

СИНТЕЗ НА КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ НА ОСНОВА ПЕРЛИТ С УЧАСТИЕТО НА РЕДКОЗЕМНИ ЕЛЕМЕНТИ

Драгостин Маринов, Цветан Димитров

*Русенски Университет "Ангел Кънчев" - Филиал Разград,
7200, България, гр. Разград, бул. "Априлско въстание" № 47 п.к. 110, tz_dimitrow@abv.bg*

SYNTHESIS OF CERAMIC PIGMENTS BASED ON PERLITE WITH PARTICIPATION A RARE EARTH ELEMENTS

Dragostin Marinov, Tsvetan Dimitrov

*University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad,
7200 Bulgaria, Razgrad, Bul. "Aprilsko Vastanie" 47, p.b. 110, tz_dimitrow@abv.bg*

ABSTRACT

Experiments have been carried out on the solid state synthesis of ceramic pigments with different chromophore rare-earth elements – Pr and Ce. Were obtained intense color pigments, with the addition of perlite to oxides of praseodymium and cerium, and the mixture is baked. The group of colors becomes great to pastels with the addition of oxides of rare earth elements. A large group of brown color is produced by the addition to the different amounts of oxides of praseodymium and cerium. Detection of the phases have been studied by X-ray diffraction analysis. The colour characteristics are measured spectrophotometrical way.

Key words: pigment, color, rare earth elements

ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда и придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината. За керамичните пигменти най-важното изискване е да са устойчиви при високите температури, използвани в силикатната промишленост.

Основен проблем при синтеза на керамичните пигменти е постигане на стабилност при високи температури в контакт със силикатни стопилки, в съчетание на ярки наситени цветове. [1,2] Голямо приложение при синтеза на керамични пигменти намират редкоземните елементи и много автори са синтезирали пигменти с тяхно участие. [3-5]

Някои автори са работили [6-8] и са постигнали добри резултати при получаването на керамични пигменти с богата цветова гама и с кристална структура на сложни оксиди и силикати в системата CaO-MgO-SiO₂, основно акерманит и перлит.

Целта на настоящата работа е получаване и изследване на пигменти на основата на перлит с участието на редкоземни елементи.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Суровини за синтез на пигментите

Основни суровини за синтез на пигментите по метода на твърдофазно спичане са перлит, ZnO, Al₂O₃, Pr₆O₁₁, CeO₂. За намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на пигмента като минерализатор е избран H₃BO₃. Използвания при синтезите перлит е със следния състав: 74% SiO₂, 12% Al₂O₃, 4% Na₂O, 4% K₂O, 0,8 % Fe₂O₃, 0,7% MgO, 1,2% CaO, 3,3% хим. св. H₂O.

Минерализаторът е внесен в количество от 2 мас%. Синтезирани са 5 пигмента - 5 мас % CeO₂ - 5 мас % Pr₆O₁₁, 7,5 мас % CeO₂ – 2,5 мас % Pr₆O₁₁, 2,5 мас % CeO₂ – 7,5 мас % Pr₆O₁₁,

6,25 мас % CeO_2 – 3,75 мас % Pr_6O_{11} , 3,75 мас % CeO_2 – 6,25 мас % Pr_6O_{11} , като рецептурните състави са представени в табл.1

Таблица 1

Рецептурни състави на синезираните пигменти в мас. %

	Перлит мас %	ZnO мас %	Al_2O_3 мас %	H_3BO_3 мас %	CeO_2 мас %	Pr_6O_{11} мас %
Пигмент 1	73	5	5	2	5	5
Пигмент 2	73	5	5	2	7,5	2,5
Пигмент 3	73	5	5	2	2,5	7,5
Пигмент 4	73	5	5	2	6,25	3,75
Пигмент 5	73	5	5	2	3,75	6,25

Метод на синтез

Пигментите са синтезирани по технологията на твърдофазно спичане. Най-важната операция, от която зависи надеждността на технологията и стабилността в качеството на готовия пигмент е подготовката на шихтата.

Количествата от материалите по рецептата за 100g. шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g., след което се смесват и хомогенизират в планетарна мелница PULVERIZETE – 6 на фирмата “FRITCH” на сухо. Изпичането се провежда в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване 300 - 400°C\час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 800°C, 900°C, 1000°C и 1100°C. На фиг.1 е представена технологичната схема за синтез на пигментите.



Фиг.1 Технологична схема за синтез на пигментите

Методи за анализ

Получените след изпичане пигменти бяха подложени на рентгенофазов анализ на апарат IRIS при Cu K_α излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до 80° за изучаване на фазаобразуването в зависимост от температурата и вида на хромофорния йон.

Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. Пигментите бяха наблюдавани на сканиращ електронен микроскоп TESCAN, SEM/FIB LYRA I XMU.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.

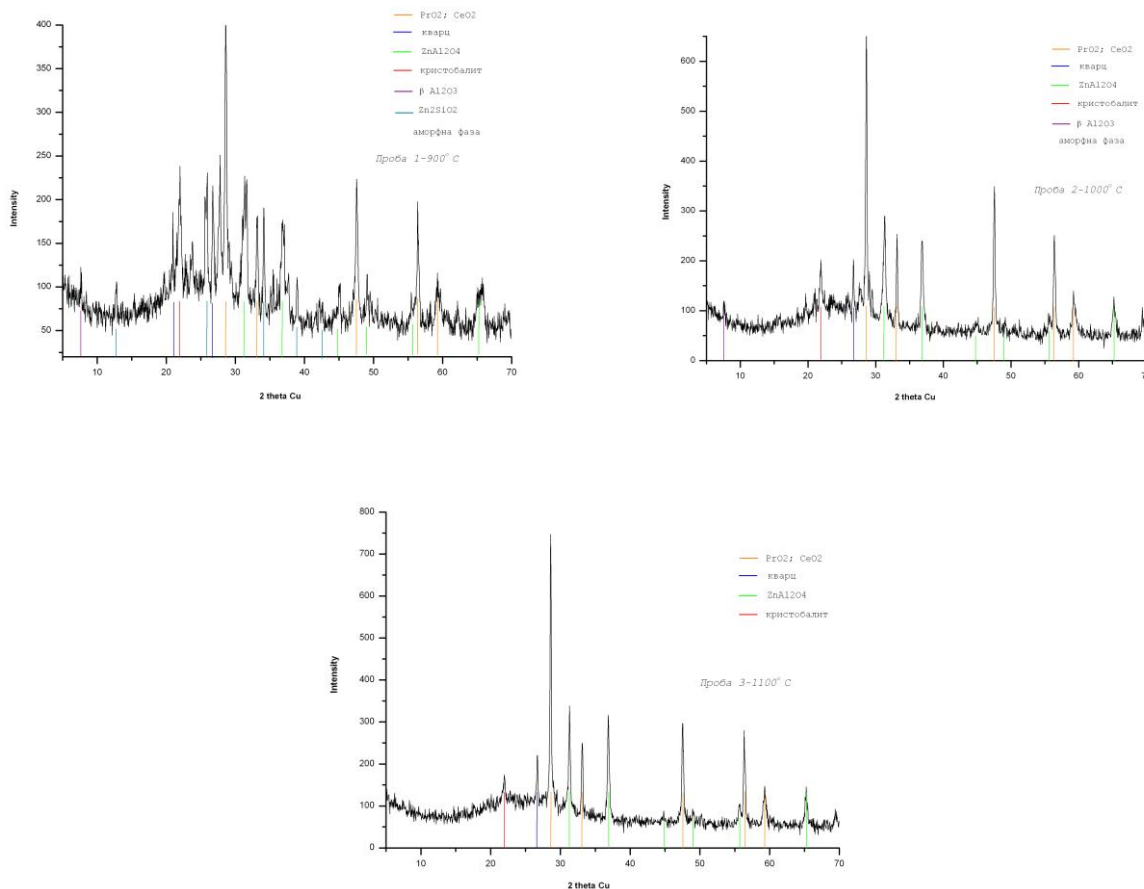
Междуплоскостните разстояния (d , nm) се изчисляват по формулата на Вулф – Брег: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, където: λ – дължина на вълната на рентгеновите лъчи, nm; n – порядък на дифракцията ($n = 1, 2, 3$ и т. н.); θ – Бреговски ъгъл на дифракция, grad.

Рентгеновата плътност (ρ_p) се определя по формулата:

$$\rho_p = \frac{1,672 \cdot Z \cdot M}{V_0}, \text{ g/cm}^3, \quad \text{където}$$

M - молекулна маса, Z - брой на формулните единици в елементарната клетка, V_0 – обем на елементарната клетка.

Дифрактограмите на синтезираните керамични пигменти са представени на фиг. 2



Фиг. 2. Дифрактограми на синтезирани керамични пигменти

Основните идентифицирани фази на пигмента изпечен при 900°C са PrO_2 , CeO_2 , ZnAl_2O_4 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Zn_2SiO_2 , кристобалит, кварц и аморфна фаза. При повишаване на температурата на изпичане на пигментите се забелязва засилване интензитета на пиковите на PrO_2 , CeO_2 , на ZnAl_2O_4 се запазват, а на Zn_2SiO_2 , кварца и кристобалита намаляват. При 1100°C се забелязва изчистване на фазовата картина и още по-голямо засилване на интензитета на пиковите на основните фази.

В резултат на настоящото изследване са определени вида на сингонията, вида на пространствената група, параметрите на основната решетка и центъра на симетрия на основните фази:

- CeO_2 - кубична сингония, пространствена група $Fm\bar{3}m$, параметри на елементарната клетка a - 5,41 nm, център на симетрия $Z=4$;
- PrO_2 - кубична сингония, пространствена група $Fm\bar{3}m$, параметри на елементарната клетка a - 5,40 nm, център на симетрия $Z=4$;
- ZnAl_2O_4 - кубична сингония, пространствена група $Fd\bar{3}m$, параметри на елементарната клетка a - 8,08 nm, център на симетрия $Z=8$;
- Zn_2SiO_2 - ромбодричен, $R\bar{3}$, параметри на елементарната клетка a - 13,94, c -9,29, център на симетрия $Z=18$

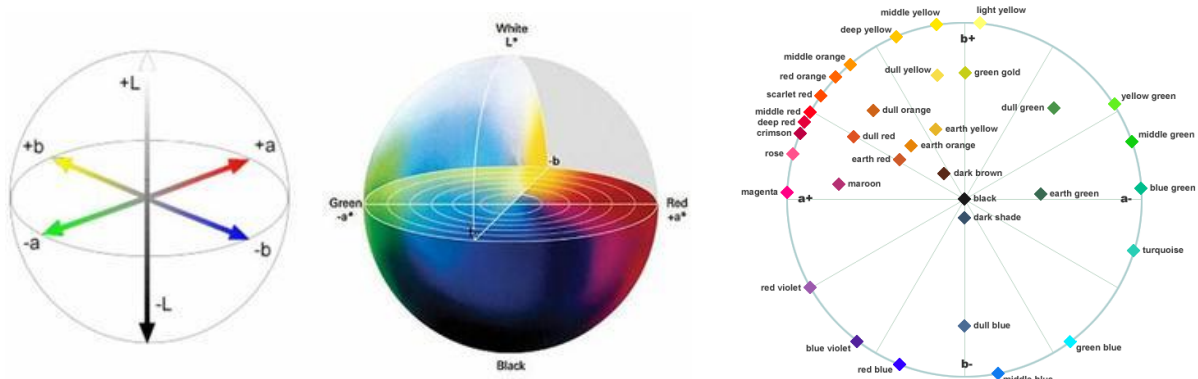
Измерване цвета на пигментите

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Цветът на повечето природни и синтезирани минерални вещества е свързан с наличието в техния състав на преходни елементи от периодичната система. За тези елементи са характерни незапълнени d - и f - електронни подслоеве, което обуславя електронни преходи под действие на светлинната енергия. Следователно цветът на пигментите се определя от прехода на електрони от една орбитала на друга.

Цветовите координати бяха измерени в системата CIELab, където – L^* - яркост, $L^* = 0$ – черен цвят, $L^* = 100$ – бял цвят.

- a^* - зелен цвят (-) / червен цвят (+);
- b^* - син цвят (-) / жълт цвят (+)

На фиг. 3 е представено цветовото пространство на системата CIELab.



Фиг.3 Цветова диаграма CIELab

Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 2 са представени резултатите от измерванията.

Табл. 2 Резултатите от измерванията на цветовете координати

Пигмент	T, °C	L*	a*	b*	x	y	z
Пигмент 1	800°C	85,93	2,91	10,32	65,62	67,85	60,74
Пигмент 1	900°C	86,03	5,11	12,29	66,79	68,05	58,79
Пигмент 1	1000°C	86,75	4,14	15,13	67,76	69,51	57,07
Пигмент 2	800°C	87,55	5,15	12,52	69,80	71,13	61,39
Пигмент 2	900°C	83,09	8,67	16,34	62,77	62,33	49,49
Пигмент 2	1000°C	85,03	6,98	16,28	65,70	66,07	52,84
Пигмент 3	800°C	86,72	3,12	10,26	68,12	70,64	59,84
Пигмент 3	900°C	87,81	4,88	13,84	70,19	71,66	60,42
Пигмент 3	1000°C	88,11	5,14	14,31	70,98	71,99	61,00
Пигмент 4	800°C	82,90	4,86	12,07	68,87	68,14	57,88
Пигмент 4	900°C	84,12	5,09	12,88	69,14	70,45	59,34
Пигмент 4	1000°C	86,23	5,78	13,05	70,55	71,29	61,79
Пигмент 5	800°C	85,84	5,05	13,23	66,87	67,55	57,67
Пигмент 5	900°C	86,45	5,64	13,50	67,85	68,89	58,26
Пигмент 5	1000°C	87,01	5,98	14,02	68,09	68,91	59,66

От представените резултати се вижда, че с увеличаването на съдържанието на CeO_2 и на температурата на изпичане се забелязва увеличаване количеството на червения цвят ($+a^*$), количеството на жълтия цвят ($+b^*$) се променя в тесни граници, а при светлотата L^* също се забелязва тенденция за намаляване на стойностите. Установена е оптимална температура за синтеза от 900°C и оптимален състав 2: 7,5 мас % CeO_2 – 2,5 мас % Pr_6O_{11} .

ИЗВОДИ

Синтезирани са интензивно оцветени пигменти чрез добавянето на оксиди на празеодима и церия към перлит. Палитрата на цветовете се разширява и е получена широка гама пигменти чрез въвеждането на оксидите на Pr и Ce в различни съотношения. Като се регулира количеството на хромофора и се въвеждат допълнителни цветни елементи и цветни съединения, цветът може да се измени. Йоните на церия оцветяват пигментите бежово и кафяво в различни нюанси. Получените пигменти са подходящи за оцветяване на глазури

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerasimov E, et al., 2003, Ceramic technology, Sarasvati, Sofia, 261 – 266
2. Георгиев Д., Б. Богданов, 2007, Художествено декориране на керамични изделия, Изд. «Балтика 2002», Бургас, 204 стр.
3. Eppler R., 1997, Zirconia-based colors for ceramic glazes, Am.Cer. Soc., 2, 313-215.
4. Georgiev D., G. Jordanov, 2003, Art Glazes, Second Balkan Conference on glass science and Technology, 14th conference on glass and ceramics, Varna, Proceedings, vol.1.Glass, 254-257.

5. Георгиев Д., Д.Гогов, 2007, Изследвания върху получаване на пигменти на основата на рядкоземни елементи, Доклади на международна научна сесия „Управление и образование”, Университет „Проф.д-р Ас.Златаров”, Бургас, кн. 2, том 3, 306-309.
6. Carreto E., C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava, 2001, Mossbauer study of the structure of Fe-zircon system, J. Radioan. Nucl. Chem., 3, 453-458
7. Badenes J., J. Vicent, M. Llusar, M. Tena, G. Monros, 2002, The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment., J. Mater. Sci., 7, 1413-1420
8. Харашвили Е.Ш., 1985, Керамические пигменты на основе перлита, Стекло и керамика, №2, 20-21