными членами которого являются геленит и искусственно получаемый окерманит: $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7] - \text{Ca}_2[\text{MgSi}_2\text{O}_7]$. Изоморфизм создаётся замещением в структуре окерманита иона Mg ионом Al(Zn) при одновременном замещении одного иона Si ионом Al, чем достигается электростатическая нейтральность структуры [147].

Минералы группы мелилита кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Ионы Mg(Al, Zn) лежат на углах и в центре квадрата, причем каждый находится в окружении четырех ионов кислорода. С ними тесно связаны группы Si_2O_7 , лежащие на двойных осях. Ионы Ca^{2+} располагаются в окружении 8 ионов кислорода (структурная установка мелилита по сравнению с кристаллографической оказывается повернутой на 45° вокруг оси c).

Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ – встречается в контактово-метасоматических образованиях среди известняков, реже – в доломитах. Образуется также в шлаках металлургических печей.

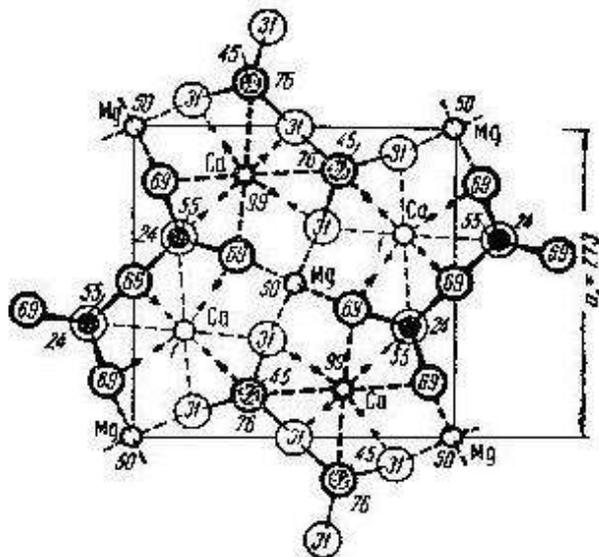


Рис. 5.12. Кристаллическая решётка мелилита в проекции на плоскость (011)

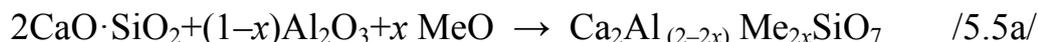
Кристаллизуется обычно в виде короткопризматических кристаллов с квадратным сечением. *Гардистонит* $\text{Ca}_2[\text{ZnSi}_2\text{O}_7]$ – кристаллы образует редко, встречается в зернистых массах. Найден в известном месторождении Франклин (Нью-Джерси, США). *Окерманит* $\text{Ca}_2[\text{MgSi}_2\text{O}_7]$ – присутствует в недонасыщенных кремнезёмом интрузивных и эффузивных породах совместно с нефелином и лейцитом, а также в мелилитовых базальтах и альнеитах. Реже встречается в крупнозернистых щелочных габброидах, генетически связанных с процессами ассимиляции известняков. В чистом виде встречается в доменных шлаках. Наблюдается в толстотаблитчатых, короткостолбчатых, иногда кубооктаэдрических кристаллах. В процессе синтеза структур геленита, гардистонита, окерманита при участии волластонита и нефелинового шлама получены керамические пигменты широкой цветовой гаммы.

Синтез геленита с использованием волластонита осуществляется по реакциям /5.4/, /5.4 а/.



где $x = 0,1; 0,5; 0,9$ моль.

При использовании двухкальциевого силиката синтез геленита проводится по реакциям /5.5/, /5.5а/:



где $x = 0,3, 0,5, 0,7, 1$ моль.

Компонентный состав геленитовых пигментов представлен в табл. 5.8. Обжиг проводили при температурах 1100–1200 °С.

Таблица 5.8

Компонентный состав пигментов со структурой геленита

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %							
	CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
С волластонитом								
ХП1	42,34	–	37,23	20,43	–	–	–	–
ЛВ1-ЛВ4	40,38–42,04	–	35,50–36,97	5,85–18,27	2,72–18,27			
ЛВ5-ЛВ8	40,38–42,04	–	35,50–36,97	5,85–18,27	–	2,72–18,27	–	–
ЛВ9-ЛВ11	36,02–40,9	–	31,68–35,97	8,70–17,77	–	–	5,36–23,60	–
ЛВ12-ЛВ14	35,58–40,79	–	31,29–35,86	8,59–17,72	–	–	–	5,63–24,54
С двухкальциевым силикатом								
ХП2	–	62,77	37,23	–	–	–	–	–
ЛН15-ЛН18	–	63,40–67,42	12,0–33,84	–	2,76–20,58	–	–	–
ЛН19-ЛН21	–	57,52–61,65	32,90–17,06	–	–	–	5,45–25,42	–
ЛН22-ЛН25	–	63,40–67,42	12,0–33,84	–	–	2,76–20,58	–	–
ЛН26-ЛН28	–	56,77–61,47	16,83–32,81	–	–	–	–	5,72–26,40

Оттенки пигментов варьируются при изменении содержания хромофоров и температуры обжига (табл. 5.9). Пигменты с Cr₂O₃ имеют окраску от лимонно-желтой до темно-зеленой. Цвет пигментов, содержащих NiO, с увеличением концентрации оксида изменяется от светло-бирюзового до зеленовато-бирюзового. При повышении температуры обжига до 1200 °С никельсодержащие пигменты приобрели серовато-белую и серо-голубую окраску. Кобальтсодержащие пигменты окрашены в ярко-голубые и сине-зеленые тона. При повышении температуры до 1200 °С их цвет становится темнее. Пигменты, содержащие Fe₂O₃, с увеличением концентрации оксида изменяют окраску от абрикосового до красно-коричневого.

Фазовый состав пигментов на основе волластонита представлен следующими минералами: доминирующая фаза геленит ($d = 0,307, 0,284, 0,175$ нм), также присутствуют алюминат кальция ($d = 0,554, 0,367, 0,298$ нм) и диалюминат кальция ($d = 0,444, 0,350, 0,323$ нм) (рис. 5.13).

Таблица 5.9

Цвет геленитовых пигментов и красок

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет надглазурных красок $T_{обж} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$
На основе волластонита			
ЛВ-1	Co^{2+}	ярко-голубой	ярко-голубой
ЛВ-2		сине-голубой	синий
ЛВ-3		сине-зеленый	ярко-синий
ЛВ-5	Ni^{2+}	светло-бирюзовый	светло-бирюзовый
ЛВ-6		бирюзовый	бирюзовый
ЛВ-7		зеленовато-бирюзовый	зеленовато-бирюзовый
ЛВ-9	Cr^{3+}	лимонно-жёлтый	лимонно-жёлтый
ЛВ-10		зелёный	светло-зелёный
ЛВ-11		тёмно-зелёный	травянисто-зелёный
ЛВ-12	Fe^{3+}	абрикосовый	абрикосовый
ЛВ-13		кирпичный	кирпично-коричневый
ЛВ-14		красно-коричневый	красно-коричневый
На основе двухкальциевого силиката			
ЛН-15	Co^{2+}	сине-зелёный	серовато-синий
ЛН-18		голубой	фиолетовый
ЛН-22	Ni^{2+}	коричнево-серый	зеленовато-коричневый
ЛН-25		светло-кофейный	зеленовато-коричневый
ЛН-19	Cr^{3+}	ярко-салатный	зелёный
ЛН-21		травянисто-зелёный	травянисто-зелёный
ЛН-26	Fe^{3+}	красно-кирпичный	красно-коричневый
ЛН-27		тёмно-кирпичный	тёмно-кирпичный

Рентгенограммы пигментов, синтезированных с добавлением небольшого количества хромофоров (2,7–5,7 мас. %), показывают, что интенсивность дифракционных рефлексов по сравнению с контрольной пробой увеличивается, но значительных изменений в структуре не происходит. Кроме вышеперечисленных кристаллических фаз в никельсодержащих и кобальтсодержащих пигментах присутствуют шпинели NiAl_2O_4 ($d = 0,465, 0,243$ нм), CoAl_2O_4 ($d = 0,244, 0,156$ нм). Оксиды железа и хрома выделяются в свободном виде при содержании данных оксидов в пигментах 0,1 моль (соответственно 5,36 и 5,63 мас. %).

Рентгенограммы проб, полученных с использованием двухкальциевого силиката, свидетельствуют об образовании в пигментах основной кристаллической структуры геленита ($d = 0,285, 0,231, 0,176$ нм). Некоторые рефлексы небольшой интенсивности относятся к остаточной структуре двухкальциевого силиката ($d = 0,379, 0,267, 0,189$ нм). Фазовый состав пигментов также включает в себя шпинели NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , оксиды Cr_2O_3 и Fe_2O_3 при содержании их в пигментах 0,1 моль.

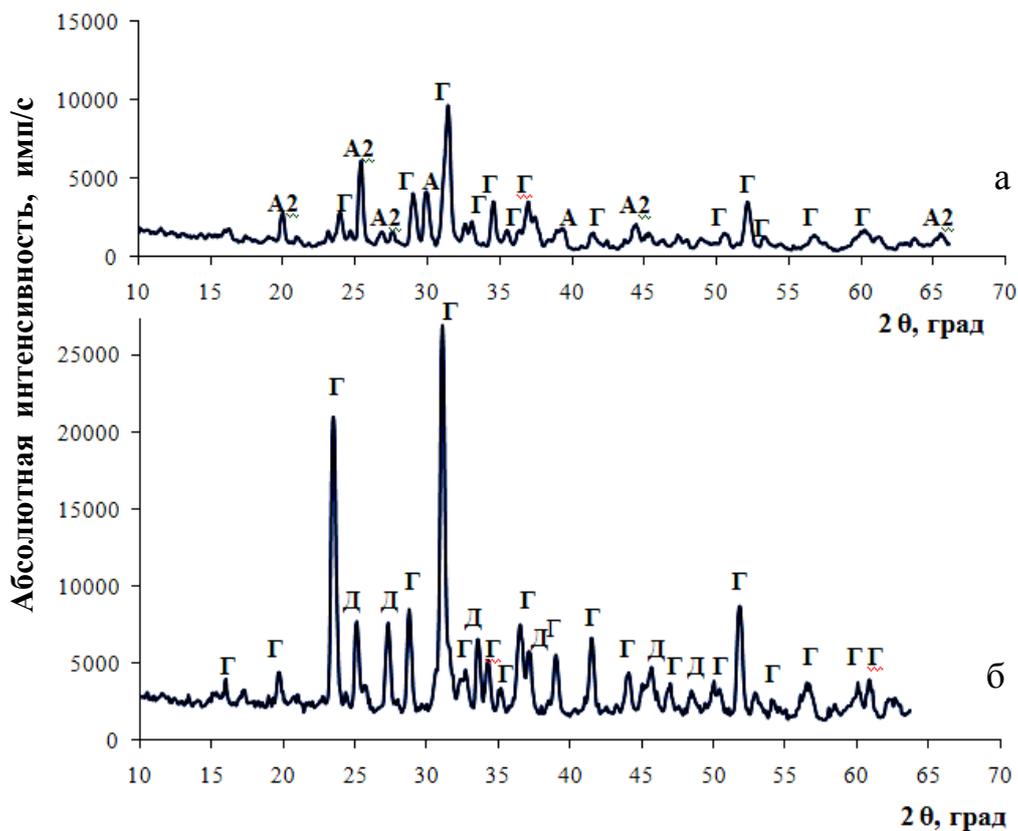


Рис. 5.13. Рентгенограммы геленитовых проб, на основе волластонита (а) и двухкальциевого силиката (б), Γ – геленит, А – CaAl_2O_4 , А2 – CaAl_4O_7 , Д – Ca_2SiO_4

Сравнение рентгенограмм геленитовых проб из волластонита и из двухкальциевого силиката (рис. 5.13 а, б) показывает, что интенсивность дифракционных максимумов, характерных для геленита выше для пробы, полученной с использованием двухкальциевого силиката.

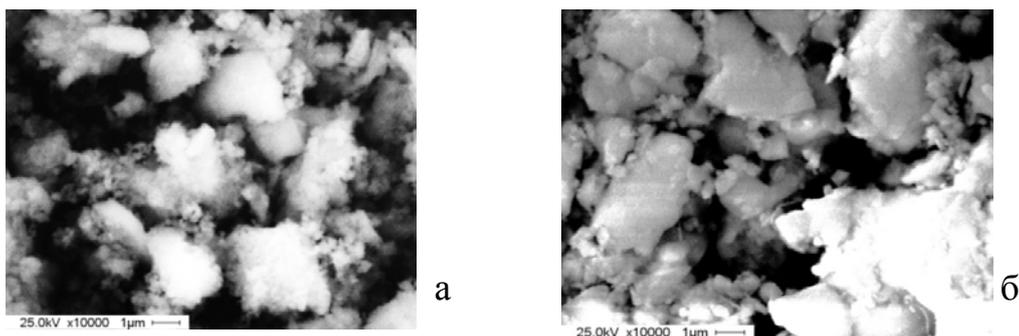
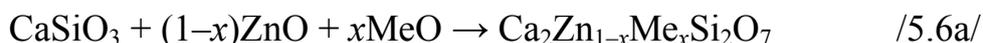


Рис. 5.14. Микрофотографии геленитовых проб, полученных с использованием волластонита (а), и двухкальциевого силиката (б)

Исследования геленитовых пигментов с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 5.14 а, б) показали, что порошки пигментов, синтезированных с использованием волластонита, имеют частицы тетрагональной, октаэдрической формы, с размытыми очертани-

ями. Образцы, полученные из двухкальциевого силиката, имеют хорошо сформированные частицы короткостолбчатой, тетрагональной формы.

Гардистонитовые пигменты предложено синтезировать с использованием **воластонита** и **двухкальциевого силиката** по реакциям /5.6/, /5.6a/, /5.7/, /5.7a/:



где $x = 0,3, 0,5, 0,7, 1$ моль.

Компонентный состав гардистонитовых пигментов приведён в табл. 5.10. Пигменты обжигали при температурах 1100–1200 °С, затем спек размалывали до остатка на сите № 0063 не более 0,2 %.

Таблица 5.10

Компонентный состав гардистонитовых пигментов на основе воластонита и двухкальциевого силиката

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас.%							
	CaSiO ₃	Ca ₂ SiO ₄	ZnO	SiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
С воластонитом								
ХП1	74,12	–	25,88	–	–	–	–	–
ХВ1-ХВ4	74,26– 75,13	–	7,87– 23,34	–	2,40– 17,00	–	–	–
ХВ5-ХВ8	74,26– 75,13	–	7,87– 23,34	–	–	2,40– 17,00	–	–
ХВ9-ХВ12	63,96– 72,48	–	6,70– 22,77	–	–	–	4,75– 29,34	–
ХВ13-ХВ16	63,00– 72,30	–	6,59– 22,72	–	–	–	–	4,98– 30,41
С двухкальциевым силикатом								
ХП2	–	54,95	25,88	19,17	–	–	–	–
ХН17-ХН20	–	55,06– 55,70	7,87– 23,33	19,21– 19,43	2,40– 17,00	–	–	–
ХН21-ХН24	–	55,06– 55,70	7,87– 23,33	19,21– 19,43	–	2,40– 17,00	–	–
ХН25-ХН28	–	47,42– 55,74	6,70– 22,77	16,54– 18,74	–	–	4,75– 29,34	–
ХН29-ХН32	–	46,70– 53,60	6,59– 22,72	16,30– 18,70	–	–	–	4,98– 30,41

Пигменты имеют широкую гамму оттенков. Хромсодержащие пигменты окрашены в зеленовато-коричневые тона, железосодержащие пигменты имеют яркую золотисто-оранжевую и шоколадно-

коричневую окраску, пигменты с CoO – окрашены в синие и сине-зелёные оттенки, пигменты с NiO – в зеленовато-песочные и кофейные тона. Цвет пигментов представлен в табл. 5.11.

Рентгенофазовый анализ показал, что полное формирование структуры гардистонита из волластонита происходит при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5.15). На рентгенограмме холостой пробы (без хромофоров), обожженной при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$, присутствуют как гардистонитовые рефлексы ($d = 0,309, 0,287, 0,248\text{ нм}$), так и волластонитовые ($d = 0,764, 0,385, 0,256\text{ нм}$). Для пробы, обожжённой при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, почти все наблюдаемые дифракционные максимумы характерны для гардистонитовой структуры.

Таблица 5.11

Цвет гардистонитовых пигментов и надглазурных красок

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{\text{обж}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$	Цвет надглазурных красок $T_{\text{обж}} = 850\text{ }^\circ\text{C}$
На основе волластонита			
XB-1	Co^{2+}	серо-голубой	серо-голубой
XB-2		голубой	фиолетово-синий
XB-3		сине-зелёный	фиолетово-синий
XB-5	Ni^{2+}	серовато-зелёный	зеленовато-песочный
XB-6		зеленовато-песочный	зеленовато-охристый
XB-7		зеленовато-песочный	охристый
XB-9	Cr^{3+}	розовато-бежевый	коричневый
XB-10		бежево-зелёный	зеленовато-коричневый
XB-11		бежево-зелёный	оливковый
XB-13	Fe^{3+}	золотистый	золотистый
XB-14		золотисто-оранжевый	золотисто-оранжевый
XB-15		золотисто-оранжевый	золотисто-коричневый
На основе двухкальциевого силиката			
XH-17	Co^{2+}	серо-голубой	светло-фиолетовый
XH-18		синий	фиолетовый
XH-19		зеленовато-синий	тёмно-фиолетовый
XH-22	Ni^{2+}	светло-кофейный	желтовато-охристый
XH-23		кофейный	охристый
XH-24		коричневый	охристый
XH-25	Cr^{3+}	розовато-бежевый	коричневый
XH-26		светло-оливковый	шоколадно-коричневый
XH-27		светло-оливковый	коричневый
XH-29	Fe^{3+}	коричневый	красно-коричневый
XH-30		шоколадно-коричневый	шоколадно-коричневый
XH-31		тёмно-коричневый	тёмно-коричневый

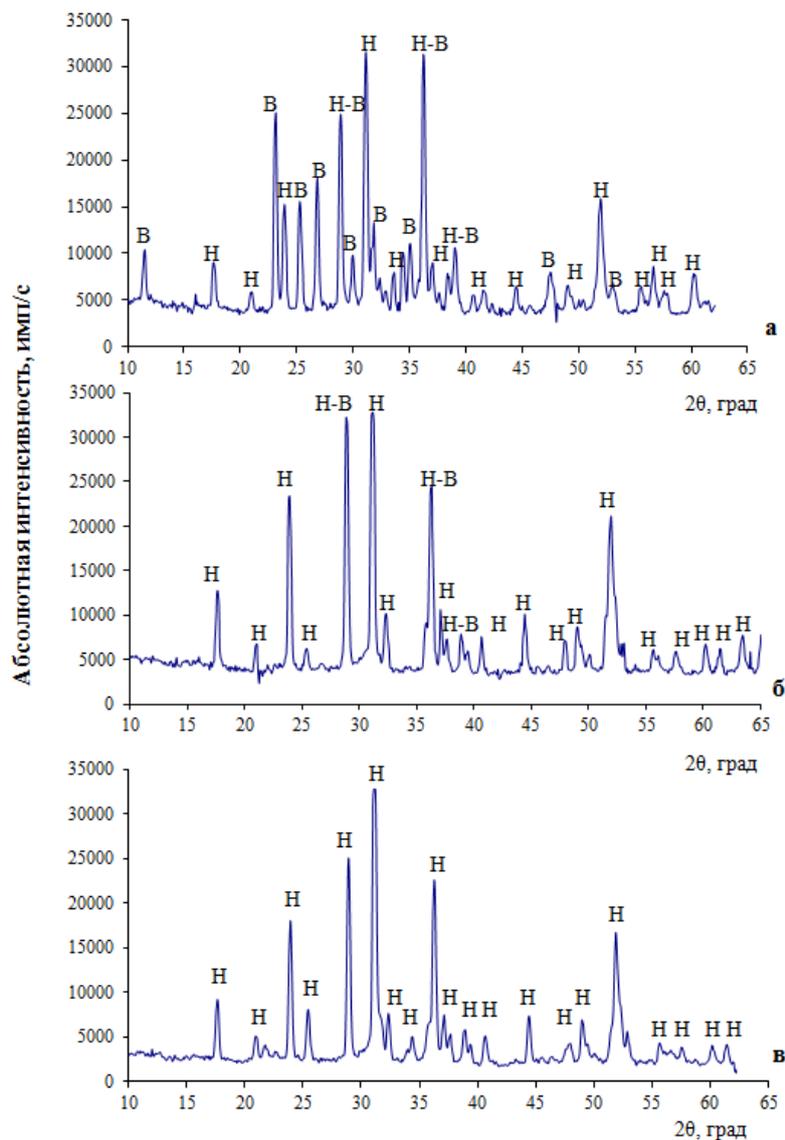


Рис. 5.15. Рентгенограммы гардистонитовых проб, полученных из волластонита – $T_{обж} = 1100^{\circ}C$ (а), $T_{обж} = 1200^{\circ}C$ (б), и двухкальцевого силиката – $T_{обж} = 1100^{\circ}C$ (в); Н – гардистонит, В – волластонит

При добавлении хромофоров основная структура не изменяется, но появляются дополнительные кристаллические фазы. В никельсодержащих пигментах идентифицируется свободный NiO ($d = 0,240, 0,208, 0,147$ нм) при концентрации данного оксида 0,3 моль (7,23 мас. %). В хромсодержащих и железосодержащих пигментах при содержании Cr_2O_3 и Fe_2O_3 0,1 моль (4,8–5 мас. %) наблюдается присутствие шпинелей $ZnCr_2O_4$ ($d = 0,251, 0,241, 0,208$ нм) и $ZnFe_2O_4$ ($d = 0,298, 0,254, 0,162$ нм). Исключение составляют кобальтовые пигменты: добавка кобальта 0,1 моль (2,4 мас. %) стимулирует кристаллизацию гардистонита, при добавлении 0,3 моль (7,23 мас. %) CoO, оксид в свободной форме не идентифицируется.

При синтезе гардистонита с использованием двухкальциевого силиката данная структура полностью формируется уже при температуре 1100 °С. Но в пигментах так же присутствуют дополнительные кристаллические фазы: NiO в никелевых пигментах, шпинели ZnCr₂O₄ и ZnFe₂O₄ в хромсодержащих и железосодержащих пигментах.

При повышении концентрации оксидов хрома и железа до 0,3 моль образующиеся шпинели подавляют процесс формирования гардистонитовой структуры.

Наличие в фазовом составе пигментов хромсодержащих шпинелей обуславливает проявление **александритового эффекта** 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 Cr₂O₃ ионы хрома начинают встраиваться и в более рыхлую структуру гардистонита, в результате образуется зелёная окраска. Изменение окраски также может быть связано с разрыхлением структуры шпинели при увеличении количества ионов-хромофоров по аналогии с изменением окраски гранатов [195].

Микрофотографии гардистонитовых образцов (рис. 5.16), полученных с использованием волластонита и двухкальциевого силиката показывают, что морфология и размер кристаллов обеих проб примерно одинаковы и соответствуют описанию кристаллов гардистонита.

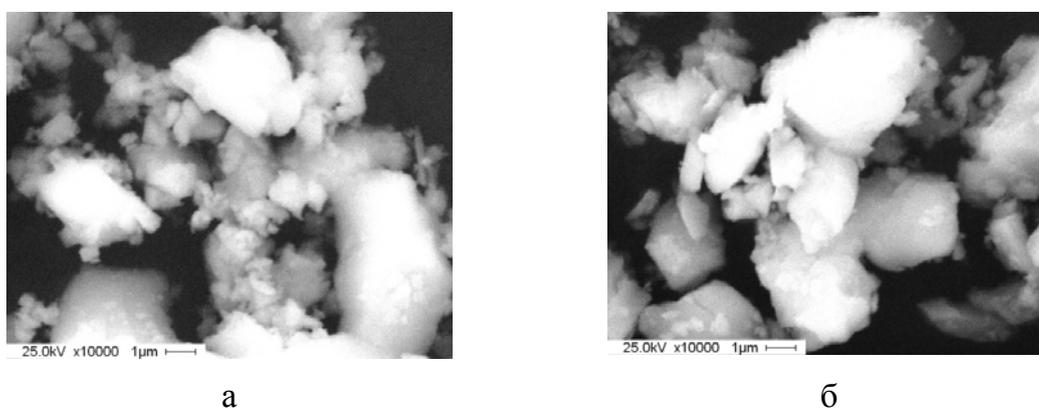
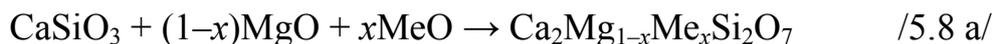


Рис. 5.16. Микрофотографии гардистонитовых образцов, полученных с использованием волластонита (а) и нефелинового шлама (б)

Синтез **окерманита из волластонита** осуществляли по реакции /5.8/:



Для получения окерманита смешивали природный волластонит и оксид магния в количестве 85,29 мас. % и 14,71 мас. % соответственно. Пигменты получали путем введения солей хромофоров в смесь по реакции /5.8 а/:



где $x = 0,1; 0,5; 0,9$ моль.

Синтез окерманита с использованием двухкальциевого силиката проводили по реакциям /5.9/ и /5.9 a/:



где $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ моль.

Компонентный состав пигментов приведён в табл. 5.12, цвет пигментов и надглазурных красок представлен в табл. 5.13.

Таблица 5.12

Компонентный состав окерманитовых пигментов на основе волластонита и двухкальциевого силиката

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %							
	CaSiO ₃	Ca ₂ SiO ₄	MgO	SiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
С волластонитом								
ХП1	85,29	–	14,71	–	–	–	–	–
ОВ1-ОВ4	78,25– 84,21	–	4,05– 13,07	–	2,72– 17,70	–	–	–
ОВ5-ОВ8	78,25– 84,21	–	4,05– 13,07	–	–	2,72– 17,70	–	–
ОВ9-ОВ11	70,73– 81,92	–	6,10– 12,71	–	–	–	5,37– 23,17	–
ОВ12-ОВ14	69,88– 81,69	–	6,02– 12,68	–	–	–	–	5,63– 24,10
С двухкальциевым силикатом								
ХП2	–	63,24	14,71	22,05	–	–	–	–
ОН15-ОН18	–	58,00– 62,43	4,05– 13,07	20,24– 21,78	2,72– 17,71	–	–	–
ОН19- ОН22	–	58,00– 62,43	4,05– 13,07	20,24– 21,78	–	2,72– 17,71	–	–
ОН23-ОН25	–	52,44– 60,73	6,10– 12,71	18,29– 21,19	–	–	5,37– 23,17	–
ОН26-ОН28	–	51,81– 60,56	6,02– 12,68	18,07– 21,13	–	–	–	5,63– 24,1

Окерманитовые пигменты, содержащие оксид кобальта, окрашены в синие и серовато-синие цвета, никельсодержащие пигменты имеют зеленовато-бежевую и светло-оливковую окраску, а железосодержащие пигменты – песочную и насыщенную коричневую окраску.

При повышении температуры от 1100 °С до 1200 °С цвет кобальтсодержащих пигментов становится ярче. Цвет никельсодержащих пигментов зависит не только от изменения температуры, но и от концен-

трации NiO. При увеличении температуры обжига от 1100 °С до 1200 °С окраска пигментов с содержанием оксида никеля до 8 % становится более интенсивной, а цвет пигментов с содержанием NiO 13–17 мас. % темнеет.

Таблица 5.13

Цвет окерманитовых пигментов и надглазурных красок

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{обж} = 1100\text{ °С}$	Цвет надглазурных красок $T_{обж} = 850\text{ °С}$
На основе волластонита			
ОВ-1	Co ²⁺	светло-синий	серовато-фиолетовый
ОВ-2		синий	фиолетовый
ОВ-3		зеленовато-синий	темно-фиолетовый
ОВ-5	Ni ²⁺	светло-салатный	светло-салатный
ОВ-6		салатный	салатный
ОВ-7		светло-оливковый	желто-салатный
ОВ-9	Cr ³⁺	зеленовато-коричневый	травянисто-зелёный
ОВ-10		оливково-зелёный	травянисто-зелёный
ОВ-12	Fe ³⁺	розовато-бежевый	розовато-бежевый
ОВ-13		красновато-вишневый	коричневый
ОВ-14		шоколадный	шоколадно-коричневый
На основе двухкальциевого силиката			
ОН-15	Co ²⁺	серый	сиреневый
ОН-16		сине-серый	сиренево-фиолетовый
ОН-17		серо-синий	фиолетовый
ОН-19	Ni ²⁺	кофе с молоком	светло-салатный
ОН-20		кофе с молоком	салатный
ОН-21		кофе с молоком	салатный
ОН-23	Cr ³⁺	желто-зелёный	оливково-зелёный
ОН-24		оливковый	коричневато-зелёный
ОН-25		тёмно-оливковый	коричневато-зелёный
ОН-26	Fe ³⁺	песочный	жёлтый
ОН-27		темно-песочный	песочный
ОН-28		зеленовато-песочный	жёлто-коричневый

Часть пигментов при температуре 1200 °С перешла в расплавленное состояние. Оптимальной следует признать температуру 1100 °С, при которой пигменты проявляют максимально яркий цвет и не оплавляются.

Фазовый состав образцов, полученных с использованием волластонита при температуре 1200 °С, представлен несколькими кристаллическими фазами: мервинитом ($d = 0,469, 0,315, 0,303$ нм), окерманитом ($d = 0,287, 0,210, 0,167$ нм), волластонитом ($d = 0,491, 0,406, 0,247$ нм) (рис. 5.17). Доминирует структура мервинита.

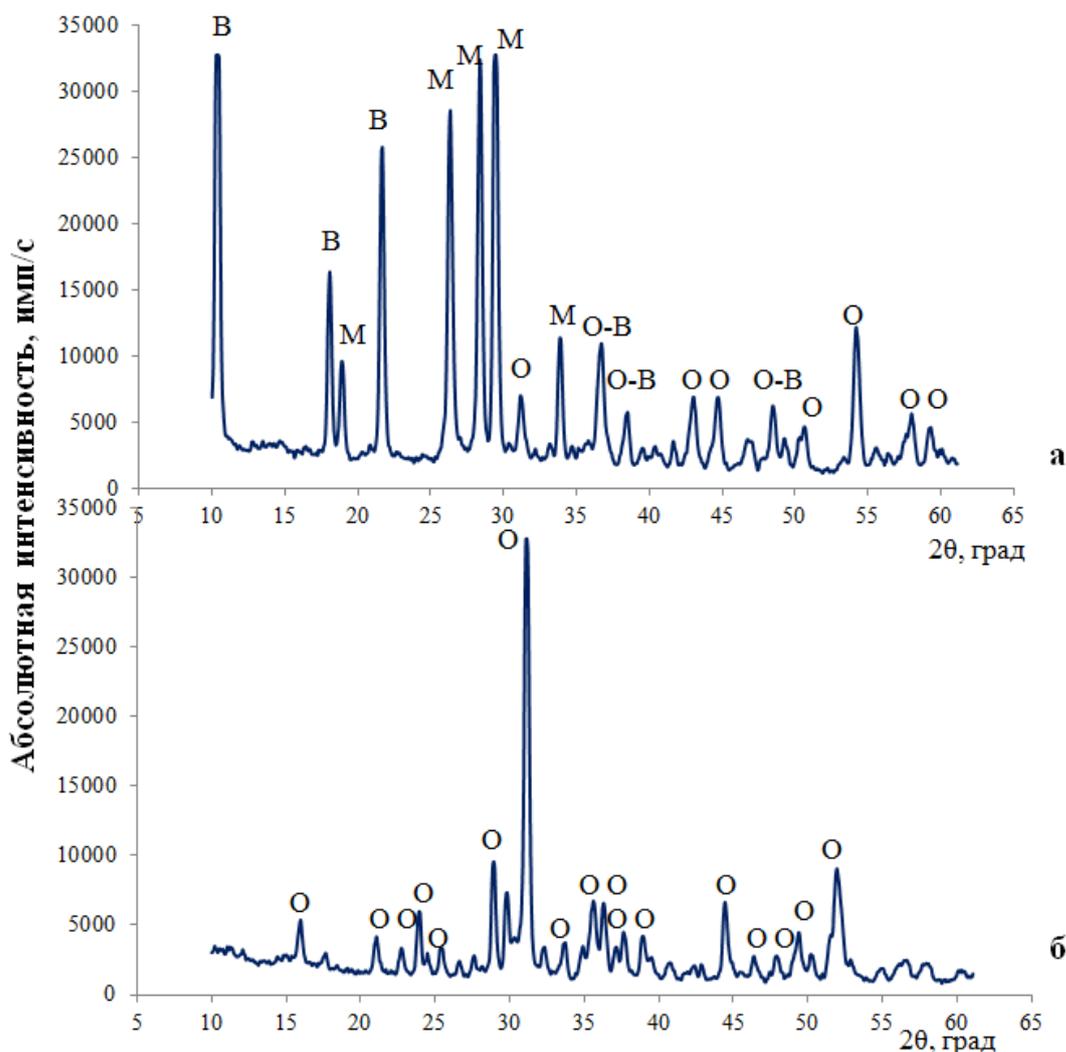


Рис. 5.17. Рентгенограммы окерманитовых проб, полученных с использованием волластонита (а) и двухкальцевого силиката (б) при температуре обжига 1200 °С; М-мервинит, В-волластонит, О-окерманит

При добавлении оксида кобальта, в количестве 0,1 моль (2,7 мас. %) интенсивность окерманитового рефлекса $d = 0,288$ нм растёт, что свидетельствует о некотором минерализующем воздействии CoO на синтез окерманитовой структуры. Но рефлексы, характерные для окерманита, не становятся доминирующими.

При дальнейшем повышении концентрации оксида кобальта интенсивность всех дифракционных максимумов снижается, CoO не фиксируется на рентгенограммах в виде самостоятельной фазы. Рентгенограммы железосодержащих пигментов показывают, что с повышением концентрации Fe_2O_3 общая интенсивность дифракционных максимумов

снижается. Начиная с концентрации Fe_2O_3 0,3 моль (15,6 мас. %), данный оксид фиксируется в пигментах в виде самостоятельной фазы ($d = 0,368, 0,269, 0,251$ нм). В хромсодержащих пигментах вместо окерманитовой структуры формируется монтичеллит ($d = 0,362, 0,266, 0,181$ нм), кроме этого наблюдается присутствие шпинели MgCr_2O_4 ($d = 0,251, 0,208, 0,147$ нм).

Рентгенофазовый анализ окерманитовых проб полученных с использованием двухкальциевого силиката показал, что доминирующей фазой при температурах 1100 °С и 1200 °С является окерманит.

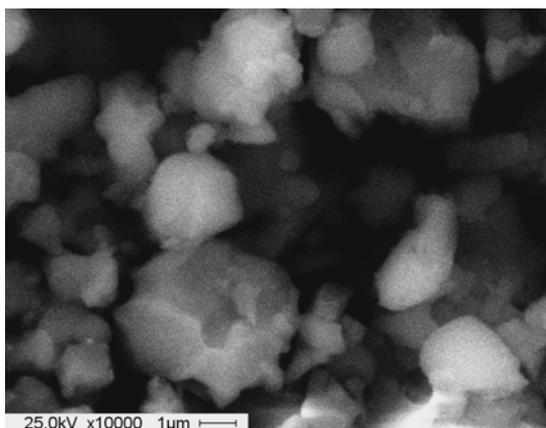
В пигментах с оксидом кобальта при изменении концентрации CoO с 0,1 моль до 0,7 моль наблюдается сначала увеличение интенсивности основного дифракционного максимума, характерного для окерманита, а затем снижение. Оксид кобальта при синтезе окерманитовых пигментов полностью встраивается в структуру и в свободном виде не выделяется.

На рентгенограммах железосодержащих окерманитовых пигментов с содержанием оксида железа 0,3 моль данный оксид фиксируется в виде самостоятельной фазы ($d = 0,368, 0,269, 0,251$ нм), что препятствует дальнейшему формированию кристаллической структуры и приводит к снижению общей интенсивности дифракционных пиков.

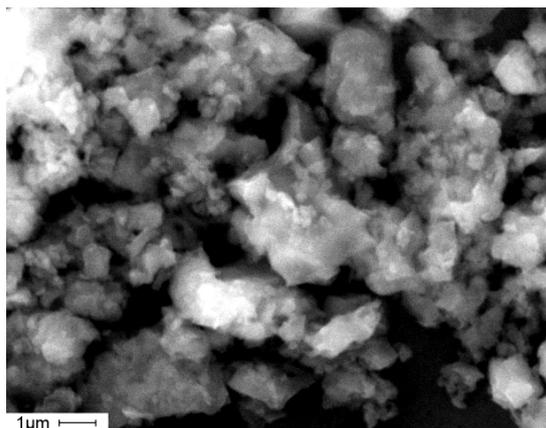
В хромсодержащих пигментах кроме окерманита присутствует шпинель MgCr_2O_4 . Сравнительный анализ рентгенограмм окерманитовых пигментов, полученных с использованием волластонита и двухкальциевого силиката, свидетельствует о том, что окерманитовая структура синтезируется более успешно в пигментах на основе двухкальциевого силиката.

По микрофотографиям окерманитовых проб (рис. 5.18) можно наблюдать, что образцы, полученные как с использованием волластонита, так и из двухкальциевого силиката, имеют форму кристаллов, характерную для минералов группы мелилита. Отличия проявляются в размерах кристаллов: образцы из волластонита имеют размер зёрен 0,5–2,5 мкм, а для окерманитовых образцов из двухкальциевого силиката характерны кристаллы более крупного размера 1,5–3,0 мкм.

Геленит, гардистонит и окерманит относятся к группе мелилита, имеют одинаковую симметрию кристаллической решётки и характеризуются похожими морфологическими свойствами кристаллов. Микрофотографии (рис. 5.16, 5.18), подтверждающие, что гардистонитовые и окерманитовые образцы, полученные как с использованием волластонита, так и нефелинового шлама, имеют похожую микроструктуру. Форма кристаллов – толстотаблитчатая, короткостолбчатая тетрагональная, октаэдрическая – характерная для минералов группы мелилита. Геленитовые образцы отличаются нечёткими очертаниями кристаллов (рис. 5.14).



а



б

Рис. 5.18. Микрофотографии окерманитовых образцов, полученных с использованием волластонита а) и двухкальцевого силиката б)

Вид спектральных кривых отражения пигментов (рис. 5.19) свидетельствует о том, что при внедрении хромофоров одного типа в структуры геленита, гардистонита и окерманита образуется примерно одинаковая окраска, различающаяся лишь оттенками.

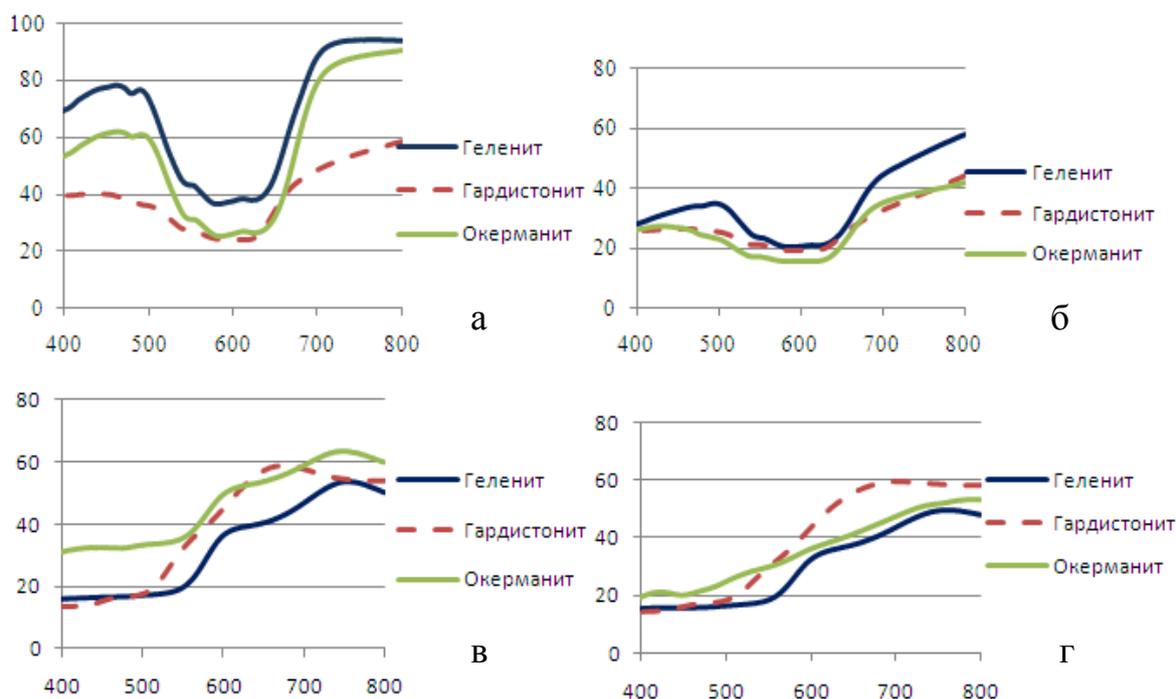


Рис. 5.19. Спектральные кривые отражения пигментов с CoO (а, б) и Fe_2O_3 (в, г), синтезированных с использованием волластонита (а, в) и двухкальцевого силиката (б, г)

В структуре перечисленных диортосиликатов встраивание ионов-хромофоров может идти в позициях Mg (Al, Zn) (координационное число равно 4) или Ca (координационное число равно 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. 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 глубину.

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

Спектры отражения пигментов подтверждают ухудшение окраски кобальтсодержащих пигментов, полученных с использованием двухкальциевого силиката, из-за содержания оксида железа, вызывающего искажение цвета. Кривые отражения становятся более «сглаженными», уменьшается глубина максимума поглощения. Для железосодержащих пигментов изменения окраски практически не наблюдается.

Надглазурные краски на основе пигментов со структурами диортосиликатов обжигали при температурах 800–900 °С. Кобальтсодержащие краски имеют светло-синие, синие тона. Краски, содержащие оксид никеля окрашены в салатные цвета. Для железосодержащих красок характерны коричневато-желтые и шоколадно-коричневые оттенки (табл. 5.9, 5.11, 5.13).

В табл. 5.14 представлены данные о фазовом составе пигментов со структурами диортосиликатов, полученные в результате рентгенофазового анализа. По этим данным можно сделать вывод, что синтез диортосиликатов осуществляется более интенсивно с участием двухкальциевого силиката: выход геленита полнее на 20 %, окерманита на 60 %.

Таблица 5.14

Фазовый состав пигментов со структурой диортосиликатов

Исходная структура	Проектируемая структура	Хромофор MeO (мас. %)	Полученная структура (соотношение кристаллических фаз, %)
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	NiO (2,7–18,3)	Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (67–72), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (3–10), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (5–17), NiAl_2O_4 (6–20)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Cr_2O_3 (5,4–23,6)	Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (62–74), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (4–13), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (5–20), Cr_2O_3 (5–17)
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	NiO (2,8–20,6)	Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (85–96), NiAl_2O_4 (4–15)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Cr_2O_3 (5,5–25,4)	Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (80–95), Cr_2O_3 (5–20)
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	NiO (2,4–17,0)	Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (90–93), NiO (3,0–10,0)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Fe_2O_3 (5,0–22,7)	Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (82–93), ZnFe_2O_4 (7–18)
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	NiO (2,4–17,0)	Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (93–97), NiO (3,0–7,0)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Fe_2O_3 (5,0–22,7)	Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (85–93), ZnFe_2O_4 (7–15)
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Fe_2O_3 (5,6–24,1)	Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (35–40), Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (26–30), Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (25–27), Fe_2O_3 (5–18)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Fe_2O_3 (5,6–24,1)	Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (86–96), Fe_2O_3 (5–14)

Синтез гардистонитовой структуры с использованием двухкальциевого силиката идёт при более низких температурах (1100 °С), чем при использовании волластонита (1200 °С).

5.3. Керамические пигменты со структурой кольцевого силиката кордиерита на основе топазового концентрата

Синтез кордиерита посредством твердофазных реакций изучали многие исследователи. Было установлено, что для подготовки шихтовых смесей могут быть использованы самые разные исходные вещества, важно только, чтобы содержание оксидов магния, алюминия и кремния соответствовало стехиометрическому составу кордиерита. В литератур-

ных источниках есть данные согласно которым изучены схемы возможного образования кордиерита на основе муллита и кремнезёма в сочетании с третьим компонентом: а) периклазом, б) метасиликатом магния, в) ортосиликатом магния, г) смесью орто- и метасиликата магния [196]. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса показали, что наиболее предпочтительно образование кордиерита по первой схеме, т. е. на основе муллита, кремнезёма и периклаза. Л.И. Черепанина и др. [46–48] синтезировали кобальтсодержащие кордиеритовые пигменты из оксидов MgO, Al₂O₃, SiO₂, с минерализатором – борной кислотой.

Кордиерит можно также получить на основе топаза при подшигтовке оксидами магния и кремния или природным тальком и оксидом кремния (реакции синтеза /5.10/, /5.11/) [208, 225, 241, 248].

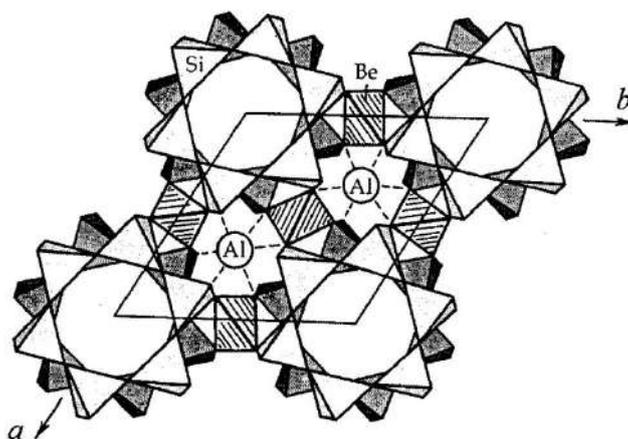
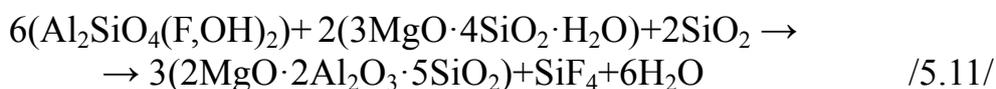
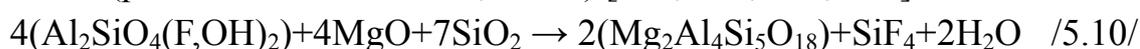


Рис. 5.20. Кристаллическая структура берилла (кордиерита)

Кристаллическая структура кордиерита похожа на структуру берилла (рис. 5.20). Основной мотив структуры берилла представляют шестерные кольца SiO₄ – тетраэдров (Si₆O₁₈), связанные друг с другом в гексагональные колонки.

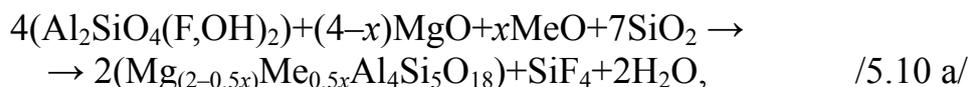
В кордиерите шестерные кольца состоят из четырёх SiO₄ – тетраэдров и двух AlO₄ – тетраэдров (Al₂Si₄O₁₈), и они связаны в гексагональные колонки, а колонки связаны AlO₄ и SiO₄ – тетраэдрами и MgO₆ – октаэдрами.

При синтезе использовали топазовый концентрат № 1 месторождения «Копна» с содержанием основного минерала топаза 90,3 мас. % и топазовый концентрат № 2 с содержанием топаза 70 мас. % (остальные

30 мас. % в концентрате приходятся на кварц). Химический состав исходного сырья представлен в табл. 3.5.

По реакции /5.10/ для подшихтовки топаза требуется 28,9 мас. % SiO_2 , а по реакции /5.11/ – 6 мас. % SiO_2 . Содержащийся в топазовом концентрате № 2 кварц успешно компенсирует необходимое количество SiO_2 для получения стехиометрического кордиерита по реакции /5.10/. В составах кордиеритовых пигментов, синтезированных по реакции /5.11/, использовали топазовый концентрат № 1, а также тальк и оксид кремния в качестве подшихтовочных материалов.

Синтез с хромофорами проводили при эквимольном замещении оксида магния красящими оксидами (реакция /5.10 а/):



где $x = 0.3, 0.5, 1, 2, 3$ моля.

В качестве хромофоров использовали растворимые соли переходных $3d$ -элементов – железа, кобальта, хрома, марганца. Их содержание в составах пигментов варьировалось в пределах 1,5–26,5 мас. %. Шихтовые смеси пигментов по реакции /5.11/ получали путём введения оксидов-хромофоров в смесь топазового концентрата, талька и оксида кремния в количестве 5–20 мас. %. Состав исходных смесей некоторых пигментов представлен в табл. 5.15 и 5.16. Пигменты обжигали при температуре 1100–1300 °С.

Палитра синтезированных пигментов характеризуется яркосиними, голубыми и зелеными оттенками, а также красно-коричневыми и темно-коричневыми, в зависимости от вида и концентрации хромофора. Пигменты с кобальтом имеют яркую голубую и ультрамариновую окраску. Повышение концентрации хромофора с 0,3 моль до 3 моль способствовало изменению оттенка цвета.

Для пигментов с Fe_2O_3 характерна красно-коричневая и шоколадно-коричневая окраска. Хромсодержащие пигменты имеют салатно-травянистую окраску. Оксид марганца не даёт яркого окрашивания пигментов, получаемая гамма – серая, светло-кофейная.

Окраска пигментов, синтезированных по реакции /5.11/, уступает цветовой гамме пигментов, полученных при подшихтовке топаза оксидом магния (табл. 5.17.). Наиболее чистыми тонами обладают пигменты с содержанием хромофоров 5–10 мас. %, при дальнейшем повышении концентрации красящих оксидов цвет пигментов становится более насыщенным, но менее чистым. С повышением температуры синтеза окраска пигментов кардинально не изменяется.

Пигменты, содержащие более 10 мас. % MnO, расплавились в процессе обжига при температуре 1100 °С.

Таблица 5.15

Состав исходных сырьевых смесей кордиеритовых керамических пигментов по реакции /5.10/

№ пигмента	Содержание компонентов, мас. %					
	Топазов. концентрат № 2	MgO	CoO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
КП*	88,9	11,1	–	–	–	–
TK1-TK5	83,0–88,3	2,6–10,1	1,6–14,4	–	–	–
TK6-TK10	72,3–87,0	2,2–10,0	–	3,0–25,5	–	–
TK11-TK15	71,3–86,8	2,2–10,0	–	–	3,2–26,5	–
TK16-TK20	83,6–88,4	2,6–10,1	–	–	–	1,5–13,8

*КП- Контрольная проба, без примеси хромофора.

Таблица 5.16

Состав исходных сырьевых смесей кордиеритовых керамических пигментов по реакции /5.11/

№ пигмента	Тальк, мас. %	Топаз. конц. № 1, мас. %	SiO ₂ , мас. %	Содержание хромофоров, мас. %				
				Fe ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO
KT1-KT4	30,8–36,6	44,3–52,6	4,9–5,8	5,0–20,0	–	–	–	–
KT5-KT8	30,8–36,6	44,3–52,6	4,9–5,8	–	5,0–20,0	–	–	–
KT9-KT12	30,8–36,6	44,3–52,6	4,9–5,8	–	–	5,0–20,0	–	–
KT13-KT16	30,8–36,6	44,3–52,6	4,9–5,8	–	–	–	5,0–20,0	–
KT17-KT20	30,8–36,6	44,3–52,6	4,9–5,8	–	–	–	–	5,0–20,0
К.П.	38,5	55,4	6,1	–	–	–	–	–

При подглазурном декорировании пигменты проявили достаточную устойчивость к воздействию температуры 1050 °С и расплавленной глазури. Цвет пигментов не меняется при подглазурном декорировании. Особенно яркими оттенками характеризуются подглазурные краски на основе кобальтовых пигментов (табл. 5.17.).

В составе пигментов, полученных по реакциям /5.10/, /5.10 а/ кроме синтезируемой кристаллической фазы (кордиерита) идентифицируются муллит и кристобалит. Это говорит о ступенчатом, многостадийном ха-

рактуре синтеза. Оксиды железа Fe_2O_3 ($d = 0,269, 0,251, 0,169$ нм), хрома Cr_2O_3 ($d = 0,362, 0,247, 0,167$ нм) присутствуют в свободном виде, начиная с концентрации 1 моль (10 мас. %). Добавление хромофоров не способствует интенсификации основных реакций минералообразования, так как кристалличность структуры, ее регулярность и симметрия снижается, о чем свидетельствует понижение интенсивности и четкости основных дифракционных максимумов в сравнении с контрольной пробой.

Таблица 5.17

Цвет пигментов и красок керамических пигментов на основе топаза со структурой кордиерита

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{\text{обж}} = 1300$ °С	Цвет подглазурных красок $T_{\text{обж}} = 1050$ °С
По реакции /5.10/			
TK2	Co^{2+}	голубой	ярко-голубой
TK3		ярко-голубой	ультрамариновый
TK4		ярко-синий	ярко-синий
TK8	Cr^{3+}	голубовато-зелёный	бледно-салатный
TK9		салатно-зеленый	травянисто-зеленый
TK12	Fe^{3+}	бежевый	бежевый
TK13		песочно-коричневый	коричневый
TK14		коричневый	тёмно-коричневый
TK18	Mn^{2+}	кофейный	кофейный
TK20		коричневый	тёмно-коричневый
По реакции /5.11/			
КТ-1	Fe^{3+}	светло-шоколадный	коричневый
КТ-2		шоколадный	шокол-коричневый
КТ-3		коричневый	тёмно-коричневый
КТ-5	Co^{2+}	тёмно-бирюзовый	светло-синий
КТ-6		серовато-синий	синий
КТ-7		тёмно-синий	тёмно-синий
КТ-9	Cr^{3+}	песочный	розовато-коричневый
КТ-10		песочный	розовато-коричневый
КТ-11		кофейный	салатный
КТ-13	Ni^{2+}	зеленовато-серый	коричн-салатный
КТ-14		зеленовато-серый	зеленов-оливковый
КТ-15		светло-оливковый	зеленов-оливковый
КТ-17	Mn^{2+}	кофейно-серый	светло-коричневый
КТ-18		розовато-серый	коричневый

Таблица 5.18

Фазовый состав кордиеритовых пигментов

Исходная структура	Проектируемая структура	Хромофор MeO (мас. %)	Полученная структура (соотношение кристаллических фаз, мас. %)
Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ (топ. конц. № 2) реакция /5.10a/	Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	CoO (1,6–14,4)	Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (15–62), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (35–78), кristобалит (3–7),
		Cr_2O_3 (3,9–25,5)	Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (75–77), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (10–17), кristобалит (3–5), Cr_2O_3 (3–10)
Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ (топ. конц. № 1) Тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ реакция /5.11/		CoO (5,0–20,0)	Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (88–94), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3–7), кristобалит (3–5),
		Cr_2O_3 (5,0–20,0)	Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (84–88), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3–5), кristобалит (3–4), Cr_2O_3 (3–10)

Процессы синтеза кордиеритовой структуры по реакции /5.11/ также идут сложно и многоступенчато. В интервале температур 850–1050 °С происходит разложение талька и топаза, с образованием метасиликата магния, кремнезёма и муллита. В интервале температур 1100–1200 °С идёт кристаллизация новообразований и встраивание ионов-хромофоров в формирующуюся структуру. В результате анализа рентгенограмм можно сделать вывод, что основной кристаллической структурой является кордиерит ($d = 0,845, 0,301, 0,168$ нм). Все характерные для него дифракционные максимумы имеют высокую интенсивность. Кроме того, идентифицируются рефлексы муллита ($d = 0,538, 0,228$ нм) и кристобалита ($d = 0,425, 0,182$ нм), но их интенсивность значительно ниже. При добавлении хромофоров общая кристалличность структуры снижается, красящие оксиды выделяются в свободной форме. Фазовый состав пигментов представлен в табл. 5.18.

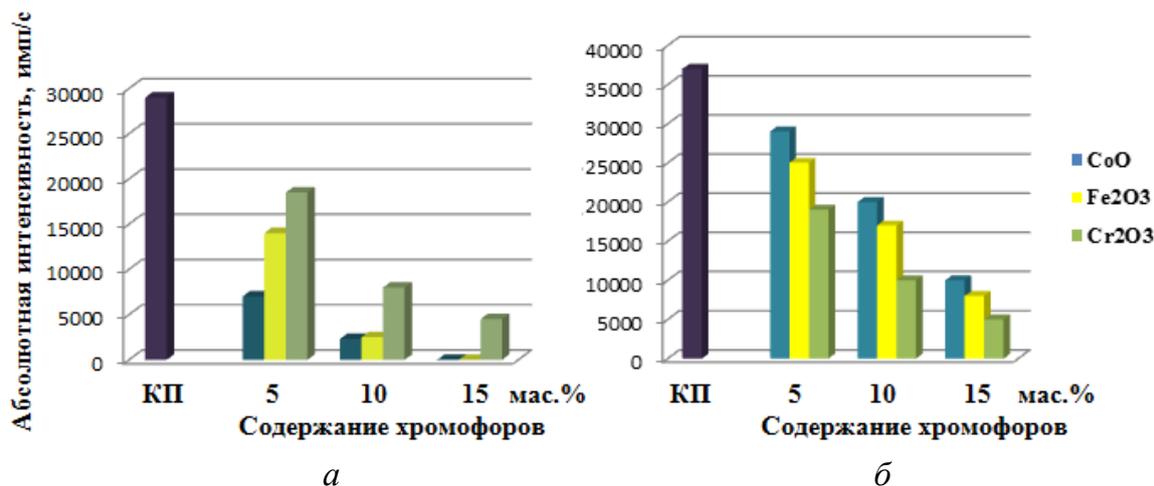


Рис. 5.21. Диаграммы изменения интенсивности кордиеритового рефлекса $d = 0,845$ нм в зависимости от содержания хромофоров в пигментах, полученных по реакции /5.10/ (а) и реакции /5.11/ (б); КП – контрольная проба (без хромофоров)

Диаграмма изменения интенсивности кордиеритового дифракционного максимума ($d = 0,845$ нм) (рис. 5.21) показывает, что синтез кордиерита идёт более успешно при подшихтовке тальком. Интенсивность кордиеритового рефлекса, как для контрольной пробы, так и для большинства пигментов синтезированных по реакции /5.11/ с участием природного талька выше, чем для кордиеритовых образцов, полученных при подшихтовке топаза чистыми оксидами по реакции /5.10/.

Цветовые характеристики кордиеритовых пигментов – длина волны и чистота тона, представлены в табл. 5.19.

Следует отметить, что пигменты, полученные в описанных выше исследованиях на основе собственно топаза (без подшихтовки) с кристаллической структурой муллита имеют менее яркую окраску, чем пигменты на основе топаза с производной структурой кордиерита.

Так, например, пигменты с содержанием CoO 3 мас. % на основе чистого топаза имеют голубовато-белую окраску, а пигменты на основе топаза, подшихтованного до структуры кордиерита, с содержанием CoO 2–2,5 мас. % окрашены в ярко-голубой цвет.

При введении оксида Fe₂O₃ в количестве от 3 до 20 мас. % в топаз пигменты приобретают цвет от слабо-розового до светло-коричневого, тогда как в кордиеритовых пигментах на основе топаза этот хромофор в тех же пределах концентраций даёт богатую палитру жёлто-песочного, красно-коричневого, шоколадно-коричневого и тёмно-коричневого цвета.

Таблица 5.19

Цветовые характеристики кордиеритовых пигментов

№ пигмента	Хромофор	Координаты цветности		Длина волны λ , нм	Чистота тона, %
		x	y		
TK2	Co ²⁺	0,21	0,20	475	26
TK3		0,21	0,21	477	30
TK4		0,19	0,21	489	37
TK8	Cr ³⁺	0,30	0,38	508	23
TK9		0,33	0,41	551	35
TK12	Fe ³⁺	0,40	0,35	595	27
TK13		0,42	0,35	597	31
TK14		0,45	0,34	605	39
TK20	Mn ²⁺	0,42	0,33	620	25
KT-1	Fe ³⁺	0,42	0,34	603	28
KT-2		0,46	0,33	615	35
KT-3		0,48	0,32	620	40
KT-5	Co ²⁺	0,29	0,32	487	14
KT-6		0,26	0,28	482	18
KT-7		0,22	0,22	477	25
KT-9	Cr ³⁺	0,35	0,35	581	12
KT-11		0,39	0,34	610	19
KT-14	Ni ²⁺	0,33	0,36	530	14
KT-15		0,35	0,36	573	18
KT-17	Mn ²⁺	0,39	0,34	603	20

Описанные факты объясняются следующими причинами. Во-первых, в случае синтеза муллитовых пигментов на основе топаза (без подшихтовки) предполагается, что встраивание красящих ионов происходит за счет ионов Al³⁺, а окраска пигментов со структурой кордиерита возникает за счет замещения красящими ионами ионов Mg²⁺. Очевидно, в первом случае процесс изоморфного замещения идет менее интенсивно, чем во втором, поскольку разница ионных радиусов с ионами – хромофорами в среднем составляет для Al³⁺ – 34 %, для Mg²⁺ – 8 % (табл. 3.2).

Во-вторых, при разложении топаза образуются фтористые соединения, которые могут связывать и уносить часть красящих ионов в виде летучих фторидов, а поскольку в реакциях получения кордиерита содержание топаза меньше (около 60 мас. %), то и летучих фторидов образуется меньше, а значит возможные потери красящих ионов ниже.

5.4. Керамические пигменты со структурой цепочечных силикатов

Синтез цепочечных силикатов волластонита и диопсида возможен с использованием сырья, содержащего двухкальциевый силикат, а также на основе природных минералов волластонита и талька (схема рис. 5.22). Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 3.5.

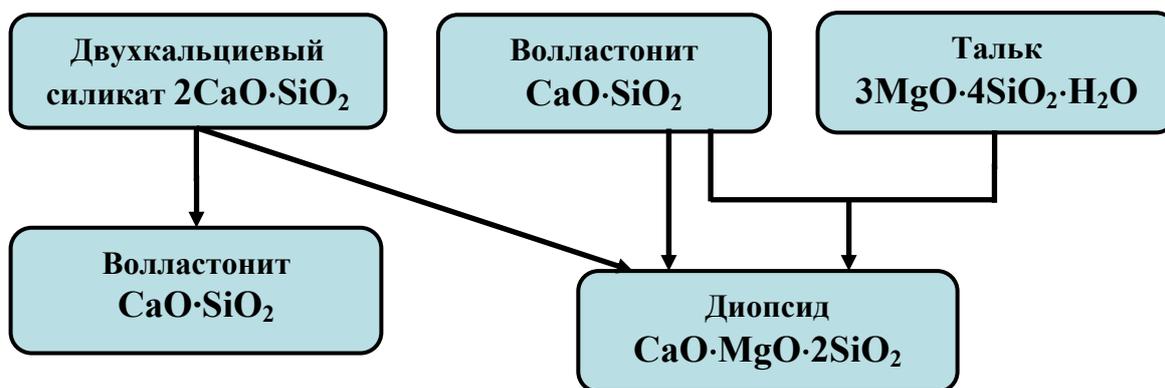
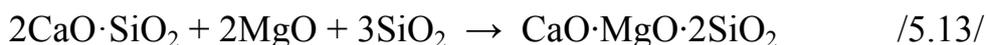


Рис. 5.22. Схема синтеза цепочечных силикатов

5.4.1. Волластонитовые и диопсидовые керамические пигменты из двухкальцевого силиката

Пигменты со структурами волластонита и диопсида получали с использованием двухкальцевого силиката по реакциям /5.12/, /5.13/ [172, 187, 191, 193].



Для синтеза керамических пигментов использовали соли элементов 3d-подгруппы: железа, хрома, никеля, кобальта, которые вводили в количестве 5–30 мас. % в пересчете на оксид. В реакции синтеза волластонитовых пигментов на основе двухкальцевого силиката хромофоры вводили в смесь отхода и оксида кремния, обеспечивающую стехиометрический состав волластонита. Диопсидовые пигменты получали путем эквимолярного замещения в смеси, обеспечивающей стехиометрический состав диопсида, оксида магния на оксиды-хромофоры, согласно реакции /5.13 а/.

Компонентный состав пигментов представлен в табл. 5.20.

$$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 3\text{SiO}_2 + (2-x)\text{MgO} + x\text{MeO} \rightarrow 2(\text{Ca Mg}_{(1-x)}\text{Me}_{(x)}\text{Si}_2\text{O}_6), \quad /5.13 \text{ а}/$$

где $x = 0,3, 0,5$ и 1 моль.

Обжиг пигментов проводили при температурах 1000–1200 °С.

Таблица 5.20

Компонентный состав пигментов

Пигмент №	Содержание компонентов, мас. %						
	2CaO·SiO ₂	SiO ₂	MgO	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Со структурой волластонита							
НВ-1	70,4	24,6	–	5,0	–	–	–
НВ-5	66,7	23,3	–	–	10,0	–	–
НВ-6	63,0	22,0	–	–	15,0	–	–
НВ-8	66,7	23,3	–	–	–	10,0	–
НВ-9	63,0	22,0	–	–	–	15,0	–
НВ-10	70,4	24,6	–	–	–	–	5,0
НВ-11	66,7	23,3	–	–	–	–	10,0
НВ-12	63,0	22,0	–	–	–	–	15,0
КП-1	74,1	25,9	–	–	–	–	–
Со структурой диопсида							
НД-1	38,9	40,7	15,3	5,1	–	–	–
НД-2	38,3	40,0	13,4	8,3	–	–	–
НД-5	38,3	40,0	13,4	–	8,3	–	–
НД-6	36,8	38,5	8,6	–	16,1	–	–
НД-7	36,9	38,7	14,6	–	–	9,8	–
НД-8	35,2	36,9	12,3	–	–	15,6	–
НД-10	36,7	38,5	14,5	–	–	–	10,3
НД-11	34,9	36,6	12,2	–	–	–	16,3
КП-2	39,8	41,7	18,5	–	–	–	–

Оптимальные цветовые свойства железосодержащих пигментов проявляются при температуре обжига 1100 °С, при более высоких температурах пигменты оплавляются. Для кобальт- и никельсодержащих пигментов оптимальной является температура синтеза 1200 °С, при которой формируется наиболее яркий цвет. Палитра полученных пигментов имеет, в основном, неяркие, приглушённые оттенки из-за присутствия оксида железа в материале, содержащем двухкальциевый силикат. Контрольные пробы КП-1 и КП-2 (без хромофоров) окрашены соответственно в кремовый и светло-жёлтый цвет.

Пигменты, полученные по разным реакциям с одним и тем же хромофором, имеют различные оттенки. Их наносили на керамические изделия в виде подглазурных красок. Цвет пигментов и красок представлен в табл. 5.21. Пигменты устойчивы при подглазурной росписи.

Цветовые характеристики пигментов (координаты цветности x , y , z , доминирующая длина волны, чистота тона) приведены в табл. 5.22.

Пигменты, полученные по реакции /5.12/, имеют волластонитовую структуру ($d = 0,323, 0,297, 0,280$ нм) (рис. 5.23). Фазовый состав пигментов, синтезированных по реакциям /5.13/, /5.13 а/, более сложный, в

них идентифицируется диопсид ($d = 0,323, 0,299, 0,256$ нм), волластонит ($d = 0,775, 0,407, 0,383$ нм), окерманит ($d = 0,351, 0,287$ нм). Оксиды хромофоров при концентрации 10 мас. % фиксируется в виде самостоятельных фаз на рентгенограммах волластонитовых и диопсидовых пигментов.

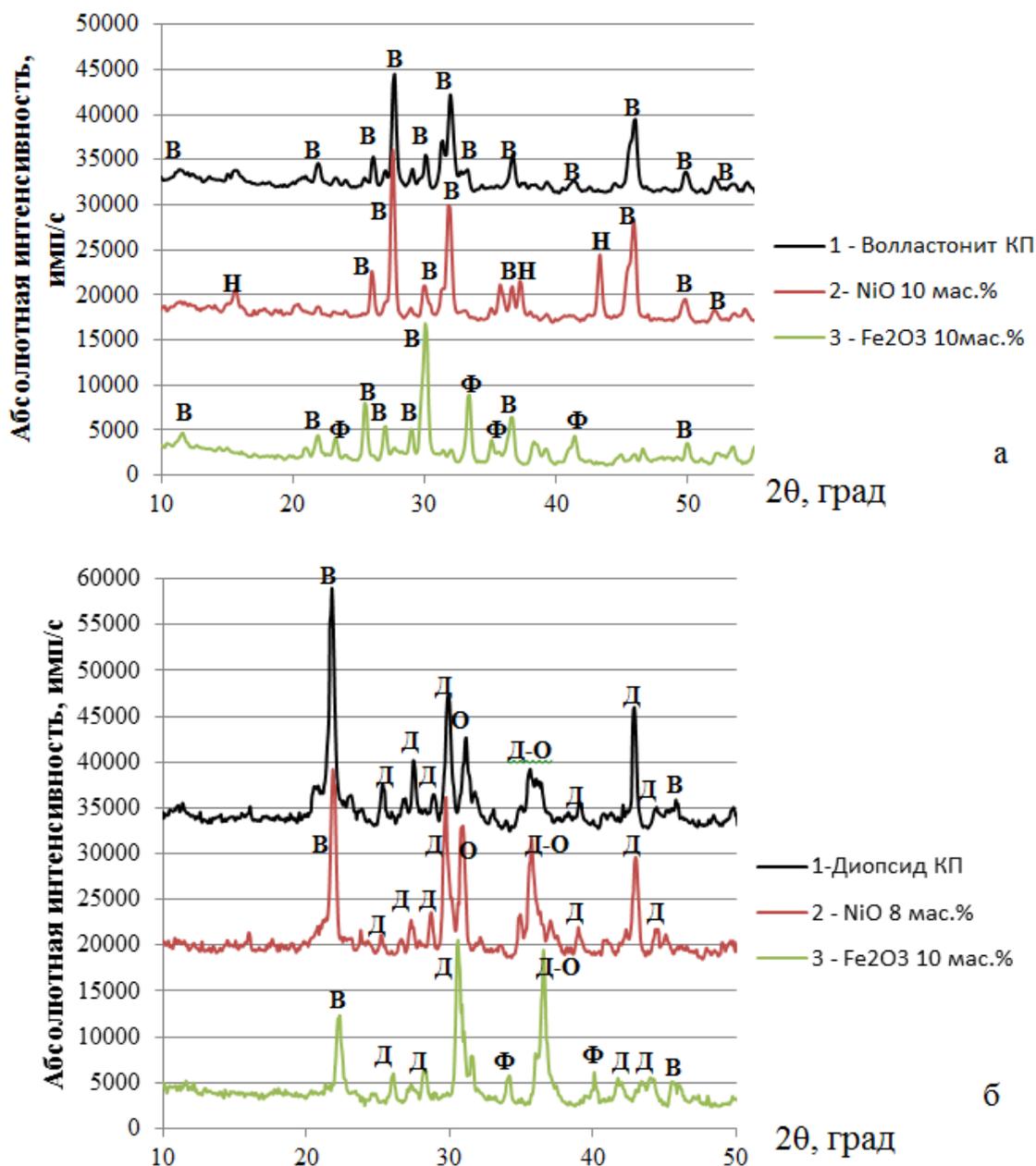


Рис. 5.23. Рентгенограммы волластонитовых (а) и диопсидовых (б) проб, из двухкальцевого силиката; 1 – без хромофоров, 2 – пигменты с NiO, 3 – пигменты с Fe₂O₃; В – волластонит, Д – диопсид, О – окерманит, Н – оксид никеля NiO, Ф – оксид железа Fe₂O₃

Таблица 5.21

Цвет пигментов и подглазурных красок

Хромофор	Структура волластонита реакция /5.12/		Структура диопсида реакция /5.13 а/	
	Цвет пигмента $T_{обж} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет подглазурной краски $T_{обж} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет пигмента $T_{обж} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет подгла- зурной краски $T_{обж} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$
Fe^{3+}	оранжево-коричневый	желто-коричневый	красно-кирпичный	красно-коричневый
Cr^{3+}	зеленый	салатно-зеленый	оливково-зеленый	серо-зеленый
Ni^{2+}	серый	коричневый	светло-бежевый	желто-салатный
Co^{2+}	серовато-синий	серовато-синий	серовато-сиреневый	сиреневый
Контрольная проба	желтовато-бежевый	свето-желтый	светло-бежевый	бесцветный

Таблица 5.22

Цветовые характеристики пигментов

№ пигмента	Хромофор	Координаты цветности		Длина волны λ , нм	Чистота тона, %
		x	y		
НВ-8	Cr^{3+}	0,36	0,39	569	34
НВ-11	Fe^{3+}	0,51	0,37	597	69
НД-5	Ni^{2+}	0,37	0,35	590	20
НД-2	Co^{2+}	0,38	0,30	500*	13
НД-8	Cr^{3+}	0,39	0,40	576	48
НД-11	Fe^{3+}	0,38	0,30	605	70

λ^* , нм – дополнительная длина волны.

Таким образом, применение двухкальциевого силиката для получения керамических пигментов со структурами волластонита и диопсида экономически целесообразно. Пигменты устойчивы в области температур 1100–1200 °С к расплавляющему действию флюсов и глазурей. Разработанные составы пигментов рекомендуется использовать для получения окрашенных строительных материалов, керамических масс, глазурей, сухих строительных смесей.

5.4.2. Диопсидовые керамические пигменты из волластонита и талька

Для более полного использования природных сырьевых ресурсов, расширения цветовой палитры керамических пигментов целесообразно на основе волластонитовой решётки синтезировать пигменты с другой

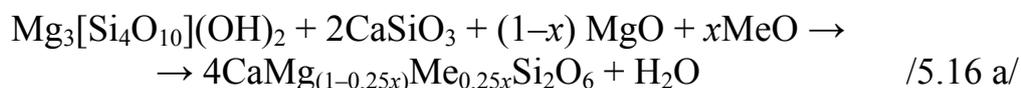
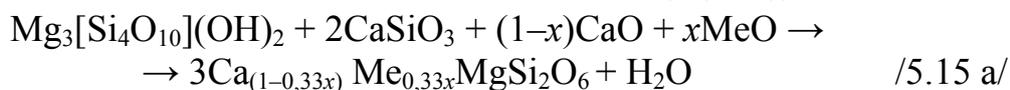
кристаллической структурой, содержащей оксиды кальция и кремния. Строение диопсидовых цепочек отличается от волластонитовых лишь пространственным расположением тетраэдров SiO_4^{4-} . Кроме того, присутствие в составе диопсида ионов магния обеспечивает более интенсивное встраивание в его решётку красящих ионов, поскольку их размеры близки к ионным радиусом Mg^{2+} .

Природный минерал тальк также является подходящим сырьём для получения диопсидовых керамических пигментов. Цепочечное строение метасиликата магния, образующегося при термическом разложении талька, благоприятно для образования пироксеновой структуры диопсида. Оксиды кальция и кремния можно вводить с помощью волластонита, корректируя чистыми оксидами стехиометрический состав.

Синтез диопсидовой структуры возможен по следующим реакциям [204, 205, 211, 244, 245, 247]:



Синтез с хромофорами проводили по реакциям:



где $x = 0,1, 0,5, 1$ моль.

Компонентные составы пигментов представлены в табл. 5.23.

Обжиг проводили при температурах 1100–1300 °С. При изменении концентрации хромофоров меняются оттенки пигментов, что позволяет получить разнообразную цветовую гамму. Пигменты наносили в виде подглазурных красок на майоликовые изделия. Цвет пигментов и красок представлен в табл. 5.24, цветовые характеристики диопсидовых пигментов приведены в табл. 5.25.

Реакции синтеза /5.14/, /5.14 а/ с использованием волластонита и чистых оксидов магния и кремния при получения диопсида идут много-ступенчато. На первом этапе из подшихтовочных компонентов образуется форстерит и в небольшом количестве – метасиликат магния, затем образуется диопсид. Продукты реакции после обжига при температуре 1200 °С представлены следующими кристаллическими фазами: диопсид (основная фаза) $d = 0,334, 0,299, 0,295$ нм, остатки волластонита $d = 0,308, 0,288, 0,255$ нм.

Таблица 5.23

Компонентный состав диоксидовых пигментов

№ Пигмента	Содержание компонентов, мас. %								
	Тальк	CaSiO ₃	CaO	MgO	SiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
На основе волластонита, реакция /5.14 а/									
КП1	–	53,64	–	18,61	27,75	–	–	–	–
ВД1-ВД3	–	46,25– 52,80	–	0– 16,48	23,92– 27,31	3,41– 29,83	–	–	–
ВД4-ВД6	–	46,25– 52,80	–	0– 16,48	23,92– 27,31	–	3,41– 29,83	–	–
ВД7-ВД9	–	35,39– 51,01	–	0– 15,93	18,31– 26,39	–	–	6,67– 46,30	–
ВД10-ВД12	–	34,58– 50,84	–	0– 15,87	17,89– 26,30	–	–	–	6,99– 47,53
На основе талька и волластонита, реакция /5.15 а/									
КП2	56,80	34,80	8,40	–	–	–	–	–	–
ТД1-ТД3	49,15– 55,92	30,13– 34,28	0– 7,45	–	–	–	–	–	2,37– 11,10
ТД4-ТД6	55,24– 56,63	33,87– 34,72	0– 7,54	–	–	–	1,12– 10,9	–	–
ТД7-ТД9	49,65– 55,98	30,44– 34,32	0– 7,46	–	–	–	–	2,25– 19,92	–
ТД10-ТД12	55,22– 56,62	33,86– 34,72	0– 7,54	–	–	1,12– 10,9	–	–	–
На основе талька и волластонита, реакция /5.16 а/									
КП3	42,88	52,56	–	4,56	–	–	–	–	–
ТД13	49,23	40,17	–	2,14	–	–	–	–	8,46
ТД14	46,30	37,77	–	–	–	–	–	–	15,92
ТД15	51,55	42,06	–	2,24	–	–	4,15	–	–
ТД16	50,59	41,27	–	–	–	–	8,14	–	–
ТД17	49,43	40,33	–	2,15	–	–	–	8,09	–
ТД18	46,66	38,07	–	–	–	–	–	15,27	–
ТД19	51,55	42,06	–	2,24	–	4,16	–	–	–
ТД20	50,58	41,26	–	–	–	8,16	–	–	–

При введении оксидов-хромофоров – никеля NiO 0,5 моль (16,0 мас.%), железа Fe₂O₃ 0,3 моль (20 мас. %), хрома Cr₂O₃ 0,1 моль (6,7 мас. %) данные оксиды выделяются в свободном виде. Оксид кобальта не идентифицируется при любых концентрациях. При небольших добавках хромофоров (до 5 мас. %) проявляется их минерализирующее влияние, выход диоксида повышается. С увеличением концентрации хромофоров более 5–10 мас. % интенсивность основного диоксидового рефлекса снижается (рис. 5.24).

При использовании в качестве исходных сырьевых материалов талька и волластонита в результате реакции /5.15/ образуется хорошо

выраженная структура диопсида. После обжига при температуре 1100 °С в небольшом количестве присутствуют $MgSiO_3$ и SiO_2 . Очевидно, что данная реакция идёт не до конца. При взаимодействии оксида кальция с оксидом кремния, образующимся в результате разложения талька, CaO является диффундирующим компонентом [29].

Таблица 5.24

Цвет пигментов и красок с диопсидовой структурой

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{обж} = 1200\text{ °С}$	Цвет подглазурных красок, $T_{обж} = 1050\text{ °С}$
ВД1	CoO	светло-сиреневый	светло-сиреневый
ВД2		сиренево-розовый	сине-фиолетовый
ВД3		сиреневый	сине-фиолетовый
ВД4	NiO	светло-салатный	светло-салатный
ВД5		салатный	салатный
ВД6		песочно-зелёный	песочно-зелёный
ВД7	Cr ₂ O ₃	серо-голубой	серо-зелёный
ВД8		зелёный	зелёный
ВД9		травянисто-зелёный	травянисто-зелёный
ВД10	Fe ₂ O ₃	кремовый	желтовато-коричневый
ВД11		коричневый	коричневый
ВД12		шоколадно-коричневый	шоколадно-коричневый
ТД1	Fe ₂ O ₃	серый	зеленовато-серый
ТД2		тёмно-серый	светло-коричневый
ТД3		коричнево-серый	коричневый
ТД4	NiO	белый	зеленоватый
ТД5		зеленовато-белый	зеленоватый
ТД6		светло-салатный	зеленоватый
ТД7	Cr ₂ O ₃	голубовато-серый	светло-кофейный
ТД8		тёмно-серый	шоколадно-коричневый
ТД9		тёмно-серый	серо-зелёный
ТД10	CoO	светло-серый	светло-голубой
ТД11		розовато-сиреневый	синий
ТД12		ярко-розовый	сине-фиолетовый
ТД13	Fe ₂ O ₃	коричневый	светло-коричневый
ТД14		красно-коричневый	коричневый
ТД15	NiO	бледно-жёлтый	светло-салатный
ТД16		жёлто-зелёный	салатный
ТД17	Cr ₂ O ₃	зеленовато-серый	светло-зелёный
ТД18		голубовато-зелёный	серо-зелёный
ТД19	CoO	ярко-розовый	светло-синий
ТД20		ярко-сиреневый	сине-фиолетовый

Сведения литературных источников показывают, что в системе $CaO-SiO_2$ первичным продуктом реакции при температуре 1200 °С явля-

ется в основном Ca_2SiO_4 , а также $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Слой этих первичных продуктов оказывает сопротивление диффузии, степень превращения SiO_2 значительно ниже, чем CaO . Кроме того, следует учитывать присутствие других компонентов, затрудняющих протекание реакции, а также возможность связывания с ними оксида кальция.

Однако в целом можно утверждать, что основная задача получения структуры диопсида в реакции /5.15/ при температуре 1200°C решена успешно. Добавки оксидов-хромофоров в количестве 0,1 моль стимулируют кристаллизацию более совершенной структуры диопсида, о чём свидетельствует повышение интенсивности характерного диопсидового дифракционного максимума $d = 0,299$ нм (рис. 5.24, б), при дальнейшем увеличении содержания оксидов-хромофоров интенсивность данного рефлекса снижается, красящие оксиды идентифицируются в свободном виде при содержании их в пигментах более 10 мас. %.

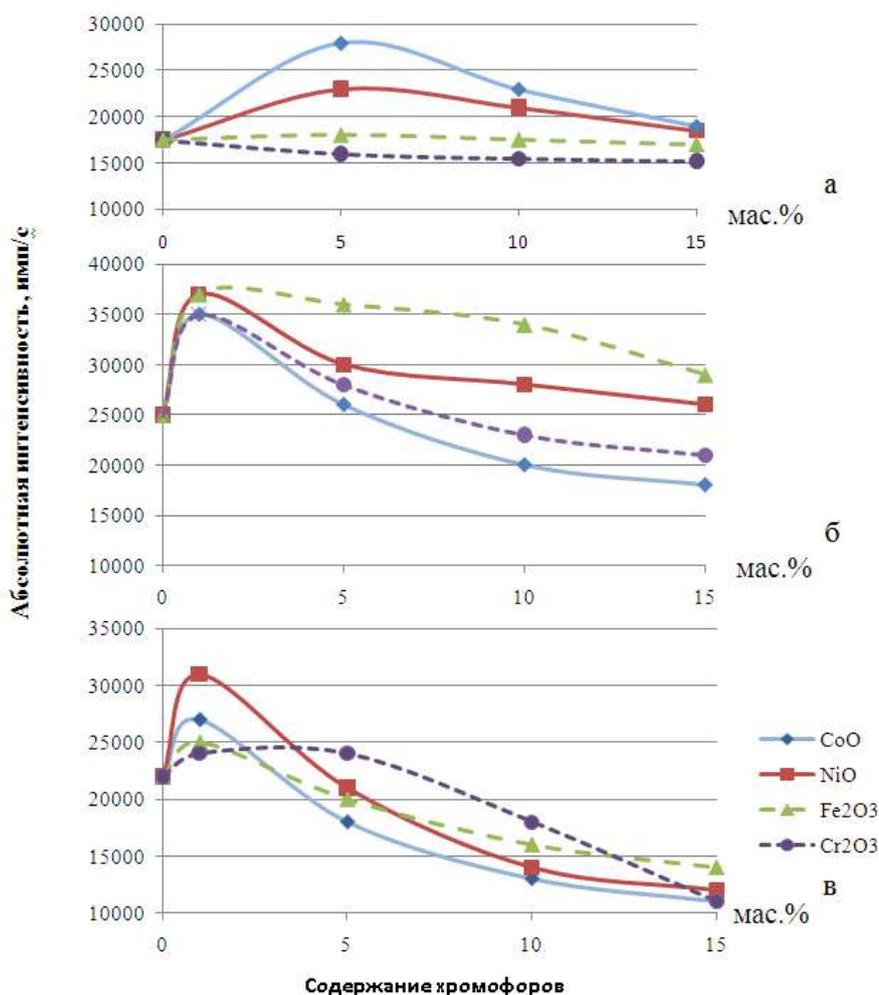


Рис. 5.24. Изменение интенсивности основного диопсидового рефлекса $d = 0,299$ нм в зависимости от содержания хромофоров в пигментах, полученных по реакциям: /5.14а/ – (а), /5.15а/ – (б), /5.16а/ – (в)

В пигментах, полученных по реакции /5.16/, кроме диопсида присутствует волластонит. Вероятно, оксид магния не связывается с оксидом кремния и оставшимся волластонитом, а в первую очередь реагирует с метасиликатом магния, образуя форстерит, и волластонит остаётся в избытке. В табл. 5.26 представлен фазовый состав волластонитовых и диопсидовых пигментов.

Небольшие добавки оксидов-хромофоров (0,1 моль) действуют, как минерализаторы, способствуя повышению выхода диопсида (рис. 5.24 в). На диаграмме сначала наблюдается скачок интенсивности основного диопсидового рефлекса, затем – его плавное снижение.

Анализ расчетных значений свободной энергии Гиббса ΔG°_T (табл. 2.10) позволяет отметить, что в интервале температур 1000–1300 °С для реакции /5.15/ характерны меньшие значения энергии Гиббса, чем для реакции /5.16/. Следовательно, протекание реакции /5.15/ с точки зрения термодинамики более вероятно.

Сравнение результатов синтеза, проведённого по двум реакциям, /5.15/ и /5.16/ открывает достоинства и недостатки обеих. В реакции /5.15/ лучше решается задача получения диопсидовой структуры, но синтезированные пигменты имеют менее яркую окраску (табл. 5.25, рис. 5.25).

Таблица 5.25

Цветовые характеристики диопсидовых пигментов

№ пигмента	Хромофор	Координаты цветности		Длина волны, нм	Чистота тона P, %
		x	y		
Реакция /5.14 а/					
ВД1	Co ²⁺	0,36	0,26	528	14
ВД2		0,37	0,28	507	14
ВД4	Ni ²⁺	0,24	0,34	493	34
ВД6		0,35	0,46	561	57
ВД7	Cr ³⁺	0,39	0,35	595	25
ВД9		0,55	0,315	617	63
Реакция /5.15 а/					
ТД2	Fe ³⁺	0,38	0,34	600	17
ТД5	Ni ²⁺	0,35	0,36	572	19
ТД6		0,36	0,37	573	25
ТД8	Cr ³⁺	0,25	0,31	490	26
ТД11	Co ²⁺	0,37	0,27	513*	16
Реакция /5.16 а/					
ТД13	Fe ³⁺	0,48	0,34	599	52
ТД16	Ni ²⁺	0,40	0,37	588	36
ТД17	Cr ³⁺	0,26	0,38	500	32
ТД19	Co ²⁺	0,40	0,28	503*	20
ТД20		0,40	0,22	514*	35

λ^* , нм – дополнительная длина волны.

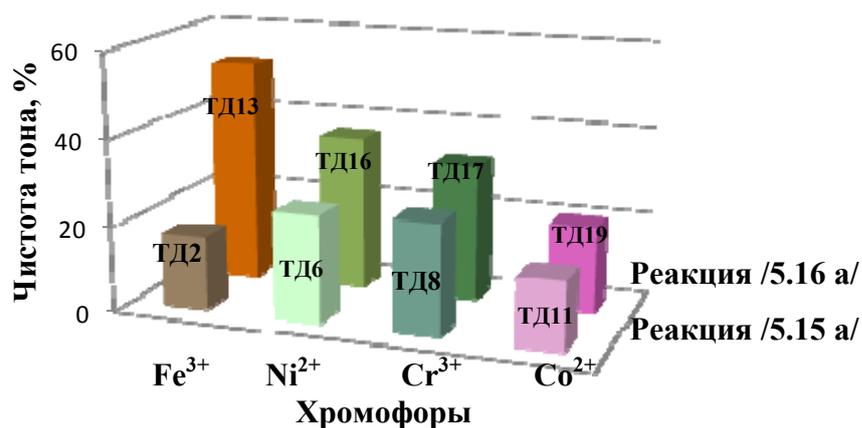


Рис. 5.25. Диаграмма изменения чистоты тона пигментов

В результате реакции /5.16/ в пигментах образуется сложная многофазная структура, но их цветовые характеристики достаточно высоки.

Чистота тона диопсидовых пигментов, полученных по реакции /5.16 а/, в среднем на 15 % выше чистоты тона пигментов, синтезированных по реакции /5.15 а/ (рис. 5.25).

Таблица 5.26

Фазовый состав пигментов со структурами цепочечных силикатов

Исходная структура	Проектируемая структура	Хромофор MeO (мас. %)	Полученная структура (соотношение кристаллических фаз, мас. %)
Двухкальциевый силикат 2CaO·SiO ₂	Волластонит CaO·SiO ₂	NiO (10,0–15,0)	Волластонит CaO·SiO ₂ (93–97), NiO (3–7)
		Fe ₂ O ₃ (10,0–16,0)	Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂ (45–55), волластонит CaO·SiO ₂ (32–42), окерманит 2CaO·MgO·2SiO ₂ (8–10), Fe ₂ O ₃ (3–5)
Волластонит CaO·SiO ₂	Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂	NiO (3,4–16,0)	Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂ (83–89), волластонит (8–10), NiO (3–7)
Тальк 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O + Волластонит CaO·SiO ₂ реакция /5.15 а/		CoO (1,1–10,9)	Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂ (90–94), метасиликат магния MgO·SiO ₂ (3–5), CoO (3–5)
Тальк 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O + Волластонит CaO·SiO ₂ реакция /5.16 а/		Cr ₂ O ₃ (8,1–15,3)	Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂ (80–87), волластонит (10–15), Cr ₂ O ₃ (3–5)

Процесс изоморфного замещения в реакции /5.16 а/ идёт за счёт ионов Mg^{2+} , размеры которых близки к ионным радиусам ионов-хромофоров. Для улучшения качества цвета пигментов, получаемых по реакции /5.15 а/ необходимо увеличить количество вводимых хромофоров за счёт волластонита.

5.5. Керамические пигменты со структурами каркасных силикатов

Основой структуры каркасных силикатов является непрерывный трёхмерный каркас из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров [141]. Атомы кислорода всех тетраэдров являются общими, поэтому в чистой структуре такого типа все связи кремния насыщены кислородом. Возможность вхождения в структуру других атомов в данном случае исключается. Когда часть четырёхвалентного кремния в кремнекислородном тетраэдре замещается на Al^{3+} , появляется одна ненасыщенная связь, компенсируемая катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др. Эти катионы заполняют полости в каркасах из кремнекислородных тетраэдров.

С использованием двухкальцевого силиката, каолинита, волластонита и топазового концентрата синтезированы пигменты анортитовой структуры. На основе отработанного ванадиевого катализатора получены пигменты со структурой лейцита (схема на рис. 5.26).

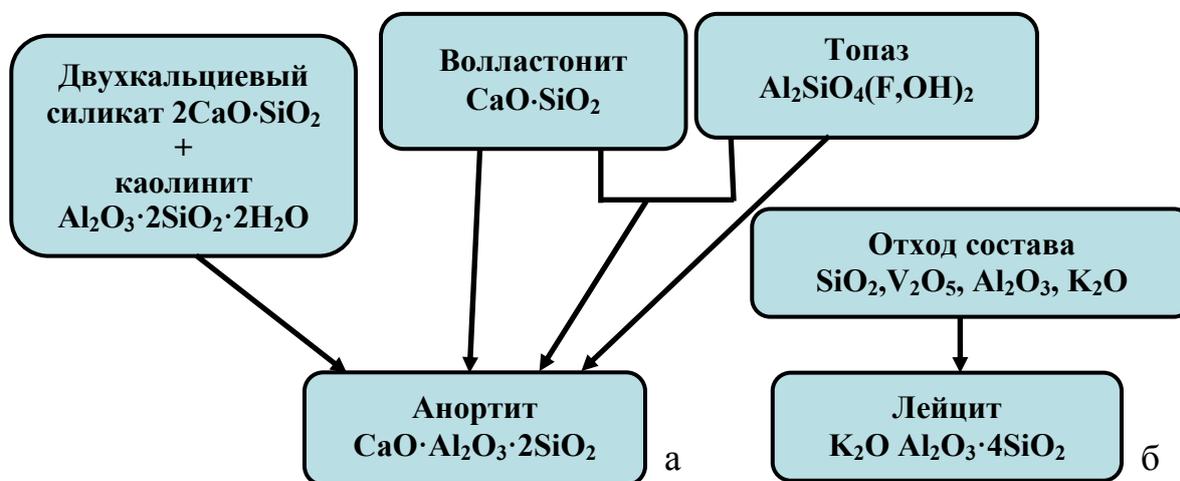


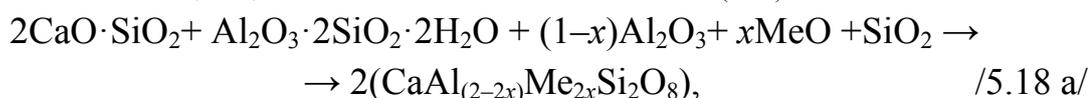
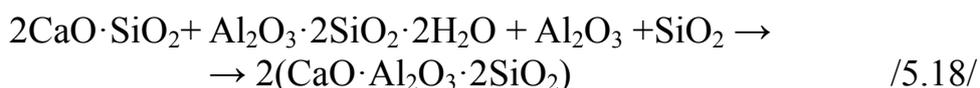
Рис. 5.26. Схема синтеза каркасных силикатов: анортита (а), лейцита (б)

5.5.1. Керамические пигменты со структурой анортита, синтезированные с использованием волластонита, двухкальцевого силиката и каолинита

Анортит относится к полевым шпатам (плагиоклазам). Он имеет каркасную структуру, состоящую из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$. Промежутки между тетраэдрами заполняются катионами Ca^{2+} . В идеальном анортите каждый $[SiO_4]^{4-}$ окружён четырьмя $[AlO_4]^{5-}$ и наобо-

рот, т. е. анортит можно считать ортосиликатом с формулой $\text{CaAl}_2[\text{SiO}_4]_2$. И действительно, высокопроцентный анортит (плаггиоклаз № 100) подобно оливину хорошо растворяется в сравнительно слабых кислотах с образованием прозрачной жидкости [171].

Исследована возможность получения керамических пигментов со структурой анортита по реакциям [205, 211, 236, 247]:



где $x = 0,1, 0,5, 1$ моль.

Каолинит вводили в состав пигментов в виде породы – обогащённого просяновского каолина. Компонентный состав пигментов представлен в табл. 5.27. Обжиг пигментов проводили при температурах 1100–1200 °С.

Таблица 5.27

Компонентный состав анортитовых пигментов

№ пигмента	Ca_2SiO_3 , мас. %	Каолин мас. %	CaSiO_3 мас. %	Содержание оксидов, мас. %					
				Al_2O_3	SiO_2	CoO	NiO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
На основе волластонита									
КП 1	–	–	41,75	36,65	21,60	–	–	–	–
ВА1-ВА3	–	–	42,17– 46,25	0– 33,31	21,81– 23,92	2,71– 29,83	–	–	–
ВА4-ВА6	–	–	35,39– 41,02	0– 32,40	18,31– 21,22	–	–	5,4– 46,3	–
ВА7-ВА9	–	–	34,58– 40,91	0– 32,31	17,89– 21,16	–	–	–	5,6– 47,5
На основе двухкальциевого силиката и каолинита									
КП 2	29,05	43,6	–	18,97	11,11	–	–	–	–
НА10-НА13	29,46– 30,45	44,2– 45,7	–	0– 13,46	11,26– 11,64	3,86– 13,27	–	–	–
НА14-НА17	29,46– 30,45	44,2– 45,7	–	0– 13,46	11,26	–	3,85– 13,27	–	–
НА18-НА21	26,79– 28,35	40,2– 42,5	–	0– 12,94	10,2– 10,8	–	–	7,5– 23,7	–
НА22-НА24	27,19– 28,21	40,8– 42,3	–	5,83– 12,89	10,4– 10,8	–	–	–	7,9– 17,2

Для анортитовых пигментов характерна насыщенная окраска, даже при небольших концентрациях хромофоров. Пигменты, синтезированные с использованием двухкальциевого силиката, легкоплавки. Повы-

шение температуры обжига пигментов негативно сказывается на их цветовых свойствах. Синтезированные пигменты опробовали в надглазурных керамических красках (табл. 5.28).

В продуктах реакции синтеза анортита с использованием волластонита и чистых оксидов присутствуют: анортит ($d = 0,407, 0,320, 0,213$ нм), волластонит ($d = 0,308, 0,288, 0,255$ нм), корунд ($d = 0,208, 0,174, 0,160$ нм). При повышении температуры обжига до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавлении минерализатора H_3BO_3 выход анортита повышается (рис. 5.27).

Таблица 5.28

Цвет пигментов и красок с анортитовой структурой

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{\text{обж}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет надглазурных красок, $T_{\text{обж}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$
BA1	CoO	васильково-синий	ультрамариновый
BA2		фиолетово-синий	синий
BA3		лиловый	тёмно-синий
BA4	Cr ₂ O ₃	салатный	серо-зелёный
BA5		зелёный	зелёный
BA6		зелёный	травянисто-зелёный
BA7	Fe ₂ O ₃	светло-коричневый	розово-коричневый
BA8		коричневый	шоколадно-коричневый
BA9		тёмно-коричневый	шоколадно-коричневый
HA10	CoO	голубой	зеленовато-синий
HA11		серо-голубой	синий
HA12		тёмно-голубой	тёмно-синий
HA13		сине-зелёный	сине-фиолетовый
HA14	NiO	серовато-бежевый	светло-бежевый
HA15		серовато-зелёный	серовато-зелёный
HA16		серовато-оливковый	оливковый
HA17		серовато-коричневый	коричневый
HA18	Cr ₂ O ₃	светло желто-зеленый	желто-зеленый
HA19		желто-зеленый	травянисто-зеленый
HA20		темно-оливковый	тёмно-зелёный
HA21		темно-оливковый	тёмно-зелёный
HA22	Fe ₂ O ₃	светло красно-коричневый	красно-коричневый
HA23		красно-коричневый	красно-коричневый
HA24		тёмно-красно-коричневый	красно-коричневый

Небольшие добавки хромофоров также оказывают минерализующее воздействие на синтез анортита. Оксиды железа и хрома появляются в свободном виде при концентрации 10–12 мас. %. В кобальтовых пигментах идентифицируется шпинель CoAl_2O_4 ($d = 0,286, 0,244, 0,156$ нм).

Образцы, полученные с использованием двухкальцевого силиката, имеют многофазную кристаллическую структуру. Доминирующей кристаллической фазой является анортит ($d = 0,38, 0,326, 0,187$ нм), присутствуют также муллит ($d = 0,286, 0,211, 0,187$ нм), корунд ($d = 0,191, 0,173, 0,159$ нм), кристобалит ($d = 0,248, 0,187, 0,161$ нм).

При повышении температуры с 1100 °С до 1200 °С интенсивность дифракционных максимумов, характерных для анортита, увеличивается, количество дополнительных кристаллических фаз уменьшается.

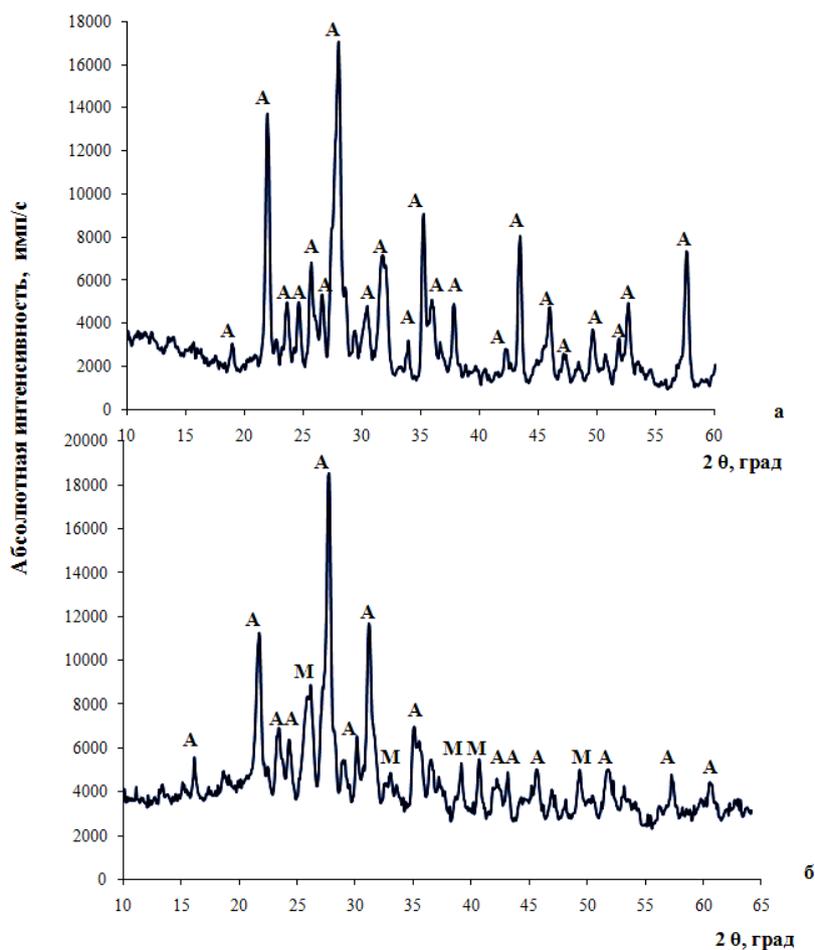


Рис. 5.27. Рентгенограммы анортитовых проб, полученных с использованием волластонита (а), двухкальцевого силиката и каолинита(б); А – анортит, М – муллит, $T_{обж} = 1200$ °С.

В кобальтсодержащих пигментах присутствует шпинель $CoAl_2O_4$ ($d = 0,246, 0,185, 0,157$ нм). В железосодержащих пигментах идентифицируется оксид железа Fe_2O_3 ($d = 0,251, 0,220, 0,169$ нм), интенсивность рефлексов, характерных для оксида железа, с повышением концентрации хромофора увеличивается.

Сравнение рентгенограмм анортитовых проб, полученных по разным реакциям, (рис. 5.27) показывает, что более совершенная анортито-

вая структура синтезируется при использовании в качестве исходного сырьевого материала волластонита в смеси с оксидами алюминия и кремния.

Цветовые характеристики анортитовых пигментов (табл. 5.29), синтезированных на основе волластонита и двухкальциевого силиката, кардинально не отличаются, поскольку техногенный двухкальциевый силикат, содержащий примеси оксида железа, вводили в состав пигментов в комбинации с каолином.

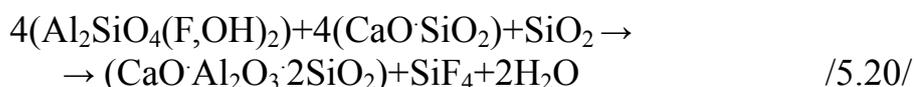
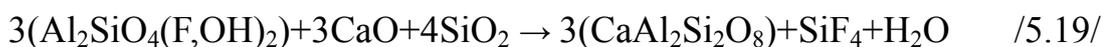
Таблица 5.29

Цветовые характеристики анортитовых пигментов на основе двухкальциевого силиката, каолинита и волластонита

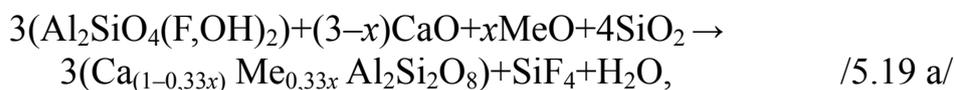
№ пигмента	Хромофор	Координаты цветности		Длина волны λ , нм	Чистота тона P, %
		x	y		
BA1	Co ²⁺	0,23	0,22	475	20
BA2		0,19	0,20	478	35
BA4	Cr ³⁺	0,33	0,40	555	32
BA5		0,31	0,44	543	44
BA7	Fe ³⁺	0,39	0,38	582	36
BA8		0,48	0,36	598	54
HA11	Co ²⁺	0,28	0,32	488	18
HA12		0,25	0,30	486	25
HA14	Ni ²⁺	0,38	0,33	615	13
HA15		0,35	0,38	565	27
HA18	Cr ³⁺	0,36	0,35	583	15
HA19		0,38	0,38	578	33
HA21		0,39	0,38	580	40
HA22	Fe ³⁺	0,46	0,34	610	40
HA24		0,49	0,34	610	49

5.5.2. Анортитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием топаза и волластонита

Синтез анортитовых пигментов можно проводить с участием различных материалов, например, с использованием топазового концентрата и волластонита [208, 239, 241]. В одном случае топаз подшихтовывают оксидами CaO и SiO₂ (реакция /5.19/), в другом – природным волластонитом (реакция /5.20/).



В реакции /5.19/ использовали топазовый концентрат № 2 с содержанием топаза 70 мас. % (остальные 30 % в концентрате приходятся на кварц). Для подшихтовки топаза требуется 22.6 мас. % SiO₂, но содержащегося в породе кварца достаточно для компенсации необходимого количества SiO₂ для получения стехиометрического анортита. Синтез пигментов со структурой анортита проводили по реакции /5.19 а/:



где $x = 0,3, 0,5, 1, 1,5, 2,5$ моль.

Для реакции /5.20/ использовали топазовый концентрат № 1 с содержанием основного минерала топаза 90,3 мас. %. В качестве подшихтовочного материала применяли волластонит Слюдянского месторождения. Для получения пигментов в шихту, содержащую топаз, волластонит и оксид кремния вводили хромофоры в количестве 5–20 мас. % в пересчёте на оксид. Компонентный состав пигментов приведён в табл. 5.30, 5.31.

Таблица 5.30

Компонентный состав анортитовых пигментов на основе топаза

№ пигмента	MeO, моль	Содержание компонентов, мас. %					
		Топазовый концентрат № 2	CaO	CoO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
КП	–	84,2	15,8	–	–	–	–
ТА1-ТА5	0,3–2,5	80,6–83,7	2,5–14,2	2,1–16,9	–	–	–
ТА6-ТА10	0,3–2,5	68,7–82,0	2,1–13,8	–	4,2–29,2	–	–
ТА11-ТА15	0,3–2,5	67,6–81,8	2,1–13,8	–	–	4,4–30,3	–
ТА16-ТА20	0,3–2,5	81,3–83,8	2,6–14,2	–	–	–	2,0–16,1

Пигменты обжигали при температурах 1100–1300 °С для реакции /5.19/ и 1100–1200 °С для реакции /5.20/.

Цветовая гамма пигментов варьируется от ярко-синих, голубых и зеленых оттенков до красно-коричневых и темно-коричневых, в зависимости от вида и концентрации хромофора (табл. 5.32). Марганецсодержащие пигменты отличаются неяркими оттенками – серыми, светло-кофейными.

Окраска пигментов, синтезированных из топаза и волластонита, уступает цветовой гамме пигментов, полученных при подшихтовке топаза чистыми оксидами. Пигменты, синтезированные по реакции /5.19 а/ отличаются более высокими значениями чистоты тона (табл. 5.32, 5.33).

Таблица 5.31

Состав шихтовых смесей анортитовых керамических пигментов на основе топаза и волластонита

№ пигмента	Волла- стонит, мас. %	Топаз. конц. № 1 мас. %	SiO ₂ , мас. %	Содержание хромофоров, мас. %				
				Fe ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO
Х.П.	37,06	58,15	4,79	–	–	–	–	–
AB1-AB4	29,7–35,2	46,5–55,2	3,8–4,6	5–20	–	–	–	–
AB5-AB8	29,7–35,2	46,5–55,2	3,8–4,6	–	5–20	–	–	–
AB9-AB12	29,7–35,2	46,5–55,2	3,8–4,6	–	–	5–20	–	–
AB13-AB16	29,7–35,2	46,5–55,2	3,8–4,6	–	–	–	5–20	–
AB17-AB20	29,7–35,2	46,5–55,2	3,8–4,6	–	–	–	–	5–20

Цвет пигментов не меняется при надглазурном декорировании (табл. 5.33). Особенно яркими оттенками характеризуются краски на основе кобальтовых пигментов.

Таблица 5.32

Цветовые характеристики анортитовых пигментов на основе волластонита и топаза

№ пигмента	Хромофор	Координаты		Длина волны λ , нм	Чистота тона, %.
		x	y		
ТА4	Co ²⁺	0,21	0,22	478	32
ТА5		0,18	0,20	480	40
ТА7	Cr ³⁺	0,35	0,36	572	18
ТА8		0,37	0,38	575	31
ТА12	Fe ³⁺	0,45	0,34	610	37
ТА13		0,49	0,33	615	45
AB-6	Co ²⁺	0,26	0,30	485	20
AB-7		0,25	0,31	488	25
AB-10	Cr ³⁺	0,37	0,34	600	13
AB-11		0,36	0,36	580	19
AB-13	Ni ²⁺	0,34	0,36	560	15
AB-15		0,35	0,38	565	26
AB-2	Fe ³⁺	0,37	0,34	600	13
AB-3		0,42	0,34	605	29

В результате синтеза анортитовых керамических пигментов из топаза и оксидов, в продуктах реакции кроме анортита присутствует муллит (рис. 5.28), как продукт разложения топаза. На рентгенограммах пигментов оксиды-хромофоры идентифицируются в свободной форме при содержании данных оксидов 7–13 мас. %, кроме оксида марганца MnO, который не фиксируется в качестве самостоятельной фазы.

При добавлении хромофоров изменяется структура пигментов, ее регулярность и симметрия снижается, о чем свидетельствует снижение интенсивности и четкости основных дифракционных максимумов в сравнении с контрольной пробой.

Таблица 5.33

Цвет пигментов и красок керамических пигментов на основе топаза со структурой анортита

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{обж}$ 1200 °С	Цвет надглазурных красок $T_{обж}$ 850 °С
ТА3	Co ²⁺	голубой	синий
ТА4		синий	темно-синий
ТА5		ярко-синий	ярко-синий
ТА7	Cr ³⁺	салатно-зеленый	зеленый
ТА8		салатно-зеленый	оливково-зеленый
ТА11	Fe ³⁺	красно-коричневый	красно-коричневый
ТА13		коричневый	коричневый
ТА14		шоколадно-коричневый	тёмно-коричневый
ТА18	Mn ²⁺	светло-кофейный	бежевый
ТА20		кофейный	темно-коричневый
АВ-1	Fe ³⁺	светло-кофейный	светло-кофейный
АВ-2		серо-кофейный	коричневый
АВ-3		зеленовато-кофейный	коричневый
АВ-5	Co ²⁺	васильковый	светло-синий
АВ-6		зеленовато-синий	светло-синий
АВ-7		серовато-синий	синий
АВ-8		темно-серо-синий	темно-синий
АВ-9	Cr ³⁺	розовато-песочный	оливковый
АВ-10		серовато-песочный	оливо-зеленоватый
АВ-11		светло-зелено-песочный	зеленоватый
АВ-13	Ni ²⁺	светло-оливковый	светло-коричневый
АВ-15		серо-оливковый	светло-салатный
АВ-16		зеленовато-оливковый	светло-салатный
АВ-17	Mn ²⁺	темно-серо-кофейный	светло-кофейный
АВ-18		темно-кофейный	коричневый
АВ-19		серый	коричневый

В процессе синтеза анортита из топаза, волластонита и оксида кремния на первой стадии также происходит разложение топаза с образованием муллита. В результате обжига пигментов при температуре 1200 °С в продуктах реакции идентифицируется анортит (доминирующая фаза, $d = 0,362, 0,318, 0,293$ нм), муллит ($d = 0,378, 0,192$ нм).

При повышении концентрации оксидов – хромофоров более 5 мас. %, они выделяются в виде свободных оксидов, при этом на рент-

генограммах пигментов наблюдается снижение общей интенсивности основных дифракционных максимумов.

Термодинамические расчёты для контрольных проб (без хромофоров) показывают, что в интервале температур 1000–1300 °С наиболее благоприятно протекание реакций синтеза анортита с использованием комбинации двухкальциевого силиката и каолина, а также топаза и волластонита.

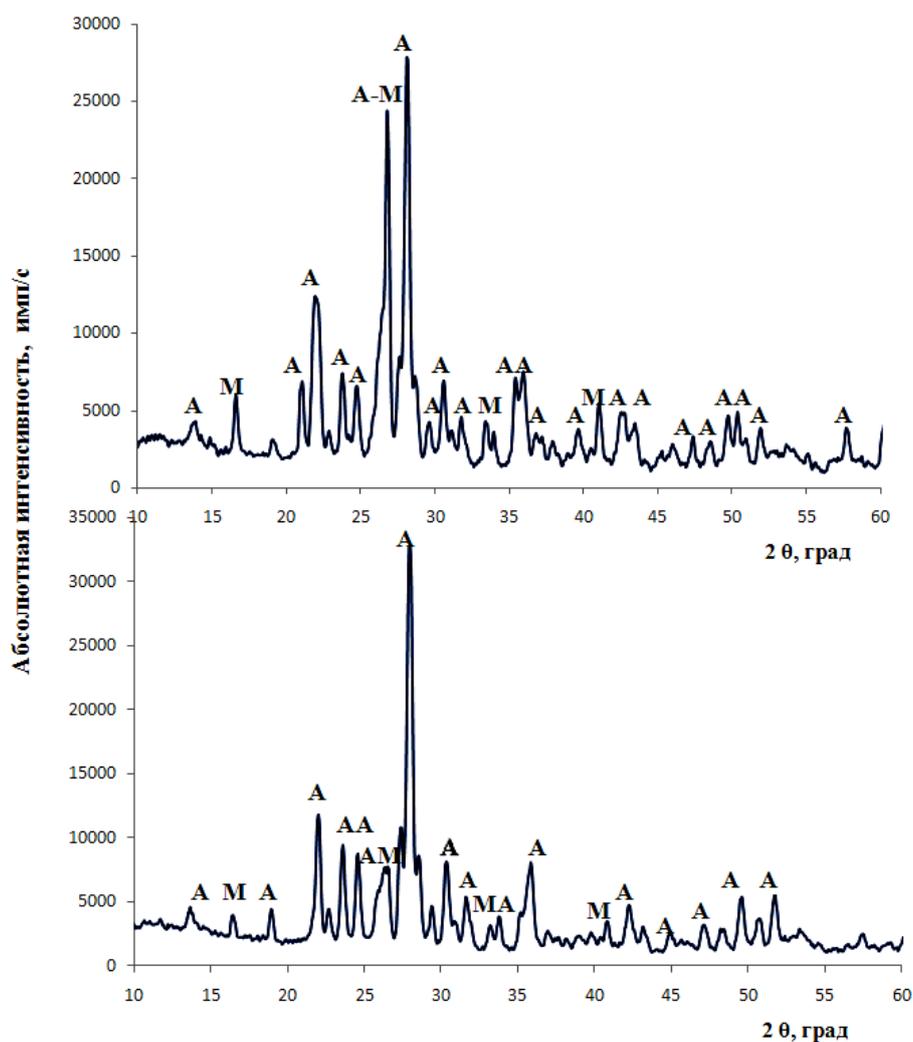


Рис. 5.28. Рентгенограммы анортитовых проб, полученных по реакциям:
 /5.19/ (топаз→анортит) (а), /5.20/ топаз+волластонит → анортит (б),
 А – анортит, М – муллит, температура обжига 1200 °С

На графиках изменения абсолютной интенсивности анортитового рефлекса ($d = 0,318$ нм), в зависимости от содержания хромофоров в пигментах (рис. 5.29) можно наблюдать, что наиболее высокая интенсивность данного рефлекса наблюдается для пигментов, полученных с использованием топаза, но при увеличении концентрации хромофоров интенсивность дифракционного максимума, характерного для анортита, снижается.

Для пигментов, синтезированных на основе волластонита, фиксируется повышение интенсивности анортитового рефлекса с увеличением содержания хромофоров.

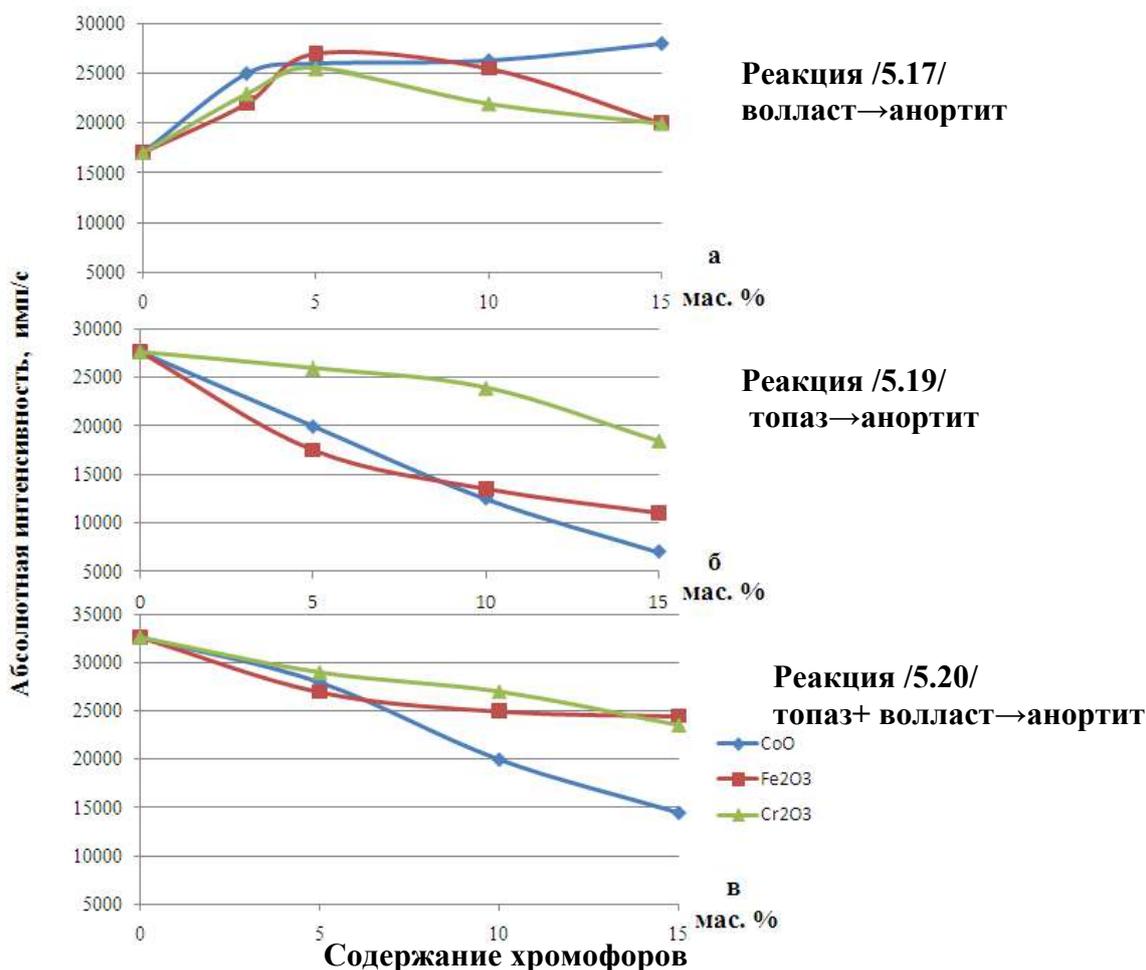


Рис. 5.29. Графики изменения интенсивности основного анортитового рефлекса ($d = 0,318$ нм): в контрольных пробах и пигментах, полученных по реакциям /5.17/ – (а), /5.19/ – (б), /5.20/ – (в)

Анортитовые пигменты, полученные с использованием двухкальциевого силиката, каолина, волластонита и топаза являются легкоплавкими, что определяет область их использования – для надглазурных красок, окрашивания легкоплавких глазурей.

5.5.3. Керамические пигменты со структурой лейцита, синтезированные с использованием отработанного ванадиевого катализатора

Отработанный ванадиевый катализатор представляет собой гранулы, окрашенные в жёлтые и светло-коричневые цвета. Окраска катализатора вызвана равномерно распределённым по поверхности носителя (диатомита) оксидом ванадия V_2O_5 . Таким образом, в состав отработанного

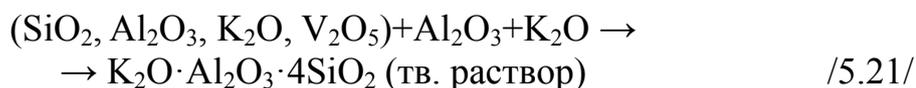
катализатора входит цветонесущий оксид V_2O_5 и структурообразующие оксиды SiO_2 , Al_2O_3 . Исходя из химического состава ванадиевого катализатора, с использованием данного отхода получены пигменты, стехиометрически приближающиеся к составу лейцита $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Компонентный состав пигментов представлен в табл. 5.34.

Таблица 5.34

Компонентный состав лейцитовых пигментов

№ пигмента	Ванадиевый катал-р, мас. %	Al_2O_3 , мас. %	K_2O , мас. %	Хромофоры, мас. %			
				Fe_2O_3	Cr_2O_3	CoO	NiO
ПЛ ₁	76,5	12,4	6,1	–	–	5	–
ПЛ ₂	72,4	11,8	5,8	–	–	10	–
ПЛ ₃	76,5	12,4	6,1	5	–	–	–
ПЛ ₄	68,4	11,1	5,5	15	–	–	–
ПЛ ₅	76,5	12,4	6,1	–	5	–	–
ПЛ ₆	72,4	11,8	5,8	–	10	–	–
ПЛ ₇	76,5	12,4	6,1	–	–	–	5
ПЛ ₈	72,4	11,8	5,8	–	–	–	10
КП	80,5	13,1	6,4	–	–	–	–

Ванадиевый катализатор предварительно измельчали до остатка на сите № 0063 не более 2 мас. % и прокаливали при температуре 800 °С. Оксиды кобальта, никеля, железа, марганца, хрома и меди вводили в составы шихт в виде солей в количестве 5–10 мас.% (в пересчете на оксид) (реакция /5.21/).



Смеси увлажняли для лучшего растворения солей в шихте, затем высушивали и обжигали при температурах от 800 °С до 950 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. Невысокая температура обжига пигментов объясняется наличием в составе катализатора флюсующего компонента K_2O . После обжига пигменты измельчали до остатка на сите № 0063 не более 0,2 мас. %.

Наиболее насыщенной окраской обладают пигменты, синтезированные при температуре 850 °С. Цвет пигментов варьируется от красно-коричневого и песочного до жёлто-зелёного, травянистого (табл. 5.35).

В катализаторе, прокалённом при температуре 800 °С, присутствует аморфный SiO_2 и кристаллические фазы – силикат калия K_2SiO_3 ($d = 0,302, 0,262, 0,243$ нм), калиевый сульфат оксида ванадия $K_3V_2O_2(SO_4)_4$ ($d = 0,781, 0,405, 0,356$ нм).

На дифрактограммах проб пигментов идентифицируется лейцит ($d = 0,54, 0,343, 0,328, 0,281$ нм), а также силикат калия K_2SiO_3 ($d = 0,302, 0,262, 0,243$ нм), сульфат калия K_2SO_4 ($d = 0,413, 0,393, 0,288$ нм), $K_3V_2O_2(SO_4)_4$ – калиевый сульфат оксида ванадия ($d = 0,781, 0,405, 0,356$ нм) (рис. 5.30) [223, 238, 243, 246].

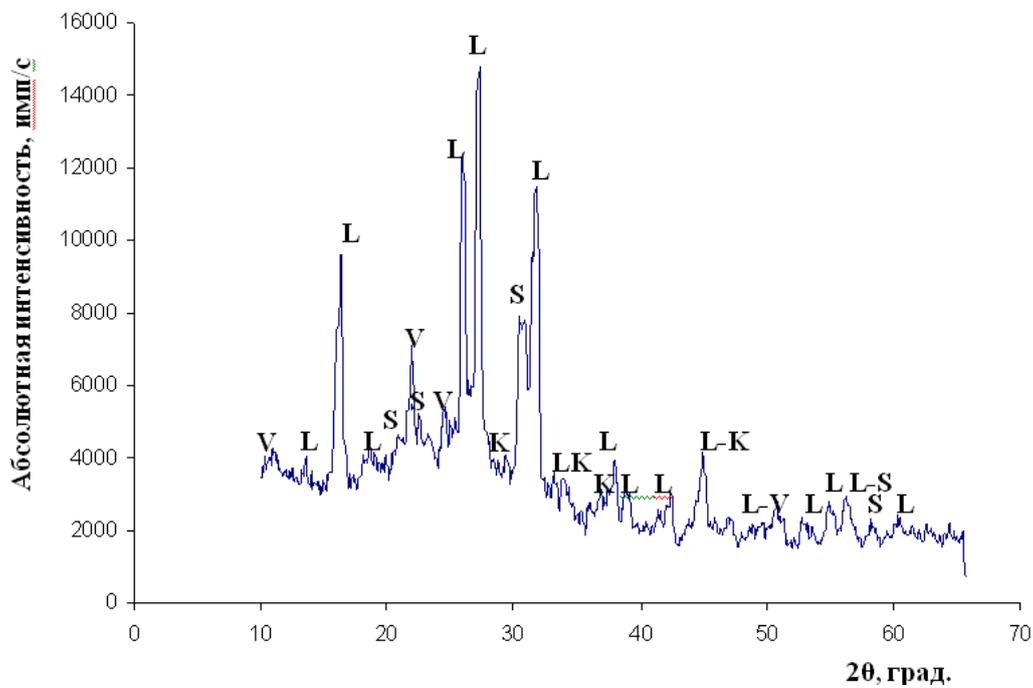


Рис. 5.30. Дифрактограмма контрольной пробы на основе ванадиевого катализатора: L – лейцит, K – K_2SiO_3 , S – K_2SO_4 , V – $K_3V_2O_2(SO_4)_4$; $T_{обж} = 850$ °C

Таблица 5.35

Цвет пигментов и красок лейцитового состава

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{обж} = 850$ °C	Цвет надглазурных красок $T_{обж} = 800$ °C
ПЛ ₁	Fe^{2+}	красно-коричневый	коричневый
ПЛ ₂		бордовый	вишнёво-коричневый
ПЛ ₃	Cr^{2+}	травянисто-зелёный	зелёный
ПЛ ₄		зелёный	тёмно-зелёный
ПЛ ₅	Co^{2+}	зеленовато-горчичный	горчичный
ПЛ ₆		зеленовато-коричневый	зеленовато-коричневый
ПЛ ₇	Ni^{2+}	песочный	песочный
ПЛ ₈		жёлто-коричневый	коричневый

Пигменты, синтезированные с использованием ванадиевого катализатора, вводили в составы надглазурных красок и в составы цветных глазурей (табл. 5.35). Для получения надглазурного декора пигменты смешивали с флюсом и наносили на поверхность глазурованных изделий, которые затем обжигали при температуре 850 °C. Цвет надглазур-

ных красок не изменился, лишь проявились более яркие оттенки пигментов. Цветные глазури получали путём введения пигментов в состав плиточных глазурей в количестве 5–10 мас. %.

Фазовый состав пигментов со структурами каракасных силикатов приведён в табл. 5.36.

Таблица 5.36

Фазовый состав пигментов со структурами каракасных силикатов

Исходная структура	Проектируемая структура	Хромофор MeO (мас.%)	Полученная структура (соотношение кристаллических фаз, мас. %)
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 +$ каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2SiO_2	CoO (3,9–13,3)	Анортит (70–76), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (10–23), CoAl_2O_4 (8–14)
Fe ₂ O ₃ (7,9–17,2)		Анортит (68–70), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (23–27), Fe ₂ O ₃ (5–7)	
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Cr ₂ O ₃ (5,4–25,1)	Анортит (90–93), Cr ₂ O ₃ (7–10)
Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ (топ. конц. №2) реакция /5.19 а/		Fe ₂ O ₃ (4,4–19,4)	Анортит (77–80), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (12–18), Fe ₂ O ₃ (5–8)
Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ (топ. конц. № 1) + Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ реакция /5.20 а/		CoO (5–20)	Анортит (82–84), муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (10–13), CoO (3–8)
Ванадиевый катализатор, $\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2,$ V_2O_5	Лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 4SiO_2	NiO (5–10)	Лейцит (58–63), K_2SiO_3 (7–13), K_2SO_4 (14–20) $\text{K}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (10–15)

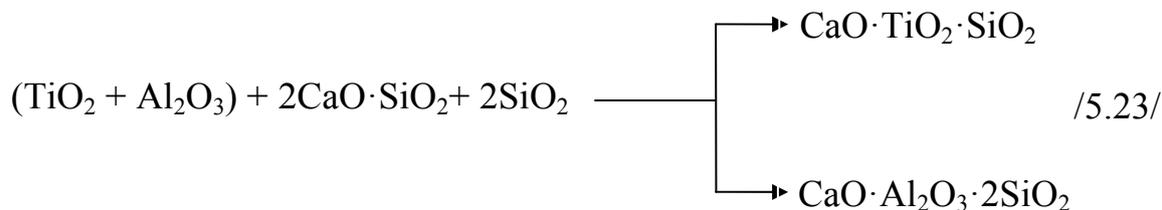
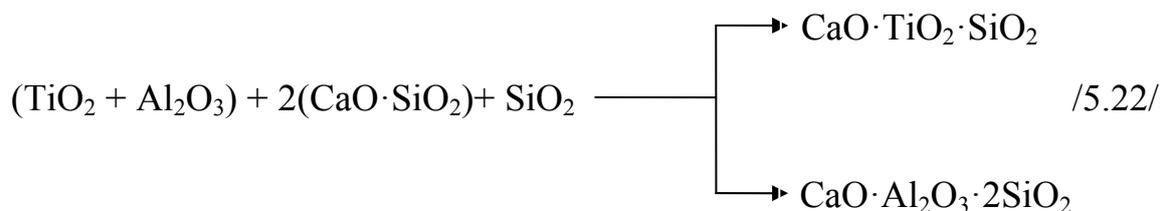
Результаты, приведённые в таблице, показывают, что из исследованных реакций синтеза анортита оптимальной является реакция с участием волластонита, выход анортита по данной реакции составляет 90 %.

5.6. Керамические пигменты на основе отработанного каталитического комплекса, включающего оксиды TiO₂ и Al₂O₃

В промышленном производстве катализатор Циглера-Натта применяется для полимеризации полиэтилена и полипропилена из продуктов пиролиза прямогонных бензинов и представляет собой смесь хлористых солей алюминия и титана. Прокаливанием отходов при

температуре 800 °С получают тонкодисперсную гомогенную смесь оксидов алюминия и титана. Прокаленный катализатор представляет собой порошок желтовато-белого цвета.

При использовании отработанного каталитического комплекса Циглера-Натта получены керамические пигменты со структурами сфена и анортита (по схеме /5.22/) [215, 220, 221, 228, 229, 235]:



Для получения пигментов кроме отработанного катализатора использовали природный волластонит и кремнезём. Аналогичную реакцию проводили с участием техногенного двухкальциевого силиката (по схеме /5.23/).

Пигменты получали путём введения в шихту, содержащую отработанный катализатор (смесь $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), волластонит (или двухкальциевый силикат) и кремнезём, окрашивающих соединений в количестве 3–20 мас. % (в пересчете на оксид). В качестве окрашивающих компонентов использовали наиболее доступные и распространенные хромофоры – соли железа, кобальта, хрома, никеля. Компонентный состав пигментов представлен в табл. 5.37.

В составы пигментов вводили не только одиночные оксиды, но и их комбинации для получения различных оттенков. Обжиг пигментов проводили при температурах 1100–1200 °С.

Пигменты имеют многофазную кристаллическую структуру. В контрольной пробе, обожжённой при температуре 1100 °С, основной кристаллической фазой является волластонит ($d = 0,772, 0,383, 0,352$ нм), присутствуют анортит ($d = 0,408, 0,280$ нм) и сфен ($d = 0,320, 0,209$ нм). При повышении температуры обжига до 1200 °С интенсивность сфеновых ($d = 0,320, 0,285, 0,209$ нм) и анортитовых ($d = 0,408, 0,380, 0,320$ нм) ре-

флексов увеличивается, в небольших количествах остаётся волластонит ($d = 0,331, 0,297, 0,233$ нм). Рефлексы анортита и сфена ($d = 0,320$ нм) перекрываются (рис. 5.31).

Таблица 5.37

Компонентный состав пигментов

№ пигмента	Содержание компонентов и хромофоров, мас. %						
	пигменты, полученные по схеме /3.9/						
	смесь (TiO ₂ +Al ₂ O ₃)	CaO·SiO ₂	SiO ₂	CoO	NiO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
КП	38,4	49	12,6	–	–	–	–
ЦР1-3	34,6–30,7	44,1–39,3	11,3–10,0	10–20	–	–	–
ЦР4-6	34,6–30,7	44,1–39,3	11,3–10,0	–	10–20	–	–
ЦР7-8	34,6–30,7	44,1–39,3	11,3–10,0	–	–	10–20	–
ЦР9	34,6	44,1	11,3	–	–	–	10
ЦР10	34,6	44,1	11,3	7	–	–	3
ЦР11	34,6	44,1	11,3	3	–	–	7
ЦР12	30,7	39,3	10,0	10	10	–	–
ЦР13	30,7	39,3	10,0	–	10	–	10
ЦР14	34,6	44,1	11,3	–	7	–	3
ЦР15	33,4	42,6	11,3	–	–	10	3
пигменты, полученные по схеме /3.10/							
	смесь (TiO ₂ +Al ₂ O ₃)	2CaO·SiO ₂	SiO ₂	CoO	NiO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
КП	44,0	42	15	–	–	–	–
ЦН1-3	35,1–39,6	33,2–37,4	12,0–13,04	10–20	–	–	–
ЦН4-6	35,1–39,6	33,2–37,4	12,0–13,04	–	10–20	–	–
ЦН7-8	35,1–39,6	33,2–37,4	12,0–13,04	–	–	10–20	–
ЦН9	35,1	33,2	12,0	–	–	–	10
ЦН10	35,1	33,2	12,0	7	–	–	3
ЦН11	35,1	33,2	12,0	3	–	–	7
ЦН12	39,6	37,4	13,04	10	10	–	–
ЦН13	39,6	37,4	13,04	–	10	–	10
ЦН14	35,1	33,2	12,0	–	7	–	3

КП – контрольная проба (без хромофоров)

Структура никель- и железосодержащих пигментов, обожженных при температуре 1200 °С, представлена анортитом, сфеном, волластонитом. При содержании оксидов NiO и Fe₂O₃ 10 мас. % данные оксиды выделяются в виде самостоятельной фазы (NiO: $d = 0,242, 0,209$ нм) и (Fe₂O₃: $d = 0,268, 0,220, 0,184$ нм), в результате чего снижается упорядоченность и кристалличность структуры. На рентгенограммах пигментов наблюдается снижение и уширение интенсивности всех дифракционных максимумов.

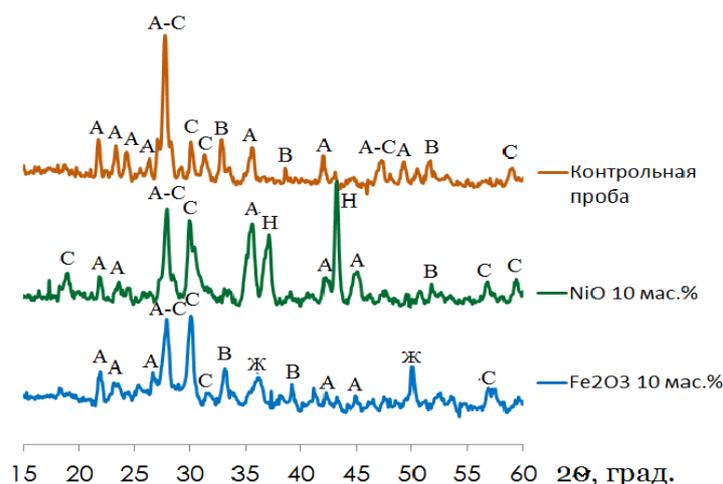


Рис. 5.31. Рентгенограммы проб, полученных по схеме /5.22/ ($T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), A – анортит ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), C – сфен ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$), B – волластонит ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), H – NiO, Ж – Fe_2O_3

В результате визуального анализа установлено, что пигменты имеют сложные оттенки, (табл. 5.38).

Таблица 5.38

Цвет керамических пигментов

№ пигмента	$T_{обж} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
Пигменты, полученные по схеме /5.22/		
ЦР 1 (Co^{2+})	серый	синевато-серый
ЦР 3 (Co^{2+})	тёмно-серый	синевато-серый
ЦР 5 (Ni^{2+})	коричневато-оливковый	серовато-оливковый
ЦР 6 (Ni^{2+})	оливковый	оливковый
ЦР 7 (Fe^{3+})	коричневый	жёлто-коричневый
ЦР 8 (Fe^{3+})	песочный	жёлто-песочный
ЦР 9 (Cr^{3+})	зелёно-серый	серовато-коричневый
ЦР 11 (Co^{2+} и Cr^{3+})	синевато-зелёный	зеленовато-серый
ЦР12 (Co^{2+} и Ni^{2+})	тёмно-серый	зеленовато-серый
ЦР 13 (Ni^{2+} и Cr^{3+})	оливковый	серый
ЦР 15 (Fe^{3+} и Cr^{3+})	коричневый	зеленовато-серый
Пигменты, полученные по схеме /5.23/		
ЦН 2 (Co^{2+})	синевато-серый	тёмно-серый
ЦН 4 (Ni^{2+})	оливковый	серовато-оливковый
ЦН 6 (Ni^{2+})	тёмно-оливковый	тёмно-оливковый
ЦН 8 (Fe^{3+})	жёлто-песочный	тёмно-коричневый
ЦН 9 (Cr^{3+})	зелено-серый	серовато-бежевый
ЦН 11 (Co^{2+} и Cr^{3+})	синевато-зелёный	зеленовато-серый
ЦН 12 (Co^{2+} и Ni^{2+})	зеленовато-серый	тёмно-серый
ЦН 13 (Ni^{2+} и Cr^{3+})	серовато-оливковый	серый
ЦН 14 (Ni^{2+} и Cr^{3+})	шоколадный	тёмно-коричневый

Кобальтсодержащие пигменты, окрашены в тёмно-серый цвет, пигменты с NiO имеют коричневую и оливковую окраску, железосодержащие пигменты окрашены в песочные, коричневато-жёлтые оттенки. Пигменты опробовали в качестве надглазурных красок (табл. 5.39).

Исследования показали, что нежелательно использовать многофазные системы в качестве основы для керамических пигментов, поскольку хромофоры, попадая в позиции с различной координацией, дают смешанные тона, что вызывает ухудшение окраски, понижение яркости и чистоты тона.

Таблица 5.39

Цвет надглазурных керамических красок, $T_{обж} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

№ пигмента	пигменты, полученные по схеме /3.9/	пигменты, полученные по схеме /3.10/
Ц 1 (Co^{2+})	серо-синий	серо-синий
Ц 5 (Ni^{2+})	коричневато-зелёный	оливковый
Ц 7 (Fe^{3+})	коричневый	коричневый
Ц9 (Cr^{3+})	серовато-зелёный	серовато-зелёный
Ц 13 (Ni^{2+} и Cr^{3+})	серовато-зелёный	оливковый

Техногенный отход, включающий оксиды ($\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) является перспективным сырьём для получения жаростойких керамических пигментов. Разработанные составы пигментов можно использовать для получения надглазурных и подглазурных красок, для окрашивания стекольных и керамических масс, строительных материалов.

5.7. Закономерности синтеза окрашенных кристаллических структур при использовании природных минералов и техногенных отходов

Основываясь на представлениях, изложенных в работах Л. Полинга, Е.С. Макарова, В.С. Урусова определены возможности и пределы изоморфного замещения катионов в кристаллических структурах пигментов в зависимости от соотношения ионных радиусов, зарядов и величины электроотрицательности. Макаровым Е.С. [170] эта зависимость была сформулирована следующим образом: «Изоморфная взаимозаменяемость (её пределы при данной температуре) тем меньше, чем больше отличаются электроотрицательности замещающих друг друга атомов (при одинаковых типах соединений и Δr)». Это заключение можно уточнить: чем больше Δr и ΔZ (разность радиусов и зарядов).

На диаграмме оценки возможности изоморфного замещения катионов в зависимости от их структурно-энергетических параметров (рис. 5.32) наблюдается следующая закономерность: чем ближе распо-

ложена точка, соответствующая определённому элементу к началу координат, тем выше способность к замещению данным элементом структурного катиона.

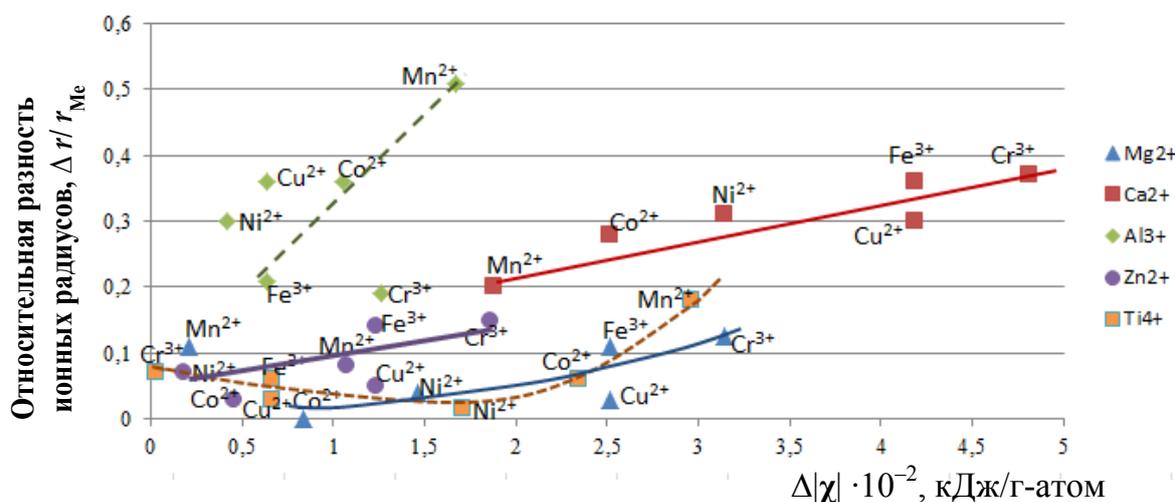


Рис. 5.32. Диаграмма оценки возможности изоморфного замещения катионов в зависимости от их структурно-энергетических параметров.

При замещении ионами-хромофорами двухзарядных катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) ближе к началу координат располагаются ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Если же процесс замещения предполагается в позициях трёх-четырёх зарядного катиона (Al^{3+} , Ti^{4+}), то первыми в зависимости выстраиваются Cr^{3+} и Fe^{3+} .

Сравнительная оценка возможности изоморфного замещения в позициях структурных катионов показывает, что ионы-хромофоры Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} предпочтительнее занимают позиции Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , чем – позиции Ca^{2+} .

Для уточнения пределов встраивания ионов-хромофоров определены пределы растворимости данных ионов в синтезируемых структурах. Методика расчётов согласуется с количественно-энергетической теорией изоморфизма, сформулированной Урусовым В.С. [136]. Данная теория даёт объяснение закономерности, отмеченной многими учёными, заключающейся в том, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной ёмкостью. Для твёрдых растворов более сложных, чем бинарные соединения составов нужно использовать, так называемое, псевдобинарное приближение, в котором, например, комплексный ион $[SiO_4]^{4-}$ считается за одну частицу, радиус которой находят исходя из предположения о её псевдосферической форме.

Для каждой системы можно определить «абсолютную» максимальную температуру распада T_m по уравнению:

$$T_m = \frac{c}{4} z_1 z_2 m \nu \left(\frac{\Delta R}{R_1} \right)^2 \quad /5.24/$$

где z_1, z_2 – ионные заряды, m – число атомов в формульной единице, ν – координационное число, ΔR – межатомное расстояние, c – эмпирический параметр (табл. 5.40).

Таблица 5.40

Параметр c для связей $M - O$ в соединениях кислородных кислот

Валентность M	Тип соединения	c , ккал/моль
1; 2	Соли сильных кислот (сульфаты, перхлораты, алюмосиликаты и др.)	33
1; 2	Соли средних по силе кислот (карбонаты, фосфаты, метасиликаты и др.)	30–27
1; 2	Соли слабых кислот (ортосиликаты, титанаты и др.)	27–25
3	Различные соединения	25–20
4	Различные соединения	20–15

Значения температуры, при которой твёрдый раствор начинает распадаться, будут всегда меньше T_m , поэтому её можно использовать, как некоторую точку отсчёта. Пределы растворимости компонентов определяются по номограммам.

Рассмотрим несколько примеров оценки пределов растворимости в зависимости от температуры.

В системе $CoO \cdot SiO_2 - CaO \cdot SiO_2$ эти соединения рассматриваются, как бинарные, в качестве исходных межатомных расстояний приняты суммы расстояний $Me - O$ и $Si - O$ (0,162 нм): $CoO - SiO_2 = 0,377$ нм, $CaO - SiO_2 = 0,402$ нм. Тогда $\frac{\Delta R}{R} = \frac{0,402 - 0,377}{0,377} = 0,066$.

Из формулы (5.24) получаем $T_m = 1478$ °К = 1205 °С ($c = 28$ ккал/моль, $\nu = 6$, $m = 2$). Пределы растворимости рассчитываются для температуры синтеза пигментов 1200 °С и температуры охлаждения, при которой система переходит в относительно стабильное состояние – приблизительно 900 °С.

T / T_m : 1200/1205 = 0,996, 900/1205 = 0,75. Для данных значений по номограмме, интерполяцией между кривыми, соответствующими $\frac{\Delta R}{R} = 0,05$ и 0,10, находим пределы изоморфизма x . Для температуры 1200 °С – 0,45 моль (в пересчёте на $CoO - 27,1$ мас. %), для 900 °С – 0,13 моль (8,2 мас. % CoO).

Для минералов с более сложной структурой расчёт проводится с некоторой степенью приближения. Например, при окрашивании геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ предполагается, что ионы-хромофоры могут встраиваться как в позиции Ca^{2+} , так и в позиции Al^{3+} . Таким образом, необходимо рассматривать систему $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$. Но, при этом для катионов Ca^{2+} и Al^{3+} характерны не только разные заряды, но и разная координация – 8 и 4 соответственно. Для проведения расчётов по формуле (5.24) принимаем заряд катиона, в позиции которого происходит встраивание иона-хромофора, равным $(2+3)/2 = 2,5$, координационное число $(8+4)/2 = 6$. В результате расчёта получили $T_m = 664$ °К. Это говорит о том, что в системе $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ образуются устойчивые твёрдые растворы. Расчёты по данной методике для системы $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ показали, что в структуру геленита при температуре 1200 °С может встроиться до 19,44 мас. % Cr_2O_3 , а при температуре 900 °С до 7,13 мас. % Cr_2O_3 .

В данной системе также проводили расчёт количества встроившихся хромофоров по подрешёткам $2\text{CaO}\cdot 0,5\text{SiO}_2 - 2\text{CoO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2 - \text{CoO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$. Определено, что в подрешётку $2\text{CaO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$ может войти 24,75 мас.% CoO при 1200 °С и 9,3 мас. % CoO при 900 °С. В подрешётке $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2 - \text{CoO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$ образуется бесконечный ряд твёрдых растворов. Оксид хрома в подрешётке $2\text{CaO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$ не растворяется, а в подрешётке $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ растворяется 63 мас. % Cr_2O_3 при 1200 °С и 17 мас. % Cr_2O_3 при 900 °С. Данные, полученные в результате расчётов, сведены в табл. 5.41.

Таблица 5.41

Пределы растворимости ионов-хромофоров в структурах минералов

Минерал	Хромофор	$T_{\text{макс}}$ °К	Растворимость (при $T = 1200$ °С) мас. %	Растворимость (при $T = 900$ °С) мас. %	MeO, мас. % РФА
Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	Co^{2+}	31	Уст. тв. р-ры		до 50
	Cr^{3+}	656	Уст. тв. р-ры		до 12
Сфен $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$	Co^{2+}	403	Уст. тв. р-ры		–
	Cr^{3+}	4146	не растворяется		7,5
Сфен подрешётка $\text{CaO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	1899	15,0	5,75	
	Cr^{3+}	6208	не растворяется		
Сфен подрешётка $\text{TiO}_2\cdot 0,5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	729	Уст. тв. р-ры		
	Cr^{3+}	6	Уст. тв. р-ры		
Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	Co^{2+}	664	Уст. тв. р-ры		CoAl_2O_4 до 5
	Cr^{3+}	1938	19,44	7,13	
Геленит подрешётка $2\text{CaO}\cdot 0,5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	1701	24,75	9,3	
	Cr^{3+}	15990	не растворяется		

Продолжение табл. 5.41

Минерал	Хромофор	$T_{\text{макс}} \text{ } ^\circ\text{K}$	Растворимость (при $T = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$) мас. %	Растворимость (при $T = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$) мас. %	MeO, мас. % РФА
Геленит подрешётка $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	753	Уст. тв. р-ры		
	Cr^{3+}	1516	63	17	
Гардистонит $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Co^{2+}	690	Уст. тв. р-ры		7,2
	Cr^{3+}	5224	не растворяется		ZnCr_2O_4
Гардистонит подрешётка $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	2041	11,0	3,46	
	Cr^{3+}	18468	не растворяется		
Гардистонит подрешётка $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	7	Уст. тв. р-ры		
	Cr^{3+}	10	Уст. тв. р-ры		
Окорманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Co^{2+}	514	Уст. тв. р-ры		–
	Cr^{3+}	4641	не растворяется		MgCr_2O_4
Окорманит подрешётка $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}		11,0	3,46	
	Cr^{3+}	18468	не растворяется		
Окорманит подрешётка $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	1.68	Уст. тв. р-ры		
	Cr^{3+}	3564	не растворяется		
Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	5513	не растворяется		–
	Cr^{3+}	668	Уст. тв. р-ры		до 10
Кордиерит подрешётка $2\text{MgO} \cdot 2,5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	57	Уст. тв. р-ры		
	Cr^{3+}	1202	Уст. тв. р-р	44,4	
Кордиерит подрешётка $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2$	Co^{2+}	2794	0,8	0,2	
	Cr^{3+}	5613	не растворяется		
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	1478	27,1	8,2	10–15
	Cr^{3+}	5523	не растворяется		3–5
Диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Co^{2+}	1568	22,34	8,09	10–15
	Cr^{3+}	8585	не растворяется		10–12
Диопсид подрешётка $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	21	Уст. тв. р-ры		
	Cr^{3+}	454	Уст. тв. р-ры		
Диопсид подрешётка $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	1971	9,5	3,2	
	Cr^{3+}	7728	не растворяется		

Минерал	Хромофор	$T_{\text{макс}} \text{ } ^\circ\text{K}$	Растворимость (при $T = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$) мас. %	Растворимость (при $T = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$) мас. %	MeO, мас. % РФА
Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Co^{2+}	4738	не растворяется		до 5
	Cr^{3+}	929	Уст. тв. р-р		до 5
Метасиликат Магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Co^{2+}	23	Уст. тв. р-ры		до 10
	Cr^{3+}	410			
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Co^{2+}	2864	0,73	0,27	CoAl_2O_4
	Cr^{3+}	11954	не растворяется		5–20

В табл. 5.41 представлено также количественное содержание оксидов хромофоров, регистрируемое в пигментах методом рентгенофазового анализа.

Расчётные значения количественных пределов вхождения ионов хромофоров в структуры пигментов и экспериментально определённые методом рентгенофазового анализа результаты представлены в виде диаграмм (рис. 5.33).

Расчётные и экспериментальные данные коррелируют между собой, но требуют некоторых объяснений. В результате синтеза большинства структур образуется не только требуемая кристаллическая фаза, но и ряд промежуточных продуктов, поскольку синтез идёт постадийно, через образование промежуточных кристаллических фаз.

Процесс встраивания хромофоров в основную кристаллическую решётку конкурирует с образованием других цветонесущих продуктов реакции. Так, например, если в качестве подшихтовочных материалов вводили одновременно оксиды алюминия и кобальта, то в пигментах наблюдалось образование шпинели CoAl_2O_4 . При одновременном введении оксидов цинка или магния с оксидом хрома (III) в продуктах реакции появлялись шпинели ZnCr_2O_4 или MgCr_2O_4 .

По-разному ведут себя двухзарядные и трёхзарядные катионы в процессе встраивания. Для Co^{2+} во всех структурах наблюдается образование устойчивых твёрдых растворов, за исключением решёток кордиерита и муллита, для Cr^{3+} характерно либо отсутствие растворимости, либо ограниченная растворимость. Причиной ограниченной растворимости, кроме несоответствия заряда, также является малый ионный радиус Cr^{3+} (0.062 нм). Но расчёт по подрешёткам (табл. 5.41) показал, что возможно встраивание Cr^{3+} в позиции Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .

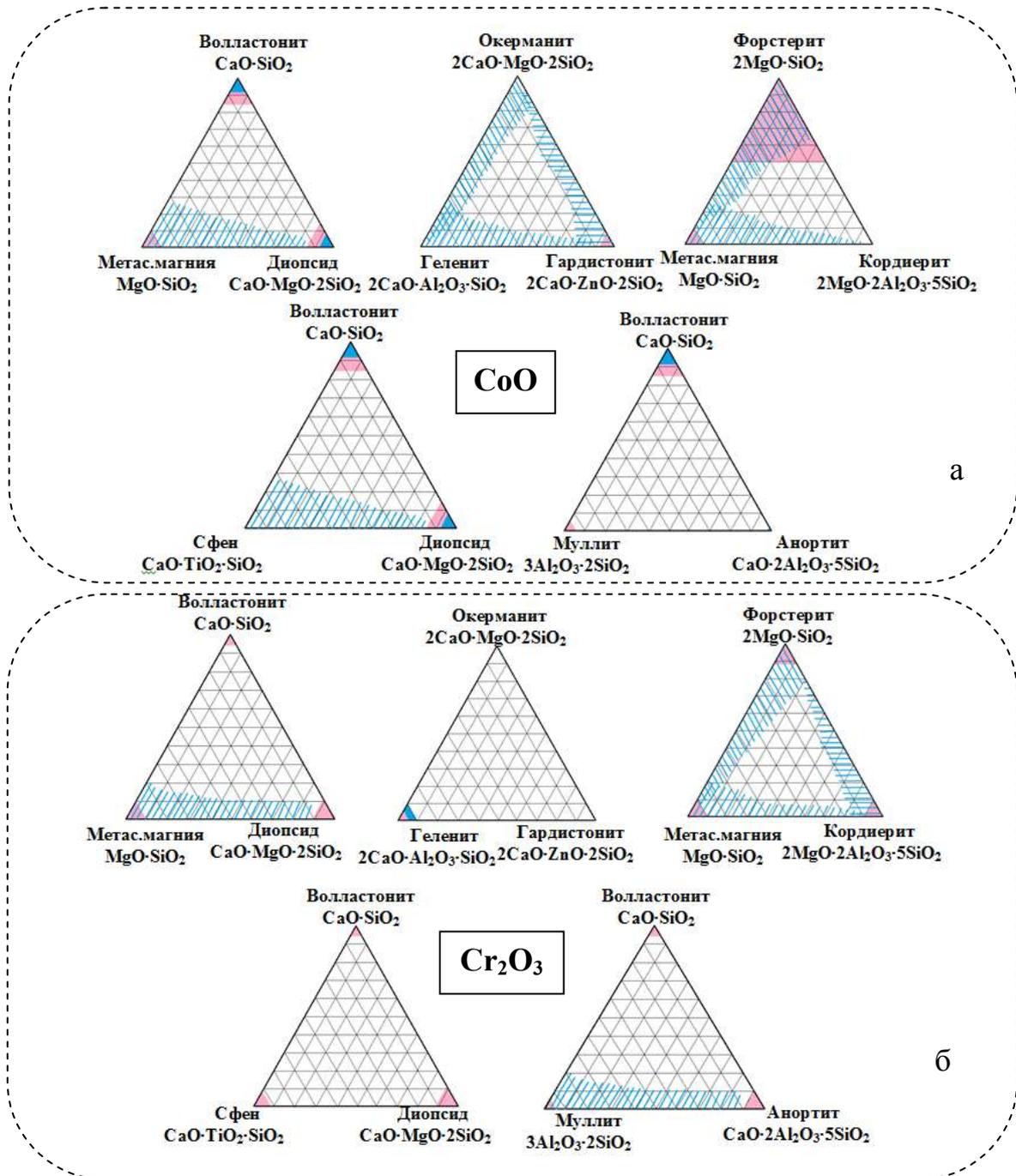


Рис. 5.33. Диаграммы растворимости хромофоров в кристаллических структурах минералов (а) – CoO , (б) – Cr_2O_3 :

- границы, определённые методом РФА,
- рассчитанные по уравнению максимальной температуры распада твёрдого раствора,
- области образования устойчивых твёрдых растворов (рассчитанные)

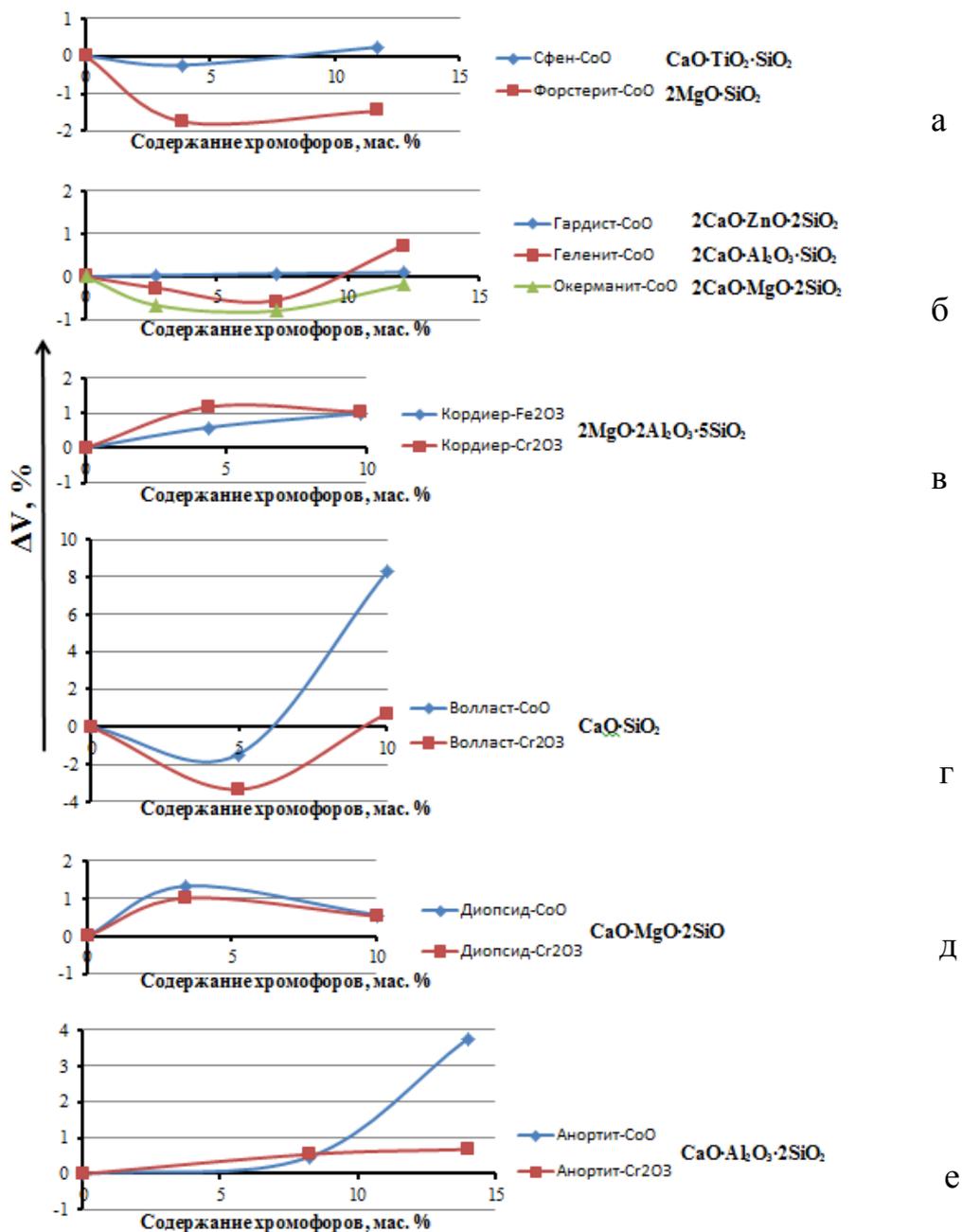


Рис. 5.34. Графики зависимости изменения объёма элементарной ячейки от содержания хромофоров в синтезированных структурах:
 (а) – островных силикатов, (б) – диортосиликатов, (в) – кольцевых,
 (г, д) – цепочечных, (е) – каркасных силикатов

Встраивание ионов-хромофоров в кристаллическую структуру минерала сопровождается структурными искажениями – сжатием или растяжением решётки в зависимости от соотношения размеров ионных радиусов (рис. 5.34, табл. 5.42). При замещении ионами-хромофорами более крупных катионов наблюдается уплотнение кристаллической решётки (например, в случае волластонита), а при встраивании крупных катионов в позиции бо-

лее мелких, или приблизительно равных им, происходит расширение кристаллической решётки (например, у кордиерита). Исключение составляют системы «форстерит – CoO» и «диопсид – Cr₂O₃». При размещении в структуре форстерита в позициях магния ионов кобальта примерно равных им по размеру должно наблюдаться расширение структуры, но исследования показали, что происходит обратный процесс уплотнения (рис. 5.34, а). В системе 2MgO·SiO₂– 2CoO·SiO₂ фиксируется образование бесконечного ряда твёрдых растворов. Уплотнение структуры можно объяснить особенностями геометрического строения иона кобальта при расщеплении *d*-подуровней в октаэдрической координации.

При встраивании ионов хрома в позиции более крупных ионов кальция и магния в диопсидовой структуре должно происходить уплотнение, но как для природной, так и для синтезированной структуры наблюдается расширение кристаллической решётки (рис. 5.34, д).

Таблица 5.42

Изменение объёма элементарной ячейки при встраивании ионов-хромофоров в структуру пигментов

Структура	Концентрация хромофора, мас. %	Диапазон изменения объёма, %	\Delta V, %
Природные структуры			
Волластонит Ca[SiO₃]	CoO 5–15	от –0,2 до +5,8	6,0
	Cr ₂ O ₃ 5–15	от –0,7 до +7,2	7,9
Диопсид CaMg[Si₂O₆]	CoO 5–15	от +2,1 до +0,6	2,1
	Cr ₂ O ₃ 5–15	от +0,7 до –0,5	1,2
Клиноптилолит (Na,K)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂·24H₂O	CoO 5–15	от –3,0 до +4,8	7,8
	Cr ₂ O ₃ 5–15	от –2,17 до +4,8	6,97
Перестраиваемые структуры			
Диопсид (тремолит) CaMg[Si₂O₆]	CoO 5–15	от –0,05 до –0,96	0,96
	Cr ₂ O ₃ 5–15	от –0,5 до –1,25	1,25
Метасиликат магния (талек) Mg[SiO₃]	CoO 5–15	от –2,2 до +0,2	2,4
	Cr ₂ O ₃ 2,5–17,7	от –0,24 до –1,73	1,73
Синтезированные структуры			
Сфен CaTi[SiO₅]	CoO 3,9–11,7	от –0,24 до +0,24	0,48
	Cr ₂ O ₃ 3,8–19,4	от +0,16 до +0,49	0,49
Форстерит Mg₂[SiO₄]	CoO 3,9–11,7	от –1,74 до –1,46	1,74
Гардистонит CaZn[Si₂O₇]	NiO 7,2–12,1	от +0,07 до –0,03	0,1
	Cr ₂ O ₃ 13,6 – 21,8	от –0,79 до 0,0	0,79
Геленит Ca₂Al₂[SiO₇]	NiO 2,7–13,2	от –0,56 до +0,73	1,29
	Cr ₂ O ₃ 5,36–15,1	от +0,36 до +0,56	0,56
Окорманит Ca₂Mg[Si₂O₇]	CoO 2,7–13,0	от –0,8 до –0,19	0,8
	Fe ₂ O ₃ 5,53–15,6	от –0,9 до –0,74	0,9

Структура	Концентрация хромофора, мас. %	Диапазон изменения объёма, %	$ \Delta V, \text{ %} $
Волластонит Ca[SiO₃]	NiO 5–10	от –1,44 до +8,28	9,72
	Cr ₂ O ₃ 5–10	от –3,33 до +0,74	4,07
Диопсид CaMg[Si₂O₆]	CoO 3,4–10,0	от +1,33 до +0,57	1,33
	NiO 3,4–10,0	от +1,01 до +0,53	1,01
Кордиерит Mg₂Al₄[Si₅O₁₈]	Cr ₂ O ₃ 4,2–15,0	от +0,59 до +0,99	0,99
	NiO 4,2–13,2	от –0,64 до –0,27	0,64
Анортит CaAl₂[Si₂O₈]	NiO 8,2–14,0	от + 0,46 до 3,76	3,76
	Cr ₂ O ₃ 5,4–25,0	от 0,38 до 0,88	0,88

Установлено, что в структуре диопсида имеет место ограниченная растворимость, как ионов хрома, так и ионов кобальта.

Графики дают возможность уточнить количественные пределы встраивания хромофоров в кристаллическую структуру синтезированного минерала. Для структур, испытывающих сжатие при встраивании хромофоров, этой границей может быть концентрация хромофоров, при которой объём элементарной ячейки становится равным объёму элементарной ячейки чистого минерала (без хромофоров). Так, например, для сфена – это 7 мас. % CoO, для геленита – 9 мас. %, а для окерманита – 12,5 мас.% CoO, для волластонита – 6,5 мас. % CoO и 8,5 мас. % Cr₂O₃.

Для структур, испытывающих расширение при встраивании окрашивающих ионов, пределом встраивания может быть достижение равновесной постоянной концентрации хромофора, при которой прекращается изменение параметров элементарной ячейки. Так, например, для кордиерита – это 10 мас. % Cr₂O₃, для анортита – 7 мас. % Cr₂O₃.

Дальнейшее расширение структуры при превышении предельной концентрации хромофора свидетельствует о том, что процесс встраивания не завершился и может идти за счёт подвижности структурных мотивов силикатов – изолированных и сдвоенных кремнекислородных тетраэдров, цепочек кремнекислородных радикалов. Но при этом система находится в нестабильном состоянии, что приводит к выделению оксида-хромофора в свободной форме.

Данные табл. 5.42 показывают, что наибольшее искажение кристаллической решётки (изменение объёма 4,0–9,7 %) происходит при встраивании ионов-хромофоров в структуру волластонита, природную, либо синтезированную. Большие объёмные изменения наблюдаются в структуре клиноптилолита – 6,97 % и в структуре анортита – 3,76 %. Метасиликат магния и форстерит, несмотря на разные структуры, обнаруживают примерно одинаковую степень искажения. В структуре син-

тезированного диопсида искажения меньше – 1,33 %, чем в структуре природного – 2,1 %. Большинство структур, полученных в результате синтеза, обнаруживают небольшие изменения объёма при встраивании хромофоров – до 1 %. Это свидетельствует о том, что в процессе синтеза формируются равновесные структуры, в которых примесные катионы занимают более устойчивые позиции, чем, будучи внедрёнными структуру природного минерала.

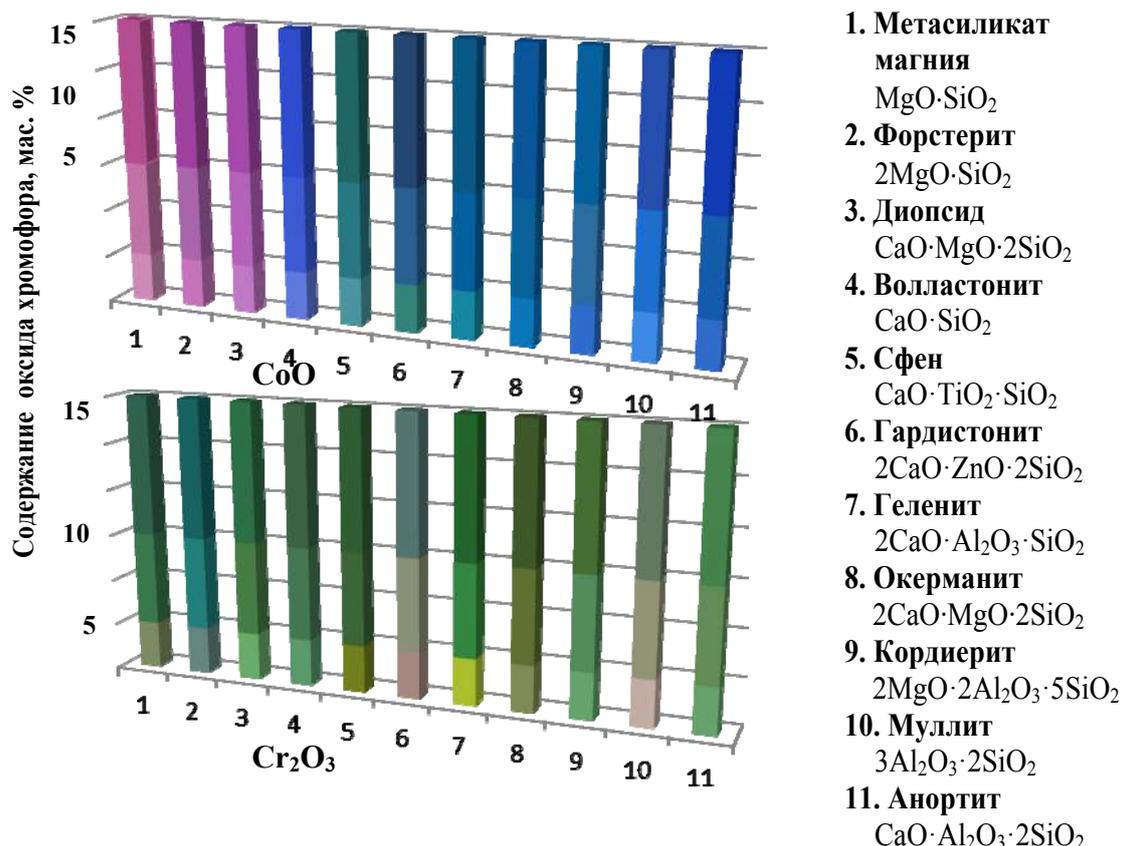


Рис. 5.35. Диаграмма цветообразования в пигментах в зависимости от концентрации хромофора и структуры

Исследование процессов цветообразования на примере кобальт- и хромсодержащих пигментов позволило выявить следующие закономерности. Цвет кобальтовых пигментов со структурами цепочечных силикатов в которых Co^{2+} располагается в октаэдрических позициях, меняется от розового (метасиликат магния) и сиреневого (диопсид) до ярко-синего (волластонит). Синяя окраска волластонитовых пигментов свидетельствует о наличии в структуре тетраэдрических комплексов $[\text{CoO}_4]$, образующихся при внедрении ионов кобальта в междоузлия в области кремнекислородного мотива. Кобальтовые пигменты со структурой диортосиликатов (геленита, гардистонита, окерманита) имеют синюю, синезелёную окраску, обусловленную изоморфным входением Co^{2+} в тетра-

эдрические позиции. Диопсидовые и окерманитовые пигменты, относящиеся к одной оксидной системе, кардинально различаются по цвету, что объясняется различной структурой и координацией иона кобальта. На рис. 5.36 изображена схема расщепления d -орбиталей кобальта в тетраэдрической и октаэдрической координации.

Форстерит и метасиликат магния также имеют различные структуры, но ион-хромофор в них координирован одинаково, соответственно оттенки пигментов схожи. Однако появление в оксидной системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ оксида Al_2O_3 в структуре кордиерита приводит к переходу от розово-сиреневого к синему цвету, вызванному тетраэдрической координацией иона кобальта, замещающего Al^{3+} . Окраска сфеновых пигментов, как кобальтовых, так и хромсодержащих определяется наличием в структуре пигментов титанатов кобальта и хрома. Структурными особенностями муллита и анортита, а также дополнительным образованием шпинели CoAl_2O_4 в составе муллитовых и анортитовых пигментов объясняется их ярко-синяя окраска.

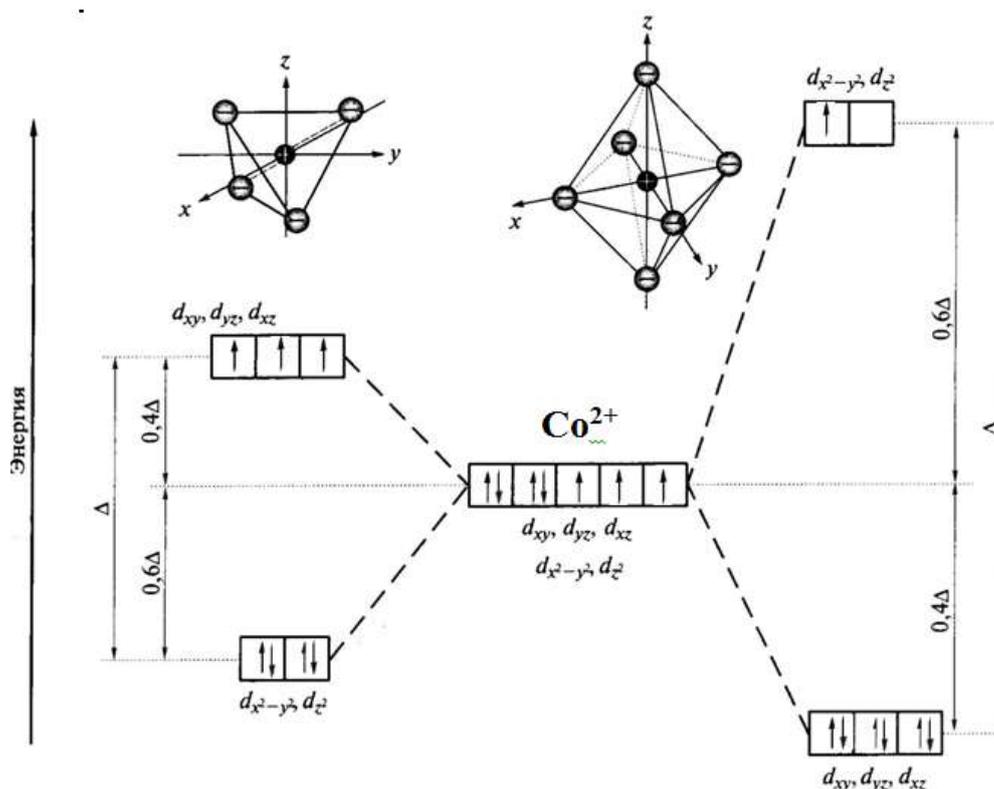


Рис. 5.36. Схема расщепления пяти d -орбиталей кобальта в тетраэдрической и октаэдрической координации (в сильном кристаллическом поле – низкостинное состояние)

Цвет хромсодержащих соединений изменяется в зависимости от величины энергии расщепления поля лигандов и от расстояния между

ионом хрома и окружающими ионами. Чем больше октаэдр, тем слабее связи между Cr^{3+} и O^{2-} , тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра, а значит пигменты окрашены в зелёные тона. В синтезированных пигментах ионы Cr^{3+} замещали более крупные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , в волластонитовых, диопсидовых, кордиеритовых, анортитовых пигментах, которые имеют жёлто-зелёную, зелёную окраску.

В хромсодержащих пигментах со структурами гардистонита, муллита при изоморфном вхождении небольшого количества ионов хрома (до 5 мас. % в пересчёте на оксид) образуется розовая окраска свидетельствующая о высокой степени поляризации ионов Cr^{3+} , вызванной уменьшением длины химической связи между Cr^{3+} и O^{2-} , что приводит к росту энергии расщепления поля лигандов и обуславливает переход зелёного цвета в красный. Окраска ряда хромсодержащих пигментов вызвана наличием в них дополнительных цветонесущих фаз – шпинели MgCr_2O_4 (коричневато-зелёная) в пигментах со структурой метасиликата магния, форстерита, окерманита, шпинели ZnCr_2O_4 (зеленовато-серая) в гардистонитовых пигментах, титаната Cr_2TiO_5 (коричневато-зелёный) в сфеновых пигментах.

ГЛАВА 6. СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ

Синтез керамических пигментов с использованием природного минерального сырья имеет много преимуществ. В результате введения чистых минералов, свободных от примесей, в состав пигментов вместо оксидов кальция, магния, алюминия, кремния, и др. снижается температура обжига пигментов, затраты на сырьё. Используя структуры природных минералов, как базовые, с помощью подшихтовок чистыми оксидами или другими минералами можно получать керамические пигменты с производными кристаллическими структурами.

Растворимость ионов-хромофоров в кристаллических структурах ограничена, кроме того, в составе продуктов синтеза зачастую присутствуют неравновесные кристаллические фазы. Для повышения способности кристаллических структур вмещать в себя окрашивающие ионы и уменьшения содержания дополнительных кристаллических фаз в продуктах реакций необходимо модифицировать существующие способы получения пигментов. С целью интенсификации процессов синтеза пигментов предлагается:

- проводить синтез кристаллических структур керамических пигментов при нестехиометрическом соотношении исходных материалов;
- вводить минерализаторы в состав пигментов;
- использовать автоклавную обработку или кипячение шихты;
- использовать гель-метод при получении пигментов.

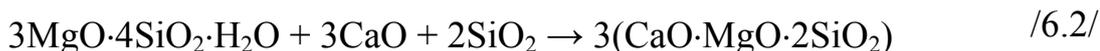
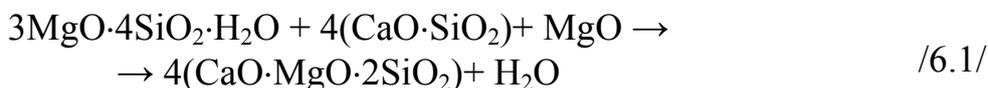
6.1. Синтез керамических пигментов при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов

В процессе синтеза керамических пигментов на основе природных кристаллических структур образуются продукты, характеризующиеся неоднородным многофазовым составом. Для снижения количества фаз, содержащихся в продуктах реакций, повышения выхода основного продукта, улучшения однородности состава пигментов необходимо «оптимизировать» состав компонентов шихты. Известно, что для повышения выхода желаемого продукта реакции можно вводить исходные компоненты в шихту в нестехиометрических соотношениях.

При синтезе сложных оксидов из простых различие в коэффициентах диффузии входящих в них катионов может привести к отклонению от стехиометрии. Из смеси простых оксидов стехиометрического состава образуется твёрдый раствор одного из оксидов в стехиометрическом соединении и фазы, состоящей из второго оксида или обогащённой им.

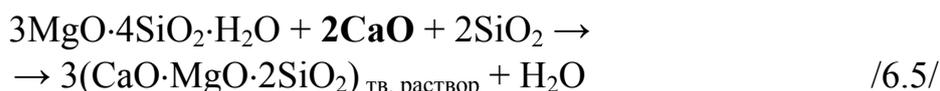
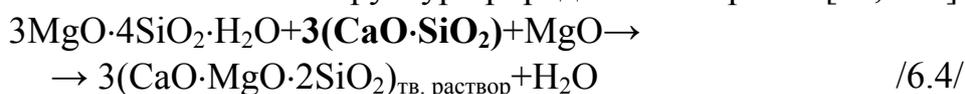
Однофазный материал можно получить, если брать оксид с более высоким коэффициентом диффузии катиона в недостатке по сравнению со стехиометрическим соотношением [172, 197, 198]. Кроме того, в меньшем количестве в состав шихты следует вводить компонент, остающийся в продуктах реакции.

В реакциях синтеза диопсида из талька и волластонита [204, 205]:



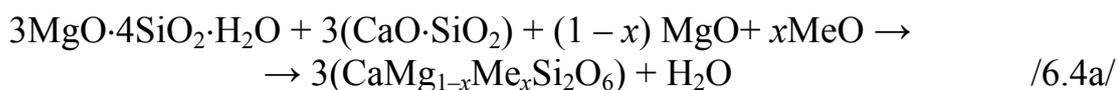
формируется диопсидовая структура, в качестве дополнительных фаз в реакциях /6.1/, /6.2/, /6.3/ присутствует волластонит; в /6.1/, /6.2/ – метасиликат магния и форстерит, в /6.3/ – окерманит. Для повышения выхода основного продукта реакции, снижения количества побочных продуктов, улучшения однородности состава пигментов в данных реакциях предложено исходные компоненты брать в нестехиометрическом соотношении [218, 251].

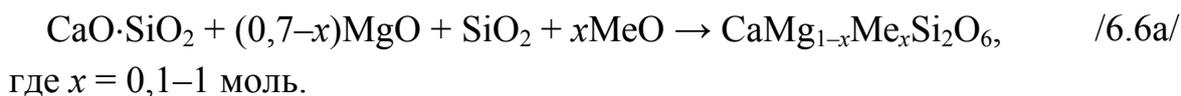
В реакции /6.1/ необходимо уменьшить количество волластонита, в /6.2/ и /6.3/ снизить содержание «активных» оксидов CaO и MgO, катионы которых имеют более высокие коэффициенты диффузии по сравнению с оксидами кремния и элементами структур природных минералов [13, 159].



Разработанные составы попадают в поле кристаллизации диопсида: по реакциям /6.4/, /6.5/ – в область образования твердых растворов с метасиликатом магния, составы, полученные по реакции /6.6/, граничат с областью образования твердых растворов с волластонитом.

Для получения пигментов оксиды-хромофоры вводятся в виде водорастворимых солей в количестве 0.3–1.0 моль вместо оксидов кальция и магния по реакциям:





Компонентный состав пигментов представлен в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Компонентный состав шихтовых смесей диопсидовых пигментов

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %								
	Тальк	CaSiO ₃	MgO	CaO	SiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
реакция /6.4a/									
КП1	50	45	5	–	–	–	–	–	–
ТВД1-ТВД3	48–49	44–45	2–4	–	–	3–7	–	–	–
ТВД5-ТВД7	48–49	44–45	2–4	–	–	–	3–7	–	–
ТВД9-ТВД11	45–47	41–44	1–4	–	–	–	–	6–13	–
ТВД13-ТВД15	44–47	41–43	1–5	–	–	–	–	–	6–14
реакция /6.5a/									
КП2	62	–	–	18	20	–	–	–	–
ТКД1-ТКД3	60–61	–	–	12–15	18–19	5–8	–	–	–
ТКД5-ТКД7	60–61	–	–	12–15	18–19	–	5–8	–	–
ТКД9-ТКД11	56–59	–	–	10–15	18–19	–	–	7–16	–
ТКД13-ТКД15	56–59	–	–	10–15	18–19	–	–	–	7–16
реакция /6.6a/									
КП3	–	57	14	–	29	–	–	–	–
ВЛД1-ВЛД4	–	51–56	0–11	–	26–29	4–23	–	–	–
ВЛД5-ВЛД8	–	51–56	0–11	–	26–29	–	4–23	–	–
ВЛД9-ВЛД11	–	49–54	7–11	–	25–28	–	–	7–19	–
ВЛД12-ВЛД14	–	49–54	7–11	–	25–28	–	–	–	7–20
КП – контрольная проба									

Температура обжига пигментов составляла 1150–1250 °С. Фазовый состав образцов, синтезированных по реакции /6.4/, представлен диопсидом ($d = 0,296, 0,286, 0,218$ нм) (доминирующая фаза). Вероятно, также, что это твёрдый раствор диопсида и метасиликата магния, поскольку дифракционные максимумы немного сдвинуты по сравнению с эталонными данными и с пробой, синтезированной при стехиометрическом соотношении исходных компонентов (рис. 6.1). Присутствуют рефлексы метасиликата магния ($d = 0,328, 0,279, 0,211$ нм), форстерита ($d = 0,347, 0,249, 0,174$ нм) и остатков волластонита ($d = 0,749, 0,272, 0,233$ нм). Похожая дифракционная картина наблюдается и для пробы, полученной по реакции /6.5/.

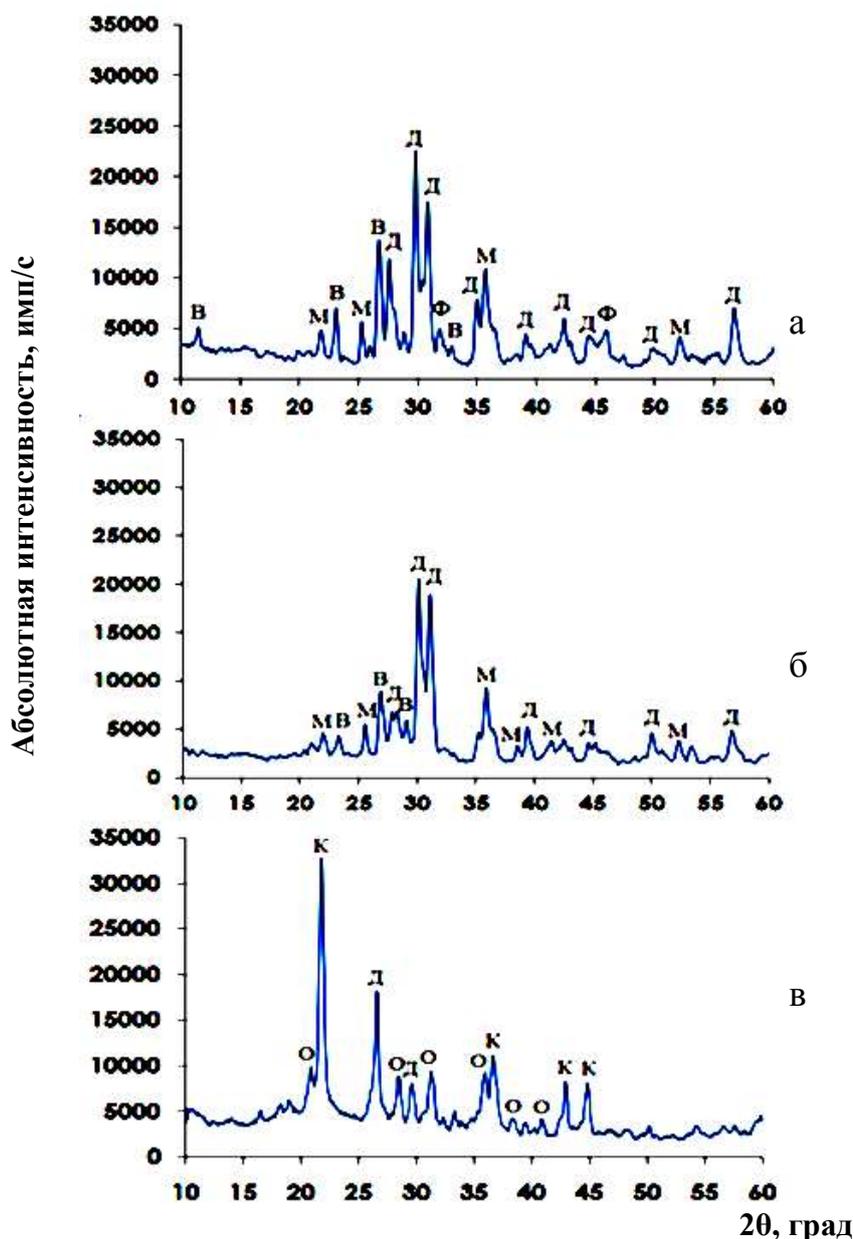


Рис. 6.1. Рентгенограммы проб, полученных по реакциям:
 а – /6.4/, б – /6.5/, в – /6.6/; Д – диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$); В – волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); М – метасиликат магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$); Ф – форстерит ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$); О – окерманит ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$); К – кристобалит (SiO_2), $T_{\text{обж}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$

По рентгенограмм образцов, полученных по реакциям /6.1/, /6.2/ и /6.4/, /6.5/ можно сделать вывод, что более совершенная структура формируется при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов (рис. 6.1, 6.3), о чем говорит повышение интенсивности диопсидовых рефлексов и уменьшение интенсивности рефлексов, характерных для промежуточных продуктов реакции (форстерита, диопсида).

В реакциях синтеза диопсидовых керамических пигментов из талька и волластонита (реакции /6.4/ и /6.5/) выход целевого продукта на 10–15 % больше при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов.

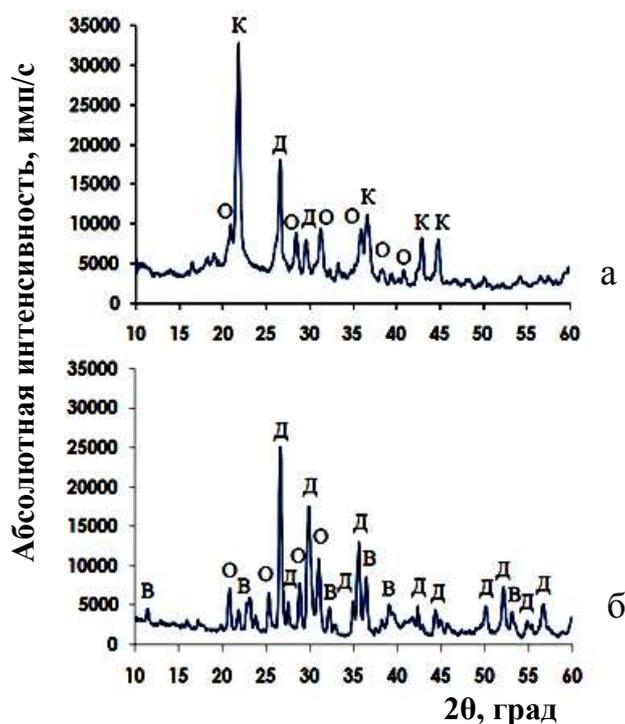


Рис. 6.2. Рентгенограммы контрольных проб, полученных: а – по реакции /6.6/; б – по реакции /6.3/; Д – диопсид, О – окерманит, К – кристобалит, В – волластонит, $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Исследование реакции /6.6/ показало, что уменьшение количества оксида магния по сравнению со стехиометрическим не даёт повышения выхода основного продукта реакции – диопсида. В образующейся структуре доминирующей фазой является кристобалит ($d = 0,404, 0,246, 0,169\text{ нм}$), для окерманита ($d = 0,422, 0,287, 0,251\text{ нм}$) и диопсида ($d = 0,334, 0,303, 0,183\text{ нм}$) наблюдается примерно одинаковая интенсивность дифракционных рефлексов (рис. 6.2). По стехиометрической же реакции образуется доминирующая структура диопсида.

С повышением содержания красящих оксидов от 5 до 12 мас. % в составах пигментов на рентгенограммах наблюдается снижение общей интенсивности дифракционных пиков (рис. 6.4).

При добавлении оксида кобальта увеличивается количество характерных диопсидовых пиков, чему способствует близость ионных радиусов Co^{2+} и Mg^{2+} (соответственно 0,082 нм и 0,078 нм по Гольдшмидту). Добавление хрома приводит к разупорядочению кристаллической структуры. В хромсодержащих пигментах, синтезированных по трём реакциям, оксид хрома выделяется в свободном виде при концентрации Cr_2O_3 6–7 мас. % ($d = 0,247, 0,167\text{ нм}$).

Анализ цветовой гаммы пигментов (табл. 6.2) позволяет сделать вывод, что одни и те же хромофоры дают близкие цветовые оттенки в разных реакциях: никель – салатные, желто-зеленые, хром – серо-зелёные, травянистые, железо – абрикосово-коричневые, красно-коричневые, шоколадные.

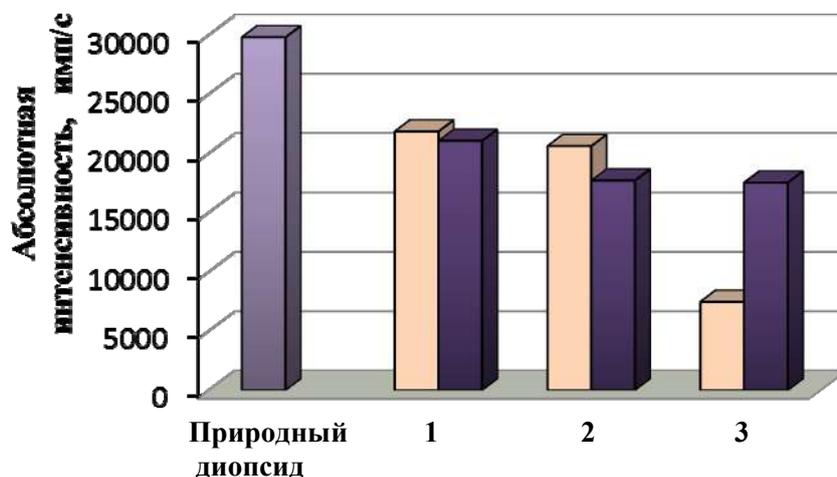


Рис. 6.3. Диаграмма изменения абсолютной интенсивности дифракционного максимума, характерного для диопсида ($d = 0,299$ нм); 1 – реакция /6.4/; 2 – реакция /6.5/; 3 – реакция /6.6/; $T_{обж} = 1200$ °С;

– природный диопсид;
 – реакции с нестехиометрическим соотношением исходных компонентов;
 – реакции со стехиометрическим соотношением исходных компонентов.

Таблица 6.2

Цветовые характеристики диопсидовых пигментов

№ пигмента	Содержание хромофора, мас. %	Цвет	Координаты цветности			Длина волны, λ нм	Чистота тона, %
			x	y	z		
реакция /6.4 а/							
ТВД-2	CoO – 5	розовый	0,39	0,26	0,35	508*	22
ТВД-7	NiO – 7	светло-салатный	0,37	0,38	0,25	575	32
ТВД-11	Cr ₂ O ₃ – 13	травянисто-зеленый	0,32	0,41	0,27	543	35
ТВД-13	Fe ₂ O ₃ – 6	золотисто-коричневый	0,45	0,36	0,19	595	46
реакция /6.5 а/							
ТКД-2	CoO – 6	сиреневый	0,38	0,24	0,38	525*	23
ТКД-7	NiO – 8	светло-салатный	0,33	0,38	0,29	550	22
ТКД-11	Cr ₂ O ₃ – 16	травянисто-зелёный	0,36	0,46	0,18	561	60
ТКД-13	Fe ₂ O ₃ – 7	абрикосовый	0,47	0,35	0,18	602	47

№ пигмента	Содержание хромофора, мас. %	Цвет	Координаты цветности			Длина волны, λ нм	Чистота тона, %
			x	y	z		
реакция /6.6 а/							
ВЛД-1	CoO – 4	голубой	0,19	0,18	0,63	475	35
ВЛД-6	NiO – 11	светло-зелёный	0,34	0,41	0,25	556	35
ВЛД-10	Cr ₂ O ₃ – 13	зелёный	0,34	0,43	0,23	555	44
ВЛД-12	Fe ₂ O ₃ – 7	оранжево-абрикосовый	0,49	0,35	0,16	605	54

λ^* – дополнительная длина волны

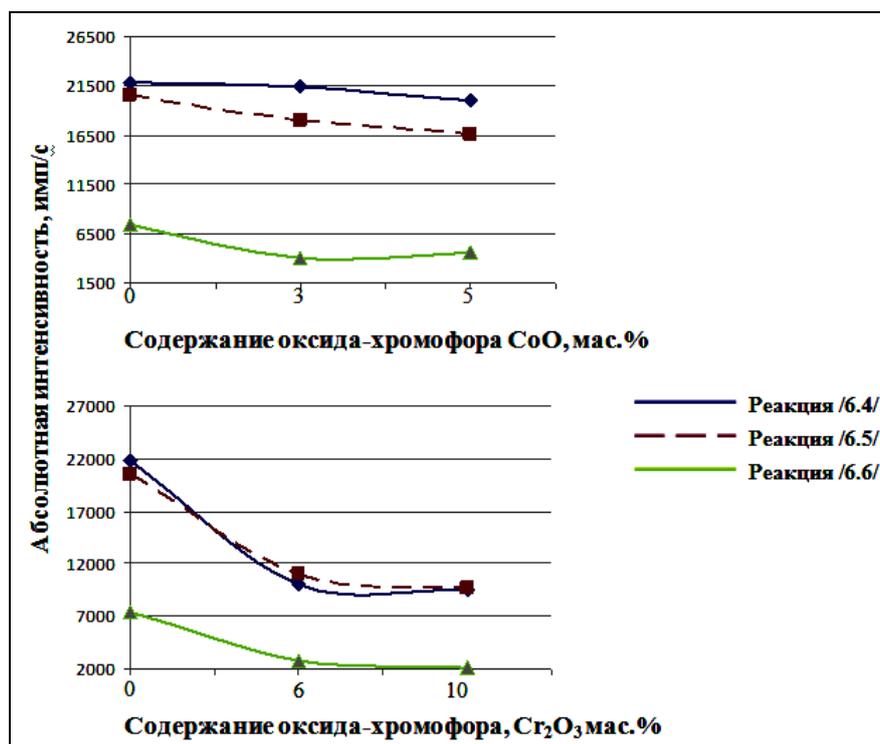


Рис. 6.4. Графики изменения интенсивности диопсидового дифракционного максимума ($d = 0,299$ нм), в зависимости от содержания хромофора, $T_{обж} = 1200$ °С.

Цвет кобальтсодержащих пигментов меняется от сиренево-розового в реакции /6.4 а/, и сиреневого в реакции /6.5 а/ до ярко-синего в реакции /6.6 а/, что подтверждается спектральными кривыми отражения, представленными на рис. 6.5.

Известно, что для иона Co^{2+} в октаэдрических комплексах характерна розовая окраска, а в тетраэдрических комплексах – синяя. В структуре диопсида ионы-хромофоры предпочтительно должны занимать позиции октаэдрически координированного иона магния, хотя возможно и замещение за счет ионов кальция, также находящегося в ок-

тетраэдрической координации. Поскольку в реакции /6.6 а/ формируется преимущественно не диопсидовая, а кристобалитовая структура, образование синей окраски связано, с тетрагональной симметрией структуры β – кристобалита, способствующей расщеплению d-подуровней иона Co^{2+} по тетраэдрической схеме. Кроме того, в структуре окерманита ионы Mg^{2+} находятся в окружении четырёх ионов кислорода, поэтому в данном случае при замещении ионы Co^{2+} , попадая в тетраэдрическую координацию, дают синюю окраску.

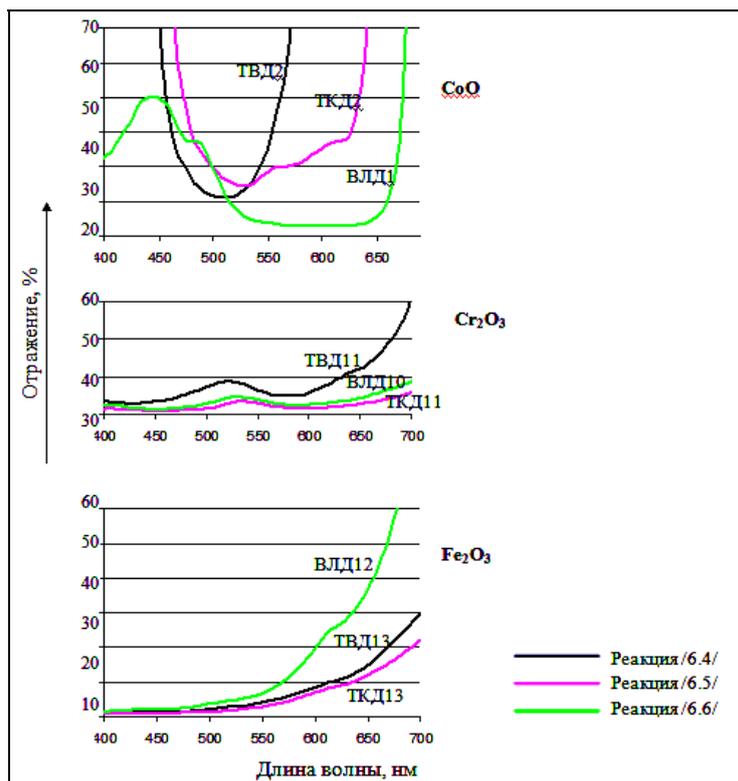


Рис. 6.5. Спектральные кривые отражения пигментов

Таблица 6.3

Цвет керамических красок и глазурей

№ реакции	№ пигмента	Цвет надглазурных красок $T_{\text{обж}} = 870 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет окрашенных глазурей $T_{\text{обж}} = 980 \text{ }^\circ\text{C}$
реакция /6.4/	ТВД3 (Co^{2+})	голубой	сиреневый
	ТВД7 (Ni^{2+})	лимонно-жёлтый	светло-жёлто-зелёный
	ТВД11 (Cr^{3+})	жёлто-зелёный	оливковый
	ТВД15 (Fe^{3+})	золотой	песочный
реакция /6.5/	ТКД3 (Co^{2+})	фиолетово-синий	сиреневый
	ТКД7 (Ni^{2+})	лимонно-жёлтый	–
	ТКД9 (Cr^{3+})	оливковый	–
	ТКД11 (Cr^{3+})	красный	зелёный
	ТКД15 (Fe^{3+})	золотой	песочный

№ реакции	№ пигмента	Цвет надглазурных красок $T_{обж} = 870 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет окрашенных глазурей $T_{обж} = 980 \text{ }^\circ\text{C}$
реакция /6.6/	ВЛД1 (Co^{2+})	синий	сиреневый
	ВЛД4 (Co^{2+})	тёмно-синий	фиолетовый
	ВЛД7 (Ni^{2+})	лимонно-жёлтый	песочный
	ВЛД11 (Cr^{3+})	жёлто-зелёный	–
	ВЛД13 (Fe^{3+})	жёлтый	кофейный
	ВЛД15 (Fe^{3+})	золотой	–

Опробование пигментов в составах надглазурных красок и плиточных глазурей (табл. 6.3) показало, что они устойчивы к агрессивному воздействию флюсов и глазурей, и не выгорают при обжиге. Соотношение пигмента и флюса в красках составляло, мас. % – 20:80. В составы глазурей пигменты вводили в количестве 5–10 мас. %.

6.2. Влияние минерализаторов на процессы синтеза керамических пигментов

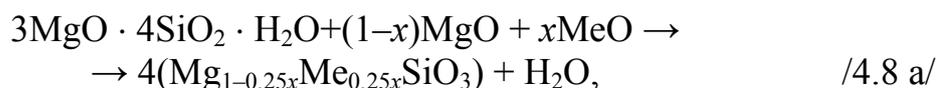
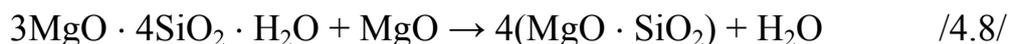
Для получения керамических пигментов в производственных и лабораторных условиях часто используют вещества, ускоряющие протекание реакций фазообразования – минерализаторы [210, 247].

Исследователи полагают, что действие минерализатора сводится к расшатыванию кристаллической структуры в процессе плавления и приведению ее в активное состояние. Присутствие в реакционной смеси вещества, образующего легкоплавкую смесь с одним или несколькими компонентами шихты, способствует увеличению площади соприкосновения между реагентами, повышению скорости диффузии и всего процесса [15].

Для интенсификации протекания многих реакций в твердой фазе содержание добавки минерализатора не должно превышать 1–3 % от общей массы смеси. При синтезе керамических пигментов в качестве минерализаторов используют соединения бора, фтора, щелочных металлов.

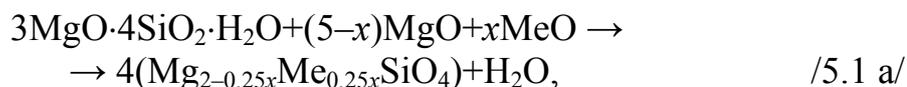
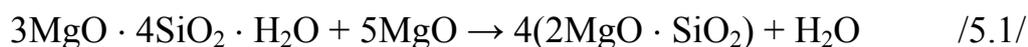
Изучено влияние минерализаторов на процессы синтеза керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида по реакциям [214, 249, 250]:

метасиликат магния



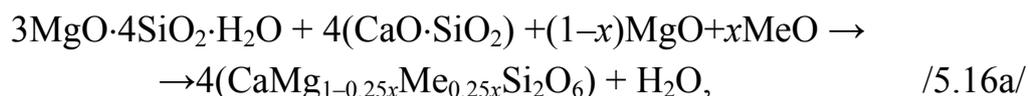
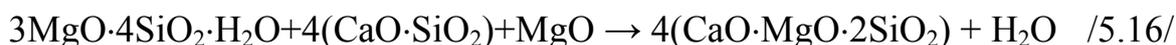
где $x = 0,1-1$ моль.

форстерит



где $x = 0,1-1,5$ моль.

диопсид



где $x = 0,1-1$ моль, MeO – оксиды металлов-хромофоров.

В шихту одного и того же состава добавлены разные минерализаторы – топазовый концентрат № 1 месторождения «Копна», борная кислота и фторид натрия в количестве 3 мас. %. Пигменты обжигали при температуре 1100–1200 °С.

Пигменты с форстеритовой и диопсидовой структурой имеют более яркую окраску, чем пигменты со структурой метасиликата магния. Также можно утверждать, что пигменты, полученные с добавлением NaF, в основном, имеют более насыщенный цвет. Цветовые характеристики пигментов представлены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Цветовые характеристики пигментов, $T_{\text{обж}} = 1200^\circ\text{C}$

№ пигмента	Содержание хромофора, моль	Минерализатор	Цвет	Координаты цветности			Длина волны нм	Чистота тона, %
				x	y	z		
Пигменты со структурой метасиликата магния								
М-10	NiO – 1	NaF	желто-зеленый	0,38	0,38	0,24	578	36
М-14	Cr ₂ O ₃ – 0,7	B ₂ O ₃	травянисто-зеленый	0,34	0,49	0,17	556	64
Пигменты со структурой форстерита								
Ф-10	NiO – 1	NaF	салатный	0,36	0,37	0,27	574	23
Ф-18	Fe ₂ O ₃ – 0,5	NaF	оранжевый	0,54	0,38	0,08	596	79
Пигменты со структурой диопсида								
Д-5	CoO – 1	топаз	ярко-розовый	0,43	0,26	0,32	502	31
Д-18	Fe ₂ O ₃ – 0,5	NaF	красно-коричневый	0,57	0,35	0,07	605	76

В образцах, синтезированных по реакции /4.8/, при температуре 1200 °С формируется структура метасиликата магния в форме клиноэнстатита ($d = 0,299, 0,211$ нм) и протоэнстатита ($d = 0,316, 0,292,$

0,197 нм). Добавление фторида натрия усиливает образование протоэнстатита ($d = 0,292, 0,197$ нм). Добавки топаза и борной кислоты не оказывают существенного влияния на формирование структуры метасиликата магния (рис. 6.6). Лучшими цветовыми характеристиками обладают пигменты с топазовым концентратом.

В форстеритовых пигментах без минерализатора, обожженных при температуре 1200 °С, кроме форстерита ($d = 0,247, 0,175, 0,149$ нм) присутствует метасиликат магния преимущественно в форме клиноэнстатита ($d = 0,299, 0,211$ нм). С добавлением фторида натрия и борной кислоты основной кристаллической фазой пигментов становится форстерит, повышается интенсивность характерных форстеритовых рефлексов ($d = 0,247, 0,175, 0,149$ нм). Введение в качестве минерализатора топаза не оказывает существенного влияния на формирование структуры: идентифицируются пики, характерные для форстерита и клиноэнстатита.

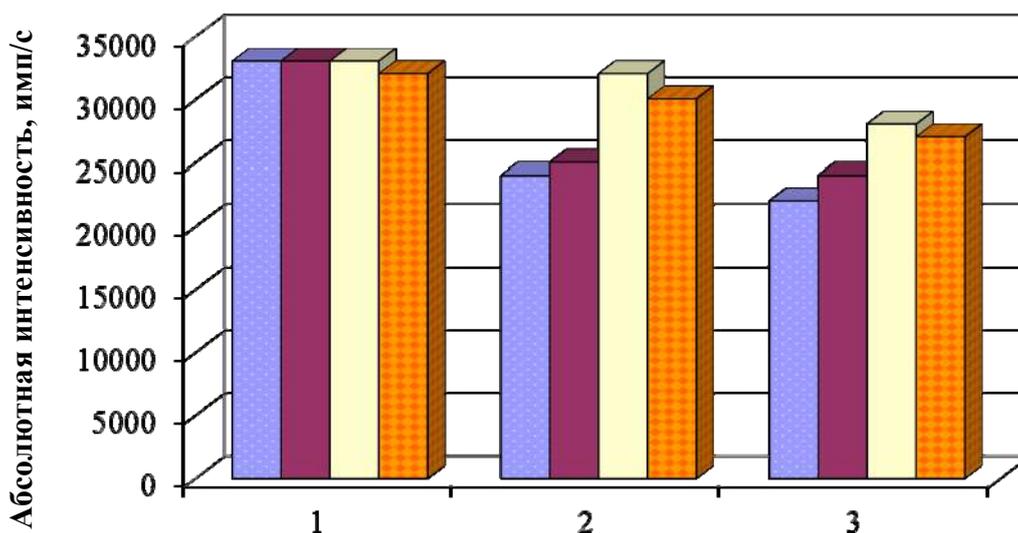


Рис. 6.6. Изменение абсолютной интенсивности дифракционных максимумов, характерных для: 1 – метасиликата магния ($d = 0,316$ нм), 2 – форстерита ($d = 0,246$ нм) и 3 – диопсида ($d = 0,299$ нм):

■ – без минерализатора; ■ – с топазовым концентратом;
 ■ – с фторидом натрия; ■ – с борной кислотой.

В пигментах с диопсидовой структурой после обжига при температуре 1200 °С присутствуют диопсид ($d = 0,334, 0,299, 0,252$ нм) и волластонит ($d = 0,782, 0,354, 0,254$ нм). Добавление минерализаторов приводит к повышению выхода диопсида, однако, на рентгенограммах пигментов идентифицируются и волластонитовые рефлексы ($d = 0,782, 0,354, 0,254$ нм).

Оценка минерализирующего воздействия топазового концентрата, фторида натрия и борной кислоты в результате сравнения абсолютных

интенсивностей основных дифракционных максимумов, характерных для метасиликата магния (протоэнстатита) $d = 0,316$ нм, форстерита $d = 0,246$ нм и диопсида $d = 0,299$ нм на рентгенограммах пигментов, показала, что во 2-ой и 3-й реакциях наиболее активными минерализаторами выступают NaF и борная кислота. На синтез пигментов со структурой метасиликата магния добавки минерализаторов не оказывают существенного влияния.

Минерализирующее действие топаза и фторида натрия обусловлено активным влиянием фторид-ионов газовой фазы, повышающих диффузионную и реакционную способность реагентов во всем объеме смеси. Добавки NaF, как и борной кислоты, стимулируют образование жидкой фазы, образцы получают в виде трудноизмельчаемых спёков.

Отмечено положительное влияние NaF и топазового концентрата на цветность пигментов. Согласно литературным данным наиболее эффективным анионом, влияющим на яркость пигментов, является F^- , а катионом – Na^+ [16].

Более активное минерализирующее действие фторида натрия по сравнению с топазовым концентратом ($Al_2SiO_4(F,OH)_2$) объясняется тем, что при одинаковом количестве этих веществ активного фтор-иона в NaF содержится в 3 раза больше.

Пигменты на основе природного минерала талька обладают разнообразной цветовой гаммой, устойчивы к действию высоких температур и флюсов. Разработанные составы пигментов можно широко использовать для окрашивания керамических масс, в производстве строительных материалов, для получения красок, окрашивания глазурей и стекол.

6.3. Получение керамических пигментов на основе природного и техногенного минерального сырья с использованием гель-метода

Впервые золь-гель метод был применён для получения керамики 50 лет назад, а исследования силикагеля проводились ещё в XIX веке. Золь-гель процессы могут протекать в системах двух категорий: водных, происходящих в солях металлов, и в спиртовых, происходящих в алкоксидах металлов.

Золь-гель технология имеет многие преимущества: высокая химическая однородность многокомпонентных систем (на молекулярном уровне), высокая поверхностная энергия гелей или порошков, что способствует понижению температуры спекания, высокая химическая чистота реагента, возможность получения продуктов в виде волокон, порошков, плёнок, микросфер высокой чистоты и однородности, возможность осуществле-

ния непосредственного перехода из аморфного в кристаллическое состояние без введения минерализующих добавок и т. д. [199].

В настоящее время золь-гель технология является одним из наиболее интенсивно развиваемых и перспективных методов получения материалов.

Использование гель-метода для получения пигментов на основе волластонита и двухкальциевого силиката основано на их способности аморфизироваться в кислой среде [209, 211, 222, 237, 242, 244, 245, 252, 253].

При добавлении HCl к волластониту или двухкальциевому силикату происходит процесс гелеобразования, т.к. образуется кремниевая кислота и хлористый кальций:



Это подтверждается и микрофотографиями, представленными на рис. 6.7, 6.8.

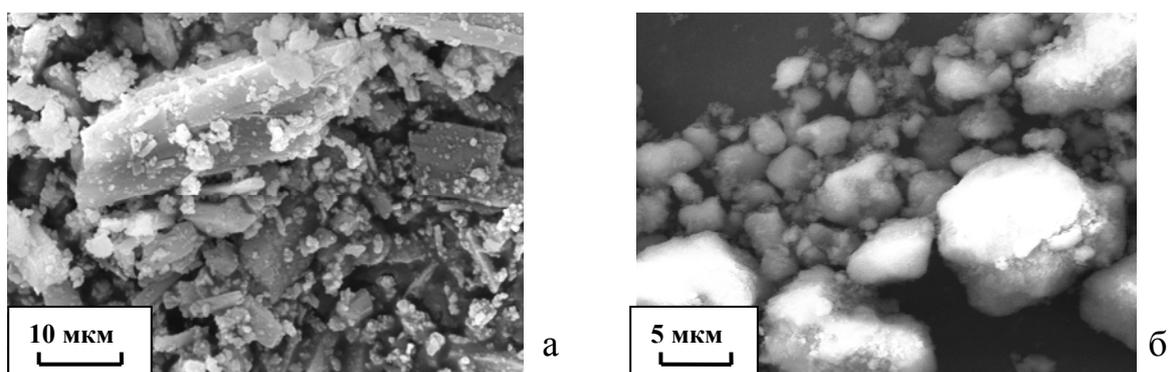


Рис. 6.7. Микрофотографии исходных сырьевых материалов – волластонита (а) и нефелинового шлама (двухкальциевого силиката) (б)

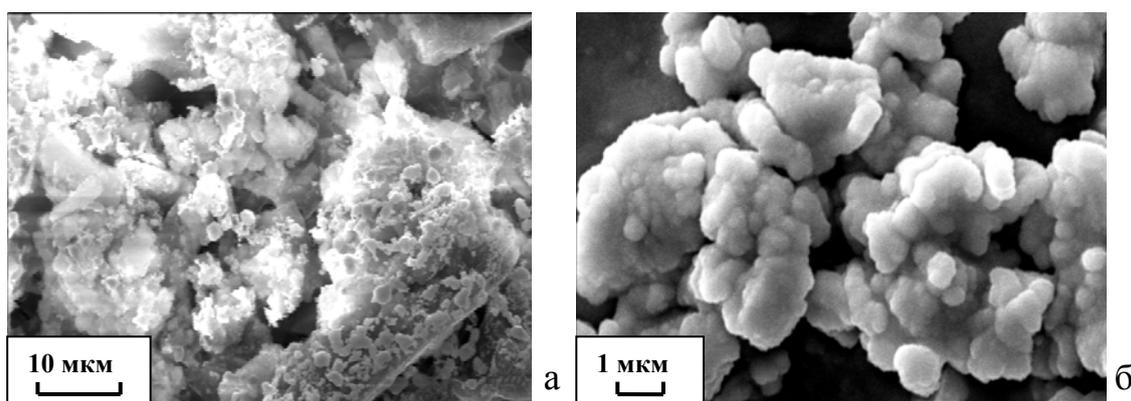


Рис. 6.8. Микрофотографии образцов волластонита (а) и нефелинового шлама (двухкальциевого силиката) (б) после гелеобразования

Волластонит имеет цепочечную структуру, для него характерны кристаллы вытянутой игольчатой, призматической формы (рис. 6.7, а). В процессе гелеобразования кристаллы разрушаются, но на микрофотографиях видны псевдоморфозы по исходному минералу (рис. 6.8, а). Агрегаты β -2CaO·SiO₄ округлой формы, присутствующие на микрофотографиях исходного двухкальциевого силиката (рис. 6.7, б), после гелеобразования образуют гелевидную массу (рис. 6.8, б). Предполагается, что в гелеобразном состоянии минерал способен усваивать большее количество красящих ионов, чем в кристаллическом. В процессе последующего обжига кристаллическая структура восстанавливается. На рис. 6.9 представлены термограммы образцов двухкальциевого силиката и волластонита после гелеобразования.

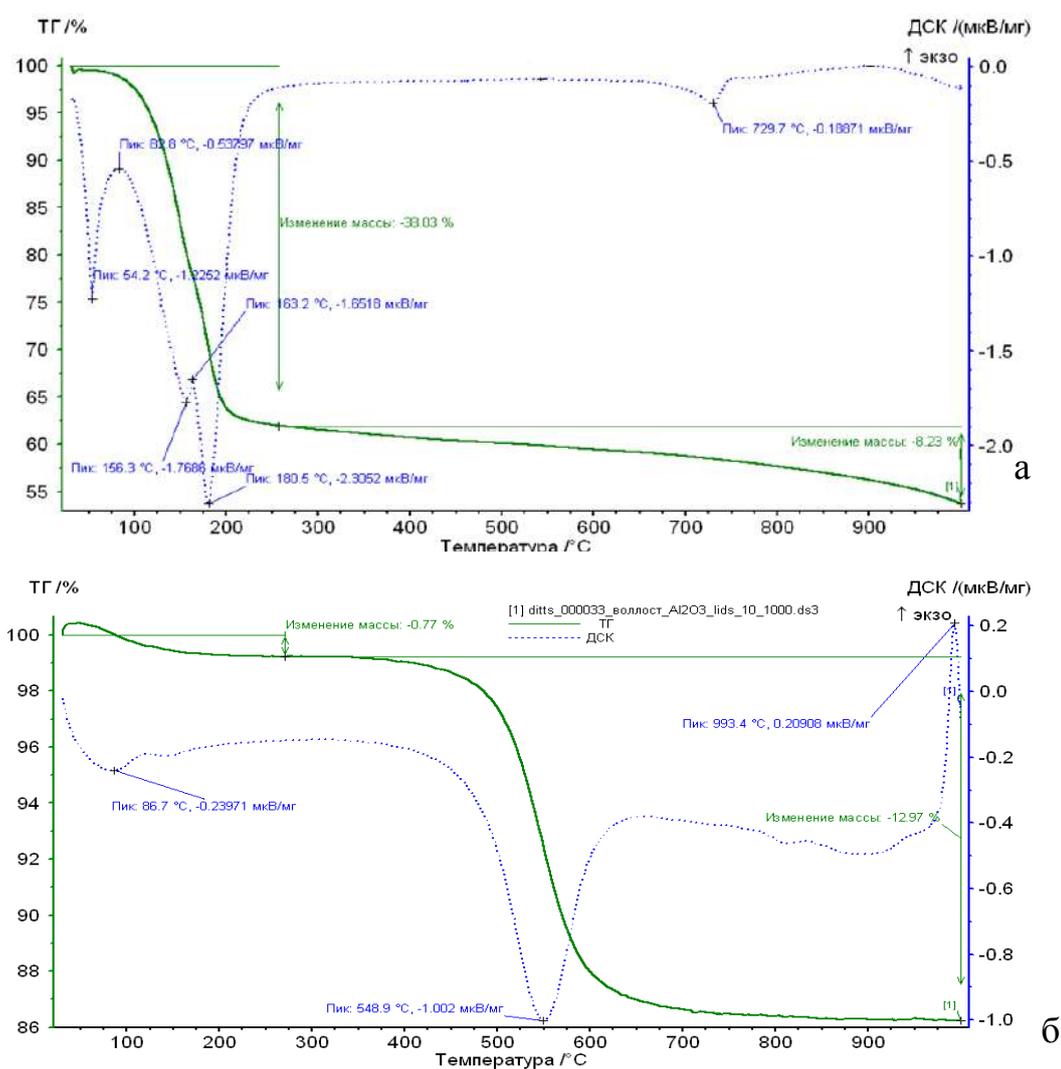


Рис. 6.9. Термограммы образцов волластонита (а) и двухкальциевого силиката (б) после гелеобразования

Термический анализ образцов после гелеобразования показал, что в области температур 50–250 °С в пробе двухкальциевого силиката (рис. 6.9, а) наблюдаются три эндотермических эффекта, связанных с поэтапным разложением кристаллогидрата (шестиводного хлорида кальция) и дегидратацией геля кремниевой кислоты [146, 200]. Процесс восстановления кристаллической структуры двухкальциевого силиката после гелеобразования происходит в интервале температур от 300 до 1000 °С. По мере взаимодействия хлорида кальция и геля кремниевой кислоты из системы высвобождается и выделяется соляная кислота, с этим связана убыль массы, равная 8,23 %. Эндотермический пик в области температуры 730 °С связан с полиморфным переходом β -Ca₂SiO₄ в γ -Ca₂SiO₄ [194].

На термограмме волластонитового образца (рис. 6.9, б) можно наблюдать, что процесс разложения кристаллогидрата в области температур от 30 до 200 °С идёт не столь интенсивно, как в случае двухкальциевого силиката. Основная потеря массы 12,97 мас. % происходит при температурах 400–600 °С, что сопровождается эндотермическим эффектом и вызвано дегидратацией геля кремниевой кислоты, удалением соляной кислоты. В области температур 980–1000 °С наблюдается экзотермический пик, связанный с восстановлением кристаллической структуры волластонита.

Керамические пигменты со структурами волластонита и гардистонита синтезированы с использованием гель-метода, на основе природного волластонита и двухкальциевого силиката, в соответствии со схемой (рис. 6.10).

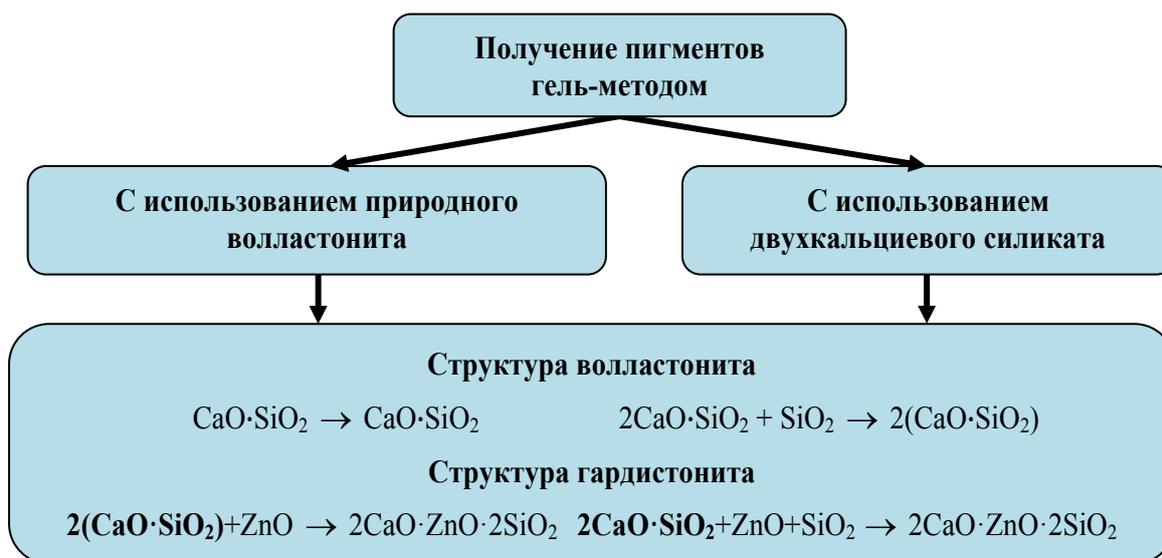


Рис. 6.10. Схема получения пигментов со структурами волластонита и гардистонита гель-методом

6.3.1. Волластонитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием гель-метода, при участии волластонита и двухкальцевого силиката

Методика получения пигментов с использованием гель-метода состоит в следующем. Природный волластонит, нефелиновый шлам и другие минералы подвергают сухому помолу в шаровой мельнице до остатка на сите № 0063 не более 2 мас. %. Тонкомолотые материалы вводят в шихту вместе с растворами солей красящих элементов 3-*d* подгруппы, затем добавляют соляную кислоту. Образующийся гель высушивают при температуре 100 – 120 °С и обжигают, спёк измельчают до остатка на сите № 0063 не более 0,2 мас. %.

Составы пигментов на основе природного волластонита представлены в табл. 4.6, составы пигментов из двухкальцевого силиката приведены в табл. 5.20. Температура обжига пигментов составляла 1100–1200 °С. В процессе обжига происходит восстановление и синтез структуры волластонита, а также встраивание ионов-хромофоров в кристаллическую решётку.

Оптимальной температурой обжига следует признать температуру 1100 °С, при которой пигменты проявляют максимально-яркий цвет и не оплавляются. Сравнение окраски пигментов, прошедших стадию гелеобразования и не подвергшихся ей позволяет сделать вывод, что в первом случае пигменты отличаются лучшими цветовыми свойствами. Синтезированные пигменты опробовали в качестве надглазурных керамических красок. Пигменты проявили устойчивость к агрессивному воздействию флюса, краски сохранили яркие оттенки (табл. 6.5).

Структура волластонита восстанавливается в процессе обжига уже при температуре 1000 °С. Введение стадии гелеобразования при получении пигментов способствует синтезу более совершенной кристаллической структуры, как при использовании в качестве исходного сырья природного волластонита, так и двухкальцевого силиката, что выражается в увеличении интенсивности основных дифракционных рефлексов (рис. 6.11, 6.12). Кроме того, наблюдается изменение соотношения интенсивностей рентгеновских максимумов для идентичных кристаллографических плоскостей, что объясняется различной морфологией частиц волластонита в зависимости от условий образования.

Таблица 6.5

Цвет волластонитовых пигментов и красок

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, $T_{обж} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$		Цвет надглазурных красок, $T_{обж} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$	
		без гелеобразования	с гелеобразованием	без гелеобразования	с гелеобразованием
Из волластонита					
В1	Co^{2+}	серо-голубой	синий	серо-коричн	голубой
В 3		сине-фиолетов.	фиолетовый	сине-фиолет.	сине-фиолет.
В 7	Cu^{2+}	охристо-серый	светло-бирюзовый	охристо-серый	бледно-жёлто-зелёный
В-9	Fe^{3+}	коричневато-серый	абрикосовый	коричневато-серый	жёлто-коричневый
В-12		серо-коричневый	жёлто-коричневый	серо-коричневый	жёлто-коричневый
В-14	Ni^{2+}	кремовый	горчичный	кремовый	горчичный
В-15		горчично-коричневый	песочный	горчично-коричневый	горчичный
В-17	Cr^{3+}	серо-зелёный	жёлто-зелёный	серо-зелёный	салатный
В-19		травянисто-зелёный	тёмно-зелёный	травянисто-зелёный	тёмно-зелёный
Из двухкальцевого силиката					
НВ-1	Co^{2+}	сер-синий	фиолетово-синий	серовато-синий	фиолетово-синий
НВ-6	Ni^{2+}	коричневато-серый	коричневый	коричнево-серый	коричневый
НВ-8	Cr^{3+}	зелёный	травянисто-зелёный	салатно-зелен	зелёный
НВ-9		оливковый	тёмно-зелёный	зеленовато-коричневый	зелёный
НВ-10	Fe^{3+}	абрикосовый	жёлто-коричневый	желто-коричневый	коричневый
НВ-11		оранжево-коричневый	красно-коричневый	желто-коричневый	красно-коричневый

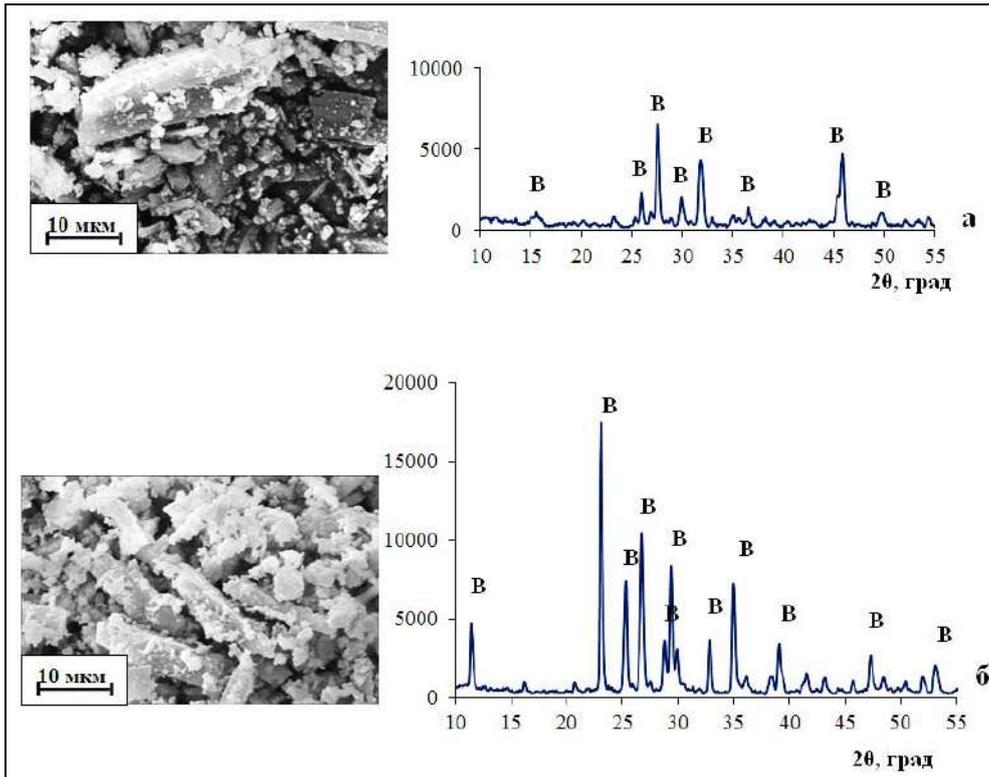


Рис. 6.11. Рентгенограммы и микрофотографии волластонита исходного (а), и прошедшего стадию гелеобразования (б), $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; В – волластонит

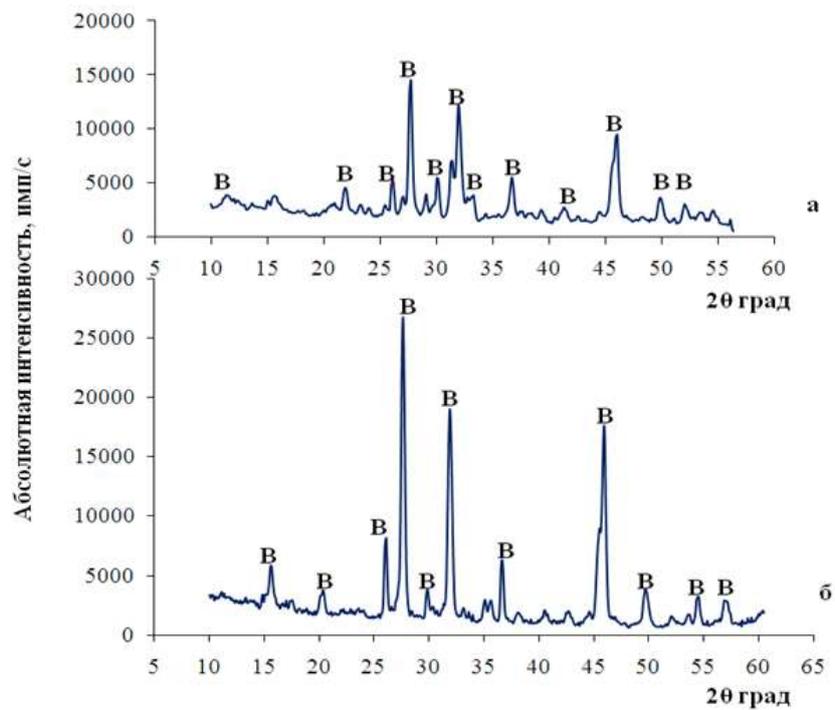


Рис. 6.12. Рентгенограммы волластонита, синтезированного из двухкальцевого силиката, с использованием стадии гелеобразования (б) и без гелеобразования (а), $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, В – волластонит

При добавлении в состав исходной шихты небольшого количества хромофоров (5 мас. %) синтезируемая волластонитовая структура практически не изменяется, но в хромсодержащих пигментах регистрируется оксид хрома Cr_2O_3 в свободной форме, о чём свидетельствуют рефлексы на рентгенограммах ($d = 0,267, 0,217$ нм). Введение оксида хрома Cr_2O_3 в количестве 20 мас. % приводит к разрушению структуры волластонита.

В железосодержащих, кобальтовых и никелевых пигментах, начиная с концентрации оксида-хромофора 10 мас. % фиксируется небольшое количество данного оксида в свободной форме Fe_2O_3 ($d = 0,252; 0,383$ нм), CoO ($d = 0,143, 0,244$ нм), NiO ($d = 0,241, 0,208$ нм), при этом кристаллическая структура волластонита сохраняется.

6.3.2. Гардистонитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием гель-метода, при участии природного волластонита и двухкальцевого силиката

Гардистонитовые пигменты синтезированы с использованием волластонита и двухкальцевого силиката по реакциям /5.6/, /5.6 а/ и /5.7/, /5.7 а/, через стадию гелеобразования. Компонентный состав пигментов приведён в табл. 5.10. Температура обжига составляла 1100–1200 °С.

Цвет гардистонитовых пигментов и красок представлен в табл. 6.6, цветовые характеристики приведены в табл. 6.7. Пигменты, синтезированные с использованием гель-метода, отличаются более высокими значениями чистоты тона, для некоторых пигментов отмечается небольшое изменение доминирующей длины волны в рамках спектрального цвета.

Образцы, прошедшие стадию гелеобразования и обожжённые при температуре 1100 °С, характеризуются упорядоченной структурой. Основной кристаллической фазой является гардистонит (рис. 6.13, б). В пигментах, синтезированных без стадии гелеобразования, доминирует волластонит (рис. 6.13, а), гардистонитовая фаза, образующаяся при данной температуре, характеризуется дефектной структурой – дифракционные рефлексы невелики и имеют размытые очертания. Использование гель-метода позволяет на 70 % повысить выход гардистонита при синтезе из волластонита.

Рентгенограммы гардистонитовых образцов, полученных из двухкальцевого силиката посредством гелеобразования (рис. 6.14, б) и традиционным способом (рис. 6.14, а), отличаются незначительно.

Таблица 6.6

Цвет гардистонитовых пигментов и красок

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигментов, T _{обж} = 1100 °С		Цвет надглазурных красок, T _{обж} = 850 °С	
		без гелеобразования	с гелеобразованием	без гелеобразования	с гелеобразованием
Из волластонита					
ХВ-2	Co ²⁺	Голубой	Голубой	Фиолетово-синий	Фиолетово-синий
ХВ-3		Зеленовато-синий	Сине-зелёный	Фиолетово-синий	Фиолетово-синий
ХВ-5	Ni ²⁺	Светло-песочный	Серовато-зелёный	Зеленовато-песочный	Зеленовато-песочный
ХВ-7		Охристый	Зеленовато-песочный	Охристый	Охристый
ХВ-9	Cr ³⁺	Красновато-бежевый	Розовато-бежевый	Зеленовато-коричневый	Зеленовато-коричневый
ХВ-10		Серо-зелёный	Бежево-зелёный	Коричневый	Коричневый
ХВ-13	Fe ³⁺	Золотистый	Светло-золотистый	Золотистый	Золотистый
ХВ-14		Рыже-золотой	Рыже-золотой	Рыже-золотой	Рыже-золотой
Из двухкальцевого силиката					
ХН-17	Co ²⁺	Серо-голубой	Серо-фиолетовый	Светло-фиолетовый	Светло-фиолетовый
ХН-18		Синий	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый
ХН-19		Зеленовато-синий	Сине-зелёный	Тёмно-фиолетовый	Тёмно-фиолетовый
ХН-22	Ni ²⁺	Светло-кофейный	Светло-кофейный	Желтовато-охристый	Желтовато-охристый
ХН-23		Кофейный	Кофейный	Охристый	Охристый
ХН-25	Cr ³⁺	Красновато-бежевый	Розовато-бежевый	Коричневый	Коричневый
ХН-26		Оливково-зелёный	Светло-оливковый	Шоколадно-коричневый	Шоколадно-коричневый
ХН-29	Fe ³⁺	Золотисто-коричневый	Золотисто-коричневый	Светло-коричневый	Светло-коричневый
ХН-30		Коричневый	Коричневый	Коричневый	Коричневый

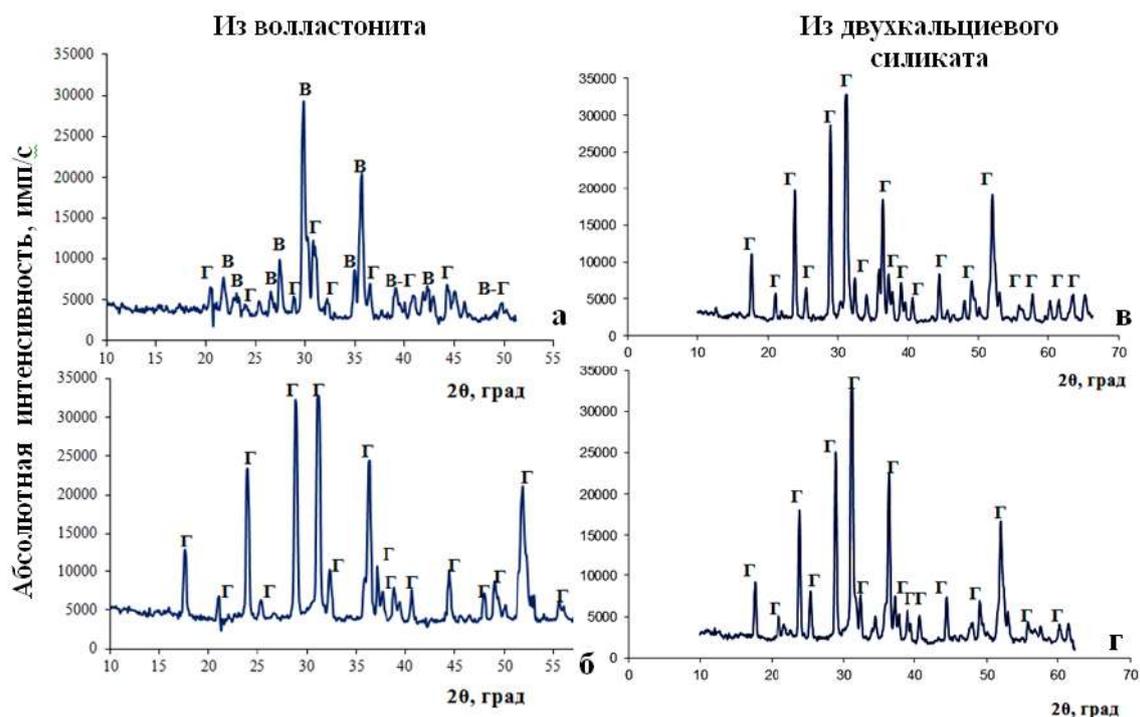


Рис. 6.13. Рентгенограммы гардистонита, полученного без применения гель-метода (а, в) с применением гель-метода (б, г); Г– гардистонит, В – волластонит

Таблица 6.7

Цветовые характеристики пигментов

№ пигмента	Содержание MeO, мас. %	Длина волны, нм	Чистота тона, %	Длина волны, нм	Чистота тона, %
		без гелеобразования		с гелеобразованием	
волластонит					
В-1	CoO 5	470	15	474	19
В-2	CoO 10	478	33	478	37
В-7	Cr ₂ O ₃ 5	534	23	528	25
В-8	Cr ₂ O ₃ 10	549	52	540	63
двухкальцевый силикат → волластонит					
НВ-8	Cr ₂ O ₃ 10	569	34	569	36
НВ-11	Fe ₂ O ₃ 10	597	69	601	70
волластонит → гардистонит					
ХВ-2	CoO 7,23	480	10	478	15
ХВ-9	Cr ₂ O ₃ 4,75	607	7	610	13
двухкальцевый силикат → гардистонит					
ХН-18	CoO 7,23	477	8	479	12
ХН-25	Cr ₂ O ₃ 4,75	603	7	603	13

Таким образом, показано, что использование гель-метода для получения керамических пигментов оправдано и перспективно, поскольку данная технология имеет ряд преимуществ.

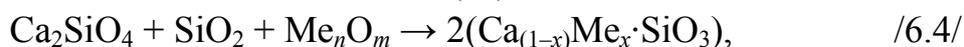
При обработке тонкомолотого минерала растворами окрашивающих солей (без стадии гелеобразования) происходит лишь адсорбция ионов-хромофоров на поверхности частиц твёрдого вещества. Последующее внедрение ионов-хромофоров в кристаллическую решётку за счёт диффузии в значительной мере зависит от размера исходных частиц минерала, а также от соотношения ионных радиусов обменивающихся ионов и их зарядности. Гель-метод позволяет усреднить компоненты смеси на молекулярном уровне. Отпадает необходимость совместного многочасового помола компонентов. В процессе восстановления кристаллической решётки большее количество красящих ионов может внедриться в структуру минерала.

Гель-метод можно рекомендовать для использования в промышленном производстве керамических пигментов, поскольку он не требует кардинальных изменений в технологической схеме и применяемом оборудовании, но даёт существенное улучшение цветовых свойств пигментов и красок.

6.4. Получение волластонитовых керамических пигментов методом закалки

Известно, что при повышенных температурах способность к изоморфному замещению в кристаллической структуре повышается [137]. При быстром охлаждении (закалке) обжигаемого материала можно зафиксировать высокотемпературное состояние структуры с большим количеством встроившихся ионов-хромофоров.

Методом закалки получены волластонитовые пигменты с использованием природного волластонита и промышленного отхода – нефелинового шлама (двухкальциевого силиката). Пигменты синтезировали по реакциям /1/, /2/. К тонкомолотым материалам добавляли небольшое количество концентрированной соляной кислоты. Высушенный гель обжигали при температуре 1100 °С с выдержкой 1 час. Сразу после выдержки пигменты охлаждали в холодной воде. Для синтеза окрашенных соединений в шихту вводили соли элементов 3d-подгруппы (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) в количестве 5–15 мас. % в пересчете на оксид.



где – Me_nO_m оксиды-хромофоры.

Составы пигментов приведены в табл. 6.8.

Компонентный состав пигментов

№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %					
	CaSiO ₃	Ca ₂ SiO ₄	SiO ₂	CoO	NiO	Cr ₂ O ₃
ЗВ1-ЗВ3	85,0–95,0	–	–	5,0–15,0	–	–
ЗВ4-ЗВ6	85,0–95,0	–	–	–	5,0–15,0	–
ЗВ7-ЗВ9	85,0–95,0	–	–	–	–	5,0–15,0
ЗНВ1-ЗНВ3	–	63,0–70,4	22,0–24,6	5,0–15,0	–	–
ЗНВ4-ЗНВ6	–	63,0–70,4	22,0–24,6	–	5,0–15,0	–
ЗНВ7-ЗНВ9	–	63,0–70,4	22,0–24,6	–	–	5,0–15,0
КП	–	74,1	25,9	–	–	–

КП – контрольная проба без хромофоров

На микрофотографиях волластонитовых образцов, синтезированных из двухкальциевого силиката (рис. 6.14 б.), видны хорошо окристаллизованные частицы призматической, игольчатой, остроугольной формы.

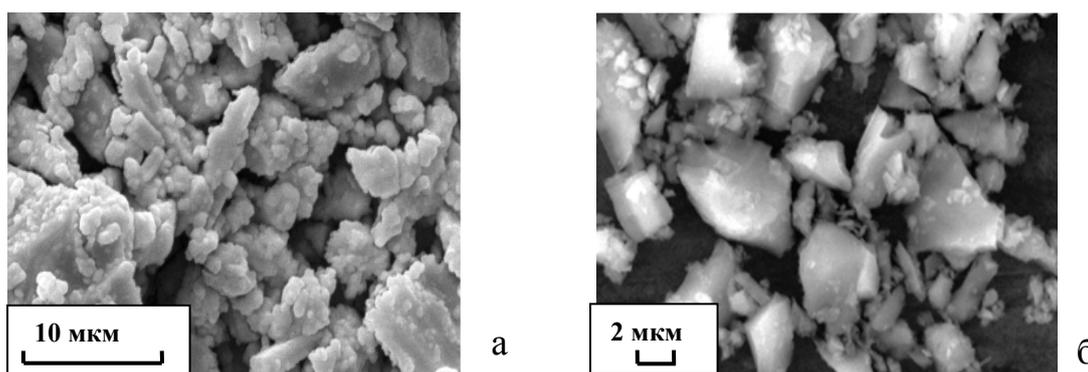


Рис. 6.14. Микрофотографии волластонита (а), и нефелинового шлама (двухкальциевого силиката) (б) после закалки

Волластонитовые образцы, полученные методом закалки из природного волластонита, менее окристаллизованные, но имеют больше частиц характерной удлинённой формы (рис. 6.14, а).

При термообработке природного волластонита происходит изменение его кристаллической структуры, о чём свидетельствует изменение интенсивности дифракционных максимумов ($d = 0,323, 0,297, 0,198$ нм) (рис. 6.15, а). После гелеобразования волластонита и обжига восстанавливается исходная кристаллическая структура (до термообработки) природного волластонита ($d = 0,384, 0,331, 0,255$ нм) (рис. 6.15, б).

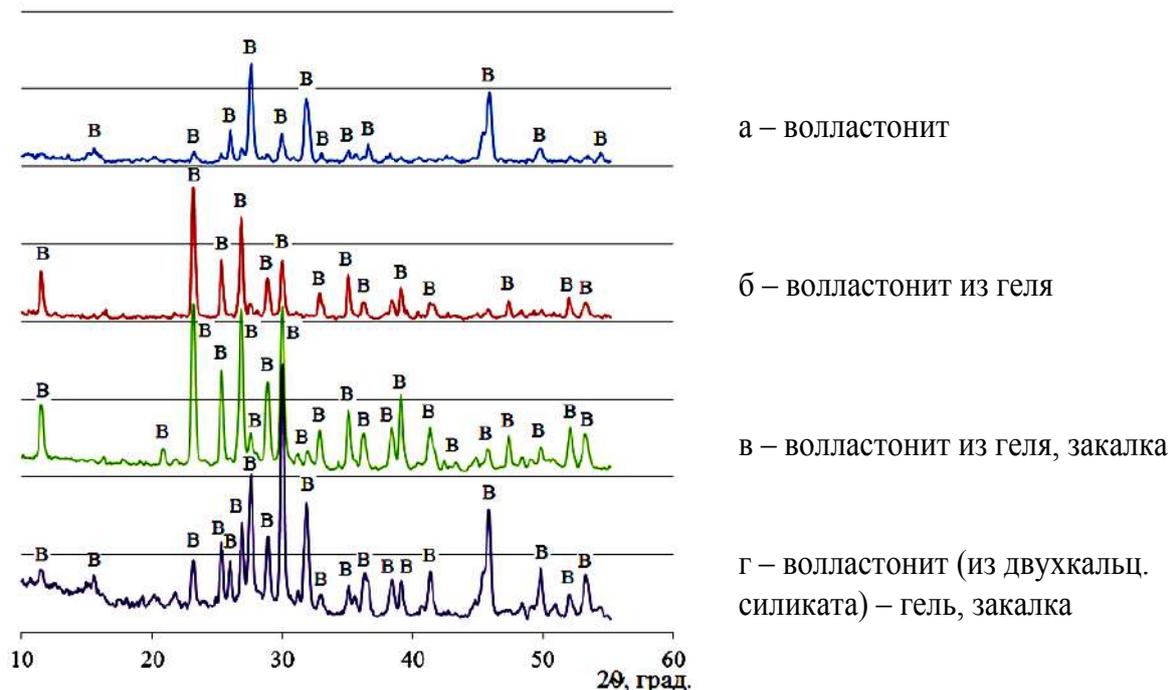


Рис. 6.15. Рентгенограммы волластонита, $T_{\text{обж}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$;
В – волластонит

В волластонитовых образцах, полученных методом закалки, идентифицируется аналогичная структура, но интенсивность некоторых характерных рефлексов выше (рис. 6.15, в).

При синтезе волластонита из двухкальциевого силиката с использованием закалки, образуется неравновесная, не до конца сформировавшаяся кристаллическая структура (рис. 6.15, з).

На рис. 6.16 приведены ИК-спектры волластонитовых образцов. ИК-спектр волластонита, полученного из двухкальциевого силиката гель-методом, повторяет спектр поглощения природного волластонита, но в области $750\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ вместо трёх наблюдается две полосы поглощения, что говорит о наличии искажений в волластонитовой цепочке (рис. 6.16).

На ИК-спектре волластонита, синтезированного методом закалки, полоса поглощения 1098 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям вдоль связей ν_{as} (Si-O-Si), смещается в длинноволновую область. Полосы поглощения в области $900\text{--}990 \text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным колебаниям ν_s O-Si-O, размыты. В диапазоне $750\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ появляются новые полосы поглощения 864 и 793 см^{-1} , свидетельствующие об образовании новых связей. В области $750\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ наблюдается четыре полосы поглощения, сдвинутые относительно полос в данной области на ИК-спектре исходного волластонита.

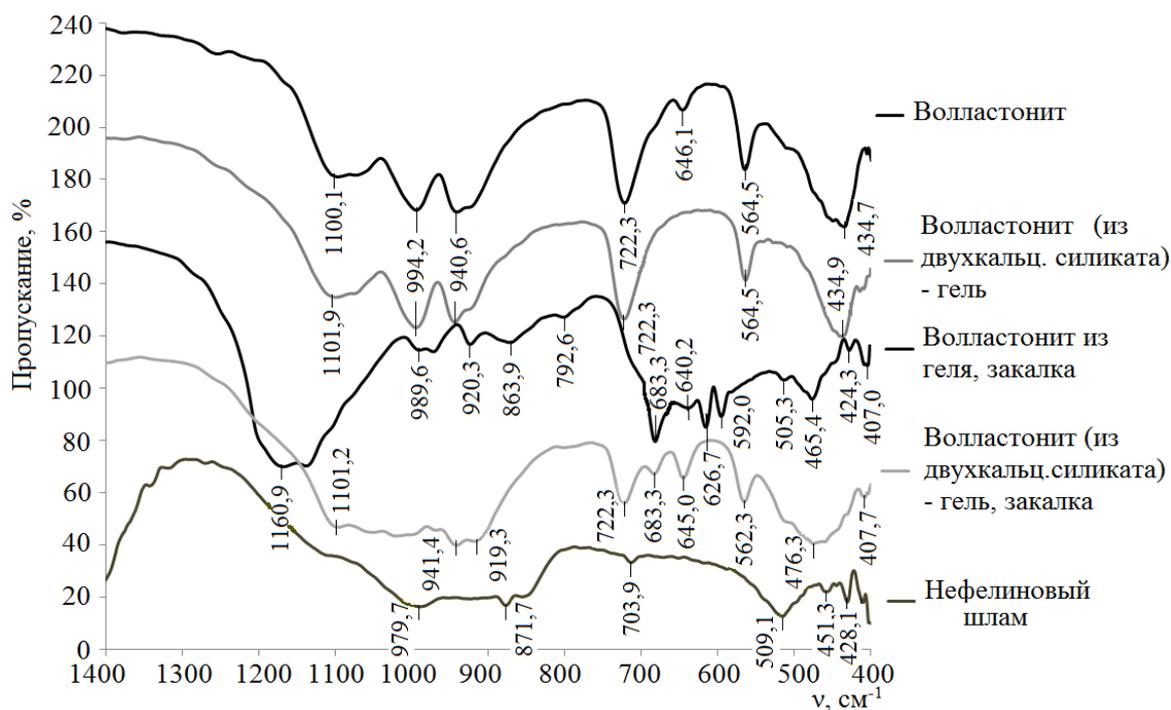


Рис. 6.16. ИК-спектры волластонитовых образцов, $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

На спектре поглощения волластонитового образца, синтезированного из двухкальциевого силиката, методом закалки, в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, также как на ИК-спектре двухкальциевого силиката, наблюдается широкая полоса поглощения, нет явно выраженных максимумов поглощения. В области $750\text{--}550\text{ см}^{-1}$ присутствует четыре полосы поглощения, соответствующие симметричным валентным колебаниям вдоль ν_s (Si-O-Si).

Данные ИК-спектроскопии и РФА показывают, что формирование структуры волластонита, синтезированного методом закалки, не завершено. При восстановлении волластонитовой структуры в образцах, полученных с использованием метода гелеобразования и закалки, происходит формирование искажённой, неравновесной структуры.

Керамические пигменты опробовали в надглазурных красках для декорирования керамических изделий. Цвет пигментов в красках стал ярче и насыщеннее (табл. 6.9).

Кобальтовые и некоторые хромсодержащие пигменты, полученные методом быстрого охлаждения, обладают лучшими цветовыми свойствами, чем те, которые синтезированы по традиционной методике (табл. 6.10). Чистота тона кобальтовых и хромсодержащих пигментов, полученных методом закалки, выше, чем чистота тона пигментов с теми же хромофорами, синтезированных традиционным способом. Использование метода закалки способствует синтезу пигментов с лучшими цветовыми свойствами.

Таблица 6.9

Цвет керамических пигментов и надглазурных красок

№ пигмента	Цвет пигментов при обычном охлаждении $T_{обж} = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет пигментов при быстром охлаждении $T_{обж} = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет надглазурных керамических красок $T_{обж} = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$
В 1 (Co^{2+})	серый	голубовато-серый	серовато-синий
В 2 (Co^{2+})	голубовато-серый	синий	синий
В 3 (Co^{2+})	серый	тёмно-синий	синий
В 4 (Ni^{2+})	бежеватого-серый	бежевый	бежеватого-серый
В 5 (Ni^{2+})	коричневато-серый	коричневый	коричневато-серый
В 6 (Ni^{2+})	коричневато-серый	коричневый	зеленовато-коричневый
В 7 (Cr^{3+})	светло-зелёный	светло-зелёный	травянисто-зелёный
В 8 (Cr^{3+})	зелёный	травянисто-зелёный	зелёный
В 9 (Cr^{3+})	тёмно-зелёный	тёмно-оливковый	оливковый

Таблица 6.10

Цветовые характеристики пигментов

№ пигмента	Координаты цветности			Цвет	Длина волны λ , нм	Чистота тона p , %
	x	y	z			
пигменты, полученные при обычном охлаждении						
НШВ 1 (Co^{2+})	0,33	0,33	0,34	серый	–	3
НШВ 2 (Co^{2+})	0,31	0,31	0,38	голубовато-серый	482	5
НШВ 8 (Cr^{3+})	0,34	0,36	0,30	зелёный	560	15
пигменты, полученные методом закалки						
НВ 1 (Co^{2+})	0,32	0,33	0,35	голубовато-серый	493	6
НВ 2 (Co^{2+})	0,30	0,32	0,38	синий	489	10
НВ 8 (Cr^{3+})	0,33	0,37	0,30	травянисто-зелёный	548	19

Сокращается также время, затрачиваемое на обжиг пигментов. Кристаллическая структура пигментов, полученных методом закалки, представлена неравновесными продуктами, но данные пигменты хорошо зарекомендовали себя в низкотемпературных красках при надглазурном декорировании керамических изделий. Синтезированные пигменты также можно применять в легкоплавких глазурях, стёклах.

6.5. Получение керамических пигментов с использованием методов кипячения и автоклавирования

6.5.1. Получение керамических пигментов на основе природных минералов тремолита, диопсида, волластонита, цеолита, с использованием стадии автоклавирования

Одним из методов, способствующих интенсивному внедрению ионов-хромофоров в структуру минералов, является автоклавная обработка и кипячение [119] тонкомолотого минерального порошка растворами окрашивающих солей. Для более интенсивного встраивания красящих ионов в структуру минерала предлагается ввести стадию гидротермальной обработки смеси раствора соли и минерала [224].

Для автоклавирования использовали диопсид и волластонит Слюдянского месторождения, тремолит Алгуйского месторождения, цеолит Холинского месторождения.

Природные минералы подвергали дроблению и тонкому помолу в шаровой мельнице до остатка на сите № 0063 не более 2 мас. %. Готовили растворы солей из расчёта, что концентрация красящего иона должна быть одинакова и составлять 4 г-ион/ 100 г раствора, что соответствует предельной растворимости соли железа – наименьшей из растворимостей выбранных солей (табл. 6.11).

Для приготовления растворов использовали соли:

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В автоклав загружали тонкомолотый минерал и приготовленный раствор соли в соотношении 1:4, что в общем объёме составляло 100 мл и занимало 80 % объёма автоклава. Гидротермальную обработку смеси проводили при давлении 0,8–1,2 МПа, что соответствовало температуре 170–190 °С. Длительность обработки составляла 2 ч. После автоклавирования жидкость отделяли на центрифуге, осадок сушили в естественных условиях.

Автоклав устроен таким образом, что барабан автоклава по окружности охватывает кольцо электрической печи, укреплённой на штативе. При этом печь не соприкасается с автоклавом и ведёт равномерный нагрев материала. После достижения температуры кипения образуется паровая фаза и создаётся давление упругих паров воды в барабане.

Под действием температуры и давления в структуре минералов идёт процесс изоморфного замещения, в основном ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на

ионы-хромофоры, причём в данном случае имеет место не поверхностный изоморфизм, как при кипячении минералов в растворах солей, а окрашивание в объёме вещества.

Порошки обжигали при температурах 950–1100 °С. Цвет синтезированных пигментов представлен в табл. 6.12.

Таблица 6.11

Составы растворов солей

№ пигмента	Обрабатываемый материал, формула	Концентрация растворов солей, по хромофору, 4 г-ион/100г раствора				
		Co ²⁺	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
М-1	Диопсид CaMgSi ₂ O ₆	+	–	–	–	–
М-2		–	+	–	–	–
М-3		–	–	+	–	–
М-4		–	–	–	+	–
М-5		–	–	–	–	+
М-6	Волластонит CaSiO ₃	+	–	–	–	–
М-7		–	+	–	–	–
М-8		–	–	+	–	–
М-9		–	–	–	+	–
М-10		–	–	–	–	+
М-11	Цеолит (клиноптилолит) (Na,K) ₄ ·CaAl ₆ Si ₃₀ O ₇₂ ·24H ₂ O	+	–	–	–	–
М-12		–	+	–	–	–
М-13		–	–	+	–	–
М-14		–	–	–	+	–
М-15		–	–	–	–	+
М-16	Тремолит Ca ₂ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH) ₂	+	–	–	–	–
М-17		–	+	–	–	–
М-18		–	–	+	–	–
М-19		–	–	–	+	–
М-20		–	–	–	–	+

Пигменты опробовали для подглазурного декорирования керамических изделий. Их наносили на первично обожжённые изделия, которые затем глазуровали и обжигали при температуре 1050 °С. Цвет подглазурных красок приведён в табл. 6.12, цветовые характеристики пигментов представлены в табл. 6.13.

Ионы хрома и меди не дают окрашивания минералов при гидротермальной обработке. Это может быть как результатом несоответствия размера и электронного заряда обменивающихся ионов, так и недоста-

точно высокой концентрацией ионов-хромофоров в растворе (значительно ниже предельной растворимости для данных солей). Исключение составляет пигмент М-10 на основе волластонита, который в результате автоклавирования в присутствии $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и последующего обжига приобретает светло-синюю окраску, а при подглазурном декорировании дает темно-бирюзовый цвет.

Таблица 6.12

Цвет пигментов и красок

№ пигмента	Цвет пигмента, $T_{\text{обж}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$	Цвет подглазурной краски, $T_{\text{обж}} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$
М-1	серо-розовый	серовато-синий
М-2	ярко-рыжий	жёлто-коричневый
М-3	серый	–
М-4	шоколадно-коричневый	коричневый
М-5	тёмно-серый	бирюзовый
М-6	розовый	ярко-синий
М-7	красно-кирпичный	тёмно-коричневый
М-8	тёмно-серый	–
М-9	светло-жёлтый	светло-коричневый
М-10	светло-синий	тёмно-бирюзовый
М-11	сине-зелёный	сине-зелёный
М-12	оранжевый	красно-коричневый
М-13	чёрный	–
М-14	коричневый	коричневый
М-15	чёрный	–
М-16	сиренево-серый	серо-синий
М-17	красно-коричневый	коричневый
М-18	серый	–
М-19	желтоватый	коричневый
М-20	серый	бирюзовый

В данном случае впервые удалось получить окрашенный пигмент на основе природного минерала и ионов меди. Все остальные пигменты М-5, М-15 и М-20 имеют серый или черный цвет, а при взаимодействии с глазурью дают бирюзовую окраску, что объясняется механизмом ионного окрашивания стекла.

Окраска кобальтовых пигментов на основе волластонита, диопсида, и тремолита – розовая и серовато-розовая, в подглазурных красках меняется на ярко-синюю, что свидетельствует о смене координации иона Co^{2+} с октаэдрической на тетраэдрическую.

После автоклавирования природного волластонита при давлении 1,2 МПа структура минерала практически не изменилась, но на рентгенограмме фиксируются рефлексы, характерные для гидросиликата $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После обжига данной пробы волластонита при температуре 1000 °С структура минерала, в основном, остаётся неизменной. Изменение интенсивности отдельных дифракционных рефлексов говорит о некоторой её перестройке. Рентгенограммы волластонитовых пигментов, обожжённых при 1000 °С, показывают, что структура волластонита сохраняется, присутствуют рефлексы, характерные для красящих оксидов, но они незначительны.

Структура чистого цеолита после автоклавирования и обжига при температуре 1000 °С практически не меняется, наблюдается лишь некоторая аморфизация. Добавки хромофоров усиливают кристалличность цеолитовой структуры, но наряду с этим идентифицируются значительные дифракционные рефлексы, свидетельствующие о присутствии красящих оксидов в свободном виде.

В структуре диопсида после автоклавирования образуются гидросиликаты, по составу близкие к тремолиту. На рентгенограммах чистого диопсида после автоклавирования и обжига наблюдается резкое повышение интенсивности дифракционных максимумов. После обжига пигментов на основе диопсида основная структура сохраняется. Двухзарядные хромофоры активизируют кристаллизацию структуры, интенсивность диопсидовых рефлексов повышается. Оксиды трёхзарядных ионов – хрома, железа, выделяются в свободном виде.

После автоклавирования тремолита его структура сохраняется, однако, в процессе обжига происходит перестройка кристаллической решётки в структуру, близкую к диопсиду. В пробах пигментов после обжига фиксируется диопсид и оксиды 2-х и 3-зарядных красящих ионов.

Таблица 6.13

Цветовые характеристики пигментов

№ пигмента	Координаты цветности		Длина волны, λ нм	Чистота тона, p %
	x	y		
М-10	0,22	0,30	487	37
М-11	0,21	0,38	496	47
М-12	0,52	0,38	594	73
М-7	0,51	0,34	610	55
М-4	0,47	0,35	604	45

Показана принципиальная возможность и целесообразность получения керамических пигментов с использованием стадии автоклавиро-

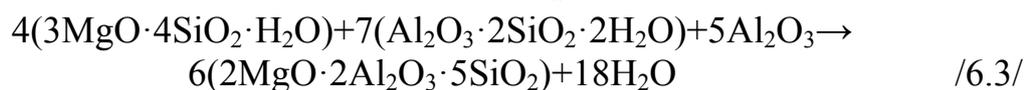
вания. Окрашивание природных минералов в растворах солей происходит по механизму ионного замещения ионов кальция и магния в их решетках на ионы-хромофоры.

Благодаря автоклавной обработке окрашивание идет не только на поверхности зерен, но и по всему объему вещества. Гидротермальная обработка шихтовой смеси позволяет снизить температуру обжига пигментов на 100-200 °С, что снижает затраты на электроэнергию. Полученные пигменты отличаются богатой, разнообразной палитрой и могут быть использованы в керамическом производстве.

6.5.2. Использование метода кипячения и автоклавирования при обработке шихты для получения кордиеритовых керамических пигментов

Кордиеритовые пигменты получены методом кипячения и методом автоклавной обработки многокомпонентной шихты в растворах солей-хромофоров [213, 226].

Компонентный состав кордиеритовых пигментов представлен тальком, каолином и глиноземом, согласно реакции /6.3/:



В качестве основного сырья использовали обогащенный тальк Алгуйского месторождения и каолин Просьяновского месторождения с содержанием основного минерала соответственно 98 мас. % и 95 мас. %.

Шихту, состав которой соответствует стехиометрическому составу кордиерита, помещали в раствор окрашивающей соли в соответствии с объемным соотношением 1:3 (порошок минерала : раствор хромофора). Растворы хромофоров готовили, ориентируясь на предельную растворимость солей, из расчета, чтобы концентрация ионов-хромофоров составляла 4,0–5,0 мас. % раствора (табл. 6.12), в зависимости от вида соли. Готовили составы как с одним хромофором, так и с комбинациями окрашивающих ионов. Смесь кипятили в течение 1 часа, затем осадок отфильтровывали, сушили при температуре 120 °С и обжигали. Температуру обжига варьировали в пределах 1000–1200 °С.

Кроме того, исследовали способ получения кордиеритовых керамических пигментов с применением стадии автоклавирования шихты для обеспечения более интенсивного протекания диффузионных процессов при внедрении ионов-хромофоров в синтезируемую кристаллическую структуру. Подготовку шихты вели вышеописанным способом. Раствор соли и шихту в заданном соотношении загружали в автоклав. Приготовленную смесь нагревали в автоклаве до температуры 170 °С, которая обеспечивает давление водяных паров 0,8 МПа, при заданных

температуре и давлении проводили выдержку в течение 1 часа. Затем жидкость отделяли, а осадок сушили и обжигали при температурах 1000–1200 °С.

Применение автоклавированной обработки и кипячения в ряде случаев обуславливает различные оттенки пигментов одного и того же состава (рис. 6.17), что подтверждается различным значением доминирующей длины волны в спектре отражения (табл. 6.15). Так, пигмент К-7 после кипячения и последующего обжига окрашен в голубоватый цвет ($\lambda = 490$ нм), пигмент А-7 того же состава после автоклавной обработки и обжига имеет сине-зелёную окраску ($\lambda = 498$ нм), что говорит о более полном встраивании ионов Cr^{3+} наряду с Co^{2+} в кристаллическую структуру.

Таблица 6.14

Составы растворов солей

№ пигмента		Содержание соли в растворе, мас. %	Концентрация иона-хромофора, мас. %	
Кип	Авт			
К1	А1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24,8	Fe^{2+} 5
К2	А2	CuSO_4	12,6	Cu^{2+} 5
К3	А3	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18,0	Mn^{2+} 5
К4	А4	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,6	Cr^{3+} 5
К5	А5	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,7	Ni^{2+} 5
К6	А6	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,8	Co^{2+} 5
К7	А7	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,9 + 20,5	$\text{Co}^{2+} : \text{Cr}^{3+}$ 1:4
К8	А8	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,7 + 5,1	$\text{Co}^{2+} : \text{Cr}^{3+}$ 4:1
К9	А9	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,93 + 7,2	$\text{Fe}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ 2:2
К10	А10	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$	20,5 + 2,5	$\text{Cr}^{3+} : \text{Cu}^{2+}$ 4:1

Кроме того, спек пигментов, прошедших предварительную автоклавную обработку, имеет более однородную окраску. Это объясняется тем, что автоклавная обработка обеспечивает более интенсивную диффузию ионов-хромофоров вглубь частиц минеральной шихты и способствует получению пигментов более яркой и устойчивой окраски.

Пигменты опробовали для подглазурного декорирования керамических изделий, которые обжигали при температуре 1050 °С. Пигменты с содержанием оксидов кобальта, железа, хрома, никеля отличаются стабильностью. Оксид меди окрашивает пигменты в желто-коричневый и песочный цвет, но при взаимодействии с глазурью окраска меняется

на бирюзовую и серо-зеленую. Пигменты с оксидом никеля при подглазурном декорировании несколько меняют оттенок.

Таблица 6.15

Цвет пигментов и красок

Ион-хромофор	Цвет пигментов $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$				Цвет красок $T_{обж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	Кипячение		Автоклавирование		Кипячение	Автоклавирование
	Цвет	Длина волны, нм	Цвет	Длина волны, нм		
Fe^{3+}	красно-коричневый	730	оранжево-коричневый	710	красно-коричневый	красно-коричневый
Cu^{2+}	желто-коричневый	610	песочный	594	бирюзовый	серо-зеленый
Ni^{2+}	светло-зеленый	570	светло-зеленый	573	оливковый	оливковый
Co^{2+}	голубой	478	ярко-голубой	475	синий	ярко-синий
$\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$	голубой	490	сине-зелёный	498	голубовато-зелёный	сине-зеленый
$\text{Cr}^{3+}-\text{Co}^{2+}$	голубой	480	зеленов.-синий	485	синий	зелен.-синий
$\text{Cr}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$	светло-коричневый	600	коричнево-зеленый	603	коричневый	темно-зеленый



а



б

Рис. 6.17. Фотографии пигментов К-7 – кипячение (а) и А-7 – автоклавирование (б)

Кордиеритовая структура пигментов формируется в интервале температур 1100–1200 °С (рис. 6.19). На дифрактограммах холостых проб идентифицируются рефлексы, характерные для следующих кри-

сталлических фаз: кордиерит – доминирующая фаза ($d = 0,854, 0,409, 0,202$ нм), клиноэнстатит ($d = 0,287, 0,252, 0,245$ нм), муллит ($d = 0,269, 0,229$ нм).

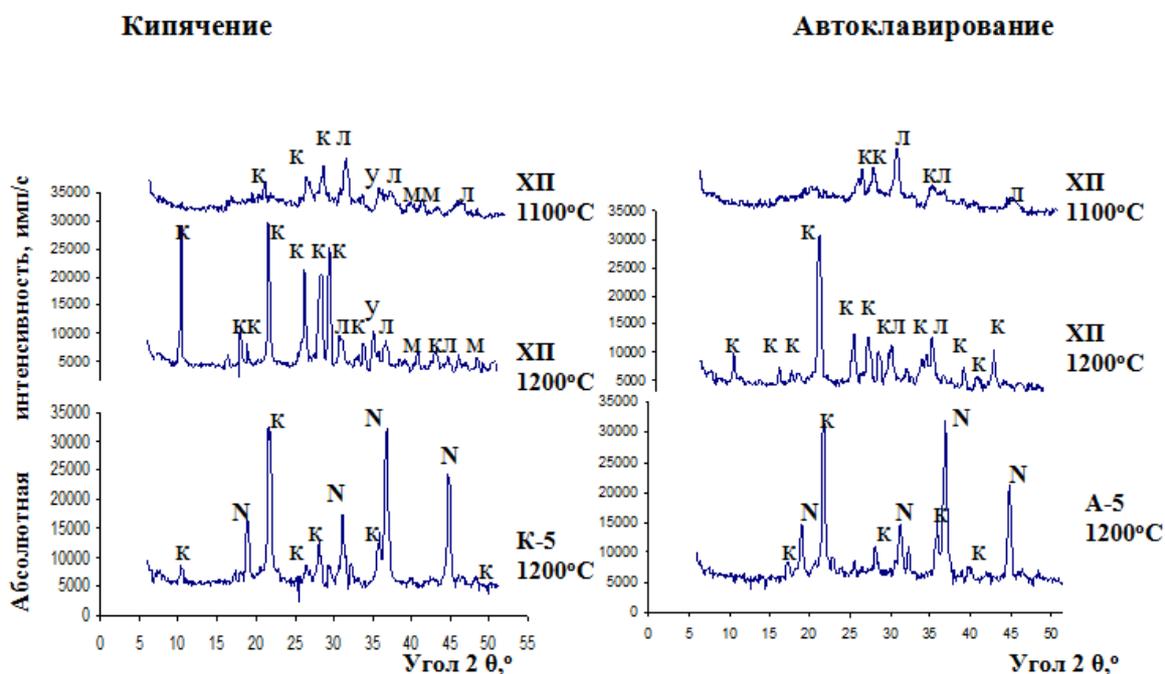


Рис. 6.19. Рентгенограммы кордиеритовых пигментов, полученных с использованием стадий кипячения и автоклавирования: ХП – холостая проба, без хромофоров, К – кордиерит, Л – клиноэнстатит $MgSiO_3$, М – муллит, У – корунд, N – шпинель $NiAl_2O_4$

Контрольные пробы отличаются по интенсивности некоторых характерных кордиеритовых дифракционных максимумов. Для пробы, полученной с использованием кипячения, наблюдается более высокая интенсивность кордиеритовых пиков. В пробе, полученной с использованием автоклавной обработки, присутствует меньше дифракционных рефлексов, характерных для промежуточных продуктов реакции.

В пигментах с оксидом кобальта формируется хорошо выраженная кордиеритовая структура. В пробах, полученных с применением автоклавной обработки, интенсивность кордиеритовых рефлексов выше, чем в контрольной пробе.

Для пигментов с оксидом никеля NiO , полученных с применением автоклавирования и кипячения, наблюдается почти идентичный характер дифрактограмм, который в то же время сильно отличается от других проб. Это объясняется тем, что наряду с кордиеритом образуются шпинельная фаза ($d = 0,466, 0,285, 0,243$ нм). Судя по интенсивности рефлексов, столь значительное количество шпинели не может быть отнесено только за счет образования $NiAl_2O_4$. Очевидно, ионы никеля, про-

являя разную степень окисления, изменяют схему реакции, вовлекая в шпинелеобразование ионы магния, входящие в состав продуктов разложения талька.

Использование методов автоклавной обработки и кипячения при подготовке шихты для получения керамических пигментов целесообразно и перспективно, поскольку позволяет максимально усреднить и гомогенизировать компоненты шихты, ускорить диффузионные процессы и частично перенести их в область низких температур при участии жидкой фазы (раствора).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По оценкам экспертов, в последние годы наблюдается устойчивая тенденция роста потребления керамических пигментов, особенно в производстве керамической плитки [162]. Тем не менее, национальное производство керамических пигментов заметно сокращается. В настоящее время в России практически действуют только два производителя керамических красок ОАО «Дулевский Красочный завод» (Ликино-Дулево) и ЧП Куваев (Москва). Керамические пигменты выпускает только «Дулевский Красочный завод». Основной объем импорта керамических красок поставляется в Россию из Панамы (более 62 %) и Словении (22 %).

Структура рынка керамических красок и пигментов по отраслям потребления выглядит следующим образом: керамическая промышленность – 93 %, фарфоровая – 4 % и стекольная – 3 %. Например, в структуре потребления красок для фарфора и фаянса 69 % занимают керамические надглазурные краски и 12 % – подглазурные краски.

Согласно прогнозируемым изменениям в производстве стеклянной бутылки и листового стекла именно в этих отраслях следует ожидать наибольшего роста спроса на краски, причем увеличение потребностей может составить 20–30 % в год.

Отсутствует сегмент рынка, обеспечивающий производство пигментов для материалов строительной индустрии. Возможно, это обусловлено требованием низкой цены, доступности и экологической безопасности пигментов. В этом плане, перспективным представляется переработка отходов и шламов промышленных предприятий для производства пигментов и изделий строительной индустрии. Для самих предприятий эта задача довольно обременительна, поэтому отходы после нейтрализации (перевода в менее растворимые соединения) направляются на захоронение. Однако это не решает проблемы защиты окружающей среды, поскольку и после нейтрализации шламы являются в той или иной степени токсичными. Поэтому использование природных минералов, промышленных отходов, содержащих структурообразующие оксиды и оксиды-хромофоры, перспективно для получения промышленных керамических пигментов.

Из техногенного и природного минерального сырья разработаны составы и получены керамические пигменты широкой цветовой гаммы, с кристаллическими структурами сложных оксидов и силикатов. При этом снижена температура синтеза керамических пигментов и затраты на исходные сырьевые материалы. В табл. 1 представлены сравнительные данные по стоимости сырья.

Изучено поведение синтезированных пигментов при использовании в составах подглазурных и надглазурных красок, при окрашивании плиточных и фарфоровых глазурей.

Таблица 1

Сравнительные экономические показатели

Пигменты на основе химреактивов		Пигменты на основе природных минералов	
Температура обжига, °С			
1300–1400		1000–1300	
Стоимость сырья, руб./кг			
Химреактивы		Природные минералы и отходы	
CaCO ₃	182	CaO·SiO ₂ волластонит	12,8
SiO ₂	175	CaO·MgO·2SiO ₂ диопсид	12,4
MgO	270	4MgO·3SiO ₂ ·SiO ₂ гальк	22,6
Al ₂ O ₃	164,8	Al ₂ SiO ₄ (F,OH) ₂ топазовый концентрат	16,1
TiO ₂	280	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O каолин	5,0
ZnO	310	(Al ₂ O ₃ +SiO ₂ +K ₂ O+V ₂ O ₅) ванадиевый катализатор	0
V ₂ O ₅	750	2CaO·SiO ₂ нефелиновый шлам	0
K ₂ CO ₃	250	(Al ₂ O ₃ + TiO ₂) катализатор Циглера-Натта	0

В соответствии со степенью устойчивости керамических пигментов к высоким температурам, воздействию глазурей и флюсов, можно выделить области их использования (табл. 2). Как показывают данные таблицы, разработанные пигменты имеют широкий спектр применения. Пигменты со структурой клиноптилолита, лейцита рекомендованы для получения легкоплавких надглазурных красок, окрашивания легкоплавких глазурей, стёкол, эмалей. Пигменты с температурой обжига до 1200 °С

Таблица 2

Области применения синтезированных пигментов

Исходное сырьё	Полученная структура	Цвет	$T_{\text{обж}}$, °C	Область применения	
Тальк $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	Метасиликат магния $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$	(Ni ²⁺) – салатный (Co ²⁺) – розовый	1250	Огнеупорные подглазурные краски, фарфоровые глазури	
	Форстерит $2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$	(Ni ²⁺) – жёлто-зелёный (Co ²⁺) – ярко-сиреневый			
Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ + тальк	Кордиерит $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$	(Co ²⁺) – ярко-синий (Cr ³⁺) – салатно-зелёный	1300		
Тальк $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ + каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		(Co ²⁺) – тёмно-бирюзовый (Fe ³⁺) – шоколадный			
Каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	(Co ²⁺) – васильково-синий (Fe ³⁺) – шоколадно-коричневый	1300		
Волластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	Сфен $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{SiO}_2$	(Ni ²⁺) – зеленовато-жёлтый	1200		Надглазурные и подглазурные керамические краски, плиточные глазури, окрашивание керамических масс, архитектурно-строительных, отделочных материалов, сухих строительных смесей
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$		(Cr ³⁺) – оливковый (Fe ³⁺) – красно-коричневый			
Волластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	Геленит $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$	(Co ²⁺) – ярко-голубой (Ni ²⁺) – бирюзовый (Cr ³⁺) – лимонно-жёлтый			
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$		Co ²⁺ – сине-зелёный (Cr ³⁺) – ярко-салатный			
Волластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	Гардистонит $2\text{CaO}\cdot \text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$	(Co ²⁺) – голубой (Fe ³⁺) – золотисто-оранжевый			
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$		(Co ²⁺) – зеленовато-синий (Fe ³⁺) – шоколадно-коричневый			
Волластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	Окерманит $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$	(Ni ²⁺) – салатный (Fe ³⁺) – красновато-вишнёвый			
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$		(Cr ³⁺) – жёлто-зелёный			

Окончание табл. 2

Исходное сырьё	Полученная структура	Цвет	$T_{\text{обж}}$, °C	Область применения
Волластонит природный $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(Cr^{3+}) – зелёный	1250	Надглазурные и подглазурные керамические краски, плиточные глазури, окрашивание керамических масс, архитектурно-строительных, отделочных материалов, сухих строительных смесей
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		(Co^{2+}) – тёмно-синий		
Диопсид природный $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	(Co^{2+}) – ярко-сиреневый (Cr^{3+}) – травянисто-зелёный	1200	
Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$		(Co^{2+}) – сине-фиолетовый		
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		(Fe^{3+}) – красно-кирпичный		
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		(Co^{2+}) – сиренево-розовый (Ni^{2+}) – салатный		
Тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		(Co^{2+}) – ярко-розовый (Ni^{2+}) – жёлто-зелёный		
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 +$ каолинит	Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	(Cr^{3+}) – жёлто-зелёный (Fe^{3+}) – красно-коричневый	1200	
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		(Co^{2+}) – фиолетово-синий (Cr^{3+}) – салатный		
Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$		(Co^{2+}) – ярко-синий (Cr^{3+}) – салатно-зелёный		
Ванадиевый катализатор $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5)$	Лейцит	(Co^{2+}) – зеленовато-горчичный (Ni^{2+}) – жёлто-коричневый	950	Легкоплавкие глазури, цветные стёкла, эмали, надглазурные краски
Клиноптилолит $(\text{Na}, \text{K})_4 \cdot \text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Клиноптилолит $(\text{Na}, \text{K})_4 \cdot \text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(Fe^{3+}) – красно-кирпичный	1000	

включительно (диопсидовые, геленитовые, гардистонитовые, окермани-
 товые и др.) могут использоваться для получения надглазурных и под-
 глазурных керамических красок, окрашивания плиточных глазурей.
 Форстеритовые, муллитовые пигменты являются более огнеупорными,
 их можно рекомендовать для получения высокотемпературных красок,
 фарфоровых глазурей. Пигменты, полученные с использованием двух-
 кальциевого силиката (нефелинового шлама) могут применяться для
 окрашивания керамических масс, архитектурно-строительных, отделоч-
 ных материалов, сухих строительных смесей.

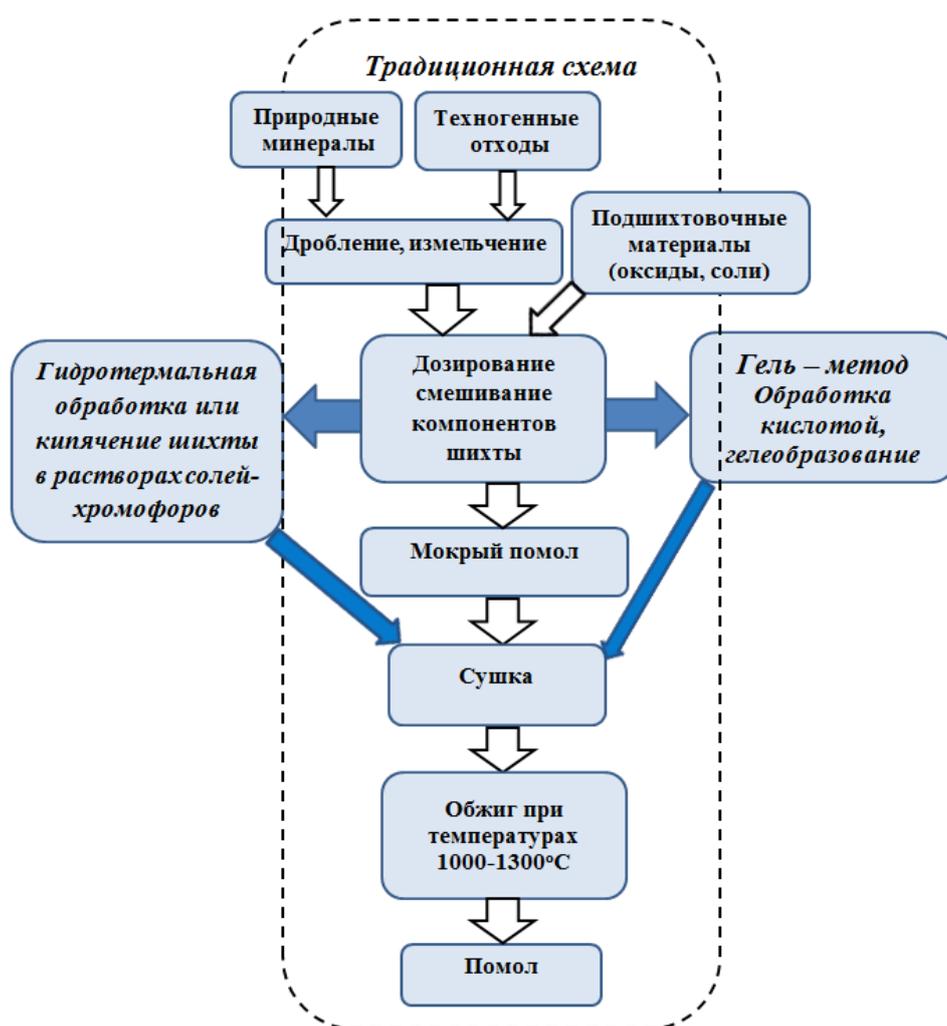


Рис. 1. Обобщённая технологическая схема получения керамических пигментов

На рис. 1 представлена обобщённая технологическая схема получения керамических пигментов, отражающая как традиционный подход, так и разработанные новые способы получения – через гель-стадию и с использованием автоклавной обработки (кипячения) шихты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов С.Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов // Стекло и керамика. – 1967. – № 6. – С. 33–35.
2. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф. Получение новых керамических пигментов гранатового типа // Стекло и керамика. – 1967. – № 9. – С. 31–33.
3. Туманов С.Г., Потраков В.П. Получение новых хромовых пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. – 1965. – № 6. – С. 2–5.
4. Туманов С.Г., Пырков В.П., Быстриков А.С. Синтез керамических пигментов шпинельного типа. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6. – № 8. – С. 1499–1502.
5. Петров Ю. Ф., Пырков В.П. Получение гетероморфных высокостойких пигментов на основе шпинелей и гранатов // Стекло и керамика. – 1972. – № 6. – С. 28–29.
6. Масленникова Г.Н. Пигменты шпинельного типа // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 23–27.
7. Melo D.M.A., Cunha J.D., Fernandes J.D.G., Bernardi M.I., Melo M.A.F. and Martinelli A.E. Evaluation of CoAl_2O_4 as ceramic pigments // Materials Research Bulletin, Volume 38, Issues 9–10, 2 September 2003, – p. 1559–1564.
8. Woo-Seok Cho and Masato Kakihana. Crystallization of ceramic pigment CoAl_2O_4 nanocrystals from Co–Al metal organic precursor // Journal of Alloys and Compounds, Volume 287, Issues 1-2, June 1999 – p. 87–90.
9. Llusar M., Forés A., Badenes J.A., Calbo J., Tena M.A. and Monrós G. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments // Journal of the European Ceramic Society, Volume 21, Issue 8, August 2001, – p. 1121-1130.
10. Candeia R.A., Bernardi M.I.B., Longo E., Santos I.M.G. and Souza A.G. Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method // Materials Letters, Volume 58, Issue 5, February 2004. – p. 569–572.
11. Cava S., Tebcherani S.M., Pianaro S.A., Paskocimas C.A., Longo E. and Varela J.A. Structural and spectroscopic analysis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ phase transition // Materials Chemistry and Physics, In Press, Available online 29 August 2005
12. Candeia R.A., Souza M.A.F., Bernardi M.I.B., Maestrelli S.C., Santos I.M.G., Souza A.G. and Longo E. MgFe_2O_4 pigment obtained at low temperature // Materials Research Bulletin, Volume 41, Issue 1, 5 January 2006. – p. 183–190.

13. Candeia R.A., Souza M.A.F., Bernardi M.I.B., Maestrelli S.C., Santos I.M.G., Souza A.G. and Longo E. Monoferrite BaFe₂O₄ applied as ceramic pigment // *Ceramics International*, In Press, Available online 25 January 2006.
14. Туманов С.Г., Филиппова Э.А. Изучение условий образования и структуры пинковых пигментов // *Стекло и керамика*. – 1968. – № 4. – С.37–39.
15. Пищ И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. – Минск: Высшая школа, 1987. – 131 с.
16. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.
17. Gadea Lucia, Mirica Eugenia, Bele Firuta. Ceramic pigments in the system ZrO₂-SiO₂ // *Mater. constr.* – 1995. – № 4.
18. Trojan M. A blue-violet zirconium silicate pigment with admixtures of condensed cobalt phosphates // *Dyes and Pigments*, Volume 8, Issue 2, 1987 – p. 129–140.
19. Trojan M. Synthesis of blue-violet and brown-green zirconium silicate pigments from zircon mineral // *Dyes and Pigments*, Volume 13, Issue 4, 1990. – p. 311–323
20. Snyders E., Potgieter J.H. and Nel J.T. The effect of milling and percentage dissociation of plasma dissociated zircon on the colour of Pr-yellow and V-blue zircon pigments // *Journal of the European Ceramic Society*, online 27 April 2005
21. Dondi M., Matteucci F. and Cruciani G. Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties // *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 179, Issue 1, January 2006. – p. 233–246
22. Димитров Ц.И. Синтез и структура керамических пигментов на основе циркона, содержащих Mn, Co, Ni в качестве хромофорных элементов // *Стекло и керамика*. – 2010. – № 12. – С. 17–19.
23. Черепанов Б.С. Особенности образования цирконий-ванадиевого красителя // *Стекло и керамика*. – 1965. – № 6. – С. 8–12.
24. Llusar M., Vicent J. B., Badenes J., Tena M.A. and Monrós G. Environmental optimisation of blue vanadium zircon ceramic pigment // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 19, Issue 15, November 1999 – p. 2647–2657.
25. Ермолаева А.И. Керамические циркониевые красители // *Тр. НИИ-стройкерамики*. 1973. – Вып.38. – С. 70–74.

26. Badenes J.A., Llusar M., Tena M.A., Calbo J. and Monrós G. Praseodymium-doped cubic Ca–ZrO₂ ceramic stain // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 22, Issue 12, November 2002, – p. 1981–1990.
27. Хауффе К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. – М.: Иностранная литература, 1963. – Ч. 2. – 275 с.
28. Hedvall J.A. *Solid State Chemistry* / Amsterdam Elsevier Publ. Comp. – 1966. – 120 p.
29. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твёрдых веществ. – 3-е исправл. и перераб. изд.. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
30. Fernández F., Colón C., Durán A., Barajas R., d'Ors A., Becerril M., Llopis J., Paje S. E., Sáez-Puche R. and Julián I. The Y₂BaCuO₅ oxide as green pigment in ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 275-277, 24 July 1998, – p. 750–753.
31. Быстриков А.С., Петров Ю.Ф. Исследование синтеза хромового пигмента гранатового типа // *Стекло и керамика*. – 1968. – № 8. – С. 14.
32. Raquel Muñoz, Nahum Masó, Beatriz Julián, Francisco Márquez, Héctor Beltrán, Purificación Escribano and Eloisa Cordoncillo. Environmental study of Cr₂O₃–Al₂O₃ green ceramic pigment synthesis // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 7, June 2004, – p. 2087–2094.
33. López-Navarrete E. and Ocaña M. Aerosol-derived Mn-doped Al₂O₃ pink pigments prepared in the absence of fluxes // *Dyes and Pigments*, Volume 61, Issue 3, June 2004, – p. 279-286
34. Масленникова Г.Н., Фомина Н.П., Глебычева А.И. Марганцесодержащие виллемитовые пигменты с добавками минерализаторов // *Стекло и керамика*. – 1975. – № 10. – С.26-28.
35. Масленникова Г.Н., Фомина Н.П., Глебычева А.И. Синтез железосодержащих виллемитовых пигментов // *Стекло и керамика*. – 1975. – № 4. – С. 26–28.
36. Ekambaran S. Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments // *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 390, Issues 1–2, 22 March 2005, Pages L4–L6
37. Масленникова Г.Н., Пырков В.П., Фомина Н.П. Пигменты муллитоподобной структуры // *Стекло и керамика*. – 1981. – № 1. – С. 23–24.
38. Matteucci F., Cruciani G., Dondi M. and Raimondo M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 1. Crystal structure and phase transformations // *Ceramics International*, In Press, online 31 May 2005.

39. Dondi M., Cruciani G., Guarini G., Matteucci F. and Raimondo M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 2: Colour and technological properties // *Ceramics International*, In Press, online 18 August 2005.
40. López-Navarrete E. and Ocaña M. A simple procedure for the preparation of Cr-doped tin sphene pigments in the absence of fluxes // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 22, Issue 3, March 2002, – p. 353–359.
41. Marinova Y., Hohemberger J. M., Cordoncillo E., Escribano P. and Carda J. B. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 2, February 2003, – p. 213–220.
42. Harisanov V., Pavlov R.S., Marinova I.T., Kozhukharov V. and Carda J.B. Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 3, March 2003, – p. 429–435.
43. Lopez-Navarrete E., Caballero A., Orera V. M., Lázaro F. J. and Ocaña M. Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite // *Acta Materialia*, Volume 51, Issue 8, 7 May 2003, – p. 2371–2381.
44. Savii Cecilia, Tavalá Tanese P., Eremie Liviu. Production and property of pink pigments with the Sn-grothite structure // *Mater. constr.* –1997. – № 2.
45. Хладек И.Н., Сова Л.Г., Тругларжовски З.Н. Декорирование фарфоровой посуды. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 160 с.
46. Пырков В.П., Черепанина Л.И., Денисов А.Н., Визир Л.А., Солдатова Г.М. Керамические пигменты типа кордиерита // *Стекло и керамика.* – 1981. – № 5. – С. 22–23.
47. Черепанина Л.И., Пырков В.П., Глебычева А.И., Визир Л.А., Денисов А.Н. Марганецсодержащие пигменты кордиеритового типа. // *Стекло и керамика.* – 1985. – № 6. – С. 22–23.
48. Масленникова Г.Н., Фомина Н.П. Пигменты с кордиеритоподобной структурой. // *Стекло и керамика.* – 1987. – № 9. – С. 18–19.
49. Пищ И.В., Рагунович Г.Н. Синтез форстеритсодержащих пигментов // *Стекло и керамика.* – 1981. – № 3. – С. 22–23.
50. Пищ И.В., Гладкая Э.П. Синтез цельзиановых пигментов // *Стекло и керамика.* – 1979. – № 4. – С. 22.
51. Пищ И.В., Боронина Е.Г. Пигменты на основе анортита // *Стекло и керамика.* – 1982. – № 6. – С. 24.

52. Пищ И.В., Ротман Т.И., Романенко З.А. Пигменты на основе полевого шпата // Сб. Химия и хим. технология – Минск: 1987. – Вып. 1. – С. 130–135.
53. Пищ И.В., Ротман Т.И., Романенко З.А. Полевошпатные керамические пигменты // Стекло и керамика. – 1992. – № 3. – С. 26.
54. Пищ И.В. Синтез диоксидсодержащих пигментов. // Стекло и керамика. – 1981. – № 3. – С. 22–23.
55. Пищ И.В., Бирюкова К.Е. Синтез кобальтсодержащих пигментов пироксеновой структуры // Стекло, ситаллы и силикаты. – Минск: 1984. – № 13. – С. 100–102.
56. Пищ И.В., Ротман Т.И., Романенко З.А. Керамические пигменты на основе каолина // Стекло и керамика. – 1986. – № 7. – С. 25–26.
57. Пищ И.В., Ротман Т.И., Дроздова З.А. Исследование влияния RO на свойства каолинсодержащих пигментов // Стекло, ситаллы и силикаты. Минск: 1985. – № 14. – С. 108.
58. Пищ И.В. Синтез пигментов на основе глин // Стекло и керамика. – 1992. – № 2. – С. 718–719.
59. Масленникова Г.Н., Пищ И.В., Радион Е.В. Современная классификация керамических силикатных пигментов // Стекло и керамика. – 2006. – № 9. – С. 5–7.
60. Пищ И.В., Масленникова Г.Н., Подболотов К.Б., Гвоздева Н.А. Синтез пигментов на основе кальциево-силикатной системы // Стекло и керамика. – 2010. – № 12. – С. 14–16.
61. Пат.316407 Австрии, МКИ С 03 с 1/02.
62. Пат. 2106530А Великобритании, МКИ С 03 с 1/04
63. Оцука А. Керамические пигменты //Керамиккусу. 1983. – Т. 8. – № 5. – С. 377–384.
64. Пат.2315611 ФРГ, МКИ С 04 В 41/00.
65. Грум-Гржимайло О.С., Бибилашвили М.С., Белостоцкая Н.С. Природа окраски железозиркониевого пигмента // Стекло и керамика. – 1982. – № 12. – С. 16–17.
66. Бибилашвили М.С., Горемыкин В.А. Железоциркониевые керамические пигменты // Стекло и керамика. – 2002. – № 1. – С. 26–27.
67. Bondioli F., Ferrari A. M., Leonelli C. and Manfredini T. Syntheses of $Fe_2O_3/Silica$ Red Inorganic Inclusion Pigments for Ceramic Applications // Materials Research Bulletin, Volume 33, Issue 5, May 1998 – p. 723–729
68. Харашвили Е.Ш. Тенденции развития керамических пигментов // Стекло и керамика. – 1985. – № 10. – С. 20–22.

69. Масленникова Г.Н., Пищ И.В., Радион Е.В., Гвоздева Н.А. Синтез неодимсодержащих пигментов // Стекло и керамика. – 2007. – № 9. – С. 9–10.
70. Olazcuaga R., Le Polles G., El Kira A., Le Flem G. and Maestro P. Optical properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ powders and their applications to the coloring of ceramics // Journal of Solid State Chemistry, Volume 71, Issue 2, December 1987. – p. 570–573
71. Šulcova P. and Trojan M. Synthesis of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigments with other lanthanides // Dyes and Pigments, Volume 40, Issue 1, January 1999 – p. 87–91
72. Šulcova P. and Trojan M. The synthesis of the $Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}La_yO_{2-y/2}$ pigments // Dyes and Pigments, Volume 44, Issue 3, February 2000, – p. 165–168.
73. Aruna S.T., Ghosh S. and Patil K.C. Combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ red ceramic pigments // International Journal of Inorganic Materials, Volume 3, Issues 4-5, July 2001, – p. 387–392.
74. Šulcová P. The synthesis and analysis of $Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Gd_yO_{2-y/2}$ pigments // Dyes and Pigments, Volume 52, Issue 2, February 2002, – p. 89–93.
75. Пищ И.В. Применение борных соединений для производства керамических красок // Браты народному хозяйству: Сб. ст. – Рига: Зинатне, 1982. – С. 70–77.
76. Масленникова Г.Н., Конешова Т.И. Действие минерализаторов на спекание фарфоровых масс // Стекло и керамика. – 1987. № 4. – С. 13–15.
77. Пищ И.В., Ротман Т.И., Романенко З.А. Влияние минерализаторов на физико-химические свойства пигментов // Стекло и керамика. – 1987. № 4. – С. 23–24.
78. Филиппова Э.А., Туманов С.Г. Влияние катионов щелочных металлов на процесс образования керамических пигментов системы $CaO-SnO_2-SiO_2$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6. – № 24 – С. 814–817.
79. Заявка 19610920 Германия, МКИ ⁶ В 03 D 1/06.
80. Шушаношвили А.Н., Рузадзе Н.Г., Гогидзе Н.И. Микроструктура чёрных пигментов на основе базальта // Стекло и керамика. – 1989. – № 10. – С. 23–24.
81. Пат. 172362 Польша, МКИ ⁶ С 09 С 1/32 Способ получения неорганических голубых пигментов.

82. Дьячков И.В., Арютина В.П., Камалов З.А., Рахимов Р.З., Хосровян И.Е. Минеральные красители из местного сырья Татарстана // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы международной научно-технической конференции. – Казань, 1996.
83. Anton M. Heuns and Peter M. Harden. Evidence for the existence of Cr(IV) in chromium-doped malayaite $\text{Cr}^{4+}:\text{CaSnOSiO}_4$: a resonance Raman Study // Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 60, Issue 2, February 1999, p. 277–284.
84. Карван А.А., Рак З.И. Цветные глазури на основе порфирикового туфа // Стекло и керамика. – 1983. – № 4. – С. 139–143.
85. Пат. 1596754 ФРГ.
86. Заявка 60-191031 Япония.
87. Ковнер Ю.М., Кузнецов Л.И., Томильцев Е.А. Химическая стойкость цветных глазурных фритт, окрашенных отходами ферритов // Стекло и керамика. – 1993. – № 3. – С. 5–7.
88. Саркисов П.Д. Ситаллы на основе промышленных отходов // Промышленность строительных материалов. Сер.11. / ВНИИЭСМ. – М.: 1986.- Вып.3. – С. 3–4.
89. Ferrochromium fly ash used as a pigment in ceramic glaze // Fuel and Energy Abstracts, Volume 36, Issue 4, July 1995 – p. 286.
90. Stanojević D., Nikolić B. and Todorović M. Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium // Hydrometallurgy, Volume 54, Issues 2-3, January 2000, – p. 151–160
91. Pelino M. Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials // Waste Management, Volume 20, Issue 7, November 2000, – p. 561–568
92. Использование отработанных катализаторов и пиритных огарков для получения цветных глазурей. Информационный листок № 991-85 / ЦНТИ. – Ленинград, 1985.
93. А.с. 35235 НРБ, МКИ С 04 В 41/06. Керамические красители. Оpubл. 03.06.84 № 59041.
94. А.с. 1564128 С 03 С 1.04. Подглазурный краситель синего цвета для фаянса. Оpubл. 15.03.90. Бюл. № 18.
95. А.с. 31702 НРЮ, МКИ С 04 В 41/06. Состав на керамический пигмент. Оpubл. 8.09.82. № 50345.
96. Пат. 2131444 Россия МПК⁶ С 09 С 1/24.
97. Интенсивные и экологически безопасные пигменты для керамической промышленности. // Brit. Ceram. Trans. – 1997. – № 3.

98. Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Жигалова О.Л., Зонов Ю.Г. Использование промышленных отходов при получении керамических пигментов // *Стекло и керамика*. – 2006. – № 12. – С.26-28.
99. Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Зонов Ю.Г. Пигменты со структурой «неорганическое ядро в ферромагнитной оболочке» // *Стекло и керамика*. – 2008. – № 2. – С.22-25.
100. Адылов Г.Т., Меносманова Г.С., Рискиев Т.Т., Руми М.Х., Файзиев Ш.А. Керамические пигменты на основе техногенных отходов и местных сырьевых материалов // *Стекло и керамика*. – 2009. – № 7. – С. 31–32.
101. Пат. 2097346 Россия, МКИ ⁶ С 03 С 1/ 04.
102. Заявка 97111709/03 Россия, МПК ⁶ С 03 С 1/ 04.
103. Черноглазова Т.В., Ксандопуло Г.И. Получение пигментов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // *Int. J. Self – Propag. High – Temp. Synth.* – 1997. – № 1.
104. Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепаква О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа // *Стекло и керамика*. – 2006. – № 2. – С. 20–21.
105. Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Касацкий Н.Г., Лепаква О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа в режиме горения // *Стекло и керамика*. – 2006. – № 2. – С. 20–21.
106. Новый пигмент для фарфора // *Techno jap.* – 1995. – № 3.
107. Longo E., Escribano P., Carda J. Producing of the pink pigment for glaze // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* – 1997. – № 9.
108. Пат. 5700319 США, МПК ⁶ С 04 В 14/10.
109. Shoyama Masashi, Kamiya Kanichi Получение пигментов на основе циркона и редкоземельных элементов золь-гель способом // *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi, J. Ceram. Sok. Jap.* – 1998. – № 1231.
110. Djambazov S., Ivanova Y., Yoleva A. and Nedelchev N. Ceramic pigments on the base of the CoO-ZnO-SiO₂ system obtained by a sol-gel method // *Ceramics International, Volume 24, Issue 4, 1998.* – p. 281–284.
111. Riccardo Ricceri, Silvia Ardizzone, Giovanni Baldi and Paolo Matteazzi Ceramic pigments obtained by sol-gel techniques and by mechanochemical insertion of color centers in Al₂O₃ host matrix // *Journal of the European Ceramic Society, Volume 22, Issue 5, May 2002,* – p. 629–637

112. Francisco Jose Torres, José Maria Amigó and Javier Alarcón. X-ray powder diffraction study of monoclinic V^{4+} - ZrO_2 solid solutions obtained from gels // *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 173, Issue 1, June 2003, – p. 40–44
113. Чайкина М.В., Винокурова О.Б., Аввакумов Е.Г. Синтез термостойких пигментов для керамических материалов с использованием механохимии // 2 Конференция «Материалы Сибири». – Барнаул, 1998.
114. Заявка 19647037 Германия, МПК ⁶ С 03 С 8/14.
115. Заявка 19647038 Германия, МПК ⁶ С 03 С 8/14.
116. Горемыкин В.А., Чернышов Е.М., Красовицкий Ю.В. Новая технология и оборудование для скоростного обжига керамических пигментов // Международная конференция «Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций». – 1995.
117. Пат. 5562764 США, МПК ⁶ С 09 С 1/36.
118. Заявка 2738809 Франция, МКИ ⁶ С 01 F 17/00.
119. А.с. 13.53787 СССР. Способ получения неорганических пигментов Верецагин В.И., Майдунов В.А. опубли. 1987. – Бюл. № 43.
120. Edgel P Stambaugh. Hydrothermal processing – An emerging technology // *Materials & Design*, Volume 10, Issue 4, July-August 1989. – p. 175–185.
121. Пат. 5562765 США, МПК ⁶ С 09 С 1/14.
122. Пищ И.В., Радион Е.В., Соколовская Д.М., Поповская Н.Ф. Пигмент на основе совместно осаждённых гидроксидов хрома (III) и меди (II) // *Стекло и керамика*. – 1996. – № 7.
123. Пищ И.В., Чудновская О.Н. Получение пигмента в системе Cr(III) – Co(II) – NO_3 – H_2O // *Стекло и керамика*. – 1995. – № 10. – С. 23–24.
124. Пищ И.В., Радион Е.В. Получение пигментов на основе цирконата кобальта методом осаждения // *Стекло и керамика*. – 1999. – № 8. – С. 18.
125. Пищ И.В., Радион Е.В. Особенности осаждения и образования пигментов в системе Ti–Ni–Zn // *Стекло и керамика*. – 1998. – № 10. – С. 14.
126. Wood P. and Glasser F. P. Preparation and properties of pigmentary grade $BiVO_4$ precipitated from aqueous solution // *Ceramics International*, Volume 30, Issue 6, 2004, Pages 875–882
127. Пищ И.В., Радион Е.В. Использование метода осаждения при синтезе керамических пигментов // *Стекло и керамика*. – 2005. – № 6. – С. 37–39.

128. Пищ И.В., Радион Е.В. Получение белых пигментов на основе цирконатов и титанатов методом осаждения // Стекло и керамика. – 2006. – № 2. – С. 22–24.
129. Визир В.А., Мартынов М.А. Керамические краски. – К.: Техника, 1964. – 255 с.
130. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 240 с.
131. Щепина Н.С. Основы светотехники. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 344 с.
132. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Под ред. Паттерсона Д.Л. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1971. – 176 с.
133. Винчелл А.Н., Винчелл Г.Т. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 295 с.
134. Шаронов В.В. Свет и цвет. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 312 с.
135. Джадд Д., Вышецкий Г. Цвет в науке и технике. Пер. с англ. под ред. Артюшина Л.Ф. М: Мир, 1978. – 592 с.
136. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1975. – 335 с.
137. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
138. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. – 400 с.
139. Файф У.С. Введение в геохимию твёрдого тела, Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 231 с.
140. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. – М.: Недра, 1989. – 351 с.
141. Горопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия. – Л.: Стройиздат, 1972. – 504 с.
142. Погребенков В.М., Неволин В.М. Топазовый концентрат – перспективное сырьё для получения керамических пигментов // Сб. Комплексное промышленное освоение месторождения «Копна» по материалам Всероссийской конференции, - Кемерово. – 1999. – С. 36–37.
143. Долгих С.Г., Карклит А.К., Кахмуров А.В. Топаз как огнеупорное сырьё // Огнеупоры. – 1990. – № 7. – С. 14 – 19.
144. Немец И.И., Бельмаз И.С., Нестерцов А.Н. О создании керамического материала, армированного игольчатыми кристаллами муллита // Труды МХТИ им. Менделеева Д.И. – Москва. – 1982. – № 123. – С. 30–33.

145. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 253 с.
146. Куколев Г.Н. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.
147. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. – 958 с.
148. Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н. Слюдянский кристаллический комплекс // Новосибирск. Наука. –1981. – 198 с.
149. Брегг У.Л., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. – 390 с.
150. Козырев, В.В. Сырьевая база волластонита для керамической промышленности // Обзорная информация. Сер.5. ВНИИНТИ и экономики промышленности строительных материалов. – 1989. – Вып. 2.
151. Усов П.Г., Попова Г.Н., Бабенко С.А. Алгуйский тальк // Издательство Томского университета. Томск. – 1966. – 72 с.
152. Мороз И.И., Комская М.С., Сивчикова М.Г. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности. – М.: Лёгкая индустрия, 1976. – Т. 1. – 296с.
153. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. –176 с.
154. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л. Цеолиты в строительных материалах. Барнаул. Алтайский государственный технический университет. – 102 с.
155. Третьяков Ю.Д. Твердофазовые реакции. М.: Химия, 1978. – 360 с.
156. Шморгуненко Н.С., Корнеев В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. – М.: Metallurgy, 1982. – 129 с.
157. Емлин Б.И., Гасик М.И. Справочник по электротермическим процессам. – М.: Metallurgy, 1978. – 288 с.
158. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа. – 1981. – 336 с.
159. Уэндлан У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
160. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
161. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 176 с.
162. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.

163. Пономарёв А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – 239 с.
164. Бабушкин В.И., Матвеев Г.Н., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.
165. Августиник А.И. Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
166. Булавин И.А., Августиник А.И., Жуков А.С. и др. Технология фарфорового и фаянсового производства / под редакцией Булавина И.А. – М.: Лёгкая индустрия, 1975. – 448с.
167. Платов Ю.Т., Платова Р.А., Сорокин Д.А., Оценка белизны фарфора. // Стекло и керамика. – 2008. – № 8, с. 23–27.
168. Крупа А.А., Мороз Б.И., Лысенко В.И. Пигменты волластонит-диопсидового состава. // Строительные материалы и конструкции. – 1984. – № 4. – С. 15–16.
169. Сиражиддинов, Н.А. Керамические пигменты на основе силикатов цепочечных структур / Н.А. Сиражиддинов, Н.Н. Акрамова, Ф.И. Великанова // Стекло и керамика. – 1992. – № 1. – С. 26.
170. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
171. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.
172. Ковтуненко П.В. Особенности дефектообразования в шпинелях при «кислородной» нестехиометрии // Стекло и керамика. – 1997. – № 5.– С. 9–12.
173. Физико – химические свойства окислов. Справочник под ред. Самсонова Г.В. – М.: Металлургия, 1978. – 171 с.
174. Беляков А.В., Афонина Г.А., Леонов В.Г. Дефекты кристаллических тел. – М.: Изд-во РХТУ, 2001. – 214 с.
175. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах. – М.: Мир, 1973. – 396 с.
176. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения; пер. с англ. Золотовой К.Н., Чаркина Д.О.; под ред. Зломанова В.П. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. – 400 с.
177. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во Московского университета, 1976. – 185 с.
178. Усманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 496 с.
179. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие минералы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 168 с.

180. Грум-Гржимайло С.В. О возможности определения валентности и координации окрашивающих минералы элементов по кривым поглощения / Записки всероссийского минералогического общества. – 1945. – № 2. – С. 90–109.
181. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Черноусова О.А. Структурно-фазовые превращения при обжиге нового керамического сырья – топазодержащих пород // Стекло и керамика. – 2002. – № 5. – С. 24–27.
182. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Иванченков А.В., Коновалова О.А. Синтез муллита из топаза, огнеупорной глины и глинотопазовых композиций // Новые огнеупоры. – 2004. – № 7. – С. 41–46.
183. Стрелов К.К., Кашеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: Металлургия, – 1988. – 528 с.
184. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Погребенков В.М., Верещагин В.И. Глины. Структура, свойства и методы исследования: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, – 2009. – 249 с.
185. Батти Х., Принг А. Минералогия для студентов. пер. с англ./ под редакцией Соколова С.В. – М.: Мир, 2001. – 429 с.
186. Федосеев А.Д., Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А. Волокнистые силикаты. – М-Л.: Наука, 1966. – 403 с.
187. А.с. 250012(СССР) Способ изготовления шихты для стеатитовых изделий. Оpubл. 05.08.69. Бюл. № 25.
188. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И., Погребенков В.М., Борило Л.П. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. – Томск: Изд-во Томского университета, 2002. – 359 с.
189. Murthy M.K., Hummel F.A. X-Ray study of the solid solution of TiO_2 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) Journ. Amer. Ceram. Soc., 1960. – № 43 – С. 267–272.
190. Перепелицин В.А. Основы технической минералогии и петрографии. Учебн. Пособие для вузов. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
191. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. – Л.: Наука, 1972, 1 – С. 448.
192. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. – Л.: Наука, 1969, 1 – С. 822.

193. Пищ И.В., Чепрыгина З.В. Влияние минерализаторов на процесс спекания цельзиана и сфена // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1977. – № 1. – С. 92–95.
194. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
195. Васильев А.В. Александритовый эффект // Вестник геммологии. – № 1(8) – 2003. – С. 28–38.
196. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск. Издательство СО РАН, 1999. – 166 с.
197. Беляков А.В. Влияние различия в коэффициентах диффузии катионов на отклонение от стехиометрии в сложных оксидах // Стекло и керамика. – 1997. – № 10. – С. 18–20.
198. Беляков А.В. Оценка скоростей диффузии при твердофазных реакциях высокодисперсных оксидов // Стекло и керамика – 1999. – № 7. – С. 22–23.
199. Семченко Г.Д. Золь-гель процессы в керамической технологии. Харьков. – 1997. – 144 С.
200. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
201. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты на основе кальций – магниевых силикатов // Стекло и керамика. – 1996. – № 1–2. – С. 30–32.
202. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Цеолиты – сырьё для керамических пигментов // Стекло и керамика. – 1998. – № 2. – С. 25–26.
203. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты на основе талька // Стекло и керамика. – 1997. – № 3. – С. 17–20.
204. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Получение керамических пигментов с диопсидовой структурой из талька // Стекло и керамика. – 1998. – №5. – С.16–18.
205. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе волластонита // Стекло и керамика. – 1999. – № 5. – С. 18–20.
206. Седельникова М.Б., Неволин В.М., Погребенков В.М. Керамические пигменты со структурой муллита на основе топаза и каолинита // Стекло и керамика. – 2002. – №8. – С. 20–22.
207. Погребенков В.М., Седельникова М.Б. Керамические пигменты на основе природных минералов // Стекло и керамика. – 2002. – № 12. – С. 10–13.

208. Седельникова М.Б., Неволин В.М., Погребенков В.М. Разработка и исследование кордиеритовых и анортитовых пигментов на основе топаза // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – Вып.3. – С. 42–45.
209. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М. Получение керамических пигментов на основе природного волластонита с использованием гель-метода // Стекло и керамика. – 2005. – № 1, с. 25–27.
210. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Влияние минерализирующих добавок на процесс синтеза керамических пигментов на основе природного волластонита // Стекло и керамика. – 2006. – №1, с. 21–24.
211. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Получение керамических пигментов со структурами диопсида и анортита с использованием гель-метода. // Стекло и керамика. – 2006. – № 8, с. 26–28.
212. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Получение керамических пигментов со структурами волластонита и диопсида с использованием нефелинового шлама // Стекло и керамика. – 2007. – № 10, с. 28–30
213. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Использование нетрадиционных способов получения кордиеритовых керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2008. – № 8.
214. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В. Влияние минерализаторов на синтез керамических пигментов из талька // Стекло и керамика. – 2009. – №6, с.28-30.
215. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Кауцман Е.Я., Горбатенко В.В., Керамические пигменты для строительной керамики // Стекло и керамика. – 2009. – № 9, с. 3–6.
216. Седельникова М.Б. Закономерности изменения пределов растворимости хромофоров в силикатных структурах керамических пигментов. // Известия ТПУ, Химия – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 81–86.
217. Седельникова М.Б. Критерий использования природного минерального сырья для получения керамических пигментов. // Техника и технология силикатов – 2011. – Т. 18. – № 1. – С. 13–16.
218. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В., Горбатенко В.В. Исследование нестехиометрических реакций получения керамических пигментов. // Стекло и керамика. – 2011. – № 3, С. 8–11.
219. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М., Керамические пигменты со структурой диортосиликатов // Известия ТПУ, Химия – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 31–36.

220. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В. Влияние фазового состава тугоплавких кристаллических веществ на их окраску // Известия вузов. Физика. – Томск: Издательство научно-технической литературы. – 2012. – Т. 55. – № 5/2 – С. 247–251.
221. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М., Пигменты на основе двухкальциевого силиката для окрашивания строительной керамики // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 25–27.
222. Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Закономерности синтеза окрашенных кристаллических структур при использовании природных минералов и техногенных отходов // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2 – С. 328–333.
223. Патент № 2118301 РФ. МПК С03С 1/04. Шихта для изготовления керамического пигмента светло-коричневого цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Верещагин В.И., Бондалетов В.Г. // Заявлено 15.10.96. Оpubл. 27.08.98., Бюл. № 24.
224. Патент № 2184101 РФ. МПК С04В 41/86, С09D 1/00. Шихта для изготовления керамического пигмента синего цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Верещагин В.И. // Заявлено 15.06.2000. Оpubл. 27.06.02, Бюл. № 18.
225. Патент № 2215715 РФ. МПК С04В 41/86, С09D 1/00. Способ получения керамических пигментов на основе волластонита / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М. // Заявлено 11.06.2002. Оpubл. 10.11.03 Бюл. № 31.
226. Патент № 2255056 РФ. МПК С03С 1/04, С04В 41/86. Шихта для получения керамического пигмента оранжево-коричневого цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М. // Заявлено 16.02.2004. Оpubл. 27.06.05, Бюл. № 18.
227. Патент № 2255911 РФ. МПК С03С 1/04, С04В 41/86. Способ получения керамических пигментов на основе природных минералов / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М. // Заявлено 14.10.2003. Оpubл. 10.07.05 Бюл. № 19.
228. Патент № 2283291 РФ. МПК С03С 1/04, С04В 33/14. Шихта для получения керамического пигмента синего цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М. // Заявлено 11.05.2005. Оpubл. 10.09.06 Бюл. № 25.
229. Патент № 2332366 РФ. МПК С03С 1/04, С04В 41/87. Способ получения кордиеритовых керамических пигментов / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Верещагин В.И. // Заявлено 07.11.2006. Оpubл. 27.08.08 Бюл. № 24.

230. Патент № 2337889 РФ. МПК С03С 1/04 Шихта для получения керамического пигмента желто-коричневого цвета / Седельникова М.Б., Погребенкова Т.В. // Заявлено 04.04.2007. Оpubл. 10.11.08. Бюл. № 31.
231. Патент № 2358921 РФ. МПК С03С 1/04 Шихта для получения керамического пигмента оливкового цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Клименко Е.О. // Заявлено 17.12.2007. Оpubл. 20.06.09, Бюл. № 17.
232. Патент № 2358922 РФ. МПК С03С 1/04 Шихта для получения керамического пигмента сине-зеленого цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М. // Заявлено 03.03.2008. Оpubл. 20.06.09, Бюл. № 17.
233. Патент № 2389697 РФ. МПК С03С 1/04, С04В 33/14 Шихта для получения керамического пигмента со структурой геленита желто-коричневого цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Кауцман Е.Я. // Заявлено 20.03.2009. Оpubл. 20.05.2010, Бюл. № 14.
234. Патент № 2406712 РФ. МПК С04В 41/86. Шихта для получения глазури коричневого цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Недопекина Е.В. // Заявлено 15.09.2009. Оpubл. 20.12.2010, Бюл. № 35.
235. Патент № 2424988 РФ. МПК С03С 1/04. Шихта для получения керамического пигмента синего цвета в системе CaO-MgO-SiO_2 / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Лисеенко Н.В. // Заявлено 28.12.2009. Оpubл. 27.07.2011, Бюл. № 21.
236. Патент № 2437849 РФ. МПК С03С 8/02 Шихта для получения глазури светло-коричневого цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Недопекина Е.В. // Заявлено 01.07.2010. Оpubл. 27.12.2011, Бюл. № 36.
237. Патент № 2470903 РФ. МПК С03С 1/04. Шихта для получения нефритованной глазури синего цвета / Седельникова М.Б., Погребенков В.М. // Заявлено Оpubл. 27.12.2012, Бюл. № 36.
238. Патент № 2478584 РФ. МПК С03С 1/04. Шихта для получения керамического пигмента муллитового состава бирюзового цвета / Лисеенко Н.В., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. // Заявлено Оpubл. 10.04.2013, Бюл. № 10.
239. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Использование природных минералов для получения керамических пигментов /Сб. «Основные проблемы охраны геологической среды». – Томск, ТГУ, 1995. – с.182–187.

240. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты на основе отходов нефтехимического производства / Сб. «Основные проблемы охраны геологической среды». – Томск, ТГУ, 1995. – с.192-194
241. Sedelnikova M. B., Pogrebenkov V. M., Production of ceramic pigments with anorthite structures using nepheline sludge // Applied Particle Technology Proceedings of an International Seminar, September 22-28, 2008 at the Tomsk Polytechnic University of Tomsk, Russian Federation. – Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 2009. – p. 69–72.
242. Pogrebenkov V.M., Sedelnikova M.B. Production of Hardystonite Ceramic Pigments With Gel-Method Use //Journal of iron and steel research international- Вып. 11, 2010 – Т. 17. – с. 106–112.
243. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М. Пигменты для окрашивания строительных материалов // Вестник науки Сибири – 2011. – № 1(1). – С. 677–681 (<http://sjs.tpu.ru>).
244. Неволин В.М., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Получение и исследование керамических пигментов на основе топазита // Материалы научно – практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» – Томск. – 2000. – Т. I. – С. 103–105.
245. Неволин В.М., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты со структурой муллита на основе топаза и каолинита // Материалы научно – практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» – Томск. – 2000. – Т. I. – С. 105–107.
246. Неволин В.М., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты на основе топазита // Материалы региональной научно – практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» – Томск. – 2000. – С. 18.
247. Неволин В.М., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Получение керамических пигментов со структурой волластонита методом желирования // Материалы Российской научно-практической конференции, посвященной 90-летию проф. В.В. Серебренникова. – Томск. – 2001. – С. 110–111.
248. Погребенков В.М., Неволин В.М., Седельникова М.Б., Черкашина А.Ю. Получение и исследование керамических пигментов на основе отхода СВД-катализатора сернокислотного производства // Материалы 2 Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск – 2002. – Т. 1. – С. 129–130.

249. Седельникова М.Б., Неволин В.М., Погребенков В.М. Получение керамических пигментов с диопсидовой структурой методом золь-гель // *Материалы 2 Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»*. – Томск – 2002. – Т. 1. – С. 145.
250. Неволин В.М., Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Использование золь-гель метода для синтеза керамических пигментов с диопсидовой структурой // *Материалы научно-практической конференции «Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов»*, г. Екатеринбург. – 2003г. – С. 149–151.
251. Погребенков В.М., Неволин В.М., Седельникова М.Б. Использование отхода СВД-катализатора серноокислотного производства для получения керамических пигментов // *Труды Международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее»* – Москва – 2003. – Т. II. – С. 239–242.
252. Седельникова М.Б., Неволин В.М., Погребенков В.М. Влияние минерализирующих добавок на синтез керамических пигментов со структурами диопсида и анортита на основе волластонита // *Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004»* – Екатеринбург. – 2004. – С. 359.
253. Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Получение и исследование керамических пигментов со структурой кордиерита на основе талька // *Материалы 2 Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»*. – Томск. – 2004. – Т. 1. – С. 46–47.
254. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В. Исследование влияния минерализаторов на синтез керамических пигментов с использованием талька // *Труды XII Международного симпозиума им. Академика М.А. Усова*, Изд-во ТПУ, – Томск. – 2008. – С. 816–818.
255. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М. Исследование влияния минерализаторов на синтез керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида с использованием талька // *Труды Международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке»*, – Москва. – 2008. – С. 324–326.

256. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М. Исследование нестехиометрических реакций получения керамических пигментов с использованием природных минералов талька и волластонита // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIII, № 7 (100) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 50–53.
257. Sedelnikova M. B., Pogrebenkov V. M. Obtain the hardystonite ceramic pigment with gel-method use // Sino-Russia International Conference on Materials, China, Shiny – 2009. – p. 8–11.
258. Sedelnikova M. B. Production of nanostructured ceramic pigments // Nanophotonics and Nanomaterials: German-Russian Forum. – Tomsk: Publishing House TPU, 2010. – с. 38.
259. Седельникова М.Б. Критерии использования природных минералов для получения керамических пигментов // Труды XV Международного симпозиума им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоение недр» Том II – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – с. 596–598.
260. Sedelnikova M.B., Liseenko N.V., Pogrebenkov V.M. Ceramic Pigments Based on the Dicalcium Silicate // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST – 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18–21, 2012. – Tomsk: TPU Press, 2012 – Vol. 1 – p. 22–28 [1349–2013].

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ СИНТЕЗА И КЛАССИФИКАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ	4
1.1. Физико-химические основы синтеза и классификации керамических пигментов	4
1.2. Развитие представлений о кристаллической структуре керамических пигментов	8
1.3. Влияние минерализаторов на синтез керамических пигментов	11
1.4. Особенности и пути развития технологии получения керамических пигментов	13
1.4.1. Использование природных минералов для получения керамических пигментов	13
1.4.2. Техногенные отходы – сырьё для получения керамических пигментов	14
1.4.3. Развитие способов получения керамических пигментов	17
1.5. Особенности образования окраски неорганических веществ	21
1.5.1. Общие сведения о цвете	21
1.5.2. Факторы, обуславливающие окраску неорганических веществ ..	21
1.5.3. Определение цветовых характеристик	26
1.5.4. Хромофоры	29
ГЛАВА 2. СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	33
2.1. Общая характеристика природного силикатного сырья	33
2.1.1. Топазовые породы	34
2.1.2. Тремолит	38
2.1.3. Диопсид	42
2.1.4. Волластонит	44
2.1.5. Тальк	47
2.1.6. Каолин	49
2.1.7. Цеолит	50
2.2. Характеристика техногенных отходов	54
2.2.1. Каталитический комплекс Циглера-Натта	54

2.2.2. Нефелиновый шлам.....	54
2.2.3. Отработанный СВД катализатор	56
2.3. Термодинамический анализ реакций синтеза пигментов.....	57
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ	61
3.1. Факторы, определяющие возможность получения керамических пигментов на основе минерального сырья.....	62
3.2. Критерии использования природного и техногенного минерального сырья для получения керамических пигментов	67
3.2.1. Влияние окрашивающих примесей на белизну исходных минералов и на цветность пигментов	72
ГЛАВА 4. КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ИСХОДНЫХ И ПЕРЕСТРАИВАЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ.....	81
4.1. Керамические пигменты на основе структур природных минералов. Особенности встраивания и пределы растворимости ионов-хромофоров в кристаллических структурах природных минералов.....	81
4.2. Закономерности синтеза керамических пигментов на основе перестраивающихся в процессе обжига структур природных минералов.....	92
4.2.1. Физико-химические процессы, происходящие при термической обработке природных минералов: топаза, каолинита, тремолита и талька	92
4.2.2. Диопсидовые керамические пигменты, синтезированные на основе тремолита	98
4.2.3. Муллитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием топаза и каолинита	104
4.2.4. Керамические пигменты со структурой метасиликата магния на основе талька	110
4.2.5. Сравнительный анализ способности минералов к изоморфным замещениям в катионной подрешётке в процессе перестройки.....	113

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ СТРУКТУР КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	121
5.1. Керамические пигменты со структурой островных силикатов – форстерита и сфена	123
5.2. Керамические пигменты со структурой диортосиликатов, синтезированные с использованием природного волластонита и двухкальцевого силиката.....	136
5.3. Керамические пигменты со структурой кольцевого силиката кордиерита на основе топазового концентрата.....	151
5.4. Керамические пигменты со структурой цепочечных силикатов.....	159
5.4.1. Волластонитовые и диопсидовые керамические пигменты из двухкальцевого силиката	159
5.4.2. Диопсидовые керамические пигменты из волластонита и талька.....	162
5.5. Керамические пигменты со структурами каркасных силикатов	169
5.5.1. Керамические пигменты со структурой анортита, синтезированные с использованием волластонита, двухкальцевого силиката и каолинита.....	169
5.5.2. Аноритовые керамические пигменты, синтезированные с использованием топаза и волластонита	173
5.5.3. Керамические пигменты со структурой лейцита, синтезированные с использованием отработанного ванадиевого катализатора.....	178
5.6. Керамические пигменты на основе отработанного каталитического комплекса, включающего оксиды TiO_2 и Al_2O_3	181
5.7. Закономерности синтеза окрашенных кристаллических структур при использовании природных минералов и техногенных отходов	185
ГЛАВА 6. СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ	198
6.1. Синтез керамических пигментов при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов	198
6.2. Влияние минерализаторов на процессы синтеза керамических пигментов	206

6.3. Получение керамических пигментов на основе природного и техногенного минерального сырья с использованием гель-метода.....	209
6.3.1. Волластонитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием гель-метода, при участии волластонита и двухкальциевого силиката.....	213
6.3.2. Гардистонитовые керамические пигменты, синтезированные с использованием гель-метода, при участии природного волластонита и двухкальциевого силиката.....	216
6.4. Получение волластонитовых керамических пигментов методом закалки.....	219
6.5. Получение керамических пигментов с использованием методов кипячения и автоклавирования.....	224
6.5.1. Получение керамических пигментов на основе природных минералов тремолита, диопсида, волластонита, цеолита, с использованием стадии автоклавирования.....	224
6.5.2. Использование метода кипячения и автоклавирования при обработке шихты для получения кордиеритовых керамических пигментов.....	228
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	233
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	238

Научное издание

СЕДЕЛЬНИКОВА Мария Борисовна
ПОГРЕБЕНКОВ Валерий Матвеевич

**КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Монография

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор технических наук,
профессор Т.А. Хабас*

Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*

Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 20.11.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 15,24. Уч.-изд. л. 13,78.

Заказ 1096-14. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru